

Viskositätszahlen und Molekulargewichte fraktionierter isotaktischer Polystyrole

G. Natta — F. Danusso — G. Moraglio

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano

Eingegangen am 15. Dezember 1955

ZUSAMMENFASSUNG:

Viskositäten und osmotische Drucke von Lösungen fraktionierter isotaktischer Polystyrole in Benzol und in Toluol werden gemessen. Die aufgefundene Beziehung zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht scheint nicht wesentlich von der, von anderen Autoren für fraktionierte amorphe Polystyrole gefundenen, abzuweichen.

SUMMARY:

Viscosities and osmotic pressures of benzene and toluene solutions of isotactical polystyrene fractions were measured. The relationship between intrinsic viscosity and molecular weight was found substantially not different from those determined by other Authors for fractions of amorphous polystyrenes.

In vorangehenden Veröffentlichungen waren die bemerkenswerten Eigenschaften der isotaktischen Polymeren im festen Zustand, die durch das Vorliegen langer Folgen von asymmetrischen Kohlenstoffatomen mit der gleichen sterischen Konfiguration charakterisiert sind, beschrieben worden.

Unter diesen Polymeren hat das Polystyrol, das eine hexagonale Kristallstruktur, eine hohe Schmelztemperatur (230° C), eine hohe Dichte ($d_4^{25} = 1,08$, bzw. 1,12 röntgenographisch) und geringe Löslichkeit besitzt¹⁾, ein besonderes Interesse hervorgerufen.

Eine Umwandlungstemperatur zweiter Ordnung von etwa 85° C, ähnlich der der üblichen nicht isotaktischen Polystyrole, zeigen auch die isotaktischen Polystyrole nicht nur, wenn man sie durch rasches Abkühlen des geschmolzenen Polymeren in ein vollständig glasartiges amorphes Produkt umwandelt sondern auch, wenn man sie in gut kristallisiertem Zustand, wie man ihn durch längeres Erhitzen unter-

¹⁾ G. Natta, Atti Accad. naz. Lincei, Mem. VIII 4 (1955) 61; G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, J. Amer. chem. Soc. 77 (1955) 1708; J. Polymer Sci. 16 (1955) 143; Makromolekulare Chem. 16 (1955) 77; s. a.⁴⁾

halb der Schmelztemperatur erhält, betrachtet, da immer ein Teil der Ketten in ungeordnetem Zustand zwischen den einzelnen Kristallen vorliegt.

Die Ähnlichkeit der Umwandlungstemperaturen zweiter Ordnung könnte zur Annahme berechtigen, daß die Eigenschaften der Polystyrole im geschmolzenen Zustand in etwa unabhängig vom Unterschied in der sterischen Konfiguration der die Ketten aufbauenden Kohlenstoffatome sind.

Man muß jedoch dabei berücksichtigen, daß die Strukturregelmäßigkeit im festen Zustand durch eine Regelmäßigkeit der Verkettung der Monomereinheiten (die eine Kopf-Schwanz-Verknüpfung, sowie eine sterische Konfiguration der asymmetrischen Kohlenstoffatome, identisch der der entsprechenden benachbarten Atome, aufweisen müssen) in den einzelnen Molekülen des Polymeren verursacht wird. Daher muß die Kette des isotaktischen Polymeren auch im geschmolzenen Zustand in gewissen Eigenschaften von der der nicht isotaktischen Polymeren abweichen. Die Infrarotspektalanalyse hat in der Tat einige geringe Unterschiede zwischen isotaktischen und nicht isotaktischen Polystyrolen im geschmolzenen Zustand erkennen lassen.

Was die Eigenschaften in Lösung anbelangt, hätte man hingegen voraussehen können, daß von den zahlreichen möglichen Konfigurationen der Kettenabschnitte im gelösten Zustand einige in den isotaktischen Polymeren wahrscheinlicher wären als in den nicht isotaktischen, und daß sich daher auch die Eigenschaften der entsprechenden Lösungen merklich unterscheiden würden.

Wir haben es daher als interessant erachtet, einen Vergleich zwischen den Lösungseigenschaften der isotaktischen und der nicht isotaktischen Polymeren durchzuführen, und die Abhängigkeit zwischen Viskositätszahl und Molekulargewicht von fraktionierten isotaktischen Polymeren zu bestimmen. Da außerdem viskosimetrische Messungen zur schnellen Bestimmung von Molekulargewichten benutzt werden, wird die Kenntnis einer solchen Beziehung wichtig, um feststellen zu können, ob die gewöhnlich für die nicht isotaktischen Polymeren verwandten Methoden und Konstanten, zumindest in erster Näherung, allgemein für die isotaktischen Polymeren anwendbar sind, ohne daß besondere Korrekturen eingeführt werden müssen.

Wir haben es vorgezogen, die vorliegenden Untersuchungen an den Polymeren des Styrols statt an den anderen isotaktischen und nicht isotaktischen hochmolekularen Stoffen durchzuführen, da wir angenommen haben, daß das Polystyrol für einen solchen Vergleich geeigneter wäre.

Wir bringen daher in dieser Mitteilung die Ergebnisse von Messungen der Viskosität und des osmotischen Druckes an Lösungen von Fraktionen isotaktischen Polystyrols.

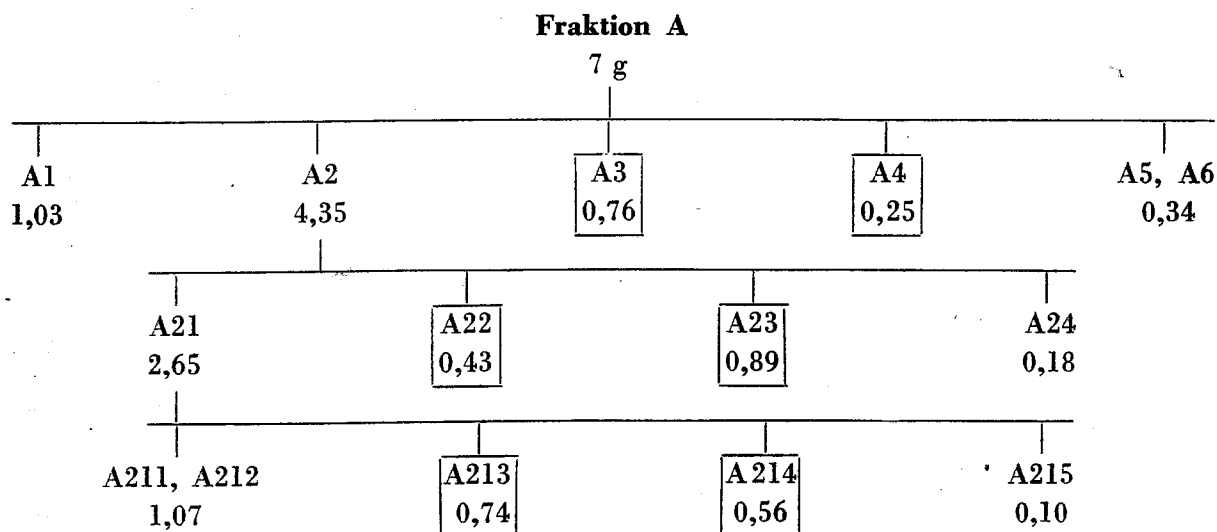
Versuchstechnik

a) Fraktionierung

Durch fraktioniertes Lösen eines kristallinen, unmittelbar durch Polymerisation erhaltenen Polymeren, wurde eine Endfraktion A mit $[\eta] \leq 0,69$ (in Toluol) abgetrennt. 7g dieser Fraktion wurden in 1800 ccm Toluol gelöst und mit Methanol nach dem Gewichtsschema 1 fraktioniert gefällt. Eine der Fraktionen (A2) wurde aus einer 0,25%igen toluolischen Lösung unterfraktioniert und eine der hierbei erhaltenen Unterfraktionen (A21) anschließend in der gleichen Weise weiter aufgetrennt. Sechs der erhaltenen Fraktionen wurden für die Messungen benutzt. Zur Kontrolle wurde auch eine unabhängig hiervon erhaltene Fraktion untersucht. Aus einem zweiten kristallinen Polymeren wurde wie oben eine Fraktion B mit $[\eta] = 0,63$ (in Toluol) abgetrennt und nach Schema 2 fraktioniert.

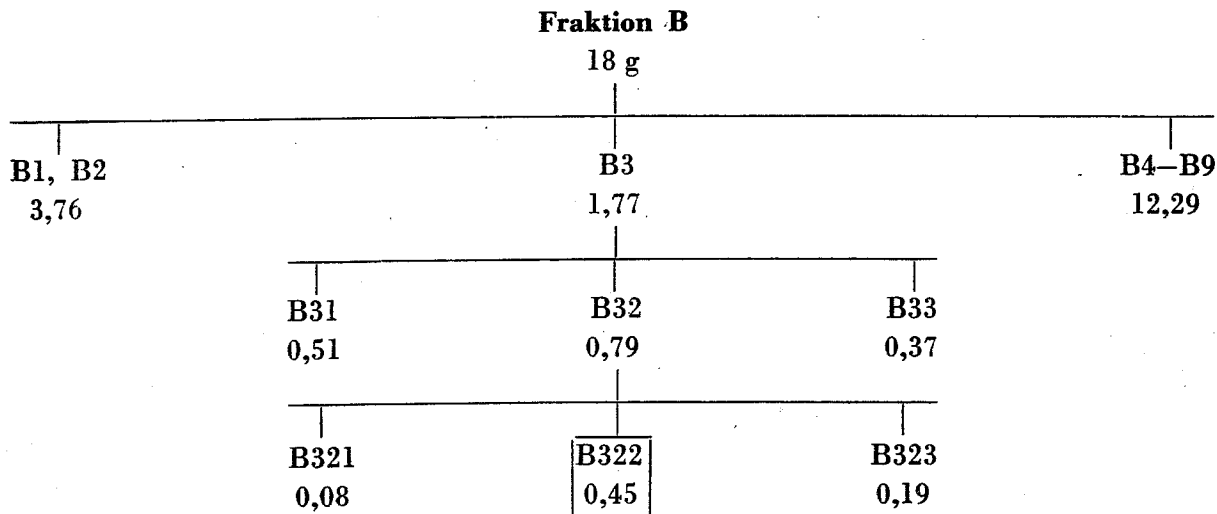
SCHEMA 1

Gewichtsschema der Fraktionierung der Probe A



SCHEMA 2

Gewichtsschema der Fraktionierung der Probe B



Die Fällungen wurden durch Erhitzen der Lösung, Zusatz kontrollierter Mengen von Fällungsmittel und nachfolgendem langsamen Abkühlen erhalten. Während des Abkühlens trat eine mit der Temperatur reversible Trübung auf. Beim Eintreten der Trübung hatte man eine Trennung flüssig-flüssig. Die sedimentierten Fraktionen nahmen im Laufe der Zeit ein pulvriges Aussehen an; nach Abtrennen und Trocknen des Niederschlags wurde dieser röntgenographisch als kristallin erkannt.

b) Viskosimetrische Messungen

Die viskosimetrischen Messungen wurden an verdünnten Toluol- oder Benzollösungen ausgeführt. Wir verwendeten Viskosimeter, die im wesentlichen denen vom Typ Desreux-Bischoff²⁾ entsprachen, und die praktisch keine Korrektur für die kinetische Energie benötigen. Die Ausflußzeiten lagen in der Größenordnung von 300 sec/ccm.

c) Osmotische Messungen

Die Messungen des osmotischen Drucks wurden lediglich mit toluolischen Lösungen in Osmometern mit doppelter Membrane vom Typ Zimm-Myerson ausgeführt. Die benutzten Membranen waren vom Typ „Gel cellophan“ der Sylvania Corp. (N 300) für die Fraktionen A4, A3, A23, A22, während für die Fraktionen mit höherem Molekulargewicht „Ultracellafilter fein“ der Membranfiltergesellschaft Göttingen verwandt wurden. Es wurde keinerlei Diffusion von niedermolekularen Polymeren durch die Membranen beobachtet, ausgenommen geringe Verluste durch Diffusion im Falle der Fraktion A4. Die durch die Osmose hervorgerufenen Höhenunterschiede wurden im Gleichgewichtszustand mit dem Kathetometer gemessen.

Experimentelle Ergebnisse

In den Tabellen 1, 2 und 3 sind alle experimentellen Ergebnisse der Viskositäts- und Osmosemessungen wiedergegeben. Die Tabelle 4 vereint die entsprechenden berechneten Werte.

Die Viskositätszahlen sind durch normale Extrapolation nach einer Geraden ermittelt worden. Im untersuchten Variationsbereich wurde für den Verlauf der η_{sp}/c gegen c -Werte keine Abweichung von einer Geraden beobachtet. Beispiele der Extrapolation werden in der Figur 1 für die Lösungen in Toluol gebracht.

Im Falle des osmotischen Druckes war der Verlauf von $\frac{\pi}{c}$ gegen c nicht linear. Für die Extrapolation wurde hier die Beziehung:

$$\frac{\pi}{c} = \left(\frac{\pi}{c} \right)_0 \left[1 + \Gamma_2 c + g \Gamma_2^2 c^2 \right] \quad (1)$$

in der $g = 0,25^3)$ gesetzt wurde, verwandt.

²⁾ V. Desreux, J. Bischoff, Bull. Soc. chim. Belgique 59 (1950) 93.

³⁾ W. R. Krigbaum, P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. 75 (1953) 1775; W. H. Stockmayer, E. F. Casassa, J. chem. Physics 20 (1952) 1560.

Tabelle 1

Viskosimetrische Daten an Fraktionen von isotaktischem Polystyrol

(Lösungsmittel: Toluol; Temperatur: 30°C; c in g/100 ccm)

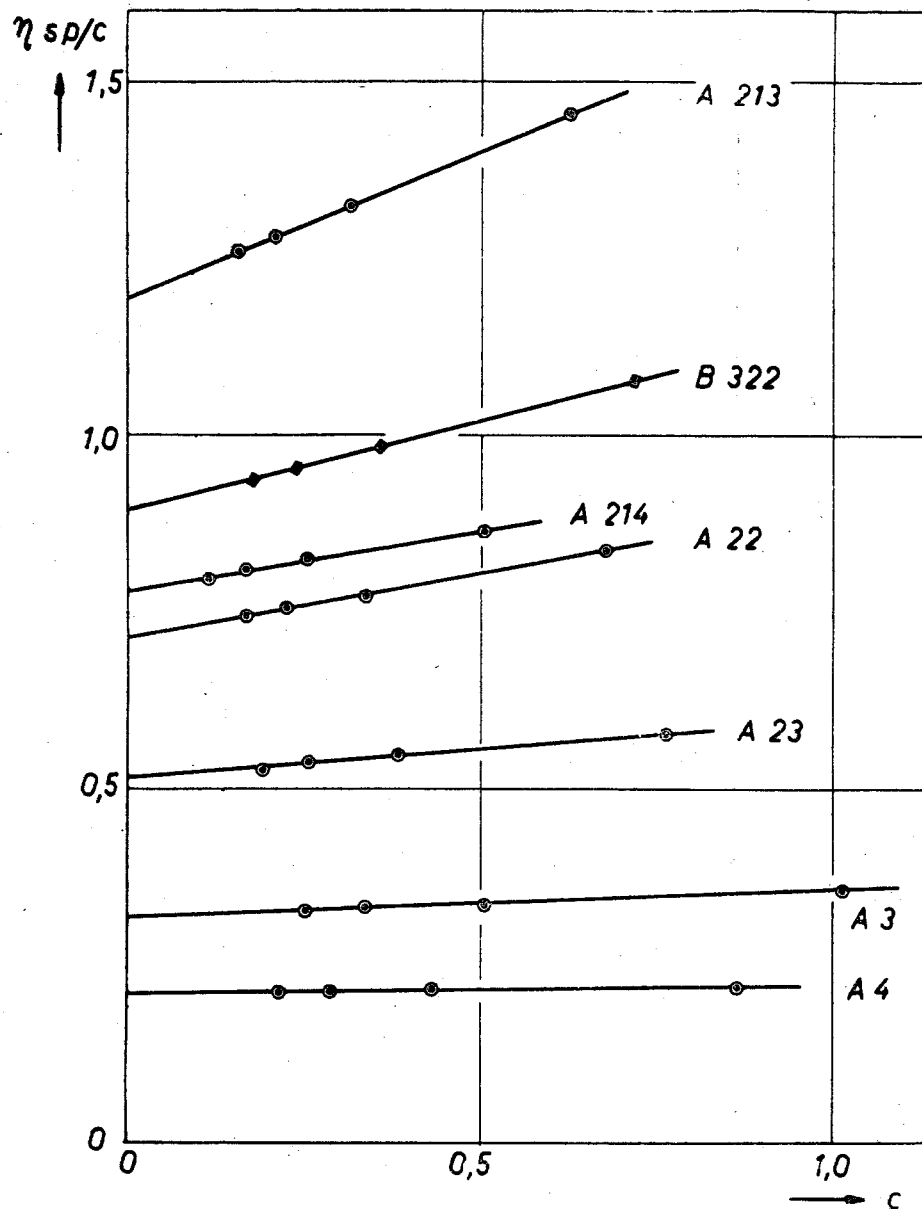
A 213		B 322		A 214		A 22		A 23		A 3		A 4	
c	η_{sp}/c	c	η_{sp}/c	c	η_{sp}/c	c	η_{sp}/c	c	η_{sp}/c	c	η_{sp}/c	c	η_{sp}/c
0,625	1,454	0,718	1,076	0,504	0,866	0,672	0,837	0,763	0,577	1,012	0,355	0,865	0,219
0,312	1,325	0,359	0,984	0,252	0,825	0,336	0,773	0,381	0,547	0,506	0,336	0,432	0,214
0,208	1,280	0,239	0,954	0,168	0,810	0,224	0,756	0,254	0,537	0,337	0,331	0,288	0,212
0,156	1,260	0,179	0,938	0,126	0,798	0,168	0,743	0,191	0,528	0,253	0,326	0,216	0,211

Tabelle 2

Viskosimetrische Daten an Fraktionen von isotaktischem Polystyrol

(Lösungsmittel: Benzol; Temperatur: 30°C; c in g/100 ccm)

A 213		B 322		A 214		A 22		A 23		A 3		A 4	
c	η_{sp}/c	c	η_{sp}/c	c	η_{sp}/c	c	η_{sp}/c	c	η_{sp}/c	c	η_{sp}/c	c	η_{sp}/c
0,592	1,579	0,702	1,178	0,960	1,068	0,670	0,891	0,780	0,618	1,126	0,381	1,083	0,240
0,296	1,429	0,351	1,080	0,480	0,953	0,335	0,828	0,390	0,582	0,563	0,364	0,541	0,231
0,197	1,384	0,234	1,040	0,320	0,920	0,223	0,812	0,260	0,568	0,375	0,353	0,361	0,228
0,148	1,363	0,175	1,024	0,240	0,900	0,167	0,792	0,195	0,565	0,281	0,349	0,271	0,226



Figur 1

Der durch die Beziehung:

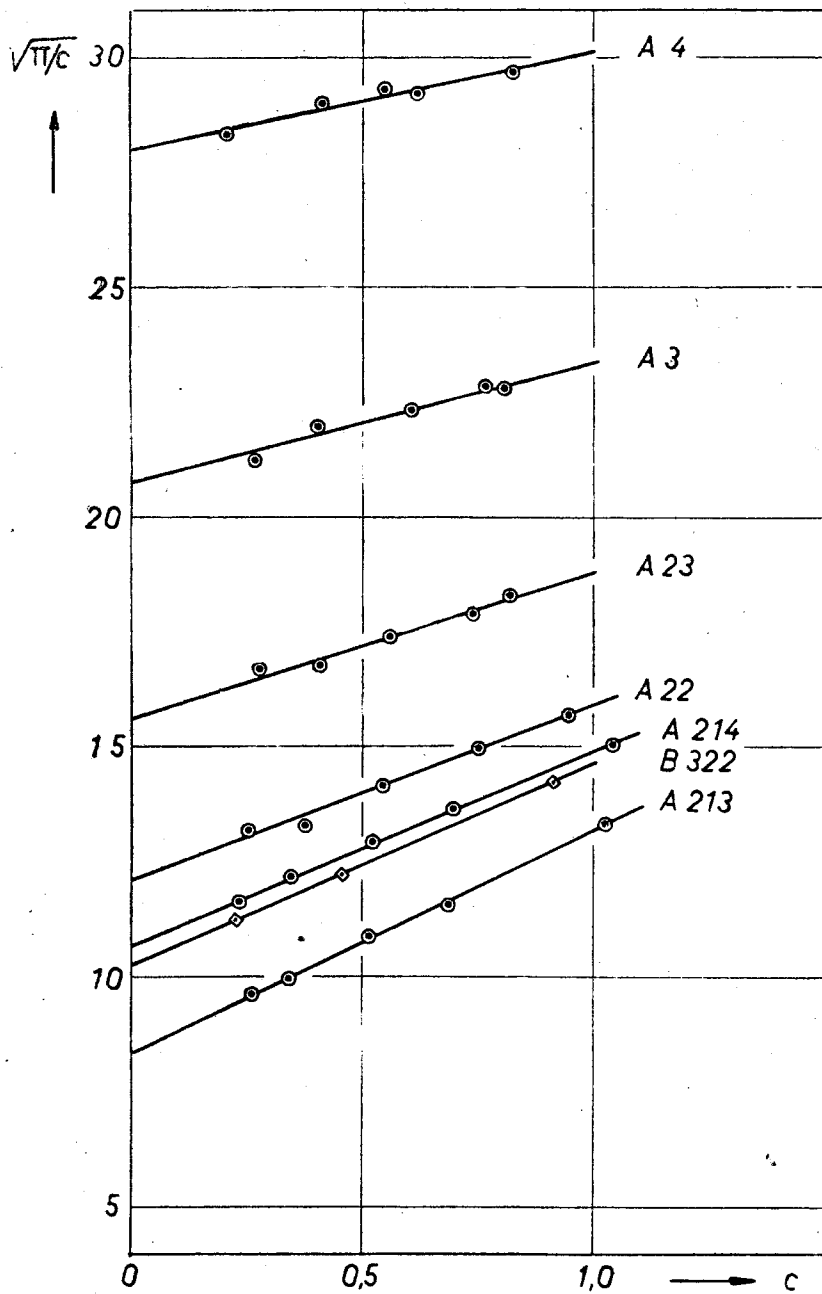
$$\frac{\pi}{c} = \left(\frac{\pi}{c} \right)_0 + Bc + \dots \quad (2)$$

definierte zweite Virialkoeffizient wurde aus den Werten von Γ_2 durch Vergleich von (2) mit (1) gemäß:

$$B = \Gamma_2 \left(\frac{\pi}{c} \right)_0$$

berechnet.

Viskositätszahlen und Molekulargewichte fraktionierter isotaktischer Polystyrole



Figur 2

In der Figur 2 ist die Auftragung von $\sqrt{\frac{\pi}{c}}$ gegen c für alle untersuchten Fraktionen wiedergegeben.

Die Beziehung zwischen $[\eta]$ und M wird für Toluol in Figur 3, für Benzol in Figur 4 erläutert. Die durch die experimentell ermittelten Punkte gezogenen Geraden sind mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt worden. Diese Geraden entsprechen, abgesehen von kleinen Abrundungen der Werte der Konstanten, folgenden Beziehungen:

$$[\eta] = 1,10 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,725} \quad \text{in Toluol}$$

$$[\eta] = 1,06 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,735} \quad \text{in Benzol}$$

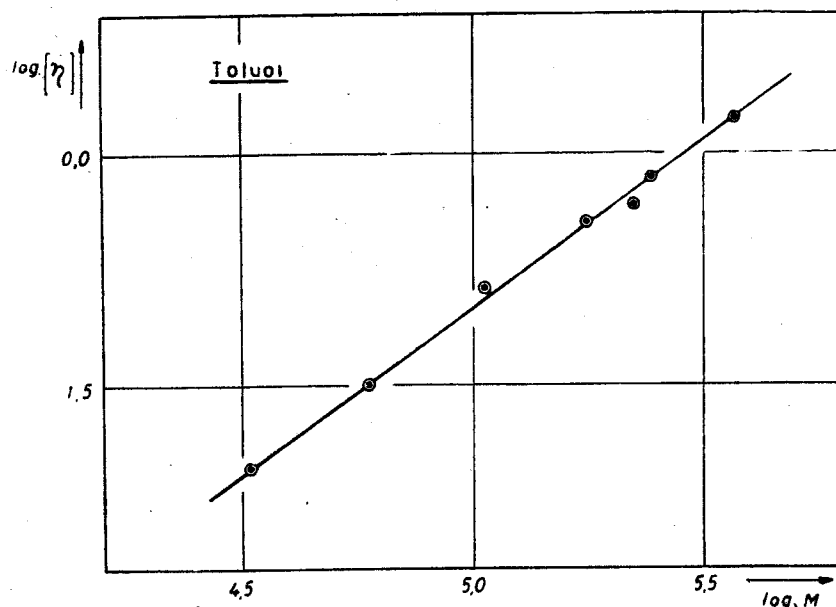
Tabelle 3.
Osmotische Messungen an Fraktionen von isotaktischem Polystyrol
 (Lösungsmittel: Toluol; Temperatur: 30°C; c in g/100 cm³; $\frac{\pi}{c}$ in cm)

A 213		B 322		A 214		A 22		A 23		A 3		A 4	
c	π/c	c	π/c	c	π/c	c	π/c	c	π/c	c	π/c	c	π/c
1,025	177	0,913	203	1,042	226	0,945	246	0,818	334	0,804	519	0,824	880
0,683	134	0,456	149	0,695	186	0,755	224	0,738	320	0,763	522	0,618	852
0,512	119	0,228	126	0,521	167	0,542	201	0,554	301	0,603	498	0,549	859
0,325	99,0			0,347	148	0,377	177	0,409	280	0,402	482	0,412	840
0,256	92,3			0,235	136	0,251	174	0,277	279	0,268	452	0,206	802

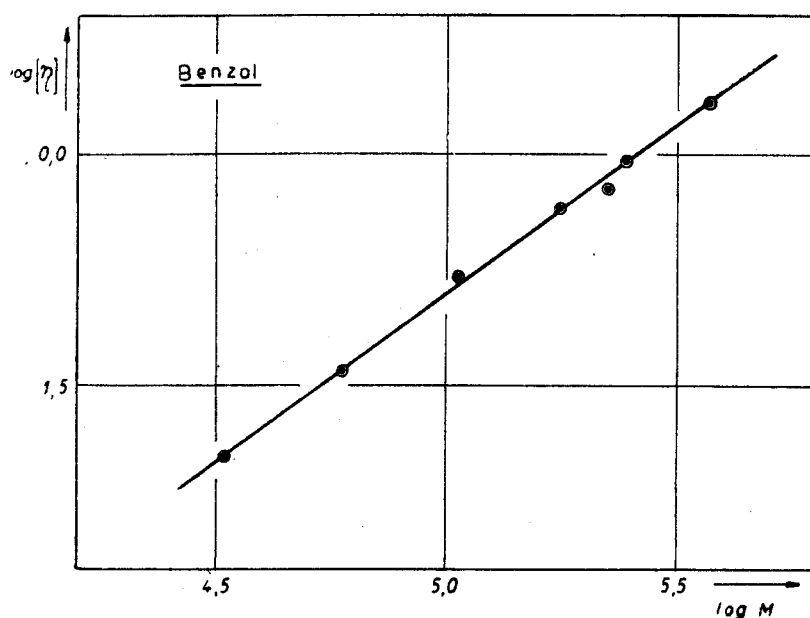
Tabelle 4.
Viskositätszahlen und osmotische Angaben von Fraktionen isotaktischen Polystyrols
 $[\eta]$ in 100 cm³ g⁻¹; $\left(\frac{\pi}{c}\right)_0$ in cm und B in cm⁴ g⁻¹; $\frac{B}{RT}$ in cm³ g⁻² mol. (C.G.S.).

Fraktion	$[\eta]$ Toluol	$[\eta]$ Benzol	$\left(\frac{\pi}{c}\right)_0$ Toluol	Mn osmotisch	B · 10 ⁻⁴ osmotisch Toluol	$\frac{B}{RT} \cdot 10^4$ osmotisch Toluol
A 213	1,195	1,290	69,7	370,000	0,81	3,15
B 322	0,892	0,973	105	245,000	0,90	3,50
A 214	0,780	0,845	114	224,000	0,90	3,50
A 22	0,712	0,766	146	176,000	0,92	3,60
A 23	0,514	0,547	243	106,000	1,00	3,90
A 3	0,318	0,340	431	59,500	1,07	4,20
A 4	0,209	0,222	784	33,000	1,17	4,55

Viskositätszahlen und Molekulargewichte fraktionierter isotaktischer Polystyrole



Figur 3



Figur 4

Man ersieht daraus, daß sich unsere Ergebnisse an Fraktionen von kristallinem Polystyrol in der Gesamtheit der Werte in die von anderen Autoren an Fraktionen von amorphem Polystyrol⁴⁾ erhaltenen Ergebnisse einfügen. Dies beweist, daß eventuelle Unterschiede im Lösungsverhalten von amorphen und kristallinen Polystyrolen nur von untergeordneter Größe sein können. Wir führen daher zur Zeit Vergleichsmessungen an Fraktionen von amorphem Polystyrol durch.

⁴⁾ G. Natta, Makromolekulare Chem. 16 (1955) 232; Chim. e Ind. (Milano) 37 (1955) 888.