



## Doctoral Thesis

# Konstitutionsaufklärung von Polymeren durch Fällungspunkt-Titration

**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](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

**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  $\varphi_{\text{crit}}$  wurden untersucht.  $\varphi_{\text{crit}}$  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  $\varphi_{\text{crit}}$  ist nur gering. Die Konzentrationsabhängigkeit des Fällungsmittel-Bruches  $\varphi$  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  $\varphi_{\text{crit}}$  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  $\varphi_{\text{crit}}$ -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  $\varphi_{\text{crit}}$ -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.