

Untersuchungen über Molekulargewichtsverteilungen von Hochpolymeren

4. Mitt.: Polystyrole, die mit Azoisobutyronitril als Starter
dargestellt wurden

Von

J. W. Breitenbach und **H. G. Burger**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 2. April 1962)

Es wurde die Molekulargewichtsverteilung von Polystyrolen untersucht, die durch Polymerisation von unverdünntem Styrol mit Azoisobutyronitril als Starter ($0,5$ bis $6 \cdot 10^{-3}$ Mole pro Mol Styrol) im Temperaturbereich von 30 — 90°C erhalten worden waren. Unter diesen Bedingungen kann die Beteiligung der Kettenübertragung an der Beendigung des Wachstums einer Kettenmolekel vernachlässigt werden. Es wird gezeigt, daß aus den erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen der Anteil der Kettenaddition und der Kettendisproportionierung an der Abbruchsreaktion berechnet werden kann. Bei allen untersuchten Proben überwiegt zwar der Additionsanteil, doch ist stets auch eine Radikaldisproportionierung mit Sicherheit festzustellen. Unerwarteterweise nimmt der Additionsanteil mit steigender Polymerisationstemperatur zu. Eine Erklärungsmöglichkeit wird diskutiert.

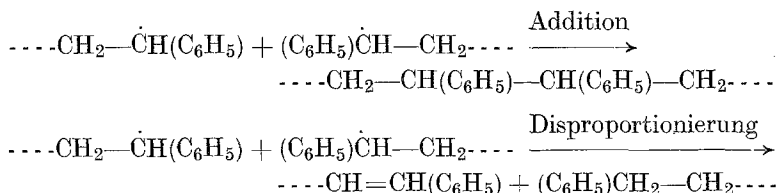
I. Einleitung

Beim Start der Polymerisation des Styrols mit 2-Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) spielt eine Kettenübertragungsreaktion bei der Beendigung des Wachstums der Polymerkettenmolekel, wenn überhaupt, so nur eine sehr untergeordnete Rolle. Da wir die durch Kettenübertragung bedingte Molekulargewichtsverteilung schon ausführlich studiert haben^{1, 2}, war der übertragungsfreie Fall für uns nun besonders interessant. Bei Be-

¹ J. W. Breitenbach, H. G. Burger und A. Schindler, *Mh. Chem.* **93**, 160 (1962).

² J. W. Breitenbach und H. G. Burger, *Makromol. Chemie*, im Druck.

endigung des Kettenwachstums durch eine Abbruchreaktion zwischen zwei wachsenden Ketten, wie sie hier überwiegend vorliegt, besteht die Möglichkeit eines Additions- oder Disproportionierungsabbruches:



Im ersten Fall ist für das entstehende Polymere eine *Schulz*-Verteilung mit $k = 2$, im zweiten Fall eine solche mit $k = 1$ zu erwarten. Finden beide Arten des Kettenabbruches nebeneinander statt, dann sollte sich aus der gefundenen Verteilungsfunktion das Geschwindigkeitsverhältnis von Radikaladdition und Radikaldisproportionierung angeben lassen. Die Molekulargewichtsverteilungen wurden wieder nach dem Fraktionierungsverfahren von *Baker* und *Williams*³ in der schon früher beschriebenen Weise bestimmt¹.

II. Substanzen

Die Polymerisation von Styrol wurde bei 90°, 70°, 50° und 30° C mit verschiedenen AIBN-Konzentrationen (0,5—6,0 · 10⁻³ Mole/Mol Styrol) durchgeführt, wie im einzelnen aus Tab. 1 zu entnehmen ist.

Tabelle 1. Polystyrole, bei verschiedenen Temperaturen mit AIBN dargestellt

Polym.- Bez.	Polym.- temp. °C	Starter AIBN Mole/Mol Styrol	Polym.- dauer	Umsetzung %	$[\eta]_{25^\circ}^*$ Toluol (ml g ⁻¹)
PS A 1	90°	0,748 · 10 ⁻³	12 min	7,53	34,7
PS A 2	70°	0,498 · 10 ⁻³	55 min	4,78	69,4
PS A 3	70°	2,06 · 10 ⁻³	2 Stdn.	19,1	39,2
PS A 4	70°	2,00 · 10 ⁻³	25 min	4,5	43,2
PS A 5	50°	1,00 · 10 ⁻³	5 Stdn.	5,13	98,9
PS A 6	50°	1,996 · 10 ⁻³	3 Stdn.	4,50	79,8
PS A 7	30°	6,03 · 10 ⁻³	20 Stdn.	5,26	113,0

* $[\eta]_{25^\circ}$ (Toluol) ist die bei 25° in Toluol als Lösungsmittel gemessene Viskositätszahl (ml/g).

III. Ergebnisse

Die näheren Angaben für die Durchführung der einzelnen Fraktionierungen sind aus Tab. 2 zu ersehen.

φ_L^0 und φ_F^0 stellen wieder den Volumsbruch des Lösungsmittels im Misch- bzw. Vorratsgefäß dar, M und Σm die Ein- und Auswaagen an Polymerisat. A bedeutet die Durchfluß- oder Austropfgeschwindigkeit,

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

V das vorgelegte Mischungsvolumen, v_x das Eluierungsvolumen und c_{\max} die sogenannte Fällkonzentration. Als Lösungs—Fällungsmittel wurde nur mehr das bereits gut bewährte System Methyläthylketon—Äthanol angewendet.

Tabelle 2. Fraktionierungsversuche an mit AIBN gestarteten Styrol-polymerisaten

Polym.- Bez.	φ_L^0	φ_L^{II}	M mg	Σm mg	A ml/h	V ml	v_x ml	c_{\max} %	L_m/F_m
PS A 1	0,2	0,9	255,8	254,2	5,8	200	525	0,14	MÄK—ÄtOH
PS A 2	0,4	0,9	204,3	203,0	9,6	200	450	0,15	MÄK—ÄtOH
PS A 3	0	1	300,2	300,6	7,2	200	340	0,56	MÄK—ÄtOH
PS A 3	0,2	0,9	250,8	256,6	9,6	200	500	0,21	MÄK—ÄtOH
PS A 4	0,2	0,9	266,5	265,8	9,6	200	520	0,23	MÄK—ÄtOH
PS A 5	0,4	0,9	220,8	230,4	7,2	200	650	0,14	MÄK—ÄtOH
PS A 6	0,4	0,9	258,1	257,7	9,6	200	570	0,15	MÄK—ÄtOH
PS A 7	0,4	0,9	248,4	247,4	5,8	200	410	0,25	MÄK—ÄtOH

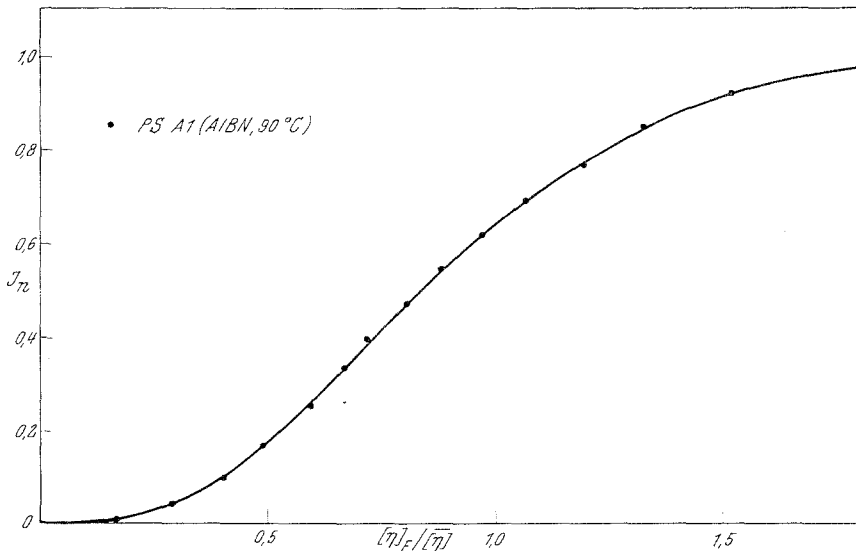


Abb. 1. Integrale Verteilungskurve von PS A1 (90° C, $0,748 \cdot 10^{-3}$ Mole AIBN/Mol Styrol)

Mit PS A 1 kam das kürzestkettige Polymerisat dieser Reihe zur Fraktionierung. Es wurde ein flacher Anstieg der Konzentration ($\varphi_L^0 = 0,20$, $\varphi_L^{\text{II}} = 0,90$) und eine geringe Durchflußgeschwindigkeit gewählt. Dies hat zwar eine längere Versuchsdauer und ein größeres Eluierungsvolumen zur Folge, doch scheint dafür der Fraktioniereffekt optimal zu sein. Für dieses Polymere sind in Tab. 3 die Fraktionierungsergebnisse angeführt. Die daraus konstruierte integrale Verteilungskurve zeigt Abb. 1. Bei den übrigen Polymeren werden nur die Verteilungskurven angegeben.

Die Analyse von PS A2 wurde durch Vorlage eines lösungsmittelreichen Gemisches ($\varphi_L^0 = 0,40$) wesentlich abgekürzt. Die beiden Analyseergebnisse von PS A3 waren trotz des verschiedenen Gradienten gleich, ebenso ergab sich bei PS A4 eine analoge Verteilungskurve (Abb. 2).

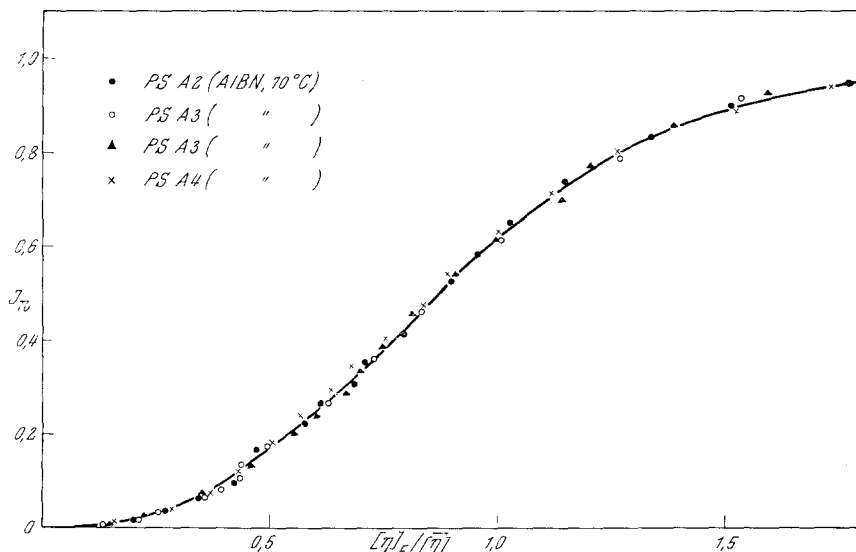


Abb. 2. Integrale Verteilungskurve von PS A2, PS A3 und PS A4 (bei 70° C mit verschiedener AIBN-Konzentration polymerisiert)

Tabelle 3. Zusammenstellung der Meßdaten und ihrer Auswertung für eine Fraktionierung (PS A1)

Frakt. Nr.	Polym. mg	$[\eta]_F$ ml g ⁻¹	I_n %	$[\eta]_F / [\bar{\eta}]$	$\log [\eta]_F$	$\log \Pi_{k=1}$	$\log \Pi_{k=2}$
1—10	5,4	5,89	1,063	0,170	0,770	— 0,80	— 0,66
11—15	10,3	10,02	4,154	0,289	1,009	— 0,49	— 0,42
16—19	19,1	13,94	9,942	0,402	1,144	— 0,275	— 0,26
20—21	16,2	16,87	16,892	0,486	1,227	— 0,133	— 0,15
22—23	25,3	20,60	25,062	0,594	1,314	— 0,017	— 0,06
24	16,3	23,20	33,252	0,668	1,365	+ 0,073	+ 0,01
25	16,9	24,84	39,787	0,716	1,395	0,135	0,06
26	19,0	27,80	46,852	0,802	1,444	0,20	0,105
27	17,7	30,50	54,077	0,879	1,484	0,26	0,155
28	18,7	33,60	61,242	0,969	1,526	0,313	0,20
29	19,2	36,84	68,702	1,063	1,566	0,375	0,25
30	19,6	41,4	76,342	1,195	1,617	0,444	0,30
31	21,3	46,0	84,392	1,327	1,663	0,525	0,37
32	15,7	52,6	91,672	1,518	1,721	0,62	0,45
33	8,4	64,9	96,417	1,870	1,812	0,73	0,535
34	2,4	72,5	98,544	2,090	1,860	0,82	0,60
35—39	2,7	112,2	99,548	3,240	2,050	/	/
40—49	(0,9)	24,7	/	/	/	/	/

Die bei 50° C dargestellten Polystyrole PS A 5 und PS A 6 lieferten trotz verschiedener AIBN-Konzentrationen identische Integralkurven (Abb. 3.).

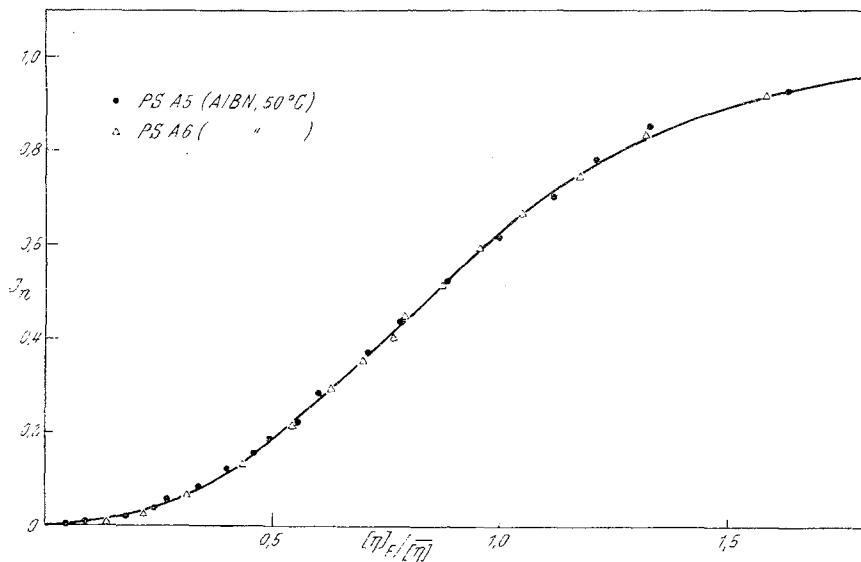


Abb. 3. Integrale Verteilungskurven von PS A 5 und PS A 6 (bei 50° C mit verschiedener AIBN-Konzentration polymerisiert)

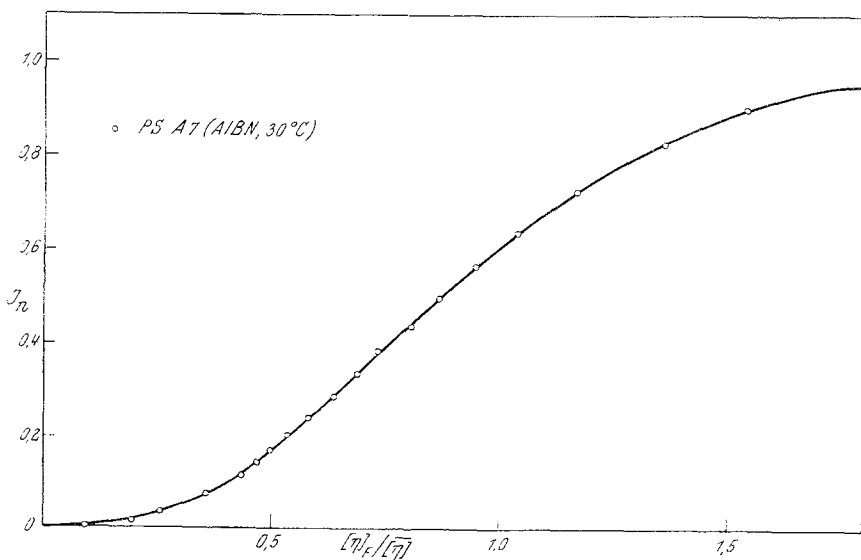


Abb. 4. Integrale Verteilungskurve von PS A 7 (30° C; $6.03 \cdot 10^{-3}$ Mole AIBN/Mol Styrol)

Das letzte Glied dieser Serie, nämlich PS A 7 (30° C) wurde wieder mit verringerter Durchflußgeschwindigkeit analysiert. Dadurch liegt die

maximale Fällkonzentration c_{\max} mit 0,25% etwas höher, die Auswertung der Fraktionierdaten weist jedoch auf einen sehr guten Fraktionierereffekt hin (Abb. 4).

IV. Diskussion

Die Auswertung der Fraktionierungsergebnisse an den Polymerisaten wurde in analoger Weise wie in den früheren Mitteilungen^{1, 2} vorgenom-

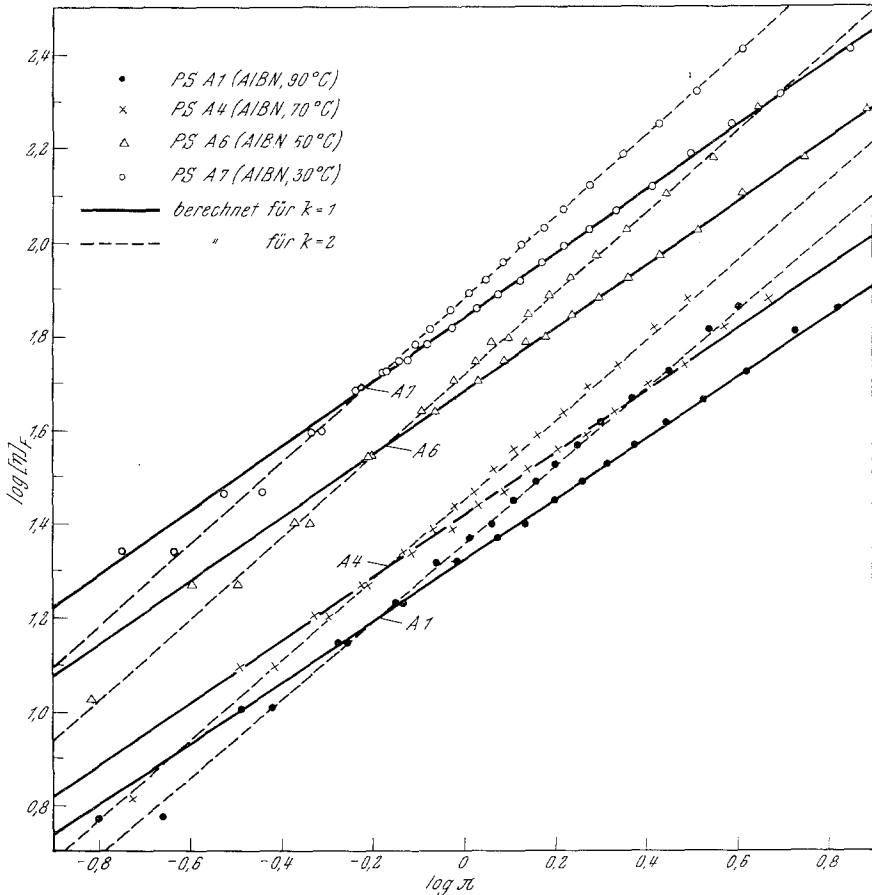


Abb. 5. Verteilungsgerade von PS A1, PS A4, PS A6 und PS A7 für $k = 1$ und $k = 2$

men. Die doppelt logarithmische Auftragung der Fraktionierdaten dieser Polystyrole in einem *Mussa*-Diagramm für $k = 1$ und für $k = 2$ ist in Abb. 5 für vier Polystyrole durchgeführt.

In Tab. 4 sind die für alle untersuchten Polymeren aus der Neigung der Verteilungsgeraden erhaltenen α -Werte, für $k = 1$ und $k = 2$, zusammengestellt. Das Vorhandensein einer bestimmten Verteilung sollte auch hier

daran zu erkennen sein, daß die Neigung der Verteilungsgeraden mit dem richtigen k -Wert mit dem Wert des Exponenten α in der Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung

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

übereinstimmt, der für Viskositätsmessungen an Polystyrolen in Toluol 0,73 beträgt.

Man sieht, daß die Neigung der Verteilungsgeraden im untersuchten Bereich von der Starterkonzentration unabhängig ist, dagegen aber eine schwache Zunahme mit fallender Polymerisationstemperatur zeigt. Bei allen Polymeren liegt der Erwartungswert 0,73 zwischen den beiden experimentellen Werten. Dieses Verhalten kann am einfachsten durch die Annahme erklärt werden, daß als Abbruchreaktion bei der Bildung der untersuchten Polystyrole nebeneinander eine Radikaladdition und eine Radikaldisproportionierung wirksam war.

Tabelle 4. Doppeltlogarithmische Auswertung der Fraktionierungsergebnisse von mit AIBN dargestellten Polystyrolen

Polym.- Bez.	AIBN Mole/Mol	Temp. °C	α ($k=1$)	α ($k=2$)
PS A 1	$0,748 \cdot 10^{-3}$	90	0,65	0,83
PS A 2	$0,498 \cdot 10^{-3}$	70	0,66	0,84
PS A 3	$2,06 \cdot 10^{-3}$	70	0,66	0,83
PS A 3	$2,06 \cdot 10^{-3}$	70	0,66	0,83
PS A 4	$2,00 \cdot 10^{-3}$	70	0,66	0,84
PS A 5	$1,00 \cdot 10^{-3}$	50	0,67	0,86
PS A 6	$1,996 \cdot 10^{-3}$	50	0,67	0,84
PS A 7	$6,03 \cdot 10^{-3}$	30	0,68	0,86

Unter der Voraussetzung, daß nur diese beiden Reaktionen in Betracht kommen, erhält man aus einer Kombination der Verteilungen für $k=1$ und $k=2$ (4) und Integration die Verteilungsfunktion

$$W_{\Pi} = 1 - e^{-\frac{2}{2-a} \cdot \Pi} \left(1 + \frac{2}{2-a} \Pi + \frac{2a}{(2-a)^2} \Pi^2 \right),$$

wobei W_{Π} der Gewichtsbruchteil des Polymeren von 0 bis Π , $\Pi = \frac{P}{\bar{P}}$ P der Polymerisationsgrad, \bar{P} der mittlere Polymerisationsgrad der Probe und a das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante des Additionsabbruches zur Summe der Geschwindigkeitskonstanten für Additions- und Disproportionierungsabbruch ist. Die berechneten W_{Π} -Werte haben also dieselbe Bedeutung wie die experimentell erhaltenen Gewichtsanteile bis zur n -ten Fraktion I_n . In Tab. 5 sind einige sich aus dieser Beziehung ergebende Zahlenwerte angeführt.

Tabelle 5. Theoretische integrale Verteilung für verschiedene Anteile an Additionsabbruch a

Intervall 0 bis P/\bar{P}	$a = 0,0$ W_{II}	$a = 0,10$ W_{II}	$a = 0,25$ W_{II}	$a = 0,40$ W_{II}	$a = 0,50$ W_{II}	$a = 0,60$ W_{II}	$a = 0,75$ W_{II}	$a = 0,90$ W_{II}	$a = 1,0$ W_{II}
0,1	0,0047	0,0046	0,0045	0,0044	0,0042	0,0040	0,0033	0,0022	0,0011
0,2	0,0175	0,0174	0,0173	0,0168	0,0162	0,0154	0,0136	0,0107	0,0079
0,3	0,0369	0,0368	0,0365	0,0356	0,0347	0,0334	0,0307	0,0267	0,0231
0,4	0,0615	0,0613	0,0609	0,0599	0,0589	0,0572	0,0543	0,0502	0,0474
0,5	0,0902	0,0901	0,0896	0,0884	0,0872	0,0858	0,0834	0,0810	0,0802
0,6	0,1219	0,1218	0,1213	0,1202	0,1193	0,1183	0,1172	0,1178	0,1205
0,7	0,1558	0,1557	0,1552	0,1545	0,1540	0,1537	0,1548	0,1593	0,1665
0,8	0,1912	0,1911	0,1908	0,1907	0,1908	0,1947	0,1953	0,2044	0,2168
0,9	0,2275	0,2275	0,2275	0,2279	0,2289	0,2308	0,2377	0,2519	0,2692
1,0	0,2642	0,2643	0,2646	0,2658	0,2678	0,2712	0,2813	0,3010	0,3233
1,2	0,3374	0,3375	0,3386	0,3418	0,3458	0,3522	0,3693	0,3990	0,4301
1,4	0,4082	0,4084	0,4105	0,4157	0,4220	0,4313	0,4548	0,4931	0,5321
1,6	0,4751	0,4755	0,4785	0,4857	0,4941	0,5062	0,5348	0,5791	0,6201
1,8	0,5372	0,5378	0,5416	0,5507	0,5609	0,5752	0,6076	0,6553	0,6967
2,0	0,5940	0,5947	0,5995	0,6101	0,6217	0,6378	0,6723	0,7210	0,7620
2,5	0,7127	0,7137	0,7198	0,7329	0,7463	0,7639	0,7985	0,8424	0,8754
3,0	0,8008	0,8020	0,8087	0,8221	0,8351	0,8512	0,8812	0,9151	0,9380
3,5	0,8641	0,8667	0,8748	0,8881	0,8996	0,9130	0,9357	0,9585	0,9722
4,0	0,9084	0,9095	0,9153	0,9259	0,9351	0,9454	0,9622	0,9777	0,9862
4,5	0,9389	0,9399	0,9448	0,9533	0,9603	0,9679	0,9793	0,9890	0,9938
5,0	0,9596	0,9604	0,9644	0,9709	0,9761	0,9814	0,9889	0,9947	0,9972
5,5	0,9734	0,9741	0,9772	0,9821	0,9858	0,9894	0,9942	0,9975	0,9988
6,0	0,9827	0,9832	0,9856	0,9891	0,9916	0,9940	0,9969	0,9988	0,9993

Mit diesen Zahlen ist schon eine recht enge Eingrenzung einer experimentell erhaltenen Verteilung zwischen bestimmte Werte von a möglich. In Abb. 6 ist das an Polystyrol PS A1 gezeigt.

Mit $a = 0,75$ erhält die Verteilungsgerade die geforderte Neigung von 0,73, d. h. die Molekulargewichtsverteilung dieses Polymeren entspricht einem Polymerisationsmechanismus, bei dem der Kettenabbruch durch Radikaladdition dreimal so rasch verläuft wie der durch Disproportionierung. Wenn man die Verteilungen der anderen Polymeren in analoger Weise auswertet, so erhält man schließlich die in Tab. 6 zusammengestellten Zahlen.

Tabelle 6. Anteile des Additionsabbruches für verschiedene Polymere

Polym.- Bez.	Temp. °C	a	k_a/k_d
PS A 1	90	0,75	3,00
PS A 4	70	0,69	2,23
PS A 6	50	0,63	1,70
PS A 7	30	0,57	1,33

k_a/k_d bedeutet das Geschwindigkeitsverhältnis der Radikaladdition zur Radikaldisproportionierung.

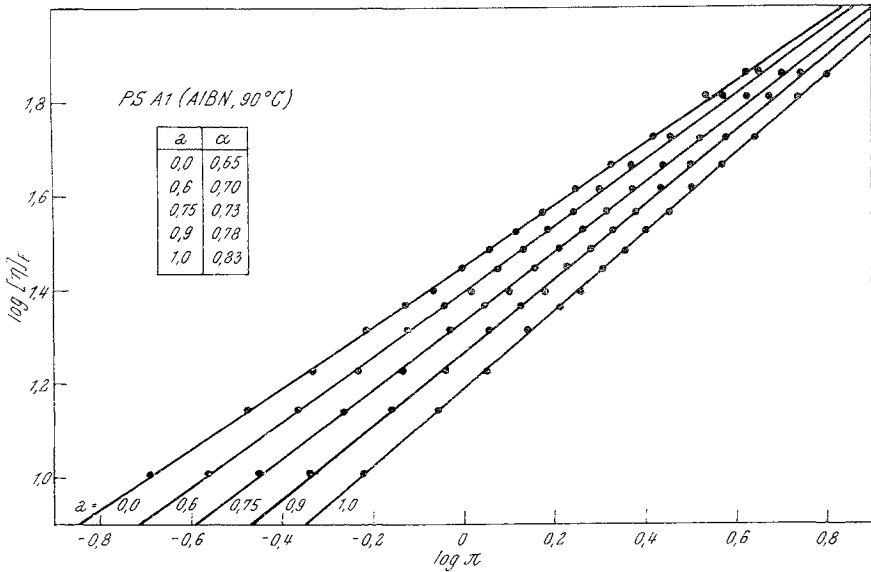


Abb. 6. Verteilungsgerade für PS A 1 für verschiedene α -Werte berechnet
 Die Verteilungsgeraden wurden zur besseren Übersichtlichkeit teilweise parallel verschoben dargestellt. Die Gerade für $\alpha = 0,0$ ist um $-0,2$, für $\alpha = 0,6$ um $-0,1$, für $\alpha = 0,9$ um $+0,1$ und für $\alpha = 1,0$ um $+0,2$ Abszisseneinheiten gegen die Gerade für $\alpha = 0,75$ verschoben

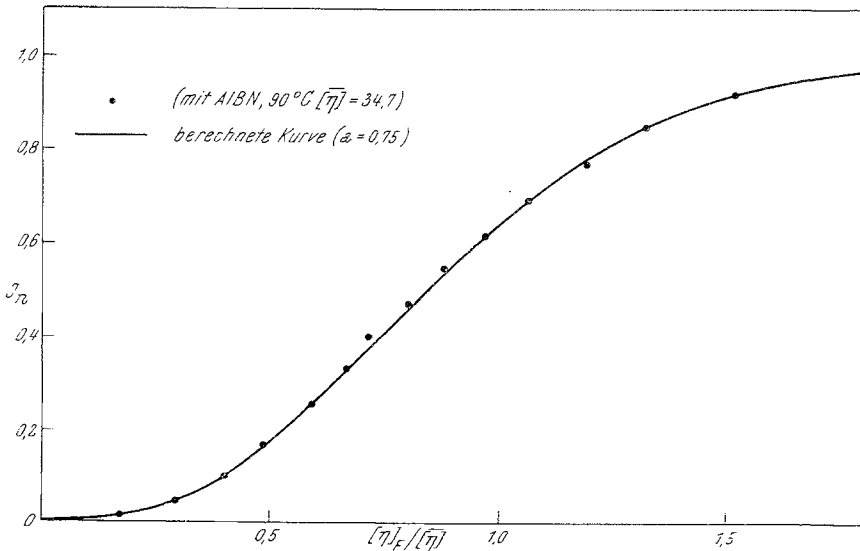


Abb. 7. Vergleich der exp. Verteilungskurve für PS A1 mit der für $\alpha = 0,75$ berechneten

Es überwiegt bei allen Polymerisationstemperaturen der Additionsabbruch den Disproportionierungsabbruch, doch sind beide Geschwindigkeiten von vergleichbarer Größenordnung. Dieses Ergebnis steht in einem

gewissen Gegensatz zu der allgemeinen Meinung, daß der Kettenabbruch bei der Polymerisation des Styrols nur durch Radikaladdition erfolgen soll. Die Genauigkeit der hier mitgeteilten Ergebnisse scheint jedoch auszureichen, um diese Auffassung zu widerlegen.

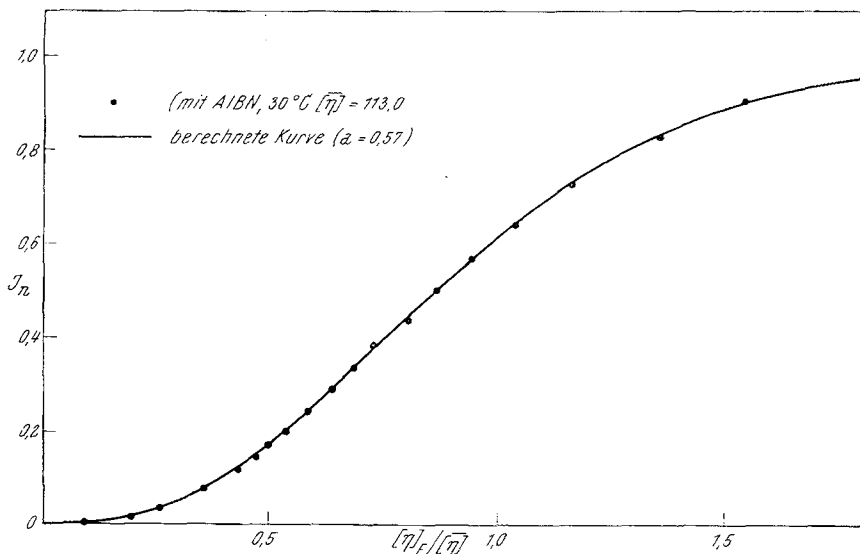
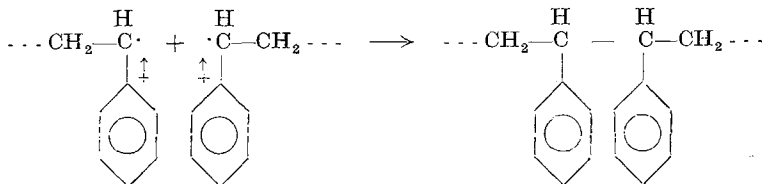


Abb. 8. Vergleich der exp. Verteilungskurve für PS A7 mit der für $a = 0,57$ berechneten

Auch die Berechnung der beiden theoretischen Verteilungskurven für $a = 0,75$ sowie $0,57$ und ihr Vergleich mit den experimentell erhaltenen (siehe Abb. 7 für $a = 0,75$ und Abb. 8 für $a = 0,57$) läßt erkennen, daß die für die betreffenden Polymerisate gewählten Anteile an Radikaladdition zutreffend sind.

Eine andere Frage ist, ob die Genauigkeit ausreicht, um der gefundenen Abhängigkeit des Wertes von a von der Polymerisationstemperatur eine reale Bedeutung beizulegen. In der üblichen Weise ausgewertet, würde



sie für den Unterschied der Aktivierungsenergie für Additions- und Disproportionierungsabbruch ziemlich genau den Wert von 3 kcal ergeben. Überraschend ist zunächst, daß danach die Radikaladdition eine höhere Aktivierungsenergie besitzen sollte als die Disproportionierung. Zur Er-

klärung könnte man annehmen, daß durch die gleiche Polarität der Kohlenstoffatome, die sich bei der Radikaladdition vereinigen müssen, eine energetisch ungünstige Lage geschaffen wird, die bei der Disproportionierung wegfällt.

Es wird notwendig sein, den Bereich der Polymerisationstemperatur noch zu erweitern, um hier zu völlig sicheren Ergebnissen zu kommen. Besonders die tieferen Polymerisationstemperaturen sind in dieser Hinsicht interessant.

Eine weitere Folgerung aus unseren Ergebnissen läßt sich für die Verwendbarkeit von Lichtstreuungs- und Viskositätsmessungen zur Bestimmung genauer Zahlenmittelwerte des Molekulargewichtes solcher Polystyrole ziehen. Aus Lichtstreuungsmessungen werden Gewichtsmittelwerte des Molekulargewichtes eines Polymerisates erhalten. Für Polymerisate mit der hier beschriebenen Molekulargewichtsverteilung besteht zwischen Gewichts- und Zahlenmittel die Beziehung

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 2 - \frac{a^2}{2},$$

die schon von *G. V. Schulz* und Mitarbeitern abgeleitet wurde⁴.

Andererseits lassen sich aus den Fraktionierungsergebnissen bei Kenntnis des Exponenten α der Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung unmittelbar die \bar{M}_w/\bar{M}_n -Werte nach

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \sum (w_F [\eta]_F^{1/\alpha}) \cdot \sum (w_F / [\eta]_F^{1/\alpha}),$$

(wo w_F der Gewichtsbruchteil und $[\eta]_F$ die Viskositätszahl der Fraktion ist; die Summierung erstreckt sich über alle Fraktionen) ableiten. In Tab. 7 sind die nach beiden Methoden erhaltenen \bar{M}_w/\bar{M}_n -Werte einander gegenübergestellt. Man sieht, daß die Übereinstimmung so gut ist, wie man nur erwarten kann.

Tabelle 7. Vergleich der \bar{M}_w/\bar{M}_n -Werte aus a und aus der Summierung

Polymere	\bar{M}_w/\bar{M}_n aus a	\bar{M}_w/\bar{M}_n aus Summierung
PS A 1	1,719	1,70
PS A 4	1,762	1,75
PS A 6	1,802	1,79
PS A 7	1,836	1,83

⁴ *G. V. Schulz, G. Henrici-Olivé und S. Olivé, Z. physikal. Chemie [N. F.]* **27**, 1 (1961).

Für Viskositätsmessungen ergibt sich bei Gültigkeit der Beziehung

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

mit guter Näherung⁵

$$\log \bar{M}_n = \frac{1}{\alpha} \log [\eta] - \frac{1}{\alpha} \log K - \log \left[\frac{6 - a^2 + \alpha(2 - a^2)}{4} \right]$$

Für Viskositätsmessungen an Polystyrol in Toluol⁶ erhält man

$$\log \bar{M}_n = 2,68 + 1,37 \log [\eta] - \log (1,865 - 0,433 \cdot a^2)$$

$$\log \bar{M}_w = 2,68 + 1,37 \log [\eta] + \log \left(\frac{4 - a^2}{3,73 - 0,865 \cdot a^2} \right)$$

Die Korrekturglieder bewirken, daß in den Beziehungen für \bar{M}_n und \bar{M}_w

$$\log \bar{M}_n = A + 1,37 \log [\eta]$$

$$\log \bar{M}_w = B + 1,37 \log [\eta]$$

die Terme A und B in Abhängigkeit vom Additionsanteil a folgende Werte annehmen:

Tabelle 8

Additions- anteil a	Term A	Term B
0,0	2,41	2,71
0,1	2,41	2,71
0,2	2,41	2,71
0,3	2,42	2,71
0,4	2,42	2,71
0,5	2,44	2,71
0,6	2,45	2,71
0,7	2,46	2,71
0,8	2,48	2,71
0,9	2,50	2,70
1,0	2,52	2,70

Während also die Gewichtsmittelwerte des Molekulargewichtes bei gleichem $[\eta]$ -Wert praktisch unabhängig vom Verhältnis des Additions- zum Disproportionierungsabbruche sind, nehmen die Zahlenmittelwerte bei Übergang von Disproportionierung zur Addition kontinuierlich zu. Die Zunahme beträgt bei vollständigem Additionsabbruch rund 30%.

⁵ G. V. Schulz, G. Henrici-Olivé und S. Olivé, Z. physikal. Chem. [N. F.] **19**, 125 (1959).

⁶ J. W. Breitenbach und H. Gabler, Makromol. Chemie, **37**, 53 (1960).