

Kunststoffadditive

3. Symposium über makromolekulare Stoffe

veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband am 16. und 17. Oktober 1964 in Zürich

I. Zusätze zur Endgruppenbestimmung Weichmacherprobleme

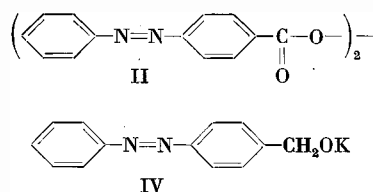
Die Anwendung colorimetrisch bestimmbarer Gruppen bei der Strukturaufklärung synthetischer makromolekularer Stoffe*

Von H. KÄMMERER

Institut für Organische Chemie, Universität Mainz

Zusammenfassung

Einleitend werden die Reaktionen aufgeführt, mit denen man während oder nach der Polyreaktion Fremdgruppen in Polymere einbauen kann. Sollen diese Fremdgruppen zur Aufklärung des Polyreaktionsmechanismus oder der Polymerstruktur dienen, so müssen sie so genau wie möglich quantitativ zu bestimmen sein. Enthalten z. B. in Polystyrolen kovalent eingebaute Katalysatorreste Halogen, so ist dieses und damit die Fremdgruppe durch Elementaranalyse bestimmbar. Weitaus genauer analysierbar sind Fremdgruppen, wenn sie radioaktive Isotope enthalten. Es wird gezeigt, daß man über II bei der radikalischen Polymerisation von Styrol und über IV bei der ionischen Polymerisation von Äthylenoxid eingeführte Gruppen



mindestens mit der selben Genauigkeit wie radioaktiv isotop gekennzeichnete Gruppen bequem und sicher analysieren kann. An Polystyrolen läßt sich unter gewissen Voraussetzungen das Mindestmolekulargewicht (\bar{M}'_n) bzw. das Zahlenmittel des Molekulargewichtes

(\bar{M}_n) über colorimetrisch bestimmte Endgruppen ermitteln. Die erhaltenen \bar{M}_n -Werte stimmen innerhalb der Bestimmungsfehler mit osmotisch gemessenen überein. Colorimetrisch bestimmbar Gruppen ermöglichen die Untersuchung der Verzweigung eines Polymeren, gezeigt an Polystyrolen, und sind geeignet, leicht und genau Übertragungs- und Vernetzungsreaktionen sowie Kopolymerisationen zu verfolgen.

1. Einleitung: Die Einführung fremder Strukturgruppen in Polymere

Es ist bekannt, daß die Entstehung, Struktur und Reaktion makromolekularer Stoffe schwierig zu untersuchen sind. Eine der wenigen hierfür verfügbaren chemischen Methoden ist die Umsetzung der Endgruppen im Polymeren. So hat z. B. H. STAUDINGER¹ die endständigen Hydroxygruppen in Polyäthylenoxiden mit Acetanhydrid umgesetzt, um aus dem Acetylgehalt das Molekulargewicht zu erhalten. Man kann das Molekulargewicht hydroxygruppenhaltiger Oligourethane bestimmen, indem man sie mit 4-Benzolazo-phenylisocyanat reagieren läßt und die gesuchte Größe colorimetrisch ermittelt². S. R. PALIT erfaßte die Endgruppen in makromolekularen Stoffen durch geeignete Farbreaktionen³.

¹ H. STAUDINGER und H. LOHMANN, in H. STAUDINGER, *Die hochmolekularen organischen Verbindungen*, S. 298, Verlag Springer, Berlin 1932; ein neueres Beispiel: G. MÜH, *Makromol. Chem.* 77 (1964) 64.

² H. SUTTER, Dissertation, Mainz 1958.

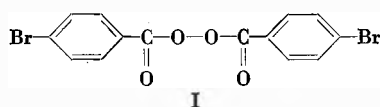
³ S. R. PALIT, *Makromol. Chem.* 36 (1960) 89; S. R. PALIT und P. GHOSH, *J. Polymer Sci.* 58 (1962) 1225; S. R. PALIT und M. K. SAHA, ebenda 58 (1962) 1233; S. R. PALIT und A. R. MUKHERJEE, ebenda 58 (1962) 1243.

* Vortrag, gehalten am 3. Symposium über makromolekulare Chemie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich am 16./17. Oktober 1964.

Nach einem Referat sind endständige Säuregruppen in Vinylpolymeren mit chromophoren Verbindungen derart umsetzbar, daß das Zahlenmittel des Molekulargewichtes (\bar{M}_n) colorimetrisch nach einer neuen Methode erhältlich ist⁴. In lebende Polymere kann man gezielt und auf vielfältige Weise Endgruppen einführen. So erhielt man im lebenden Polystyrol farbige Endgruppen durch Reaktion mit Michlers Keton⁵. Lebendes Polypropylensulfid wurde mit 1-Chlormethyl-naphthalin umgesetzt und der Naphthylmethylengehalt ultraviolettspektrophotometrisch bestimmt⁶.

Entweder wurde in den aufgeführten Fällen der Gehalt an Endgruppen durch Umsetzen mit den fertig ausgebildeten makromolekularen Stoffen oder wie im Falle der lebenden Polymeren durch geeignete Wahl der Abbruchsreaktion erhalten.

Schon länger bekannt sind über die Startreaktion in Polymere eingeführte Endgruppen. Es wurde etwa gleichzeitig von verschiedener Seite gefunden, daß bei peroxidisch ausgelöster Styrolpolymerisation Bruchstücke des Katalysators im Polystyrol kovalent gebunden sind⁷. Der Nachweis gelang, indem halogenhaltige Peroxide (z. B. I) Anwendung fanden und das gereinigte Polystyrol



halogenhaltig war. Die Kennzeichnung der Polymerisationspartner wurde auch mit radioaktiven Isotopen⁸ durchgeführt. Strukturgruppen im Polystyrol und anderen Polymeren, die nicht aus den Monomeren stammen, können über geeignete Absorptionsbanden im IR⁹- oder UV¹⁰-Gebiet qualitativ und quantitativ bestimmt werden.

2. Die Analyse fremder Strukturgruppen in Polymeren

In hoch- oder makromolekularen Stoffen ist der Gehalt an Endgruppen oder Fremdgruppen sehr klein. Er beträgt nicht selten weniger als 1%. Das heißt, es sind Präzisionsmessungen notwendig, um den Gehalt quan-

titativ zu bestimmen. Hat man z. B. mit einem halogenhaltigen Peroxid Styrol polymerisiert, so kann der Gehalt an Katalysatorbruchstücken im gereinigten Polystyrol durch eine quantitative Halogenanalyse erhalten werden. Die übliche Streuung der Analyse von $\pm 0,3\%$ bedingt, daß bei einem Polymer nur bis zum Molekulargewicht 50000 und bei Verfeinerung der Analyse günstigenfalls bis zu einem Molekulargewicht 100000 diese quantitative Analyse brauchbar ist.

Bestimmt man den Gehalt an End- oder Fremdgruppen über quantitative Absorptionsmessungen im UV-, sichtbaren oder IR-Bereich, so liegen zwar die Analysenverhältnisse günstiger, wenn man die Tragfähigkeit der Analyse durch das Grenzmolekulargewicht des zu analysierenden Polymeren angibt. Jedoch ist für die quantitative Analyse die Kenntnis genauer Absorptionskoeffizienten der End- oder Fremdgruppen notwendig. Nun sind gewöhnlich Polymere makromolekulare Gemische. Die Bestimmungen der Molekulargewichtsverteilungen sind zu ungenau, um daraus genaue Absorptionskoeffizienten der End- oder Fremdgruppen zu erhalten, falls man deren Gehalt im Molekül kennt. Dieser Schwierigkeit stand vermutlich PALIT³ gegenüber, weshalb er wohl vorzog, die Leistungsfähigkeit seiner Methode dadurch nachzuweisen, daß er mit ihr literaturbekannte Kopolymerisationsparameter bestimmen konnte.

Die bisher genaueste Methode zur Ermittlung der End- oder Fremdgruppen war ihre Kennzeichnung mit radioaktiven Isotopen. Nach BEVINGTON⁸ ist mit Hilfe dieser Methode noch ein Katalysatorbruchstück auf 10000 Monomereinheiten (Grundbausteinen) zu erfassen, so daß die Leistungsfähigkeit der Methode mit $n = 10000$ durch folgendes Verhältnis gegeben ist:

$$(\text{Katalysatorbruchstück})_1 / (\text{Grundbaustein})_n \quad (1)$$

3. Über den Katalysator eingeführte, colorimetrisch bestimmbare Strukturgruppen in Polymeren

Wir stellten uns die Frage: Ist eine quantitative Analyse der End- oder Fremdgruppen in Polymeren möglich, welche wenigstens dieselbe Leistungsfähigkeit hat wie die Methode der radioaktiven Isotopen und zugleich noch einfacher zu handhaben ist? Von vorneherein vermieden wir die Umsetzung eines zu Ende polymerisierten oder polykondensierten Stoffes. Denn es ist nicht einfach, einen 100prozentigen Umsatz kleiner Endgruppengehalte nachzuweisen.

Zunächst bietet sich zur Einführung von Fremd- oder Endgruppen in Polymere die Startreaktion bei der Polymerisation an. Bei der radikalischen Polymerisation von Styrol wurden azobenzolgruppenhaltige Peroxide¹¹ angewendet (Beispiel II), die bei der thermischen Spaltung zweierlei und colorimetrisch bestimmbare Radikale liefern können:

⁴ V. G. PEREPKIN, *Kunststoffe* (Moskau) (Plast. Massy) 4 (1964) 9, zitiert nach *Literatur-Schnelldienst, Kunststoff u. Kautschuk* 10 (1964) Heft 5, Nr. 6012.

⁵ J. TROTMAN und M. SZWARC, *Makromol. Chem.* 37 (1960) 39.

⁶ S. BOILEAU, G. CHAMPETIER und P. SIGWALT, *Makromol. Chem.* 69 (1963) 180.

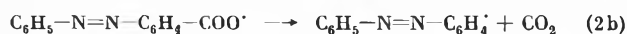
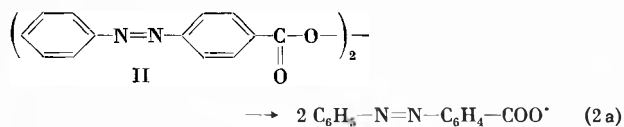
⁷ H. KÄMMERER, Dissertation, Freiburg im Breisgau 1941; W. KERN und H. KÄMMERER, *J. prakt. Chem.* 161 (1942) 81; C. C. PRICE, R. W. KELL und E. KREBS, *J. Amer. Chem. Soc.* 64 (1942) 1103.

⁸ J. C. BEVINGTON, *Fortschr. Hochpolymer-Forsch.* 2 (1960) 1: Isotopic methods in polymer chemistry.

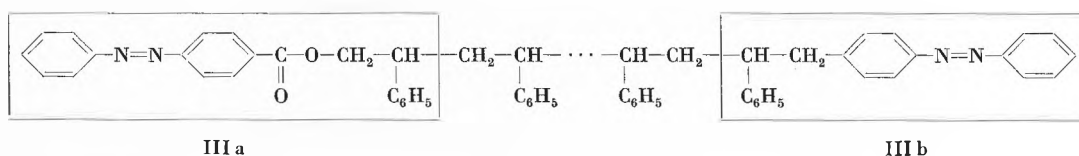
⁹ H. F. PFANN, V. Z. WILLIAMS und H. MARK, *J. Polymer Sci.* 1 (1946) 14; W. KERN, M. A. ACHON und R. SCHULZ, *Makromol. Chem.* 15 (1955) 161; H. KÄMMERER, F. ROCABOY, KL.-G. STEINFORT und W. KERN, ebenda 53 (1962) 80; R. YAMADERA, *J. Polymer Sci.* 50 (1961) S 4.

¹⁰ A. KATCHALSKY und H. WECHSLER, *J. Polymer Sci.* 1 (1946) 229; P.-O. KINELL, *Ark. Kemi* 14 (1959) 353.

¹¹ H. KÄMMERER, KL.-G. STEINFORT und F. ROCABOY, *Makromol. Chem.* 63 (1963) 214.

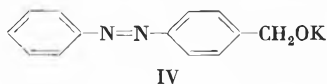


Je nach den Polymerisationsbedingungen bilden sich beim Kettenstart zweierlei Endgruppen, wenn man von anderen Möglichkeiten kovalenten Einbaues der Katalysatorbruchstücke in das Polystyrolmolekül absieht:

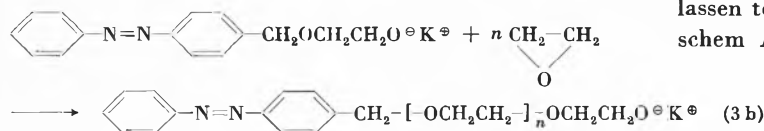
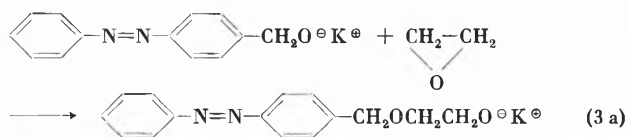


Die Polymerisation mit dem azobenzolgruppenhaltigen Peroxid, in dem die Acylperoxidbrücke in 3-Stellung zur Azobridge anknüpft, ist günstiger, da dieses Peroxid eine weitaus größere Löslichkeit in den üblichen Monomeren zeigt als das Peroxid II.

Auch bei einer anionischen Polymerisation ist ein Katalysatorrest über die Startreaktion einführbar. Der Einbau der Azobenzolgruppe bei der Äthylenoxidpolymerisation erfolgt z. B. mit dem Alkoholat IV¹²:



Die Polymerisation verläuft nach folgendem Schema:



H. STAUDINGER hat die Polymerisation von Äthylenoxid eingehend untersucht¹³. Neuerdings werden Alkoholate allgemein als Polymerisationskatalysatoren für Äthylenoxid angegeben¹⁴.

Befreit man z. B. mit azobenzolgruppenhaltigem Peroxid hergestelltes Polystyrol von Katalysatorresten und ihren niedermolekularen Folgeprodukten, so läßt sich folgendes, einfaches Experiment durchführen: Nach irgendeiner üblichen Fraktioniermethode wird aus dem gereinigten Polystyrol eine Fraktionsreihe hergestellt. Toluolische Lösungen der Fraktionen sind bei gleicher Konzentration (g/l) verschieden intensiv gelbbraun gefärbt. Ordnet man die Fraktionen nach der Farbintensität, so hat man gleichzeitig die Ordnung nach der Lösungsviskosität (Staudinger-Index, Intrinsic Viscosity) vorgenommen. Das heißt: Es muß eine Beziehung

geben zwischen der Extinktion der Lösungen und dem Molekulargewicht des gelösten Polystyrols. Weiterhin sollte es möglich sein, aus den quantitativen Extinktionsmessungen und zusätzlichen Versuchen wie osmotische Messungen die Struktur der Polystyrolmoleküle zu ermitteln. Zunächst gilt es aber, die in die Polymere eingeführten Fremd- oder Endgruppen quantitativ zu bestimmen.

4. Die quantitative Bestimmung colorimetrisch ermittelbarer Gruppen im Polystyrol

Obwohl wir gleichartige Versuche auch an anderen Polymeren, z. B. an Polymethacrylsäuremethylestern¹⁵, durchgeführt haben, möchte ich wegen des reichhaltigeren Versuchsmaterials unser Vorgehen nur am Polystyrol beschreiben. Zuerst mußte gesichert sein, daß mit azobenzolgruppenhaltigen Peroxiden erhaltene Polystyrole keine Katalysatorreste oder daraus stammende, niedermolekulare Folgeprodukte mehr enthielten. Die Reinigung der Polystyrole erfolgte durch Passierenlassen toluolischer Lösungen durch eine Säule aus basischem Aluminiumoxid, worauf sicherheitshalber noch dreimal mit Methanol/Toluol umgefällt wurde. Bei gleichem Vorgehen an Mischungen aus Polystyrol, das mit einfachem Dibenzoylperoxid hergestellt war, und azobenzolgruppenhaltigen Peroxiden erwies sich die Reinigung als wirksam¹⁶, indem danach photometrisch an den Lösungen keine Extinktion bei 450 bzw. 442 m μ festzustellen war.

Für eine Strukturaufklärung der Polystyrole ist auch folgender Versuch wichtig: Erhitzt man azobenzol-

¹² H. KÄMMERER und P. N. GROVER, unveröffentlichte Versuche.

¹³ H. STAUDINGER und H. LOHMANN, in H. STAUDINGER, *Die hochmolekularen organischen Verbindungen*, S. 317, Verlag Springer, Berlin 1932.

¹⁴ G. GEE, W. C. E. HIGGINSON und G. T. MERRALL, *J. Chem. Soc. (London)* 1959, 1345; P. SIGWALT, *Bull. Soc. Chim. France* 1964, 424.

¹⁵ F. ROCABOY und H. KÄMMERER, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 254 (1962) 3205, 3366.

¹⁶ H. KÄMMERER, F. ROCABOY und W. KERN, *Makromol. Chem.* 51 (1962) 220; KL.-G. STEINFORT, Dissertation, Mainz 1963.

gruppenhaltiges Peroxid mit Polystyrol, das mit einfachem Dibenzoylperoxid hergestellt war, in toluolischer Lösung während fünf Stunden bei 80°C, so zeigt das Polystyrol bei 450 m μ nach dem Passieren einer Säule aus basischem Aluminiumoxid und zweimaliger Umfällung keine Extinktion. Demnach setzt sich zu Ende polymerisiertes Polystyrol unter Polymerisationsbedingungen nicht mehr nachträglich mit dem azobenzolgruppenhaltigen Peroxid um.

Eine quantitative Bestimmung fremder Strukturgruppen in Polymeren ist in einfacher Weise durch Extinktionsmessungen durchführbar, wenn diese Gruppen im Vergleich mit dem Polymeren eigene und möglichst große Absorptionen besitzen, die das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz befolgen. Das trifft sowohl für gereinigtes, unfraktioniertes Polystyrol als auch für daraus durch Fällungsfractionierung erhaltene Fraktionen zu (Abb. 1).

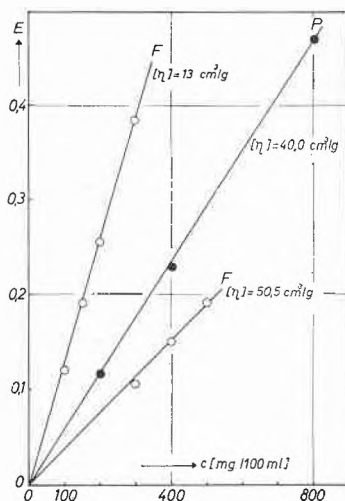


Abb. 1. Die Gültigkeit des Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetzes für toluolische Lösungen von gereinigtem, mit Di-(3-benzolazo-benzoyl)-peroxid hergestelltem Polystyrol (P; $[\eta] = 40 \text{ cm}^3/\text{g}$; $\lambda = 442 \text{ m}\mu$; $d = 2 \text{ cm}$) und Fraktionen (F) aus gereinigtem, mit Di-(4-benzolazo-benzoyl)-peroxid hergestelltem Polystyrol ($\lambda = 450 \text{ m}\mu$; $d = 1 \text{ cm}$). $[\eta]$ = Staudinger-Index. E = Extinktion

Abb. 1 zeigt die Extinktionen der Absorptionsmaxima (442 und 450 m μ) im sichtbaren Bereich. Die fremden Strukturgruppen in Polystyrolen haben im UV-Bereich Absorptionsmaxima bei 262,5 und 319 m μ , falls mit Di-(3-benzolazobenzoyl)-peroxid polymerisiert wurde. Die zugehörigen Extinktionen gehorchen ebenfalls dem Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetz (Abb. 2). Thermisch polymerisiertes Styrol hat auch ein Absorptionsmaximum bei 262,5 m μ , dessen Extinktionen ebenfalls den Produkten aus Konzentration und Lichtweg proportional sind, aber bei verhältnismäßig kleiner Polystyrolkonzentration keine Absorption bei 319 m μ . Demnach zeigt sich der Fremdgruppengehalt im Polystyrol durch eine eigene Absorption bei 319 m μ und eine überhöhte bei 262,5 m μ an (Abb. 2).

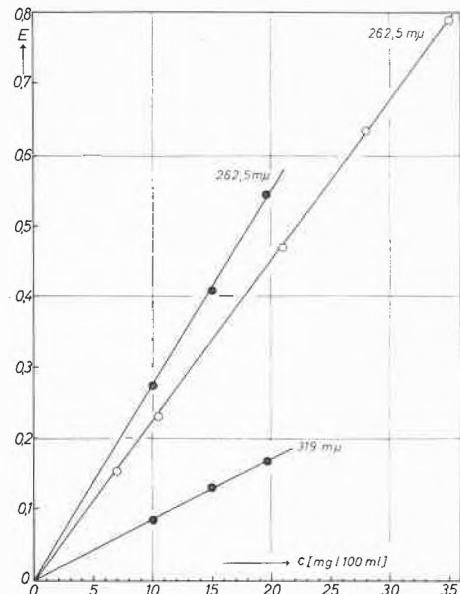


Abb. 2. Die Gültigkeit des Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetzes für chloroformische Lösungen von thermisch polymerisiertem Styrol (O; 262,5 m μ) und von mit Di-(3-benzolazo-benzoyl)-peroxid erhaltenem Polystyrol (●; 262,5 und 319 m μ)

Ferner zeigen sich in den IR-Spektren der Polystyrole zusätzliche Banden bei 1724, 1275 und 1115 cm $^{-1}$, die den Fremdgruppen zugeordnet wurden¹⁷. Die Banden sind um so größer, je kleiner das viskosimetrische Molekulargewicht (\bar{M}_η) ist; Abb. 3 zeigt dies für die Bande bei 1724 cm $^{-1}$. Es ergibt sich die gleiche Molekulargewichtsabhängigkeit wie bei den Extinktionen im sichtbaren und UV-Bereich.

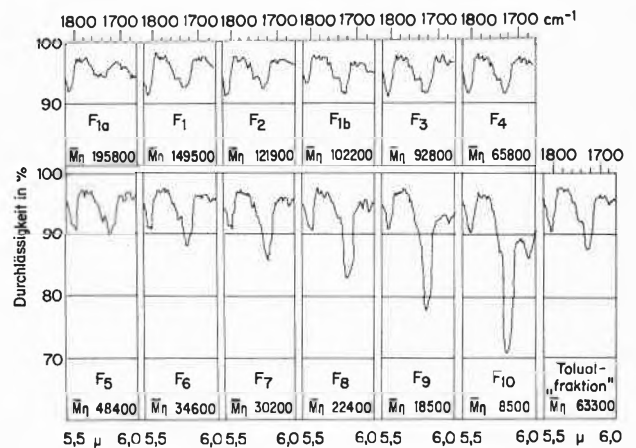


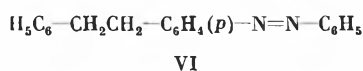
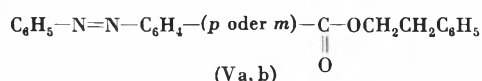
Abb. 3. Die Absorption bei 1724 cm $^{-1}$ von in CCl₄ gelöstem, gereinigtem Polystyrol, hergestellt mit Di-(4-benzolazo-benzoyl)-peroxid, und daraus erhaltenen Fraktionen im Vergleich mit dem viskosimetrischen Molekulargewicht (\bar{M}_η). Konzentration: 4 g/100 ml, F_{1a} und F_{1b} = Unterfraktionen von F₁. Toluol-«fraktion» = gereinigtes Polystyrol weniger dem Anteil (~5%), der vom Aluminiumoxid absorbiert wurde

¹⁷ H. KÄMMERER, F. ROCAHOY, KL.-G. STEINFORT und W. KERN, *Makromol. Chem.* 53 (1962) 80.

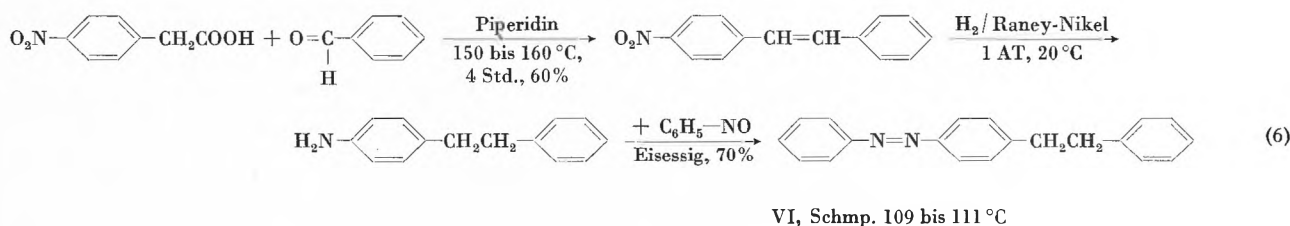
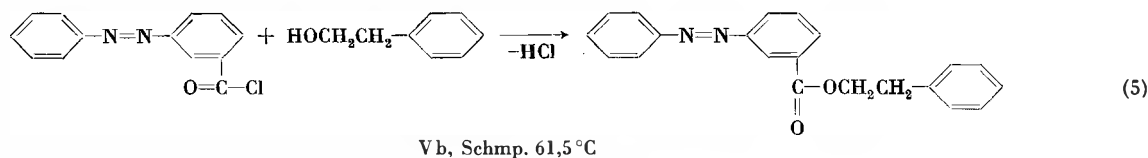
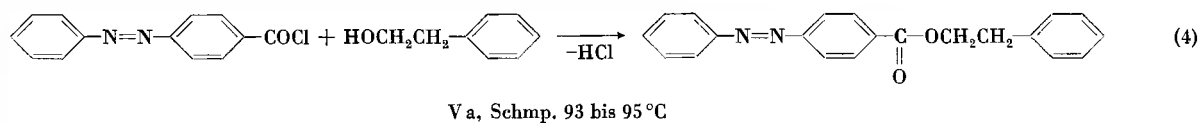
Wie kann nun aus dem charakteristischen Absorptionsverhalten der Fremdgruppen in den verschiedenen Spektralbereichen der quantitative Gehalt in der Polymerprobe bestimmt werden?

Die Frage ist gelöst, wenn es gelingt, den speziellen Extinktionskoeffizienten [cm²/mg] der Fremdgruppen zu ermitteln und eine Meßanordnung zu finden, mit der allein die Extinktion der Fremdgruppen gemessen wird.

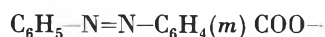
Wir machten die Annahme, daß bei vorgegebenem Lösungsmittel und vorgegebener Temperatur die Absorptionsbanden der Fremdgruppen bei Wellenlängen, bei denen thermisch polymerisiertes Styrol nicht absorbiert, in der Lage und Größe vom Polystyrolanteil nicht merklich beeinflusst werden. Weiterhin nahmen wir an, daß bei Wellenlängen, bei denen Fremdgruppe und Polystyrol gleichzeitig absorbieren, die Gesamtabsorption sich additiv aus den Teilabsorptionen der Fremdgruppe und des Polystyrols zusammensetzt. Wenn diese Annahmen gelten, dann läßt sich aus Verbindungen wie V und VI der spezielle Extinktionskoeffizient der Fremdgruppen berechnen.



Die Verbindungen wurden folgendermaßen hergestellt¹⁷:



Die Ergebnisse der Berechnung des speziellen Extinktionskoeffizienten der Fremdgruppe



sind in Abb. 4 gegeben; tg α der berechneten Kurven sind die gesuchten Koeffizienten.

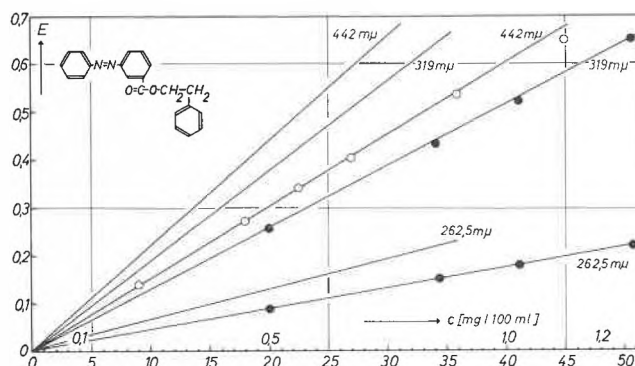


Abb. 4. Die Berechnung der speziellen Extinktionskoeffizienten (ε') der Fremdgruppe C₆H₅-N=N-C₆H₄(m)COO- (ε' = tg α der Geraden ohne Meßpunkte) aus den gemessenen Extinktionen der Verbindung Vb (Geraden mit Meßpunkten) bei 442 mμ (Toluol) sowie 262,5 und 319 mμ (Chloroform)

Einen Beweis, daß die gemachten Annahmen berechtigt waren, erhält man dadurch, daß man die Absorptionskurven von thermisch polymerisiertem Styrol und der Verbindung Vb sowie der Mischung aus beiden aufnimmt, wobei die Absorptionskurve der Mischung sich auch durch Addition der Absorptionskurven der Mi-

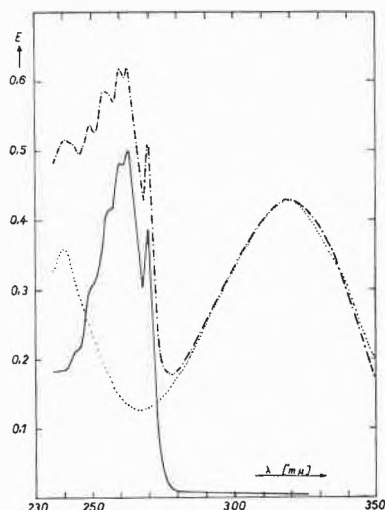


Abb. 5a. Absorptionskurven eines thermisch polymerisierten Polystyrols (—; 215,7 mg/l), der Verbindung Vb (····; 5,46 mg/l) sowie der Mischung aus beiden Produkten (— · — · —). E = Extinktion. Chloroform. $d = 1$ cm

schungsanteile ergibt (Abb. 5a). Außerdem besitzt die Absorptionskurve der Mischung (Abb. 5a) die selben Maxima und Minima sowie den gleichen charakteristischen Verlauf wie ein Polystyrol, das mit Di-(3-benzolazo-benzoyl)-peroxid hergestellt wurde (Abb. 5b).

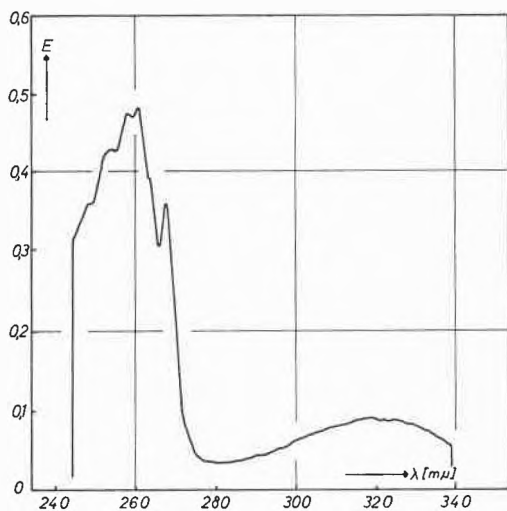


Abb. 5b. Absorptionskurve einer Fraktion aus gereinigtem, mit Di-(3-benzolazo-benzoyl)-peroxid hergestelltem Polystyrol. $c = 190$ mg/l. Chloroform. $d = 1$ cm

Es ist zu beachten, daß thermisch polymerisiertes Styrol nach Überschreiten einer bestimmten Grenzkonzentration auch bei Wellenlängen eine Absorption zeigen kann, die unterhalb der Grenzkonzentration so gering ist, daß sie sich einer Messung entzieht. Deshalb wurde streng darauf geachtet, daß beim Messen der Extinktionen der Fremdgruppen die Vergleichsküvette neben dem Lösungsmittel auch soviel thermisch hergestelltes Poly-

styrol enthielt wie die Meßküvette Polystyrol mit Fremdgruppen. Mit dieser Meßanordnung wird nur die Extinktion der Fremdgruppe gemessen, wie Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1. Extinktionswerte der Mischungen aus thermisch polymerisiertem Styrol (PST), das keine azobenzolhaltigen Strukturgruppen enthält, und der Verbindung Vb. Vergleich der gemessenen Extinktionen der Mischung mit den Extinktionen der $C_6H_5-N=N-C_6H_4(m)$ COO-Anteile (Abb. 4), errechnet aus den eingewogenen Mengen von Vb. Chloroform. 326 m μ . $d = 1$ cm

mg PST / mg Vb	Gemessene Extinktion der Mischungen, gelöst in 100 ml $CHCl_3$	Für den $C_6H_5-N=N-C_6H_4(m)$ COO-Anteil errechnete Extinktion
5,1035/0,3304	0,222	0,225
25,5173/0,8260	0,551	0,565
102,069 /0,6608	0,445	0,417
153,1035/0,3304	0,224	0,223
204,138 /0,4405	0,293	0,297
850,575 /0,5507	0,404	0,378
1020,69 /0,3304	0,227	0,223
1531,035 /0,4956	0,349	0,339

5. Vergleich der Genauigkeit der colorimetrischen Bestimmung der Fremdgruppen in Polymeren mit der Methode der radioaktiven Isotopen

Nachdem es gelungen war, ausschließlich die Extinktionen der im Polystyrol eingeführten Fremdgruppen zu bestimmen, galt es, die Genauigkeit dieser Bestimmungen zu überprüfen. Der spezielle Extinktionskoeffizient ist die Extinktion der Lösung eines Gramms absorbierender Substanz in einem Liter Lösung. Da die Extinktionen der Lösungen von gereinigtem, mit Di-(3-benzolazo-benzoyl)-peroxid hergestelltem Polystyrol und daraus erhaltene Fraktionen dem Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetz gehorchen (Abb. 1), kann man derartigen Polystyrolen und ihren Fraktionen ebenfalls spezielle Extinktionskoeffizienten zuordnen. Wenn bei der Extinktionsmessung der Polystyrolanteil gegenüber dem absorbierenden Anteil nur als Verdünnungsmittel wirkt, müßten die zugeordneten speziellen Extinktionskoeffizienten (ϵ') im Maße der Verdünnung kleiner sein als der spezielle Extinktionskoeffizient der Fremdgruppe allein (ϵ'_0). Mit diesen Voraussetzungen ergibt sich folgende Beziehung:

$$G_e/(n \cdot Gr + G_e) = \epsilon'/\epsilon'_0 = [E], \quad (7)$$

wobei G_e die Summe der Atomgewichte der absorbierenden Fremdgruppe, Gr das Molekulargewicht des Monomeren (Grundbausteins) und n eine ganze Zahl bedeuten. Das Verhältnis der speziellen Extinktionskoeffizienten (ϵ'/ϵ'_0) sei Extinktionszahl, $[E]$, benannt¹⁸. Die Ver-

¹⁸ H. KÄMMERER, KL.-G. STEINFORT und W. KERN, *Makromol. Chem.* 70 (1964) 173.

bindungen Va, Vb und VI enthalten neben der absorbierenden Fremdgruppe einen Styrolbaustein ($n = 1$). Wenn man z.B. der Verbindung Va soviel Polystyrol zumischt, daß auf eine Fremdgruppe 1000 Styrolbausteine ($n = 1000$) kommen, so sollte diese Mischung das gleiche Extinktionsverhalten haben wie ein Polystyrol mit dem Polymerisationsgrad 1000 und einer absorbierenden Fremdgruppe je Molekül. Die Genauigkeitsprüfung lief dann darauf hinaus, daß zu steigenden Mengen thermisch polymerisierten Styrols Verbindung Va zugemischt und die Extinktion gemessen wurde. Sicherheitshalber wurde noch einmal kontrolliert, daß die Extinktionen dieser Mischungen das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz befolgen (Abb. 6) und der jeder Mischung zuzuordnende Extinktionskoeffizient (die jeweilige Steigung der Geraden in Abb. 6) mit zunehmendem n kleiner wird.

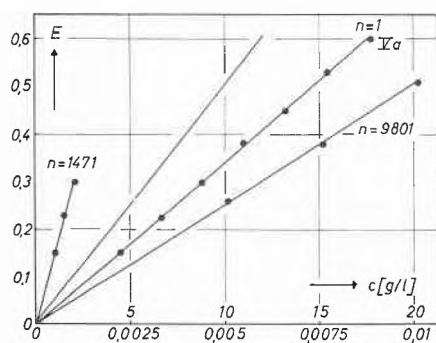


Abb. 6. Nachweis der Gültigkeit des Bouguer-Lambert-Beerschen Gesetzes für chloroformische Lösungen von Va und Mischungen aus Va und thermisch polymerisiertem Styrol ($[\eta] = 74,1$ [ml/g]) bei $326 \text{ m}\mu$. $d = 1 \text{ cm}$. Die unbezeichnete Kurve gibt die aus den gemessenen Werten von Va errechneten Extinktionen (E) der Fremdgruppe. Der untere Abszissenmaßstab gilt für $n = 1$ und die unbezeichnete Kurve, der obere für $n = 1471$ und 9801

Diese Beziehungen sind für verschiedene Wellenlängen, 450 und $326 \text{ m}\mu$, und verschiedene Lösungsmittel, Toluol und Chloroform, erfüllt. Wenn Gl. (7) gilt, sind die Verhältnisse der speziellen Extinktionskoeffizienten, die Extinktionszahlen $[E]$, unabhängig von Wellenlänge und Lösungsmittel, was Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2. Nachweis der Unabhängigkeit der Verhältnisse der speziellen Extinktionskoeffizienten (ϵ'/ϵ'_0) von Wellenlängen und Lösungsmitteln bei Mischungen aus Verbindung Va und thermisch polymerisiertem Styrol (PST). n : siehe Text

Mischungen aus Va und PST mit $n =$	$\epsilon'/\epsilon'_0 = [E]$, bestimmt in	
	Toluol ($450 \text{ m}\mu$)	Chloroform ($326 \text{ m}\mu$)
50	0,0416	0,0408
99	0,0209	0,0209
491	0,00488	0,00432
1471	0,00159	0,00144
2941	0,000830	0,000742
9801	0,000262	0,000229

Trägt man die Extinktionszahlen $[E]$ der Mischungen gegen n auf, so liegen die gefundenen Werte auf oder nahe bei der Geraden, die nach Gl. (7) berechnet wurde (Abb. 7, Gerade mit $Z = 1$). Da mit Mischungen bis zu einem $n = 10000$ gemessen wurde, ist hiermit nachgewiesen, daß die colorimetrische Methode das gleiche leistet wie die Methode der radioaktiven Isotopen.

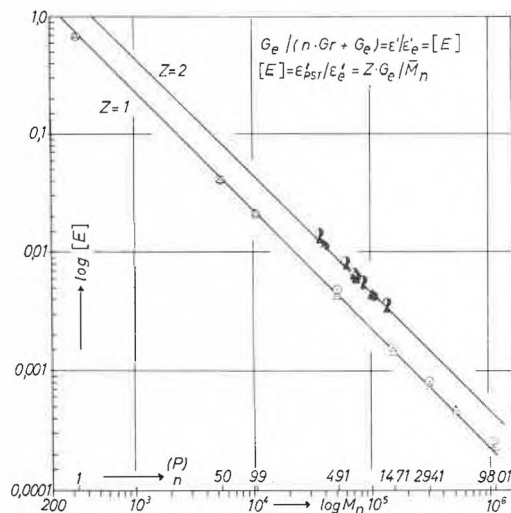


Abb. 7. Nachprüfung der Gl. (7), gegeben durch die Gerade $Z = 1$, durch Bestimmung der Verhältnisse der speziellen Extinktionskoeffizienten $\epsilon'/\epsilon'_0 (= [E])$ an Mischungen aus thermisch polymerisiertem Styrol und der Verbindung Va bei $450 \text{ m}\mu$ in Toluol (\circ) und bei $326 \text{ m}\mu$ in Chloroform (Δ). Zu der Geraden $Z = 2$ und ihren Meßpunkten: siehe Abschnitt 6

Die colorimetrische Methode bietet außerdem noch folgende Möglichkeiten: Da eine Probe bei der Messung nicht zerstört wird, kann mehrfach – auch nach längerer Zeit – die Messung wiederholt werden. Die Messungen bei verschiedenen Wellenlängen und in verschiedenen Lösungsmitteln geben das gleiche Verhältnis der speziellen Extinktionskoeffizienten. Da bei der Überprüfung der Geraden $Z = 1$ in Abb. 7 in chloroformischer Lösung mit 1-cm-Küvetten gemessen wurde, sind bei fünffacher Verdünnung und 5-cm-Küvetten die Extinktionen der Mischungen mit $n = 50000$ meßbar. Es gibt Spektrophotometer, bei denen Küvettenlängen von 10, 20 und 100 cm verfügbar sind, so daß mit $n = 50000$ die Grenze der colorimetrischen Methode noch nicht erreicht ist.

6. Bestimmung des Mindestmolekulargewichtes (\bar{M}_n') oder des Zahlenmittels des Molekulargewichtes (\bar{M}_n) von Polystyrolen über colorimetrisch bestimmbare Endgruppen

Beim Auftragen der Extinktionen einer Fraktionsreihe aus gereinigtem Polystyrol mit Fremdgruppen gegen das viskosimetrische Molekulargewicht (\bar{M}_η) erhält man eine hyperbelartige Kurve (Abb. 8). Daraus läßt sich folgern, daß die Benzolazobenzoylgruppen im Polystyrol Endgruppen darstellen.

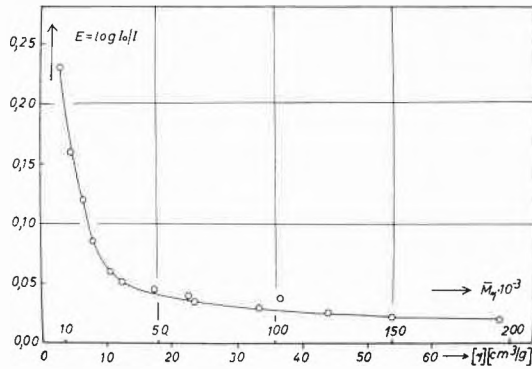


Abb. 8. Abhängigkeit der Extinktionen (E) von den viskosimetrischen Molekulargewichten (\bar{M}_η) von Fraktionen eines Polystyrols, das mit Di-(4-benzolazo-benzoyl)-peroxid erhalten wurde. Toluol. 450 m μ . $c = 1$ g/l

Ist der Gehalt an Endgruppen in einem Polymeren genügend genau quantitativ bestimmbar und kennt man die Zahl der Endgruppen je Makromolekül, so ist hiermit das Zahlenmittel des Molekulargewichtes (\bar{M}_n) gegeben¹⁹. Die Bestimmung wird schwierig, wenn nicht alle Moleküle die gleiche Zahl analysierbarer Endgruppen enthalten. Osmotische Messungen geben unmittelbar \bar{M}_n -Werte, ohne genauere Kenntnis der Struktur des Makromoleküls besitzen zu müssen. Messungen des osmotischen Druckes erfordern Erfahrung und versagen, wenn die Effekte zu klein werden.

Wenn ein Polymer mindestens eine analysierbare Fremd- oder Endgruppe enthält, so ist ein Mindestmolekulargewicht (\bar{M}_n') durch die Atomgewichtssumme der Endgruppe und den auf ihn entfallenden Polymeranteil definiert. In Abb. 7 gilt die Gerade $Z = 1$ auch für die Mindestmolekulargewichte von Polystyrolen, die mit einem azobenzolgruppenhaltigen Peroxid hergestellt wurden. In diesem Falle ist n gleich der Zahl der Grundbausteine im Polymeranteil. Enthält ein Makromolekül nur eine Fremdgruppe, so ist das Mindestmolekulargewicht gleich dem Molekulargewicht. Enthält das Makromolekül Z Fremdgruppen, so gilt:

$$\bar{M}_n = Z \cdot \bar{M}_n' \quad (8)$$

Von der Gl. (9) ausgehend

$$\bar{M}_n \cdot Z \cdot G_e = E_w \cdot m_e \quad (9)$$

($G_e =$ Atomgewichtssumme der Fremdgruppe; $E_w =$ Einwaage der Polymerprobe [mg]; $m_e =$ der in der Einwaage enthaltene Anteil der Endgruppe [mg]) erhält man bei colorimetrisch bestimmaren Fremdgruppen folgende Gleichung¹⁸:

$$[E] = \varepsilon'/\varepsilon'_0 = k \cdot \bar{M}_n \quad (10)$$

¹⁹ R. U. BONNAR, M. DIMBAT und F. H. STROSS, *Number-Average Molecular Weights, Fundamentals and Determination*, Interscience Publishers, Inc., New York 1958.

($k =$ Konstante $= Z \cdot G_e$). In Gl. (10) ist $[E]$ durch Extinktionsmessungen zugänglich und G_e bekannt, Z dagegen unbekannt. Nimmt man an, daß bei mit Di-(benzolazo-benzoyl)-peroxid hergestellten Polystyrolen $Z = 2$, so erhält man \bar{M}_n -Werte, die mit osmotisch bestimmten innerhalb der Meßstreuungen übereinstimmen²⁰ (Tabelle 3). Abb. 7 zeigt (Gerade $Z = 2$), daß die für derartige Polystyrole über Extinktionsmessungen in Toluol (442 m μ , \circ) und in Chloroform (319 m μ , \blacktriangle) erhaltenen \bar{M}_n -Werte übereinstimmen.

Tabelle 3. Vergleich der nach Gl. 10 erhaltenen \bar{M}_n -Werte ($\bar{M}_n, [E]$), wobei $Z = 2$ angenommen wurde, mit osmotisch bestimmten \bar{M}_n -Werten ($\bar{M}_n, \text{osm.}$)

Bezeichnung der Polymeren (P) bzw. der daraus erhaltenen Fraktionen (PF)	\bar{M}_η	$\bar{M}_n, \text{osm.}$	$\bar{M}_n, [E]$
P1	143 800	81 000	73 200
P2	86 000	41 000	41 000
P1 F1	198 900	163 000	133 000
P1 F4	94 300	68 000	74 100

Nach den bisherigen Ergebnissen der colorimetrischen Endgruppenbestimmungen sollten Molekulargewichte bis 10^7 meßbar sein, ohne alle Verfeinerungsmöglichkeiten der Methode ausgeschöpft zu haben. Diese Ergebnisse stimmen damit überein, daß die untersuchten Polystyrole weitgehend linear gebaut sind und die kovalent eingebauten Benzolazo-benzoylreste Endgruppen darstellen.

7. Die Anwendung colorimetrisch bestimmbarer Gruppen bei der Untersuchung der Verzweigung, Übertragungs- und Vernetzungsreaktion sowie der Kopolymerisation

In diesem Abschnitt soll an Hand von mehr vorläufigen Versuchen gezeigt werden, daß mit Hilfe colorimetrisch bestimmbarer Gruppen auch andere Fragen der Chemie synthetischer makromolekularer Stoffe untersucht werden können.

Die Verzweigung eines Polymeren ist schwierig festzustellen. Man kann umgekehrt lineare Makromoleküle nachträglich auf zweifache Weise verzweigen. Zunächst wählt man ein verhältnismäßig kurzkettiges Polymer mit zwei besonders absorbierenden Endgruppen, setzt Monomeres zu und polymerisiert unter Bedingungen, bei denen sehr lange Makromoleküle entstehen, so daß bei einer Verzweigung auch die Zweige langkettig werden. Wir konnten so durch Extinktionsmessungen bei 450 und 326 m μ eine derartige Langkettenverzweigung an verhältnismäßig niedermolekularem Polystyrol ein-

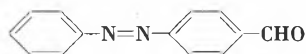
²⁰ H. KÄMMERER, W. SCHMIEDER und KL.-G. STEINFORT, *Makromol. Chem.* 72 (1964) 86.

fach nachweisen²¹. Zuvor war an entsprechenden künstlichen Gemischen festgestellt worden, daß die angewandten Trennungen wirksam niedermolekulare, unverzweigte Anteile von den hochmolekularen, verzweigten zu trennen gestatten, was wieder mit colorimetrischen Messungen kontrolliert wurde.

Ferner kann man in Anwesenheit eines verhältnismäßig hochmolekularen, linearen Polymeren zugesetztes Monomeres derartig mit einem azobenzolgruppenhaltigen Peroxid polymerisieren, daß ein verhältnismäßig niedermolekulares Polymeres entsteht. Bei Verzweigungsreaktionen sollte das zugesetzte, hochmolekulare Polymere ohne Fremdgruppen danach Gruppen besitzen, die wiederum mit Polystyrol als Polymeres in toluolischer und chloroformischer Lösung bei 450 und 326 μ absorbierten und quantitativ bestimmt wurden.

Die Auswertung der quantitativen Endgruppenbestimmungen nach einer Gleichung von FLORY²² ermöglichten in einer mehr vorläufigen Untersuchung, relative Übertragungskonstanten zu bestimmen²³, die größenordnungsmäßig mit Werten übereinstimmen, die von anderer Seite in ähnlichen Versuchen mit anderen Methoden gefunden wurden.

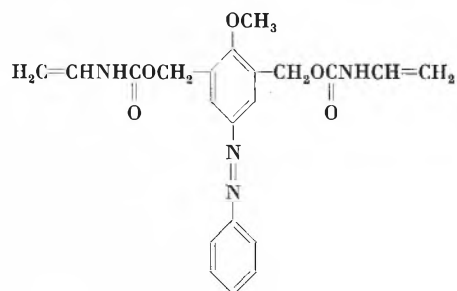
Die Übertragungsreaktion bei der Polymerisation läßt sich einfach mit niedermolekularen Überträgern untersuchen, deren im Polymeren kovalent eingebauten Reste colorimetrisch bestimmbar sind. Als Überträger wählten wir den 4-Benzolazo-benzaldehyd²⁴ (VII), den wir mit



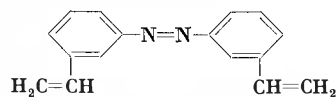
VII, Schmp. 116 °C

Azodiisobutyronitril polymerisierendem Styrol zusetzen. Nach der Reinigung waren die Polystyrole gefärbt, und nach einer einfachen Fraktionierung besaß, wie zu erwarten war, die höhermolekulare Fraktion einen niedrigeren speziellen Extinktionskoeffizienten als die niedermolekulare Fraktion. Jedoch steht eine systematische Untersuchung noch aus.

Auch die Vernetzungsreaktion bei der Polymerisation sollte mit Hilfe azobenzolgruppenhaltiger Vernetzer günstig zu untersuchen sein. Bisher stellten wir zwei Vernetzer her:



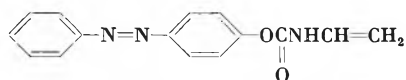
VIII, Schmp. 148 bis 152 °C



IX, Schmp. 83 °C

Wenn man Styrol, das z. B. wechselnde Mengen von IX enthält, mit Azodiisobutyronitril polymerisiert, bekommt man Produkte, die je nach Gehalt an IX und Polymerisationsdauer noch löslich oder fast vollständig unlöslich sind. Es ist unsere Absicht, in einem vernetzten Produkt durch colorimetrische Messungen die Zahl der Vernetzungsstellen je Gramm vernetztes Produkt zu bestimmen und durch Hydrierung die Azobrücken zu spalten und die Spaltprodukte zu untersuchen. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen; es soll hier nur die Anwendungsfähigkeit der Methode gezeigt werden.

Selbst bei der Kopolymerisation ist die Anwendung der colorimetrischen Methode vorteilhaft. Wir kopolymerisierten Styrol mit dem Monomeren X. Dieses Monomere



X, Schmp. 140 bis 145 °C

ist im Vergleich mit Styrol weniger gut homopolymerisierbar. Das Homopolymere ist in Methanol gut löslich, so daß das Kopolymere vom farbigen Homopolymeren leicht kontrollierbar durch Umfällen mit Toluol/Methanol zu befreien ist.

Die Hydrolyse der farbigen Gruppen im Kopolymeren sollte wiederum über colorimetrische Messungen zu verfolgen sein. Es sei hiermit nur noch angedeutet, daß mit der colorimetrischen Methode Reaktionen an polymeren Stoffen untersucht werden können, sei es, daß das Agens besonderes optisches Absorptionsverhalten besitzt, sei es, daß die reagierenden Gruppen im Polymeren sich durch ihr optisches Absorptionsverhalten auszeichnen.

Zum Schluß danke ich meinen Mitarbeitern, die mit mir diese Methode bearbeitet und entwickelt haben: Herrn Dr. F. ROCABOY (France), Herrn Dr. KL.-G. STEINFORT (Deutschland) und Herrn P. N. GROVER, M. Sc. (India).

²¹ H. KÄMMERER, F. ROCABOY und W. KERN, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 255 (1962) 1735.

²² P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, University Press, Ithaca (N. Y.) 1953, S. 385.

²³ H. KÄMMERER und F. ROCABOY, *Makromol. Chem.* 72 (1964) 76.

²⁴ F. ALWAY, referiert in *Chem. Zbl.* 1902, II, 701.