

## Physikalisch-chemische Forschung auf dem Kunststoffgebiet\*)

Von Dr. E. JENCKEL,

Kaiser Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem

Eingeg. 7. Juli 1938

Bereits in älteren wissenschaftlichen Veröffentlichungen auf dem Kunststoffgebiet wurde von physikalisch-chemischen Methoden Gebrauch gemacht, weil auf rein chemischem Wege, abgesehen von den präparativen Schwierigkeiten, hier nur schwer Fortschritte zu erzielen waren. Z. B. haben schon *Stobbe* u. *Posnjak*<sup>1)</sup> 1909 die Viscosität und 1915 den Brechungsindex benutzt, um sich Vorstellungen über den Grad der Polymerisation in Polystyrolen zu machen. Weiterhin hat bekanntlich *Staudinger* die Messung der Viscosität von Lösungen zur Ermittlung der Kettenlänge von Hochmolekularen eingeführt; trotz zahlreicher Einwände im einzelnen ist zweifellos durch dieses physikalisch-chemische Verfahren das ganze Gebiet erst erschlossen worden. In den letzten Jahren ist dann diese Art der Molekulargewichtsbestimmung durch Bestimmung des osmotischen Druckes und der Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge ergänzt worden, die ebenso wie die Strömungsdoppelbrechung zu Vorstellungen über die Größe und die Gestalt der Moleküle führen. — Auf die Feststellung der Reaktionskinetik bei der Polymerisation oder Polykondensation von Kunststoffen sei nur hingewiesen.

Die genannten physikalisch-chemischen Verfahren arbeiten meist an sehr verdünnten Lösungen, und ihre Ergebnisse führen daher auch nur zur Kenntnis der Gestalt und anderer Eigenschaften des einzelnen Moleküls. Wenngleich diese Kenntnisse von großem Nutzen sind, so werden die Eigenschaften der Kunststoffe in fester Form, also in der Gebrauchsform, doch außerdem weitgehend durch die Beziehungen und die Kräfte der Moleküle untereinander bestimmt. Es wird daher im folgenden über Forschungen an den festen oder erweichten Kunststoffen und nicht an ihren Lösungen berichtet.

### Der Zustand der Kunststoffe.

Die feste Form der Materie ist in zwei Zuständen bekannt, im kristallisierten und im glasigen Zustand. Kristallisiert liegt eine ganze Anzahl von Hochmolekularen vor, diese scheinen jedoch, mit Ausnahme der Cellulose-abkömmlinge, keine größere technische Bedeutung erlangt zu haben. Die große Zahl der übrigen Kunststoffe, einerseits der polymeren Vinylderivate, andererseits der Polykondensationsprodukte, ist jedenfalls nicht kristallisiert. Von diesen sind die Thermoplaste sicher glasig, während über die härbaren Kunststoffe weiter unten noch zu sprechen sein wird.

Über die besonderen Eigenschaften des glasigen Zustandes sei kurz folgendes in Erinnerung gebracht<sup>2)</sup>: Bei genügend hoher Temperatur erweicht ein Glas, die Be-

\*) Nach einem Vortrag in der Fachgruppe Chemie der Kunststoffe auf der 51. Hauptversammlung des VDCh in Bayreuth am 10. Juni 1938. Gekürzt, soweit es sich um Beobachtungen an Polystyrolen handelt, die in Kürze zusammen mit C. Überreiter in Z. physik. Chem., Abt. B, veröffentlicht werden, während über die Wasserdrückigkeit mit F. Wolmann in der Zeitschrift Kunststoffe berichtet wird.

<sup>1)</sup> H. Stobbe u. Posnjak, Liebigs Ann. Chem. 871, 277 [1909]; H. Stobbe, ebenda 409, 1 [1915].

<sup>2)</sup> E. Jenckel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48, 796 [1937].

weglichkeit der Moleküle gegeneinander ist sehr groß, die Viscosität daher gering. Erhitzt oder kühlst man das erweichte Glas ein wenig ab, so ändert sich das Volumen sehr rasch von  $V_{B_2}$  auf  $V_{B_1}$  bzw. von  $V_{B_1}$  auf  $V_{B_2}$  (Abb. 1). Bei einer tieferen Temperatur, im Einfrierbereich, erfolgt nur noch ein Teil der Volumenänderung augenblicklich nach  $V_A$  bzw.  $V_A'$  hin, daran anschließend ändert sich das Volumen über längere Zeit und erreicht erst allmählich einen konstanten Endwert  $V_{B_1}$  bzw.  $V_{B_2}$ . Die Geschwindigkeit dieser Volumennachwirkung nimmt mit sinkender Temperatur exponentiell ab. Bei noch tieferer Temperatur schließlich beobachtet man nur noch die momentane Volumenänderung, weil die Nachwirkung sehr langsam verläuft und daher nicht beobachtet werden kann. Diese Volumennachwirkung, die an glasigen Selen und Kollophonium genauer untersucht wurde, zeigen auch die Thermoplaste, wie eine an Glyptal aufgenommene Kurve ergibt (Abb. 2).

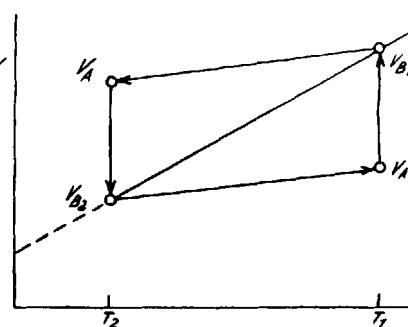


Abb. 1. Schematische Darstellung der Volumenänderung nach einer Temperaturänderung.

Der Versuch wird jedoch i. allg. nicht in dieser zeitraubenden Weise durchgeführt, sondern derart, daß man ein Glas mit konstanter Geschwindigkeit abkühlt. Das Volumen nimmt dann zunächst stark, im Einfrierbereich immer weniger, und bei noch tieferer Temperatur nur noch wenig ab, weil eben der Volumennachwirkung keine Zeit mehr bleibt, sich auszuwirken. Diese Volumentemperaturkurve, die an allen Gläsern, insbes. auch an den Silicatgläsern, stets gefunden wird, beobachtet man auch an allen Polystyrolen<sup>3)</sup>.

Die Polystyrole sind also sämtlich, auch wenn sie aus sehr langkettigen Molekülen bestehen, als Gläser aufzufassen. Man darf diesen Befund wohl für alle Thermoplaste verallgemeinern<sup>4)</sup>, zumal nach *Staudinger* das Styrol die überhaupt längsten Ketten liefert.

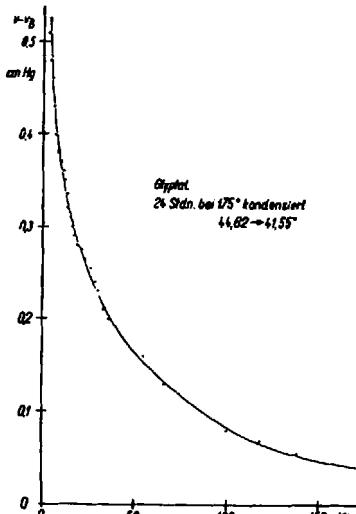


Abb. 2. Volumennachwirkung an einem Glyptal in willkürlicher Einheit.

<sup>3)</sup> E. Jenckel u. C. Überreiter, 1. c.

<sup>4)</sup> G. Tammann u. A. Pape, Z. anorg. allg. Chem. 200, 118 [1931].

Am Beispiel der Polystyrole wurde der Einfluß verschiedener Faktoren auf die Lage des Einfrierbereiches untersucht. Dabei ergab sich:

1. Mit wachsender Kettenlänge verschiebt sich der Einfrierbereich zu höheren Temperaturen. Die Temperaturerhöhung ist bei kurzen Ketten recht groß, bei langen Ketten aber macht eine weitere Verlängerung nicht mehr viel aus.

2. Stellt man ein Polystyrolglas her, das nebeneinander lange und kurze Ketten enthält, so beobachtet man einen Einfrierbereich in der Mitte zwischen den Komponenten, jedoch wesentlich verbreitert. Man gewinnt fast den Eindruck, als ob beide Komponenten wenigstens z. T. für sich einfrieren. An niedermolekularen Gläsern sind entsprechende Beobachtungen bislang nicht gemacht worden, vielmehr wird immer nur eine einzige Einfriertemperatur beobachtet.

3. Durch den Zusatz eines indifferenten flüssigen Stoffes, z. B. Paraffinöl, wird die Einfriertemperatur herabgesetzt. Offenbar friert hierbei nur das Polystyrol, nicht das Paraffinöl ein. Auch hier fehlen die entsprechenden Beobachtungen an den Mischungen der niedermolekularen Gläser. Wie zu erwarten, verbindet sich das Paraffinöl chemisch nicht mit den Polystyrolen. Über den Einfluß von Weichmachern, die sich mit dem Grundglas auch chemisch verbinden, ist zurzeit noch nichts bekannt.

Wenn auch durch diese Untersuchungen am Polystyrol ein erster Überblick gewonnen ist, so ist es doch nötig, die Einfrierbereiche der wichtigsten Thermoplaste und ihre Änderungen durch chemische Zusätze festzustellen.

Die Kenntnis der Einfriertemperaturen ist wichtig, weil nur in ihrer Nähe durch thermische Behandlung, also entweder durch Abschrecken oder durch langes Erhitzen bzw. durch langsame Abkühlung in gewissen Grenzen, willkürliche Änderungen der physikalischen Eigenschaften zu erreichen sind. Diese Möglichkeit beruht darauf, daß den Nachwirkungen entweder keine Zeit oder aber recht viel Zeit gelassen wird, um sich auszuwirken. Alle diejenigen Eigenschaften können beeinflußt werden, die, wie das Volumen, auf der Wechselwirkung der Moleküle miteinander beruhen, aber nicht z. B. die Lichtdurchlässigkeit, die von jedem einzelnen Molekül bewirkt wird<sup>5)</sup>. — Manche Kunststoffe zeigen eine langsame Schwindung beim Lagern, namentlich bei erhöhter Temperatur. Soweit diese nicht durch den weiteren Ablauf chemischer Reaktionen, wie Polymerisation und Polykondensation, veranlaßt ist, wird es die Volumennachwirkung an den rasch gekühlten Stücken sein, die sich bei höherer Temperatur immer mehr bemerkbar macht, wie Untersuchungen, freilich an gehärteten Harzen, gezeigt haben<sup>6)</sup>. Durch längeres Erwärmen bis in die Nähe des Einfrierbereiches sollte man die Schwindung herabsetzen können.

### Die mechanischen Eigenschaften.

Das mechanische Verhalten der Gläser und insbes. der Kunststoffe wird i. allg. durch drei sich überlagernde Eigenschaften bedingt, nämlich durch die Viscosität, die momentane Elastizität und die elastische Nachwirkung. In der Änderung dieser Eigenschaften mit der Temperatur kommt die glasige Natur der Thermoplaste wieder deutlich zum Ausdruck. Die reziproke Viscosität und die Geschwindigkeit der elastischen Nachwirkung, die beide ihrem Wesen nach Geschwindigkeiten darstellen, nehmen mit der Temperatur exponentiell zu. Das Ausmaß der elastischen Verformung hingegen, sowohl der momentanen als auch der gesamten nach Ablauf der Nachwirkung,

ändert sich mit der Temperatur nur verhältnismäßig wenig, weil es sich hier um Gleichgewichte handelt. — Zur Bestimmung dieser drei Eigenschaften nebeneinander genügt es, einen Faden oder ein Stäbchen zu belasten und die Verlängerung mit der Zeit zu verfolgen. Hieraus kann man Viscosität und elastische Nachwirkung mit ziemlicher Genauigkeit, die momentane Verformung angenähert entnehmen<sup>7)</sup>.

### Die Viscosität.

Die Änderung der Viscosität durch verschiedene Faktoren wurde an Polystyrolen untersucht. Dabei sei auf die geringere Viscosität, bei der das Einfrieren der Hochmolekularen erfolgt, hier nur hingewiesen.

1. Mit wachsender Kettenlänge werden die Viscositätstemperaturkurven zu höheren Temperaturen verschoben, und zwar etwa parallel. Der Temperaturkoeffizient der Viscosität ändert sich also nicht nennenswert.

2. Die Mischung von kurz- und langkettigen Polystyrolen ergibt eine Viscositätskurve, die in der Mitte zwischen denen der Komponenten liegt und die an Volumenbestimmungen festgestellte Verbreiterung des Einfrierbereiches nicht erkennen läßt. Man erkennt hieraus, daß zwischen dem Einfrieren, d. h. der Geschwindigkeit, mit der sich die Moleküle in eine neue Anordnung begeben, und der reziproken Viscosität, d. h. der Geschwindigkeit, mit der sich die Moleküle unter dem Einfluß äußerer Kräfte gegeneinander verschieben, zwar enge Zusammenhänge bestehen, daß sie einander jedoch nicht einfach proportional sind.

3. Ein indifferenter Zusatz verschiebt zwar die Viscositätstemperaturkurve zu geringeren Temperaturen, aber wiederum parallel, also mit gleichem Temperaturkoeffizienten. Daher wird der Temperaturbereich, in dem der Kunststoff praktisch gebraucht werden kann und den man in erster Näherung vielleicht durch eine maximale und eine minimale Viscosität kennzeichnen kann, zwar im ganzen verschoben, aber nicht verbreitert.

Schließlich wäre über den Einfluß der Spannung zu sprechen, der unter sonst gleichen Bedingungen die Viscosität abnehmen läßt. Man bezeichnet dieses Verhalten eines Stoffes bekanntlich als Strukturviscosität. Hierüber gibt es zahlreiche Untersuchungen an verdünnten Lösungen hochmolekularer oder kolloidalen Stoffe. Jedoch läßt sich auch an erweichenden Kunststoffen, wie Polystyrol und z. T. gehärteten Harzen, die Strukturviscosität nachweisen<sup>8)</sup>. Vielfach ist ein Zusammenhang zwischen der Strukturviscosität und der Elastizität vermutet worden. In der Tat zeigt auch das glasige Selen mit erheblicher elastischer Verformbarkeit ausgesprochene Strukturviscosität<sup>9)</sup>, während das am kaum elastischen Kolophonium<sup>10)</sup> nicht der Fall sein soll. Der Zusammenhang ist jedoch formelmäßig noch nicht anzugeben.

### Die Elastizität.

Gummiartige Elastizität scheint an das Vorhandensein langer Ketten geknüpft zu sein. Außerdem ist aber wohl eine gewisse Vernetzung, wenn auch nur in weiten Maschen, nötig, um das Fließen zu verhindern. Man beobachtet dementsprechend an härtbaren Phenoplasten in der sog. B-Stufe, die quellbar sind und offenbar eine schwach vernetzte Struktur besitzen, kautschukartige Elastizität. An Poly-

<sup>5)</sup> Vgl. E. Jenckel u. C. Überreiter, I. c. — Der Martensche Apparat und der Vicat-Nadelapparat können die Einzelwerte dieser Eigenschaften natürlich nicht angeben. Aber auch die Theorie des Plastometers berücksichtigt nicht die elastische Nachwirkung; daher sind die Angaben dieses Gerätes mit etwas Vorsicht zu betrachten.

<sup>6)</sup> R. Howink: Physik, Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen. Leipzig 1934, S. 52.

<sup>7)</sup> E. Jenckel, Kolloid-Z., demnächst.

<sup>10)</sup> E. C. Bingham u. A. R. Stephens, Physics 5, 217 [1934].

styrol war bei Molekulargewichten von 100000 und darüber ziemlich unvermittelt kautschukartige Elastizität zu beobachten, wenn auch nur bei erhöhter Temperatur<sup>11)</sup>. Andererseits wird man an Selenglas trotz der kautschukartigen Elastizität<sup>12)</sup> und der Strukturviscosität eine lange Kette zunächst nicht erwarten, da Molekulargewichtsbestimmungen, freilich bei höherer Temperatur, zwei bis zehn Atome im Molekül ergaben<sup>13)</sup> und weitere Hinweise auf eine Polymerisation nicht bekannt sind.

Nach einer Theorie von *W. Kuhn* ist die Elastizität des Kautschuks auf das Bestreben der knäuförmig gedachten Moleküle zurückzuführen, wieder in den Zustand größter Unordnung überzugehen<sup>14)</sup>. Mit steigender Temperatur nimmt diese Tendenz zu und daher auch der Elastizitätsmodul, während die Verformbarkeit abnimmt. An Polystyrolen beobachtet man nun durchaus das Gegenteil, und dasselbe scheint für Selenglas zu gelten. Diese Stoffe folgen also nicht der *Kuhnschen* Theorie. Diese ist allerdings insbes. an die Voraussetzung gebunden, daß beim Dehnen keine Kristallisation stattfindet, die an den genannten Stoffen zwar bislang nicht nachgewiesen wurde, aber doch erfolgt sein könnte.

#### Die elastische Nachwirkung.

Die Geschwindigkeit der elastischen Nachwirkung nimmt sehr stark etwa exponentiell mit der Temperatur zu, also ebenso wie die reziproke Viscosität, wie Versuche an Polystyrol und an Selenglas zeigten. Entlastet man eine verformte Kunststoffprobe, so beobachtet man entsprechend eine momentane Rückfederung, der sich eine Nachwirkung anschließt. Bei hinreichend tiefer Temperatur verläuft die Nachwirkung entweder unendlich langsam oder doch nur zum Teil mit meßbarer Geschwindigkeit. Erst bei höherer Temperatur läuft die Nachwirkung so schnell ab, daß die Verformung praktisch völlig zurückgeht. Hierfür hat *Houwink* die Bezeichnung „Thermorückfederung“ geprägt. Der zeitliche Ablauf der Nachwirkung nach einer Volumenänderung ist ähnlich dem nach einer elastischen Verformung — ja sogar dem bei der Erholung kalt bearbeiteter Kristalle<sup>15)</sup>. Alle diese Vorgänge laufen in homogener fester Phase ab.

#### Die Sprödigkeit.

Bekanntlich ist das Einfrieren der niedermolekularen Gläser unter üblicher Abkühlungsgeschwindigkeit mit einem Sprödewerden verbunden<sup>16)</sup>. Hierzu sei auf die folgende Theorie von *Smekal*<sup>17)</sup> hingewiesen. Beim Einfrieren der Gläser erreichen die Moleküle nicht mehr ihre Gleichgewichtslage. Dem entsprechen Spannungen, welche bei hinreichender Stärke zu inneren Zerreißungen, zu SchrumpfungsrisSEN, führen können. Der Schrumpfungsriß ist die schwache Stelle im Gebäude des Glases, die mechanische Festigkeit des Ganzen wird durch seine geringe Festigkeit bedingt. An Silicatgläsern treten die Schrumpfungsrisse nach *Smekal* schon eben unterhalb der Einfriertemperatur auf. An den meist viel elastischeren Kunststoffen werden Schrumpfungsrisse, die eine geringere Festigkeit und damit Sprödigkeit hervorrufen, erst mehr oder weniger weit unterhalb der Einfriertemperatur entstehen, weil die inneren Spannungen sehr viel größer sein müssen, um trotz der

<sup>11)</sup> Für diese bei verhältnismäßig tiefer Temperatur entstandenen Polystyrole geben denn auch *Staudinger* u. *Schulz* (Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2320 [1935]) eine andere Struktur an, freilich gerade ohne Verzweigung.

<sup>12)</sup> *K. H. Meyer* u. *I. F. Sievers*, Naturwiss. 25, 171 [1937].

<sup>13)</sup> *Abegg*, Handb. d. anorgan. Chem., Leipzig 1927.

<sup>14)</sup> Vgl. *W. Kuhn*, Kolloid-Z. 76, 258 [1936]; diese Ztschr. 49, 858 [1936].

<sup>15)</sup> *E. Jenckel* u. *F. Nagel*, noch unveröffentlicht.

<sup>16)</sup> *G. Tammann*: Der Glaszustand. Leipzig 1933.

<sup>17)</sup> *A. Smekal*, Ergebn. exakt. Naturwiss. 15, 175 [1936].

elastischen Verformung zu Zerreißungen zu führen. Z. B. ist ein bei 100° kautschukelastisches Polystyrol bei Zimmertemperatur so wenig spröde oder vielmehr so zäh, daß es sich in gewissem Umfange walzen läßt.

#### Der Einfluß der Füllmittel.

Auch durch Zusatz fester pulverförmiger Stoffe, Füllmittel, lassen sich die Eigenschaften der Kunststoffe stark beeinflussen, wie ja die weitgehende technische Anwendung zeigt. Aus den Erfahrungen an Silicatgläsern weiß man, daß dadurch die Viscosität heraufgesetzt wird, offenbar, weil die festen Körnchen oder Kristallchen das Gleiten der Schichten gegeneinander erschweren. Dagegen wird die Einfriertemperatur, bestimmt als Knick auf der Volumenkurve, nicht verändert<sup>18)</sup>. Recht wenig weiß man bei den Kunststoffen über sog. aktive Füllstoffe, die, wie etwa der Ruß beim Kautschuk, die mechanischen Eigenschaften sehr stark verändern. Offenbar müssen besondere Kräfte zwischen dem aktiven Füllstoff und dem Grundmaterial bestehen, die auch auf das Einfrieren von Einfluß sein sollten. Vielleicht kann man diese durch Bestimmung der bei der Mischung frei werdenden Wärmetönung erfassen, wie es am Kautschuk versucht ist. Man weiß jedoch auf diesem Gebiet wenig Sichereres; z. B. läßt sich nicht angeben, warum gerade das Kolophonium besonders gut auf der Papierfaser haftet und daher zur Verleimung geeignet ist, während das bei anderen Harzen oder Kunstarzen nicht der Fall ist.

#### Die Struktur der Kunststoffe.

Die intermolekularen Kräfte, deren Auswirkungen in den oben erwähnten physikalischen Eigenschaften erkannt werden können, finden ihren letzten Ausdruck in der inneren Struktur. Die Struktur eines Kristalles gibt die räumliche Anordnung der Atome im Gitter an, die röntgenographisch ermittelt werden kann. Die Struktur eines Glases (oder eines Thermoplasten) kann man in dieser Beobachtungsweise nur durch die Wahrscheinlichkeit festlegen, in einem bestimmten Abstand von einem Atom ein anderes Atom anzutreffen. Experimentelle Fortschritte auf dem Kunststoffgebiet sind, wie mir scheint, auf diesem Wege in absehbarer Zeit nicht zu erwarten. Aber auch für die gedankliche Vorstellung der Struktur eines Kunststoffes ist es zweckmäßig, vor allem auf die Kräfte zu sehen, die zwischen den Molekülen herrschen, und erst in zweiter Linie auf die räumliche Anordnung, die durch jene Kräfte bedingt ist. Zur Veranschaulichung der Struktur wird man dann die gewohnten chemischen Strukturformeln anwenden, wenngleich diese nur die Hauptvalenzen und nicht die übrigen zwischen den Atomen wirkenden Kräfte wiedergeben. Man kann zwei Grenzfälle unterscheiden: 1. Die fadenförmigen oder kugeligen Moleküle üben nur geringe Kräfte aufeinander aus; 2. die Moleküle sind untereinander durch Hauptvalenzketten verbunden, üben also sehr starke Kräfte aufeinander aus. Wir sprechen von einer Netzstruktur und können das ganze Material als ein einziges riesenhaftes Makromolekül auffassen. Dazwischen liegen jedoch alle die Stoffe, in denen die intermolekularen Kräfte nicht in Hauptvalenzen, sondern in irgendwelchen anderen Kräften bestehen, die man etwa mit dem Sammelnamen der *van der Waalschen* Kräfte bezeichnen könnte. Die Auswirkung dieser Kräfte auf die physikalischen Eigenschaften dürfte kaum weniger wichtig sein als die der Hauptvalenzbindungen.

Die Angabe der Struktur für einen gegebenen Thermoplasten stützt sich zurzeit eigentlich nur auf Versuche über die Löslichkeit. Unvernetzte Moleküle lösen sich leicht,

<sup>18)</sup> *E. Jenckel* u. *A. Schwittmann*, Glastechn. Ber. 16, 163 [1938] (an  $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ -Gläsern).

schwach vernetzte quellen, stark vernetzte lösen sich überhaupt nicht. Wahrscheinlich wird das Einfrieren in der gleichen Reihenfolge zu höheren Temperaturen verschoben. Der Einfluß der Vernetzung auf die mechanischen Eigenschaften ist bekannt: Die Viscosität steigt an, desgleichen ihre Abhängigkeit von der Spannung (Strukturviscosität)<sup>19)</sup>, die Festigkeit nimmt zu. Dennoch sind wir nicht in der Lage, aus diesen Beobachtungen die Struktur im einzelnen anzugeben. Die Stärke der intermolekularen Kräfte läßt sich vielleicht eher aus der Temperaturabhängigkeit, z. B. der Viscosität, und der Geschwindigkeit der Volumen- nachwirkung oder der elastischen Nachwirkung ermitteln. Diese Geschwindigkeiten lassen sich durch eine Aktivierungs-

<sup>19)</sup> R. Houwink, *l. c.* S. 52.

wärme ausdrücken, die die wirkende Kraft angibt. Jedoch können verschiedene Kräfte nebeneinander wirksam sein oder bei der Messung verschiedener Eigenschaften in verschiedenem Maße zum Ausdruck kommen; wir wissen hierüber gar nichts. Daher müssen zunächst all diese Beeinflussungen an übersichtlichen Modellen im einzelnen gründlich untersucht werden, um einerseits mit größerer Sicherheit auf die Struktur unbekannter Kunststoffe schließen zu können und andererseits theoretischen Vorstellungen eine sichere experimentelle Grundlage zu geben. Eine möglichst gute Kenntnis der Beziehungen zwischen der Struktur und den physikalischen Eigenschaften wird zu der Beherrschung der Kunststoffe und damit zu ihrer Anwendung wesentlich beitragen. [A. 67.]

## Untersuchungen an wässrigen Lösungen hochmolekularer Säuren und ihrer Salze\*)

Von Dozent Dr. W. KERN

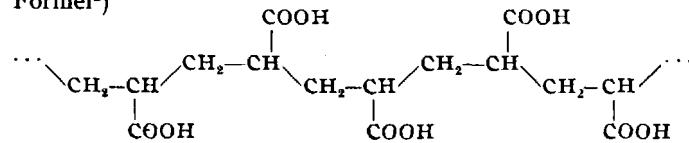
Chem. Laboratorium der Universität Freiburg i. Brg.

Eing. 22. Juni 1938

### I. Einleitung.

Niedermolekulare, niederbasische organische Säuren sind in großer Zahl bekannt und auch eingehend untersucht. Auch an hochmolekularen, hochbasischen organischen Säuren und ihren Salzen, wie z. B. Nucleinsäuren, Polysaccharidsäuren, sauren Proteinen, sind zahlreiche und umfangreiche Untersuchungen ausgeführt worden<sup>1)</sup>. Während aber die niedermolekularen, niederbasischen Säuren einen einfachen und bekannten Bau besitzen, ist dies bei den genannten hochbasischen Säuren nicht der Fall. Schon die Reindarstellung dieser Naturstoffe, insbes. in nativer Form, ist schwierig, ihr molekularer Aufbau aber außerordentlich kompliziert und nur teilweise bekannt. Ja, man kann sich fragen, ob es mit den heutigen Methoden überhaupt gelingen wird, die Konstitution dieser Stoffe ebenso sicher zu bestimmen wie diejenige der einfachen, niedermolekularen organischen Verbindungen.

Aus diesen Gründen haben schon vor längerer Zeit H. Staudinger u. Mitarb. im Rahmen der Untersuchungen über hochpolymere Verbindungen<sup>2)</sup> Modelluntersuchungen an synthetischen, hochmolekularen, polybasischen Säuren<sup>3)</sup> durchgeführt. Als eine solche Modellsubstanz diente die Polyacrylsäure, die entweder durch Polymerisation von monomerer Acrylsäure unter den verschiedensten Bedingungen erhalten wird oder aber durch Verseifung der Polyacrylsäureester. Die polymere Acrylsäure entsteht wie das Polystyrol und andere polymere Vinylverbindungen durch eine Kettenreaktion<sup>4)</sup>. Die Struktur der entstehenden Molekülkette wird durch die Formel<sup>5)</sup>



\*) Vorgetragen in der Fachgruppe Chemie der Kunststoffe auf der 51. Hauptversammlung des VDCh in Bayreuth am 10. Juni 1938.

<sup>1)</sup> Pauli u. Valkó: Elektrochemie der Kolloide, Springer, Wien, 1929; ferner: Kolloidchemie der Eiweißkörper, Steinkopff, Leipzig, 1933; Loeb: Die Eiweißkörper, Berlin 1924; Thomas: Colloidal Chemistry, 1934, u. a.

<sup>2)</sup> H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Springer, Berlin 1932, im folgenden als „Buch“ zitiert; ferner die „Mittelungen über hochpolymere Verbindungen“.

<sup>3)</sup> Staudinger u. Urech, *Helv. chim. Acta* **12**, 1107 [1929]; H. Staudinger u. Kohlschütter, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **64**, 2091 [1931]; H. Staudinger u. E. Trommsdorff, *Buch*, S. 333; *Liebigs Ann. Chem.* **502**, 201 [1933].

<sup>4)</sup> Vgl. die zusammenfassende Darstellung von G. V. Schulz u. E. Husemann, diese *Ztschr.* **50**, 767 [1937].

<sup>5)</sup> H. Staudinger u. Urech, *Helv. chim. Acta* **12**, 1111 [1929].

wiedergegeben. Die Polyacrylsäuremoleküle sind sehr wahrscheinlich wie die Makromoleküle des Polystyrols<sup>6)</sup> verzweigt. Doch spielen diese Verzweigungen und auch die Endgruppen entsprechend ihrem geringen Anteil für die Eigenschaften der Polyacrylsäuren als polymere Säuren keine Rolle. Hierfür ist ausschließlich die angegebene Struktur der Molekülkette maßgebend.

Durch geeignete Variation der Polymerisationsbedingungen und auch durch Fraktionierung kann eine polymerhomologe Reihe von Polyacrylsäuren<sup>7)</sup> hergestellt werden, deren verschiedene Glieder sich nur im Durchschnittspolymerisationsgrad, nicht aber im Bauprinzip, unterscheiden. Dieser Durchschnittspolymerisationsgrad P kann aus Viscositätsmessungen auf Grund der Untersuchungen von Staudinger u. Trommsdorff<sup>8)</sup> über die Überführung von polymerhomologen Polyacrylsäureestern in polymeranaloge Polyacrylsäuren bestimmt werden. Die dargestellten Polyacrylsäuren besitzen einen Polymerisationsgrad P von 50–2000. In den polymeren Acrylsäuren stehen also bis zu 2000-basische Säuren zur Verfügung. Es war zu erwarten, daß solche Säuren Eigenschaften zeigen werden, die man an niedermolekularen, niederbasischen Säuren nicht findet.

Die hochmolekularen, polybasischen Säuren und ihre Salze gehören nach Staudinger<sup>9)</sup> zu den heteropolaren Molekülkolloiden. Man muß von solchen Kolloiden Eigenschaften erwarten, die einerseits durch ihre elektrolytische, andererseits durch ihre makromolekulare Natur bedingt sind. Dies hat sich besonders deutlich für die Viscosität der Lösungen der Polyacrylsäuren und ihrer Salze zeigen lassen. Diese Lösungen haben eine auffallend hohe Viscosität, die von Staudinger u. Mitarb. eingehend untersucht wurde<sup>10)</sup>.

Vor kurzem konnte nun gezeigt werden<sup>11)</sup>, daß die spezifische Viscosität wässriger Lösungen der reinen Polyacrylsäuren sich aus zwei Faktoren zusammensetzt, einem „ionalen Faktor“ und einem „makromolekularen Faktor“. Der ionale Faktor wird durch die H<sup>+</sup>-Konzentration, der makromolekulare Faktor durch die Größe der Makromoleküle bestimmt.

<sup>6)</sup> H. Staudinger u. G. V. Schulz, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **68**, 2334 [1935].

<sup>7)</sup> H. Staudinger u. E. Trommsdorff, *Buch*, S. 333.

<sup>8)</sup> H. Staudinger u. E. Trommsdorff, *Liebigs Ann. Chem.* **502**, 201 [1933].

<sup>9)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1682 [1935].

<sup>10)</sup> Vgl. Anm. 3.

<sup>11)</sup> W. Kern, *Z. physik. Chem. Abt. A* **181**, 283 [1938]; diese *Ztschr.* **51**, 193 [1938].