

Molekulargewichte niedrigmolekularer Polystyrole aus Streulichtmessungen

(Kurze Mitteilung)

Von

J. W. Breitenbach

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Eingelangt am 6. Februar 1956)

Nachdem wir schon früher an kinetisch gut definierten Polystyrolen Molekulargewichtsbestimmungen durch Streulichtintensitätsmessungen auf visuellem Wege durchgeführt haben¹, sind wir jetzt durch Verwendung des neuen Brice-Phoenix-Photomultiplier-Gerätes² in der Lage, solche Messungen mit erhöhter Genauigkeit auszuführen. Wir berichten hier über Messungen an sehr niedrigmolekularen Polystyrolen, die einen analytisch bestimmten Endgruppengehalt haben, sowie an einem Styrol-Chloranil-Copolymeren.

Es wurde das Streulicht von Toluollösungen bei Konzentrationen von 0,005 bis 0,010 g/ml gemessen. Die Lösungen wurden durch mehrmalige Filtration durch Jenaer G 4-Druckfilter unter gelindem Überdruck von suspendierten Staubteilchen befreit und zeigten dann keine Dissymmetrie der Streuung. Die Messungen mit den Wellenlängen 546 m μ und 436 m μ der Quecksilberlampe lieferten übereinstimmende Ergebnisse; im allgemeinen waren die Messungen bei 436 m μ besser reproduzierbar. Die Brechungsindexdifferenzen zwischen Lösung und Lösungsmittel wurden mit einem Brice-Phoenix-Differentialrefraktometer gemessen³. Bei den verhältnismäßig niedrigen Molgewichten der untersuchten Substanzen genügte die Messung der Intensität des Streulichts unter einem Winkel von 90°. Der Kürze halber werden hier nur die aus den auf die Konzentration Null extrapolierten Meßwerte berechneten Gewichtsmittelwerte des Molgewichtes \bar{M}_w angeführt.

1. Zwei Fraktionen eines durch Polymerisation in Mischung mit Tetrachlorkohlenstoff erhaltenen Polystyrols. Polymerisationsansatz: Molverhältnis Styrol zu Tetrachlorkohlenstoff: 1,60; Polymerisationsbedingungen: 64 Std. bei 100° C zu einem Umsatz von 32,5%. Das Polymere wurde durch Fällung mit Äthanol aus Butanonlösung in 5 Fraktionen zerlegt. Es wurden die 2. (24,6%) und 4. (24,9%) Fraktion gemessen. Bekannt waren von diesen Substanzen aus den Messungen

¹ J. W. Breitenbach und E. Duch, Mh. Chem. 82, 628 (1951).

² Eine Weiterentwicklung der von B. A. Brice, M. Halwer und R. Speiser beschriebenen Apparatur, J. Opt. Soc. Amer. 40, 768 (1950).

³ B. A. Brice und M. Halwer, J. Opt. Soc. Amer. 41, 1033 (1951).

von A. J. Renner⁴: Chlorgehalt, Grenzviskositätszahl $[\eta]$ in Toluol und osmotisch gemessenes Molekulargewicht \bar{M}_n (Zahlenmittel). Es ergeben sich folgende Werte:

	Chlorgehalt %	$[\eta]$ ml/g	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_E
Fraktion 2	1,26	14,0	$18 \cdot 10^3$	$16 \cdot 10^3$	$11,3 \cdot 10^3$
Fraktion 4	2,13	8,1	$10 \cdot 10^3$	$7,7 \cdot 10^3$	$6,65 \cdot 10^3$

In erster Näherung werden die früher durch osmotische Messungen erhaltenen Werte bestätigt. Allerdings sollte bei der sicher unvollkommenen Fraktionierung das Verhältnis umgekehrt sein, die aus der Lichtstreuung berechneten Gewichtsmittelwerte sollten höher sein als die Zahlenmittelwerte. Die Erklärung für diese Unstimmigkeit ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß die verwendeten osmotischen Membranen für die kleinen Molgewichte doch nicht streng semipermeabel und die gemessenen osmotischen Drucke daher zu klein waren. In der letzten Spalte sind die aus dem Chlorgehalt unter der Annahme von 4 Chloratomen pro Molekel berechneten mittleren Endgruppenmolgewichte \bar{M}_E angegeben, die ebenfalls Zahlenmittel sind. Wie man sieht, sind diese Werte mit den \bar{M}_w -Werten verträglich, allerdings sind wegen der unbekanntenen Verteilungsbreite der Fraktionen keine genaueren Schlüsse möglich.

2. Ein unfraktioniertes Polystyrol, das durch Anregung mit o,o'-Dichlorbenzoylperoxyd gewonnen wurde. Polymerisationsbedingungen: Molverhältnis Peroxyd zu Styrol 0,01; 4,25 Std. bei 70°, Polymerisationsumsatz 36%. Aus früheren Messungen bekannt⁴: Chlorgehalt, $[\eta]$, \bar{M}_n . Die Zahlen sind:

Chlorgehalt %	$[\eta]$ ml/g	\bar{M}_n	\bar{M}_w
0,84	12,1	$12,3 \cdot 10^3$	$19 \cdot 10^3$

Hier wird, entsprechend der breiteren Verteilung, \bar{M}_w tatsächlich bedeutend größer gefunden als \bar{M}_n . Nach den Befunden an den Fraktionen scheint es möglich, daß das Verhältnis \bar{M}_w/\bar{M}_n in Wirklichkeit 2 ist, was einer Beendigung des Wachstums einer Kettenmolekel durch Übertragung oder Disproportionierungsabbruch entsprechen würde¹. Der hohe Chlorgehalt von im Mittel mindestens 2,2 Atomen Chlor pro Molekel beweist, daß Peroxydbruchstücke auch durch Reaktion zwischen Peroxyd und Polymeren eingebaut werden, was wir früher auch schon direkt bewiesen haben⁵.

⁴ A. J. Renner, Dissertation Universität Wien (1950).

⁵ J. W. Breitenbach, Österr. Chem.-Ztg. 52, 212 (1951).

3. Eine Fraktion eines Styrol-Chloranil-Copolymeren, über die schon früher berichtet wurde⁶. Es handelt sich um Fraktion 3 der zitierten Arbeit. Die wichtigsten auf sie bezüglichen Zahlen sind:

Chlorgehalt %	$[\eta]$ ml/g	\bar{M}_n	\bar{M}_w
38,10	11,6	$27,3 \cdot 10^3$	$27,3 \cdot 10^3$

Die völlige Übereinstimmung der Zahlen für \bar{M}_n und \bar{M}_w ist natürlich ein Zufall; es ist wieder wahrscheinlich, daß in Wirklichkeit \bar{M}_n etwas kleiner ist. Jedenfalls ist aber die makromolekulare Natur der Styrol-Chloranil-Copolymeren durch die Streulichtmessungen aufs beste bestätigt.

Für die tatkräftige Mitarbeit bei diesen Untersuchungen habe ich meiner Frau zu danken.

Korrelationen zwischen biologischen Vorgängen und Lichtecheitsgesetzmäßigkeiten von organischen Farbstoffen

(Kurze Mitteilung)

Von

H. Zukriegel*, Wien, und F. Eichler, Graz

(Eingelangt am 15. Februar 1956)

Um den Fragenkomplex des biologischen Geschehens bezüglich der Strahlungseinwirkung zu klären, wurde zunächst rein hypothetisch die Annahme gemacht, daß zwischen der Wellenlänge des eingestrahnten Quants und den biologischen Vorgängen gesetzmäßige Zusammenhänge bestehen könnten.

Die Arbeiten von A. Luszcak † und H. Zukriegel¹ auf dem Farbstoffsektor haben bereits aufschlußreiche Zusammenhänge zwischen den technischen Normzahlen der Lichtbeständigkeit von Farbstoffen und

⁶ J. W. Breitenbach und A. J. Renner, Canad. J. Res., Sect. B 28, 507 (1950).

* Wien XIII, Burgenlandstraße 10/II.

¹ A. Luszcak † und H. Zukriegel, Lichtecheit und UV-Absorption von Farbstoffen. Melliand Textilber. 32, 868—870 (1951). — A. Luszcak † und H. Zukriegel, Über die spektrale Empfindlichkeit von Lichtecheits-Testfarbstoffen. Ibid. 33, 535—537 (1952). — H. Zukriegel, Lichtecheit und Phototropie. Ibid. 35, 1074—1075 (1954).