

Untersuchungen über Molekulargewichtsverteilungen von Hochpolymeren, 6. Mitt.:

Zum Problem des Disproportionierungsabbruchs bei der
gestarteten Polymerisation des Styrols

Von

O. F. Olaj, J. W. Breitenbach und B. Wolf

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 9. September 1964)

Die Molekulargewichtsverteilung von Polystyrolen, die mit Radikalstartern unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen hergestellt worden waren, wurde nochmals kritisch im Hinblick auf die Beteiligung der Disproportionierung am gesamten bimolekularen Abbruch untersucht. Dabei wurde auch der Einfluß des Primärradikalabbruchs und der Monomerübertragung auf die Molekulargewichtsverteilung quantitativ erfaßt.

Der experimentell durch Säulenfraktionierung festgestellte Anteil an Polymerem vom Kopplungsgrad Eins ist jedoch deutlich größer, als durch Monomerübertragung und durch Primärradikalabbruch erklärt werden kann; für den Differenzbetrag kommt nur eine neben der Kombination zweier Radikalketten verlaufende Disproportionierung in Frage, deren Anteil am gesamten bimolekularen Abbruch zwischen zwei Radikalketten im Temperaturbereich von 20—50°C etwa 17% beträgt.

The molecular weight distribution of polystyrenes, prepared especially carefully by means of radical initiators, has been critically studied once more with respect to the participation of a disproportionation reaction in the bimolecular termination between radical chains. For this reason the influence, which chain termination by primary radicals and chain transfer to monomer exert on the molecular weight distribution, has been evaluated quantitatively.

The fraction of polymers consisting of one independently grown chain, which has been determined experimentally by

column fractionation, is, however, markedly larger than can be explained by transfer to monomer and chain termination by primary radicals. This difference can only be due to a disproportionation reaction taking place simultaneously with the combination of radical chains, with a percentage of roughly 17% with reference to the total bimolecular termination occurring between two radical chains in the temperature range of 20—50°C.

Bei der thermischen Polymerisation von Styrol in Substanz ohne Zusatz eines Starters ist die stationäre Konzentration der Radikalketten so gering, daß die gebildeten Polymermolekeln überwiegend durch eine Übertragungsreaktion mit dem Monomeren stabilisiert werden, während der bimolekulare Abbruch zwischen zwei wachsenden Ketten viel weniger häufig stattfindet. Dementsprechend ist die Molekulargewichtsverteilung eine solche mit einem Kopplungsgrad Eins¹.

Durch Zusatz eines rasch zerfallenden Starters kann jedoch die stationäre Radikalkettenkonzentration unschwer so weit gesteigert werden, daß der bimolekulare Abbruch (zweiter Ordnung hinsichtlich der Radikalketten) über die in bezug auf die Radikalketten nach erster Ordnung verlaufende Übertragung die Oberhand gewinnt. Die Molekulargewichtsverteilung der gebildeten Polymeren ist dann davon abhängig, ob diese bimolekulare Abbruchsreaktion in einer Kombination (Kopplungsgrad 2) oder Disproportionierung (Kopplungsgrad 1) der Radikalketten besteht.

Durch Säulenfraktionierung solcher Polymerisate wurde festgestellt², daß zwar die Radikalkombination vorwiegt, daß aber doch ein Teil des Kettenabbruchs nach einem Disproportionierungsmechanismus verläuft. Dieser Befund wurde verschiedentlich in Zweifel gezogen und die derzeit vorherrschende Meinung ist die, daß der bimolekulare Kettenabbruch bei der Polymerisation des Styrols in einer reinen Radikalkettenkombination besteht³⁻⁵.

Wir haben daher unsere seinerzeitigen Versuche mit großer Sorgfalt wiederholt und erweitert. Da wir in der früheren Arbeit ein vereinfachtes kinetisches Schema benützt haben, sahen wir uns darüber hinaus veranlaßt, noch eine erweiterte theoretische Diskussion durchzuführen.

Herstellung der Proben, Fraktionierung

Die Vorbereitung der Polymerisationsansätze erfolgte auf die übliche Weise im Hochvakuum. Dabei wurde große Sorgfalt darauf verwendet, alle Einflüsse auszuschalten, die zu einer fehlerhaften Verbreiterung der Verteilung

¹ J. W. Breitenbach und H. G. Burger, Makromol. Chem. **54**, 60 (1962).

² J. W. Breitenbach und H. G. Burger, Mh. Chem. **93**, 733 (1962).

³ G. V. Schulz, A. Scholz und R. V. Figini, Makromol. Chem. **57**, 220 (1962).

⁴ G. Henrici-Olivé und S. Olivé, Makromol. Chem. **68**, 120 (1963).

⁵ G. Henrici-Olivé und S. Olivé, Makromol. Chem. **68**, 134 (1963).

führen können. So wurde insbesondere bei den Ansätzen mit relativ hoher Starterkonzentration bei der Entgasung die Temperatur des Monomeransatzes möglichst tief gehalten und der Schmelzprozeß sofort nach Verschwinden der letzten Styrolkristalle abgebrochen. Außerdem trugen wir Sorge, eine eventuelle photochemische Polymerisation durch strengsten Lichtausschluß auszuschalten*. Die Reaktionsansätze wurden in einem Ultrathermostaten bei optimaler Temperaturkonstanz polymerisiert, unmittelbar anschließend in Methanol gefällt und schonend im Vak. bei etwa 40° getrocknet.

Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung erfolgte durch Säulenfraktionierung⁶ mit Hilfe der in ⁷ beschriebenen Apparatur, die in einigen Punkten verbessert wurde. So gelang es durch Thermostatieren des Ventilbereiches am Säulenausgang und durch Verwendung des Spezialstahles „P 105“ (Fa. Böhler) als Ventilschindel, die Durchflußgeschwindigkeit unabhängig von der Zimmertemp. sehr konstant zu halten; auf den Fraktionskollector geklebte Stahlplättchen erhöhten ferner die Betriebssicherheit des

Tabelle 1. Herstellungsbedingungen der Polymerisate

	Polymerisations- temperatur °C	Starter	Starterkonzentration c_S (Mol/Liter)	Polymerisations- dauer, Stdn.	Umsatz %	$[\eta]$ (ml/g)
ST S 18	20	Azo-bis-iso- butyronitril	$17,5 \cdot 10^{-2}$	48,0	6,62	114,0
ST S 25	50	Azo-bis-iso- butyronitril	$1,72 \cdot 10^{-2}$	4,25	6,18	75,3
ST S 4	50	Benzoylper- oxyd	$8,23 \cdot 10^{-2} *$	11,62	6,06	46,6

* In benzol. Lösung (Monomerkonzentration $c_M = 2,11$ Mol/l); dieses Polymere entspricht dem von Schulz³ untersuchten Polymeren A.

Tabelle 2. Bedingungen und Ergebnisse der Fraktionierung

	Einwaage (mg)	Summe der Auswaagen (mg)	v_L^0	v_L^∞	Mischvolumen (ml)	Tropfgeschwin- digkeit ml/Stde.	$\frac{[\eta]_{\text{gemessen}}}{[\eta]_{\text{berechnet}}}$ *	$(w_2)_{\text{exp}}$
ST S 18	283,0	288,4	0,0	0,76	200	6	1,03	0,75
ST S 25	287,2	286,8	0,0	0,76	200	10	1,01	0,75
ST S 4	304,8	312,6	0,0	0,80	200	10	1,01	0,65

v_L^0 = Volumbruch des Lösungsmittels im Mischgefäß

v_L^∞ = Volumbruch des Lösungsmittels im Vorratsgefäß

$(w_2)_{\text{exp}}$ = durch Auswertung der Verteilung festgestellter Massenanteil an Polymerem mit Kopplungsgrad 2

* = bezogen auf die Einwaage

* Möglicherweise waren diese Bedingungen in unserer früheren Arbeit bei den bei 30° und 50° durchgeführten Polymerisationsversuchen nicht immer streng genug erfüllt.

⁶ C. A. Baker und R. J. P. Williams, J. Chem. Soc. [London] 1956, 2352.

⁷ J. W. Breitenbach, H. G. Burger und A. Schindler, Mh. Chem. 93, 160 (1962).

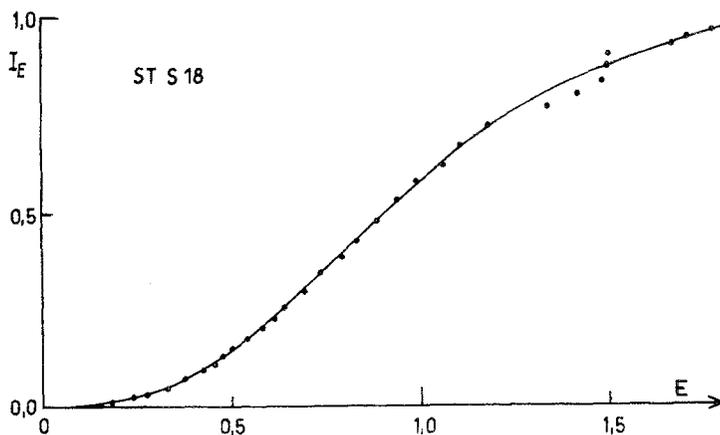


Abb. 1.

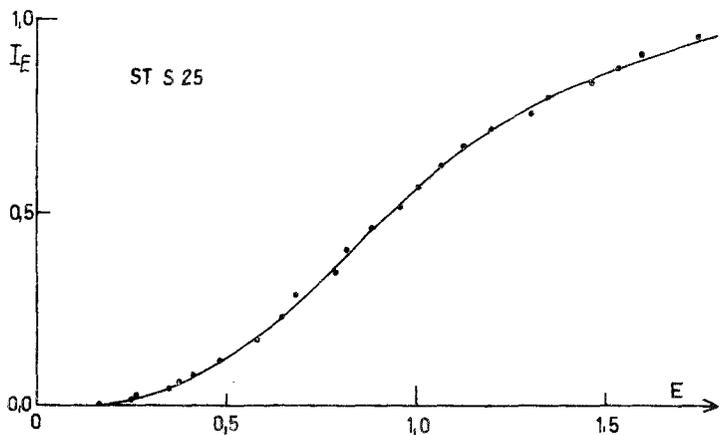


Abb. 2.

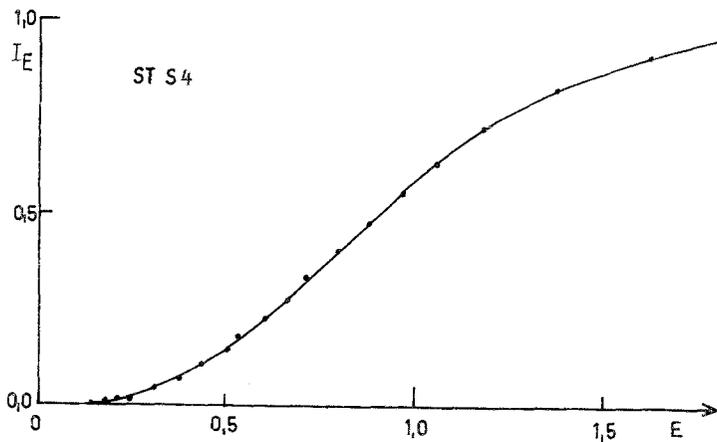


Abb. 3.

Abb. 1—3. Integrale Massenverteilung (I_E) von ST S 18, ST S 25 und ST S 4 in Abhängigkeit vom reduzierten Staudinger-Index (E) der Fraktionen.

Fraktionsschneiders. Als Trägermaterial diente ein durch Extraktion mit dem Lösungs- und dem Fällungsmittel gereinigter Celit; als Lösungsmittel wurde durchwegs Benzol, als Fällungsmittel Äthanol verwendet. Die Bedingungen und Ergebnisse von Polymerisation und Fraktionierung finden sich in Tab. 1 bzw. 2.

Die Aufarbeitung und Auswertung der Fraktionierung erfolgte auf die in einer unserer früheren Arbeiten⁷ angegebenen Weise. Der Abbau während der Fraktionierung war in allen Fällen unbeträchtlich, so daß eine Verbreiterung der Verteilung aus diesem Grunde auszuschließen ist.

Die integralen Massenverteilungen der untersuchten Polymeren sind in Abb. 1—3 dargestellt. In allen drei Fällen ergab die Auswertung eine deutliche Abweichung vom Kopplungsgrad 2; der festgestellte Gewichtsbruch der durch Radikalkettenkombination stabilisierten Polymeren $(w_2)_{\text{EXP}}$ liegt zwischen 0,65 und 0,75. Diese Werte stimmen mit den bereits früher von uns² erhaltenen Ergebnissen für Polystyrole überein, die bei höheren Temperaturen (70 und 90°) erhalten wurden und die wir, wie bereits angeführt, für zuverlässiger halten als diejenigen, welche wir an bei niedrigerer Temp. hergestellten Polymeren gewonnen hatten.

Kinetische Grundlagen

Während für das Entstehen von Polymeren mit Kopplungsgrad 2 einzig und allein die Radikalkettenkombination in Betracht zu ziehen ist, kommen für die Bildung von Polymeren vom Kopplungsgrad 1 noch die Übertragungsreaktion mit dem Monomeren und dem Starter (letztere ist bei Verwendung von Azo-bis-isobutyronitril bedeutungslos), sowie auch der Abbruch der Radikalketten durch Primärradikale in Frage, der mit größerer Geschwindigkeit verlaufen kann als der bimolekulare Abbruch zwischen zwei Radikalketten. Die Berücksichtigung des Einflusses des Primärradikalabbruchs auf die Molekulargewichtsverteilung stellt die wesentliche Erweiterung gegenüber der früher durchgeführten Behandlung dar. Der Gewichtsanteil der „zweikettigen“ Polymermolekel beträgt in diesem Falle

$$w_2 = \frac{k_{3K} c_{RK}}{k_{3K} c_{RK} + k_{3D} c_{RK} + k_4 c_M + k_5 c_{SR}} \quad (\text{I})$$

c_{RK} , c_{SR} und c_M sind hierbei die Konzentrationen an Radikalketten, Starterradikalen bzw. Monomerem; k_{3K} , k_{3D} , k_4 und k_5 sind die Geschwindigkeitskonstanten von Radikalkettenkombination, -disproportionierung, Monomerübertragung und Primärradikalabbruch.

Bezeichnet man die Geschwindigkeit der Bildung von Starterradikalen aus dem Starter mit v_0 (v_0 ist dann $[1 - h] \cdot v_z$, wobei v_z die Zerfallsgeschwindigkeit des Starters und h der Bruchteil der Starterradikale ist, die einer Desaktivierung im Flüssigkeitsmolekül-Käfig unterliegen. Der Bruchteil h dürfte von der Starterkonzentration und innerhalb nicht allzu weiter Grenzen auch von der Monomerkonzentration unabhängig sein⁸), so gilt folgende Stationaritätsbedingung bezüglich der Starterradikale

⁸ G. Henrici-Olivé und S. Olivé, Makromol. Chem. **37**, 71 (1960).

$$v_0 = v_1 + v_5, \quad (\text{II})$$

(Hierbei ist $v_1 = k_1 c_{\text{RRK}} c_{\text{M}}$ die Startgeschwindigkeit und $v_5 = k_5 c_{\text{SR}} c_{\text{RRK}}$ die Geschwindigkeit des Abbruchs mit Primärradikalen.)
bzw. für die Radikalketten

$$v_1 = v_3 + v_5. \quad (\text{III})$$

($v_3 = v_{3\text{K}} + v_{3\text{D}} = k_3 c_{\text{RRK}}^2 = k_{3\text{K}} c_{\text{RRK}}^2 + k_{3\text{D}} c_{\text{RRK}}^2$ ist die Summe der bimolekularen Abbruchsreaktionen der wachsenden Ketten.)

Durch Kombination der beiden Gleichungen (II) und (III) unter Eliminierung von c_{SR} erhält man eine Gleichung 3. Grades in c_{RRK} , die nicht elementar lösbar ist.

$$c_{\text{RRK}}^3 + \frac{k_1 c_{\text{M}}}{k_5} c_{\text{RRK}}^2 + \frac{v_0}{k_3} c_{\text{RRK}} - \frac{k_1 c_{\text{M}} v_0}{k_3 k_5} = 0. \quad (\text{IV})$$

Setzt man der Einfachheit halber $k_1 c_{\text{M}}/k_5 = a$, $\sqrt{v_0/k_3} = b$ und $c_{\text{RRK}} = x$, und macht man die Annahme, daß v_5 klein gegenüber v_0 , v_1 und v_3 ist (gleichbedeutend mit $x \cong b \ll a$), so läßt sich die Gleichung

$$x^3 + ax^2 + b^2x - ab^2 = 0 \quad (\text{IV a})$$

auch in der Form

$$\frac{x^2}{b^2} = \frac{a-x}{a+x} = \frac{1-x/a}{1+x/a} = (1-x/a) \cdot (1-x/a + x^2/a^2 \dots) \quad (\text{V})$$

schreiben. Durch Vernachlässigung aller Glieder 3. und höheren Grades erhält man eine Gleichung 2. Grades, deren Lösung mit Hilfe weiterer, auf derselben Grundlage wie zuvor gemachter Vernachlässigungen die besonders

$$c_{\text{RRK}} = \sqrt{\frac{v_0}{k_3}} \cdot \frac{k_1 c_{\text{M}}/k_5}{k_1 c_{\text{M}}/k_5 + \sqrt{v_0/k_3}} \quad (\text{VI})$$

einfache Form annimmt. (Dieser Ausdruck eignet sich ausgezeichnet dazu, unter Substitution von c_{RRK} durch die Polymerisationsgeschwindigkeit v_2 ($c_{\text{RRK}} = v_2/k_2 c_{\text{M}}$) und nach Umformung in

$$\frac{v_2}{c_{\text{M}} \sqrt{c_{\text{S}}}} = k_2 \frac{\sqrt{2(1-h)} k_{\text{Z}}}{\sqrt{k_3}} - k_2 \frac{\sqrt{2(1-h)} k_{\text{Z}}}{\sqrt{k_3}} \frac{k_5}{k_1 k_3} \frac{v_2}{c_{\text{M}}^2} \quad (\text{VI a})$$

durch Auftragen von $v_2/c_{\text{M}} \sqrt{c_{\text{S}}}$ gegen v_2/c_{M}^2 das Konstantenverhältnis $k_5/k_1 k_3$ zu bestimmen. Dazu ist lediglich die Division der Neigung durch den Ordinatenabschnitt erforderlich.) Setzt man diesen Wert für c_{RRK} in die aus der Stationaritätsbedingung (II) erhaltene Gleichung

$$c_{\text{SR}} = \frac{v_0}{k_1 c_{\text{M}} + k_5 c_{\text{RRK}}} \quad (\text{II a})$$

ein, so erhält man schließlich unter Vernachlässigung der höheren Glieder

$$c_{\text{SR}} = \frac{v_0}{k_1 c_{\text{M}}} \frac{k_1 c_{\text{M}}/k_5 + \sqrt{v_0/k_3}}{k_1 c_{\text{M}}/k_5 + 2 \sqrt{v_0/k_3}}. \quad (\text{VII})$$

Bei Fehlen eines Primärradikalabbruchs lauten die Ausdrücke für die stationäre Radikalketten- bzw. Starterradikalkonzentration

$$(c_{\text{RRK}})_0 = \sqrt{\frac{v_0}{k_3}} \quad (\text{VIII}); \quad (v_{\text{SR}})_0 = \frac{v_0}{k_1 c_{\text{M}}} \quad (\text{IX})$$

Vergleicht man diese Werte mit den zuvor (VI u. VII) unter Berücksichtigung eines nicht allzu großen Anteils an Primärradikalabbruch gewonnenen, so kann man leicht ersehen, daß unter den eingangs gemachten Voraussetzungen ($\sqrt{v_0/k_3} \ll k_1 c_M/k_5$) Radikalketten- und Starterradikalkonzentration praktisch im selben relativen Ausmaß verringert werden, so daß man ohne weiteres

$$\frac{c_{SR}}{c_{RK}} = \frac{(c_{SR})_0}{(c_{RK})_0} = \frac{\sqrt{v_0 k_3}}{k_1 c_M} \quad (\text{X})$$

setzen kann. Damit ist ein Zusammenhang zwischen c_{SR} und c_{RK} gefunden, der es erlaubt, mittels der Gleichung $c_{RK} = v_2/k_2 c_M$ (X) nicht nur die stationäre Radikalkettenkonzentration, sondern auch die Primärradikalkonzentration durch die Polymerisationsgeschwindigkeit (v_2) auszudrücken.

Formt man den Ausdruck für w_2 (I) weiter um, so ergibt sich

$$\frac{1}{w_2} = 1 + \frac{k_{3D}}{k_{3K}} + \frac{k_2^2}{k_{3K}} \frac{k_4 c_M^2}{k_2 v_2} + \frac{k_5 k_3}{k_1} \frac{\sqrt{v_0/k_3}}{k_{3K} c_M} \quad (\text{XI})$$

Mit $\sqrt{v_0/k_3} = c_{RK} (k_1 c_M + k_5 \sqrt{v_0/k_3})/k_1 c_M \cong c_{RK} (k_1 c_M + k_5 c_{RK})/k_1 c_M$ und Gl. X erhält man schließlich

$$\frac{1}{w_2} = \frac{k_3}{k_{3K}} \left(1 + \frac{k_2^2}{k_3} \frac{k_4 c_M^2}{k_2 v_2} + \frac{k_5}{k_1} \frac{v_2}{k_2 c_M^2} + \frac{k_5^2 v_2^2}{k_1^2 k_2^2 c_M^4} \right) = \frac{k_3}{k_{3K}} \frac{1}{w_2'} \quad (\text{XIa})$$

Diskussion

Mit der gewonnenen Beziehung (XI a) läßt sich jederzeit bei Kenntnis der Werte für k_2^2/k_3 , k_4/k_2 (Monomerübertragungskonstante) und $k_5/k_1 k_2$ der Anteil an zweikettigen Polymeren, w_2 , berechnen, vorausgesetzt, daß das Verhältnis k_3/k_{3K} , das über die Beteiligung der Radikalkettenkombination am gesamten bimolekularen Abbruch Auskunft gibt, bekannt ist. Umgekehrt kann natürlich auch bei bekannter Verteilung bzw. bekanntem w_2 auf den Abbruchmechanismus geschlossen werden.

Für k_2^2/k_3 (aus dem Einbau radioaktiv markierter Starter)^{4, 9} und k_4/k_2 (aus dem Polymerisationsgrad bei rein thermischer Polymerisation und Extrapolation auf $v_2 = 0$)¹⁰, liegen recht genaue Daten vor; für den Ausdruck $k_5/k_1 k_2$ verwendeten wir die von *Henrici-Olivé* und *Olivé*⁴

⁹ *J. C. Bevington*, *H. W. Melville* und *R. P. Taylor*, *J. Polymer Sci.* **12**, 463 (1954); *J. C. Bevington*, *Proceed. Roy. Soc. [London] A* **239**, 420 (1957).

¹⁰ *O. F. Olaj*, Dissertation Universität Wien 1959, s. a. *J. W. Breitenbach* und *O. F. Olaj* in *Houwink-Staverman* „Chemie und Technologie der Kunststoffe“, Bd. I, p. 234, Akad. Verlagsges., Leipzig 1962.

bestimmten Zahlenwerte, die aus noch zu besprechenden Gründen eher obere Grenzwerte darstellen.

Dabei ergeben sich nun für den Klammerausdruck in Gl. XIa (mit $1/w_2'$ bezeichnet; w_2' ist der für vollständiges Fehlen der Disproportionierung aus den kinetischen Daten errechnete Massenanteil an Polymeren mit Kopplungsgrad 2) Werte von 1,11—1,14 für die mit Azo-bis-isobutyronitril gestarteten Polymeren, für das mit dem nicht übertragungsfreien Starter Benzoylperoxyd in benzolischer Lösung hergestellte Polymere (unter Berücksichtigung der Übertragung mit dem Starter und dem Lösungsmittel) ein Wert von 1,26*. Dies entspräche w_2' -Werten von ca. 0,90 bzw. 0,795.

Bemerkenswert ist bei den mit Azo-bis-isobutyronitril hergestellten Polymeren die geringe Veränderlichkeit von w_2' mit der Starterkonzentration, die darauf beruht, daß der Übertragungsanteil proportional $1/v_2$ ist, während der Primärradikalabbruch mit v_2 bzw. v_2^2 ansteigt, so daß die Summe nur geringen Schwankungen unterworfen ist.

Tabelle 3. Übersicht über die aus kinetischen Daten berechneten und die experimentell ermittelten Anteile an Polymeren mit Kopplungsgrad 2

	w_2'	$(w_2)_{\text{exp}}$	k_{3K}/k_3	% Disproportionierung
ST S 18	0,90	0,75	0,833	16,7
ST S 25	0,90	0,75	0,833	16,7
ST S 4	0,795	0,65	0,818	18,2
aus ² (zum A 1	0,878	0,75	0,855	14,5
Vergleich) A 4	0,880	0,69	0,785	21,5

Tab. 3 zeigt den Widerspruch zwischen den aus kinetischen Daten berechneten Werten w_2' und den experimentell aus der Fraktionierung erhaltenen $(w_2)_{\text{exp}}$, die für die mit Azo-bis-isobutyronitril gestarteten Polymeren zwischen 0,69 und 0,75 und für das Benzoylperoxyd-Polymere bei 0,65 liegen. Diese Diskrepanz läßt sich nur mehr durch eine neben der Radikalkettenkombination stattfindende Disproportionierung erklären, deren Anteil am gesamten bimolekularen Abbruch zweier Radikalketten durch den Vergleich zwischen w_2' und $(w_2)_{\text{exp}}$ ermittelt werden kann. Die entsprechenden Werte sind in der letzten Spalte der Tab. 3 angeführt.

Da die Genauigkeit, mit der $(w_2)_{\text{exp}}$ bestimmt werden kann, etwa 0,05 beträgt und diese Unsicherheit wegen der Kleinheit des Dispro-

* Diesem Wert kommt allerdings nur Näherungscharakter zu, da k_5/k_1k_2 für Benzoylperoxyd nicht bekannt ist, und überschlagsmäßig derselbe Wert wie für Azo-bis-isobutyronitril eingesetzt wurde.

portionierungsanteils einen hohen relativen Fehler zur Folge hat, kann man keine quantitativen Schlüsse auf die Temperaturabhängigkeit der Disproportionierungsreaktion ziehen. Die diesbezüglichen Angaben in der 4. Mitt. dieser Reihe² können also nicht aufrecht erhalten werden.

Die Diskrepanz der Fraktionierungsergebnisse an einem von *Schulz*³ einerseits und von uns andererseits unter gleichen Bedingungen hergestellten Polymeren (ST S 4) (*Schulz* erhielt hier ein w_2 von $0,9 \pm 0,1$) ist wahrscheinlich auf die niedrigere Empfindlichkeit des verwendeten Auswertungsverfahrens und auf die dabei gemachten Voraussetzungen zurückzuführen.

Dieses Verfahren basiert auf einer Korrelation der experimentell erhaltenen und einer für einen vorzuziehenden Kopplungsgrad berechneten integralen Massenverteilung; bei richtig gewähltem Kopplungsgrad ergibt sich beim Auftragen der beiden integralen Massenverteilungsfunktionen gegeneinander eine Gerade mit einem Anstieg von 45° . Es hat gegenüber dem von uns angewandten Verfahren, das im wesentlichen auf *Mussa*¹¹ zurückgeht, vor allem den Nachteil der geringeren Empfindlichkeit. Außerdem ist es bei dem *Schulz*schen Verfahren oft schwierig zu entscheiden, ob die Abweichung der einzelnen Punkte von der 45° -Geraden durch eine Streuung der experimentellen Ergebnisse oder einen noch nicht richtig gewählten Kopplungsgrad verursacht werden, da sich im letzten Fall eine Kurve mit Wendepunkt ergibt, die die 45° -Gerade schneidet. Im *Mussa*-Verfahren läßt sich in jedem Fall eine Ausgleichsgerade im $\log [\eta] - \log \pi$ -Diagramm ($[\eta] =$ *Staudinger*-Index der Fraktionen, π ist der mit Hilfe des jeweiligen angenommenen Kopplungsgrades berechnete reduzierte Polymerisationsgrad) ziehen, die nur durch die Wahl des richtigen Kopplungsgrades auf die richtige Steigung α (Exponent in der Grenzviskositätszahl—Molekulargewichtsbeziehung) gebracht werden muß. Die Kenntnis von α ist jedoch auch bei *Schulz* notwendig, darüber hinaus ist dort noch die Berechnung eines mittleren Polymerisationsgrades notwendig, die die Ermittlung des Kopplungsgrades weiterhin kompliziert.

Henrici-Olivé und *Olivé*⁴ wandten ein Verfahren zur Bestimmung des Disproportionierungsanteils an, das im wesentlichen auf die Gleichung

$$\bar{P}_\eta = F_1(\alpha, k_{3D}/k_3) \frac{k_2^2}{k_3} \frac{c_M^2}{v_2} - F_2(\alpha, k_{3D}/k_3) \frac{k_2 k_5}{k_3 k_1} \quad (\text{XII})$$

$\bar{P}_\eta =$ Viskositätsmittel des Polymerisationsgrades
 F_1 und F_2 sind Funktionen von α und k_{3D}/k_3

zurückgeht. Dabei wird der sich experimentell aus $P_\eta - c_M^2/v_2$ -Diagrammen ergebende Wert für F_1 auf der für $\alpha = 0,72$ (Exponent der ver-

¹¹ C. *Mussa*, J. Polymer Sci. **26**, 67 (1957); **29**, 171 (1958).

wendeten Grenzviskositätszahl—Molekulargewichts-Beziehung) berechneten F_1-k_{3D}/k_3 -Kurve aufgesucht und der diesem F_1 -Wert zugehörige Betrag von k_{3D}/k_3 abgelesen. Nach diesem Verfahren wurden k_{3D}/k_3 -Werte $\sim 0,0$ erhalten, entsprechend dem vollständigen Fehlen eines Disproportionierungsabbruchs. Die Methode stellt jedoch extremste Anforderungen an die Genauigkeit der verwendeten Grenzviskositätszahl—Molekulargewichtsbeziehung. Eine bloße Änderung des Exponenten α von 0,72 auf 0,73, wie sie uns durchaus angebracht scheint (unter gleichzeitiger entsprechender Erniedrigung der Konstanten K in $[\eta] = K \cdot \bar{M}^\alpha$ so daß sich in einem mittleren Molekulargewichtsbereich identische Polymerisationsgrade ergeben) bewirkt bei der Auswertung der Ergebnisse in ⁴ bzw. ⁷ eine Verkleinerung der Neigung der Geraden im $\bar{P}_\eta - c_M^2/v_2$ -Diagramm. Dies hat niedrigere Werte von F_1 zur Folge, die schließlich Disproportionierungsanteilen entsprechen, die sich durchaus in der Größe der von uns gefundenen bewegen. Ähnliche Resultate erhält man auch, wenn man die experimentellen Daten unter Anwendung einer $\log[\eta] - \log \bar{P}_w$ -Beziehung (z. B. $\log \bar{P}_w = 0,69 + 1,37 \log [\eta]_{\tau,0.1}^{25}$)¹² mittels einer P_w -Kinetik auswertet. Ebenso hat eine geringfügige Änderung von α auch einen großen Einfluß auf das nach Gl. XII bestimmte Primärradikalabbruchsverhältnis, das aus dem negativen Ordinatenabschnitt zugänglich ist; die sich dadurch ergebende Erniedrigung von k_5/k_1 wird jedoch teilweise durch die zwangsläufige Berücksichtigung eines Disproportionierungsanteils in F_2 wieder kompensiert. Aus diesem Grund sind die von *Henrici-Olivé* und *Olivé* angegebenen Werte für k_5/k_1 eher als etwas zu hoch zu betrachten.

In noch größerem Ausmaß stellt das zweite von *Henrici-Olivé* und *Olivé*⁵ zur Bestimmung des Disproportionierungsanteils angegebene Verfahren (es trägt auch einer beträchtlichen Monomerübertragung Rechnung) Genauigkeitsansprüche an die Grenzviskositätszahl—Molekulargewichtsbeziehung. Auch hier erhält man durch bloße Auswertung der Versuchsergebnisse mittels einer Beziehung mit $\alpha = 0,73$ Resultate, die keineswegs einen Disproportionierungsabbruch ausschließen und einen Bereich decken, der sogar noch über das von uns beobachtete Ausmaß hinausgeht.

Auch nach Berücksichtigung aller eine Verbreiterung der Verteilung bedingenden Umstände sprechen somit unsere Fraktionierungsversuche für einen bestimmten Anteil an Disproportionierung beim bimolekularen Abbruch der Radialketten bei der Polymerisation des Styrols. Der gefundene Disproportionierungsanteil von etwa 17% ist auch mit allen anderen Versuchsergebnissen vereinbar.

¹² J. W. Breitenbach und H. Gabler, Makromol. Chem. **37**, 53 (1960).