

Molekulargewichtsverteilung und Kristallinität bei n-butyllithiumgestarteten Polystyrolen

Von

J. W. Breitenbach, S. Kratzert und B. Wolf

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Januar 1964)

Die bei der Polymerisation von Styrol in n-Heptanlösung bei Anregung mit n-Butyllithium entstehenden Polymeren bestehen aus einem verhältnismäßig eng verteilten kurzkettigen Anteil und einem längerkettigen mit breiterer Verteilung. Das kristallisationsfähige Polymere ist im langkettigen Anteil enthalten. Unter den Bedingungen, unter welchen neben dem ataktischen Polymeren auch isotaktisches entsteht, ist die Zahl der gebildeten Polymermolekeln bedeutend geringer als diejenige der im System vorhandenen n-Butyllithiummolekeln.

Die Anregung der Polymerisation von Styrol durch n-Butyllithium in nicht polaren Medien ist aus zwei Gründen interessant: Erstens entstehen dabei in verhältnismäßig langsamer Reaktion Polymere mit einer engen Molekulargewichtsverteilung, und zweitens werden unter bestimmten Bedingungen neben ataktischen isotaktische kristallisationsfähige Polymere gebildet^{1, 2}. In der vorliegenden Arbeit sollte durch Fraktionierung solcher Polymerisate nach der *Baker—Williams*-Methode ein genauerer Aufschluß über diese Erscheinungen gewonnen werden.

Herstellung der Polymeren

Als unpolares Lösungsmittel bei der Polymerisation wurde n-Heptan verwendet. Das n-Butyllithium wurde aus Di-n-butylquecksilber und

¹ D. Braun, W. Betz und W. Kern, Makromolek. Chem. **42**, 89 (1960).

² M. Morton, A. A. Rembaum und J. L. Hall, J. Polymer Science A, **1**, 461 (1963).

Tabelle 1. Polymerisation von Styrol in n-Heptan mit n-Butyllithium als Starter

Nr.	Polym. temp. °C	Styrol Mol/l	n-Butyllithium Mol/l	Polym.-dauer. Stdn.	Umsatz %	$[\eta]$ d. Polym. ml · g ⁻¹ (in Toluol)
1	— 20	1,95	0,051	12,0	8,82	31,2
2	— 11	0,956	0,033	12,0	6,73	7,10
3	0	1,81	0,048	2,0	8,26	8,15
4	+ 25	0,966	0,0060	1,5	62,1	11,0

metallischem Li dargestellt^{3, 4}. Tab. 1 gibt Aufschluß über die Polymerisationsversuche.

Zur Beendigung der Polymerisation wurde das Reaktionsgemisch unter gutem Rühren in das fünffache Volumen Methanol eingetropft und das Polymere so in gut filtrierbarer Form erhalten. Durch diese Art der Aufarbeitung können sehr kurzkettige Polymere ($P \approx 10$) nicht vollständig erfaßt werden. Wie die Versuchsergebnisse zeigen, scheint aber die Bildung solcher Stoffe unter den gegebenen Bedingungen keine große Rolle zu spielen.

Die Polymeren wurden mit n-Heptan (50 ml/g Polymeres) 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dabei ging ein Teil des Polymeren in Lösung. Die heiße n-Heptanlösung wurde abdekantiert. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur schied sich daraus ein Teil des Polymeren als Gel ab. Der restliche Teil wurde aus der n-Heptanlösung durch Abdampfen des Lösungsmittels gewonnen. Angaben über Menge und Viskositätszahl der so gewonnenen Fraktionen sind in Tab. 2 enthalten.

Tabelle 2. Zerlegung der Polymeren durch Behandlung mit n-Heptan

Polymeres Nr.		In siedendem n-Heptan unlöslich	Mit n-Heptan Gelphase	Bei Raumtemp. Solphase
		a	b	c
1	Menge, % des Gesamtpolymeren	57,4	23,7	18,9
	$[\eta]_{\text{Tol}} \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$	51,6	7,7	4,9
2	Menge, % des Gesamtpolymeren	23,0	36,4	40,6
	$[\eta]_{\text{Tol}} \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$	13,8	5,8	4,6
3	Menge, % des Gesamtpolymeren	33,3		
	$[\eta]_{\text{Tol}} \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$	9,1		

Säulenfraktionierung

Die drei Fraktionen des Polymeren 2 wurden nun jede für sich einer Säulenfraktionierung nach Baker—Williams unterzogen; vom Polymeren 1 wurde die Fraktion a und bei Polymerem 3 das ursprüngliche Polymere fraktioniert. Die Fraktionierungsdaten sind in Tab. 3 zusammengestellt⁵.

³ W. Schlenk und J. Holtz, Ber. dtsh. Chem. Ges. **50**, 266 (1917).

⁴ C. S. Marvel und V. L. Gould, J. Amer. chem. Soc. **44**, 156 (1922)

⁵ Bzgl. Durchführung und Auswertung der Säulenfraktionierung vgl. J. W. Breitenbach, H. G. Burger und A. Schindler, Mh. Chem. **93**, 160 (1962).

Das Polymere besteht offensichtlich aus zwei Anteilen: einem niederpolymeren mit Viskositätszahlen von etwa 3,5 bis 6,5, zu dem die gesamte, in n-Heptan bei Raumtemperatur lösliche Fraktion gehört, außerdem der

In Abb. 1 und 2 sind die experimentellen integralen Verteilungskurven für die drei Fraktionen des Polymeren 2 angegeben.

Als Abszisse ist direkt die gemessene Viskositätszahl der Fraktionen aufgetragen.

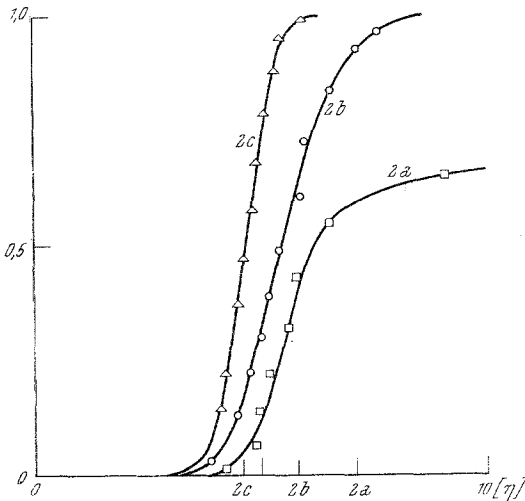


Abb. 1.

Abb. 1. Integrale Massenverteilung der Polymeren 2a, 2b und 2c als Funktion von $[\eta]_{\text{Tol}}$

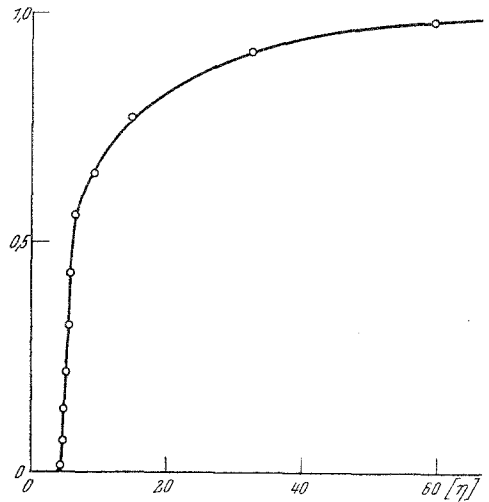


Abb. 2.

Abb. 2. Vollständige integrale Massenverteilung des Polymeren 2a

Tabelle 3. Säulenfraktionierung

φ_{L0} Volumbruch Lösungsmittel im Mischgefäß am Beginn der Fraktionierung; $\varphi_{L\infty}$ Volumbruch Lösungsmittel im Vorratsgefäß; B Benzol; Ä Äthanol; M Methyläthylketon.

Nr.	φ_{L0}	$\varphi_{L\infty}$	Polym., mg	Summe d. Fraktionsgew. mg	Mischvol., ml	Lösg. Mittel	Fällg. Mittel	Durchfl. geschw. ml/Stde.
1 a	0	1,0	289,7	279,6	150	B	Ä	4,3
2 a	0	1,0	280,6	271,2	100	B	Ä	4,8
2 b	0	0,8	287,6	286,0	100	M	Ä	7,0
2 c	0	0,5	302,8	290,8	100	M	Ä	7,0
3	0	0,8	269,4	272,4	150	B	Ä	7,0

größte Teil (ca. 83%) der in siedendem n-Heptan löslichen und auch ein großer Anteil (ca. 55%) der in n-Heptan unlöslichen Fraktionen. Die restlichen etwa 15% des Gesamtpolymeren liegen im Viskositätszahlbereich von 6,5 bis 60. Vereinigt man die entsprechenden Fraktionen,

so erhält man zwei Polymere mit recht verschiedenartiger Molekulargewichtsverteilung. Eine Auswertung in der schon früher angegebenen Weise⁵ zeigt, daß der niedermolekulare Anteil eine Uneinheitlichkeit von etwa 0,1 besitzt. Bei dieser Auswertung muß berücksichtigt werden, daß für die Viskositätszahlen unter 10 nicht die für höhermolekulare Produkte gültige $[\eta]$ - M -Beziehung benützt werden kann; vor allem die Abnahme des Molekulargewichtsexponenten α bei kleinen $[\eta]$ -Werten muß berücksichtigt werden.

Molekulargewichtsverteilung und Kristallinität

Die Verteilung des längerkettigen Anteils ist viel breiter und entspricht etwa einer wahrscheinlichsten Verteilung mit einem $\bar{P}_n \sim 300$. Diese Fraktion sollte auch die kristallisationsfähigen Anteile enthalten, während die niedermolekulare Substanz ataktisch ist.

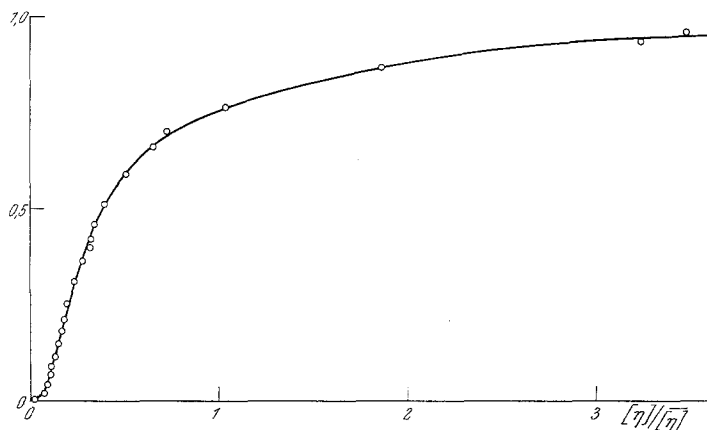


Abb. 3. Integrale Massenverteilung des Polymeren 1a als Funktion der reduzierten Viskositätszahlen $([\eta]/[\eta]^*)^*$

Die Kristallinität wurde an der in n-Heptan unlöslichen Fraktion des Polymeren 1 untersucht. In Abb. 3 ist das Ergebnis der Säulenfraktionierung des Polymeren 1a angegeben.

Es ist auch hier ersichtlich, daß die Verteilungsfunktion für den kurz-kettigen Teil einen anderen Charakter hat als für den langkettigen, wenn auch die beiden Teile nicht so gut gegeneinander abgesetzt sind wie bei

* Bei dieser Fraktionierung wurde die Viskositätszahl der Fraktionen nicht in Toluol, sondern in Benzol gemessen, da das Polymere 1a bei Raumtemp. in Benzol rasch in Lösung ging, während in Toluol etwa 1 Stde. auf 50°C erwärmt werden mußte, um vollständige Lösung zu erreichen. Vergleichsmessungen zeigten, daß die $[\eta]$ -Werte in Benzol um 2% höher lagen als in Toluol.

2 a. Das Polymere 1 a zeigt auch deutlich die für das isotaktische Polystyrol charakteristische Röntgenbeugungsmaxima. Aus den Intensitätsverhältnissen kann man den Anteil an kristalliner Substanz auf etwa 25% schätzen*.

Die Zuordnung der kristallinen Anteile zum langkettigen Teil des Polymeren konnte schließlich beim Polystyrol 3 durchgeführt werden.

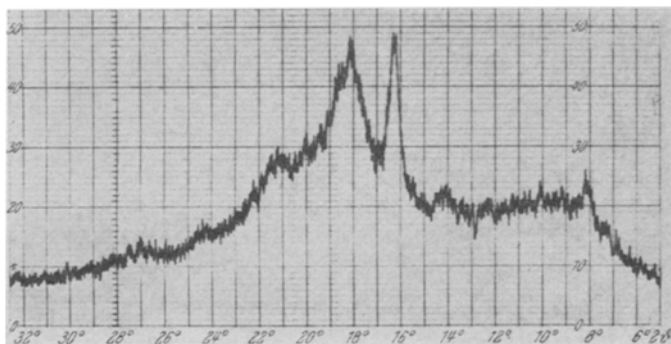


Abb. 4 a

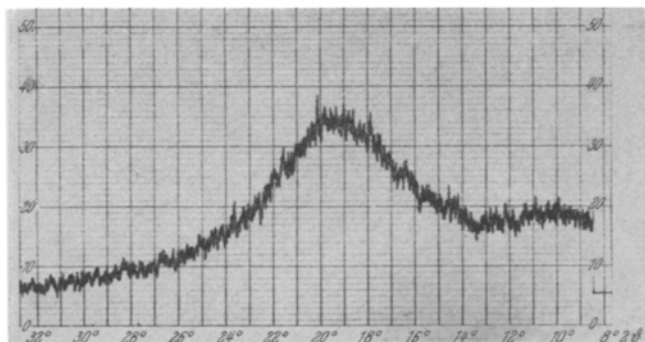


Abb. 4 b

Abb. 4 a, b. Röntgendiagramm der Probe 3 a (a), sowie ihrer kurz-kettigen Anteile (85 %) (b)

Ein Drittel des Polymeren blieb bei der Behandlung mit n-Heptan in der Gelphase. Das Röntgendiagramm dieses Anteils (Abb. 4a) ergab bei Auswertung nach *Challa, Hermans* und *Weidinger*⁶ im Mittel einen Gehalt von 22,3% an kristallinem Polystyrol, das sind 7,4% der Gesamtprobe**.

* Für diese Röntgenaufnahme und ihre Auswertung danken wir Herrn Dr. *K. Seifert*.

** Herrn Prof. Dr. *A. Preisinger* vom Mineralogischen Institut der Universität Wien danken wir bestens für die Durchführung der Röntgenaufnahmen.

⁶ *G. Challa, P. H. Hermans* und *A. Weidinger*, Makromolek. Chem. **56**, 169 (1962).

Die experimentelle Verteilungsfunktion des Gesamtpolymeren 3 ist in Abb. 5 angegeben.

Hier sind wieder zwei deutlich verschiedene Verteilungen überlagert. Der kurzkettige Hauptteil des Polymeren (ca. 80%) entspricht einer Uneinheitlichkeit von 0,2; aus den vier höchstmolekularen Fraktionen, die sicher nicht zu dieser Verteilung gehören, kann man keine streng quantitative Angabe gewinnen, doch würden sie ebenso wie der langkettige Anteil des Polymeren 2 etwa einer wahrscheinlichsten Verteilung entsprechen. Die zum niedermolekularen Anteil gehörenden Fraktionen

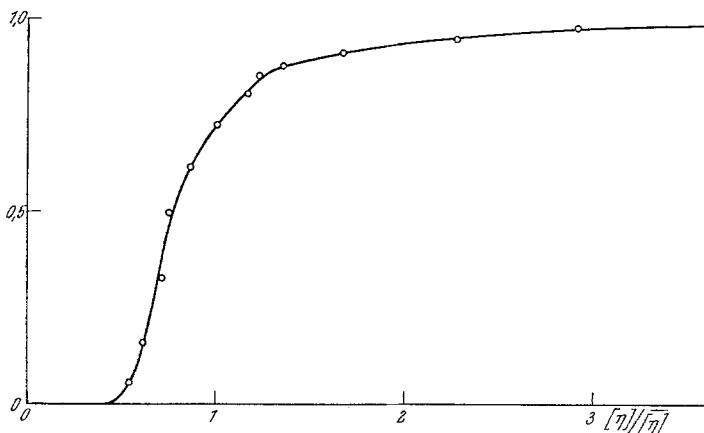


Abb. 5. Integrale Massenverteilung des Polymeren 3 als Funktion der reduzierten Viskositätszahlen $([\eta]/[\bar{\eta}])$

wurden zusammengefaßt und einer Behandlung mit siedendem n-Heptan unterzogen; das Röntgendiagramm zeigte aber nach dieser Behandlung keinerlei Hinweis auf kristalline Anteile (Abb. 4 b). Dagegen besitzen die zusammengefaßten höchstmolekularen Fraktionen (13,5%) nach der gleichen Behandlung einen kristallinen Anteil von mindestens 80%. Größenordnungsmäßig ergibt sich somit eine Übereinstimmung mit der Kristallinitätsmessung am n-Heptan-unlöslichen Anteil. Damit ist gezeigt, daß das gesamte kristallisationsfähige Material im breit verteilten hochmolekularen Anteil des Polymeren enthalten ist, während der niedermolekulare Hauptanteil aus ataktischem Material besteht.

Die Behandlung des bei 25°C erhaltenen Polymeren 4 mit siedendem n-Heptan lieferte ebenfalls eine lösliche und eine unlösliche Fraktion; hier erwies sich aber auch die unlösliche Fraktion röntgenographisch als nichtkristallisierbar. Daher wurden an diesem Polymeren keine weiteren Fraktionierungsversuche durchgeführt. Andererseits ist aber dieses Polymere das einzige, bei dem die Anzahl der gebildeten Polymerketten der

Anzahl der im System vorhandenen Butyllithiummolekeln entspricht, während in allen anderen Fällen nur ein geringer Bruchteil der Lithiumverbindung Polymerketten gestartet hat.

Da unsere Versuche zwar bei möglichstem Wasserausschluß durchgeführt wurden, aber die Anwesenheit geringster Wasserspuren im Reaktionssystem nicht ausgeschlossen werden kann, ist es nicht möglich, aus diesen Versuchen eine Aussage über die Bedeutung von Wasserspuren für die taktische Polymerisation zu gewinnen. Jedenfalls ist es aber klar, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen im Temperaturintervall von 0 bis $+ 25^{\circ}\text{C}$ eine obere Temperaturgrenze für die Bildung isotaktischer Polymerer besteht.