

$$K = \begin{bmatrix} k_{11} & k_{12} & \dots & k_{1n} \\ k_{21} & k_{22} & \dots & \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ k_{n1} & k_{n2} & \dots & k_{nn} \end{bmatrix} \quad \text{und} \quad D = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n k_{i1} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \sum_{i=1}^n k_{i2} & & & \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & & \sum_{i=1}^n k_{in} & \end{bmatrix} \quad (5)$$

Hierbei sind k_{ij} die nach

$$k_{ij} = \kappa_{ij} [M_i] \quad (6)$$

erhaltenen Pseudokonstanten 1. Ordnung für das Kettenwachstum. Durch Lösung aus Gl (4) für die ersten drei Momente

$$\sum_{v=1}^{\infty} u(v, t) \cdot v^k, \quad k = 0, 1, 2$$

abgeleiteten Differentialgleichungen können Aussagen für einige Größen für alle Zeiten $t > 0$ gewonnen werden.

Dazu gehören: 1. Die Konzentrationsverteilung der Endgruppen als Funktion der Zeit. 2. Die Beziehung der Endgruppenverteilung als Funktion der Zeit zur Endgruppenverteilung als Funktion der Kettenlänge (Markoffprozeß). 3. Das Zahlenmittel der Polymerisationsgrade für Klassen von Spezies, die durch eine bestimmte Endgruppe charakterisiert sind, sowie für die Gesamtsubstanz.

Für andere Größen, die mit Hilfe des zweiten Momentes von u abzuleiten sind, gestaltet sich die Behandlung des Problems für kleine Zeiten (Polymerisationsgrad) zu komplex. Hier können jedoch in einfacher Weise wertvolle Informationen über sogenannte asymptotische Größen gewonnen werden.

Dazu gehören vor allem die neu definierte Dispersionszahl

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sigma^2(t)}{\bar{v}(t)} = \Theta = \bar{P}_w - \bar{P} \quad (7)$$

für welche die Aussage $\Theta > 1$ allgemein bewiesen werden kann.

$\Theta = 1$ gilt dabei für die Homopolymerisation ($n = 1$) sowie für ausgezeichnete Fälle der Copolymerisation ($n > 1$). Der Einfluß der Monomerenkonzentration, der nach Gl. (6) die Größen k_{ij} bestimmt, auf die Größen Θ wird insbesondere diskutiert.

Stereokontrolle bei radikalischen Polymerisationen

Von H.-G. Elias (Vortr.) und Paul Göldi[*]

Zwischen der Konstitution eines Monomeren und der Taktizität eines radikalisch hergestellten Polymeren ließen sich bislang keine einfachen Beziehungen aufstellen. Versagt z.B. der direkte Vergleich der Syndiotaktizität von bei gleichen Temperaturen hergestellter Polymeren und auch Parameter, die die Abweichung von der Bernoulli-Statistik angeben. Als geeignet erweisen sich dagegen die Größen T_0 und $\Delta\Delta H_0^\ddagger$, die sich aus der Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit des Verhältnisses der bei der Polymerisation gebildeten Molenbrüche an iso- sowie syndiotaktischen Diaden ermitteln lassen. Die Kompensationstemperatur T_0 gibt dabei an, bei welcher Temperatur sich die Lösungsmiteleinflüsse auf die Temperatur gerade so weit kompensieren, daß unabhängig vom Lösungsmittel immer die gleiche Taktizität erhalten wird. Zwischen T_0 und $\Delta\Delta H_0^\ddagger$ bestehen sowohl bei Vinyl- als auch bei Acrylmonomeren lineare Beziehungen. T_0 hängt in der Reihe der Vinylmonomeren noch von der Größe der Substituenten und deren Wechselwirkung ab.

[*] Prof. Dr. H.-G. Elias und Dipl. Ing.-Chem. P. Göldi
Techn.-Chem. Laboratorium ETH,
CH-8006 Zürich, Universitätsstraße 6 (Schweiz)

Bestimmung der Uneinheitlichkeit von anionischen Polystyrolpräparaten durch Phasenverteilungschromatographie (PDC)

Von R. H. Casper (Vortr.) und G. V. Schulz[*]

Zur Phasenverteilungschromatographie von Polystyrol werden Glaskugeln, die mit einem dünnen Film aus hochmolekularem Polystyrol ($M = 8 \cdot 10^6$) überzogen sind, zusammen mit Cyclohexan in eine temperierte Metallkolonne (VA-Stahl) gefüllt. Der Polymerfilm quillt dabei zu einer ca. 3000 Å dicken Gel-Schicht auf. Die zu fraktionierende Polymerprobe, deren mittlerer Polymerisationsgrad etwa um eine Größenordnung kleiner als der Polymerisationsgrad des Polymerfilms ist, wird in Cyclohexan gelöst und am Kolonnenkopf injiziert. Danach spült man die Probe mit reinem Cyclohexan durch die Kolonne.

Zur formalen Beschreibung der Wanderung des Polymeren durch die Kolonne ist das Modell einer flüssig/flüssig-Verteilungschromatographie geeignet. Jeder Polymerisationsgrad P verteilt sich nach Maßgabe seines Verteilungskoeffizienten $K(P)$ (Verhältnis der Konzentrationen des Polymeren P in der Gel- bzw. Sol-Phase) zwischen der stationären Gel-Phase und der mobilen Sol-Phase. $K(P)$ und damit das Elutionsvolumen nehmen sich mit abnehmender Temperatur und steigendem Polymerisationsgrad zu. Das Elutionsvolumen $V_e(P)$ hängt von P nach folgender Gleichung ab:

$$V_e(P) = V_0^* \left[1 + \frac{K(P)}{r_v} \right] \quad (1)$$

r_v = Verhältnis der Volumina von Sol- und Gel-Phase
 V_0^* = Volumen der Gesamten Sol-Phase in der Kolonne

Unter der Voraussetzung, daß sich beide Phasen im Gleichgewicht befinden, kann $K(P)$ aus $V_e(P)$ bestimmt werden. Unabhängig davon ist es möglich, $K(P)$ auf der Basis der Flory-Huggins-Gleichung für den Fall des Phasengleichgewichts zu berechnen. Die thermodynamisch berechneten Werte stimmen gut mit den chromatographisch bestimmten Werten überein. Es kann sowohl rechnerisch als auch experimentell gezeigt werden, daß die P -Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten durch die Gleichung:

$$K(P) = \exp(\epsilon \cdot P) \quad (2)$$

wie sie von Brønsted sowie von Schulz bereits verwendet wurde, beschrieben werden kann. Daraus kann man schließen, daß die Retention aufgrund einer Verteilung der Polymeren zwischen zwei flüssigen Phasen zustande kommt und daß die Chromatographie zumindest annähernd unter Gleichgewichtsbedingungen erfolgt.

Die Breite der Elutionskurve eines Polymergemisches hängt – außer von der Kolonnentemperatur und dem mittleren Polymerisationsgrad – von der Breite der Molekulargewichtsverteilung ab. Umgekehrt kann man aus der Breite der Elutionskurve, wenn die Dispersionsverbreiterung und der Typ der Molekulargewichtsverteilung (Poisson-, Gauß- oder Schulz-Verteilung) bekannt sind, die Uneinheitlichkeit der Probe bestimmen. Voraussetzung hierzu ist, daß die Polymeren unabhängig voneinander die Kolonne passieren. Unter der weiteren – experimentell verifizierbaren – Voraussetzung, daß das Konzentrationsprofil einer einzelnen Komponente P beim Verlassen der Kolonne durch eine Gauß-Glockenkurve mit der Varianz σ beschrieben werden kann, ist die Elutionskurve eines polydispersen Gemisches mit der differentiellen Massenverteilung $H(P)$ durch die Gleichung

$$C(V) = f \cdot \int_0^\infty H(P)_v \exp \left[- \left(\frac{V - V_0^* \left(1 + \frac{K(P)}{r_v} \right)}{\sigma \sqrt{2}} \right)^2 \right] \cdot dP \quad (3)$$

[*] R. H. Casper und Prof. Dr. G. V. Schulz
Institut für physikalische Chemie der Universität
65 Mainz, Jakob-Welder-Weg 15