

UNTERSUCHUNG DER WECHSELWIRKUNG ZWISCHEN GELÖSTEN POLYMEREN UND LÖSUNGSMITTELN MITTELS VISKOSITÄTSMESSUNG

Von

Z. CSÚRÖS, I. GÉCZY, M. GARA und I. GYURKOVICS

Lehrstuhl für Organisch-Chemische Technologie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 15. Oktober 1960)

Die Wechselwirkung zwischen gelösten Polymeren und Lösungsmitteln ist — trotz zahlreicher einschlägiger Publikationen — noch nicht geklärt. Um ein Polymeres in einem Lösungsmittel lösen zu können, müssen die intermolekularen Kräfte zwischen den Molekülen des Polymeren bzw. zwischen denen des Lösungsmittels geringer sein als die zwischen Polymeren- und Lösungsmittelmolekülen wirksamen Kräfte. Ist diese Bedingung erfüllt, so erfolgt die Solvatation des Makromoleküls, das Polymere wird vom Lösungsmittel gelöst [1].

Die Viskositätsmessung ist eine vielfach angewandte Methode zur Untersuchung der Lösungen makromolekularer Substanzen. Sie ist wichtig, da mit ihrer Hilfe auch das Lösungsvermögen des Lösungsmittel bzw. die Molekülgröße des gelösten Polymeren untersucht werden kann. Für Substanzen mit kleinen Molekülen eignet sich jenes Lösungsmittel am besten, in dem die Gleichgewichtskonzentration der Substanz am größten ist. Die gleiche Feststellung kann nicht auf die hochmolekularen Substanzen übertragen werden. Die »Güte« der Lösungsmittel hochmolekularer Substanzen wird — je nach dem Zustand des Moleküls im Lösungsmittel — durch geringere bzw. größere Viskosität der Lösung gekennzeichnet. Entstehen in den Lösungen infolge starker intermolekularer Kräfte Assoziate, so wird jenes Lösungsmittel das geeignetste sein, das die Molekülaggregate am besten zerstückelt, das heißt, eine je geringere Viskosität der Lösung zustande bringt. Bei verdünnten Lösungen dagegen, in denen intermolekulare Kräfte nicht auftreten können, bedient man sich zur Charakterisierung der »Güte« des Lösungsmittel häufig der Grenzviskosität [2]. Die Form der gelösten Kettenmoleküle wird vom Lösungsmittel beeinflusst: Das »gute« Lösungsmittel dringt tiefer in die Knäuel der Kettenmoleküle ein, richtet sie aus und bewirkt eine größere Grenzviskosität [η] als das »schlechte« Lösungsmittel. Im letzteren können die Kettenmoleküle infolge intramolekularer Assoziate annähernd Kugelform annehmen [3, 4]. Die Form der gelösten Kettenmoleküle bestimmt auch die Größe der Wechselwirkung zwischen den Molekülen der gelösten Substanz und des Lösungsmittels. Die völlig

gestreckte Molekülform entspricht hierbei der größten, die annähernde Kugel-
form der kleinsten Wechselwirkung.

Die Beobachtung, die Grenzviskosität $[\eta]$ nehme vom »guten« Lösungsmittel gegen das »schlechte« zu ab, ist aus der Literatur bekannt. FOX und FLORY [5] machten diese Beobachtung mit Polyisobutylen. Sie stellten außerdem fest, daß der Neigungswinkel der Kurve in der graphischen Darstellung der linearen Funktion zwischen $\log [\eta]$ und $\log M$ bei »guten« Lösungsmitteln größer ist, was zugleich einen größeren Wert von a in der bekannten Beziehung $[\eta] = KM^a$ bedeutet. STUART [6] machte die gleiche Beobachtung an in Toluol und Methyl-äthyl-keton gelöstem Polystyrol.

Man versuchte auch Zusammenhänge zwischen der Grenzviskosität von Polymeren in verschiedenen Lösungsmitteln einerseits und den physikalischen, chemischen und strukturellen Eigenschaften der betreffenden Lösungsmittel andererseits aufzudecken. So erhielten zum Beispiel SPURLIN, MARTIN und TENNENT [7] die folgenden Werte der Grenzviskosität von Polyisobutylen gegebener Molekulargröße in verschiedenen Lösungsmitteln:

in n-Hexan	0,53
in n-Heptan	0,855
in n-Oktan	0,923

Diese Daten zeigen, daß $[\eta]$ innerhalb einer homologen Reihe von Lösungsmitteln mit steigendem Molekulargewicht des Lösungsmittels zunimmt.

Gestützt auf die für normale Lösungen aufgestellte, dann auf Lösungen von Polymeren ausgedehnte Theorie HILDEBRANDS [10], bringen GEE und EWART [8, 9] den Lösungsvorgang von Polymeren in Beziehung zu den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Lösungen.

Für Gemische normaler Flüssigkeiten nahm HILDEBRAND an, daß die zwischen den verschiedenen Molekülen gegenseitig wirkenden Energien das geometrische Mittel der Energien ist, die zwischen den Molekülen der reinen Komponenten wirksam sind.

Die Theorie ist auf apolare Substanzen begrenzt, da bei polaren Substanzen neben den Dispersionskräften auch Dipol- und Induktionseffekte auftreten. GEE und EWART brachten den »guten« bzw. »schlechten« Charakter eines Lösungsmittels über die partielle molare Lösungswärme folgendermaßen in Beziehung mit der Grenzviskosität. Ist die Verdünnungswärme gering, so reagiert das Lösungsmittel mit dem Polymeren stärker, es dringt tiefer in die Knäuel ein, wodurch die Viskosität zunimmt. In einem schlechten Lösungsmittel — mit großer Verdünnungswärme — streckt sich das Polymere am wenigsten und behält seine Knäuelgestalt bei. Die Viskosität einer solchen Lösung ist viel geringer als diejenige einer Lösung gleicher Konzentration mit gestreckten Molekülen.

Nach SCHULZ [11] ist die Lösungs- bzw. Verdünnungswärme zur Beurteilung der Güte eines Lösungsmittels ungeeignet. Seine Versuche mit Polystyrol zeigen, daß die Lösungswärme auch von den Herstellungsbedingungen des Polystyrols abhängt. Auf Grund von Viskositäts- und Diffusionsmessungen und unter Annahme einer bestimmten geometrischen Form der Fadenmoleküle stellten SCHULZ und MEYERHOFF [12] Berechnungen darüber an, wie sich der Knäueldurchmesser der Fadenmoleküle in Abhängigkeit vom Lösungsmittel ändert. Ihren Feststellungen nach ist in Lösungsmitteln, in denen die Grenzviskosität der Lösung größer ist, auch der Durchmesser des Moleküle größer, da sich bei Streckung des Knäuels der eine »Durchmesser« wesentlich vergrößert. Den gleichen Zusammenhang fand CANTOW [17] auf Grund von Lichtstreuungsmessungen.

Aus obigem geht hervor, daß die Abhängigkeit der Größe der Wechselwirkung zwischen Polymeren und Lösungsmitteln von der Struktur und von den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Lösungsmittels vielseitig untersucht wurde. Die Frage hat auch für die Molekulargewichtsbestimmung von Kettenpolymeren große Bedeutung. Bekanntlich läßt sich das Molekulargewicht von Kettenpolymeren viskosimetrisch am leichtesten bestimmen. Bei den Messungen können zwischen Lösungsmitteln und Polymeren starke Wechselwirkungen auftreten, die die viskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung weitgehend ungenau zu gestalten vermögen. Es wäre daher zweckmäßig, zur Molekulargewichtsbestimmung eines Polymeren jenes Lösungsmittel zu verwenden, in dem diese Wirkungen am geringsten sind.

Wir untersuchten daher die Änderung der Viskosität vom Polystyrol, Polyvinylazetat und Polymethylmethakrylat in verschiedenen Lösungsmitteln, so unter anderem auch im Monomeren des betreffenden Polymeren sowie im gesättigten Analoges des Monomeren, um festzustellen, ob sich die Lösungen nicht den Gesetzen idealer Lösungen nähern, in denen minimale Wechselwirkungen zwischen Polymeren und Lösungsmitteln bestehen.

Ausführung der Versuche

Die Messungen wurden mit einem OSWALD—FENSKE Viskosimeter ausgeführt, dessen Kapillare einen Durchmesser hatte, bei dem die Durchflußzeiten der reinen Lösungsmittel 2—3 Minuten betrug, und damit die maximale Meßgenauigkeit gewährleistete. Die Viskositäten der Lösungen je eines Polymeren wurden stets mit der gleichen Kapillare bestimmt.

Die gewünschte Temperatur war mit Hilfe eines Höppler-Ultrathermostats mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ °C eingestellt. Nach jeweils 10 Minuten langem Konstanthalten der Temperatur wurde stets der Durchschnitt von je sechs Messungen berücksichtigt. Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch

destilliert. Ihre Reinheit wurde durch ihren Brechungsindex kontrolliert. Die Polymeren wurden 24 Stunden vor dem Messen in kalibrierten Meßkolben gelöst. Bis zur Messung wurden die Lösungen mehrmals umgeschüttelt.

An Polymeren wurden verwendet: Polystyrole, Polyvinylazetate und Polymethylmethakrylate verschiedenen Molekulargewichtes. Die Molekulargewichte der Polymeren wurden auf Grund folgender Zusammenhänge viskosimetrisch ermittelt:

bei Polystyrol in benzolischer Lösung bei 25 °C:

$$[\eta] = 0,97 \cdot 10^{-4} M^{0,74} \quad (13)$$

bei Polyvinylazetat in azetonischer Lösung bei 25 °C:

$$[\eta] = 7,02 \cdot 10^{-4}, M^{0,62} \quad (14)$$

bei Polymethylmethakrylat in benzolischer Lösung bei 20 °C:

$$[\eta] = 0,73 \cdot 10^{-4}, M^{0,76} \quad (15)$$

Tabelle 1 zeigt die Molekulargewichte der untersuchten Polymeren.

Tabelle 1

Molekulargewichte der bei den Messungen verwendeten Polymeren

Benennung der Polymeren	Polystyrol	Polyvinylazetat	Polymethylmethakrylat
Bezeichnung der Muster	Molekulargewicht		
I.	1,167 500	256 000	2,000 000
II.	300 000	153 000	1,805 200
III.	285 560	138 000	1,456 800
IV.	269 400	—	1,167 800
V.	15 950	—	631 000
VI.	—	—	529 600

Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität

Die bei den einzelnen Polymeren angewandten Lösungsmittel sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Mit jedem Lösungsmittel wurden allgemein sechs Lösungen verschiedener Konzentration hergestellt. Das Konzentrationsintervall betrug 0,1—2 g/100 ml. Eine Ausnahme bildeten die Lösungen hochmolekularer Substanzen, bei denen

Tabelle 2
Zum Lösen der Polymere angewandte Lösungsmittel

Polymer	Lösungsmittel	Viskosität des Lösungsmittels
Polystyrol	Toluol	0,65714
	Benzol	0,70416
	Äthylbenzol	0,74121
	Styrol	0,82288
Polyvinylazetat	Vinylazetat	0,44695
	Äthylformiat	0,44897
	Methylazetat	0,45960
	Buthylazetat	0,48493
	Äthylazetat	0,50105
Polymethylmethakrylat	Methyl-äthyl-keton	0,4056
	Methylazetat	0,4596
	Äthylazetat	0,5010
	Isobuttersaures	
	Methylester	0,5189
	Methylmethakrylat	0,5666
	Äthylakrylat	0,5720
	n-Buttersaures	
	Methylester	0,5775

die maximale Konzentration 0,2 g/100 ml betrug. Tabelle 3 (a, b, c) und die Abbildungen 1, 2, 3, 4 enthalten die Versuchsergebnisse sowie die später zu erwähnenden Daten.

Auswertung der Meßergebnisse

Die Auftragung der Konzentrationsabhängigkeit von $\frac{\eta_{sp}}{c}$ ergibt mit guter Annäherung Gerade, deren Verlängerungen auf der $\frac{\eta_{sp}}{c}$ — Achse die Grenzviskositäten anzeigen. Abb. 1 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der $\frac{\eta_{sp}}{c}$ — Werte. Aus der Abbildung geht die Wirkung der Molekulargröße auf die Grenzviskosität hervor.

Abb. 2 (a, b, c) stellt die Konzentrationsabhängigkeit der in verschiedenen Lösungsmitteln gemessenen $\frac{\eta_{sp}}{c}$ — Werte eines Polymeren bestimmter

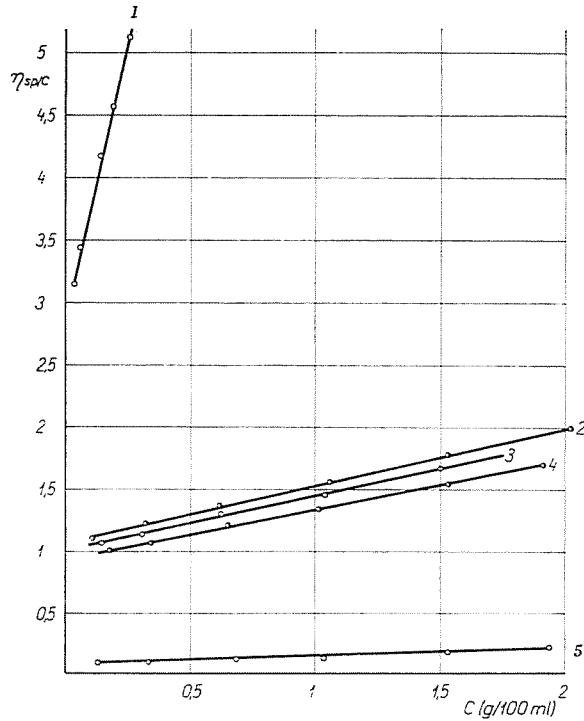


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit von η_{sp}/c von Polystyrolen verschiedenen Molekulargewichtes (s. Tabelle I) in benzolischer Lösung

1. Polystyrol (Muster I.)
2. .. (Muster II.)
3. .. (Muster III.)
4. .. (Muster IV.)
5. .. (Muster VI.)

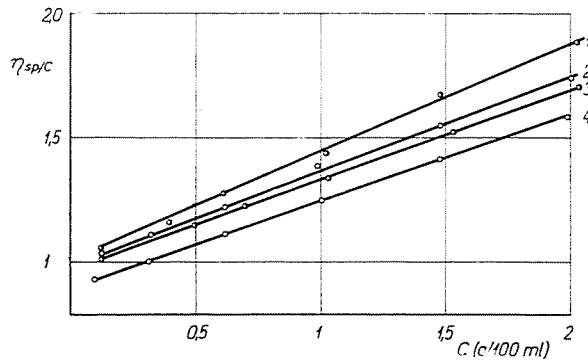


Abb. 2a. Konzentrationsabhängigkeit von η_{sp}/c des Polystyrols (Muster III.) in verschiedenen Lösungsmitteln

1. Benzol
2. Styrol
3. Toluol
4. Äthylbenzol

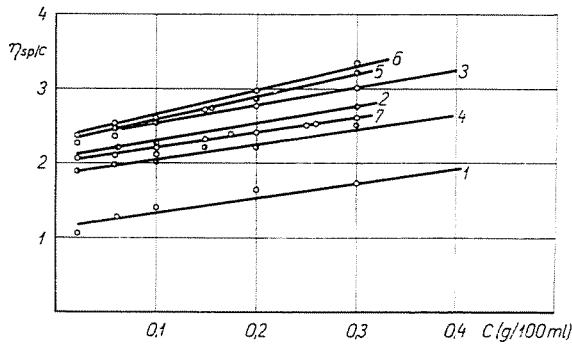


Abb. 2b. Konzentrationsabhängigkeit von η_{sp}/c des Polymethylmethakrylats (Muster IV.) in verschiedenen Lösungsmitteln

1. Isobuttersaurer Methylester
2. Äthylakrylat
3. Methylmethakrylat
4. Äthylazetat
5. Methyl-äthyl-keton
6. Methylazetat
7. n-buttersaurer Methylester

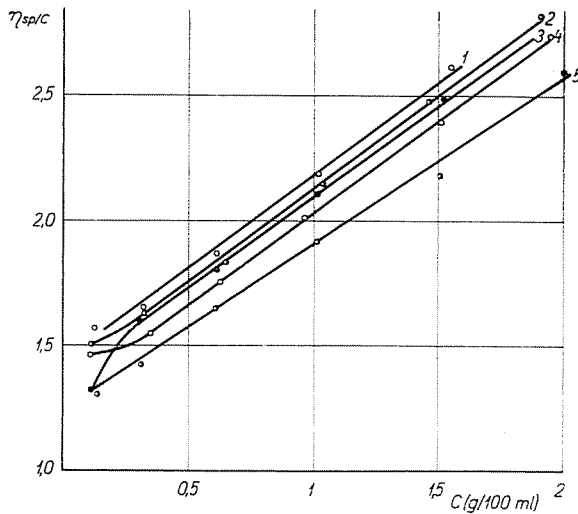


Abb. 2c. Konzentrationsabhängigkeit von η_{sp}/c des Polyvinylazetats (Muster III.) in verschiedenen Lösungsmitteln

1. Butylazetat
2. Äthylformiat
3. Methylazetat
4. Vinylazetat
5. Äthylazetat

Molekulargröße (bestimmten Molekulargewichtes) dar. Aus ihr kann die vom Lösungsmittel abhängige Änderung der Grenzviskosität $[\eta]$ abgelesen werden.

Die Abbildungen lassen erkennen, daß die von der Konzentration abhängige Änderung von $\frac{\eta_{sp}}{c}$ im untersuchten Konzentrationsbereich — innerhalb der Meßfehler — durch die bekannte lineare Gleichung

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + D \cdot c \quad (1)$$

beschrieben werden kann, in der die Grenzviskosität $[\eta]$ die Koordinatenabschnitte der Geraden, D ihren Neigungswinkel und c die Konzentration in g/100 ml bedeutet.

Die Werte der Grenzviskosität wurden nicht nur graphisch, sondern auch nach dem linearen Ausgleichsverfahren ermittelt. Diese Werte finden sich in Kolonne 9 der Tabelle 3.

Tabelle 4 zeigt die nach den steigenden Grenzviskositätswerten geordnete Reihenfolge der zum Lösen eines Polymeren verwendeten Lösungsmittel. Sie wurde auf Grund der Abb. 2 (*a, b, c*) und der Daten der Tabelle 3 zusammengestellt.

Die gleiche Reihenfolge ergab sich für die Lösungsmittel an anderen Mustern mit verschiedenem Molekulargewicht. Die Geraden der Abb. 2 (*a, b, c*) zeigen, daß zwischen $\frac{\eta_{sp}}{c}$ und der Konzentration ein gerades Verhältnis besteht. Dies ist nur möglich, wenn mit zunehmender Konzentration keine Assoziate entstehen, das heißt, wenn $\frac{\eta_{sp}}{c}$ der Zahl der gelösten Moleküle proportional ist.

Solcherart diene die Grenzviskosität zur Charakterisierung der »Güte« eines Lösungsmittels in dem oben beschriebenen Sinn.

Auf Grund der Reihenfolge der Grenzviskositätswerte kann für alle drei Polymeren eindeutig festgestellt werden, daß die gesättigten Analoga ihrer Monomeren ihre »schlechtesten« Lösungsmittel sind.

Der Struktur nach steht das gesättigte Analogon dem Polymeren am nächsten. Dies widerspricht der alten Feststellung »Similia similibus solvuntur«, denn das strukturell ähnlichste Lösungsmittel hat die geringste Grenzviskosität, ist also das schlechteste Lösungsmittel [3].

Nach Angabe einzelner Forscher [8, 9] kann die Lösungswärme zur Charakterisierung der »Güte« eines Lösungsmittels benutzt werden. Die Lösungswärme läßt sich durch die Kohäsionsenergiedichte des Lösungsmittels und des Polymeren ausdrücken.

Es tauchte die Frage auf, ob zwischen der zur Charakterisierung der »Güte« eines Lösungsmittels benutzten Grenzviskosität und der Kohäsions-

Tabelle 3
Zusammenfassung der Versuchsergebnisse
a) Polystyrol

Lösungsmittel	Bezeichnung des Musters	C η_{sp}	C η_{sp}	C η_{sp}	C η_{sp}	C η_{sp}	C η_{sp}	$[\eta]$	$[\nu_M] \cdot 10^{-5}$	$A \cdot 10^{-5}$	$B \cdot 10^{-10}$
Benzol	I.	0,0320 0,1011	0,0562 0,19420	0,0680 0,23942	0,1290 0,53695	0,1770 0,80962	0,2530 1,29334	2,93828	3,86646	27,2251	1083,12
	II.	0,0972 0,10810	0,3008 0,37290	0,5976 0,81100	1,0376 1,61511	0,5168 2,61512	2,0018 3,97360	1,08644	3,66785	2,5830	3,9734
	III.	0,1084 0,11576	0,2954 0,34240	0,5956 0,77126	1,0096 1,46513	1,4768 2,48501	2,0300 3,84655	1,02887	3,33271	2,3469	2,8016
	IV.	0,1414 0,14782	0,3135 0,34635	0,6172 0,76081	1,0028 1,37102	1,5132 2,34726	1,8972 3,22603	0,99307	3,03140	2,1345	2,4357
	V.	0,1028 0,01157	0,3236 0,04125	0,6164 0,08163	1,0080 0,14363	1,5036 0,21683	1,90088 0,28496	0,12469	0,02244	0,015807	—
Styrol	I.	0,0195 0,0481	0,0503 0,81623	0,0862 0,2932	0,1206 0,4330	0,1980 0,8397	—	2,83559	28,5911	23,4347	972,64
	II.	0,1016 0,1098	0,3160 0,3709	0,6044 0,7951	1,0020 1,4633	1,4608 2,4113	1,8768 3,7247	1,04545	2,73990	2,2544	2,3909
	III.	0,1170 0,1248	0,3224 0,3636	0,6088 0,7486	0,9872 1,3853	1,4786 2,3104	2,0014 3,5136	1,01455	2,55893	2,1058	1,6615
	IV.	0,1724 0,1798	0,5332 0,6147	0,7848 0,9605	0,9124 1,1483	1,3564 1,9327	1,8974 3,0153	0,98086	2,31061	1,9014	1,4350
	V.	0,1420 0,0180	0,3268 0,0397	0,6316 0,0856	1,0044 0,1404	1,4600 0,2064	1,9932 0,2966	0,12232	0,01773	0,01413	—

Tabelle 3. Forts.

Äthylbenzol	I.	0,0241 0,0641	0,0518 0,1575	0,0872 0,2987	0,1272 0,4661	0,1982 0,8435	—	2,54520	24,3680	18,060	600,25
	II.	0,1012 0,1017	0,2924 0,3114	0,5996 0,7149	1,0092 1,3438	1,4892 2,2392	1,8860 3,1198	0,96581	2,40169	1,7800	1,4975
	III.	0,0958 0,0897	0,3128 0,3206	0,6068 0,6777	1,0072 1,2664	1,4664 2,0637	1,9876 3,1663	0,90980	2,15763	1,5992	1,3155
	IV.	0,1116 0,1006	0,3128 0,3010	0,5724 0,5943	0,9568 1,1039	1,5576 2,0977	2,0550 3,0798	0,86444	1,93112	1,4315	1,0656
	V.	0,1133 0,0134	2,2978 0,0359	0,6040 0,0764	1,0140 0,1297	1,5240 0,2026	1,9228 0,2674	0,11793	0,01542	0,01143	
Toluol	I.	0,0195 0,0549	0,0411 0,1174	0,0745 0,2424	0,0891 0,3000	0,1101 0,3769	0,1944 0,8163	2,61456	28,8470	18,9350	651,20
	II.	0,1311 0,1435	0,2630 0,2975	0,5006 0,6265	0,7764 1,0430	1,0072 1,4412	1,5120 2,4746	1,03958	2,92394	1,9217	2,072
	III.	0,04886 0,0496	0,1186 0,1216	0,2271 0,2451	0,4896 0,5644	0,6986 0,8617	1,0310 1,3905	0,98960	2,66025	1,7480	1,6410
	IV.	0,1416 0,1381	0,2204 0,2250	0,4291 0,4602	0,6280 0,7178	0,8356 1,0125	1,1820 1,5644	0,9498	2,40531	1,5805	1,3781
	V.	0,1116 0,0142	0,5052 0,0666	0,8260 0,1117	1,0040 0,1402	1,4080 0,1958	1,9392 0,2833	0,12202	0,01830	0,012026	

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse
b) Polymethylmethakrylat

Lösungsmittel	Bezeichnung des Musters	C η_{sp}	C η_{sp}	C η_{sp}	C η_{sp}	C η_{sp}	C η_{sp}	[η]	[η_M] · 10 ⁻⁶	A · 10 ⁻⁶	B · 10 ⁻¹²
Äthylazetat	I.	0,0198 0,0575	0,0398 0,1217	0,0602 0,1916	0,080 0,2661	—	—	2,7717	5,5251	2,7602	15,0
	II.	0,0202 0,0543	0,040 0,1066	0,0602 0,1795	0,0800 0,2395	0,1002 0,3023	0,1502 0,3929	2,6260	4,8452	2,4200	7,5
	III.	0,0202 0,0483	0,0600 0,1401	0,1002 0,2540	0,1998 0,5636	0,4002 1,3102	—	2,2794	3,3621	1,6820	2,9
	IV.	0,0203 0,0395	0,0602 0,1218	0,1000 0,1991	0,200 0,4418	0,3002 0,7528	0,3988 0,9881	1,9507	2,3180	1,1650	1,25
	V.	0,0198 0,1197	0,100 0,0918	0,2002 0,1575	0,3000 0,2870	—	—	0,9653	0,5150	0,2580	0,60
Methylmethakrylat	I.	0,0202 0,0766	0,040 0,1541	0,0602 0,2315	0,0798 0,3210	0,1000 0,4150	—	3,6657	6,8521	3,9400	5,00
	II.	0,0198 0,0692	0,0398 0,1381	0,0600 0,2109	0,0802 0,2880	0,0998 0,3798	0,2002 0,8471	3,2661	5,5500	3,1521	10,1
	III.	0,198 0,0529	0,0400 0,1143	0,0598 0,1819	0,0802 0,2413	0,0998 0,3233	0,150 0,4915	2,7666	3,7705	2,1485	3,30
	IV.	0,020 0,0488	0,0598 0,1480	0,0998 0,2546	0,2002 0,5549	0,3002 0,9036	0,400 1,2794	2,3653	2,5838	1,4621	2,5
	V.	0,020 0,0303	0,0400 0,0570	0,0598 0,0911	0,0802 0,1203	0,1002 0,1530	0,200 0,3198	1,4488	0,8551	0,4830	0,17

Äthylakrylat	I.	0,001 0,0033	0,005 0,0157	0,0098 0,0334	0,0198 0,0633	—	—	3,2010	5,5009	3,1401	4,3
	II.	0,0198 0,0620	0,0598 0,2008	0,0802 0,2802	0,0998 0,3511	0,1500 0,5453	—	3,1144	5,2045	2,9732	5,03
	III.	0,0198 0,0496	0,0402 0,0901	0,0998 0,2642	0,2004 0,5558	0,3002 0,9953	—	2,2781	3,0725	1,7521	0,30
	IV.	0,0202 0,0476	0,060 0,1309	0,1000 0,2185	0,2002 0,4601	0,3002 0,7136	0,3998 0,9004	2,1038	2,2701	1,2300	0,833
	V.	0,0198 0,0196	0,060 0,0592	0,0998 0,0994	0,1991 0,2077	0,3004 0,3126	—	0,9316	0,4567	0,2651	0,62
Isobuttersaurer Methyl- ester	I.	0,010 0,0191	0,0202 0,0465	0,030 0,0610	0,0402 0,0942	—	—	1,8866	3,2925	1,6784	20,1
	II.	0,0198 0,0303	0,0398 0,0775	0,060 0,1261	0,0802 0,1745	0,1000 0,2247	—	1,5694	2,4715	1,4250	5,11
	III.	0,020 0,0305	0,060 0,1064	0,100 0,1798	0,2002 0,4077	0,300 0,6525	—	1,5019	1,9100	0,9860	1,66
	IV.	0,020 0,0181	0,060 0,0791	0,100 0,1396	0,1998 0,337	0,300 0,5152	0,4002 0,7660	1,0831	1,1035	0,5772	1,5
	V.	0,0198 0,0123	0,0996 0,0652	0,200 0,1437	0,2996 0,2217	—	—	0,6144	0,2830	0,1465	0,05
n-buttersaurer Methyl- ester	IV.	0,0196 0,0418	0,0602 0,1321	0,1004 0,2243	0,1502 0,3478	0,3000 0,7843	—	2,1011	2,1786	1,2550	—
Methyl-äthyl-keton	IV.	0,0196 0,0450	0,0604 0,1506	0,1002 0,2595	0,1502 0,4160	0,1998 0,5729	0,2998 0,9771	2,3676	3,0920	1,2550	—
Methylazetat	IV.	0,0602 0,1562	0,1504 0,4077	0,1998 0,5903	0,3002 0,9994	—	—	2,3800	3,5000	1,6121	—

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

c) Polyvinylazetat

Lösungsmittel	Bezeichnung des Musters	C η_{sp}	C η_{sp}	C η_{sp}	C η_{sp}	C η_{sp}	C η_{sp}	[η]	[η_M] · 10 ⁻⁵	A · 10 ⁻⁵	B · 10 ⁻¹⁰
Buthylazetat	I.	0,1060 0,2210	0,3064 0,7022	0,6002 1,6263	0,9858 3,1647	1,4240 5,3495	—	1,9843	3,8767	1,8798	2,3888
	II.	0,1132 0,1761	0,3024 0,4932	0,5914 1,0904	1,0012 2,1805	1,5386 3,9962	1,9716 5,7318	1,4326	1,6554	0,8027	0,52512
	III.	0,1048 0,0559	0,2928 0,4293	0,5884 0,9725	1,0296 2,0154	1,5120 3,3933	1,9616 4,9920	1,2804	1,3506	0,6540	0,35380
Äthylazetat	I.	0,1014 0,1820	0,3042 0,6143	0,5970 1,4185	1,0002 2,8305	1,4748 4,9008	1,9540 7,2972	1,6900	4,3700	2,1900	3,7840
	II.	0,1010 0,1320	0,3006 0,4321	0,6028 1,0069	1,0020 1,9194	1,5016 3,2641	2,0016 5,1429	1,2485	1,9683	0,9861	0,7374
	III.	0,1014 0,1175	0,3014 0,3860	0,6082 0,8854	1,0110 1,6918	1,5132 3,0462	2,0052 4,5066	1,1030	1,5545	0,7788	0,5998
Vinylazetat	I.	0,1072 0,2021	0,3680 0,8043	0,5548 1,3510	1,0148 3,0284	1,4480 5,1598	1,9492 8,3064	1,7188	4,8081	2,1386	4,2975
	II.	0,1072 0,1571	0,3396 0,5231	0,6208 1,0899	0,9358 1,8936	1,5012 3,5619	1,9492 5,3084	1,3058	2,1647	0,9676	0,9210
	III.	0,1142 0,1463	0,3128 0,4255	0,6332 0,9684	1,0092 1,7770	1,4904 3,0693	2,008 4,8850	1,1770	1,7670	0,7898	0,5994
Methylazetat	I.	0,0978 0,1683	0,2968 0,6243	0,5798 1,4727	0,9914 3,0138	1,3624 4,7754	1,9360 8,2548	1,7477	5,4755	2,5143	6,2199
	II.	0,1106 0,1454	0,3016 0,4820	0,6028 1,0855	1,0020 2,1078	1,5016 3,7231	2,0016 5,5979	1,3824	2,6708	1,2275	1,3736
	III.	0,1144 0,1373	0,3018 0,4236	0,6026 0,9784	1,0025 1,8574	1,5532 3,2876	2,0120 5,0052	1,1800	2,0611	0,9481	1,0431
Äthylformiat	I.	0,1038 0,2008	0,3262 0,7536	0,6108 1,6462	0,9820 2,9031	1,8816 8,2725	—	1,8911	6,1195	2,7473	5,3016
	II.	0,0996 0,1494	0,3010 0,4904	0,6292 1,1554	1,0104 2,1673	1,4592 3,6057	1,9920 5,6827	1,3986	2,7136	1,2184	1,1738
	III.	0,1070 0,1437	0,3042 0,4499	0,6016 0,9981	0,9434 1,7558	1,4024 3,0273	1,9360 4,6399	1,2736	2,2207	0,99127	0,7702

Tabelle 4

Reihenfolge der Lösungsmittel nach Grenzviskositätswerten

Polystyrol	Äthylbenzol
	Toluol
	Styrol
	Benzol
Polyvinylazetat	Äthylazetat
	Vinylazetat
	Methylazetat
	Äthylformiat
	Buthylazetat
Polymethylmethakrylat	Isobuttersaures Methylester
	Äthylazetat
	n-Buttersaures Methylester
	Äthylakrylat
	Methylmethakrylat
	Methyl-äthyl-keton
	Methylazetat

Tabelle 5

Die Grenzviskositätswerten der Lösungen und die Quadratwurzel der Kohäsionsenergiedichte der Lösungsmittel

Polymer	Lösungsmittel	$[\eta]$	Quadratwurzel der Kohäsionsenergiedichte $\sqrt{\epsilon_1}$ (16)
Polystyrol Muster I.	Benzol	2,9382	9,21
	Styrol	2,8356	9,20
	Toluol	2,6145	8,94
	Äthylbenzol	2,5452	8,75
Polyvinylazetat I.	Äthylformiat	1,8911	9,65
	Methylazetat	1,7477	9,58
	Äthylazetat	1,6900	9,08
Polymethyl-methakrylat Muster IV.	Methylazetat	2,3800	9,58
	Methyl-äthyl-keton	2,3676	9,30
	Äthylazetat	1,9507	9,08

energiesdichte des Lösungsmittels ein Zusammenhang besteht. Die Ergebnisse unserer bezüglichen Untersuchungen sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Die übrigen Lösungsmittel konnten mangels Angaben über die Kohäsionsenergiesdichte nicht verglichen werden. Wie die Tabelle zeigt, stimmt die Reihenfolge der Lösungsmittel nach steigenden Grenzviskositätswerten mit derjenigen nach wachsenden Kohäsionsenergiesdichten überein.

Auslegung der Versuchsergebnisse

Die Analyse der Meßergebnisse warf die Frage auf, ob die die Konzentrationsfunktion der Viskosität beschreibende Gleichung nicht eine Konstante enthält, die sich mit der Grenzviskosität übereinstimmend je nach dem Lösungsmittel ändert und allenfalls mit den physikalischen, chemischen oder sonstigen Eigenschaften des Lösungsmittels in Zusammenhang steht.

Zur Klärung der Frage trugen wir die Ausflußzeit (t) von Polystyrol (Muster III. Molekulargewicht = 285,560) in Abhängigkeit von Molenbruch (x_2) graphisch auf (Abb. 3). Bei Polystyrolen geringsten Molekulargewichtes (Molekulargewicht = 15,950) zeigte sich im ganzen Meßintervall, bei Polymethylmethakrylat- und Polyvinylazetat-Mustern geringster Molekulargewichte (Polymethylmethakrylat 529,600, Polyvinylazetat 138,000) bis zu einer bestimmten Konzentration ein linearer Zusammenhang zwischen Ausflußzeit und Molenbruch.

Es ist anzunehmen, daß die Wechselwirkungen so gering sind, daß die Viskosität der Lösungen durch die Mischungsregel wiedergegeben werden kann.

Ähnliche Kurven wie in Abb. 3 erhielten wir für Polyvinylazetat und Polymethylmethakrylat (für Muster mit kleinsten Molekülen oberhalb einer bestimmten Konzentration). Auf die Ordinate wurden die Ausflußzeiten aufgetragen. Da die Ausflußzeit und die Viskosität einander proportionale Größen sind, erhält man bei der Darstellung des Zusammenhanges zwischen Viskosität und Molenbruch Kurven gleichen Charakters. Aus Figur 3 und Tabelle 2 geht hervor, daß sich die Reihenfolge der Viskositäten der Lösungen von der Reihenfolge der Viskositäten der Lösungsmittel unterscheidet. Der Verlauf der Kurven in Abb. 3 entspricht der aus der Literatur bekannten Potenzreihe

$$\eta = \eta_0 + Ax_2 + Bx_2^2 + Cx_2^3 + \dots + Y \quad (2)$$

worin A , B , C und Y Konstanten,

x_2 den Molenbruch und

η_0 die Viskosität des Lösungsmittels bedeutet.

Im untersuchten Konzentrationsbereich erhält man eine gute Annäherung, wenn die auf das quadratische Glied folgenden Glieder vernachlässigt werden, indem man schreibt

$$\eta = \eta_0 + Ax_2 + Bx_2^2, \quad (3)$$

und heraus

$$\frac{\eta - \eta_0}{x_2} = A + Bx_2. \quad (4)$$

Gleichung (4) ist die Funktion einer Geraden, in der A den Achsenabschnitt, B die Richtungstangenten bedeutet. Unsere Meßergebnisse bestätigen den linearen Zusammenhang. Die letzte Kolonne der Tabelle 3 enthält

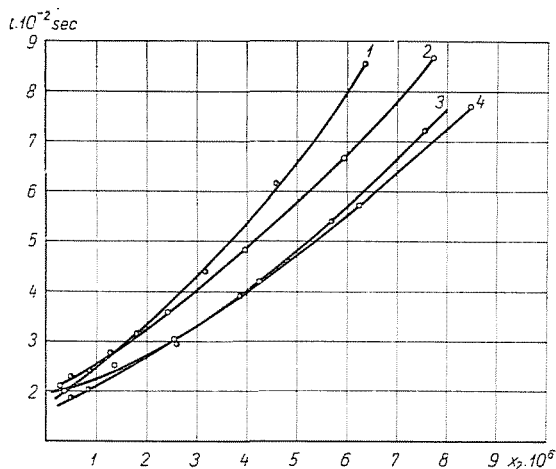


Abb. 3. Zusammenhang zwischen der Ausflußzeit und der in Molenbruch ausgedrückten Konzentration verschiedener Lösungen des Polystyrols (Muster III.)

1. Benzol
2. Styrol
3. Toluol
4. Äthylbenzol

diese nach der linearen Ausgleichsmethode berechneten Werte. Gleichung (4) kann auch in der Form:

$$\frac{\eta_{sp}}{x_2} = \frac{A}{\eta_0} + \frac{B}{\eta_0} x_2 \quad (4a)$$

geschrieben werden. Diese Gleichung (4a) ist formal der Gleichung der Geraden in Abb. 2 (a, b, c) ähnlich. Nur der Achsenabschnitt und die Richtungstangente unterscheiden sich durch einen konstanten Faktor.

Die Änderung von $\frac{\eta_{sp}}{x_2}$ der Lösungen des Polymers in Abhängigkeit vom Molenbruch wird durch Gerade dargestellt (Abb. 4a, b, c), deren Achsenabschnitt $\frac{A}{\eta_0}$ molare Grenzviskosität genannt und mit $[\eta_M]$ bezeichnet werden kann. Die nach dem linearen Ausgleichsverfahren berechneten Werte von

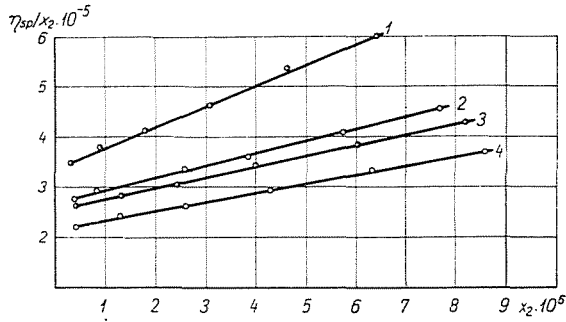


Abb. 4a. Änderung von η_{sp}/x_2 der Lösungen des Polystyrols (Muster III.) in Abhängigkeit vom Molenbruch
 1. Benzol 3. Styrol
 2. Toluol 4. Äthylbenzol

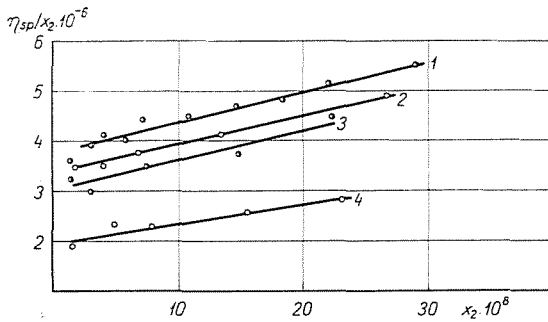


Abb. 4b. Änderung von η_{sp}/x_2 der Lösungen des Polymethylmethakrylats (Muster III.) in Abhängigkeit vom Molenbruch
 1. Methylmethakrylat 3. Äthylakrylat
 2. Äthylazetat 4. Isobuttersaurer Methylester

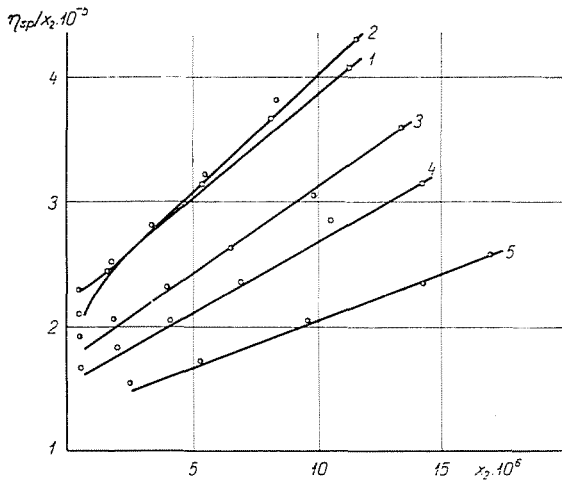


Abb. 4c. Änderung von η_{sp}/c der Lösungen des Polyvinylazetats (Muster III.) in Abhängigkeit vom Molenbruch
 1. Äthylformiat 4. Äthylazetat
 2. Methylazetat 5. Buthylazetat
 3. Vinylazetat

$[\eta_M]$ enthält Kolonne 10 der Tabelle 3. Der Zusammenhang zwischen den beiden Grenzviskositäten $\left(\frac{\eta_{sp}}{c} \text{ und } \frac{\eta_{sp}}{x_2}\right)$ geht aus folgendem hervor:

$$x_2 = \frac{N_2}{N_2 + N_1} \quad \text{da } N_1 \gg N_2$$

$$x_2 \approx \frac{N_2}{N_1} = \frac{\frac{c}{M_2}}{\frac{100 \cdot fs_1}{M_1}} = \frac{c \cdot M_1}{M_2 \cdot 100 \cdot fs_1} = \frac{c \cdot V_1}{M_2 \cdot 100} \quad (5)$$

worin c = Konzentration der Lösung,

M_2 = Molekulargewicht des Polymeren,

fs_1 = spezifisches Gewicht des Lösungsmittels,

M_1 = Molekulargewicht des Lösungsmittels,

V_1 = Molvolumen des Lösungsmittels.

Mit dem aus (5) erhaltenen Wert von x_2 wird aus (4a)

$$\frac{\eta_{sp} \cdot M_2 \cdot 100}{c \cdot V_1} = \frac{A}{\eta_0} + \frac{B}{\eta_0} \cdot \frac{c \cdot V_1}{M_2 \cdot 100} \quad (6)$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{A}{\eta_0} \cdot \frac{V_1}{M_2 \cdot 100} + c \cdot \frac{B}{\eta_0} \cdot \frac{V_1^2}{(M_2 \cdot 100)^2} \quad (7)$$

woraus der Zusammenhang der beiden Grenzviskositäten

$$[\eta] = [\eta_M] \cdot \frac{V_1}{M_2 \cdot 100} \quad (8)$$

folgt.

Aus den Werten der Tabelle 3 sowie aus den Abb. 2 (a, b, c) und 4 (a, b, c) ist ersichtlich, daß für ein Muster gegebenen Molekulargewichtes die nach zunehmenden Werten der beiden Grenzviskositäten $\left(\frac{\eta_{sp}}{c}, \frac{\eta_{sp}}{x_2}\right)$ geordnete Reihenfolge der Lösungsmittel verschieden ist, da die molare Grenzviskosität durch das Molvolumen des Lösungsmittels beeinflußt wird. Die Reihenfolgen sind der Tabelle 6 zu entnehmen.

Aus (8) folgt, daß zwischen $[\eta]$ und $[\eta_M]$ Proportionalität besteht, die eben durch das Molvolumen des Lösungsmittels und durch das Molekular-

Tabelle 6

Reihenfolge verschiedener Lösungsmittel, nach der Grenzviskosität bzw. nach der molaren Grenzviskosität geordnet

Polystyrol		Polymethylmethakrylat	
$[\eta]$	$[\eta_M]$	$[\eta]$	$[\eta_M]$
Äthylbenzol	Äthylbenzol	isobuttersaurer Methylester	isobuttersaurer Methylester
Toluol	Styrol		n-buttersaurer Methylester
Styrol	Toluol	Äthylazetat	Äthylakrylat
Benzol	Benzol	n-buttersaurer Methylester	Äthylazetat
		Äthylakrylat	Methylmethakrylat
		Methylmethakrylat	
		Methyl-äthyl-keton	Methyl-äthyl-keton
		Methylazetat	Methylazetat

Polyvinylazetat	
$[\eta]$	$[\eta_M]$
Äthylazetat	Buthylazetat
Vinylazetat	Äthylazetat
Methylazetat	Vinylazetat
Äthylformiat	Methylazetat
Buthylazetat	Äthylformiat

gewicht des gelösten Polymeren bestimmt wird. Die bezüglichlichen Daten der Lösungsmittel enthält Tabelle 7.

Die vom Molekulargewicht und Molvolumen des Lösungsmittels abhängige Änderung der Werte von $[\eta_M]$ zeigt, daß die molaren Grenzviskosität mit steigendem Molvolumen abnehmen. Von dieser Reihenfolge weicht nur das Äthylazetat im Falle des Polymethylmethakrylats ab. Nach obigem wird die Reihenfolge der Lösungsmittel in Abhängigkeit von $[\eta_M]$ nicht durch die Strukturähnlichkeit zwischen Polymeren und Lösungsmittel, sondern durch das Molvolumen des Lösungsmittels bestimmt. Die Feststellung, daß $[\eta_M]$ mit wachsendem Molvolumen des Lösungsmittels abnimmt, muß auch für

$\frac{A}{\eta_0}$ gültig sein. Die Gleichung, die den Zusammenhang zwischen der Viskosität der Lösung eines Polymeren und der im Molenbruch ausgedrückten Konzentration der Lösung darstellt, enthält demnach eine Konstante (A), deren durch die Viskosität der Lösung, dividierter Wert mit dem Molvolumen des Lösungsmittels in Zusammenhang gebracht werden kann.

Tabelle 7

Vergleich der Molekulargewichte und der Molvolumina der angewandten Lösungsmittel mit $[\eta_M]$

Lösungsmittel	Molekulargewicht	Molvolumen	Polymer	$[\eta_M] \cdot 10^{-4}$
Äthylbenzol	106,16	123,08	Polysytrol Muster III.	0,21576
Styrol	104,14	115,40		0,25589
Toluol	92,13	106,85		0,26602
Benzol	78,11	88,90		0,33327
isobuttersaurer Methylester	102,11	114,60	Polymethylmethakrylat Muster IV.	1,1035
n-buttersaurer Methylester	102,11	113,56		2,1786
Äthylakrylat	100,11	108,02		2,2701
Methylmethakrylat	100,11	106,90		2,5838
Äthylazetat	88,10	98,48		2,3180
Methyl-äthyl-keton	72,10	89,51		3,0920
Methylazetat	74,08	79,14		3,5000
Buthylazetat	116,16	131,50	Polyvinylazetat Muster II.	0,16554
Äthylazetat	88,11	98,48		0,19683
Vinylazetat	86,09	92,30		0,21647
Methylazetat	74,08	74,14		0,26708
Äthylformiat	74,08	79,11		0,27136

Zusammenfassung

1. Verfasser stellten fest, daß ein Polymer durch das seinem Monomeren entsprechende gesättigte Lösungsmittel am »schlechtesten« gelöst wird.

2. Die nach der Kohäsionsenergiedichte geordnete Reihenfolge der Lösungsmittel des Polystyrols, des Polyvinylazetats und des Polymethylmethakrylats ist gleich der Reihenfolge nach der zunehmenden Grenzviskosität.

3. Bei den untersuchten Polymeren läßt sich der Zusammenhang zwischen Viskosität und Molenbruch im geprüften Konzentrationsintervall durch eine quadratische Funktion darstellen.

4. Die »molare Grenzviskosität« steht mit den Molvolumina der Lösungsmittel in Zusammenhang. Der gleiche Zusammenhang besteht zwischen dem Molvolumen des Lösungsmittels und der durch die Viskosität des Lösungsmittels dividierten Konstanten A jener Funktion, die den Zusammenhang von Viskosität und Molenbruch darstellt.

5. Auf Grund dieser Versuche kann das jeweils geeignetste Lösungsmittel zur viskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung angegeben werden.

Literatur

1. FUCHS, O.: Die Makromolekulare Chemie **19**, 166 (1956).
2. STAUDINGER, H. und HEUER, W.: Z. phys. Chem. (A) **171**, 129 (1934).
3. STAUDINGER, H. und HELLFRIITZ, H.: Makromolekulare Chemie **7**, 274 (1951).
4. KUHN, W.: Helv. Chim. Acta **32**, 735 (1949).

5. FOX, TH. G. und FLORY, P. J.: Journal Physik Colloid Chem. **53**, 197 (1949).
6. STUART, H. A.: Die Physik der Hochpolymere II 314 (1953).
7. SPURLIN, H. M., MARTIN, A. F. und TENNENT, H. G.: J. Polymer Sci. **1**, 63 (1946).
8. GEE, G.: Trans. Faraday Soc. **40**, 463 (1944).
9. EWART, R. H.: Recent Advances in Colloid Science. Vol. 2. (Intersc. Publ. Inc.) (1946) p. 197.
10. HILDEBRAND, J. H.: J. Am. Chem. Soc. **57**, 866 (1935).
11. SCHULZ, G. V.: Angewandte Chemie **64**, 553 (1952).
12. SCHULZ, G. V. und MEYERHOFF, G.: Z. Elektrochem. angewandte Physik. Chemie **56**, 904 (1952).
13. EWART, R. H. und TINGLY, H. C.: Meeting I. Amer. Chem. Soc. Atlantic City 1947.
14. WAGNER, R. H.: J. Polym. Sci. **2**, 21 (1947).
15. BAXENDAL, H. J., BYWATER, S. und EVANS, M. S.: J. Polymer Sci. **1**, 237 (1946).
16. MAGAT, J. Chim. Phys. **46**, 344 (1949).
17. CANTOW, H. J. und SCHULZ, G. V.: Z. Elektrochem. angew. Physik. Chem. **57** (1953).

Prof. Z. Csűrös	}	Budapest XI., Műegyetem rakpart 3, Ungarn.
M. GARA		
I. GYURKOVICS		
I. GÉCZY		
		Budapest IX., Szamuely utca 30-32, Ungarn. Vegyiműveket Tervező Vállalat