

Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

Die chemische Molekulargewichtsbestimmung von Polystyrolen I^{1, 2)}

Von **Werner Kern** und **Hermann Kämmerer**

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 16. Juli 1942)

I. Konstitutionsermittlung von Makromolekülen

Die Makromoleküle der Hochmolekularen sind aus kleinen Grundbausteinen oder Grundmolekülen aufgebaut. Die Konstitutionsaufklärung umfaßt deshalb nach der Erkenntnis des Baues dieser Grundbausteine die Festlegung der Struktur der aus den Grundbausteinen aufgebauten Molekülketten und die Bestimmung von Sondergruppen wie z. B. von Endgruppen und Verzweigungsstellen. Hieran schließt sich dann die Bestimmung der Molekülgröße an. Während zur Konstitutionsbestimmung überwiegend nur chemische Methoden herangezogen werden können, dienen zur Molekülgrößenbestimmung physikalische und chemische Methoden. Dabei ist es notwendig, die Anwendungsmöglichkeit und den Anwendungsbereich dieser Methoden zu erkennen, um Fehlschlüsse zu vermeiden.

Das allgemeine Prinzip der Molekülgrößenbestimmung auf chemischem Wege beruht auf der quantitativen Bestimmung bekannter, charakteristischer Gruppen wie z. B. von Endgruppen. Aus dem Gehalt an Endgruppen kann bei linearen Makromolekülen in einfacher Weise auf die Molekülgröße geschlossen werden. Diese Methode liefert auch in solchen Fällen, in denen die Anzahl der Endgruppen pro Makromolekül nicht genau bekannt ist, eine chemische Mindestmolekülgröße in

¹⁾ 307. Mitt. über makromolekulare Verbindungen. 306. Mitt. vgl. H. Staudinger u. H. Schnell, Forschungsber. des Zellwolle- und Kunstseide-Ringes, im Druck.

²⁾ H. Kämmerer, Diss. Freiburg i. Br. 1941.

demselben Sinne, in dem bei niedermolekularen Verbindungen durch Bestimmung einer charakteristischen Gruppe ein hypothesenfreies Mindestmolekulargewicht berechnet werden kann. Ist die Anzahl der charakteristischen Gruppen pro Molekül bekannt, z. B. 2 Endgruppen in linearen Makromolekülen, so ergibt sich hieraus in einfacher Weise das wahre chemische Molekulargewicht.

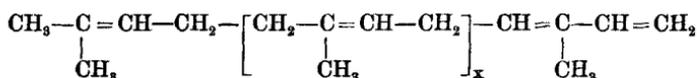
Die physikalischen Methoden zur Molgewichtsbestimmung liefern keine echten Molekulargewichte im chemischen Sinne, sondern Teilchengewichte. Der Nachweis, daß diese Teilchengewichte chemische Molekulargewichte sind, muß in jedem Falle erst erbracht werden, wie dies auch bei niedermolekularen Verbindungen geschieht. Das physikalische Teilchengewicht ist, im Gegensatz zum chemischen Molgewicht, meist ein Höchstwert. Der Vergleich polymerhomologer und polymeranaloger Reihen¹⁾, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, ergibt die Möglichkeit, aus den physikalischen Teilchengrößen auf das wahre chemische Molekulargewicht — nämlich die Summe der Gewichte der durch Hauptvalenzen gebundenen Atome — zu schließen. Dabei haben wir von anormalen Erscheinungen²⁾ z. B. des osmotischen Druckes oder der kryoskopischen Effekte, die natürlich solche Schlußfolgerungen unmöglich machen können, abgesehen.

Chemische Molekülgrößenbestimmungen sind bisher an vielen makromolekularen Stoffen ausgeführt worden. So versuchte Pummerer³⁾ beim Naturkautschuk durch völligen Abbau mit Ozon und Bestimmung aller entstehenden Bruchstücke einen Einblick zu erhalten. Entsprechend der Formel des Naturkautschuks mit einer angenommenen, konjugiert ungesättigten Endgruppe

¹⁾ H. Staudinger, Organ. Kolloidchemie. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1941.

²⁾ H. Staudinger u. E. Dreher, Liebigs Ann. Chem. 517, 73 (1935); H. Staudinger, W. Kern u. J. Jimenez Herrera, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2346 (1935); K. Heß, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 2867 (1921); 68, 134 (1935); M. Ulmann, Molekülgrößenbestimmungen hochpolymerer Naturstoffe, Dresden u. Leipzig: Steinkopff 1936; H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1577 (1937); F. Klages, Kolloid-Z. 93, 19 (1940).

³⁾ R. Pummerer, G. Matthäus u. L. Socias-Vinals, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 170 (1936).



sind als Spaltstücke Lävulinaldehyd, Methylglyoxal, Aceton, Formaldehyd zu erwarten. Durch reduktive Spaltung des Kautschukozonids und sorgfältige Aufarbeitung konnte gezeigt werden, daß auf 1000 Isoprenreste noch keine Isoprenendgruppe mit konjugierten Doppelbindungen kommen kann; doch waren sichere Schlußfolgerungen auf die Molekülgröße nicht möglich.

Auch bei der nativen Cellulose brachten die zahlreichen quantitativen Endgruppenbestimmungen¹⁾ kein sicheres Ergebnis, wohl aber bei durch Hydrolyse erhaltenen abgebauten Cellulosen, bei denen die Struktur der Endgruppen eine quantitative Bestimmung möglich macht. Auf die komplizierteren Verhältnisse bei den Polysacchariden mit verzweigten Makromolekülen wie Stärke und Glykogen soll hier nicht eingegangen werden, ebenso auch nicht auf die Proteine.

Synthetische hochmolekulare Stoffe, die durch Polykondensation erhalten werden, z. B. Polyacetale wie insbesondere Polyoxymethylene²⁾, oder auch Polyester³⁾ wie die Poly- ω -oxydecansäuren, sind wohl bisher die schönsten Beispiele für eine gesicherte Endgruppenbestimmung auf chemischem Wege. Es wurden z. B. Polyoxymethylendimethyläther bis zum Durchschnittspolymerisationsgrad 100



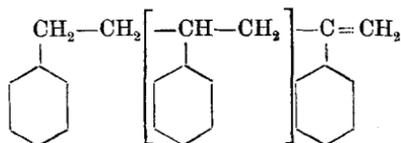
hergestellt und untersucht. Alle Makromoleküle hatten dieselben Endgruppen, waren also „polymereinheitlich“. Die quantitative Bestimmung dieser Endgruppen ergab eine Molekülgröße, die mit kryoskopischen Messungen übereinstimmte; viscosimetrische Messungen bestätigten die Staudingersche Viscositätsbeziehung.

¹⁾ M. Bergmann u. H. Machemer, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 316 (1930); H. Staudinger u. K. Eder, J. prakt. Chem. [2] **159**, 39 (1941); W. N. Haworth u. H. Machemer, J. chem. Soc. (London) **1932**, 2270; K. Heß u. F. Neumann, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 721 (1937); E. Husemann u. O. H. Weber, Naturwiss. **30**, 280 (1942).

²⁾ H. Staudinger u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **474**, 145 (1929); H. Staudinger u. W. Kern in „Die hochmol. organ. Verb.“, Springer Berlin 1932, S. 224.

³⁾ W. H. Corothers u. F. J. von Natta, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4714 (1933); H. Staudinger u. O. Nuss, J. prakt. Chem. [2] **157**, 283 (1941).

Bei synthetischen makromolekularen Stoffen, die durch Polymerisation erhalten werden, wie z. B. Polystyrol, war bisher eine Molekülgrößenbestimmung nach der Endgruppenmethode nicht durchführbar. An Versuchen hierzu hat es nicht gefehlt. So hat Signer¹⁾ versucht, mit Hilfe des Ramanpektrums, eine vermutete endständige Doppelbindung zu erfassen, entsprechend der folgenden Formel:



Whitby²⁾ schließt bei niedermolekularen Polystyrolen aus der Bromaddition auf eine endständige Doppelbindung, während Risi und Gauvin³⁾ eine endständige Indenringbildung annehmen. Um zu analytisch bestimmbareren Endgruppen zu kommen, versuchten Staudinger und Heuer⁴⁾ durch Oxidation von Polystyrol zu Polystyrolcarbonsäuren zu gelangen. Die Polymerisation von Styrol bei Gegenwart von Inhibitoren wie Chinon⁵⁾ oder Lösungsmittel wie Chlorbenzol⁶⁾ lieferte bisher keine Polymerisate mit charakteristischen Endgruppen, so daß eine hierauf basierende Molekülgrößenbestimmung bisher nicht durchführbar war.

Die Molekulargewichtsbestimmungen der Polystyrole und die aller anderen Polyvinyl- und Polyacrylverbindungen beruhen bisher auf physikalischen Bestimmungsmethoden, insbesondere auf osmotischen und viscosimetrischen Messungen. Von einer chemischen Bestimmungsmethode konnte eine wertvolle Ergänzung und Bestätigung der Ergebnisse der physikalischen Methoden erwartet werden und darüber hinaus neue Erkenntnisse über den Bau der durch Polymerisation erhaltenen Makromoleküle.

¹⁾ R. Signer u. J. Weiler, *Helv. chim. Acta* **15**, 649 (1932).

²⁾ G. St. Whitby, *Trans. Faraday Soc.* **32**, 315 (1935). Man vergleiche H. Staudinger u. O. Steinhofer, *Liebigs Ann. Chem.* **517**, 35 (1935).

³⁾ J. Risi u. D. Gauvin, *Canad. J. Res.* **14**, 255 (1936).

⁴⁾ H. Staudinger u. W. Heuer in „Die hochmol. organ. Verb.“ Springer Berlin 1922, S. 161.

⁵⁾ J. W. Breitenbach u. Mitarb., *Ber. dtsch. chem. Ges.* **71**, 1438 (1938); **74**, 1386 (1941); S. G. Foord, *J. chem. Soc. (London)* **1940**, 48.

⁶⁾ J. W. Breitenbach, *Naturwiss.* **29**, 708 (1941).

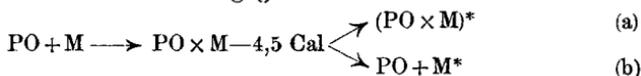
II. Bestimmbare Endgruppen durch Polymerisation mit gekennzeichneten Katalysatoren

Der Ausgangspunkt unserer Untersuchungen waren Überlegungen über die Rolle der Katalysatoren bei der Kettenpolymerisation von Vinylverbindungen. Wir wissen, daß die Kettenpolymerisation¹⁾ durch eine Primärreaktion (Startreaktion) ausgelöst wird; die anschließende Wachstumsreaktion, bei der die Molekülkette entsteht, wird durch den Kettenabbruch beendet. Für die Bildung einer der „Endgruppen“ ist sicher die Primärreaktion verantwortlich zu machen, während es nicht sicher ist, ob auch bei der Kettenabbruchreaktion Endgruppen gebildet werden. Als Kettenabbruch wird heute häufig die Rekombination wachsender Ketten, der sogenannten Makroradikale, angenommen. Zwei Makroradikale sättigen sich gegenseitig ab und bilden dadurch das fertige Makromolekül; die beim Kettenabbruch gebildete Molekülgruppe ist in diesem Fall sicher keine Endgruppe, sondern liegt in der Molekülkette. Es ist selbstverständlich auch möglich, daß die Abbruchreaktion in einem anormalen Wachstumsschritt besteht und dabei eine echte Endgruppe gebildet wird. Sicher ist aber, daß mindestens eine Endgruppe bei der Startreaktion entsteht. Wenn es also gelingt, bei dieser Reaktion eine charakteristische und analytisch erfaßbare Endgruppe in das Makromolekül einzubauen, so ist damit eine wesentliche Voraussetzung für die Molekülgrößenbestimmung auf chemischem Wege gegeben. Falls der Kettenabbruch durch Rekombination wachsender Ketten erfolgt, sind bei linearen Polymerisatormolekülen beide Endgruppen durch Primärreaktionen entstanden und enthalten also beide die analytisch bestimmbare Molekülgruppierung.

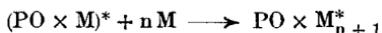
Die Startreaktion kann spontan erfolgen, aber auch durch Katalysatoren ausgelöst werden. Bei der spontanen Polymerisation, ebenso bei der durch Licht angeregten Polymerisation konnte die Bildung einer charakteristischen Endgruppe nicht erwartet werden, wohl aber bei der katalytischen. Als geeignete

¹⁾ H. Staudinger in „Die hochmol. organ. Verb.“, Springer Berlin 1932, S. 149; Organ. Kolloidchemie, Vieweg & Sohn, Braunschweig, II. Auflage 1941, S. 156; G. V. Schulz, *Ergebn. der exakt. Naturw.* 17, 367 (1938).

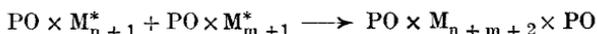
Katalysatoren kommen in erster Linie organische Peroxyde, aber auch radikalbildende Stoffe wie z. B. Tetraphenylbernstensäuredinitril¹⁾ in Betracht. Wir haben uns zunächst zur Anwendung von organischen Peroxyden entschlossen und als monomere Vinylverbindung Styrol gewählt. Über die Wirkungsweise dieser Peroxyde, wie z. B. Benzoylperoxyd, ist bisher bekannt, daß sie die Primärreaktion auslösen. Dabei bildet sich zunächst eine noch unbekannte Verbindung des Peroxydes (PO) mit monomerem Styrol $[M]^2)$, deren Bildung etwa 4,5 Cal verbraucht. Diese Zwischenverbindung $(PO \times M)$ löst dann unter Übergang in einen angeregten Zustand den eigentlichen Primärakt und damit die Polymerisationskette aus. Ob sie dabei sich nur umlagert (a) oder aber zerfällt (b), ob also das Peroxyd in das Makromolekül eingebaut wird oder aber als echter Katalysator regeneriert wird (eventuell auch als Zerfallsprodukt abgespalten wird), war bisher noch nicht bekannt. Die Reaktionsmöglichkeiten der Aktivierungsreaktion werden durch das folgende Schema wiedergegeben:



Es war eines der Ziele der vorliegenden Arbeit, diese Fragen zu entscheiden. Nur der unter (a) formulierte Reaktionsweg bot die Möglichkeit, charakteristische Endgruppen in die Makromoleküle einzubauen und dann eine chemische Molekülgrößenbestimmung durchzuführen. Entsprechend der schematischen Formulierung der Aktivierungsreaktion kann die Wachstumsreaktion formuliert werden:



und der Kettenabbruch durch gegenseitige Absättigung zweier wachsender Ketten:

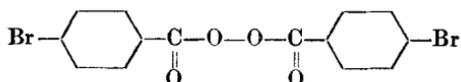


Um nun das Schicksal des peroxydischen Katalysators verfolgen zu können, haben wir das Benzoylperoxyd durch ein

¹⁾ G. Wittig u. G. V. Schulz, Naturwiss. 27, 387 (1939).

²⁾ G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) 39, 246 (1938).

charakteristisches Atom gekennzeichnet. Wir haben p-Brombenzoylperoxyd angewandt:



Solche Katalysatoren bezeichnen wir als „gekennzeichnete Katalysatoren“. Es ist selbstverständlich möglich, auch andere Atome oder Atomgruppierungen zur Markierung anzuwenden. Der Sinn der Kennzeichnung ist ja nur, analytisch leicht erfaßbare Gruppen einzuführen, die auch in sehr geringen Mengen noch sicher bestimmt werden können. Denn bei hohen Molgewichten ist der Anteil der Endgruppen natürlich sehr gering. So könnte man z. B. daran denken, die Polymerisation von Vinylchlorid mit Hilfe von Nitrobenzoylperoxyd zu katalysieren und N-Bestimmungen zur Endgruppenbestimmung durchzuführen¹⁾, da kleine Mengen von Br neben sehr viel Cl nur sehr schwer bestimmbar sind. Bei sehr hohen Molgewichten kann Tribrombenzoylperoxyd oder Jodbenzoylperoxyd²⁾ an Stelle des Monobrombenzoylperoxyds treten und dadurch der Endgruppennachweis wesentlich empfindlicher gestaltet werden.

Die hier skizzierte Methode ist bisher auf Styrol, Vinylacetat und Methacrylsäuremethylester angewandt worden und hat hierbei zum Erfolg geführt. Es sollen im folgenden nur die Versuche mit Styrol behandelt werden. Um den Anschluß an die zahlreichen Molekülgrößenbestimmungen an Polystyrolen, die osmotisch, ultrazentrifugal und viscosimetrisch durchgeführt worden sind³⁾, zu gewinnen, wollen wir zunächst zeigen, daß sich p-Brombenzoylperoxyd bei der Polymerisation ebenso verhält wie Benzoylperoxyd und Polymerisate von demselben Polymerisationsgrad liefert. Wir haben hierzu Polymerisationen von Styrol in Toluol mit gleichen molekularen Konzentrationen von Benzoylperoxyd und p-Brombenzoylperoxyd bei 50° durchgeführt; an den erhaltenen Polystyrolen wurden Viscositäts-

¹⁾ Versuche in dieser Richtung werden später mitgeteilt.

²⁾ Natürlich unter der Voraussetzung, daß diese Peroxyde noch katalytisch wirksam sind.

³⁾ H. Staudinger, Organische Kolloidchemie. Vieweg und Sohn, Braunschweig, 2. Auflage 1941, S. 170 ff.

messungen ausgeführt und daraus die Polymerisationsgrade nach Staudinger bestimmt. Dabei dienten, wie auch bei den späteren Angaben von Polymerisationsgraden, als Grundlage die von G. V. Schulz und Mitarbeitern^{1) 2)} angegebenen K_m -Konstanten, die sich aus den zuverlässigsten, bisher veröffentlichten viscosimetrischen und osmotischen Messungen an Polystyrolen errechnen. Für Fraktionen wurde angenommen: $K_m = 0,46 \cdot 10^{-4}$ ¹⁾, für Polymerisate: $K_m = 1,43 \cdot 0,46 \cdot 10^{-4} = 0,66 \cdot 10^{-4}$ ²⁾. Polymerisate von Styrol in Toluol (Konzentration von Styrol in Mol/Liter), hergestellt bei 50°, ergeben für Benzoylperoxyd bzw. p-Brombenzoylperoxyd (Konz. in Mol/Liter) gut übereinstimmende Polymerisationsgrade DP (Tab. 1).

Tabelle 1
Polymerisation von Styrol in Toluol bei 50°
mit peroxydischen Katalysatoren

Polymerisat*)	Katalysator	Konzentration in Mol/Liter		DP
		Styrol	Katalysator	
P 9	BPO**)	3,44	0,02167	500
P10	p-BrBPO***)	3,44	0,02169	456
P 8	BPO	1,71	0,110	72
P11	p-BrBPO	1,70 ₆	0,111	72

*) Nichtfraktionierte Polymerisate werden mit dem Buchstaben P und einer Zahl bezeichnet. Über die Herstellung vergleiche man Tab. 3.

***) BPO = Benzoylperoxyd.

****) p-BrBPO = p-Brombenzoylperoxyd.

¹⁾ G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) 39, 253 (1938). Bei gut fraktionierten Produkten, wie sie in der vorliegenden Arbeit fast durchweg untersucht wurden, ergibt die Berechnung von Molgewichten oder Polymerisationsgraden aus Viscositätsmessungen unmittelbar „mittlere“ oder „osmotische“ Werte im Sinne von Schulz (a. a. O.) und Kern (R. Houwink, Chemie u. Technologie der Kunststoffe, Akadem. Verlagsges. Leipzig, 2. Auflage, S. 145). Wir bezeichnen solche Werte im folgenden mit \bar{M} = mittleres Molgewicht oder \bar{P} = mittlerer Polymerisationsgrad.

²⁾ G. V. Schulz u. A. Dinglinger, Z. physik. Chem. (B) 43, 47 (1939). Bei der Umrechnung von viscosimetrischen Messungen an nicht oder wenig fraktionierten Polymerisaten werden für Molgewichte oder Polymerisationsgrade Durchschnittswerte erhalten, die wegen der Polymolekularität eine gewisse Unsicherheit enthalten; sie werden mit DM bzw. DP bezeichnet.

Es zeigt sich also, daß unter vergleichbaren Bedingungen Benzoylperoxyd und p-Brombenzoylperoxyd die Polymerisation von Styrol in gleicher Weise katalysieren; dies geht auch daraus hervor, daß für die durch p-Brombenzoylperoxyd katalysierte Styrolpolymerisation dieselben qualitativen und quantitativen Beziehungen gültig sind (Tab. 2), wie sie von Schulz und Husemann¹⁾ für die Bruttogeschwindigkeit v_{Br} (umgesetztes Styrol in Mol pro Liter pro Sekunde) der durch Benzoylperoxyd katalysierten Polymerisation von Styrol, der Katalysatorkonzentration c_{Kat} (Mol pro Liter) und dem mittleren Polymerisationsgrad \bar{P} aufgestellt wurden. Mit fallendem Katalysatorgehalt bei sonst gleichen Polymerisationsbedingungen fällt die Bruttogeschwindigkeit und steigt der Polymerisationsgrad. Wenn bei einer Meßreihe die Konzentration des Styrols und die Polymerisationstemperatur konstant gehalten werden, gelten für Benzoylperoxyd¹⁾ und nach Tab. 2 auch für p-Brombenzoylperoxyd die folgenden Beziehungen:

$$v_{Br} \cdot \bar{P} = \text{konst.} \qquad \bar{P} \cdot c_{Kat}^{\frac{1}{2}} = \text{konst.}$$

Tabelle 2

Bruttogeschwindigkeit v_{Br} und Polymerisationsgrad \bar{P} der durch p-Brombenzoylperoxyd katalysierten Polymerisation von Styrol in Toluol bei 50° in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration c_{Kat} ; $c_{Styrol} = 1,67$ Mol/Liter

Polymerisat ²⁾	Polym.-zeit Stunden	Umsatz %	c_{Kat} Mol/Liter	$v_{Br} \cdot 10^6$	\bar{P}	$v_{Br} \cdot \bar{P} \cdot 10^4$	$\bar{P} \cdot c_{Kat}^{\frac{1}{2}}$
				Mol/Liter sec			
P 14	140	88	0,0992	2,91	109	3,2	34,4
P 36	286	94	0,0485	1,52	164	2,5	36,1
P 37	287	82	0,0242	1,33	238	3,2	36,9
P 38	287	50,3	0,0048	0,81	550	4,5	38,1

Aus der Übereinstimmung der Polymerisationsgrade \bar{P} (Tab. 1) der unter vergleichbaren Bedingungen mit Benzoylperoxyd bzw. p-Brombenzoylperoxyd hergestellten Styrolpolymerisate und aus der Gültigkeit der für die Polymerisation mit Benzoylperoxyd aufgestellten Beziehungen bei der Polymerisation mit p-Brombenzoylperoxyd (Tab. 2) folgt, daß wir

¹⁾ G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) 39 272 (1938).

²⁾ Über die Herstellung vergleiche man Tab. 3.

bei der Berechnung von Polymerisationsgraden der mit p-Brombenzoylperoxyd hergestellten Styrolpolymerisate die K_m -Konstanten, wie sie sich aus osmotischen und viscosimetrischen Messungen an mit Benzoylperoxyd hergestellten Styrolpolymerisaten ergeben haben, anwenden dürfen¹⁾. Die Berechtigung hierzu erscheint an sich trivial. Wir wissen aber aus Versuchen mit anderen Derivaten des Benzoylperoxyds²⁾, daß der Polymerisationsverlauf sehr stark von demjenigen mit Benzoylperoxyd abweichen kann. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dann die Übertragung der K_m -Konstanten zu Fehlschlüssen führen müßte, da ja diese Konstanten auch stark von der Polymerisationstemperatur abhängen.

III. Nachweis des Einbaues peroxydischer Katalysatoren in den bei der Polymerisation gebildeten Makromolekülen

Um die Frage des Einbaues eines peroxydischen Katalysators in die Polystyrolmakromoleküle zu klären, wurde eine Reihe von Polystyrolen durch Polymerisation von Styrol^{3) 4)} in Toluollösung bei 50° unter Zusatz von verschiedenen Mengen von Benzoylperoxyd⁵⁾ bzw. p-Brombenzoylperoxyd⁵⁾ hergestellt. Eine Zusammenstellung findet sich in Tab. 3; die Polymerisate sind nach steigenden Mengen der angewandten Katalysatoren geordnet.

Zur Reinigung wurden die so hergestellten Polystyrole mit Methanol ausgefällt, gewaschen und noch mehrmals umgefällt. Das Umfällen geschah durch Wiederauflösen in Toluol und Fällung mit dem etwa 10-fachen Volumen an Methanol. Die Zahl der Umfällungen war mindestens 12, in vielen Fällen aber bis zu 20 und mehr. Umgefällte Polymerisate werden mit dem Buchstaben U und der Nummer des Polymerisates bezeichnet; dabei wird die Zahl der Umfällungen in römischen Ziffern angefügt. U10 XX ist also das 20-mal umgefällte Polymerisat P10.

¹⁾ Osmotische Messungen an mit p-Brombenzoylperoxyd hergestellten Polystyrolen sind beabsichtigt.

²⁾ Unveröffentlichte Versuche mit m-Nitrobenzoylperoxyd.

³⁾ Für die freundliche Überlassung von monomerem Styrol danken wir der Direktion der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Ludwigshafen.

⁴⁾ Das Styrol wurde mehrmals mit etwa 2 n-Natronlauge ausgeschüttelt, um das als Stabilisator verwendete Hydrochinon zu entfernen, mit Wasser nachgewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und im Vakuum destilliert; ein Vor- und ein Nachlauf wurden verworfen.

⁵⁾ Die Benzoylperoxyde wurden aus den Säurechloriden mit H_2O_2 und NaOH hergestellt und mehrmals durch Eingießen von Chloroformlösungen in Methanol gereinigt.

Tabelle 3
Polymerisation von Styrol in Toluollösung bei 50°

Poly- merisat	Styrol		Katalysator		Toluol in ccm
	in g	in Mol pro Ltr. Lösung	in g	in % ber. auf Styrol	
a) mit Benzoylperoxyd					
P 9	7,47	3,59	0,11	1,5	12,8
P 8	10,80	1,81	1,50	15,0	45,5
P 13	13,88	1,70	2,08	15,0	63,0
b) mit p-Brombenzoylperoxyd					
P 38	13,88	1,67	0,155	1,12	65,0
P 10	7,47	3,59	0,18	2,4	12,8
P 37	13,88	1,67	0,775	5,6	65,0
P 36	13,88	1,67	1,55	11,2	65,0
P 14	13,88	1,70	3,10	22,4	63,0
P 11	11,01	1,70	2,73	24,8	50,1
P 12	19,98	1,70	4,96	24,8	91,0
P 17	9,99	1,70	3,72	37,2	45,5

Wenn der peroxydische Katalysator bei der Polymerisation in das entstehende Makromolekül eingebaut wird, so darf er durch Umfällung des Polymerisates aus diesem nicht vollständig abtrennbar sein. Bei der Anwendung des p-Brombenzoylperoxyds als Katalysator heißt dies also, daß die Polymerisate auch durch sehr häufiges Umfällen nicht frei von Brom erhalten werden können. Dies ist nun tatsächlich der Fall. Ein mit p-Brombenzoylperoxyd polymerisiertes Polystyrol P 11 zeigte nach 20 Umfällungen (U 11 XX) noch einen Bromgehalt von 2,61%. Mischt man dagegen einem Polystyrol P 13, das mit nicht-substituiertem Benzoylperoxyd hergestellt wurde und der Vergleichbarkeit halber dasselbe Molekulargewicht hatte wie das mit p-Brombenzoylperoxyd hergestellte Polymerisat, nachträglich p-Brombenzoylperoxyd zu, so kann dieses Polystyrol durch einige Umfällungsoperationen von seinem Bromgehalt befreit werden¹⁾ (Tab. 4 und 5).

Um festzustellen, wieviele Umfällungen notwendig sind, um ein mit p-Brombenzoylperoxyd verunreinigtes Polystyrol

¹⁾ Dieses Ergebnis haben wir durch wiederholte Analysen, auch unter Anwendung hoher Einwaagen, sichergestellt. Es sei noch bemerkt, daß eine gesättigte p-Br-BPO-Lösung in Toluol unter den Bedingungen der Fällung, also bei Zusatz der 10-fachen Menge an Methanol, vollständig klar bleibt.

Tabelle 4

Umfällung von mit p-Brombenzoylperoxyd polymerisiertem Polystyrol im Vergleich mit Polystyrol, das mit p-Brombenzoylperoxyd verunreinigt wurde

Polymerisat	Polymerisationskatalysator	Molekulargewicht \bar{M}	Zahl der Umfällungen	Brombestimmung	
				Einwaage in mg	Br in %
P 11	p-Br-BPO	16 200	20	—	2,61
P 13 + 8% p-Br-BPO	BPO	15 600	20	9,633 44,455	0,00 0,067

von diesem zu befreien, wurde P 13, das mit BPO polymerisiert worden war, mit 8% Br-BPO gemischt, 20-mal umgefällt und der Bromgehalt einiger Umfällungen bestimmt. Aus Tab. 5 geht hervor, daß nach etwa 6—8 Umfällungen der Bromgehalt auf einen Wert absinkt, der innerhalb des Analysenfehlers liegt, den man bei Bromgehalten unter 5% mit etwa $\pm 0,15\%$ annehmen muß. Wir haben deshalb alle Polystyrole, bei denen aus dem Bromgehalt auf einpolymerisierten Katalysator geschlossen werden soll, mindestens 12-mal, häufig noch öfters umgefällt. Für das mit Br-BPO polymerisierte Polystyrol P 11 sind die Bromgehalte der Umfällungen in Tab. 6 angegeben. Abb. 1, in der die Werte der Tab. 5 und 6 graphisch aufgetragen sind, zeigt mit aller Deutlichkeit, daß beigemishtes

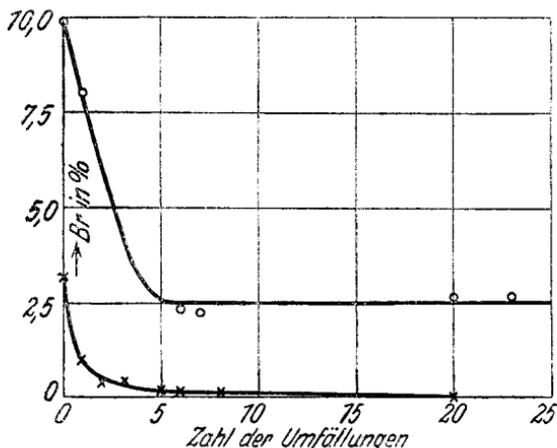


Abb. 1. Umfällung von Polystyrolen mit zugemischtem (P₁₃: x), bzw. einpolymerisiertem (P₁₁: O) p-Brombenzoylperoxyd

Br-BPO durch mehrmalige Umfällung abgetrennt werden kann, während der Bromgehalt des mit Br-BPO polymerisierten Polystyrols einen Grenzwert erreicht, der über eine große Zahl von Umfällungen hinweg konstant bleibt. Damit ist auch gezeigt, daß beigemischtes p-Brombenzoylperoxyd mit Polystyrol nicht reagiert; durch eine solche nachträgliche Umsetzung könnten Fremdgruppen in den Makromolekülen gebildet und dadurch die quantitative Bestimmung der Endgruppen illusorisch werden.

Tabelle 5

Umfällung von Polystyrol P 13, dem p-Br-BPO beigemischt wurde

Bezeichnung	Zahl der Umfällungen	Br in %
P 13	0	3,16
U 13 I	1	1,01
U 13 II	2	0,45
U 13 III	3	0,36
U 13 V	5	0,20
U 13 VI	6	0,13
U 13 VIII	8	0,11
U 13 XX	20	0,07

Tabelle 6

Umfällung von Polystyrol P 11, das mit p-Br-BPO polymerisiert wurde

Bezeichnung	Zahl der Umfällungen	Br in %
P 11	0	9,92
U 11 I	1	8,02
U 11 VI	6	2,36
U 11 VII	7	2,25
U 11 XX	20	2,61
U 11 XXIII	23	2,68

IV. Die Adsorption von Fremdmolekülen an Polystyrolen

Der im vorhergehenden Abschnitt durchgeführte Nachweis des Einbaues peroxydischer Katalysatoren in die Makromoleküle des Polystyrols konnte nur dadurch erbracht werden, daß es durch mehrmalige Umfällung der Polystyrole gelang, von beigemischtem Katalysator abzutrennen. Etwa 6–8 Umfällungen sind notwendig, um dieses Ziel zu erreichen, und zwar obwohl das angewandte p-Brombenzoylperoxyd in dem Lösungsmittel-Fällungsmittelgemisch (Toluol–Methanol) glatt löslich ist. Das Peroxyd wird also von den Polystyrolmakromolekülen adsorptiv festgehalten. Es mußte mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß diese Adsorption von der Molekülgröße der Polystyrole abhängig ist. Da es für das Ziel der Arbeit, eine chemische Molekülgrößenbestimmung durchzuführen, von großer Bedeutung war, das Adsorptionsverhalten in Abhängigkeit vom Molekulgewicht zu kennen, haben wir diese Frage näher untersucht. Mischte man hemi-, meso- und eukolloidem Polystyrol jeweils eine

prozentual gleiche Menge an p-Br-BPO zu, und fällt mit Methanol einen jeweils etwa gleichen Anteil an Polystyrol aus, so nimmt der Bromgehalt der Fällung mit der Molekülgröße zu. Die Adsorption der Polystyrolmakromoleküle nimmt also, wie man auch erwarten kann, mit steigender Molekülgröße zu. Besonders deutlich wird diese Erscheinung, wenn man ein Gemisch von Polystyrol mit p-Br-BPO fraktioniert. Das Polymerisat P13 wurde mit 10% p-Brombenzoylperoxyd vermischt, enthielt also 4,1% Br; es wurde in Toluol gelöst und mit Methanol fraktionierend gefällt. Aus Tab. 7 geht hervor, daß mit abnehmender Molekülgröße, die viscosimetrisch bestimmt wurde, der Bromgehalt der Fraktionen F 13/1—6¹⁾ abnimmt. Dieses Ergebnis verdient besonders deshalb Beachtung, weil, wie wir später sehen werden, bei der Fraktionierung von mit Br-BPO polymerisiertem Polystyrol der Bromgehalt mit abnehmender Molekülgröße zunimmt, sich also gerade gegenläufig wie bei der Adsorption verhält.

Tabelle 7

Fraktionierung eines Gemisches von Polystyrol P 13
und p-Brombenzoylperoxyd

Produkt	Molekulargewicht DM	Br in %
P 13	—	4,1
F 13/1	27 300	3,61
F 13/2	25 600	3,16
F 13/3	23 300	2,38
F 13/4	21 500	2,35
F 13/5	19 400	2,14
F 13/6	17 700	1,45
F 13/7 ²⁾	8 300	16,12

Ähnliche Ergebnisse wie mit p-Brombenzoylperoxyd erhielten wir bei der Untersuchung der Adsorption von beigemischttem p-Brombenzoesäureanhydrid an Polystyrol. Nach 8 Umfällungen sank der Bromgehalt

¹⁾ Fraktionen bezeichnen wir mit F; F13 ist also eine Fraktion des Polymerisates P13. Die Numerierung der Fraktionen erfolgt mit einer arabischen Ziffer. F13/1 ist also die erste Fraktion des Polymerisates P13.

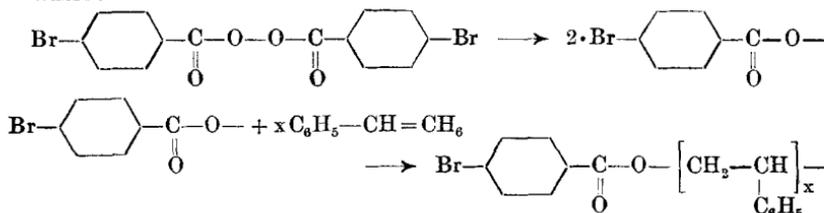
²⁾ F13/7 wurde durch Eindampfen der Mutterlauge von F13/6 erhalten.

auf unter 0,1%, wobei wiederum festgestellt wurde, daß eukolloides Polystyrol Fremdmoleküle hartnäckiger zurückhält als meso- oder hemikolloides Polystyrol.

V. Die Polymereinheitlichkeit der Polystyrole mit gekennzeichneten Endgruppen

Um mit Hilfe der Endgruppenmethode eine Molekülgrößenbestimmung bei den Polystyrolen durchzuführen, müssen die Endgruppen der Makromoleküle sicher bekannt und einwandfrei bestimmbar sein. Außerdem müssen alle Makromoleküle dieselben Endgruppen haben und diese durch die Bestimmungsmethode erfaßt werden. Der makromolekulare Stoff muß also polymereinheitlich sein. Wir wollen im folgenden untersuchen, inwieweit diese Forderungen erfüllt sind.

Durch den Nachweis des Einbaues peroxydischer Katalysatoren in die Polystyrolmakromoleküle ist über die Konstitution der Endgruppen noch keine Aussage gemacht. Eine sehr naheliegende Annahme ist die, daß das p-Brombenzoylperoxyd in 2 Radikale zerfällt, von denen jedes eine Polymerisationskette auslöst.



Die wachsenden Molekülketten oder „Makroradikale“¹⁾ können nun entweder durch einen anormalen Wachstumsschritt abgebrochen werden oder durch „Rekombination“ zweier wachsender Ketten ihr Wachstum beenden. Im ersten Falle würde ein Makromolekül mit einer Brombenzoylendgruppe und einer unbekanntem Endgruppe entstehen, im zweiten Falle ein solches mit 2 Brombenzoylendgruppen. Der Kettenabbruch durch einen anormalen Wachstumsschritt konnte auf Grund von kinetischen Untersuchungen von G. V. Schulz²⁾ unwahrscheinlich gemacht

¹⁾ W. Kern in R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe, Akad. Verlags. Ges. Leipzig, 2. Auflage, 1942, S. 10.

²⁾ G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. Abt. B 39, 246 (1938).

werden; dagegen soll der Kettenabbruch durch Rekombination zweier wachsender Ketten den experimentellen Ergebnissen entsprechen. Dies würde bedeuten, daß wir mit mindestens 2 Brombenzoylendgruppen pro Makromolekül zu rechnen haben. Nun ist aber, ebenfalls aus kinetischen Gründen¹⁾, die Annahme eines Radikalzerfalls des organischen Peroxyds und eine Auslösung der Molekülketten durch Benzoylradikale nicht mit den experimentellen Ergebnissen zu vereinbaren. Wir wissen also über die chemische Umsetzung, die der Aktivierungsreaktion zugrunde liegt, noch nichts sicheres. Lediglich die Bildung einer Zwischenverbindung des peroxydischen Katalysators mit monomerem Styrol, deren Bildungsenergie mit 4,5 Cal bestimmt werden konnte, ist nachgewiesen²⁾. Durch den in der vorliegenden Arbeit geführten Nachweis des Einbaues des Katalysators ist gezeigt, daß diese Zwischenverbindung nach ihrer Umlagerung in eine aktivierte Form, eventuell unter Abspaltung eines Molekülteiles z. B. von p-Brombenzoesäure³⁾, die Polymerisationskette auslöst. Wir können also erwarten, daß die Polystyrolmakromoleküle entweder ein „halbes“ oder ein ganzes Katalysatormolekül, d. h. 1 oder 2 Bromatome pro Endgruppe enthalten. Für unverzweigte, lineare Makromoleküle würden dies also 2 bzw. 4 Bromatome pro Makromolekül bedeuten. Die Frage wird aber dadurch noch komplizierter, daß wir beim Polystyrol mit einer Verzweigungsreaktion⁴⁾ rechnen müssen; jede Verzweigungsstelle bedingt eine weitere Endgruppe. Der Verzweigungsgrad ist abhängig von der Polymerisationstemperatur, nicht aber von der Molekülgröße. Er ist bei niedriger Polymerisationstemperatur geringer als bei hoher. Um nun einen gleichbleibenden und niedrigen Verzweigungsgrad und damit zunächst möglichst einfache Verhältnisse zu haben, wurde als Polymerisationstemperatur für alle untersuchten Polymerisate

¹⁾ Der durch Radikale ausgelöste Polymerisationsverlauf ist bekannt und unterscheidet sich von dem durch Peroxyde katalysierten Verlauf. G. V. Schulz u. F. Blaschke, Z. physik. Chem. Abt. B 51, 75 (1942).

²⁾ Vgl. S. 86.

³⁾ p-Brombenzoesäure konnte aus dem Polymerisationsgemisch isoliert werden.

⁴⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2320 (1935).

50° gewählt. Dadurch ist eine gewisse Gewähr dafür gegeben, daß alle Polystyrolmakromoleküle einen ähnlichen Bau aufweisen und insbesondere alle Makromoleküle denselben Verzweigungsgrad besitzen. Es muß einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben, durch Variation der Polymerisationstemperatur den Verzweigungsgrad zu ändern und aus Endgruppenbestimmungen auch Aussagen über den Verzweigungsgrad zu machen.

Styrol zeigt eine spontane thermische Polymerisation. Falls diese thermische Polymerisation neben der katalytischen stattfände, würden außer den Makromolekülen mit gekennzeichneten Endgruppen auch solche mit unbekanntem Endgruppen entstehen. Die Forderung der Polymereinheitlichkeit wäre also nicht erfüllt. Nun ist aber, selbst bei geringen Katalysatorkonzentrationen, die Geschwindigkeit der katalytischen Polymerisation sehr groß gegenüber derjenigen der thermischen, so daß diese Gefahr als ausgeschlossen gelten kann. Zudem haben wir die Katalysatorkonzentration in weiten Grenzen variiert (1—37%; vgl. Tab. 3); eine bei kleinen Katalysatorkonzentrationen auftretende thermische Polymerisation mußte sich also im Vergleich bei Polymerisationen mit hohen Katalysatorkonzentrationen zu erkennen geben. Wir haben nie einen Anhaltspunkt gefunden, der neben der katalytischen auf eine thermische Polymerisation hinwies.

Damit kann mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgesagt werden, daß die mit Hilfe der gekennzeichneten Katalysatoren hergestellten Polystyrole polymereinheitlich sind. Den endgültigen Beweis erbringen die nachfolgenden Endgruppenuntersuchungen an polymerhomologen Reihen, die einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem Endgruppengehalt und der Molekülgröße ergeben haben.

Die Polymerisationen mit p-Brombenzoylperoxyd wurden in Verdünnung ausgeführt (Toluol). Wir erhielten dadurch Polystyrole mit Molekulargewichten mittlerer Größe (5000—100000), von den erwartet werden konnte, daß die Endgruppen durch die analytische Bestimmungsmethode sicher erfassbar sind. Wie sich zeigen wird, ist dies auch bis zu einem Molekulargewicht von etwa 120000 tatsächlich der Fall. Die Brombestimmungen

wurden als Mikrobestimmungen entweder durch Verbrennung oder nach Carius ausgeführt^{1) 2)}).

VI. Abhängigkeit des Endgruppengehalts von der Molekülgröße bei Polystyrolen

Bestimmt man in einer polymerhomologen Reihe von polymereinheitlichen Makromolekülen, die also unabhängig von ihrer Größe die gleichen Endgruppen besitzen, den Endgruppengehalt, so ergibt sich — zunächst rein qualitativ — daß er mit wachsender Molekülgröße abnimmt. In unserem Falle heißt dies, daß der Bromgehalt der hochgereinigten, mit p-Brombenzoylperoxyd hergestellten Polystyrole mit zunehmendem Molgewicht kleiner werden muß.

Diese Forderung ist nun tatsächlich erfüllt. In Tab. 8 sind einige Ergebnisse an den Polymerisaten³⁾ P 11, P 12, P 14, P 17, P 36, P 37 und P 38 zusammengestellt. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß die Polymerisate durch zahlreiche Umfällungsoperationen gereinigt wurden. Außerdem wurden entweder die Polymerisate oder die umgefällten Produkte sorgfältig fraktioniert. Diese Fraktionen wurden aus Toluollösungen durch aufeinanderfolgende Zugabe von Methanol⁴⁾ ausgefällt und so Fraktionen mit abgestuften Durchschnittsmolekülgrößen erhalten; die letzte, niedrigst molekulare Fraktion wurde durch vorsichtiges Abdampfen von Lösungs- und Fällungsmitteln im Vakuum erhalten.

¹⁾ Die zahlreichen Bestimmungen wurden in den Laboratorien Dr. J. Hoppe, München, Dr. S. Kautz, Freiburg i. Br. u. Dr. A. Schoeller, Berlin, ausgeführt, wofür wir zu großem Dank verpflichtet sind.

²⁾ Die Verbrennungsmethode am Platinkontakt nach Pregl ist der Cariusmethode vorzuziehen, da geringste, unlösliche und durch Salpetersäure nicht zerstörbare Verunreinigungen der Polystyrole, wie sie durch die Herstellung und insbesondere durch die Umfällungsoperationen (Absaugen auf Glasfildertiegeln) eingeschleppt werden können, sich bei der Cariusmethode bemerkbar machen; wir haben solche Fehler durch Rückstandsbestimmungen auszuschalten versucht, bei Carius-Bestimmungen aber nie so gut reproduzierbare Ergebnisse erzielt wie bei Verbrennungen. Es wäre erwünscht, wenn eine Brombestimmungsmethode für kleine Bromgehalte von 0,05—5% mit einem Fehler von $\pm 0,01\%$ ausgearbeitet würde.

³⁾ Über die Herstellung dieser Polymerisate vergleiche man Tab. 3.

⁴⁾ Zugabe aus einer Bürette.

Zur Bezeichnung der Produkte sei noch folgendes ergänzt: Polymerisate werden mit P, Umfällungen mit U, Fraktionen mit F bezeichnet. Die Nummer des Polymerisates wird in jedem Falle unmittelbar an die Buchstaben P, U oder F angefügt. Die Zahl der Umfällungen wird mit römischen Ziffern, die Nummer der Fraktion mit arabischen Ziffern angegeben; kleine Buchstaben anschließend an die arabische Nummer einer Fraktion bedeuten, daß diese Fraktion nochmals fraktioniert wurde. Das Polymerisat P11 nach 20-maliger Umfällung trägt also die Bezeichnung U11XX, nach der Aufteilung in Fraktionen, z. B. die 3. Fraktion F11 XX 3, eine Unterfraktion dieser Fraktion z. B. F11 XX 3a. Wurde die Fraktionierung eines Polymerisates vor den Umfällungen vorgenommen, dann steht die römische Zahl der Umfällungen nach der arabischen Fraktionsnummer. So wurde das Polymerisat P14 fraktioniert, die erste Fraktion F14/1 in 4 Unterfraktionen aufgeteilt (F14/1a bis d) und anschließend 12-mal umgefällt, z. B. F14/1 b XII. Wurden von einem Polymerisat mehrere unabhängige Fraktionsreihen hergestellt, so wird dies durch einen Index gekennzeichnet, z. B.: F₁ 14 XII 1 und F₂ 14/1 b XII sind Fraktionen von unabhängigen Fraktionsreihen.

Aus Tab. 8 ergibt sich zunächst, daß unsere Ergebnisse nicht durch Adsorption verfälscht sein können; denn aus Abschnitt IV dieser Arbeit geht hervor, daß die Adsorption von p-Brombenzoylperoxyd mit zunehmender Molekülgröße der Polystyrole zunimmt, während wir finden, daß der Bromgehalt mit zunehmendem Molekulargewicht abnimmt.

Zur weiteren Auswertung unserer experimentellen Ergebnisse benötigen wir die Beziehung zwischen Molekülgröße und Endgruppengehalt. Bezeichnen wir mit M das Molekulargewicht, mit E das Gruppengewicht der quantitativ bestimmten Endgruppe¹⁾ und ist ferner e der analytisch bestimmte Endgruppengehalt in Prozent, so gilt

$$E : M = e : 100$$

$$\text{oder } M = 100 \cdot \frac{E}{e}$$

Dabei ist nicht nur angenommen, daß in jedem Makromolekül nur eine durch die Endgruppenmethode erfaßbare Endgruppe vorhanden ist, sondern auch daß alle Makromoleküle einheitliche Größe besitzen, der Stoff also nicht polymolekular ist. Nimmt man an, daß jedes Makromolekül z Endgruppen E enthält, so gilt:

$$z \cdot E : M = e : 100$$

$$M = 100 \cdot z \cdot \frac{E}{e} \quad (1)$$

¹⁾ In unserem Falle ist $E = \text{Br} = 79,2$.

Tabelle 8

Mittleres Molekulargewicht, Bromgehalt und Bromatomzahl von mit p-Brombenzoylperoxyd polymerisierten und hochgereinigten Polystyrolen

Polymerisat	Katalysator-konz. bei der Polymerisation in %	Fraktion	$\frac{\eta_{sp.}}{c}$ ¹⁾	Mittleres Mol-gewicht \bar{M}	Br-gehalt in % e	Brom-atom zahl z
P 17	37,2	F 17/1a XII	0,0104	23 500	1,63	4,8
		F 17/1b XII	0,0102	22 500	2,08	5,8
		F 17/1c XII	0,0084 ₇	19 100	2,10	5,0
		F 17/2 XII	—	12 800	3,02	4,8
P 11	24,8	F ₁ 11 XX 1a	0,0117	26 400	1,49	4,9
		F ₁ 11 XX 1b	0,0085	19 200	1,92	4,6
		F ₁ 11 XX 2	0,0071 ₇	16 200	2,61	5,3
		F ₁ 11 XX 3	0,0030	6 800	3,89	3,3
		F ₂ 11 XII 1a	0,0128	29 000	1,26	4,6
		F ₂ 11 XII 1	0,0109	24 600	1,39	4,3
		F ₂ 11 XII 2	0,0094	21 200	1,90	5,0
		F ₂ 11 XII 4	0,0083 ₂	18 800	2,09	4,9
		F ₂ 11 XII 5	0,0067	15 100	2,57	4,9
		F ₂ 11 XII 6	0,0059 ₄	13 400	2,98	5,0
F ₂ 11 XII 7	0,00433	9 800	3,84	4,7		
P 12	24,8	F 12/3	0,00895	20 200	1,66	4,2
		F 12/1b	—	13 500	1,71	2,9
P 14	22,4	F ₁ 14/1b XII	0,0129	29 100	1,09	3,8
		F ₁ 14/1d XII	0,0096 ₄	21 800	1,82	5,0
		F ₂ 14 XII 1a	0,0143	32 200	0,98	3,9
P 36	11,2	F ₂ 14 XII 1b	0,0138	31 200	1,26	4,9
		F ₁ 36 XII 1a	0,0221	50 000	0,53	3,3
		F ₁ 36 XII 2	0,0127	28 700	1,21	4,3
		F ₁ 36 XII 1	—	27 900	1,37	4,8
		F ₁ 36 XII 3	0,0099 ₅	22 500	1,76	4,9
		F ₁ 36 XII 5	0,0061 ₃	13 900	2,98	5,1
P 37	5,6	F ₂ 36 XII 1a	0,0197	44 500	0,57	3,2
		F ₂ 36 XII 1b	0,0115	26 000	1,39	4,5
		F 37 XII 1a	0,0207	46 800	0,72	4,2
		F 37 XII 2a	0,0206	46 600	0,85	4,9
P 38	1,12	F 37 XII 3	0,0120	27 100	1,06	3,6
		F 37 XII 6	0,0061	13 800	2,55	4,4
P 38	1,12	F 38 XII 1a	0,0486	109 900	0,32	4,4
		F 38 XII 1b	0,0370	83 700	0,37	3,9
		F 38 XII 2	0,0302	68 300	0,38	3,3
		F 38 XII 1d	0,0274	62 000	0,42	3,3
		F 38 XII 2a	0,0254	57 400	0,52	3,7
		F 38 XII 2b	0,0217	49 000	0,74	4,5
		F 38 XII 3b	0,0151	34 100	0,71	3,0

¹⁾ Aus der Viscositätszahl $\eta_{sp.}/c$, die in Toluol bei 20° C bestimmt wurde, errechnet sich das mittlere Molgewicht \bar{M} unter Verwendung der K_m -Konstante $K_m = 0,46 \cdot 10^{-4}$; man vgl. S. 88.

z ist also die Anzahl der durch die Bestimmungsmethode erfaßten Endgruppen pro Makromolekül, in unserem Falle der Bromatome. Wir nennen deshalb z die Endgruppenzahl, speziell Bromatomzahl; sie gibt an, wie viele bestimmbare Endgruppen, also z. B. Bromatome jedes Makromolekül enthält. Damit eine Endgruppenbestimmung zur chemischen Molekülgrößenbestimmung ausgewertet werden kann, muß die Endgruppenzahl für alle Makromoleküle konstant sein. Diese Forderung ist gleichbedeutend mit derjenigen der Polymereinheitlichkeit. Eine polymerhomologe Reihe polymereinheitlicher Stoffe besitzt, unabhängig vom Molekulargewicht, konstante Endgruppenzahlen. Ein polymereinheitlicher Stoff wird durch Fraktionierung in eine polymerhomologe Reihe mit konstanter Endgruppenzahl unterteilt.

Die Beziehung (1) setzt einen Stoff einheitlicher Molekülgröße voraus. Da die Polystyrole aber sicher polymolekular sind, wollen wir nun für diesen Fall die Beziehung zwischen Molekülgröße und Endgruppengehalt ableiten.

Der polymolekulare Stoff bestehe aus Makromolekülen der Größe M_i ($i = 1$ bis n). Der Anteil der Moleküle vom Molgewicht M_i in 1 g Substanz sei c_i , also: $\sum c_i = 1$. Beziehung (1) gilt für Makromoleküle der Größe M_i :

$$M_i = 100 \cdot z \cdot \frac{E}{e_i} \quad (1a)$$

Dabei ist e_i der Prozentgehalt an Endgruppen E der Moleküle M_i . Die Endgruppenzahl z ist bei einem polymereinheitlichen Stoff für die Makromoleküle aller Größen konstant. Bezeichnen wir nun noch mit e den durchschnittlichen Prozentgehalt an E im polymolekularen Stoff, so gilt

$$e = \sum c_i \cdot e_i$$

da ja e sich additiv aus dem Endgruppengehalt der einzelnen Molekülgrößen zusammensetzt. Damit gilt nach (1a):

$$e = 100 \cdot z \cdot E \cdot \sum \frac{c_i}{M_i} \quad (2)$$

Nun gilt¹⁾ aber für das durch osmotische Methoden bestimmte „mittlere Molekulargewicht“²⁾ \bar{M} :

¹⁾ W. Kern, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 1439 (1935), ferner in „Chemie und Technologie der Kunststoffe“, Akad. Verl. Ges. Leipzig, 2. Auflage 1942, S. 145.

²⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 32, 27 (1936).

$$\frac{1}{\bar{M}} = \sum \frac{c_i}{M_i} \quad \text{also} \quad e = 100 \cdot z \cdot E \cdot \frac{1}{\bar{M}}$$

$$\bar{M} = 100 \cdot z \cdot \frac{E}{e} \quad (1b)$$

Das mittlere oder osmotische Molekulargewicht wird demnach auch nach der Endgruppenmethode erhalten, während aus viscosimetrischen Messungen ein „viscosimetrischer“ Durchschnittswert erhalten wird. Trotzdem kann durch Anwendung geeigneter K_m -Konstanten aus viscosimetrischen Messungen das mittlere Molgewicht von Fraktionen berechnet werden¹⁾, wie es auch in dieser Arbeit geschieht²⁾.

Nachdem wir nun gezeigt haben, daß durch die Endgruppenmethode derselbe Durchschnittswert des Molgewichts erhalten wird wie durch die osmotische Methode, wollen wir die experimentellen Ergebnisse der Tab. 8 noch einer näheren Betrachtung unterziehen.

Abb. 2 zeigt, daß Beziehung (1b) erfüllt ist; die eingezeichnete Gerade gilt für $z=4$.

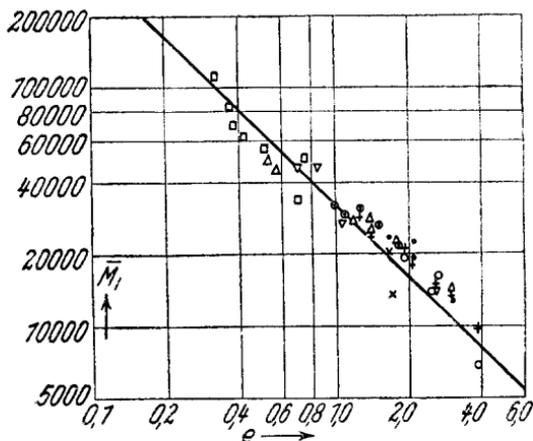


Abb. 2. Das mittlere Molekulargewicht \bar{M} in Abhängigkeit vom Bromgehalte (in %) bei Polystyrolen, die durch Polymerisation von Styrol mit p-Brombenzoylperoxyd erhalten wurden (Tab. 8)

• = F 17 ○ = F 11 + = F 211 × = F 12
 ⊙ = F 14 △ = F 36 ▽ = F 37 □ = F 38

¹⁾ G. V. Schulz u. Mitarbeiter, Z. physik. Chem. (B) **39**, 252 (1938); **43**, 47 (1939).

²⁾ Man vgl. S. 88, wo die K_m -Konstanten zur Berechnung mittlerer Molgewichte oder Polymerisationsgerade angegeben sind.

Die in Tab. 8 angegebenen Bromatomzahlen wurden aus dem aus viscosimetrischen Messungen erhaltenen mittleren Molgewicht \bar{M} und dem gefundenen Br-gehalt nach Beziehung (1b) erhalten. Diese Bromatomzahlen sind über einen erheblichen Molekülgrößenbereich bemerkenswert konstant; sie liegen mit wenigen Ausnahmen zwischen 3 und 5; ihr Durchschnitt beträgt 4,3, liegt also nahe bei 4.

Es werden also 3—5 Bromatome, im Durchschnitt rund 4 Bromatome pro Makromolekül unabhängig von der Molekülgröße bei der Polymerisation von Styrol mit p-Brombenzoylperoxyd eingebaut. Berücksichtigt man die Fehler einerseits der quantitativen Halogenbestimmung, andererseits der viscosimetrischen und osmotischen Messungen, so ergibt sich für den Fehler der Bromatomzahlen bis zum Molgewicht 15000 etwa $\pm 0,5$ Bromatomzahleinheiten; mit steigender Molekülgröße wird dieser Fehler immer größer und erreicht beim Molgewicht 80000 etwa $\pm 0,8$ Bromatomzahleinheiten. Bei einer Molekülgröße von etwa 120000 ist die Grenze der Anwendbarkeit der Endgruppenmethode bei Anwendung von p-Brombenzoylperoxyd als gekennzeichnetem Katalysator erreicht. Mit anderen, geeigneteren Katalysatoren und verfeinerten analytischen Bestimmungen kann diese Grenze sicherlich nach erheblich höheren Molgewichten verschoben werden.

Der Tatsache, daß etwa 4 Bromatome in den Polystyrolmakromolekülen gebunden sind, können entsprechend den Ausführungen von Abschnitt V folgende beide Möglichkeiten zugrunde liegen:

1. Die unter den gewählten Bedingungen hergestellten Polystyrolmakromoleküle sind lineare Fadenmoleküle eventuell mit kurzen Seitenketten; an jedem Molekülende der Hauptkette befindet sich ein vollständiges, eingebautes Katalysatormolekül. Die Bromatomzahl ist 4; Abweichungen sind durch Versuchsfehler bedingt.

2. Die untersuchten Polystyrolmakromoleküle sind nicht linear sondern verzweigt gebaut; an jedem Kettenende von Haupt- und Seitenketten befindet sich eine Brombenzoylengruppe, also 1 Bromatom. Die Bromatomzahl liegt nahe bei 4 und ist ein Maß für den Verzweigungsgrad.

Von diesen beiden Möglichkeiten ist die erstere die wahrscheinlichere, wenn auch bisher keine Formulierung des Primäraktes angegeben werden kann, durch die der vollständige Einbau der peroxydischen Katalysatormoleküle in die Makromoleküle dargestellt wird. Eine experimentelle Entscheidung der Frage ist sehr wohl möglich und auch beabsichtigt. So kann durch die Wahl höherer Polymerisationstemperaturen der Verzweigungsgrad erhöht werden¹⁾. Dadurch würde sich im Falle 1 die Bromatomzahl nicht ändern, wohl aber im Falle 2 größer werden, da ja im letzteren Falle jeder Kettenzweig eine markierte Endgruppe trägt.

Die Auswertung der Endgruppenbestimmungen zur Berechnung von Molekulargewichten kann aber auch in anderer Weise geschehen, wobei neben der Polymereinheitlichkeit der Polystyrolmakromoleküle, die mit Sicherheit nachgewiesen ist, keine weiteren Voraussetzungen notwendig sind. Die chemische Molekülgrößenbestimmung bei niedermolekularen Verbindungen erfolgt durch quantitative Bestimmung einer Molekülgruppe wie z. B. der Carboxylgruppe bei Säuren, aktiver Wasserstoffatome bei Alkoholen, Stickstoffatomen bei Aminen oder Nitroverbindungen. Die Bestimmung solcher Gruppen führt zu einer einwandfreien Molekülgrößenbestimmung, wenn noch die Anzahl der quantitativ erfaßten Molekülgruppen im Molekül bekannt ist. Ist dies nicht der Fall, so gibt die chemische Bestimmung einen unteren Grenzwert der Molekülgröße unter der Annahme, daß nur eine Molekülgruppe pro Molekül vorhanden ist; für 2, 3 ... z Molekülgruppen pro Molekül erhält man die 2, 3 ... z -fachen Molekülgrößen. Die physikalischen Methoden der Molekülgrößenbestimmung, z. B. kryoskopische Messungen, dienen dann nur noch der Entscheidung, welches Vielfache der chemisch bestimmten Molekülgröße als wahres Molekulargewicht angenommen werden muß.

Eine solche Auswertung der Brombestimmungen an Polystyrolen haben wir in Tab. 9 an einer Auswahl der Messungen (Tab. 8) durchgeführt. Wir haben also aus dem gefundenen Bromgehalt e unter der Annahme, daß 1, 2, 3 oder 4 Bromatome auf ein Polystyrolmakromolekül entfallen, chemische

¹⁾ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **44**, 227 (1939).

Molekülgrößen berechnet und diese Werte dem aus viscosimetrischen Messungen berechneten mittleren (oder osmotischen) Molekulargewicht gegenübergestellt.

Tabelle 9
Chemische und mittlere Molekulargewichte von Polystyrolen

Fraktion	Brom- gehalt <i>e</i>	Chemische Molekulargewichte, wenn pro Makromolekül				Mittleres Molgewicht \bar{M}
		1 Brom- atom	2 Brom- atome	3 Brom- atome	4 Brom- atome	
F 37 XII 6	2,55	3 140	6 280	9 420	12 560	13 800
F ₁ 11 XX 2	2,61	3 060	6 120	9 180	12 240	16 200
F 12/3	1,66	4 820	9 640	14 460	19 280	20 200
F 11 XII 1	1,39	5 750	11 500	17 250	23 000	24 600
F 37 XII 3	1,06	7 550	15 100	22 650	30 200	27 100
F 36 XII 2	1,21	6 600	13 200	19 800	26 400	28 700
F 14/1b XII	1,09	7 340	14 680	22 020	29 360	29 100
F ₂ 14 XII 1a	0,98	8 170	16 340	24 510	32 680	32 200
F 37 XII 1a	0,72	11 100	22 200	33 300	44 400	46 800
F 38 XII 2a	0,52	15 400	30 800	46 200	61 600	57 400
F 38 XII 1b	0,37	21 600	43 200	64 800	86 400	83 700

Auch diese Auswertung ergibt, daß unter der Annahme von 4 eingebauten Bromatomen pro Makromolekül sich ein chemisches Molgewicht errechnet, das gut mit dem mittleren (osmotischen) Molekulargewicht übereinstimmt, daß also die Endgruppenbestimmung mit Hilfe von gekennzeichneten Katalysatoren zur Molekülgrößenbestimmung herangezogen werden kann. Damit ist zum ersten Male gezeigt, daß auch bei Polymerisaten von Vinylverbindungen bis zu hohen Molgewichten eine chemische Molekülgrößenbestimmung durchgeführt werden kann.

VII. Der Einfluß von Nebenreaktionen peroxydischer Katalysatoren auf die chemische Molekülgrößenbestimmung und weitere Beweise für den Einbau peroxydischer Katalysatoren in die Makromoleküle des Polystyrols

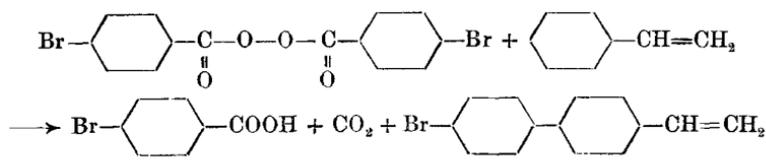
Alle Schlußfolgerungen aus der quantitativen Endgruppenbestimmung auf die Molekülgröße sind nur dann stichhaltig, wenn die Polymereinheitlichkeit der Polystyrolmakromoleküle sicher bewiesen ist. Obwohl alle Ergebnisse für diese geforderte

Polymereinheitlichkeit sprechen, haben wir trotzdem dieser Frage ganz besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Im Abschnitt V wurde der Mechanismus der Startreaktion behandelt, im Abschnitt VI die Endgruppenuntersuchungen an einer polymerhomologen Reihe von Polystyrolen beschrieben. Die Polymereinheitlichkeit der Polystyrole folgte aus der direkten Untersuchung der Makromoleküle. Wir wollen aber nun auch die Nebenreaktionen des peroxydischen Katalysators untersuchen, durch die die Polymereinheitlichkeit der Polystyrolmakromoleküle beeinträchtigt werden könnte. Dabei kann der Umfang solcher Nebenreaktionen und ihr Einfluß auf die chemische Molekülgrößenbestimmung recht gut abgeschätzt werden.

Es ist leicht einzusehen, daß nur solche Reaktionen des peroxydischen Katalysators sich störend bemerkbar machen werden, die zu einem Einbau der kennzeichnenden Gruppen in anderer Weise als bei der Startreaktion führen. Dabei ist es gleichgültig, ob dieser unerwünschte Einbau während der Bildung des Makromoleküls oder bei einer nachträglichen Umsetzung stattfindet.

Die Umsetzungen von Acylperoxyden mit organischen Lösungsmitteln, insbesondere beim Siedepunkt dieser Lösungsmittel, sind durch Arbeiten von Böeseken¹⁾, Fichter²⁾, Wieland³⁾ und ihrer Mitarbeiter bekannt. Danach kann bei Styrol und p-Brombenzoylperoxyd, wenn auch bei der Temperatur von 50° C nur in geringem Umfange, folgende Umsetzung erwartet werden:



¹⁾ Böeseken u. Gelissen, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **43**, 869 (1924); P. H. Hermans, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **54**, 760 (1935), hier auch weitere Literatur.

²⁾ Fichter u. Mitarb., *Helv. chem. Acta* **18**, 238, 445 (1935) und frühere Arbeiten.

³⁾ H. Wieland u. Mitarb., *Liebigs Ann. Chem.* **480**, 157 (1930); **513**, 93 (1934).

Tabelle 10

Bromgehalt von Polystyrolen von gleichem mittlerem Molgewicht in Abhängigkeit vom Katalysatorgehalt der Polymerisation mit p-Brombenzoylperoxyd

Fraktion	Katalysatorgehalt bei der Polymerisation in %	Mittleres Molgewicht \bar{M}	Br-gehalt in %
F 17/2 XII	37,2	12 800	3,02
F ₂ 11 XII 6	24,8	13 400	2,98
U 11 XX	24,8	13 800	2,61
F 37 XII 6	5,6	13 800	2,55
F ₁ 11 XX 1b	24,8	19 200	1,92
F ₂ 11 XII 4	24,8	18 800	2,09
F 17/1c XII	37,2	19 100	2,10
F 12/3	24,8	20 200	1,66
F 17/1a XII	37,2	23 500	1,63
F ₂ 11 XII 2	24,8	21 200	1,90
F ₁ 14/1d XII	22,4	21 800	1,82
F ₁ 36 XII 3	11,2	22 500	1,76
F 37 XII 3	5,6	27 100	1,06
F ₁ 36 XII 2	11,2	28 700	1,21
F ₁ 14/1b XII	22,4	29 100	1,09
F 37 XII 2a	5,6	46 600	0,85
F 37 XII 1a	5,6	46 800	0,72
F 38 XII 2b	1,12	49 000	0,74

Endgruppen (Bromatomzahl 4) gebunden werden und pro 5000 bzw. 10 000 des Molekulargewichts eine p-Brombenzoylfremdgruppe gebildet wird. Dieser Berechnung liegt die einfache und sehr wahrscheinliche Annahme zugrunde, daß die Bildung der Fremdgruppen unabhängig von der Molekülgröße erfolgen muß. Ein Vergleich mit dem Bromgehalt einer polymerhomologen Reihe von Polystyrolen, die als Endgruppen 2 p-Brombenzoylperoxydmoleküle und keine Fremdgruppen besitzen, zeigt, daß schon eine p-Brombenzoylfremdgruppe pro etwa 100 Styrolgrundmolekülen (Molgewicht 10 400) durchaus analytisch nachweisbar sein muß. Insbesondere sind die Unterschiede bei hohen Molgewichten, bei denen der Einfluß der Endgruppen immer mehr verschwindet, recht erheblich¹⁾. Vergleicht man die experimentell gefundenen Bromgehalte der

¹⁾ Man vergleiche die Grenzwerte der Bromgehalte für unendlich große Molekulargewichte.

Tab. 8 mit den unter der Annahme von Nebenreaktionen berechneten Bromgehalten der Tabelle 11, so folgt, daß der Umfang der Bildung von Fremdgruppen nur ein sehr beschränkter sein kann und in die Fehlergrenze der Endgruppenmethode fällt. Dies ist selbst bei Anwendung hoher Katalysatorkonzentrationen (37% p-Brombenzoylperoxyd, berechnet auf Styrol) der Fall, wenn auch nicht verkannt werden soll, daß die Bromatomzahlen von Polystyrolen, die mit hohen Katalysatorkonzentrationen erhalten wurden, im Durchschnitt um ein wenig höher liegen als diejenigen bei Anwendung niedriger Katalysatorkonzentrationen.

Tabelle 11

Berechnete Bromgehalte von Polystyrolen, die bei der Polymerisation von Styrol mit p-Brombenzoylperoxyd unter der Annahme der Bildung von Fremdgruppen erhalten würden. Es wurde angenommen, daß pro Makromolekül 2 vollständige Katalysatormoleküle (4 Br-atome) eingebaut werden und außerdem

M	Pro 5000 des Molgewichts eine p-Brombenzoylfremdgruppe		Pro 10000 des Molgewichts eine p-Brombenzoylfremdgruppe		Keine Fremdgruppe	
	Zahl d. Bromatome pro Makromolekül	Br in %	Zahl d. Bromatome pro Makromolekül	Br in %	Zahl d. Bromatome pro Makromolekül	Br in %
5 000	5	8,0	4,5	7,2	4	6,4
10 000	6	4,8	5	4,0	4	3,2
20 000	8	3,2	6	2,4	4	1,6
30 000	10	2,67	7	1,87	4	1,07
50 000	14	2,44	9	1,44	4	0,64
100 000	24	1,92	14	1,12	4	0,32
200 000	44	1,76	24	0,96	4	0,16
400 000	84	1,68	44	0,88	4	0,08
∞	—	1,60	—	0,80	4	0,00

Sicher ist aber, daß der Bromgehalt für hohe Molekulargewichte eher dem Grenzwert 0 zustrebt, auch bei Anwendung hoher Katalysatorkonzentrationen, als einem endlichen Wert, wie er sich nach Tab. 11 unter der Annahme von Nebenreaktionen errechnet. In Tab. 12 sind einige experimentelle Ergebnisse unter diesem Gesichtspunkt zusammengestellt.

Tabelle 12

Bromgehalte hochmolekularer Polystyrole im Vergleich mit den nach Tabelle 11 berechneten Werten (Annahme der Bildung von Fremdgruppen)

Fraktion	Katalysatorkonzentration der Polymerisation	Mittleres Molgewicht \bar{M}	Bromgehalt in % gefunden	Bromgehalt in % berech.	
				für Bromatomzahl 4	f. Bromatomz. 4 und eine Brombenzoylfremdgruppe auf je 10 000 des Molgewichts
F ₁₄ XII 1a	22,4	32 200	0,98	0,99	1,80
F ₃₆ XII 1a	11,2	50 000	0,53	0,64	1,44
F ₃₆ XII 1a	11,2	44 500	0,57	0,72	1,52
F ₃₇ XII 1a	5,6	46 800	0,72	0,68	1,48
F ₃₈ XII 1a	1,12	109 900	0,32	0,29	1,09

Damit ist gezeigt, daß Nebenreaktionen, die zur Bildung von Fremdgruppen führen, nur in einem sehr geringen Umfange auftreten können, durch den eine Störung der Endgruppenbestimmungen nicht eintritt. So wie dieses Ergebnis aus der Betrachtung der höchstmolekularen Fraktionen der Polymerisate besonders deutlich hervorgeht, so folgt aus einer hier anschließenden Betrachtung der niedrigstmolekularen Fraktionen ein besonders eindrucksvoller Beweis für einen polymereinheitlichen Einbau des peroxydischen Katalysators in die Makromoleküle.

Jedes Polymerisat muß nämlich, unter der Annahme eines polymereinheitlichen Einbaues des peroxydischen Katalysators, unter den niederstmolekularen Anteilen solche Makromoleküle enthalten, deren Endgruppengehalt größer ist als dem prozentualen Katalysatorgehalt des Polymerisationsansatzes¹⁾ entspricht. Es muß also in den niederstmolekularen Fraktionen eine gewisse „Anreicherung“ des Katalysators stattfinden derart, daß der Katalysatorgehalt — bestimmt aus dem Bromgehalt — der niederstmolekularen Polystyrole größer ist als der prozentuale Katalysatorgehalt bei der Polymerisation. Diese Anreicherung erfolgt gerade bei den Makromolekülen, die die geringste Adsorptionsfähigkeit aufweisen²⁾. In Tab. 13 sind

¹⁾ Bezogen auf Styrol.

²⁾ Man vergleiche Abschnitt IV dieser Arbeit.

Tabelle 13

Anreicherung des Katalysatorgehaltes in den niederstmolekularen Fraktionen von Polystyrolpolymerisaten

Polymerisat	Katalysatorgehalt der Polymerisation	Fraktion	Bromgehalt in %	Katalysatorgehalt berechnet aus Br-gehalt	Mittleres Molgewicht \bar{M}
P 38	1,12	F 38 XII 2a	0,52	1,30	57 400
		F 38 XII 2b	0,74	1,85	49 000
		F 38 XII 3b	0,71	1,78	34 100
P 37	5,6	F 37 XII 6	2,55	6,38	13 800

Versuche, bei denen die obige Forderung der Anreicherung erreicht wurde, zusammengestellt. Es sei noch besonders darauf hingewiesen, daß auch diese Fraktionen 12-mal umgefällt wurden. Für diese Versuche eignen sich naturgemäß nur die Polymerisationen mit niedrigem Katalysatorgehalt.

VIII. Ergebnisse und Ausblick

Die Ergebnisse unserer Arbeit zeigen, daß durch die Anwendung „gekennzeichnete“ Katalysatoren beim Styrol Polymerisate erhalten werden, an denen eine Endgruppenbestimmung und damit eine chemische Molekülgrößenbestimmung durchgeführt werden kann. Die Methode ist durch Variation der Katalysatoren sehr ausbaufähig und erlaubt neben der chemischen Molekulargewichtsbestimmung einen tiefen Einblick in die feinere chemische Struktur der Polymerisate. Insbesondere kann erwartet werden, daß das Verzweigungsproblem mit ihr gelöst werden kann. Aber auch über den Primärakt der Polymerisation sind Aussagen möglich: Peroxydische Katalysatoren werden bei der Aktivierungsreaktion in die Makromoleküle eingebaut, und zwar ein ganzes Katalysatormolekül bei jedem Kettenstart. Die chemische Reaktion, die der Auslösung der Ketten zugrunde liegt, läßt sich trotz dieser Erkenntnis noch nicht formulieren. Weitere Aufschlüsse sind auch über die Kettenabbruchreaktion zu erwarten, während die eigentliche Wachstumsreaktion noch nicht erfaßbar ist.

Die durch die Brombestimmungen erhaltenen Ergebnisse werden in Kürze durch eine besondere Auswertung der Elementaranalysen der Polystyrole ergänzt und bestätigt werden.

Es ist bisher mit Hilfe der neuen Methode auch die Polymerisation von Vinylacetat und Methacrylsäuremethylester untersucht worden. Auch über diese Untersuchungen wird demnächst berichtet werden.

Die Arbeit wurde im Chem. Laboratorium der Universität Freiburg i. Br. ausgeführt. Auch bei dieser Arbeit sind wir Herrn Prof. Staudinger für seine Unterstützung, ferner für viele wertvolle Ratschläge und Hinweise zu Dank verpflichtet. Dem Reichsamt für Wirtschaftsausbau, den Werken Höchst und Ludwigshafen der I. G. Farbenindustrie A.-G., die uns durch Mittel und Ausgangsmaterialien unterstützten, danken wir ergebenst, ebenso der Justus Liebig-Ges. zur Förderung des chem. Unterrichts, die ein Stipendium an H.K. gewährte.