

Zur Strömungsdoppelbrechung des isotaktischen Polystyrols

Von

A. G. van der Put, A. Ghijssels und H. Janeschitz-Kriegl*

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie,
Technische Hochschule Delft, Niederlande

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 31. Januar 1972)

Flow Birefringence of Isotactic Polystyrene

The flow birefringence of an isotactic sample of polystyrene is investigated in bromoform at room temperature, and in *o*-dichlorobenzene in a broad range of temperatures. In the latter solvent the stress optical coefficient appears to be nearly independent of temperature. In this way no evidence could be found for a conformational transformation, which has been proposed to occur at 80 °C. The presence of relatively large particles (crystal nuclei) becomes apparent from an anomaly of the extinction angle curve when measured on *o*-dichlorobenzene below 80 °C.

Die Strömungsdoppelbrechung einer Probe von isotaktischem Polystyrol wird in Bromoform bei Raumtemp. und in *o*-Dichlorbenzol in einem breiten Temperaturbereich untersucht. Der spannungsoptische Koeffizient wird in letzterem Lösungsmittel beinahe unabhängig von der Temperatur gefunden, so daß ein von anderen Autoren bei 80 °C geforderter Konformationsübergang nicht bestätigt werden konnte. Die Anwesenheit relativ großer Teilchen (Kristallkeime) in *o*-Dichlorbenzol unterhalb 80 °C wird durch eine Anomalie in der Auslöschungswinkelkurve deutlich angezeigt.

1. Einleitung

Eine Untersuchung des isotaktischen Polystyrols in verdünnter Lösung mit Hilfe der Strömungsdoppelbrechung erschien uns von zwei Gesichtspunkten aus von Interesse. Einerseits wurde in der Vergangenheit angenommen, daß das isotaktische Polystyrol wegen seines stereoregulären Aufbaues in Lösung zu dem sogenannten Helix—Knäuel-Übergang Anlaß gäbe¹. Andererseits kann man nicht ausschließen, daß der regelmäßige Aufbau des Moleküls durch Keimbildung und Kristallisation

* Herrn Prof. Dr. O. Kratky zum 70. Geburtstag gewidmet.

zu Alterungserscheinungen in der Lösung führen würde. Der Schmelzpunkt des kristallinen Polymeren ist ja relativ hoch ($\approx 230^\circ\text{C}$).

Untersuchungen von *Tsvetkov* und *Magarik*² zeigen, daß die optische Anisotropie des isotaktischen Moleküls in Bromoformlösungen bei 25°C wesentlich größer ist als die des ataktischen, gewöhnlichen Polystyrolmoleküls. Dieser Unterschied wird von *Birstein*, *Volkenstein*, *Gotlib* und *Ptitsyn*³ dahingehend interpretiert, daß für den Benzolring im isotaktischen Molekül eine größere Rotationsbehinderung bestehe. Spektroskopische Untersuchungen von *Reiss* und *Benoit*¹ weisen sogar darauf hin, daß bei niedrigen Temperaturen große Teile des isotaktischen Moleküls in der relativ starren 3_1 -Helix-Konformation anwesend sein müssen, während bei ungefähr 80°C diese Konformation verschwindet. Untersuchungen von *Helms*⁴ schwächen diesen Befund jedoch wieder einigermaßen ab.

Obwohl aus alten Messungen von *Signer* und *Meyer*⁵ an verdünnter reifender Viskose deutlich hervorgeht, daß die Auslöschungswinkelkurve der Strömungsdoppelbrechung ein besonders empfindliches Maß für auftretende Alterungserscheinungen bietet, berichten *Tsvetkov* und *Magarik* in oben genannter Arbeit über keinerlei Anzeichen einer derartigen Alterung in Bromoformlösungen. Nun ist Bromoform wohl ein besonders gutes Lösungsmittel, da isotaktisches Polystyrol in ihm bereits bei Zimmertemperatur relativ schnell in Lösung geht. Verwendet man o-Dichlorbenzol, dann muß man auf über 80°C erhitzen, um rasche Auflösung zu erhalten. Nun zeigt aus der Schmelze abgeschrecktes, amorphes isotaktisches Polystyrol jedoch die merkwürdige Eigenschaft, sogar in dem für Polystyrol relativ schlechten Lösungsmittel Äthylmethylketon vorübergehend in Lösung zu gehen, um darnach in kristalliner Form wieder auszufallen⁶. Übergangsverhältnisse in guten Lösungsmitteln, abhängig von der Kristallinität des Ausgangsproduktes, sind daher nicht von vornherein ausgeschlossen. Eine bei der Alterung auftretende Assoziation von Molekülen könnte jedoch optische Messungen beeinflussen.

Wir kamen zu der Schlußfolgerung, daß die Zahl der seit der Veröffentlichung von *Tsvetkov* und *Magarik* aufgeworfenen Fragen eine neuerliche Untersuchung rechtfertigt, zumal uns eine Apparatur zur Verfügung steht, die Untersuchungen über ein relativ breites Temperaturgebiet ermöglicht.

Weiters verspürten wir den Anreiz zu zeigen, daß die Methode der Strömungsdoppelbrechung auch heute noch imstande ist, neben quantitativ interpretierbaren Resultaten⁷ (an gut charakterisierten Polymeren) auch reizvolle qualitative Resultate zu liefern. Hierbei erinnern sich die Autoren mit Vergnügen an die fruchtbare Periode der dreißiger Jahre, als *Signer* die Strömungsdoppelbrechung in das Laboratorium von *Staudinger* einführte.

2. Theorie

Für die Interpretation unserer Ergebnisse benötigen wir nur zwei theoretische Ergebnisse, nämlich die sogenannte spannungsoptische Regel und die Formeln für polydisperse Lösungen von *Sadron*.

Die spannungsoptische Regel folgt aus dem stark vereinfachten Ansatz des Kugel—Feder-Modelles (bead-spring-model) für Fadenmoleküle^{7, 8, 9}. Sie besagt, daß zwischen dem Polarisierbarkeitstensor und dem Spannungstensor der strömenden Lösung in bezug auf die deviatorischen Tensorkomponenten Proportionalität bestehe, und daß die Proportionalitätskonstante nur von den optischen Eigenschaften der Kette abhängt. Für unsere Zwecke folgt hieraus die folgende Gleichung:

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\Delta n - \Delta n_0}{q(\eta - \eta_0)} = 2C = \frac{4\pi}{45} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{kT} \quad (1)$$

- q = Schergefälle,
 Δn = Doppelbrechung der Lösung bei Schergefälle q ,
 η = Viskosität der Lösung,
 Δn_0 = Doppelbrechung des Lösungsmittels bei Schergefälle q ,
 η_0 = Viskosität des Lösungsmittels,
 C = Spannungsoptischer Koeffizient,
 n = Brechungsindex der Lösung,
 k = Boltzmann-Konstante,
 T = absol. Temperatur,
 $\alpha_1 - \alpha_2$ = Unterschied der Polarisierbarkeiten des *Kuhn*schen statistischen Kettenelementes in Richtung seiner Achse und senkrecht darauf.

Solange genügend Lösungsmittel, das Einfluß auf $\alpha_1 - \alpha_2$ ausübt, anwesend ist, ist Gl. (1) unabhängig von der Konzentration. Auch der Brechungsindex der Lösung ist von der Konzentration praktisch unabhängig, da nur Lösungsmittel mit kleinem Brechungsindexincrement dn/dc verwendet werden. Andernfalls würde ein konzentrationsabhängiger Einfluß der äußeren Gestalt des Knäuels (Formdoppelbrechung)^{7, 9, 10} auftreten, der auch bei unendlicher Verdünnung theoretisch schwer zu interpretieren ist.

Nach *Volkenstein* und Mitarb.³ ist die Zahl s der monomeren Einheiten im statistischen Kettenelement für isotaktisches Polystyrol nur wenig größer als für ataktisches Polystyrol ($s_i = 10-12$, $s_a = 8$). Ein größerer Unterschied in $\alpha_1 - \alpha_2$ kann dann auch nur aus der Rotationsbehinderung des Benzolringes abgeleitet werden (siehe Diskussion).

Vor bereits mehr als dreißig Jahren gab *Sadron*¹¹ Formeln sehr allgemeiner Art für die Berechnung der Strömungsdoppelbrechung einer Mischung aus den Beiträgen der einzelnen Komponenten an:

$$\cot 2\chi = \frac{\sum_i \Delta n_i \cos 2\chi_i}{\sum_i \Delta n_i \sin 2\chi_i} \quad (2)$$

$$(\Delta n)^2 = \left(\sum_i n_i \cos 2\chi_i \right)^2 + \left(\sum_i n_i \sin 2\chi_i \right)^2, \quad (3)$$

wobei χ den Auslöschungswinkel darstellt.

In einem monodispersen System (mit einer Komponente) ist der Auslöschungswinkel eine bei 45° (zur Strömungsrichtung) beginnende, monoton abfallende Funktion des Schergefälles (siehe Abb. 1).

Für zwei Komponenten, deren eine aus gewöhnlichen Fadenmolekülen und deren andere aus wesentlich größeren Teilchen (z. B. Kristallkeimen) besteht, können obige Gleichungen vereinfacht werden. In einem Falle sei ein Schergefälle betrachtet, bei dem die gewöhnlichen Fadenmoleküle (Komponente 1) noch beinahe ungeordnet sind, während

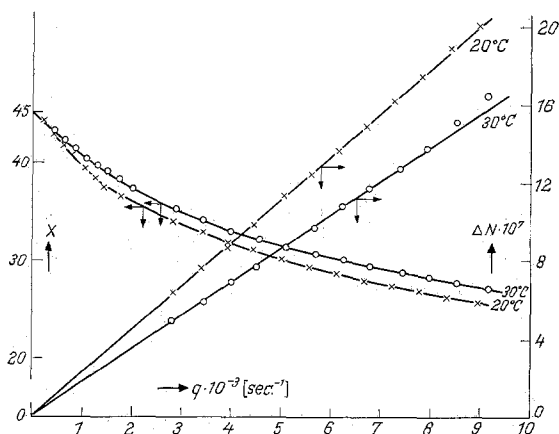


Abb. 1. Auslöschungswinkel- und Doppelbrechungskurven, gemessen an einer Lösung des isotaktischen Polystyrols in CHBr_3 . Konzentration: 2 g/100 ml, Temperaturen: 20°C und 30°C

die großen Teilchen (Komponente 2) schon nahezu vollständig in der Strömungsrichtung liegen. Dies bedeutet: $\Delta n_1 \ll \Delta n_2$, $\chi_1 \approx 45^\circ$, $\chi_2 \approx 0^\circ$. Hierfür erhält man:

$$\cot 2\chi \simeq \frac{\Delta n_2}{\Delta n_1} \gg 1.$$

Der Auslöschungswinkel weicht in diesem Falle also schon sehr stark von 45° ab; er kann sich im Prinzip dem Werte Null nähern. Im zweiten Grenzfall sei Δn_1 durch weitere Zunahme des Gefälles stark gestiegen, während Δn_2 wegen der bereits anwesenden starken Orientierung nicht mehr zunehmen konnte: $\Delta n_1 \gg \Delta n_2$, $0^\circ < \chi_1 < 45^\circ$, $\chi_2 \approx 0^\circ$. Man erhält:

$$\cot 2\chi \simeq \cot 2\chi_1.$$

Die mit einem solchen, aus zwei Komponenten bestehenden System erhaltene Auslöschungswinkelkurve kann also ein völlig anomales Verhalten aufweisen: Sie fällt zuerst von 45° rapide ab, durchläuft ein

Minimum, steigt wieder an und nähert sich schließlich der monoton abfallenden Kurve der Komponente, die aus gewöhnlichen Fadenmolekülen besteht. *Signer* und Mitarb. zeigten ein derartiges Verhalten an Mischungen von Nitrozellulosen sehr verschiedenen Molekulargewichtes¹² und bei der Alterung von Viscose, wobei Micellen entstehen. Dieses Verhalten der Auslöschungswinkelkurve ist theoretisch vereinbar mit einer monoton ansteigenden Doppelbrechungskurve, die sich innerhalb der Fehlergrenzen nicht von der reinen Komponente 1 (d. i. der Fadenmoleküle) unterscheidet.

3. Substanzen und Apparatur

Zur Untersuchung wurde ein bereits in Arbeiten von *Talen* und *Challa*¹³, *Boon*, *Challa* und *Van Krevelen*¹⁴, sowie von *Keijzers*¹⁵ und von *Helms*⁴ verwendetes Polystyrol herangezogen. Dieses Material wurde seinerzeit von AKZO-Research, Arnhem, zur Verfügung gestellt. Mit Hilfe der von *Helms* angegebenen Bisolvent-Methode kann aus diesem Polymeren 90,5% kristallisierbares Material gewonnen werden. Zu diesem Zweck wird bei Zimmertemp. eine etwa 3 Gew% enthaltende Lösung in CH_2Cl_2 hergestellt, mit der doppelten Menge Butanon versetzt und auf die Hälfte des Volumens eingedampft, wodurch das CH_2Cl_2 zum größten Teil verschwindet. In ungefähr zwei Tagen kristallisiert das isotaktische Polystyrol aus. Es wird abzentrifugiert und mehrmals mit Butanon gewaschen. Nach *Helms* liegt der Schmp. dieses Polymeren bei 222,5 °C. Nach eigenen, bei Zimmertemp. ausgeführten Lichtstreuungsmessungen in frisch bereiteten Lösungen in o-Dichlorbenzol beträgt das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes der von uns untersuchten Fraktion $\bar{M}_w = 830\,000$. Das Auflösen in o-Dichlorbenzol erfolgte bei 83 °C mit einer 15min. Nachbehandlung bei 100 °C. Als Antioxydans wurde β -Naphthylamin zugefügt.

Als Lösungsmittel für die Strömungsdoppelbrechung dienten o-Dichlorbenzol und CHBr_3 . Die Brechungsindex-Incements ($d n/d c$) von Polystyrol in diesen Lösungsmitteln betragen + 0,0126 cm^3/g bzw. + 0,011 cm^3/g . Mit Hilfe einer an anderer Stelle gegebenen Formel⁷ kann gezeigt werden, daß bei obigem Molekulargewicht der Formdoppelbrechungseffekt in diesen Lösungsmitteln vernachlässigbar klein ist.

Die Strömungsdoppelbrechung wurde in einer ebenfalls an anderer Stelle^{7, 16} beschriebenen Apparatur gemessen. Viskositätsmessungen wurden in *Ubbelohde*-Kapillar-Viskosimetern, einige Kontrollmessungen mit einem Strukturviskosimeter¹⁷ im Centraal Laboratorium T. N. O. ausgeführt. Zur Entfernung von Staubteilchen und großen Teilchen („Kristallkeimen“) wurden die Lösungen durch Glasfritten und Metricel-Filter von Gelman, Ann Arbor, Michigan, filtriert.

4. Einige Meßergebnisse

Abb. 1 zeigt Strömungsdoppelbrechungs- und Auslöschungswinkelkurven des verwendeten isotaktischen Polystyrols in Bromoform bei zwei Temperaturen (Konzentration der Lösung: 2 g/100 ml). Der Verlauf dieser Kurven ist ganz normal und entspricht den Erfahrungen an

vollständig löslichen Polymeren. Hier und im folgenden sind Konzentrationsangaben auf Zimmertemperatur bezogen.

Abb. 2 zeigt eine Serie von bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Auslöschungswinkelkurven einer Lösung in o-Dichlorbenzol (Konzentration 4 g/100 ml). Bei diesen Messungen tritt die im theoretischen Teil beschriebene Anomalie der Auslöschungswinkelkurven bei Temperaturen unter 90 °C deutlich auf. Für die Kurve (1) ist selbst das Minimum

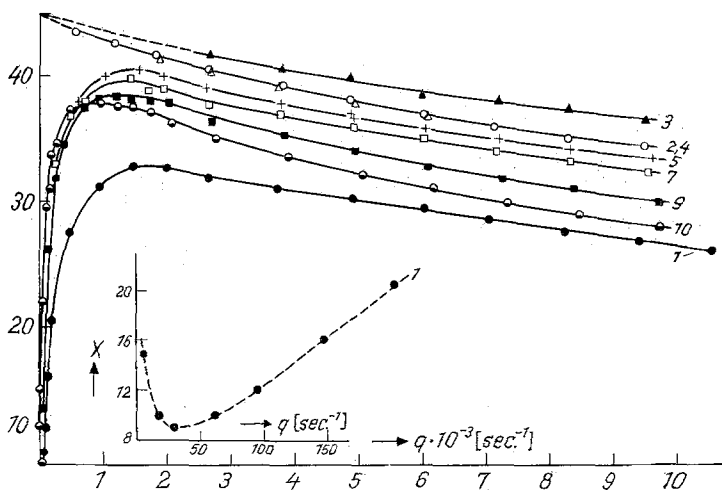


Abb. 2. Bei einer Serie von Temperaturen erhaltene Auslöschungswinkelkurven, gemessen an einer Lösung in o-Dichlorbenzol. Konzentration: 4 g/100 ml. Kurve 1 = 30 °C, 2 = 90 °C, 3 = 110 °C, 4 = 90 °C, 5 = 80 °C, 6 = 80 °C*, 7 = 70 °C, 8 = 70 °C*, 9 = 50 °C, 10 = 30 °C

* Siehe Abb. 3.

noch gemessen worden und in vergrößertem Maßstab eingezeichnet. Bei 90 °C und 110 °C findet man jedoch normale Auslöschungswinkelkurven. Man sieht auch, daß das Verhalten bei 90 °C reproduzierbar ist, während dies bei niedrigen Temperaturen nicht der Fall ist [vgl. die Kurven (1) und (10)]. Ähnliche Ergebnisse wurden bei Konzentrationen von 1, 2 und 6 g/100 ml erhalten.

Einige zu den Auslöschungswinkelkurven der Abb. 2 gehörige Doppelbrechungskurven werden in Abb. 3 gezeigt. Man sieht, daß diese Kurven wie bei der Lösung in Bromoform Gerade darstellen. Eine Abhängigkeit von der Reihenfolge der Messungen wird kaum gefunden.

Abb. 4 gibt einige bei 20 °C ausgeführte Messungen an einer Lösung in o-Dichlorbenzol (Konzentration 1 g/100 ml). Es handelt sich hierbei um einen Versuch, die großen Teilchen durch Filtration zu entfernen.

Lösung A war lediglich durch eine Glasfritte (G3) filtriert worden. Man sieht, daß sich die Auslöschungswinkelkurve nach Filtration der Lösung

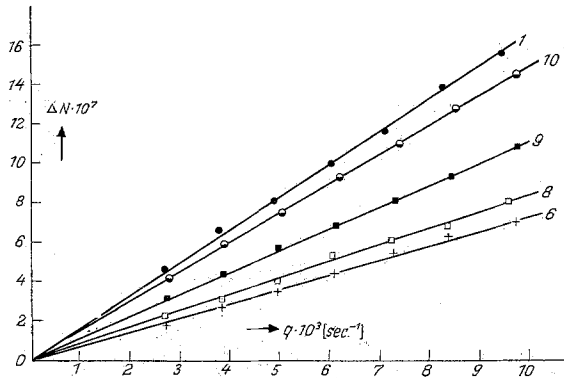


Abb. 3. Doppelbrechungskurven, gemessen an einer in der Legende von Abb. 2 beschriebenen Lösung. Dort sind auch die zu den Kurven gehörigen Temperaturen gegeben

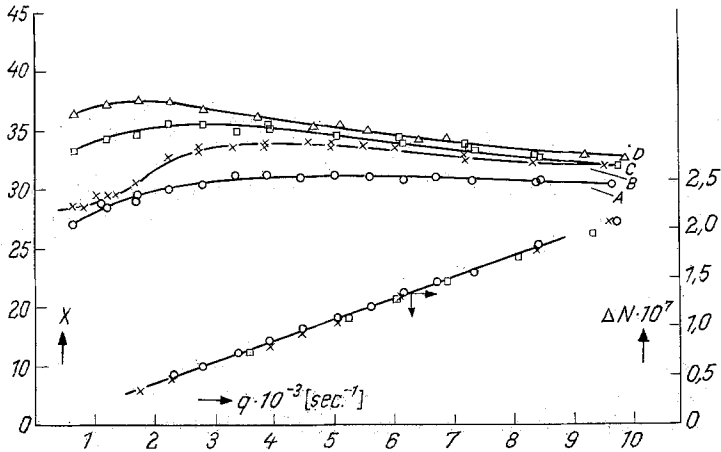


Abb. 4. Einfluß der Filtration auf Doppelbrechung und Auslöschungswinkel. Messungen an einer Lösung von 1 g/100 ml in o-Dichlorbenzol bei 20 °C. Vorgeschichte der Lösungen: A = filtriert durch G3-Glasfritte, B = filtriert durch G3 und anschließend durch 0,45 μm -Filter, C = filtriert durch G3, 0,45 μm - und 0,20 μm -Filter, D = Lösung C nach Erwärmung auf 120 °C

durch stets feinere Metrical-Filter tatsächlich in einer Richtung verschiebt. Sie nähert sich der Kurve, die für ein völlig lösliches Polymeres zu erwarten ist (siehe Abb. 1). Besonders bemerkenswert ist hierbei, daß die Doppelbrechung durch Filtration praktisch nicht beeinflusst wird.

Dies stimmt mit obigem Befund überein, daß die Doppelbrechungskurven kaum von der Reihenfolge der Messungen abhängen. Die in den großen Teilchen enthaltene Substanzmenge muß also besonders gering sein. Auch die Viskositäten der Lösungen werden durch die angegebenen Filtrationen praktisch nicht beeinflusst.

Da die meisten Viskositätsmessungen mit *Ubbelohde*-Viskosimetern ausgeführt wurden, erschien es zweckmäßig, wenigstens für einige Lösungen Messungen in einem größeren Bereich von Schergefällen auszu-

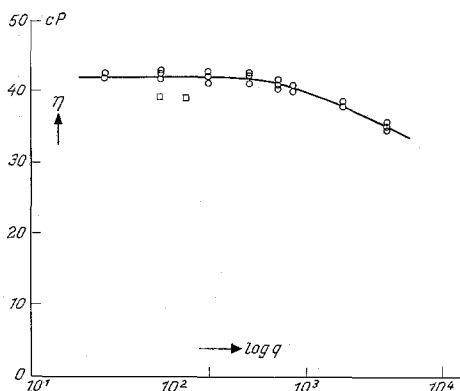


Abb. 5. Viskosität der Lösung von 6 g/100 ml in o-Dichlorbenzol bei 30 °C (Kreise) als Funktion des Schergefälles. Die mit zwei verschiedenen *Ubbelohde*-Viskosimetern erhaltenen Meßpunkte sind als Quadrate eingezeichnet

führen, um festzustellen, ob die *Ubbelohde*-Messungen wohl im *Newton*-schen Bereich lagen [siehe den in Gl. (1) geforderten Limes $q = 0$]. Abb. 5 zeigt die mit dem Strukturviskosimeter des Centraal Laboratorium T. N. O. bei 30 °C ausgeführten Messungen an der konzentriertesten Lösung (6 g/100 ml) in o-Dichlorbenzol. Diese Meßergebnisse sind durch Kreise angedeutet. Die Quadrate stellen Meßpunkte dar, die in zwei verschiedenen *Ubbelohde*-Viskosimetern erhalten wurden. Die dazugehörigen Schergefälle wurden aus den Dimensionen dieser Viskosimeter und der Dichte der Lösung abgeschätzt. Die Lage der Meßpunkte in bezug auf die q -Achse zeigt, daß die Messungen tatsächlich ins *Newton*-sche Gebiet fallen. Bei höheren Temperaturen und niedrigeren Konzentrationen werden die Verhältnisse diesbezüglich eher weniger kritisch. Dies gilt nicht zuletzt darum, weil für dünnere Lösungen *Ubbelohde*-Viskosimeter mit kleinerem Kapillardurchmesser verwendet werden. Die nicht vollständige Übereinstimmung in den Viskositätswerten liegt wohl daran, daß das Strukturviskosimeter nicht mit derselben Serie von Eichölen geeicht wurde wie die im eigenen Laboratorium vorhandenen

Ubbelohde-Viskosimeter. Letztere Viskosimeter ergeben untereinander konsistente Ergebnisse.

5. Diskussion

Nach der im zweiten Kapitel gegebenen Erklärung der Anomalie der Auslöschungswinkelkurven bedürfen die im vierten Kapitel diesbezüglich gegebenen Meßergebnisse kaum einer weiteren Interpretation. Wahrscheinlich entsteht beim Abkühlen der Lösungen unter 83 °C eine Zahl

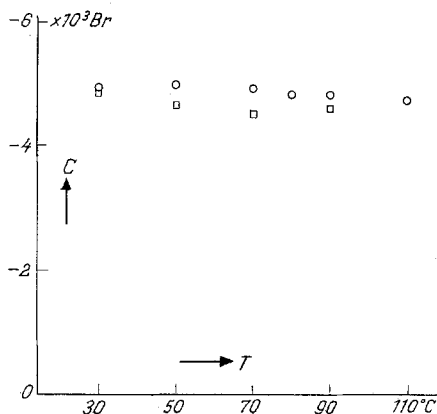


Abb. 6. Der spannungsoptische Koeffizient von isotaktischem (o) und ataktischem (□) Polystyrol in o-Chlorbenzol als Funktion der Temperatur. $Br = \text{Brewster-Einheiten} (10^{-14} \text{ m}^2/\text{N} = 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn})$

von Kristallisationskeimen, die um einige Größenordnungen größer sind als die freien Moleküle.

Als zweites Ergebnis der vorliegenden Untersuchung betrachten wir das Verhalten des spannungsoptischen Koeffizienten in o-Dichlorbenzol als Funktion der Temperatur [siehe Gl. (1)]. Hierfür wurde Abb. 6 aufgenommen. Die als Kreise eingezeichneten Punkte sind das Resultat der jeweiligen Mittelwertbildung über die an drei Lösungen verschiedener Konzentration erhaltenen, nach Gl. (1) berechneten Werte (C ist theoretisch und erfahrungsgemäß unabhängig von der Konzentration⁹). Mit quadratischen Symbolen wurden die an einem ataktischen Polystyrol (5a von Pressure Chem. Corp., Pittsburgh, Pa.) im selben Lösungsmittel erhaltenen Werte eingetragen.

In erster Linie fällt auf, daß zwischen den spannungsoptischen Koeffizienten C von isotaktischem und ataktischem Polystyrol in o-Dichlorbenzol kein großer Unterschied besteht. In zweiter Linie fällt die für ataktisches Polystyrol bereits bekannte geringe Abhängigkeit von C von der Temperatur auf. Die gefundenen absoluten Werte für C liegen

im Mittel etwas unterhalb 5000 Brewster. (C ist für Polystyrol negativ, da die Benzolringe beinahe senkrecht auf der Kette stehen.) Ungefähr derselbe Wert von $-5000 Br$ wird für Schmelzen von ataktischem Polystyrol gefunden¹⁸. Für andere Lösungsmittel findet man bei 25 °C Werte für C zwischen $-3500 Br$ in Methyl-4-bromphenylcarbinol und $-6900 Br$ in Bromoform⁷. Der Lösungsmiteleinfluß auf C kann also für ataktisches Polystyrol nicht vernachlässigt werden. (Vergleiche die für viele andere Polymeren erhaltenen Ergebnisse über den Lösungsmiteleinfluß, wie sie von *Frisman* und Mitarb. gefunden wurden¹⁹).

Die Frage erhebt sich nun, ob sich der Lösungsmiteleinfluß für isotaktisches Polystyrol in gleicher Weise manifestiert. Wir haben gerade gesehen, daß in *o*-Dichlorbenzol praktisch kein Unterschied zwischen den C -Werten besteht. Gilt dies auch für andere Lösungsmittel? Nach dem eingangs zitierten Ergebnis von *Tsvetkov* und *Magarik* muß man diese Frage verneinen, da die genannten Autoren in Bromoform für isotaktisches Polystyrol $C = -10\,300 Br$ und für ataktisches Polystyrol $C = -6900 Br$ finden. Für ataktisches Polystyrol konnte letzterer Befund in früheren unveröffentlichten eigenen Versuchen bestätigt werden. Auch *Philippoff*²⁰ gibt praktisch denselben Wert. Für das isotaktische Polystyrol der hier vorgelegten Untersuchung (siehe Abb. 1) wurde allerdings bei 25 °C nur $C = -8400 Br$ gefunden. Die Ursache für den Unterschied mit *Tsvetkovs* und *Magariks* Wert ist nicht bekannt. Und doch ist unser Befund qualitativ mit dem von *Tsvetkov* und *Magarik* in Übereinstimmung: Das isotaktische Material liefert in Bromoform einen höheren C -Wert als das ataktische Material. Für die molekulare Interpretation (unter Vernachlässigung des sicher vorhandenen Einflusses der Lösungsmittelmoleküle) muß aus Mangel an neuen Argumenten nach *Birstein* u. a.³ verwiesen werden. Wer könnte andererseits behaupten, daß der Lösungsmiteleinfluß bei *o*-Dichlorbenzol gerade dahin wirken sollte, daß die C -Werte für isotaktisches und ataktisches Material gerade gleich groß werden? Es wird hier allerdings noch ein anderes Resultat von *Tsvetkov* und *Magarik* bestätigt: Auch unser isotaktisches Polystyrol ist bei den verwendeten Konzentrationen bis 2 g/ml in Bromoform bei Zimmertemperatur völlig löslich (siehe die normalen Auslöschungswinkelkurven in Abb. 1).

Ohne Zweifel kann Abb. 6 nicht dahin interpretiert werden, daß in der Gegend von 80 °C ein Konformationsübergang in der isotaktischen Kette auftritt. Erinnerung sei in diesem Zusammenhang daran, daß auch unterhalb 80 °C zur Doppelbrechung praktisch nur der in Form freier Fadenmoleküle gelöste Anteil beiträgt (Abb. 4 und zugehörige Beschreibung der Filtrationsexperimente). Aus Messungen von *Tsvetkov* und Mitarb.²¹ an Lösungen von Poly- γ -benzyl-L-glutamat wissen wir, daß ein Helix—Knäuel-Übergang den Wert von C um Zehnerpotenzen

ändern kann. Ähnliche Erfahrungen bei einem andersartigen Konformationsübergang wurden in unserem Laboratorium in letzter Zeit (von Herrn *Noordermeer*) an Lösungen von Zellulosetricarbanilat erhalten.

Ein Zweifel an dem in Abb. 6 zusammengefaßten Ergebnis könnte darin begründet sein, daß das von uns verwendete isotaktische Polystyrol einen geringeren Taktizitätsgrad besitze als das von *Tsvetkov* und *Magarik* verwendete Material (siehe das kleinere *C* unserer Probe in Bromoform). Einer mündlichen Mitteilung Prof. *Challas* zu Folge wurde jedoch mit 200 MHz-Kernspinresonanz und durch Perfektionierung der Kristallisation von Einkristallen aus äußerst verdünnten Lösungen darauf geschlossen, daß das mit Hilfe der Bisolvent-Methode erhaltene Material praktisch 100proz. isotaktisch ist.

In erster Linie gilt unser Dank Herrn Ir. *J. W. M. Noordermeer* für seine aktive Hilfe bei der Ausführung dieser Untersuchung und für viele Diskussionen sowie Herrn Dr. Ir. *A. E. M. Keijzers* für die Unterstützung bei den Lichtstreuungsmessungen. Weiters möchten wir Herrn Dr. *U. Daum* vom Centraal Laboratorium T. N. O. für seine Bereitwilligkeit danken, das Strukturviskosimeter für einige Messungen zur Verfügung zu stellen.

Literatur

- ¹ *C. Reiss* und *H. Benoit*, *J. Polym. Sci. C* **16**, 3081 (1968).
- ² *V. N. Tsvetkov* und *S. Ya. Magarik*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **127**, 840 (1959).
- ³ *T. M. Birstein*, *M. V. Volkenstein*, *Yu. Ya. Gotlib* und *O. B. Ptitsyn*, *Vysokomolekul. Soedin* **4**, 670 (1962).
- ⁴ *J. B. Helms*, Dissertation Groningen, 1970.
- ⁵ *R. Signer* und *W. Meyer*, *Helv. Chim. Acta* **28**, 325 (1945).
- ⁶ *F. Danusso* und *G. Moraglio*, *J. Polym. Sci.* **24**, 161 (1957).
- ⁷ *H. Janeschitz-Kriegl*, *Fortschr. Hochpolymeren-Forsch.* **6**, 170 (1969).
- ⁸ *J. J. Hermans*, *Physica* **10**, 777 (1943).
- ⁹ *H. Janeschitz-Kriegl*, *Makromol. Chem.* **40**, 140 (1960).
- ¹⁰ *V. N. Tsvetkov*, *Newer Methods of Polymer Characterization* (Ed. *Bacon Ke*), S. 563. New York: Interscience, 1964.
- ¹¹ *Ch. Sadron*, *J. Physique et le Rad.* **9**, 381 (1938).
- ¹² *R. Signer* und *H. W. Liechti*, *J. Chim. Phys.* **44**, 58 (1947); *Makromol. Chem.* **2**, 267 (1948).
- ¹³ *J. L. Talen* und *G. Challa*, *Polym. Letters* **4**, 407 (1966).
- ¹⁴ *J. Boon*, *G. Challa* und *D. W. van Krevelen*, *J. Polym. Sci. A* **2**, **6**, 1791 und 1835 (1968).
- ¹⁵ *A. E. M. Keijzers*, Dissertation Delft, 1967.
- ¹⁶ *H. Janeschitz-Kriegl* und *R. Nauta*, *J. Sci. Instr.* **42**, 880 (1965).
- ¹⁷ *U. Daum* und *H. Janeschitz-Kriegl*, *Rheologica Acta* **7**, 349 (1968).
- ¹⁸ *J. L. S. Wales*, persönliche Mitteilung.

¹⁹ *E. V. Frisman, A. K. Dadivanyan und G. A. Dyuzhev*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **153**, 1062 (1963); Vysokomolekul. Soedin **6**, 314 (1964) und **8**, 1359 (1966).

²⁰ *W. Philippoff*, Proceed. 4th Internat. Congr. Rheol., Band 2, S. 343. New York-London-Sydney: Interscience. 1965.

²¹ *V. N. Tsvetkov, I. N. Shtennikova, Ye. I. Ryumtsev und G. F. Pirogova*, Vysokomolekul. Soedin **A 9**, 1583 (1967).