

Untersuchungen über Molekulargewichtsverteilungen bei Hochpolymeren*

1. Mitt.: Die Methodik und ihre Überprüfung an
Polystyrolen bekannter Verteilungsfunktion

Von

J. W. Breitenbach, H. G. Burger und A. Schindler**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 15. November 1961)

Eine Untersuchung der Anwendbarkeit der Fraktionierungsmethode von *Baker* und *Williams* auf die Klärung polymerisationskinetischer Fragen durch Fraktionierung von Polystyrolen mit theoretisch bekannter Verteilungsfunktion wird durchgeführt. Die Versuchsmethodik und die Auswertung der Versuche wird eingehend beschrieben. Es wird eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den Versuchsergebnissen und der theoretisch zu erwartenden Molekulargewichtsverteilung gefunden.

I. Einleitung

Alle synthetischen makromolekularen Stoffe bestehen aus einem Gemisch von Teilchen mit verschiedenen Polymerisationsgraden bzw. Molekulargewichten. Zur eindeutigen Beschreibung eines solchen polymolekularen Produktes reicht die Angabe eines mittleren Molekulargewichtes nicht aus. Bei gleichem Mittelwert kann die Zusammensetzung aus den einzelnen Molekulargewichtsanteilen recht verschieden sein und dadurch können auch die Eigenschaften des Polymerisates mehr oder weniger verändert werden.

* Herrn Professor Dr. O. Kratky mit herzlichsten Glückwünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Derzeitige Anschrift: Koppers Company, Inc., Research Department, Somervell Park, Monroeville (Pa.), U. S. A.

¹ G. V. Schulz, Z. physik. Chem. **B 47**, 155 (1940).

Auch die Ermittlung der sogenannten Uneinheitlichkeit¹

$$U = (\bar{P}_w/\bar{P}_n) - 1$$

(wobei $\bar{P}_w := \sum w_i P_i$ und $\bar{P}_n = \sum x_i P_i$ mit w_i , dem Gewichtsbruchteil des Polymerisationsgrades P_i , und x_i , dem Molenbruch des Polymerisationsgrades P_i , in der Probe ist), die diesen Tatsachen Rechnung trägt, gibt zwar ein Bild von der Verteilungsbreite eines Polymeren, läßt aber doch die feineren Einzelheiten der Verteilung unberücksichtigt. Außerdem können die unvermeidlichen Meßfehler in den beiden Meßgrößen \bar{P}_w und \bar{P}_n diesen Wert für kinetische Zwecke, wo vor allem U -Werte zwischen 0,5 und 1,0 in Frage kommen, zu ungenau machen.

Für eine wirklich ausreichende Charakterisierung derartiger Substanzen ist daher die Kenntnis ihrer Molekulargewichtsverteilungen notwendig. Das Prinzip einer solchen Verteilungsbestimmung beruht auf der Zerlegung des polymolekularen Stoffes in Fraktionen, deren einzelne Verteilungen bezüglich des Polymerisationsgrades homogener sind als diejenige der Ausgangssubstanz.

Von den zahlreichen, verschiedenartigen Fraktionierungsmöglichkeiten² finden hauptsächlich zwei Methoden ausgedehntere Verwendung, die fraktionierte Fällung und die fraktionierte Lösung. Da die Löslichkeit einer Polymerfraktion mit steigendem Polymerisationsgrad abnimmt, werden bei Zugabe eines Fällungsmittels zur Lösung eines Polymerisates bzw. bei Temperaturerniedrigung sukzessive Fraktionen mit kleiner werdendem Polymerisationsgrade ausgefällt (fraktionierte Fällung). Diese Methode ist ziemlich zeitraubend und erfordert relativ große Mengen an Substanz. Bei der fraktionierten Lösung dagegen wird das Polymerisat mit ständig besser werdendem Lösungsmittel (oder bei ansteigender Temperatur) extrahiert, wodurch man eine Serie von Fraktionen mit zunehmendem Polymerisationsgrad erhält. Dabei ergibt sich als Hauptschwierigkeit die mangelhafte Gleichgewichtseinstellung, vor allem zu Beginn der Trennung. Es werden leicht kurzkettige Anteile in der Gelphase zurückgehalten und dadurch kann die erhaltene Verteilungskurve starke Verzerrungen aufweisen.

Vor einiger Zeit wurde nun ein Fraktionierverfahren beschrieben³, das diese beiden Methoden vereinigt, wobei noch der Vorteil einer kontinuierlichen Arbeitstechnik hinzukommt. Wir haben nach dieser Methode eine große Anzahl von Molekulargewichtsverteilungsanalysen an kinetisch interessanten Polystyrolen ausgeführt. In der vorliegenden Arbeit werden Fraktionierungsergebnisse an Polystyrolen beschrieben, deren Molekulargewichtsverteilung aus der Kinetik ihres Bildungsprozesses sehr genau bekannt ist. Es sollte so die Brauchbarkeit der *Baker-Williams-Methode*

² L. H. Cragg und H. Hammerschlag, Chem. Rev. **39**, 79 (1946).

³ C. A. Baker und R. J. P. Williams, J. Chem. Soc. [London] **1956**, 2352.

zur Klärung von polymerisationskinetischen Problemen untersucht werden.

II. Methodik der Lösungs—Fällungs-Fraktionierung

Das Verfahren von *Baker* und *Williams* beruht auf der Existenz sowohl eines Konzentrations- als auch eines Temperaturgradienten längs der Fraktioniersäule. Es besteht in einer fraktionierten Extraktion des Polymerisates durch ein Lösungs—Fällungsmittelgemisch, das kontinuierlich reicher an Lösungsmittel wird. Gleichzeitig überlagert sich diesem Vorgang eine fraktionierte Ausfällung der Substanz bei der Wanderung der Polymerlösung durch die Säule mit abnehmender Temperatur.

Beim Durchwandern der Säule erfolgt also eine Serie von Fällungen, wenn die Lösung des polymeren Stoffes in kältere Bereiche kommt. Wird das Elutionsgemisch lösungsmittelreicher, so tritt wieder teilweise Auflösung des gebildeten Gels ein. Auf diese Weise werden die hochmolekularen Polymerfraktionen zurückgehalten und die leichter löslichen kurzkettigen weiter unten erneut gefällt; bei genügend kleiner Durchfließgeschwindigkeit sollte eine Gleichgewichtseinstellung in allen Zonen der Säule erreicht werden.

III. Apparatives

Der Aufbau der Fraktionierungsapparatur, die in ihren wesentlichen Teilen der von *Baker* und *Williams* beschriebenen Anordnung entspricht, wird in Abb. 1 schematisch wiedergegeben.

Die verwendete Fraktionierkolonne A besteht aus einem Glasrohr (Jena) von 370 mm Länge und 25 mm äußerem Durchmesser. Nahe ihrem unteren Ende ist ein Glassinter Nr. 3 eingeschmolzen. Die Säule, mit dem betreffenden Trägermaterial sowie mit der zu fraktionierenden Substanz beschickt, befindet sich in einem Temperiermantel B aus Aluminium, der oben elektrisch geheizt und gleichzeitig unten mit Leitungswasser gekühlt wird. Dadurch kommt es in der Säule zur Ausbildung des benötigten Temperaturgradienten.

Zur kontinuierlichen Änderung der Zusammensetzung des Eluierungsmittels dient das mit Magnetrührung versehene Mischgefäß C (300 ml) und ein Vorratsgefäß D für das Lösungsmittel (1000 ml). Beide Gefäße sind über einen kleinen Syphon miteinander verbunden, um vorzeitige Vermischung infolge von Dichteunterschieden und Diffusion der Flüssigkeiten zu verhindern. Im Mischgefäß wurde kein in Glas eingeschmolzener Stabmagnet verwendet, da die Gefahr besteht, die Versuchsergebnisse durch feinstes abgeriebenes Glaspulver zu verfälschen. An Stelle eines solchen Magnetrührers hat sich ein, auf einer Achse mit Bodenplatte gelagerter Flügelrührer aus rostfreiem Eisen sehr gut bewährt, der auch eine bessere Rührwirkung besitzt.

Die Regelung der Austropfgeschwindigkeit erfolgt bei *Baker* und *Williams* durch das zu einer Kapillare ausgezogene Ende der Fraktionierkolonne oder durch Verwendung eines Satzes von Schliffkapillaren. Eine Regulierung der sich zwangsläufig während eines Versuches ändernden Durchflußgeschwindigkeit ist bei dieser Anordnung nur schwer möglich,

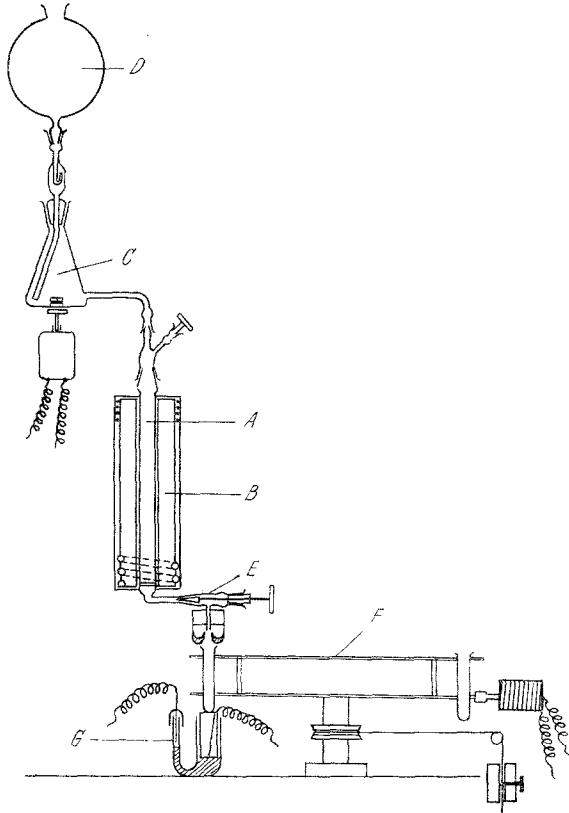


Abb. 1. Apparatur für die Lösungs—Fällungs-Fraktionierung.

außerdem tritt leicht Blockierung der Kapillare durch Verstopfung ein. Es wurde daher ein Nadelventil E entwickelt, das sowohl die Einstellung jeder gewünschten Durchflußgeschwindigkeit gestattet als auch eine Blockierung verhindert. Der untere Teil der Kolonne verjüngt sich nach dem Sintereinsatz, biegt rechtwinklig ab und trägt an seinem Ende eine Schliffhülse. In diese ist ein Metallkonus eingepaßt, der eine Bohrung mit Mikrogewinde besitzt. Darin kann eine Spindel mit Handrad bewegt werden, die vorne eine Teflonspitze trägt. Die Spitze oder Nadel wird durch Drehen der Spindel mehr oder weniger fest in einen Gegenschliff gepreßt und reguliert so die Ausflußgeschwindigkeit.

Bei sehr langsamem Abtropfen, das bei manchen Versuchen notwendig ist, kann durch Verdunsten des Lösungsmittels Ausscheidung der gelösten Substanz und eventuell eine Verstopfung der Ausflußspitze eintreten. Um dies zu verhindern, befindet sich der austretende Tropfen stets in einer mit Lösungsmitteldämpfen nahezu gesättigten Atmosphäre (s. Abb. 1).

Zur Sammlung der gesättigten Lösungen aus der Fraktioniersäule wird von *Baker* und *Williams*, zur sauberen und vollständigen Überführung der Fraktionen in das entsprechende Gefäß, ein recht kompliziert gebauter Syphon mit eigener Thermostatierung verwendet. Wir haben einen einfachen und ziemlich störungsfreien Fraktionskollektor F nach dem Wägeprinzip gebaut und verwendet, wie in Abb. 1 dargestellt. Hat die Füllung des vorgelegten Fraktionsröhrchens ein bestimmtes, einstellbares Gewicht erreicht, so wird kurzzeitig die durch Gewichtszug angetriebene Kollektorscheibe entriegelt. Die Freigabe der Scheibe tritt durch das Zurückziehen des Riegels mittels einer Magnetspule ein. Die neuerliche Verriegelung erfolgt sofort nach der Öffnung durch die Kraft einer in der Magnetspule befindlichen Stahlfeder.

Die Kontaktgebung findet über eine dafür entwickelte Quecksilbertauchwaage G statt. Diese besteht aus einem U-förmigen Glasgefäß, das Quecksilber enthält. Im weiten Schenkel schwimmt ein gut passender Kunststoffzylinder, der die gerade zu füllende Fraktionseprouvette trägt. Durch das Gewicht des Schwimmers und der ständig schwerer werdenden Eprouvette wird Quecksilber in dem engen Schenkel hochgedrückt, bis es die Platinspitze des mittels einer Spindel eingeführten Kontaktes berührt. Der Stromstoß betätigt nun über ein Tauchrelais die Verriegelung.

IV. Allgemeine Durchführung der Fraktionierungen

Das Füllmaterial für die Trennsäule muß sowohl inert als auch genügend feinkörnig sein, da das Fällungsgleichgewicht bei Polymerisaten meist nur zur Bildung zweier fluider Phasen (Sol/Gel) führt. Bei gröberkörnigen Trägerstoffen wird der Gel-Anteil im Verhältnis zum Sol nur ungenügend zurückgehalten. Am besten haben sich bisher für solche Arbeiten Glaskügelchen mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 mm bewährt, ein unter dem Namen „Ballotine Nr. 15“ handelsübliches Produkt der English Glass Co. Daher wurde auch dieses für die nachfolgenden Fraktionierungen als Trägermaterial verwendet*.

Um eine möglichst gleichmäßige und blasenfreie Füllung der Kolonne zu erreichen, wird die benötigte Menge an „Ballotine“ durch einen Trichter in die bereits halb mit Fällungsmittel gefüllte Säule einfließen gelassen. Zur Aufbringung der zu fraktionierenden Substanz wurde die Lösung der

* Neuerdings verwenden wir mit bestem Erfolg Celit als Trägermaterial. Wir sind Herrn Dr. *Hengstenberg* (Bad. Anilin- und Soda-Fabrik) für den Hinweis auf dieses Material zu Dank verpflichtet.

Einwaage in Gegenwart von 30 g Träger eingedampft. Dadurch wird das Füllmaterial mit einem gleichmäßigen, etwa 0,001 mm dünnen Polymerfilm überzogen. Dies ist für den Eluierungsvorgang von großer Wichtigkeit. Die Einfüllung der mit dem Polymerisat überzogenen Glaskugeln erfolgt wie beim Trägerstoff selbst, wobei diese Schichten natürlich innerhalb der Heizzone zu liegen kommen muß. Den Abschluß der Säulenfüllung bildet wieder Füllmaterial und eine Scheibe Filterpapier, um eine Kanalbildung durch direktes Auftropfen zu verhindern.

Die Temperatur betrug bei allen Versuchen am oberen Ende der Säule 65° C, am unteren Ende 10° C, entsprechend einem Temperaturgradienten von etwa 2° C pro cm.

Durch die Anordnung der Gefäße in der beschriebenen Fraktionierapparatur (Abb. 1) ergibt sich ein logarithmischer Konzentrationsgradient, der den spezifischen Lösungseigenschaften hochpolymerer Stoffe gut Rechnung trägt. Für sehr hochmolekulare Substanzen, wie etwa thermisch bei unter 100° C gebildete Polystyrole, ist auch dieser Gradient (mit den Grenzen: reines Fällungs- und Lösungsmittel) noch zu steil. Daher wurde in solchen Fällen dem Lösungsmittel bereits primär Fällungsmittel hinzugefügt und, um die Dauer einer Fraktionierung nicht unnötig zu verlängern, im Mischgefäß ein Fällungs—Lösungsmittelgemisch vorgelegt. Der Konzentrationsanstieg ist dann flach genug, um auch sehr langkettige Produkte mit befriedigendem Erfolg untersuchen zu können.

Es wurde fast ausschließlich das für Polystyrol gut bewährte System Methyläthylketon—Äthanol als Lösungs- bzw. Fällungsmittel verwendet. Je nach vorliegendem Polymerisat wurde das Lösungsmittel mit 0—15% Fällungsmittel „vergiftet“, im Mischgefäß dem Fällungsmittel bis zu 50% Lösungsmittel zugefügt. Die jeweils günstigen Zusammensetzungen ermittelt man durch eine kurze Trübungtitration als Vorversuch. Genauere Angaben darüber folgen bei der Besprechung der einzelnen Fraktionierungen.

Das Eluierungsvolumen ist, von den gegebenen Lösungseigenschaften abgesehen, vor allem von der Größe des Mischvolumens abhängig. Dieses wurde für alle Versuche mit 200 ml so groß gewählt, daß auch bei den Hauptfraktionen die zulässige Fällkonzentration, etwa 0,5%⁴, sicher nicht überschritten wird.

Die verwendete Kolonne erlaubt für mittlere Molekulargewichte eine Polymerisateinwaage bis 0,6 g, die maximale Durchflußgeschwindigkeit beträgt etwa 10 ml/Stde. Für kurzkettige Produkte lassen sich die Einsatzmengen noch erhöhen, für hohe Polymerisationsgrade muß Menge und Geschwindigkeit verringert werden. Als Standard hat sich ein Einsatz-

⁴ P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press 1953, 559 ff.

gewicht von 0,2—0,3 g und eine Durchflußgeschwindigkeit von 5—7 ml/Stde. bewährt, wie sie schon in der Arbeit von *Baker* und *Williams* erfolgreich angewendet wurden.

V. Aufarbeitung und Charakterisierung der Fraktionen

Die Bestimmung der Polymerisatmengen der einzelnen Fraktionen erfolgte nicht, wie meistens, durch Fällung, sondern durch Abdampfen des Lösungs—Fällungsmittelgemisches. Bei sehr geringen Polymerkonzentrationen sind Fällungen quantitativ nur recht schwierig und zeitraubend durchzuführen. Beide Methoden wurden experimentell verglichen und sind, wie auch andere Arbeiten⁵ zeigen, einander weitgehend gleichwertig. Daher fand für die folgenden Untersuchungen ausschließlich die besser geeignete Abdampfmethode Verwendung.

Die mittels des Fraktionsschneiders erhaltenen Anteile des Eluates, etwa 10—15 ml-Portionen, wurden zunächst mit je einigen ml Benzol versetzt, um eventuell durch Verdunstung entstandene Gelphasen wieder in Lösung zu bringen. Nach quantitativer Überführung der Polymerlösungen in Abdampfkolben wurde das Lösungsmittelgemisch bei 50° C und 10 Torr weitgehend entfernt. Eine nachfolgende Trocknung im Hochvakuum (0,1—1 Torr, 40° C, 1—2 Stdn.) genügte, um Gewichtskonstanz zu erreichen. Da die anfänglichen, kurzkettigen Anteile einer Fraktionierung nur in sehr geringen Konzentrationen (0,01—0,1 g/l, d. s. 0,1 bis 1 mg Substanz je Fraktion) vorliegen, war es manchmal notwendig, mehrere dieser Fraktionen für die Viskositätsmessung zu vereinigen.

Zur Charakterisierung der einzelnen Polymerfraktionen wurde deren Viskositätszahl (*Staudinger-Index*) bestimmt. Bei der großen Anzahl der anfallenden Fraktionen ist eine unmittelbare Bestimmung ihrer Polymerisationsgrade mit einem vernünftigen Arbeitsaufwand nicht möglich. Zur Auswertung der Fraktionierungen wurde daher im Anschluß an *Mussa*^{6,7} eine Methode ausgearbeitet, die nur die Kenntnis der Viskositätszahlen der einzelnen Fraktionen erfordert.

VI. Auswertung der Meßergebnisse

Das gebräuchlichste Auswertverfahren ist die Darstellung der integralen Gewichts- oder Massenverteilungskurve, wo die aufsummierten Gewichtsprozentage gegen die Molekulargewichte oder Polymerisationsgrade der Fraktionen stufenweise aufgetragen sind und die passende Kurve durchgelegt wird. Diese Methode wurde in einer etwas abgeänderten Form⁸ auch hier angewendet.

⁵ *H. Gabler*, Dissertation Univ. Wien 1960.

⁶ *C. Mussa*, *J. Polymer Sci.* **26**, 67 (1957).

⁷ *C. Mussa*, *J. Polymer Sci.* **29**, 171 (1958).

⁸ *G. V. Schulz* und *A. Dinglinger*, *Z. physik. Chem.* **B 43**, 47 (1939).

Dabei wird die Integralkurve unter der Annahme konstruiert, daß die Verteilung innerhalb einer Fraktion symmetrisch ist, eine darüber hinausgehende Überlappung bleibt unberücksichtigt. Der integrale Gewichtsanteil der n -ten Fraktion I_n ist dann gegeben durch

$$I_n = \sum_{i=1}^{i=n-1} f_i + \frac{1}{2} f_n$$

wenn f_n den Gewichtsanteil der n -ten Fraktion bedeutet. Die Auftragung der I_n -Werte gegen die entsprechenden Polymerisationsgrade liefert direkt die integrale Verteilungskurve. Als Abszisse fand, aus schon vorher erwähnten Gründen, die Viskositätszahl $[\eta]_F$ Verwendung. Für Vergleiche ist es oft noch günstiger, $[\eta]_F$ auf die Einheit $[\eta]$, die Viskositätszahl des unfraktionierten Polymerisates, zu beziehen. Deswegen wurde eine sogenannte reduzierte Viskositätszahl $[\eta]_F/[\eta]$ eingeführt, bei deren Anwendung auch die Verteilungskurven von Polymerisaten verschiedener mittlerer Kettenlänge bei gleichartiger Verteilung identisch werden.

Statistische Auswertungsverfahren liefern, wie insbesondere neuere Arbeiten⁹ zeigen, kaum bessere Ergebnisse. Sie sind aber mit sehr großem Rechenaufwand verbunden, weswegen hier auf eine derartige Auswertung der Fraktionierdaten verzichtet wurde.

Wesentlich für unsere Untersuchung an Polymerisaten, die unter kinetisch wohl definierten Bedingungen gebildet wurden, war ein Vergleich der experimentellen Daten mit einer geeigneten, theoretisch erhaltenen Verteilungsfunktion. Zu diesem Zweck ist es vorteilhaft, die Integralcurven in die Form von Geraden überzuführen^{6,7}.

Aus der theoretischen Verteilungsfunktion ist der Gewichtsbruchteil des Polymeren bekannt, der im Polymerisationsgradintervall von 0 bis Π liegt, wobei Π den Quotienten P/\bar{P} (P = betrachteter Polymerisationsgrad, \bar{P} = Zahlenmittel des Polymeren) darstellt. Daher kann umgekehrt für einen bestimmten, experimentell erhaltenen Gewichtsbruchteil (Summierung aller Fraktionen bis zu der betrachteten) der auf Grund einer bestimmten Verteilungsfunktion zugehörige Wert von Π angegeben werden. Es wird nun der Logarithmus der gemessenen Viskositätszahlen gegen den Logarithmus der zugehörigen, berechneten Π -Werte aufgetragen. Bei Gültigkeit der Beziehung

$$[\eta] = K \cdot M^a$$

für die Viskositätszahlen der Fraktionen und für den Fall, daß die gewählte theoretische Verteilungsfunktion der tatsächlich im Polymeren vorhandenen entspricht, muß sich eine lineare Abhängigkeit von der Form

$$\log [\eta]_F = \alpha \cdot \log \pi + C$$

⁹ C. Booth und L. R. Bedson, J. Polymer Sci. **42**, 81 (1960).

ergeben. Die Neigung der Geraden ist daher gleich dem Exponenten α in der Viskositäts—Molekulargewichtsbeziehung. Der Ordinatenabschnitt C ergibt sich zu

$$C = \log K_P/K + \log [\bar{\eta}].$$

In den nachfolgenden Arbeiten werden Ergebnisse an verschiedenartig dargestellten Polystyrolen mitgeteilt und in ihrer Beziehung zum Polymerisationsmechanismus ausgewertet.

VII. Durchführungen der Fraktionierungen und ihre Ergebnisse

Zur Untersuchung gelangten drei Polystyrole, deren Darstellung bei Gegenwart kettenübertragender Reagentien erfolgte. Die Polymerisationsbedingungen sind in Tab. 1 angegeben.

Tabelle 1. Unter Zusatz von Überträgern hergestellte Polystyrole

| Polymersat, Bezeichnung | Polym.- temp. °C | Starterkonz. (Mole/Mol Styrol) | Überträger (Mole/Mol Styrol) | Polym.- dauer Stdn. | Umsatz. % | $[\eta]_{25^\circ}$ Toluol (ml g ⁻¹) |
|----------------------------|------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|------------------------|-----------|--|
| PS 1 | 90 | therm. | CCl ₄ | 17,5 | 12,5 | 19,5* |
| PS 2 | 60 | BPO | 0,38 | 5 | 8,1 | 16,6 |
| | | 0,28 · 10 ⁻³ | 4,7 · 10 ⁻³ | | | |
| PS 3 | 30 | AIBN | DMC | 16 | 2,5 | 29,6 |
| | | 2,08 · 10 ⁻³ | 1,84 · 10 ⁻⁴ | | | |

* Analytisch bestimmter Chlorgehalt 0,89%.

Es bedeutet $[\eta]_{25^\circ}$ /Toluol die bei 25° C in Toluol gemessene Viskositätszahl, AIBN steht für 2-Azo-bis-isobutyronitril, BPO für Benzoylperoxyd und DMC für Dodecylmercaptan.

Nach Beendigung der Polymerisation durch Einfrieren des Systems wurde das Polymerisat für die nachfolgenden Untersuchungen isoliert. Die Abtrennung des polymeren Stoffes von unverbrauchtem Monomeren, Überträger und eventuell Starter erfolgte durch Versetzen einer Lösung des Reaktionsgemisches mit der 8—10fachen Menge an Methanol. Das ausgefällte Polystyrol wurde dann abfiltriert, gut mit Fällungsmittel gewaschen, bei 50° C über Silicagel getrocknet und zur Wägung gebracht.

Die Polymeren wurden in Gegenwart einer solchen Menge an Kettenüberträger dargestellt, daß etwa 90—96% der entstandenen Polymermoleküle durch Kettenübertragung beendet und gestartet wurden. Der Umsatz des Kettenüberträgers betrug 0,2—36%.

Die Versuchangaben für die Fraktionierungen bringt Tab. 2. Es stellt hier φ_L° den Volumbruch des Lösungsmittels im Mischgefäß, φ_L^∞ denselben für das Vorratsgefäß dar. M und Σm sind die Ein- bzw. die summierten Auswaagen an Polymerisat. A in ml/Stde. bedeutet die Durchflußgeschwindigkeit, V das vorgegebene Mischungsvolumen und v_x

Tabelle 2. Fraktionierungsversuche an Übertragungspolymerisaten

| Polym. Bez. | φ^1_L | φ^∞_L | M mg | Σm mg | A ml/Stde. | V ml | v_x ml | c_{\max} % |
|----------------|---------------|--------------------|-----------|------------------|-----------------|-----------|-------------|-----------------|
| PS 1 | 0 | 1 | 400,1 | 387,9 | 7,2 | 200 | 350 | 0,35 |
| PS 2 | 0 | 1 | 310,1 | 314,2 | 9,6 | 200 | 320 | 0,29 |
| PS 3 | 0,1 | 0,9 | 229,8 | 227,7 | 9,6 | 200 | 525 | 0,13 |

das insgesamt für die Eluierung notwendige Volumen an Lösungs- und Fällungsmittelgemisch. Die maximal zulässige Fällkonzentration c_{\max} ist

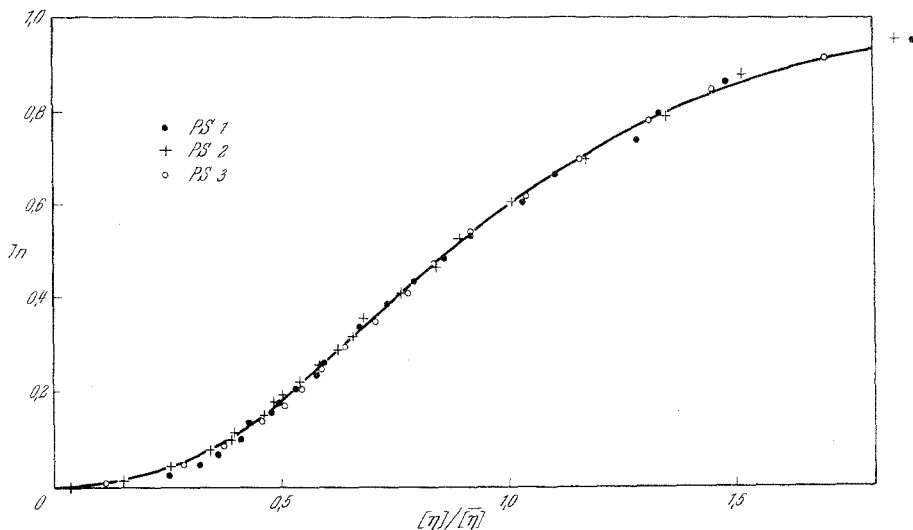


Abb. 2. Integrale Verteilungskurven für PS 1, PS 2 und PS 3

durch die Polymermenge der Hauptfraktion gegeben und soll, wie bereits früher erwähnt, 0,5% nicht übersteigen. Als Lösungs-Fällungsmittelsystem fand nur Methyläthylketon/Äthanol Verwendung.

Bei PS 1 und PS 2 wurde ein großer Konzentrationsgradient ($\varphi^0_L = 0$, $\varphi^\infty_L = 1$) verwendet, bei PS 3 hingegen ein flacherer Konzentrationsanstieg gewählt. Außer einer ungefähr 50% längeren Versuchsdauer konnte im Ergebnis kein Unterschied gegenüber den beiden ersten Fraktionierungen gefunden werden.

Obwohl diese drei untersuchten Polystyrole bei verschiedener Temperatur, mit oder ohne Starterzusatz und mit verschiedenen Kettenüberträgern hergestellt wurden, erkennt man aus Abb. 2, daß ihre integralen Verteilungskurven erwartungsgemäß weitestgehend identisch sind. Die Darstellung der Fraktionierungsergebnisse erfolgte mit der reduzierten Viskositätszahl $[\eta]_F/[\eta]$ als Abszisse, wodurch der Vergleich der Verteilungen wesentlich erleichtert wird.

VIII. Diskussion

Wie bereits oben erwähnt, wurden mehr als 90% der entstandenen Ketten durch Übertragung gestartet bzw. beendet. Es sind daher alle Voraussetzungen erfüllt, daß das Polymere eine Schulz'sche Molekulargewichtsverteilung

$$dw_P = \frac{1}{k!} \left(k \frac{P}{\bar{P}} \right)^k e^{-\left(k \frac{P}{\bar{P}} \right)} d \left(k \frac{P}{\bar{P}} \right)$$

mit $k = 1$ besitzt. Hier ist w_P gleich dem Gewichtsbruchteil des Polymeren mit Polymerisationsgrad P , \bar{P} der mittlere Polymerisationsgrad

Tabelle 3. Zusammenstellung der Meßdaten und ihrer Auswertung für eine Fraktionierung (PS 3)

| Frakt. Nr. | Polym. mg | $[\eta]_F$ ml g ⁻¹ | I_n | $[\eta]_F/[\bar{\eta}]$ | $\log [\eta]_F$ | $\log \Pi_{k=1}$ |
|------------|-----------|-------------------------------|-------|-------------------------|-----------------|------------------|
| 1—10 | 4,7 | 3,24 | 1,03 | 0,110 | 0,511 | — 0,87 |
| 11—15 | 9,2 | 8,41 | 4,08 | 0,284 | 0,925 | — 0,49 |
| 16—18 | 10,6 | 11,04 | 8,43 | 0,374 | 1,043 | — 0,31 |
| 19—20 | 10,4 | 13,61 | 13,04 | 0,460 | 1,134 | — 0,20 |
| 21 | 7,4 | 14,96 | 16,95 | 0,505 | 1,175 | — 0,13 |
| 22 | 8,6 | 16,00 | 20,47 | 0,541 | 1,204 | — 0,08 |
| 23 | 10,4 | 17,26 | 24,64 | 0,583 | 1,237 | — 0,025 |
| 24 | 11,7 | 18,91 | 29,49 | 0,639 | 1,277 | + 0,033 |
| 25 | 12,4 | 20,84 | 34,78 | 0,704 | 1,319 | 0,085 |
| 26 | 14,7 | 23,02 | 40,73 | 0,778 | 1,362 | 0,142 |
| 27 | 15,5 | 24,62 | 47,36 | 0,832 | 1,391 | 0,205 |
| 28 | 16,2 | 27,00 | 54,32 | 0,912 | 1,432 | 0,26 |
| 29 | 17,2 | 30,76 | 61,65 | 1,039 | 1,488 | 0,315 |
| 30 | 19,3 | 34,16 | 69,66 | 1,153 | 1,533 | 0,382 |
| 31 | 17,7 | 38,62 | 77,79 | 1,306 | 1,587 | 0,458 |
| 32 | 15,0 | 42,7 | 84,97 | 1,443 | 1,630 | 0,53 |
| 33 | 14,0 | 50,2 | 91,34 | 1,696 | 1,701 | 0,61 |
| 34 | 9,9 | 61,8 | 96,59 | 2,09 | 1,791 | 0,73 |
| 35 | 2,4 | 84,8 | 99,29 | 2,87 | 1,928 | 0,87 |
| 36—40 | 0,4 | 119,0 | 99,91 | 4,02 | 2,076 | — |
| | | 227,7 | | | | |

(Zahlenmittel) des Polymeren und k der Kopplungsgrad. Für $k = 1$ ergibt sich mit $P/\bar{P} = \Pi$ die einfache Form

$$dw_\Pi = \Pi e^{-\Pi} d \Pi.$$

Die integrale Verteilungsfunktion lautet entsprechend

$$w_\Pi = 1 - (1 + \Pi) e^{-\Pi}.$$

In Tab. 3 ist das Fraktionierungsergebnis von PS 3 ausführlich wiedergegeben und in Abb. 3 in Form eines *Mussa*-Diagramms für

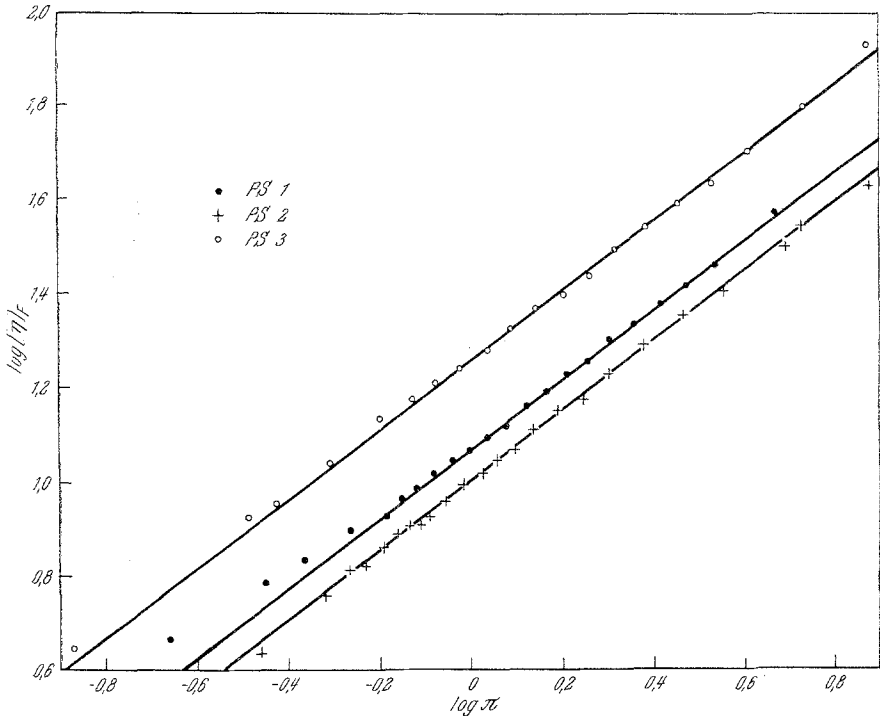


Abb. 3. Verteilungsgerade für PS 1, PS 2 und PS 3 (Styrolpolymerisate, mit Überträger dargestellt)

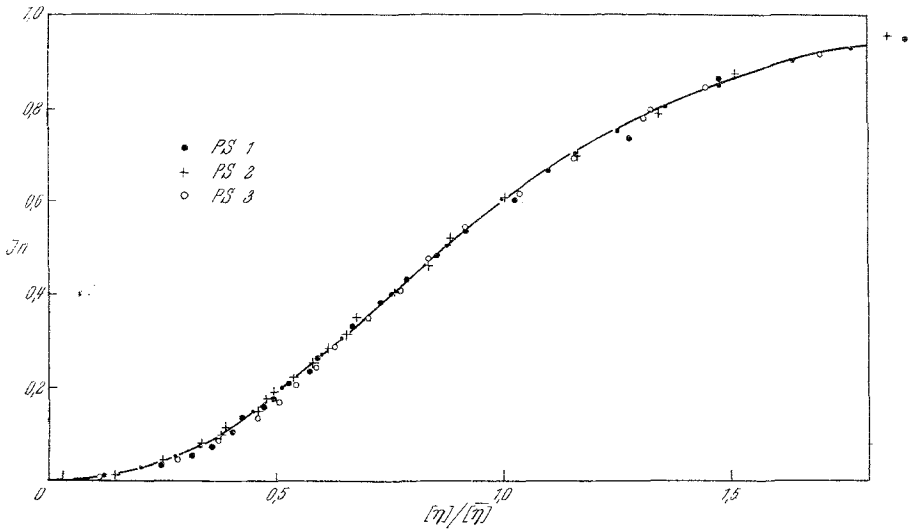


Abb. 4. Vergleich der experimentellen Verteilungskurven für PS 1, 2 und 3 mit der für $k = 1$ berechneten

$k = 1$ aufgetragen. Abb. 3 enthält außerdem die Ergebnisse der beiden anderen Substanzen.

Die Steigung der drei Geraden beträgt 0,73. Für den Exponenten α in der Beziehung

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha$$

wurde andererseits ganz unabhängig von diesen Versuchen durch Lichtstreuungsmessungen in Toluol der Wert $\alpha = 0,73$ gefunden⁵. Die Übereinstimmung zeigt deutlich, daß tatsächlich die theoretisch vorauszu- sehende Verteilungsfunktion mit $k = 1$ vorliegt. Um die Genauigkeit dieser Aussage abschätzen zu können, wurde von PS 3 auch eine Auswertung für Kopplungsgrad 1,1 und 2 vorgenommen, die eine Steigung der Geraden mit $\alpha = 0,76$ bzw. 0,93 liefert. Diese zu hohen Werte lassen erkennen, daß die Fehlerbreite der Auswertung etwa $\pm 5\%$ bezüglich des Kopplungsgrades beträgt.

Zur weiteren Kontrolle wurde die theoretische Verteilungskurve mit $k = 1$ für PS 1, PS 2 und PS 3 berechnet und mit den experimentell erhaltenen verglichen (Abb. 4).

Zur Konstruktion der theoretischen Kurve in dieser Darstellung ist die Kenntnis von $[\eta]/[\eta]_0$, wo $[\eta]_0$ die Viskositätszahl der Fraktion mit $P = \bar{P}$ bedeutet, notwendig. Für $k = 1$ liefert die Theorie dafür den Ausdruck $\Gamma(2 + \alpha)$, was mit $\alpha = 0,73$ einen Wert von 1,58 ergibt. Experimentell wurden etwa um 5–6% höhere Werte erhalten, was immerhin noch als eine brauchbare Übereinstimmung betrachtet werden kann.

Ferner wurde aus den Fraktionierwerten von PS 3 der Quotient \bar{P}_w/\bar{P}_n mit 1,97 abgeleitet, also nahezu der genaue Wert für $k = 1$, d. h. Übertragungsabbruch.

Unsere Fraktionierungsversuche bestätigen also das Vorliegen einer Molekulargewichtsverteilung mit $k = 1$ und zeigen andererseits, daß die Baker-Williams-Methode zur quantitativen, genauen Ermittlung solcher Verteilungsfunktionen geeignet ist.