

Untersuchungen über Molekulargewichtsverteilungen von Hochpolymeren, 5. Mitt.:

Thermische Styrolpolymerisate bei Verzögerung durch
Thymochinon

Von

J. W. Breitenbach und B. Wolf

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 11. Februar 1964)

Die Molekulargewichtsverteilung eines in Gegenwart von Thymochinon durch thermische Polymerisation erhaltenen Polystyrols wird untersucht.

Es handelt sich um eine „wahrscheinlichste Verteilung“ (*Schulz*-Verteilung mit dem Kopplungsgrad 1). Die Verteilung stimmt mit der schon früher aus kinetischen Messungen postulierten zusätzlichen Übertragungswirkung des Thymochinons überein.

Über die Kinetik der Polymerisationsverzögerung durch Chinone wurden schon früher eine Reihe von Arbeiten durchgeführt^{1, 2} und darüber auch zusammenfassend berichtet³. Diese Versuche ergaben, daß sich der Verzögererwirkung bei manchen Chinonen eine stark ausgeprägte Copolymerisationstendenz, bei anderen wieder eine Kettenübertragung überlagert.

Letzterer Effekt trat zum Beispiel bei der Verzögerung der thermischen Styrolpolymerisation durch Thymochinon in Erscheinung.

¹ *J. W. Breitenbach* und *H. L. Breitenbach*, *Z. physik. Chem.* **A 190**, 361 (1942).

² *J. W. Breitenbach* und *W. Schulz*, *Mh. Chem.* **80**, 463 (1949).

³ *J. W. Breitenbach* und *O. F. Olaj*, in *Howink—Stavermann*: *Chemie und Technol. d. Kunststoffe*, Vol. 1, S. 236ff., Leipzig 1963.

Wir haben nun Polystyrol, das im Beisein eines solchen Verzögerers gewonnen wurde, einer Säulenfraktionierung nach *Baker—Williams*⁴ unterzogen, um zu sehen, ob die Molekulargewichtsverteilung des Polymeren mit dem vorgeschlagenen Mechanismus vereinbar ist.

Außerdem ist die Kenntnis der Molekulargewichtsverteilung eine Voraussetzung für die Auswertung der Viskositätsmessung an solchen Polymeren zur Bestimmung ihres mittleren Polymerisationsgrades.

Experimenteller Teil

Das Polymere wurde unter möglichst konstanten Bedingungen durch spontane thermische Polymerisation von Styrol bei 90°C in Gegenwart von $2,5 \cdot 10^{-4}$ Molen Thymochinon pro Mol Styrol erhalten.

Die Polymerisationsdauer betrug 130 Min. Dabei wurden 0,277% polymerisiert. Der Chinonumsatz war sicher geringer als 10%.

Tabelle 1. Säulenfraktionierung

Frakt. Nummer	Gewicht, mg	% der Gesamtprobe, $m_i \cdot 10^2$	Grenzviskosität ml/g $[\eta]$	Integr. Massenanteil	$m_i \cdot [\eta]$
1—6	9,02	2,77	4,87	1,39	0,135
7—10	10,59	3,26	6,47	4,14	0,211
11—13	15,80	4,86	7,37	8,47	0,345
14/15	19,12	5,88	8,98	13,84	0,528
16	10,80	3,32	10,38	18,44	0,345
17	12,79	3,94	11,38	22,07	0,448
18	12,23	3,76	12,20	25,92	0,459
19	10,20	3,14	13,10	29,37	0,411
20	13,77	4,24	13,83	33,06	0,586
21	11,88	3,65	15,15	37,01	0,553
22	13,73	4,22	15,25	40,95	0,643
23	17,51	5,39	16,88	45,75	0,910
24	20,98	6,45	17,68	51,67	1,140
25	27,29	8,39	19,13	59,10	1,605
26	26,99	8,30	21,88	67,45	1,816
27	24,53	7,55	24,27	75,37	1,832
28	22,70	6,98	26,75	82,63	1,867
29	18,85	5,80	29,75	89,02	1,725
30	14,97	4,60	34,55	94,22	1,589
31	8,08	2,49	38,00	97,76	0,946
32	1,69	0,52	44,80	99,26	0,233
33—37	1,59	0,49		99,76	0,139
	325,11	100,00			18,466

Die Viskositätszahl des Polymeren war in Toluol $[\eta] = 18,5 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ *. Das Polymere wurde durch Abdampfen des Monomeren unter vermindertem Druck isoliert, enthielt also noch das nicht umgesetzte Chinon, das schon am Beginn der Fraktionierung am Säulenende austrat.

* Für die Herstellung des Polymeren danken wir Herrn *K. Kuchner*.

⁴ *C. A. Baker* und *R. J. P. Williams*, *J. chem. Soc. [London]* **1956**, 2352.

Zur Fraktionierung⁵ wurde als Lösungsmittel Benzol, als Fällungsmittel Äthanol verwendet; das Flüssigkeitsvolumen im Mischgefäß betrug 200 ml, die Durchflußgeschwindigkeit 9 ml/Stde. Begonnen wurde die Fraktionierung mit reinem Äthanol. Der Endgehalt der Lösungsmittelphase im Vorratsgefäß an Benzol betrug 78 Volumsprozent. In Tab. 1 ist das Fraktionierungsergebnis enthalten.

Diskussion

Die Auswertung erfolgte in der schon früher angegebenen Weise⁵. Dazu muß der Exponent in der Viskositäts—Molekulargewichtsbe-

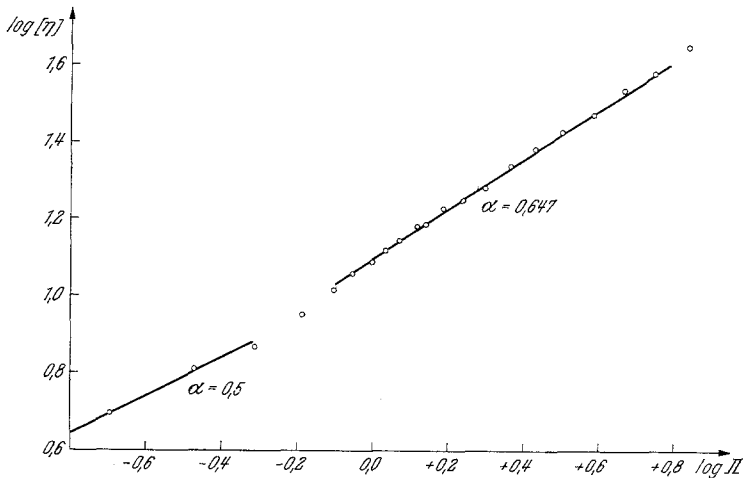


Abb. 1. Verteilungsgerade für $K = 1$.

ziehung $[\eta] = K \cdot M^\alpha$ bekannt sein, der als Neigung im *Mussa*-Diagramm auftritt⁶.

Für einen Kopplungsgrad 1 erhält man eine Neigung von 0,647 (Abb. 1). Für Kopplungsgrad 2 würde die Neigung schon 0,82 betragen.

Keiner von diesen Werten stimmt mit dem bekannten Wert von 0,73 für Polystyrol in Toluollösung überein. Nun besitzen aber 90% des Polymeren eine Viskositäts-Zahl im Bereich von 8—40 ml · g⁻¹ und in diesem kurzkettigen Bereich ist tatsächlich α merklich kleiner als 0,73. Stützt man sich auf die von *G. Meyerhoff*⁷ zusammengestellten Daten, so sieht man, daß man im Bereich von $8 < [\eta] < 40$ mit einem annähernd konstanten α -Wert von 0,647 rechnen kann. Auch der Übergang zu $\alpha = 0,5$ bei den kürzesten Kettenlängen steht mit den Erwar-

⁵ Vgl. *J. W. Breitenbach, H. G. Burger und A. Schindler, Mh. Chem.* **93**, 160 (1962).

⁶ *C. Mussa, J. Polymer Science* **26**, 67 (1957); **29**, 171 (1958).

⁷ *G. Meyerhoff, Fortschr. d. Hochpolymeren-Forsch.* **3**, 69 (1963).

tungen im Einklang. Damit führt unsere Auswertung zu einem Kopplungsgrad 1 für das Polymere.

Ein Kopplungsgrad 1 (wahrscheinlichste Verteilung) stimmt aufs beste mit einer zusätzlichen Übertragung des Verzögerers überein. Natürlich bildet dieser Befund allein keinen strengen Beweis, da ein Chinon-disproportionierungsabbruch allein zur gleichen Verteilung führen würde.

Lediglich eine größere Beteiligung eines Chinon-additionabbruches an der Bildung des Polymeren wird ausgeschlossen. Wir haben diese Verhältnisse an anderer Stelle³ schon formelmäßig diskutiert und wollen hier von einer Wiederholung absehen.

Tabelle 2

	Umsatz	Grenzviskosität	Polym.-grad
Thermische Polym. bei 90° C durch 130 Min.	2,20	210	3600
Thermische Polym. bei 90° C durch 130 Min. in Gegenwart von 2,5 · 10 ⁻⁴ Mol Thymo-Ch./Mol Styrol	0,28	18,5	140

Ein quantitativer Vergleich der Polymerisation bei Verzögerung durch Thymochinon mit der unverzögerten (Tab. 2) zeigt in Übereinstimmung mit früheren Messungen, daß der Umsatz bei der verzögerten Polymerisation auf $1/3$, der mittlere Polymerisationsgrad aber auf $1/26$, also etwa dreimal so stark, herabgesetzt wird.

Das spricht für das Auftreten von rund zwei Übertragungsschritten während einer kinetischen Kette bei der verzögerten Polymerisation.

Allerdings scheinen bei der Verzögerung der peroxyd-angeregten Polymerisation durch das gleiche Chinon andere Verhältnisse zu herrschen, deren Klärung noch aussteht. Bezüglich ihrer Molekulargewichtsmittelwerte sind die bei Thymochinonverzögerung durch spontane thermische Polymerisation entstandenen Polystyrole damit durch das Verhältnis $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$ charakterisiert.