

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg/Br.

## Die chemische Molekulargewichtsbestimmung von Polystyrolen, II<sup>1, 2)</sup>

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

(Eingegangen am 8. Dezember 1942)

In einer vorangehenden Arbeit<sup>3)</sup> wurde gezeigt, daß peroxydische Katalysatoren vom Typus des Benzoylperoxyds bei der Polymerisation des Styrols in die entstehenden Makromoleküle eingebaut werden. Wendet man „gekennzeichnete Katalysatoren“ wie z. B. das p-Brombenzoylperoxyd an, so läßt sich nach der Reinigung der Polystyrole durch häufiges und sorgfältiges Umfällen und Fraktionieren der eingebaute Katalysator durch eine einfache Brombestimmung ermitteln. So konnte gezeigt werden, daß bei der katalytischen Polymerisation von Styrol bei 50° C mit p-Brombenzoylperoxyd in jedem Makromolekül etwa 4 Bromatome eingebaut werden.

Es besteht also ein Zusammenhang zwischen der Molekülgröße und dem Bromgehalt. Als einfachste Annahme hat zu gelten, daß bei der Aktivierungsreaktion ein vollständiges Katalysatormolekül beim Kettenbeginn als „Endgruppe“ eingebaut wird und 2 wachsende Ketten beim Kettenabbruch sich absättigen, wenn auch nicht ausgeschlossen werden kann, daß die Polystyrolmakromoleküle verzweigt sind und die gefundene „Bromatomzahl“ ein Maß dieser Verzweigung darstellt. Diese Frage wird durch die Untersuchung von Polystyrolen, die durch Polymerisation bei höheren Temperaturen erhalten werden und

---

<sup>1)</sup> 311. Mitt. über makromolekulare Verbindungen. 310. Mitt. vgl. H. Staudinger u. W. Döhle, J. prakt. Chem. [2] 161, 219 (1942).

<sup>2)</sup> H. Kämmerer, Diss. Freiburg/Br. 1941.

<sup>3)</sup> W. Kern u. H. Kämmerer, J. prakt. Chem. [2] 161, 81 (1942).

deshalb einen höheren Verzweigungsgrad aufweisen<sup>1)</sup>, unterschieden werden können, muß aber einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, die Ergebnisse unserer früheren Arbeit<sup>2)</sup>, die sich mit dem Nachweis und der Auswertung des Bromgehaltes der durch Polymerisation mit p-Brombenzoylperoxyd erhaltenen Polystyrole beschäftigte, durch eine davon unabhängige analytische Bestimmung zu ergänzen und zu sichern. Dies ist mit Hilfe der Elementaranalyse, und zwar der C- und H-Bestimmung möglich. In der Tab. 1 sind für einige Polystyrole<sup>3)</sup>, deren Herstellung und Reinigung in der früheren Arbeit beschrieben ist, die durchschnittlichen Molgewichte  $\bar{M}$  und die Elementaranalysen (C, H, Br) zusammengestellt. Man erkennt eindeutig, daß der C- und H-gehalt mit zunehmender Molekülgröße ansteigt, während der Bromgehalt, wie schon früher gezeigt, abnimmt. Da die Summe von C, H und Br deutlich und außerhalb der Fehler-

Tabelle 1

Mittleres Molekulargewicht  $\bar{M}$  und Elementaranalyse von mit p-Brombenzoylperoxyd polymerisierten und hochgereinigten Polystyrolen

Fraktion	$\bar{M}$	Elementaranalyse			Summe CHBr	C <sub>St</sub>	H <sub>St</sub>
		C	H	Br			
F 11 XII 6	13400	88,40	7,22	2,98	98,60	92,34	7,66
F 37 XII 6	13800	89,36	7,50	2,55	99,41	92,16	7,84
F 36 XII 5	13900	88,44	7,35	2,98	98,77	92,22	7,78
F 17/1c XII	19100	89,58	7,56	2,10	99,34	92,14	7,86
F 11 XII 2	21200	89,71	7,14	1,90	98,75	92,57	7,43
F <sup>s</sup> 17/1b XII	22500	89,76	7,52	2,08	99,36	92,20	7,80
F 14/1c XII	25200	90,12	7,41	1,83	99,36	92,34	7,66
F 36 XII 1	27900	90,53	7,44	1,37	99,34	92,36	7,64
F 14/1b XII	29100	90,76	7,53	1,09	99,38	92,52	7,48
F 37 XII 2a	46600	90,82	7,66	0,85	99,33	92,25	7,75
Für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> berechnet:						92,25	7,75

<sup>1)</sup> H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2320 (1935); G. V. Schulz, Z. physikal. Chem. (B) 44, 227 (1939).

<sup>2)</sup> W. Kern u. H. Kämmerer, J. prakt. Chem. [2] 161, 81 (1942).

<sup>3)</sup> Die Signatur der Produkte erfolgt wie früher. F bedeutet also Fraktion, die nachfolgende arabische Zahl die Nummer des Polymerisats, die römische Ziffer die Zahl der Umfällungen, die weitere arabische Zahl die Nummer der Fraktion, ein weiterer Buchstabe bezeichnet eine Unterfraktion. Man vergleiche W. Kern u. H. Kämmerer, a. a. O. S. 99.

grenze kleiner als 100 ist, so geht hieraus weiterhin hervor, daß außer den analytisch erfaßten Elementen auch noch Sauerstoff am Aufbau beteiligt ist.

Es kann sich sicher dabei um keine Verunreinigungen handeln; denn berechnet man auf Grund des Br-Gehaltes den C- und H-Gehalt, der auf das eingebaute p-Brombenzoylperoxyd entfällt, zieht diese Anteile von den gefundenen C- und H-Werten ab, und rechnet die verbleibenden C- und H-Anteile des Polystyrols auf  $C + H = 100$  um, so erhält man Werte, die denen für reines Polystyrol innerhalb der Fehlergrenzen entsprechen ( $C_{St}$  und  $H_{St}$  der Tab. 1). Wir nehmen deshalb für die weiteren Berechnungen an, daß die p-Brombenzoylperoxydmoleküle vollständig in die Polystyrolmakromoleküle eingebaut sind. Damit ergibt sich aus der CH-Bestimmung eine von der direkten Brombestimmung unabhängige Berechnung des in die Makromoleküle eingebauten Katalysatorgehalts, und damit der Bromatomzahl. Zieht man nämlich von 100 die Summe von C und H ab, so ergibt die Differenz den Prozentgehalt an Br und O, der auf den eingebauten peroxydischen Katalysator entfällt. Da im p-Brombenzoylperoxyd auf 2 Bromatome 4 Sauerstoffatome kommen, so errechnet sich daraus der Bromgehalt auf einem von der analytischen Brombestimmung unabhängigen Wege. In der Tab. 2 sind die so errechneten Bromgehalte den direkt analytisch bestimmten gegenübergestellt.

Tabelle 2

Berechnung der Bromgehalte von mit p-Brombenzoylperoxyd polymerisierten und hochgereinigten Polystyrolen aus der CH-Analyse

Fraktion	Summe C + H	100 - (C + H) = Br + O	Br berechnet aus C + H	Br gefunden
F 11 XII 6	95,62	4,38	3,13	2,98
F 37 XII 6	96,86	3,14	2,24	2,55
F 36 XII 5	95,79	4,21	3,01	2,98
F 17/1c XII	97,14	2,86	2,04	2,10
F 11 XII 2	96,85	3,15	2,25	1,90
F 17/1b XII	97,28	2,72	1,94	2,08
F 14/1c XII	97,53	2,47	1,76	1,83
F 36 XII 1	97,97	2,03	1,45	1,37
F 14/1b XII	98,29	1,71	1,22	1,09
F 37 XII 2a	98,48	1,52	1,08	0,85

Die Übereinstimmung ist unter Berücksichtigung der Fehler der Elementaranalyse eine sehr gute. Sie darf gleichzeitig als eine Bestätigung unserer Anschauung gewertet werden, nach der peroxydische Katalysatoren bei der Polymerisation in die entstehenden Makromoleküle eingebaut werden. Bei der Anwendung gekennzeichneteter Katalysatoren, wie z. B. des p-Brombenzoxylperoxyds, ergibt sich dadurch eine chemische Molekülgrößenbestimmung, die sich auf 2 völlig unabhängige analytische Methoden gründet. Alle Folgerungen, die wir in der vorhergehenden Arbeit gezogen haben, gewinnen dadurch erheblich an Sicherheit.

Die Arbeit wurde im Chem. Laboratorium der Universität Freiburg/Br. ausgeführt. Herrn Prof. Staudinger sind wir für seine Unterstützung zu Dank verpflichtet. Dem Reichsamt für Wirtschaftsausbau, den Werken Höchst und Ludwigshafen der I. G. Farbenindustrie A.-G., die unsere Arbeit unterstützten, danken wir ergebenst, ebenso der Justus Liebig-Ges. zur Förderung des chem. Unterrichts, die ein Stipendium an H. K. gewährte.