

Über den Nachweis des polymereinheitlichen Aufbaues linearer Polyester

13. Mitteilung über Polyester*)

404. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen**)

Von Doz. Dr. HANS BATZER, Stuttgart***)

Aus dem Staatlichen Forschungsinstitut für makromolekulare Chemie, Freiburg i. Br.

Die Merkmale der Konstitutionsaufklärung makropolymerer Verbindungen werden erörtert und an linearen Polyestern demonstriert. Nach Beschreibung der Herstellung polymerhomologer Reihen linearer Polyester wird eine Möglichkeit der Konstitutionsaufklärung der Polyester durch Molekulargewichtsbestimmungen nach chemischen und physikalischen Methoden, polymeranaloge Umsetzungen und viscosimetrische Untersuchungen gezeigt. Es handelt sich demnach bei den untersuchten Polyestern um lineare, polymereinheitliche Makropolymeren definierter Konstitution, die für Untersuchungen über allgemeine Gesetzmäßigkeiten geeignet sind.

1) Merkmale einer Konstitutionsaufklärung makropolymerer Verbindungen

Besonders von Staudinger und Mitarbeitern wurde nachgewiesen, daß viele wichtige Naturstoffe makromolekulare Substanzen sind¹⁾. Es wurden Methoden entwickelt, die den makromolekularen Aufbau einer Substanz zu beweisen gestatteten. Diese Beweisführung liegt nach Staudinger in folgenden Punkten²⁾:

- a) Herstellung und Untersuchung von polymer-homologen Reihen;
- b) Untersuchung der Beständigkeit der Kolloidteilchen bei verschiedenen Temperaturen mittels Viscositätsmessungen;
- c) Die Übereinstimmung von Teilchengewichten, die nach chemischen und physikalischen Methoden erhalten sind;
- d) Ermittlung des Teilchengewichts in verschiedenen Lösungsmitteln³⁾;
- e) durch polymeranaloge Umsetzungen.

Besonders die Untersuchung nach e) ist eine Methode der klassischen organischen Chemie, die durch physikalisch-chemische Messungen ergänzt werden muß. Wenn eine Verbindung gemäß obigem Schema untersucht ist, kann prinzipiell darüber entschieden werden, ob sie makromolekular gebaut ist.

Mit der Feststellung des makromolekularen Aufbaues ist jedoch über die chemische Konstitution im einzelnen nichts gesagt, wenn auch allgemeine Aussagen möglich sind, ob die Verbindung linear oder sphäromakromolekular ist. Eine Konstitutionsaufklärung, wie sie in der niedermolekularen organischen Chemie möglich ist, scheitert daran, daß keine Verbindungen ein und desselben Molekulargewichtes in präparativen Mengen bisher herstellbar bzw. isolierbar sind⁴⁾. Makromolekulare Substanzen liegen meist als polymolekulare Gemische vor. Das Ziel der Konstitutionsaufklärung muß sich darauf beschränken, den gleichartigen Aufbau, d. h. das Vorliegen polymereinheitlicher Verbindungen⁵⁾ zu beweisen. Diese Aufgabe hat besondere Bedeutung, da die physikalischen und chemischen Eigenschaften makromolekularer Substanzen von ihrer chemischen Konstitution abhängen, wobei kleinste Unterschiede starke Veränderungen bedingen können.

Eine Strukturaufklärung makromolekularer Verbindungen zeigt demnach folgende Merkmale:

- 1.) Aufklärung der Struktur der Grundbausteine, der Grundmoleküle; diese ist meist einfach und nach den üblichen Methoden möglich, bzw. durch die Synthese gegeben. (Eine Elementaranalyse des Makropolymeren sollte immer vorgenommen werden, schon um größere Veränderungen bei der Synthese bzw. der Isolierung feststellen zu können).

*) 12. Mitteilung: H. Batzer unter Mitarbeit von G. Weissenberger, M. Lung u. H. Lang, Über die Konzentrationsabhängigkeit der Viscositätszahl linearer und verzweigter Makropolymerer, *Makromolekulare Chem.* 12, 145 [1954].

**) 403. Mitteilung vgl. *Chemiker-Ztg.* 78, 209 [1954].

***) Auszugsweise vorgetragen anlässlich des erweiterten makromolekularen Kolloquiums Freiburg i. Br. vom 8.–10. III. 1954.

1) H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen Cellulose und Kautschuk, Berlin 1932.

2) H. Staudinger: Organische Kolloidchemie, 3. Aufl. Braunschweig 1950, S. 95.

3) A. Dobry, J. chi. Phys. 32, 50 [1935]; *Kolloid-Z.* 81, 190 [1937].

4) Eine Ausnahme bildet vielleicht das Insulin, vgl. F. Sanger, *Adv. Protein Chem.* [New York] 7, 50 [1952].

5) H. Staudinger, *Makromolekulare Chem.* 1, 7 [1947]; 9, 229 [1953].

- 2.) Untersuchung des Aufbauprinzips; neben der makromolekularen Natur wird der allgemeine Aufbau festgelegt, d. h. es wird untersucht, ob die Verbindung linear, verzweigt oder vernetzt ist bzw. ob lineare oder sphäromakromolekulare Stoffe vorliegen. (Die Beweisführung nach Staudinger vgl. oben ist hier eingeschlossen).
- 3.) Die spezielle Konstitutionsaufklärung betrifft (bei Berücksichtigung der Polymolekularität):
 - a) Die Festlegung einer Abweichung vom polymereinheitlichen zum polymer-isomeren Aufbau z. B. die Untersuchung, ob sich die Konstitution des Makropolymeren derart unterscheidet, daß die Grundmoleküle verschiedenartig (etwa in 1,2-, 1,3- oder 1,4-Stellung der Substituenten) in den Makromolekülen angeordnet sind⁶⁾.
 - b) das Vorhandensein von Fremdgruppen innerhalb oder an den Enden der Makromolekel,
 - c) die Festlegung vereinzelter Abweichungen vom polymereinheitlichen Aufbauprinzip z. B. einzelner unregelmäßiger Verzweigungen.
- 4.) Während 1.)–3.) die chemische Struktur betreffen, ist bei makromolekularen Verbindungen auch die physikalische Gestalt^{5a)} von Bedeutung; sie umfaßt ein Maß der Faltung bzw. Knäuelung der Makromoleküle in Lösung, im festen Zustand, die Kristallinität usw.

Polymerate sind in ihrer Struktur keineswegs definiert⁶⁾, vielmehr häufig als unregelmäßig verzweigt anzusehen⁷⁾. Ein Polymerat ist weiterhin kaum als polymereinheitlich zu bezeichnen, da die Polymerisation auch in verschiedenen Stellungen der Substituenten eintreten kann⁸⁾. Auch die Cellulose besitzt keine gleichartig aufgebauten Glucose-Kette, vielmehr finden sich in regelmäßigen Abständen Fremdgruppen⁹⁾.

Um allgemeine Beziehungen und Gesetzmäßigkeiten makromolekularer Stoffe untersuchen zu können, müssen definierte Verbindungen als Modellsubstanzen gesucht bzw. synthetisiert und deren Konstitution aufgeklärt

*) G. V. Schulz, *Z. Elektrochem.* 54, 13 [1950], unterscheidet zwischen der „chemischen Gestalt“, also der Konstitution der Makromoleküle und der „physikalischen Gestalt“, die auch bei gleicher Konstitution wechseln kann.

**) Vgl. z. B. H. Staudinger, *Chemiker Ztg.* 77, 3 [1953].

***) J. C. Bevington, G. M. Guzman u. H. W. Melville, *Nature* [London] 170, 1026 [1952]; H. W. Thompson u. P. Torkington, *Trans. Faraday Soc.* 41, 246 [1945]; O. L. Wheeler, E. Lavin u. R. N. Crozier, *J. Polymer. Sci.* 9, 157 [1952].

*) H. Staudinger, K. Frey u. W. Starck, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 60, 1782 [1927]; G. V. Schulz, *Makromolekulare Chem.* 3, 160 [1949].

**) G. V. Schulz u. E. Husemann, *Z. physik. Chemie B* 52, 23 [1942]; *Z. Naturforsch.* 1, 268 [1946]; E. Husemann u. A. Carnap, *Naturwiss.* 32, 79 [1944]; E. Husemann, *Makromolekulare Chem.* 7, 140 [1947].

werden. Die Polyoxy-methylene¹⁰⁾ sind als erste Modellsubstanz dieser Art anzusprechen. Es wurden hier jedoch lösliche Produkte nur bis zu einem Polymerisationsgrad von 100–150 erhalten. Da die Polymerisation ausscheidet, boten sich zur Darstellung von makropolymeren Modellsubstanzen die Polyaddition¹¹⁾ oder Polykondensation an. Als günstigste Stoffe wurden die Polyester gewählt, da sie leicht löslich, gut fraktionierbar, in den Endgruppen erfaßbar und durch Veränderung der Ausgangsprodukte in ihrer speziellen Struktur vielfältig variierbar sind.

2) Synthese von Polyestern

Polyester wurden besonders von W. H. Carothers und Mitarbeitern hergestellt¹²⁾. Die Polykondensationsreaktion, die die Vergrößerung der Molekel durch Austritt eines Reaktionsproduktes (hier meist Wasser) bedingt, gehorcht dem Massenwirkungsgesetz¹³⁾, so daß das Molekulargewicht von der Konzentration dieses Reaktionsproduktes innerhalb der Reaktionsmasse abhängig ist. Es gilt demnach:

$$\frac{p \cdot n_w}{(1-p)^2} = K \quad (1)$$

Dabei bedeuten p die Mole Ester-Gruppen, (1-p) die Mole freie Hydroxyl- bzw. Carboxyl-Gruppen und nw die Mole Wasser, die als H und OH noch in dem Reaktionsgemisch vorhanden sind¹⁴⁾.

Um möglichst hohe Molekulargewichte der Polyester also einen möglichst geringen Wert für nw zu erhalten, wurden hohe Temperaturen (bis zu 250 °C), lange Reaktionszeiten und starkes Vakuum angewandt. Dabei wurden die Polyester jedoch „geschädigt“, d. h. ihr Aufbau wurde in unkontrollierbarer Art verändert¹⁵⁾. Um Polyester als Modellsubstanzen gebrauchen zu können, mußten also zunächst Methoden ausgearbeitet werden, die unterschiedenen Bedingungen¹⁶⁾ Produkte mit hohem Molekulargewicht ergaben. Dabei zeigte sich, daß die Reinheit der Ausgangssubstanzen von großer Bedeutung war¹⁷⁾. Tabelle I zeigt Polyester die unter den gleichen Kondensationsbedingungen hergestellt wurden. Zη gibt ein Maß des Polykondensationsgrades der erhaltenen Polyester.

Ausgangssubstanzen	Fp °C	erreichtes Zη · 10³
1,10-Dekandiol + Sebacinsäure	70,0 133,0	2,65
1,10-Dekandiol + Sebacinsäure	71,5 133,0	8,90
1,6-Hexandiol + Sebacinsäure	44 132,0	4,52
1,6-Hexandiol + Sebacinsäure	44 133,5	6,55
11-Oxy-undekansäure	66–66,5	5,46
11-Oxy-undekansäure	67–67,5	27,65

Tabelle 1

Einfluß von Verunreinigungen der Ausgangsprodukte (charakterisiert durch den Schmelzpunkt) auf den erreichbaren Polykondensationsgrad der Polyester (durch Zη charakterisiert)

Durch Verwendung von p-Toluolsulfonsäure als Veresterungskatalysator konnte die Kondensationstemperatur auf ca. 100 °C gesenkt¹⁸⁾, und Polyester erhalten werden,

¹⁰⁾ H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. chim. Acta 8, 41 [1925]; H. Staudinger, H. Jöhner u. R. Signer, G. Mie u. J. Hengstenberg, Z. physik. Chem. 126, 425 [1927].

¹¹⁾ O. Bayer, diese Ztschr. 59, 257 [1947].

¹²⁾ W. H. Carothers, Collected Papers, New York 1940.

¹³⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. A 182, 127 [1938]; in Houwink: Chemie u. Technologie der Kunststoffe II. Auft., S. 97.

¹⁴⁾ Über die Beziehungen vgl. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc. 58, 187 [1936].

¹⁵⁾ H. Staudinger u. B. Schmidt, J. prakt. Chem. 155, 153 [1940]; O. Nuss, ebenda 157, 284 [1941]; Fr. Berndt, Makromolekulare Chem. 1, 36 [1947].

¹⁶⁾ Über den Einfluß der Temperatur (thermischer Abbau der Polyester) vgl. H. Batzer, Makromolekulare Chem. 5, 61 [1950], besonders Abb. 16.

¹⁷⁾ H. Batzer, Makromolekulare Chem. 5, 5 [1950], Tab. 30.

¹⁸⁾ H. Batzer, ebenda 5, 5 [1950].

die in der höchsten Fraktion Molekulargewichte von ca. 10⁶ erreichten^{19), 20)}. Eine weitere Verbesserung brachte die Kondensation in Flüssigkeiten²⁰⁾, die bei vielen Ausgangsprodukten in bedeutend kürzerer Zeit (ca. 10 h). Polymere mit hohem Molekulargewicht ergibt; die im Lösungsmittel entstehenden Polyester sind durch eine Solvathülle geschützt.

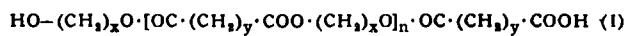
Die benötigten polymerhomologen Reihen wurden durch Fraktionierung der Polyester nach G. V. Schulz²¹⁾ erhalten. Dabei wurde auch die molekulare Verteilung der auf verschiedenen Wegen hergestellten Polyester ermittelt. Auf Grund der reaktionskinetischen Betrachtungen über den Polykondensationsvorgang von G. V. Schulz¹⁸⁾ ergibt sie sich nach bei höheren Molekulargewichten zulässigen Vereinfachungen zu:

$$m_P = \frac{P}{\bar{P}^2} \left(1 - \frac{1}{P} \right)^P \quad (2)$$

Die Gramm mp vom Polykondensationsgrad P sind demnach nur abhängig vom mittleren Polykondensationsgrad \bar{P} , der vom Grad der Entwässerung, dem Verhältnis K/nw, abhängt. Bei den untersuchten Polyestern konnte die Beziehung (2) wiederholt bestätigt werden, häufig – und zwar besonders bei den Polyestern, die durch Kondensation in Lösung hergestellt wurden – zeigte die molekulare Verteilung eine größere Einheitlichkeit und entsprach formal der Verteilung von Polymerisaten mit einem Koppelungsgrad²²⁾.

3) Strukturaufklärung der Polyester durch Molekulargewichtsbestimmung nach verschiedenen Methoden

Den prinzipiellen Aufbau linearer Polyester zeigt I. Dabei können nicht nur x und y variiert werden, sondern es können auch ungesättigte oder cyclische, substituierte oder substituierbare Gruppierungen eingeführt werden.



Die charakteristischen Endgruppen definieren den Aufbau gemäß Formel I. Eine quantitative Endgruppen-Bestimmung ergibt eine Möglichkeit zur Molekulargewichtsbestimmung.

Produkt*	\bar{M} (Zη)	Molekulargewicht aus Endgruppen			M _{osm}
		$\bar{M}_{\text{titr.}}$	$\bar{M}_{\text{Methoxyl}}$	\bar{M}_{Acetyl}	
20 SH 1	12500	10000	11300	14000	—
I BH 1	13600	13500	11600	13500	—
I BH 2	20000	17500	15900	19000	15800
34 AD 2	20500	20000	23000	19500	—
I BH 3	23400	—	20700	22000	24400
20 BH 5	39000	38000	36500	44000	42000
32 BH 6	42000	—	41000	—	43000
34 AD 6	46500	—	50000	44000	47000
23 SH 1	51000	58000	48000	43000	43500
32 BH 7	59000	—	58600	44000	60000
24 SH 6	63000	—	71000	59500	63000
20 SH 7	63500	56000	84000	66000	68000
20 SH 9	94000	75000	112000	66000	95000
24 SH 8	96000	—	104000	84000	97000
III BH 7	114900	—	124000	—	111000

* Die Zahlen nach den Buchstaben bedeuten die Fraktion, die Buchstaben ergeben die Grundmoleküle:

B = Bernsteinsäure H = Hexandiol
A = Adipinsäure D = Dekandiol
S = Sebacinsäure

Tabelle 2

Nachweis des linearen Aufbaues von Polyestern durch Molekulargewichtsbestimmung nach verschiedenen Methoden

¹⁹⁾ Fr. Lombard, ebenda 8, 187 [1952].

²⁰⁾ H. Batzer, H. Holtschmidt, Fr. Wiloth u. B. Mohr, ebenda 7, 82 [1951].

²¹⁾ Zusammenfassung über Fraktionierung von G. V. Schulz in H. A. Stuart: Physik der Hochpolymeren, Springer 1953, Bd. II, S. 726ff.

²²⁾ H. Batzer u. Fr. Wiloth, Makromolekulare Chem. 8, 41 [1952] S. 44.

gewichtsbestimmung²³). Eine Übereinstimmung des so ermittelten Molekulargewichtes mit denjenigen, die nach einer direkten physikalischen Methode ermittelt wurden, beweist die lineare unverzweigte Struktur einer Molekel²⁴). Molekulargewichte einiger Polyester-Fraktionen, die nach verschiedenen Methoden ermittelt wurden, gibt Tabelle 2 wieder.

Endgruppen-Bestimmung

Die Molekulargewichte aus den Endgruppen wurden bestimmt:

- 1.) Durch Titration der COOH-Gruppen unter Verwendung eines Mischindikators und photoelektrischer Indikation²⁵).
- 2.) Die Polyester gemäß Formel I wurden durch Methylierung²⁶) und Acetylierung²⁷) polymeranalog übergeführt in:

$$\text{CH}_3\text{COO}-(\text{CH}_2)_x\text{O}\cdot[\text{OC}\cdot(\text{CH}_2)_y\cdot\text{COO}\cdot(\text{CH}_2)_x\text{O}]_n\cdot\text{OC}\cdot(\text{CH}_2)_y\cdot\text{COOCH}_3 \quad (\text{II})$$

Bei diesen Präparaten kann durch Methoxyl- bzw. Acetyl-Bestimmung der Prozentsatz der jeweiligen Endgruppe und damit das Molekulargewicht bestimmt werden. Mit steigendem Molekulargewicht wird der prozentuale Anteil der Endgruppe an der Molekel immer geringer; über diese Prozentsätze und die Nachweisreagenzmengen gibt Tabelle 3a eine rechnerische Übersicht²⁸). Durch Endgruppenbestimmung nach den skizzierten Methoden ist das Molekulargewicht demnach nur bis zu ca. 25000 mit relativer Genauigkeit erfassbar.

M	Verbrauch cm ³ n/100 NaOH	%	Verbrauch cm ³ n/50 Na ₂ S ₂ O ₈	%	Nach Substitution mit BrC ₆ H ₄ COCl		Nach Substitution mit NO ₂ C ₆ H ₄ NCO mg AgBr	% N
					% Br	mg AgBr		
1000	5,0	3,1	15,0	4,3	6,8	8,0	4,4	
3000	1,66	1,03	5,00	1,43	2,5	3,0	1,7	
5000	1,0	0,62	3,00	0,86	1,5	1,6	1,1	
10000	0,5	0,31	1,50	0,43	0,8	0,94	0,5	
25000	0,20	0,124	0,60	0,172	0,32	0,38	0,22	
50000	0,1	0,062	0,30	0,086	0,16	0,19	0,11	
100000	0,05	0,031	0,15	0,043	0,08	0,09	0,056	
250000	0,02	0,0124	0,06	0,0172	0,03	0,035	0,022	

Tabelle 3a

Übersicht über den Prozentgehalt der substituierten Endgruppe und die benötigten Reagenzmengen bei der Endgruppenbestimmung der Polyester in Abhängigkeit vom Molekulargewicht (50 mg Einwaage)

Die Genauigkeit der Endgruppenbestimmung wird zusätzlich durch beträchtliche Blindwerte, die z. T. in der Methode der einzelnen Bestimmungen liegen, ungenau; so wirkt sich die relativ geringe Wasserdampfflüchtigkeit der Dicarbonsäuren²⁹) (vgl. Tabelle 3b) bei der Acetyl-Bestimmung aus. Die gleichen höchstgereinigten Dicarbonsäuren

²³) Nur bei Verwendung von Oxycarbonsäuren als Grundmolekeln ist die Zahl der OH-Gruppen in der Polyester-Molekel gleich der Zahl der COOH-Gruppen. (In der Formel (I) wird die Esterbindung innerhalb der großen Klammer in diesem Fall durch eine C-C-Bindung ersetzt.) Bei Verwendung äquimolekularer Ausgangsmengen von Diolen und Dicarbonsäuren zur Kondensation (der notwendigen Voraussetzung für das Erreichen hoher Polykondensationsgrade) ist nur statistisch eine gleiche Anzahl von Hydroxyl- und Carboxyl-Gruppen zu erwarten. Das äquimolekulare Verhältnis kann jedoch leicht z. B. durch verschiedene Flüchtigkeit der Komponenten bedingt verändert werden. Sind die Molekulargewichte, die aus der Erfassung der beiden Endgruppen sich ergeben, nicht identisch, so ist die Übereinstimmung des Mittels dieser beiden Molekulargewichte mit dem physikalischen Molekulargewicht dem linearen Aufbau beweisend.

²⁴) Von allen untersuchten Polyestern wurden Elementaranalysen ausgeführt; die gefundenen Werte stimmten mit den berechneten innerhalb der Fehlergrenzen überein.

²⁵) H. Batzer, Makromolekulare Chem. 5, 5 [1950], S. 69ff. Über die analoge Bestimmungsmethode bei Polyamiden vgl. H. Schnell, ebenda 2, 172 [1948].

²⁶) H. Staudinger u. G. Schmidt, J. prakt. Chem. 155, 153 [1940].

²⁷) H. Staudinger u. O. Nuss, ebenda 157, 284 [1941].

²⁸) H. Batzer, Makromolekulare Chem. 10, 13 [1953], Tab. 1.

²⁹) Vgl. Diplomarbeit B. Mohr, Freiburg i. Br. 1949 u. H. Batzer, Makromolekulare Chem. 5, 74 [1950].

täuschen auch einen Methoxyl-Wert vor, der nicht erklärllich ist; er ist in der letzten Spalte der Tabelle 3b aufgeführt.

Säure	Differenzlaugenverbrauch n/100 NaOH	entspricht mg Säure	-x Mole Säure	Methoxyl-Blindwert %
Oxalsäure ...	3,61	1,65	18,1·10 ⁻⁶	0,014
Bernsteinsäure	1,37	0,81	6,9·10 ⁻⁶	0,0007
Adipinsäure	1,14	0,83	5,7·10 ⁻⁶	0,18
Sebacinsäure	0,65	0,65	3,2·10 ⁻⁶	0,19

Tabelle 3b
Wasserdampfflüchtigkeit einiger Dicarbonsäuren bezogen auf 100 cm³ Destillat und Methoxyl-Blindwert

Alle Endgruppenbestimmungen mußten also als Differenzbestimmungen zwischen den umgesetzten und nicht-umgesetzten Polyestern gemäß Formel I und II vorgenommen werden³⁰).

Osmotische Messungen

Als direkte physikalische Methode zur Molekulargewichtsbestimmung diente die Messung des osmotischen Druckes³¹). Man extrapolierte graphisch und benutzte die Gleichung (3):

$$\frac{p}{c} = \frac{RT}{M} + \bar{B}c \quad (3)$$

Die gefundenen Werte für die Steigungskonstante (\bar{B} -Werte) gibt für einige Polyester Tabelle 4 wieder³²).

Polyester aus Hexandiol +	• Werte der Steigungskonstante für Messungen in		
	Tetrahydrofuran	Aceton	Chloroform
Bernsteinsäure	3,6–3,9	2,7–3,0	8,3–8,7
Maleinsäure	2,2–2,5	—	7,0–7,5
Fumarsäure	—	—	7–8
Acetylendicarbonsäure	—	1,45–1,75	2,8–3,2
Sebacinsäure	2,5–3,1	—	8,6–9,5

Tabelle 4
Werte für die Steigungskonstante \bar{B} bei der Extrapolation des reduzierten osmotischen Druckes p/c gegen die Konzentration $c \rightarrow 0$

Die Zulässigkeit dieses Verfahrens und zugleich die Erfüllung des Punktes d (s. oben) ist dadurch gegeben, daß sich in verschiedenen Lösungsmitteln bei Änderung des Wertes für \bar{B} identische Werte für das Molekulargewicht ergaben, wie dies Tabelle 5 zeigt.

Polyester	Chloroform	Benzol	Aceton	Tetrahydrofuran
38 BH 5	—	—	21 200	20 500
38 BH 6	—	—	26 200	27 100
38 BH 7	—	—	34 800	32 000
6 SH 2	35 000	—	—	34 000
38 BH 8	—	—	38 600	38 000
13 SH 4	41 700	42 000	—	41 000
12 SH 3	36 200	35 000	—	—
III BH 4	63 500	—	—	63 000
37 SHD 5*	77 000	76 000	—	74 500
III BH 5	75 000	—	—	80 700
III BH 7	116 000	—	—	107 000
III BH 10	134 000	—	—	134 000

* SHD ist ein Polyester aus Sebacinsäure + 1,16-Hexadekanol.

Tabelle 5

Molekulargewichte von Polyester-Fraktionen bestimmt durch Messung des osmotischen Druckes in verschiedenen Lösungsmitteln

³⁰) Auch andere Methoden der Endgruppensubstitution und Erfassung der entspr. Substituenten zeigten analoge Fehlermöglichkeiten.

³¹) Zusammenfassung: G. V. Schulz in H. A. Stuart: Physik der Hochpolymeren Bd. II, S. 373ff.

³²) Die Werte nehmen mit steigendem Molekulargewicht ab, wie dies bei vielen Makropolymeren beobachtet wurde, vgl. A. Münnster, Makromolekulare Chem. 4, 113 [1949].

Streulichtmessungen

Die so ermittelten Molekulargewichte wurden durch Streulichtmessungen³³⁾ bestätigt. Als Vergleichswerte sind in Tabelle 6 auch Molekulargewichte aufgeführt, die durch Bestimmung der Viscositätszahl erhalten wurden. Diese Werte sind durch nach der osmotischen Methode bestimmte Daten gesichert (vgl. unten).

Polyester	$Z\eta \cdot 10^3$ Benzol	$\bar{M}(Z\eta)$	\bar{M} (Streulicht)
SH 6/5	6,85	26000	25000
SH 6/8	9,58	43000	45500
SH 15/6	10,95	52000	45500
SH 6/10	12,53	63500	66000
SH 15/3	14,40	79000	77000
SH 15/1	15,30	87000	83500
α BSH 4/8	5,55	18500	17600
α BSH 4/9	6,75	24300	23800
α m BSH 2/8	5,15	18800	20000
α m BSH 2/9	6,40	26800	25000

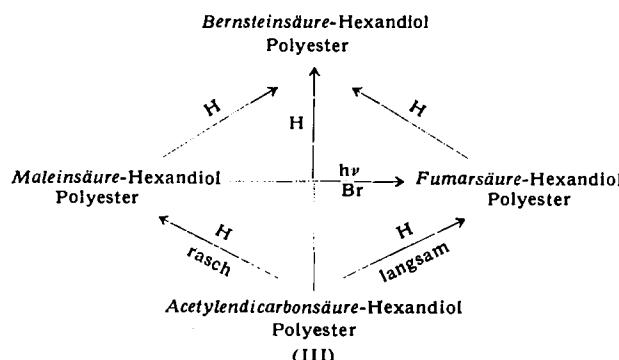
Tabelle 6

Molekulargewichte, die sich aus Streulichtmessungen ergeben
 α BSH sind Polyester der α,α' -Dibutylsebacinsäure (Racemform) und Hexandiol; α m BSH entsprechende Polyester unter Verwendung der Mesoform der Säure

Die Eindeutigkeit des Strukturbeweises durch Molekulargewichtsbestimmungen wird nach verschiedenartigen Methoden durch die Fehlergrenzen, besonders bei der Endgruppenbestimmungsmethode, auf niedere Molekulargewichte (bis ca. $M \sim 25000$) beschränkt. Die Messungen sind trotzdem eine Stütze für den Strukturbeweis, da die polymerhomologen Reihen der Polyester durch Fraktionierung aus jeweils ein und demselben Kondensat erhalten wurden, eine sprunghafte Änderung des polymereinheitlichen Aufbaues bei höheren Molekulargewichten jedoch nicht angenommen werden kann (vgl. die kontinuierliche Viscositätsbeziehung polymerhomologer Reihen verschiedener Polyester, Abschnitt 5).

4) Polymeranaloge Umsetzungen an ungesättigten Polyestern

Polyester der Malein-, Fumar- und Acetylen-dicarbonsäure und Hexandiol konnten gemäß dem Formelschema III umgesetzt werden:



Den Nachweis für den polymeranalogen Verlauf der in III wiedergegebenen Reaktionen der katalytischen Hydrierung³⁴⁾ gibt Tabelle 7a für die polymeranaloge Hydrierung von Malein- zu Bernsteinsäure-polyestern, 7b für die entspr. Reaktion der Fumarsäure³⁵⁾ und 7c für die Ace-

³³⁾ H. Batzer u. F. Wiloth, Makromolekulare Chem., 8, 41 [1952].
³⁴⁾ Über polymeranaloge Hydrierung vgl. H. Batzer u. B. Mohr, Makromolekulare Chem., 8, 241 [1952]; H. Batzer u. G. Weissenberger, ebenda, 12, 14 [1953].

³⁵⁾ Eine Fraktionierung von Polyestern der Fumarsäure ist auf Grund der Löslichkeit und der leicht eintretenden vernetzenden wirkenden Nebenreaktionen während der Fraktionierung schwierig, so daß bedingt durch die größere Uneinheitlichkeit die wiedergegebenen Werte nicht so gut übereinstimmen.

Produkt	vor Hydrierung		nach Hydrierung	
	$\bar{M}(Z\eta)$	\bar{M}_{osm}	$\bar{M}(Z\eta)$	\bar{M}_{osm}
a) Polyester aus Maleinsäure + Hexandiol				
MH II 2 ...	12500	—	12750	—
MH III 4 ...	15800	15900	16700	—
MH II 6 ...	19100	18500	19200	—
MH III 6 ...	28600	29900	28100	29800
MH II 8 ...	30300	32000	28900	30000
MH III 7 ...	36400	35600	37700	39200
MH III 8 ...	45700	43500	43000	43000
MH I 11 ...	47900	52000	50400	—
b) Polyester aus Fumarsäure + Hexandiol				
FH I 4 ...	20200	19800	20000	—
FH I 5 ...	26800	25200	27000	25600
FH I 6 ...	33000	33600	33100	33000
FH I 8 ...	41800	42600	50000	44000
FH II 4 ...	45100	48000	53500	—
c) Polyester aus Acetylen-dicarbonsäure + Hexandiol				
29 AH 5 ...	18600	19000	18700	18900
28 AH 5 ...	20500	21200	21500	20800
28 AH 6 ...	27500	26400	26000	26600
28 AH 7 ...	33400	33700	32700	33400
28 AH 8 ...	35500	38200	38200	38300
31 AH 10 ...	55200	55000	54600	55400
31 AH 11 ...	63900	64500	64200	65200

Tabelle 7

Polymeranaloge Hydrierung von ungesättigten Polyestern zu Polyestern der Bernsteinsäure

tylenedicarbonsäure-Hexandiol-Polyester. Tabelle 8 enthält die Molekulargewichte der Maleinsäure-polyester vor und nach der Umlagerung zu Fumarsäure-Derivaten.

Produkt	vor der Umlagerung		nach der Umlagerung	
	$\bar{M}(Z\eta)$	\bar{M}_{osm}	$\bar{M}(Z\eta)$	\bar{M}_{osm}
MH III 2 ...	7300	—	8500	—
3 ...	11700	13000	11800	—
4 ...	15800	15900	14900	17500
5 ...	20700	20600	22000	22000
7 ...	36400	35600	29800	—

Tabelle 8
Polymeranaloge Umlagerung von Maleinsäure-polyester in Fumarsäure-polyester

Diese Umlagerung, die bei Bestrahlung auch im ungelösten Zustand eintritt, führt den harzartigen Maleinsäure-Polyester in den festen, faserbildenden Polyester der Fumarsäure über. Tabelle 9 zeigt physikalische Eigenschaften der ungelösten Polyester.

Säure	F_p °C der Säure	F_p °C Dimethyl- ester	E.P. Poly- hexandiol- ester $M \sim 50000$	Eigen- schaften Polyester $M \sim 50000$
Bernsteinsäure ...	183	19,5	58	faserig
Maleinsäure	130	-19,0	—	harzartig
Fumarsäure	287	101	104	faserig
Acetylenedicar- bonsäure	178 u. Zers.	erstarrt nicht bei 0°	—	plastisch

Tabelle 9
Schmelz- bzw. Erweichungspunkte von Estern der Bernstein-, Malein-, Fumar- und Acetylenedicarbonsäure

Durch die Tabellen 7 und 8 wird der polymeranaloge Verlauf der Reaktionen (vgl. Formel III) bewiesen. Der Verbrauch an Wasserstoff bei der katalytischen Hydrierung³⁶⁾ ergab quantitativ die Zahl der Doppel- bzw. Dreifach-Bindungen, die mit der berechneten Zahl übereinstimmte. Die durch Hydrierung erhaltenen Bernsteinsäure-polyester waren mit den direkt aus Bernsteinsäure syn-

³⁶⁾ Dies ist vor allen Dingen bei der Halbydrierung der Acetylen-dicarbonsäure-polyester wichtig; ausgeführt nach H. Lindlar, Helv. chim. Acta 35, 446 [1952].

thetisierten Polykondensaten in allen physikalischen Eigenschaften identisch (über die identische Viscositätsbeziehung vgl. unten). Die Hydrierungsprodukte wurden verseift und quantitativ reine Bernsteinsäure gefunden^{37).}

Der Nachweis des polymeranalogen Verlaufes einer Umsetzung an Makropolymeren ist der schlüssigste Beweis für den makromolekularen Aufbau einer Verbindung. Darüber hinaus ergibt sich durch polymeranaloge Umsetzung ein Weg zur Konstitutionsaufklärung von Makropolymeren, wenn es möglich ist, dadurch eine Substanz zu erhalten, die auf anderem Wege (z. B. durch Aufbau aus den entsprechenden Grundmolekülen) ebenfalls synthetisiert werden kann. Die Identität beider Produkte in allen untersuchbaren Eigenschaften ist als Beweis eines gleichen Aufbaues anzusehen. Da ein polymerisomarer oder gleichartig verzweigter Aufbau bei Makropolymeren, die aus ursprünglich verschiedenen Grundmolekülen erhalten wurden, unwahrscheinlich ist, sind die Untersuchungen an polymeranalog umgesetzten Substanzen zusammen mit den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmung nach verschiedenen Methoden und den viscosimetrischen Messungen (vgl. unten) als Beweis für den linearen polymereinheitlichen Aufbau aller im Formelschema III aufgeführten Polyester anzusehen^{38).}

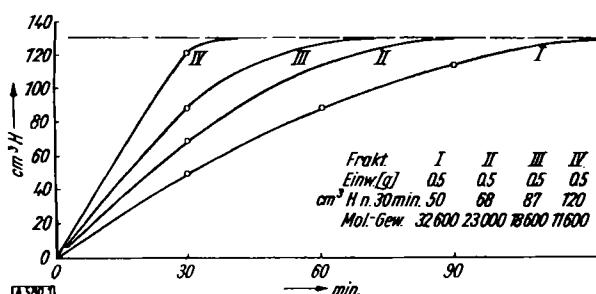


Bild 1

Abhängigkeit der Hydriergeschwindigkeit vom Molekulargewicht bei Polymeren aus Acetylen-dicarbonsäure und Hexandiol

Bei der katalytischen Hydrierung ergab sich eine Abhängigkeit der Hydriergeschwindigkeit vom Molekulargewicht^{39),} wie dies für Polyester der Acetylen-dicarbonsäure Bild 1 wiedergibt. Dieser Befund kann durch Falten bzw. Knäuelung der Polyester in Lösung erklärt werden, die sterisch die Reaktion des Wasserstoffs an der Mehrfachbindung beeinflusst; mit zunehmendem Polymerisationsgrad werden die im Knäuelinneren liegenden Molekelsegmente von der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel bzw. dem aktivierten Wasserstoff stärker abgeschirmt, d. h. der Wasserstoff kommt nur schwierig und allmählich in den inneren Bereich des Knäuels. (Eine Abhängigkeit der Hydriergeschwindigkeit von der Güte des Lösungsmittels, die nach diesen Befunden ebenfalls vorhanden sein müßte, wurde nicht untersucht).

³⁷⁾ Durch Verseifung und Identifizierung der Verseifungsprodukte der einzelnen Polyester konnten Nebenreaktionen in größerem Ausmaß ausgeschlossen werden, die eine Verzweigung der Polyester durch Strukturänderung des Aufbaues der Grundmoleküle bedingen, vgl. Dissert. Fr. Wiloth, Freiburg i. Br. 1951, S. 122ff. Auch eine Bildung polymerer Äther (vgl. E. F. Prati u. J. D. Draper, J. Amer. chem. Soc. 71, 2846 [1949]) oder polymerer Anhydride (vgl. W. H. Carothers, I.c.) ließ sich nicht nachweisen. Durch Verseifen des Polyester in saurem und alkalischem Medium konnte eine Verzweigung durch Orthoester-Bildung (vgl. H. Staudinger u. Fr. Berndt, Makromolekulare Chem. 7, 22 [1947]) unwahrscheinlich gemacht werden; H. Batzer, Makromolekulare Chem. 5, 29f. [1950].

³⁸⁾ Die Polyester der Fumar- und der Acetylendicarbonsäure können durch Nebenreaktionen verändert werden, so mußten die Polyester der Acetylendicarbonsäure in verd. Lösung gehalten werden. Unter den gegebenen Bedingungen der Untersuchungen konnten diese die Struktur ändernden Reaktionen jedoch ausgeschlossen werden, vgl. H. Batzer u. B. Mohr, Makromolekulare Chem., 8, 217 [1952] u. H. Batzer u. G. Weissberger, ebenda 12, 1 [1953].

³⁹⁾ H. Batzer u. G. Weissberger, Makromolekulare Chem. 12, 6f. [1954].

5) Das Viscositätsverhalten linearer Polyester

a) Beziehung zwischen Viscositätszahl und Molekulargewicht

Von den in der beschriebenen Art hergestellten und charakterisierten polymerhomologen Reihen der Polyester wurde der Zusammenhang zwischen der Viscositätszahl $Z\eta$ und dem Molekulargewicht bzw. der Kettenlängenzahl n festgelegt, also die Beziehung

$$Z\eta = K \cdot n^x \quad (4)$$

quantitativ bestimmt. Die Viscositätszahl wurde für Konzentrationen $c \rightarrow 0$ extrapoliert⁴⁰⁾, bzw. nach Schulz und Sing⁴¹⁾ der Grenzwert errechnet. Der Wert für n wurde nach den genannten Methoden der Molekulargewichtsbestimmung ermittelt, indem das Molekulargewicht durch das jeweilige Kettenäquivalentgewicht dividiert wurde. Tabelle 10 zeigt an Polymeren der Bernsteinsäure und des 1,6-Hexandiols entsprechende Werte in verschiedenen Lösungsmitteln.

Produkt	\bar{M}_{osm}	n_{osm}	$Z\eta \cdot 10^3$ Benzol	$Z\eta \cdot 10^3$ Chloroform	Tetrahydrofuran
BH I 2 ..	15 800	950	3,91	5,31	—
BH II 2 ..	17 000	1020	3,90	—	—
BH II 3 ..	22 400	1345	4,78	6,91	4,54
BH I 3 ..	24 400	1465	5,00	7,03	—
BH III 2 ..	26 700	1600	5,18	7,50	4,87
BH I 4 ..	30 200	1810	5,92	7,85	—
BH II 4 ..	35 500	2130	6,27	—	6,01
BH III 3 ..	40 000	2400	7,01	10,33	6,75
BH II 5 ..	42 800	2570	7,36	11,06	7,18
BH I 6 ..	43 400	2605	7,70	11,15	—
BH II 6 ..	51 900	3120	8,42	—	7,78
BH II 7 ..	57 800	3470	9,50	14,3	—
BH III 5 ..	78 000	4680	11,68	17,7	10,89
BH III 6 ..	98 500	5910	13,57	21,2	12,82
BH III 7 ..	111 000	6600	15,01	23,6	13,33
BH III 8 ..	126 000	7560	16,37	25,9	15,06
BH III 9 ..	135 000	8100	17,12	27,1	15,78

Tabelle 1

Beziehung zwischen Molekulargewicht bzw. Kettenlängenzahl und der Viscositätszahl von Fraktionen von Bernsteinsäure-Hexandiol-Polyestern bei 20 °C

Bild 2 gibt die Beziehung (4) in doppeltlogarithmischem Maßstab für Fraktionen von Polymeren aus Sebacinsäure und Hexandiol, bzw. Adipinsäure und Dekandiol und

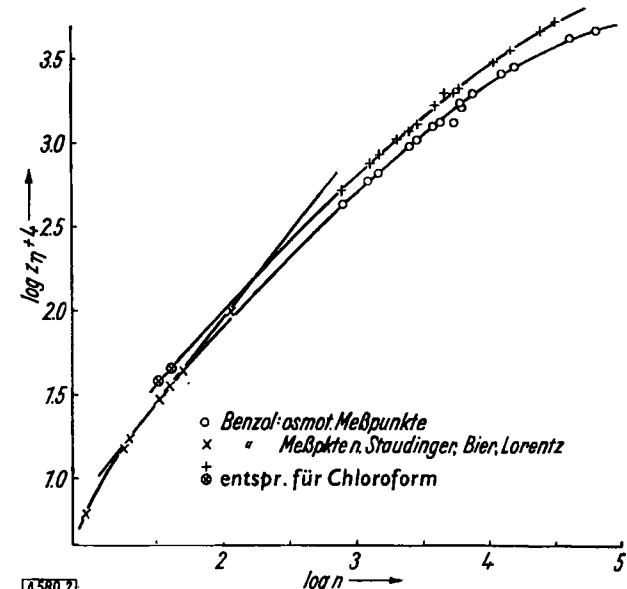


Bild 2
Potentieller Zusammenhang zwischen Viscositätszahl und Kettenlängenzahl gem. Gleichung (4) von Polymeren in Benzol und Chloroform bei 20 °C

⁴⁰⁾ Über die Konzentrationsabhängigkeit der Viscositätszahl bei linearen und verzweigten Polymeren vgl. H. Batzer u. Mitarb., Makromolekulare Chem. 12, 145 [1954].

⁴¹⁾ G. V. Schulz u. G. Sing, J. prakt. Chem. 161, 161 [1943]; vgl. auch G. V. Schulz u. F. Blaschke, ebenda 158, 130 [1941].

11-Oxyundekansäure⁴⁹) wieder. Aus dem Kurvenverlauf ist ersichtlich, daß der Exponent x der Beziehung (4) auch im gleichen Lösungsmittel nicht konstant ist, vielmehr Gleichung (4) — wie auch verschiedentlich theoretisch erwartet⁵⁰ — ergänzt wird durch

$$x = f(n) \quad (5)$$

Die allgemeine Beziehung (5) wird durch die Werte der Tabelle 11 demonstriert, die Bild 2 entnommen sind. Die Änderung des Wertes für den Exponenten x kann für den Bereich von niedrigen Molekulargewichten bis zu ca. $M \sim 200000$ als gesichert angesehen werden⁵¹), bei höheren Molekulargewichten ist die Fehlgrenze der Messung des osmotischen Druckes zu groß, um eindeutige Angaben machen zu können⁵².

Kettengliederzahl n	Wert für x der Gl. (4)	
	Benzol	Chloroform
32	0,99	1,00
100	0,82	0,87
320	0,75	0,78
1000	0,68	0,72
3200	0,66	0,69
10000	0,60	0,64
32000	0,52	0,61
100000	0,50	—

Tabelle 11

Abhängigkeit des Exponenten x von Gleichung (4) von der Kettengliederzahl n gem. Gleichung (5) für Polyester in Benzol und Chloroform bei 20 °C

Bei Polyestern aus gleichen Grundmolekülen ergeben sich jeweils identische Werte für die Beziehung (4) unabhängig von der Herstellungsart der Polyester. So wurden von den Polyestern der Tabelle 7 das Produkt BH I durch Schmelzkondensation bei 100 °C in 72 h aus Bernsteinsäure-anhydrid und Hexanol hergestellt⁵³), der Polyester BH II nach dem Verfahren der Lösungskondensation in Toluol, Konzentration 12%, Dauer 30 h, BH III Konzentration 20%, Kondensionsdauer 20 h; bei BH II und BH III war Bernsteinsäure das Ausgangsprodukt. Auch die durch polymeranaloge Hydrierung aus Polyestern des Hexandioleins und Malein-, Fumar- und Acetylendicarbonsäure erhaltenen Polyester der Bernsteinsäure besitzen identische Werte für die Beziehung (4). Bild 3 faßt die Werte der Viscositätsbeziehung für die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Polyester der Bernsteinsäure zusammen.

Da die Viscositätszahl ein Maß für die Länge („wirksame Länge“⁵⁴) der untersuchten Molekel in Lösung ist, also relativ unabhängig von Verzweigungen ist⁵⁵), andererseits Seitenketten (bei Verzweigungen unbekannter Länge mit einem der Hauptkette analogen Aufbau⁵⁶) das Molekulargewicht vergrößern, müssen Verzweigungen die Beziehung (4) in ihren Werten verändern, wenn die Kettenzahl n

⁴⁸ Vgl. u. a. P. Debye u. A. M. Bueche, J. chem. Physics 16, 573 [1948]; über andere Literatur vgl. H. Batzer u. F. Willoth, Makromolekulare Chem. 8, 41, Anm. 2-5 [1952].

⁴⁹ Vgl. entspr. Angaben bei Polyäthylen, K. Überreiter, H. J. Orthmann u. G. Sorge, Makromolekulare Chem. 8, 21 [1952] bes. Abb. 5; bei Polyvinylpyrrolidon, W. Scholtan, ebenda 7, 209 [1952], J. Hengstenberg u. E. Schuch, ebenda 7, 236 [1952].

⁵⁰ Bei Polymethacrylsäure-methylester wird bis zu einem Molekulargewicht von 530000 die Beziehung (4) mit konstantem Exponent gefunden; vgl. G. V. Schulz in Stuart: Physik der Hochpolymeren Bd. II, S. 406; G. Meyerhoff, u. G. V. Schulz, Makromolekulare Chem. 7, 294 [1952]; G. Meyerhoff, ebenda 12, 45 [1954], bes. Bemerkung S. 597.

⁵¹ Über die Herstellungsbedingungen vgl. H. Batzer u. B. Mohr, Makromolekulare Chem. 8, 217 [1952], Tab. 12. Der Schmelzkondensation ging eine Vorkondensation bei 80 °C über 99 h voraus.

⁵² Diesbezügl. Untersuchungen an niedermolekularen Modellsubstanzen vgl. H. Staudinger, G. Bier u. G. Lorentz, Makromolekulare Chem. 3, 251 [1949].

⁵³ Polyester mit definierten, kontinuierlich wiederkehrenden Substituenten sind keine verzweigten Polyester. Verzweigte Makromere sind solche, deren Seitenketten aus den gleichen Grundmolekülen wie die Hauptkette aufgebaut sind. Vgl. H. Batzer u. F. Willoth, Makromolekulare Chem. 8, 43 [1952]; Nomenklaturvorschlag H. Staudinger, ebenda 9, 232 [1953].

aus osmotisch ermittelten Molekulargewichten errechnet wird. Da eine in Art und Ausmaß gleiche Verzweigung bei Polyestern, die unter so verschiedenen Bedingungen erhalten wurden, unwahrscheinlich ist, ist der Befund, daß im

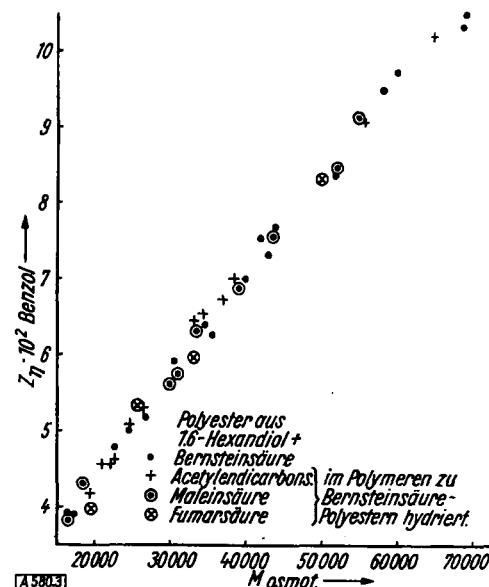


Bild 3

Beziehung zwischen Viscositätszahl und osmotisch ermitteltem Molekulargewicht von Polyestern der Bernsteinsäure und Hexanol, die auf verschiedene Art hergestellt wurden

gleichen Lösungsmittel immer identische Werte für die Beziehung (4) für polymerhomologe Reihen von Polyestern gleicher Grundmoleküle erhalten wurden, als ein weiterer Beweis für den polymereinheitlichen, linearen Aufbau zu werten.

b) Die Viscositätsbeziehung als Maß der physikalischen Gestalt

Die Gestalt⁵⁷ bzw. der Grad der Faltung oder Knäuelung einer Makromolekel in Lösung ist abhängig von
1.) der Solvatation, also der Güte des Lösungsmittels,
2.) der chemischen Konstitution des Makropolymeren.

Den Einfluß des Lösungsmittels jeweils derselben Polyestermolekel zeigt Tabelle 12⁵⁸), in der der Abstand der Fadenenden $\sqrt{\frac{1}{h^2}}$ und der Knäuelungsgrad für Polyester des Hexandioleins mit Bernstein-, Malein- und Fumarsäure bei einer Kettengliederzahl $n = 2500$ aufgeführt ist⁵⁹).

Polyester aus Hexanol +	Lösungsmittel	$Z\eta \cdot 10^2$	$\sqrt{\frac{1}{h^2} \cdot 10^{-8} \text{ cm}}$	Knäuelungsgrad	
				$Q = \frac{3180}{\sqrt{h^2}}$	
Bernsteinsäure	Benzol	7,39	201	15,8	
	Chloroform	10,78	261	12,2	
Maleinsäure	Benzol	4,52	150	21,2*)	
	Chloroform	8,44	218	14,6*)	
Fumarsäure	Chloroform	13,33	284	11,2	

*) Berechnet mit der für die völlig gestreckte Kette gültigen röntgenographischen Länge von 3180 Å; wegen der cis-Doppelbindung und der dadurch hervorgerufenen Molekelverkürzung ist der Knäuelungsgrad in Wirklichkeit etwas geringer.

Tabelle 12
Viscositätszahlen, Abstand der Kettenenden und Knäuelungsgrad für Bernsteinsäure-, Maleinsäure und Fumarsäure-polyester mit Hexanol in Benzol und Chloroform. (Kettengliederzahl 2500)

⁵⁷ H. Batzer u. B. Mohr, Makromolekulare Chem. 8, 217 [1952].

⁵⁸ Der Abstand der Fadenenden wurde nach P. Debye u. A. M. Bueche (J. Chem. Physics 16, 573 [1948]) berechnet, wobei vorausgesetzt wurde, daß die strenggenommen nur für unendlich kleine Abschirmungsverhältnisse dort angegebene Beziehung bei kleinen σ -Werten noch anwendbar ist. Die den jeweiligen Exponenten x der Gl. (4) entspr. Werte für σ und Φ wurden aus den Angaben der Tab. 1 obiger Arbeit interpoliert.

Den Einfluß der chemischen Konstitution auf den die Molekelgestalt charakterisierenden Exponenten x der Beziehung (4) zeigen die Tabellen 13 und 14, wobei auf Grund der Beziehung (5) jeweils gleiche Kettengliederzahlen zugrunde liegen müssen. Tabelle 13 gibt die Werte der Viscositätsbeziehung für substituierte Polyester im Vergleich

Polyester aus	Bereich der Kettengliederzahlen	$K \cdot 10^4$	x
säure + Hexandiol	400–1100	3,68	0,74
	350–1100	4,21	0,69

Tabelle 13

Viscositätsbeziehung für substituierte und nichtsubstituierte lineare Polyester in Benzol bei 20 °C

zu den entsprechenden unsubstituierten Produkten wieder³³⁾; die Raumbeanspruchung⁵⁰⁾ der Substituenten drückt sich in einer Entfaltung und damit Vergrößerung des Exponenten aus⁵¹⁾. Der Einfluß von sterisch einheitlichen Doppelbindungen⁴⁸⁾ bzw. der Acetylen-Gruppierung⁵²⁾ auf die Daten der Viscositätsbeziehung geht aus den Werten der Tabelle 14 hervor. Während es verständlich ist, daß Polyester der Fumarsäure bedingt

Polyester aus Hexandiol +	$K \cdot n^x$	
	für Benzol	für Chloroform
Bernsteinsäure	$3,1 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0,70}$	$2,2 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0,78}$
Maleinsäure	$4,1 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0,66}$	$2,8 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0,78}$
Fumarsäure	—	$2,5 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0,80}$
Acetylendicarbonsäure ..	$7,0 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0,55}$	$5,0 \cdot 10^{-4} \cdot n^{0,61}$

Tabelle 14

Viscositätsbeziehung von Polyestern des Hexandols und Bernstein-, Malein-, Fumar- und Acetylendicarbonsäure in Benzol und Chloroform bei 20 °C (Molekulargewicht ca. 40000)

durch die streckende Wirkung der in trans-Konfiguration stehenden Carbonyl-Kohlenstoffatome eine gestrecktere Gestalt und damit einen höheren Wert für den Exponenten x als die entsprechenden Polyester der Malein- oder Bernsteinsäure haben⁵³⁾, war der eine starke Faltung anzeigen niedere Exponent für die Viscositätsbeziehung der Polyester der Acetylen-dicarbonsäure zunächst überraschend. Wenn man jedoch ein Kalottenmodell der Makromoleköl betrachtet, so sieht man, daß das Wasserstoffatom-freie Gerüst der Acetylen-Gruppierung die Möglichkeit einer starken Faltung gibt. Die Entfaltung der Makromoleköl durch polymeranaloge Hydrierung zu dem entsprechenden Bernsteinsäurepolyester äußert sich in einer Erhöhung der

⁵⁰⁾ Die partiellen Volumeneigenschaften (partielles spezif. Volumen bzw. Dichte) lassen ebenfalls Schlüsse auf die Gestalt zu. Bei den Isomeren Polyestern aus α,α' -Dibutylsebacinsäure bzw. β,β' -Dibutylsebacinsäure besitzt der in Lösung stärker gefaltete Polyester der β,β' -Dibutylsebacinsäure die größere partiele spezif. Dichte. Innerhalb einer polymerhomologen Reihe von Oxyundekansäure-polyestern hat die höchstmolekulare Fraktion $M \sim 10^6$ eine höhere partiele spezif. Dichte als die niedermolekularen Fraktionen, wenn auch die Unterschiede relativ gering sind; vgl. H. Batzer u. Fr. Wiloth, Makromolekulare Chem. 6, [1951] Staudinger-Festband, 60. Im Gegensatz dazu nehmen G. Meyerhoff u. G. V. Schulz, (ebenda 7, 311 [1952]) für Polymethacrylsäure-methylester konstante Werte an.

⁵¹⁾ F. Wiloth, Makromolekulare Chem. 8, 111 [1952]; vgl. auch W. Kuhn, Kolloid-Z. 68, 2 [1934]; W. Kuhn u. H. Kuhn, Helv. chim. Acta 26, 1394 [1943] 1427 u. 1448.

⁵²⁾ H. Batzer u. G. Weissenberger, Makromolekulare Chem. 12, 1 [1954].

⁵³⁾ Analoge Unterschiede in dem die Molekelgestalt charakterisierenden Exponenten der Beziehung (4) finden sich bei den stereoisomeren Polyestern des cis- und trans-Chinins mit Sebacinsäure; die Werte für x sind 0,78 bzw. 0,85. Diese Polyester wurden mit G. Fritz bearbeitet (vgl. demnächst erscheinende Veröffentlichung).

Viscositätszahl. Die Daten der Tabelle 15 demonstrieren diesen schon aus den in Tabelle 14 für die Beziehung (4) wiedergegebenen Werten sich ergebenden Befund.

Produkt	\bar{M}_{osm}	n_{osm}	$Z\eta \cdot 10^3$ in Benzol	
			unhydriert	hydriert
AH 28/5	21000	1270	3,73	4,62
AH 28/6	26500	1620	4,18	5,32
AH 28/7	33700	2060	4,55	6,54
AH 31/9	36800	2250	5,09	6,74
AH 28/8	38300	2340	5,40	7,01
AH 31/10	55200	3380	6,07	9,10
AH 31/11	64800	3960	6,80	10,20

Tabelle 15

Viscositätszahlen von Polyestern der Acetylen-dicarbonsäure vor und nach polymeranaloger Hydrierung

Wie weit sich die beiden die Molekelgestalt in Lösung bedingenden Faktoren der Solvatation und der chemischen Konstitution der Makropolymeren auch gegenseitig überschneidend beeinflussen können, geht aus den Tabellen 9 und 11 ebenfalls hervor: Der Abstand der Fadenenden des gewinkelten Polyesters der Maleinsäure in dem guten Lösungsmittel Chloroform entspricht etwa dem Wert des gestreckteren entsprechenden Polyesters der Bernsteinsäure in dem schlechteren Lösungsmittel Benzol; ebenso überschneiden sich die Werte für den Exponenten x der verschiedenen konstituierten Polyester in verschiedenen solvatisierenden Lösungsmitteln.

Eine Festlegung der Beziehung (4) für eine polymerhomologe Reihe eines Makropolymeren und eine Bestimmung der Viscositätszahl hat nicht nur den Zweck, in einfacher Form eine Aussage über das Molekulargewicht zu erhalten, also eine universelle Methode von der Bedeutung der Schmelzpunktsbestimmung für niedermolekulare organische Verbindungen zu sein; eine Untersuchung des Viscositätsverhaltens ist eine Möglichkeit der Strukturaufklärung makromolekularer Verbindungen in Bezug auf die Merkmale 2, 3c und besonders 4.

Somit handelt es sich bei den beschriebenen Polyestern um lineare, polymerähnliche Makropolymeren definierter chemischer Konstitution. Durch sorgfältige Fraktionierung können Produkte erhalten werden, die zwar immer noch nicht einheitliche Stoffe im Sinne der niedermolekularen Chemie sind, jedoch als solche betrachtet werden können. An diesen definierten Verbindungen können allgemeine Gesetzmäßigkeiten geprüft werden, um dann Rückschlüsse auf Makropolymeren unerforschter Konstitution ziehen zu können; dies betrifft in Sonderheit physikalisch-chemische Untersuchungen. Auch auf Grund der weitgehenden Variabilität in der Konstitution der Grundmoleküle sind Polyester als nahezu ideale Modellspezies für makromolekulare Verbindungen zu betrachten, sind doch hier Verbindungen mit faserbildenden, plastischen und kautschukelastischen Eigenschaften synthetisierbar⁵⁴⁾.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Staudinger möchte ich auch an dieser Stelle für seine vielfältige Unterstützung und seinen wertvollen Rat meinen herzlichsten Dank sagen.

Mein Dank gebührt weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die meine Arbeiten großzügig unterstützt.

Eingeg. am 7. April 1954 [A 580]

⁵⁴⁾ Vgl. u. a. H. Batzer, Makromolekulare Chem. 10, 13 [1953].