

# Lösungseigenschaften isotaktischer Polymerer\*

Von

**F. Ang und H. Mark**

Institute of Polymer Research, Polytechnic Institute of Brooklyn

(Eingegangen am 2. April 1957)

Es wurden isotaktische Präparate von Polypropylen und Polystyrol fraktioniert und die Fraktionen osmotisch und viskosimetrisch vermessen. Beziehungen zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht werden vorgeschlagen.

## Einleitung

Schon seit Jahren hat man versucht, durch ein qualitatives Studium von Makromolekülen in sehr verdünnten Lösungen Aufschluß über ihre strukturellen Einzelheiten zu erhalten, doch waren weder die experimentellen Methoden für die Herstellung und Untersuchung der Präparate scharf genug, noch war die Theorie hochpolymerer Lösungen genügend entwickelt, um geringe Unterschiede, wie cis-trans-Isomerie oder das Vorhandensein relativ weniger Zweige an einer Hauptkette mit Sicherheit nachweisen zu können.

In neuerer Zeit ist dadurch eine Änderung eingetreten, daß einerseits die *Debyesche* Lichtstreuungsmethode<sup>1</sup> eine direkte Vermessung der Dimensionen gelöster Makromoleküle gestattet und andererseits die von *Zimm*, *Stockmayer* und *Fixman*<sup>2</sup> durchgeführte Verbesserung der statistischen Theorie hochpolymerer Lösungen eine strukturelle Interpretation der Dimensionen eines unregelmäßig geknäuelten Makromoleküls gestattet, Fortschritte, die durch Experimente von *Doty*, *Zimm* und ihren

---

\* Herrn Professor *Fritz Wessely* zum 60. Geburtstag in herzlicher Freundschaft und bewundernder Anerkennung seiner hervorragenden Leistungen gewidmet.

<sup>1</sup> *P. Debye*, *J. Appl. Physics* **15**, 338 (1944). — Vgl. auch *K. A. Stacey*, *Lightscattering*. New York: Acad. Press Inc. 1956.

<sup>2</sup> *B. H. Zimm*, *W. H. Stockmayer* und *M. Fixman*, *J. Chem. Physics* **21**, 1716 (1953).

Mitarbeitern<sup>3</sup> zur Bestätigung der Verzweigung bei gelösten Polystyrolen benützt worden sind.

Diese Erfolge haben den Weg für eine systematische Untersuchung verschiedenartiger Polyäthylene geebnet, der von mehreren Autoren auch beschritten wurde<sup>4</sup> und jüngst einen gewissen Abschluß durch zwei Arbeiten von *Trementozzi* und *Tung*<sup>5, 6</sup> über die Lösungseigenschaften von Polyäthylenen fand. Als Ergebnis dieser Untersuchungen wird hingestellt:

a) Verschiedene *Ziegler*-Polyäthylene wurden in eine Anzahl von Fraktionen zerlegt und für jede von ihnen die Viskositätszahl und das osmotische ( $\bar{M}_n$ ) sowie das trübungsbestimmte ( $\bar{M}_w$ ) Molekulargewicht gemessen. Das log-log-Diagramm von  $[\eta]$  und  $\bar{M}_n$  ist linear bis hinauf zu  $\bar{M}_n$ -Werten von 160000 und führt nach *Trementozzi* zur Beziehung

$$[\eta] = 0,31 \times 10^{-4} \times \bar{M}_n^{0,81}, \quad (1)$$

wobei die Viskositäten in p-Xylol bei 100° C gemessen wurden. *Tung* fand bei 130° C in Tetralin die Gleichung

$$[\eta] = 5,10 \times 10^{-4} \times \bar{M}_n^{0,725}. \quad (2)$$

Die Abwesenheit jeglicher Krümmung in beiden Systemen gestattet es, auf die Abwesenheit von Verzweigungen in den vorliegenden Materialien zu schließen.

b) Ein normales Hochdruck-Polyäthylen wurde nach der gleichen Methode fraktioniert und charakterisiert. Das zweifach logarithmische  $[\eta]$ - $\bar{M}_n$ -Diagramm führt zur Gleichung

$$[\eta] = 1,05 \times 10^{-4} \times \bar{M}_n^{0,63}, \quad (3)$$

läßt aber bei höheren Molekulargewichten eine deutliche Krümmung nach unten erkennen, die auf das Vorhandensein von Verzweigungen hinweist und erheblich stärker hervortritt, wenn man an Stelle des Logarithmus des Zahlenmittels  $\bar{M}_n$  für jede Fraktion jenen des Gewichtsmittels  $\bar{M}_w$  gegen  $\log [\eta]$  aufträgt. Dies stimmt genau mit den Forderungen der Theorie überein und gestattet, selbst das Vorhandensein relativ geringer Verzweigung bei höheren Molekulargewichten festzustellen.

<sup>3</sup> *P. M. Doty* und *R. F. Steiner*, *J. Chem. Physics* **18**, 1211 (1950). — *C. D. Thurmond* und *B. H. Zimm*, *J. Polymer Sci.* **8**, 477 (1952).

<sup>4</sup> Vgl. *M. S. Muthana* und *H. Mark*, *J. Polymer Sci.* **4**, 531 (1949). — Auch *R. Raff*, *Polyaethylen*, S. 185ff. New York: Interscience Publ. Inc. 1956.

<sup>5</sup> *Q. A. Trementozzi*, *J. Polymer Sci.* **23**, 887 (1957).

<sup>6</sup> *L. H. Tung*, *J. Polymer Sci.* **20**, 495 (1956). — Vgl. auch *H. Weslase*, *Makromol. Chem.* **20**, 111 (1956).

c) Der zweite Virialkoeffizient in der Entwicklung des osmotischen Druckes nach der Konzentration ist deutlich verschieden für die beiden Typen von Polyäthylen, und zwar liegen die  $\mu$ -Werte für unverzweigte *Ziegler*-Typen zwischen 0,32 und 0,46 (gemessen in Xylol zwischen 100 und 110° C), während die verzweigten Polymere unter den gleichen Bedingungen Werte zwischen 0,30 und 0,37 aufweisen.

Diese Erfolge in der Unterscheidung verschiedener Polyäthylene durch Untersuchung ihrer verdünnten Lösungen haben dazu geführt, ähnliche Messungen auch mit *isotaktischen* Olefinpolymeren anzustellen, um zu sehen, ob die regelmäßige Anordnung ihrer Substituenten, die zu so wichtigen Änderungen im Verhalten der festen Polymere führt, sich auch in der Lösung bemerkbar macht.

### Versuche mit Polypropylenen

Propylen wurde in eine Suspension von  $\text{TiCl}_3 \cdot \text{Al}(\text{Isobutyl})_3$  in Oktan bei 100° C unter sehr lebhafter Rührung eingeleitet. Nach kurzer Zeit beginnt sich eine gelartige Masse zu bilden, deren Menge allmählich zunimmt und schließlich das ganze Gefäß erfüllt. Wir unterbrachen die Reaktion jedoch schon nach einem Umsatz von etwa 5 g des Polymeren pro Gramm Katalysator, da die Erfahrung gezeigt hat, daß man unter diesen Umständen besser reproduzierbare Polymere von größerer Einheitlichkeit erhält, die ohne weiteren Abbau fast gänzlich in Lösung gebracht werden können und daher für osmotische, viskosimetrische und Trübungsmessungen viel besser geeignet sind als die technischen Produkte, die auf Kosten der Einheitlichkeit und Löslichkeit zu hohen Umsätzen getrieben werden.

Präparate, die bei kleinem Umsatz hergestellt wurden, sind zwar bei normaler Temperatur nicht löslich, können aber in mehreren, bequem zugänglichen Lösungsmitteln über 70° C leicht gelöst werden. Besonders geeignet sind Toluol, Xylol, Tetralin und o-Dichlorbenzol. Wir haben für unsere Messungen hauptsächlich die beiden erstgenannten genommen und hierbei mit Vorteil die Erfahrungen von *Ciampa*<sup>7</sup> herangezogen. Die Fraktionierung wurde aus einer zweiprozentigen Lösung des isotaktischen Materials in Toluol bei 85° C durch allmählichen Zusatz von Isoamylalkohol durchgeführt, wobei die ausfallenden Fraktionen durch Erniedrigung der Temperatur vergrößert und durch Erhöhung wieder in Lösung gebracht werden können. Hiedurch läßt sich eine verhältnismäßig gute und reversible Trennung der verschiedenen Molekulargewichte erreichen.

Durch dieses Verfahren wurden 12 Fraktionen hergestellt und ihre Viskositäten und osmotischen Drucke in Toluol und Xylol bei 85° C

<sup>7</sup> G. Ciampa, Chim. et Ind. 38, 298 (1956).

bestimmt. In dem letzteren Lösungsmittel führen die gefundenen Werte zu einer Beziehung

$$[\eta] = 9,6 \times 10^{-4} \times \overline{M}_n^{0,63}, \quad (4)$$

die wir aber noch einer Überprüfung für bedürftig halten, da sie mit der von *Ciampa* angegebenen Gleichung

$$[\eta] = 2,5 \times 10^{-5} \times \overline{M}_n^{1,0} \quad (5)$$

nicht übereinstimmt. Allerdings hat *Ciampa* seine Messungen bei 135° C in Tetralin ausgeführt und auch seine Präparate in einer von der unsrigen etwas verschiedenen Weise erhalten.

### Versuche mit Polystyrol

Isotaktisches Polystyrol wurde von *Natta*, *Danusso* und *Moraglio*<sup>8</sup> fraktioniert; viskometrische und osmotische Messungen der Fraktionen führten zu den Relationen:

$$[\eta] = 1,00 \times 10^{-4} \times \overline{M}_n^{0,735} \text{ in Benzol,} \quad (6)$$

$$[\eta] = 1,01 \times 10^{-4} \times \overline{M}_n^{0,725} \text{ in Toluol,} \quad (7)$$

die sich nicht sehr von den für das ataktische Material gültigen Beziehungen von *Ewart* und *Tingley*<sup>9</sup>

$$[\eta] = 0,75 \times 10^{-4} \times \overline{M}_n^{0,783} \quad (8)$$

bzw. von *Hahn*<sup>10</sup>

$$[\eta] = 1,33 \times 10^{-4} \times \overline{M}_n^{0,72} \text{ in Toluol bei } 25^\circ \text{ C} \quad (9)$$

unterscheiden.

Wir haben isotaktisches Polystyrol bei kleinem Umsatz mit  $\text{TiCl}_3 \cdot \text{Al}(\text{Isobutyl})_3$  in Heptan hergestellt, es nach *Natta* vom ataktischen Material abgetrennt und in geeigneten Gemischen von Benzol und Methanol 10 Fraktionen erhalten, von denen die Viskositätszahlen und die osmotischen Drucke bestimmt wurden. Das doppelt logarithmische Diagramm führte zur Gleichung

$$[\eta] = 0,95 \times 10^{-4} \times \overline{M}_n^{0,77}, \quad (10)$$

die mit den obigen Beziehungen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt.

In all diesen Untersuchungen sind auch die zweiten Virialkoeffizienten über den ganzen Molekulargewichtsbereich bestimmt worden, wobei

<sup>8</sup> *G. Natta, F. Danusso und G. Moraglio*, Makromol. Chem. **20**, 37 (1956); J. Polymer Sci. **24**, 161 (1957).

<sup>9</sup> Vgl. *R. H. Boundy und R. F. Boyer*, Styrene and its Polymers, S. 334 ff. New York: Reinhold Publ. Co. 1952.

<sup>10</sup> *W. L. Hahn et al.*, Makromol. Chem. **21**, 131 (1956).

sich zeigte, daß hier die Unterschiede zwischen dem ataktischen und isotaktischen Material merklicher sind als in der Verknüpfung von Viskositätszahl und Molekulargewicht. Dies ist verständlich, da die Konzentrationsabhängigkeit von Viskosität und osmotischem Druck geringe Unterschiede in der Löslichkeit deutlicher zum Ausdruck bringt als die Beziehungen zwischen den Achsenabschnitten, die durch Extrapolation zu unendlicher Verdünnung erhalten worden sind.

Ein interessanter Beitrag ist jüngst von *Peaker*<sup>11</sup> zu der vorliegenden Frage durch Lichtbestimmungsmessungen erbracht worden. Er untersuchte ein sehr hochmolekulares Präparat, das einen Schmp. von 221° C hatte und nur teilweise löslich war; es hatte erhebliche Dissymmetrie, die zu einem Molekulargewicht von etwa 9 Millionen führte und zu einem Gyrationradius, der einem *Gauß*schen Knäuel von etwa 4000 Å entspricht.

---

<sup>11</sup> *F. W. Peaker*, *J. Polymer Sci.* **22**, 25 (1956).