Konstitutionsaufklärung von Polymeren durch Fällungspunkt-Titration

Doctoral Thesis**Author(s):**

Gruber, Urs

Publication date:

1964

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000087545>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Prom. Nr. 3511

Konstitutionsaufklärung von Polymeren durch Fällungspunkt-Titration

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von
URS GRUBER
dipl. Ing.-Chem. ETH
von Wilderswil (Kt. Bern)

Referent: Herr Prof. Dr. H. Hopff
Korreferent: Herr Prof. Dr. H.-G. Elias

Juris-Verlag Zürich
1964

7 Zusammenfassung

Die Fällungspunkt-Titration wurde zu einer analytisch brauchbaren Methode entwickelt. Es wird ein Apparat zur Fällungstitration beschrieben und Einfluss und Bedeutung möglicher Fehler bei der Bestimmung des kritischen Fällungsmittelbruches φ_{crit} wurden untersucht. φ_{crit} wird durch Extrapolation von $\log \varphi = f(\log c_p)$ auf eine Konzentration des Polymeren $c_p = 100 \%$ erhalten.

Die Molekulargewichtsabhängigkeit des kritischen Fällungsmittel-Bruches φ_{crit} ist nur gering. Die Konzentrationsabhängigkeit des Fällungsmittel-Bruches φ bei endlicher Konzentration polymerhomologer Reihen spricht in erster Näherung auf das arithmetische Mittel aus Gewichts- und z-Mittel des Molekulargewichtes an.

Mit Hilfe des kritischen Fällungsmittel-Bruches φ_{crit} lässt sich die Zusammensetzung von Copolymeren bestimmen, wie an Polyestern und Copolyestern verschiedener Dicarbonsäuren mit Polyäthylenglykolen verschiedenen Molekulargewichtes, an Copolyamiden und an Copolymeren aus Styrol und p-Isopropylstyrol gezeigt werden konnte. Zur Eichung brauchen dazu lediglich noch die φ_{crit} -Werte der Unipolymeren im gleichen Lösungsmittel/Fällungsmittel-System bestimmt zu werden.

Die Fällungspunkt-Titration stellt zur Untersuchung von Copolymeren auf geringe Beimengungen von Unipolymer eine in ihrer Empfindlichkeit und Einfachheit einzig dastehende Methode dar. So konnten Polystyrol-Mengen von 1, 4 und 8 % neben einem Styrol-Isopropylstyrol-Copolymeren drastisch nachgewiesen werden.

An Styrol-Methylmethacrylat-Copolymeren wurde gefunden, dass dem auf die Zusammensetzung ansprechenden φ_{crit} -Wert ein Styrol-Methylmethacrylat-Wechselwirkungseffekt überlagert ist.

Auch an Polyisoprenen mit wechselnden Anteilen von 1,2- und 3,4-Strukturen konnte gezeigt werden, dass die Fällungspunkt-Titration unter Umständen ein sehr empfindliches Hilfsmittel zur Strukturaufklärung von Polymeren ist. Wenn keine grösseren Wechselwirkungen zwischen benachbarten Grundbausteinen vorhanden sind, erfolgt ihre Solvatation unabhängig voneinander und, wie an Polyestern demonstriert wird, kann gewissen Kettenelementen eine bestimmte, relative Vorzugssolvatationszahl zugeordnet werden.