

# Pfropf-Misch-Polymerisation mit Hilfe von $\gamma$ -Strahlen

## Die Systeme Polymethacrylester/Acrylnitril, Polyisobutylen/Styrol und Polymethacrylester/Vinylpyrrolidon

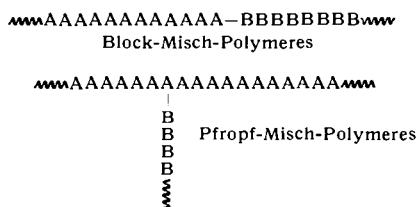
Von Priv.-Doz. Dr. ARNIM HENGLER, Dipl.-Chem. W. SCHNABEL und K. HEINE

Institut für physikalische Chemie der Universität Köln

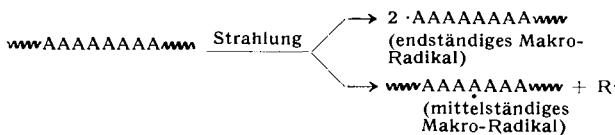
Bei Einwirkung von  $\gamma$ -Strahlen auf makromolekulare Stoffe in Gegenwart von Vinyl-Verbindungen werden Pfropf-Misch-Polymer gebildet. Je nach den Versuchsbedingungen lassen sich vorgeformte Stücke makromolekularer Stoffe oberflächlich oder durchgehend mit einem andersartigen Polymeren durchziehen oder auch durch die Einlagerung begrenzter Schichten des neuen Polymeren in ihrem Innern verändern. Diese Prozesse der Oberflächen-, durchgehenden und eingelagerten Pfropfung hängen von der Diffusion der Vinyl-Verbindung in dem makromolekularen Stoff, von der Art der Bestrahlung und von der Anwesenheit von Polymerisations-Inhibitoren ab. Die Pfropf-Produkte aus den erwähnten Systemen unterscheiden sich charakteristisch in ihren Eigenschaften und der Kinetik ihrer Bildung. Diese Systeme werden als Prototypen für zahlreiche andere Polymer/Monomer-Kombinationen angeführt.

### Einleitung

In den letzten Jahren sind mehrere strahlenchemische Verfahren bekannt geworden, durch die sich Block- oder Pfropf-Mischpolymere der Strukturen



(A und B verschiedene monomere Grundeinheiten) herstellen lassen. Viele dieser Verfahren ist die Einwirkung von Strahlung auf ein vorgegebenes Polymeres  $A_n$ , das in Kontakt mit einer monomeren Vinyl-Verbindung B steht, gemeinsam: Es werden Bindungen in der Hauptkette oder in den Seitengruppen des Polymeren  $A_n$  homolytisch aufgespalten; die entstehenden „endständigen“ bzw. „mittellständigen“ freien Makro-Radikale wirken als Auslöser der Polymerisation des Monomeren B, das so in Form langer Ketten  $B_n$  an das ursprüngliche Polymeren „anwächst“.



(R ist eine abgespaltene niedermolekulare Gruppe. Bei allen Pfropf-Versuchen ist damit zu rechnen, daß auch diese niedermolekularen Dissoziationsprodukte des Polymeren  $A_n$  die Polymerisation der Vinyl-Verbindung B auslösen; es ist deshalb eine gewisse Menge Homo-Polymerisat  $B_n$  neben dem gebildeten Pfropf-Misch-Polymeren zu erwarten.)

Als auslösende Strahlung eignet sich in Sonderfällen UV-Licht<sup>1, 2, 3</sup>). Von allgemeiner Anwendbarkeit ist die Auslösung durch Ultraschall, durch den Makromolekülen in Lösung nur in ihrer Hauptkette aufgespalten werden<sup>4, 5</sup>); pro gespaltene Bindung entstehen dabei zwei endständige Makro-Radikale<sup>5, 6</sup>), durch deren Überpflanzung mit einer Vinyl-Verbindung Block-Misch-Polymer gebildet werden<sup>7</sup>). Besonders nützlich zur Einleitung einer Überpflan-

<sup>1)</sup> A. S. Dunn, B. D. Stead u. H. W. Melville, Trans. Faraday Soc. 50, 279 [1954].

<sup>2)</sup> J. E. Guillet u. R. G. W. Norrish, Simposio internazionale de chimica macromolecolare, supplemento a la ricerca scientifica 1955, 25.

<sup>3)</sup> G. Öster u. O. Shibata, J. Polymer Sci. 26, 233 [1957].

<sup>4)</sup> G. Schmid, G. Paret u. H. Pfeiferer, Kolloid-Z. 124, 150 [1951].

<sup>5)</sup> A. Henglein, Makromolekulare Chem. 15, 188 [1955].

<sup>6)</sup> A. Henglein, Z. Naturforsch. 10b, 616 [1955].

<sup>7)</sup> A. Henglein, Makromolekulare Chem. 7, 128 [1954].

zungs-Reaktion sind ionisierende Strahlen<sup>8-11</sup>), die im allgemeinen sowohl einen Abbau der Hauptkette eines Polymeren als auch die Zersetzung seiner Seitengruppen verursachen, so daß meist ein Gemisch von Pfropf- und Block-Polymeren entsteht.

Die von uns untersuchten Systeme zur Präparation von Pfropf-Misch-Polymeren durch  $\gamma$ -Strahlen haben folgende allgemeine Zusammensetzung: Die vorgegebene Form eines Polymeren  $A_n$  (es wurden meist Folien der Größe 10×30×0,1–2 mm verwendet) taucht in die Lösung einer monomeren Vinyl-Verbindung B. Als Lösungsmittel für B wirkt eine Flüssigkeit, in der die Folie  $A_n$  nicht quillt. Die Vinyl-Verbindung diffundiert aus ihrer Lösung langsam in das eingetauchte Polymere ein; die Geschwindigkeit dieses

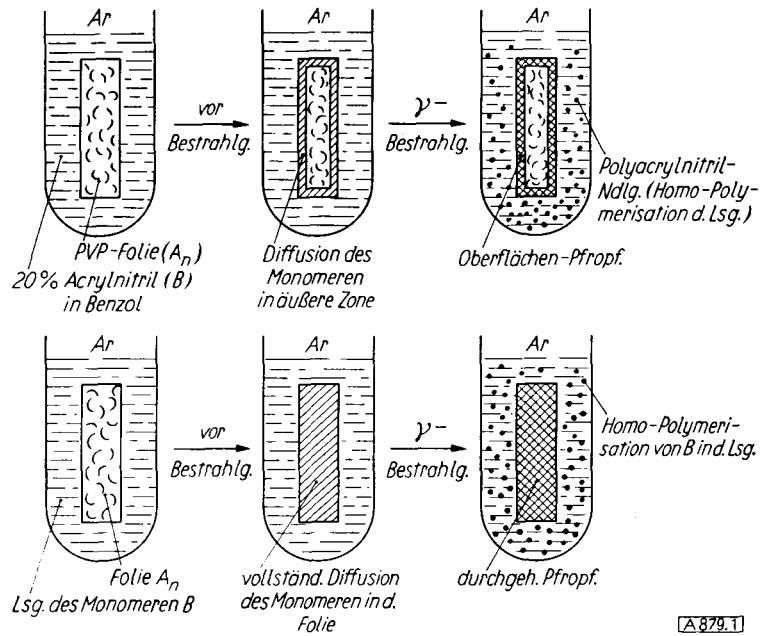


Abb. 1

Schematische Darstellung der Oberflächen-(oben) und durchgehenden Pfropfung (unten) am Beispiel des Systems Polyvinylpyrrolidon-(PVP)-Acrylnitril. — Bestrahlung in sauerstoff-freier Atmosphäre (unter Argon). Die PVP-Folie ist im Querschnitt parallel zu ihrer Dicke-Richtung wiedergegeben; die Dicke ist stark übertrieben gezeichnet.

<sup>8)</sup> A. Chapiro, Chim. et Ind. 76, 754 [1956]; Ind. Plast. mod. Febr. 1957, 34; J. Polymer Sci. 23, 377 [1957]; A. Chapiro, M. Magat u. J. Seban, FP. 1130099 vom 31. 5. 1955.

<sup>9)</sup> W. K. W. Chen, R. B. Mesrobian, D. S. Ballantine, D. J. Metz u. A. Glines, J. Polymer Sci. 23, 903 [1957].

<sup>10)</sup> E. I. Du Pont de Nemours and Co. (Erf. E. E. Magat u. D. Tanner), Belg. P. 546815 vom 6. 4. 1955, 546816 u. 546817 vom 7. 4. 1955.

<sup>11)</sup> A. Henglein u. W. Schnabel, Makromolekulare Chem. 25, 119 [1957].

Vorgangs läßt sich durch geeignete Wahl der Konzentration der Vinyl-Verbindung in der Lösung einstellen. Setzt man das gesamte System der Einwirkung durchdringender  $\gamma$ -Strahlen aus, so polymerisiert die eindiffundierte Vinyl-Verbindung überall da in der Folie  $A_n$ , wo sie sich in genügend hoher Konzentration befindet. Zugleich erfolgt eine Polymerisation des Monomeren B in der Lösung, die im wesentlichen durch freie Radikale aus der Strahlen-Zersetzung des Lösungsmittels ausgelöst wird; dabei entsteht in der Lösung das Homo-Polymer B<sub>n</sub>. Je nachdem, ob das Monomere B vor und während der Bestrahlung nur eine kurze Strecke in das Polymere A<sub>n</sub> eindiffundiert war oder die Folie völlig durchsetzt hatte, erstreckt sich die Überpflanzung des ursprünglichen Polymeren nur auf eine Schicht unmittelbar unter der gesamten Oberfläche der Folie oder bis auf ihr Inneres. Diese beiden Vorgänge der „Oberflächen-Pfropfung“ (surface grafting) und der „durchgehenden Pfropfung“ (total grafting, bulk grafting) sind in Abb. 1 schematisch dargestellt, als Beispiel wird hier das schon früher beschriebene System<sup>11)</sup> Polyvinylpyrrolidon (A<sub>n</sub>)/Acrylnitril (B) angeführt.

Durch diese Prozesse lassen sich oft die Eigenschaften der Oberfläche oder des Inneren eines vorgeformten Stücks eines makromolekularen Stoffs wahlweise verändern, ohne daß sich die allgemeine Form des Stücks ändert. Die bei der Oberflächen-Pfropfung entstehenden Schichten haben im allgemeinen die Eigenschaften semipermeabler Membranen; dies führt zu interessanten osmotischen Erscheinungen bei der Quellung oberflächen-gepfropfter Polymerer<sup>11, 12</sup>).

## Diffusions-Abhangigkeit der Ppropf-Reaktion

Der Verlauf der Diffusion des Monomeren B in das ursprüngliche Polymere  $A_n$  bestimmt maßgeblich die Struktur und Eigenschaften der entstehenden Produkte. Die Diffusion des Monomeren hängt ab von seinen Diffusionskoeffizienten  $D_L$  und  $D_p$  in der Lösung und im Polymeren sowie von dem Nernstschen Verteilungskoeffizienten  $k$  (Konzentration von B im Polymeren/Konzentration von B in der Lösung), mit dem sich das Monomere im Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen verteilt<sup>13)</sup>. Ein solches Gleichgewicht während der Diffusion stellt sich unmittelbar an der Phasengrenzfläche Folie  $A_n$ -Lösung ein. Oberflächen- und durchgehende Ppropfung sind möglich bei Systemen, bei denen sich während des Diffusionsvorgangs kein zu großer Konzentrationsgradient des Monomeren in der Folie ausbildet. Je geringer  $k$  und je größer  $D_p$  (im Vergleich zu  $D_L$ ) ist, desto kleiner wird der Konzentrationsgradient bei der Diffusion. Bei dem System Polyvinylpyrrolidon/Acrylnitril<sup>11)</sup> und dem im folgenden behandelten System Polymethacrylester/Acrylnitril ist diese Voraussetzung erfüllt. Bei großem Verteilungskoeffizienten  $k$  und kleinem Diffusionskoeffizienten  $D_p$  ist das Monomere unmittelbar an der Oberfläche der Folie in hoher Konzentration vorhanden und bei dem Diffusionsvorgang bildet sich ein großes Konzentrationsgefälle aus. Die Folie wird hierdurch an ihrer Oberfläche aufgequollen, wobei sich die ursprüngliche Form der Folie ändert. Bei solchen Systemen ist eine Oberflächen-Ppropfung ohne Veränderung der Form von  $A_n$  möglich, wenn man die Aufquellung der Folie durch eine niedrige Konzentration des Monomeren in der Lösung und durch kurze Diffusionszeit begrenzt. Durchgehende Ppropfung lässt sich nicht erzielen. Ein Beispiel hierfür ist das System Polymethacrylester/Vinylpyrrolidon.

Eine Komplikation tritt dadurch auf, daß durch die Bestrahlung aus dem zunächst eindiffundierten Monomeren B eine neue polymere, aufgepflanzte Komponente  $B_n$  entsteht, durch die der weitere Verlauf der Diffusion des Monomeren B beeinflußt wird. Das aufgepropfte Polymere  $B_n$  wirkt bei dem weiteren Diffusionsvorgang als dritte Phase mit eigenem Diffusions- und Verteilungskoeffizienten gegenüber der Lösung und dem noch nicht gepropften Polymeren  $A_n$  im Innern der Folie. Wenn  $B_n$  in seinem Monomeren leichter löslich ist als das ursprüngliche Polymere  $A_n$ , so wird der Verteilungskoeffizient für B zwischen der Folie und der Lösung vergrößert und gleichzeitig die Diffusion in das noch nicht überpflanzte Innere der Folie verlangsamt. Dieser Fall liegt vor bei dem System Polyisobutlen ( $A_n$ )/Styrol (B). Bei dem System Polymethacrylester/Acrylnitril ist dagegen der Fall gegeben, bei dem das aufgepropfte Polymere  $B_n$  völlig unlöslich in seinem Monomeren ist.

## Bestrahlungsarten

Bei den Ppropf-Versuchen wurden drei Bestrahlungsmethoden angewandt. Sie gestatten, bei der Ppropfung die Schritte der Diffusion des Monomeren in die Folie und die Polymerisation des eindiffundierten Monomeren entweder gleichzeitig ablaufen zu lassen oder voneinander zu trennen; sie lassen ferner den Einfluß des in der ersten Zeit der Reaktion aufgepropften Polymeren auf die weitere Diffusion des Monomeren erkennen.

**Methode 1:** Das Polymer A<sub>n</sub> wird in Kontakt mit der Lösung des Monomeren B gebracht und sofort unter Ausschluß von Sauerstoff in Berührung mit der Lösung während der Zeit t bestrahlt. Hierbei laufen das Eindiffundieren des Monomeren und seine Polymerisation in der Folie gleichzeitig ab. Ein Nachteil ist die gleichzeitige Homo-Polymerisation des Monomeren in der Lösung (vgl. Abb. 1), wodurch dessen Konzentration in der Lösung und dementsprechend die Geschwindigkeit seiner Diffusion in die Folie A<sub>n</sub> während des Prozesses abnimmt.

Methode 2: Eine Abtrennung des Diffusionsvorganges von der Polymerisation wird erreicht, wenn man die Folie ohne Bestrahlung mit der Lösung des Monomeren während einer gewissen Zeit in Kontakt hält und anschließend unter Ausschluß von Sauerstoff allein der Strahlung aussetzt. Zum Vergleich mit Methode 1 werden die Diffusions- und die Bestrahlungszeit je gleich t gemacht, d. h. gleich groß wie die Zeit, die bei jener Methode für diese beiden Schritte der Pfpof-Reaktion zur Verfügung steht. Da die Lösung des Monomeren nicht mitbestrahlt wird, unterbleibt die

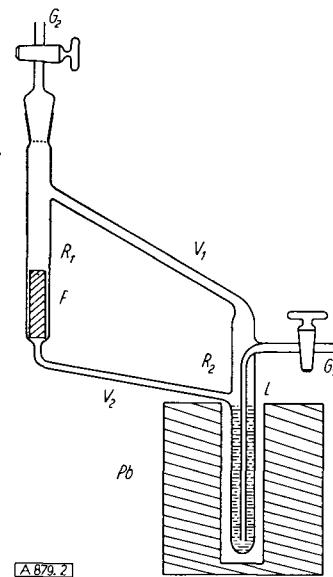


Abb. 2

<sup>12)</sup> A. Henglein u. W. Schnabel, Naturwissenschaften 44, 376 [1957].

<sup>12)</sup> A. Henglein u. W. Schnabel, *Naturwissenschaften* 44, 376 [1957].  
<sup>13)</sup> Vgl. W. Jost: *Diffusion*, Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1957, S. 39-42.

störende Homo-Polymerisation des Monomeren. Ferner ist der Einfluß des aufgepflanzten Polymeren  $B_n$  auf die Diffusion des Monomeren B ausgeschaltet.

Methode 3: Die Diffusion und Bestrahlung werden in mehreren kurzen, abwechselnd aufeinander folgenden Schritten vollzogen. Zum Vergleich mit den anderen Methoden werden die Summen der Zeiten für die einzelnen Diffusions- und Bestrahlungsschritte je gleich 1 gemacht. Für unendlich kleine Einzelschritte geht Methode 3 in Methode 1 über, für je einen Schritt der Diffusion und Bestrahlung ist Methode 3 mit 2 identisch. Homo-Polymerisation des Monomeren in der Lösung tritt nicht ein, weil diese der Strahlung nicht ausgesetzt wird. Das während der ersten Schritte der Diffusion und Bestrahlung gebildete Polymere  $B_n$  beeinflußt die Nachdiffusion des Monomeren B bei den nächsten Schritten.

Zum abwechselnden Bestrahlung und Eintauchen der Folie in die Monomeren-Lösung bei Ausschluß von Sauerstoff diente das Glasgefäß nach Abb. 2: Die Folie F befindet sich im Rohr  $R_1$ , welches in das  $\gamma$ -Strahlungsfeld einer  $^{60}\text{Co}$ -Quelle von 50 Curie gebracht wird. Während der Bestrahlung ist die Lösung L des Monomeren im Rohr  $R_2$  und wird durch einen Bleimantel Pb geschützt. Vor der Bestrahlung wurde die Luft aus dem Glasgefäß durch Durchleiten reinen Argons (Einleitung bei  $G_1$ , Ableitung:  $G_2$ ) entfernt. Während der bestrahlungsfreien Zwischenzeiten wird das Gefäß in einer Lage gehalten, in der die Lösung L über das Verbindungsrohr  $V_2$  nach  $R_1$  gelangt und dort die Folie völlig umgibt.

### Das System Polymethacrylester/Acrylnitril

Polymethacrylester ist unlöslich in Methanol und löslich in Acrylnitril. Aus einer methanolischen Acrylnitril-Lösung diffundiert das Monomere in eine eingetauchte Folie des Polymethacryesters langsam ein. Solange die Konzentration des Acrylnitrils in der Lösung ca. 30 Vol% nicht überschreitet, sind die von der Folie aufgesaugten Mengen zu klein, um eine Weichmachung oder Formveränderung der Folie zu bewirken; ihre Dicke nimmt ein wenig zu, ihre Oberfläche bleibt glatt. Die Versuche wurden mit technischem Plexiglas ausgeführt. Läßt man die Diffusion bei 20 °C in einer 2 mm dicken Folie ablaufen, so ergeben sich bei Diffusionszeiten unter 50 h oberflächen-gepflanzte Produkte, oberhalb jener Zeit hat das Acrylnitril das Innere der Folie erreicht und man erhält durchgehende Pflanzung.

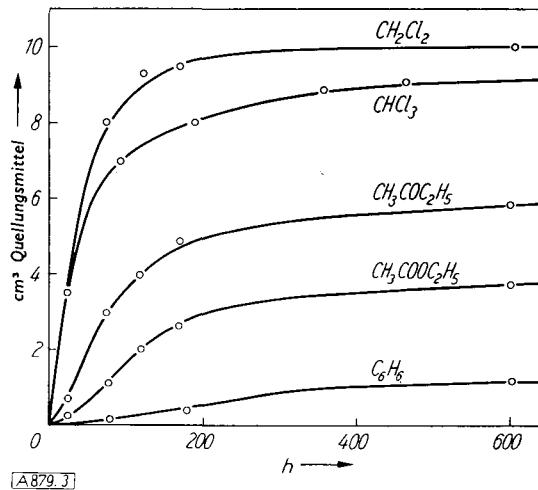
Die Struktur der erhaltenen Produkte wurde wie folgt untersucht:

a) Bestimmung der Menge des aufgepflanzten Polyacrylnitrils: Diese ergibt sich aus der Gewichtszunahme der Folie bei dem Prozeß. Nach der Bestrahlung wurde die Folie während einer Woche im Vakuumtrockenschränkchen bei 45 °C gehalten, um nicht polymerisiertes Acrylnitril zu entfernen. Die Menge des aufgepflanzten Polyacrylnitrils wird im folgenden immer auf die gesamte Oberfläche der Folie bezogen und in  $\text{mg}/\text{cm}^2$  angegeben.

b) Eine Entscheidung darüber, ob das aufgepflanzte Polyacrylnitril in einer Schicht an der Oberfläche der Folie oder durchgehend eingepflanzt worden ist, ergibt sich aus Quell-Versuchen an den erhaltenen Produkten. Sowohl oberflächlich als auch durchgehend gepflanzte Polymere quellen beschränkt unter dem Einfluß eines Lösungsmittels, in dem das ursprüngliche Polymere  $A_n$  löslich und das aufgepflanzte  $B_n$  unlöslich sind, wie ein vernetztes Homo-Polymeres  $A_n$ . Das heißt, es wird nur eine bestimmte Menge des Lösungsmittels aufgenommen, die umso kleiner ist, je größer die Menge des aufgepflanzten Polymeren  $B_n$  ist. Das äußere Bild der Quellung ist jedoch für oberflächen- und durchgehend gepflanzte Polymere verschieden:

Bei der Quellung oberflächen-gepflanzter Folien dringt das Lösungsmittel durch die semipermeable Schicht des Pflanzpolymeren durch, läßt das innere ungepflanzte Polymere  $A_n$  quellen und löst es auf. Die äußere Membranschicht ist undurchlässig für Makromoleküle. Sie wird durch die Volumzunahme elastisch gedehnt und übt einen

Gegendruck (Turgordruck) auf das Innere aus, der das Bestreben hat, das aufgenommene Lösungsmittel herauszutreiben. Das Quellungsgleichgewicht wird erreicht, wenn der osmotische Druck im Innern der gequollenen Folie gleich ist dem Gegendruck der gespannten Membranschicht. Bei dem Quellungsvorgang wird die Folie unter Beibehaltung ihrer allgemeinen Form zu einem prallen, elastischen Körper aufgetrieben. In Abb. 3 sind einige



[A879.3]

Abb. 3

Quellung oberflächen-gepflanzter Folien des Polymethacryesters in verschiedenen Lösungsmitteln: Menge des aufgenommenen Lösungsmittels in Abhängigkeit von der Zeit; Temperatur 25 °C. (Herstellungsbedingungen der Folien (10-30-2 mm): Bestrahlungsmethode 1; Konzentration des Acrylnitrils in der Methanol-Lösung: 20 Vol %; Intensität der Strahlung:  $3 \cdot 10^4 \text{ r/h}$ ; Bestrahlungszeit: 16 h; aufgepflanzte Menge: 5,0 mg Polyacrylnitril/cm<sup>2</sup>)

Quellungskurven für oberflächengepflanzte Polymethacrylester-Folien wiedergegeben; der Grenzwert der im Quellungsgleichgewicht aufgenommenen Menge des Lösungsmittels ist im allgemeinen umso größer, je „besser“ das Lösungsmittel für den Polymethacrylester ist. Zur Bestimmung der Menge des gepflanzten Polymethacryesters wird die äußere Membranschicht der gequollenen Folie angeschnitten<sup>11</sup>). Das Lösungsmittel dringt dann ungehindert in das Innere ein und löst nun die gesamte Menge des nicht gepflanzten Polymethacryesters heraus. Die Membranschicht des Pflanzpolymeren bleibt zurück; sie wird getrocknet und gewogen. Die Differenz aus ihrem Gewicht und dem bereits nach a) bestimmten Gewicht des aufgepflanzten Polyacrylnitrils ist das Gewicht des überpflanzten Polymethacryesters. Es wird im folgenden auch auf die Oberfläche der ursprünglichen Folie bezogen und in  $\text{mg}/\text{cm}^2$  angegeben. Dieses Maß ist proportional der Dicke  $d$  der Polymethacrylester-Schicht unter der Oberfläche der ursprünglichen Folie, in welcher die Pflanzung stattgefunden hatte:

$$d = [\text{mg}/\text{cm}^2] \cdot \frac{1}{1000 \cdot \rho} \quad (\text{Gl. 1})$$

( $\rho$ : spez. Gewicht des Polymethacryesters;  $d$  in cm).

Durchgehend gepflanzte Folien bieten dagegen das selbe Bild wie vernetzte Homo-Polymeren bei der Quellung: Sie vergrößern bei der Quellung ihre Dimensionen, ohne daß es zur Ausbildung einer gespannten Oberflächenschicht kommt. Im Quellungsgleichgewicht ist hier der Quellungsdruck (bzw. osmotische Druck) gleich dem Turgordruck, den das gespannte Netzwerk des durchgehend eingepflanzten Polyacrylnitrils ausübt.

Die Diffusion des Acrylnitrils in die Plexiglas-Folien verläuft mit einer kleinen Induktionsperiode; bei längeren Zeiten besteht zwischen der Menge des aufgepflanzten Polyacrylnitrils und der Wurzel aus der Diffusionszeit des

Monomeren vor der Bestrahlung ein linearer Zusammenhang (Abb. 4, Kurve 1a). Ein entsprechender linearer Zusammenhang ergibt sich auch für die Menge des überpflanzten Polymethacryesters (Abb. 4, Kurve 1b) und somit auch für die Dicke  $d$  der Schicht, in der die Ppropfung stattgefunden hat (Gl. 1).

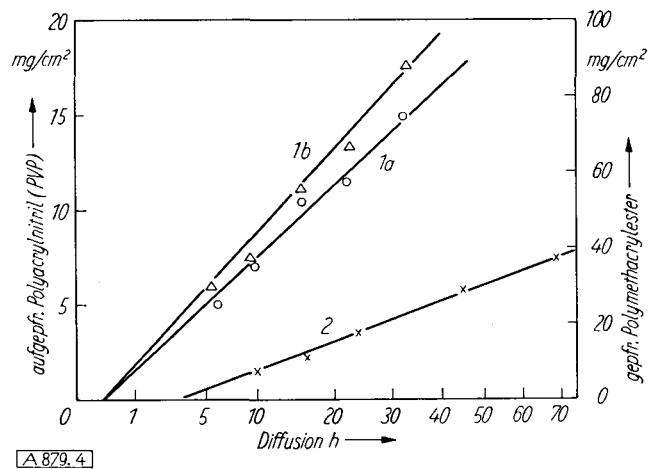


Abb. 4

1a und 1b: Menge des aufgepfpfteten Polyacrylnitrils (1a, linke Ordinatenachse) und Menge des überpflanzten Polymethacryesters (1b, rechte Ordinatenachse) in Abhängigkeit von der Diffusionszeit vor der Bestrahlung. 2: Menge des aufgepfpfteten Polyvinylpyrrolidons (linke Ordinatenachse) in Abhängigkeit von der Diffusionszeit vor der Bestrahlung. Bestrahlungsmethode: 2; Bestrahlungszeit: 24 h; Intensität:  $2,5 \cdot 10^4$  r/h; Konzentration des Acrylnitrils (Vinylpyrrolidons) in der Methanol-Lösung: 20(40)Vol %; Abszisse:  $\sqrt{-}$ -Maßstab

Die Polymerisation des Acrylnitrils geschieht in einer Plexiglas-Folie langsamer als bei der Block-Polymerisation. Während reines Acrylnitril bei der angewandten Intensität von  $3 \cdot 10^4$  Röntgen pro Stunde nach einer Stunde völlig umgesetzt ist<sup>14)</sup>, ist bei den Ppropf-Versuchen eine Bestrahlungszeit von ca. 24 h zum 100 proz. Umsatz des eindiffundierten Acrylnitrils erforderlich. Dies geht aus Abb. 5 (Kurve 1) hervor, in der die Menge des aufgepfpfteten

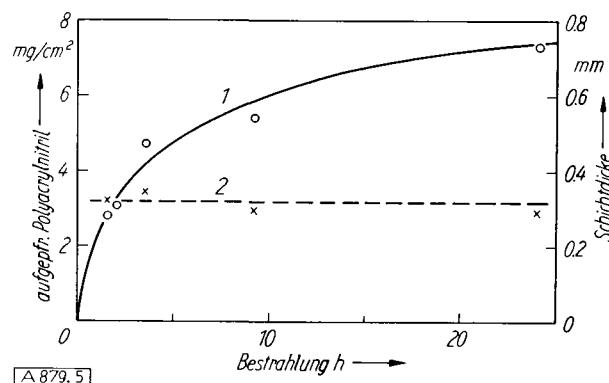


Abb. 5

Menge des aufgepfpfteten Polyacrylnitrils (—) und Dicke der Ppropfschicht (---) in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit. Diffusionszeit vor der Bestrahlung: 15 h; Bestrahlungsmethode 2

Polyacrylnitrils in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bei konstanter Diffusionszeit vor der Bestrahlung wiedergegeben ist. Wie zu erwarten war, ist hier die Dicke  $d$  (Kurve 2) der Polymethacrylester-Schicht, in der das aufgesaugte Monomere polymerisiert wurde, konstant; diese Schichtdicke hängt nur von der Diffusionsdauer des Monomeren vor der Bestrahlung und nicht von der Dauer der nachfolgenden Bestrahlung ab.

<sup>14)</sup> A. Chapiro, Ind. Plast. mod., Nov. 1956, 67.

Die Abhängigkeit der Menge des aufgepfpfteten Polyacrylnitrils von der Bestrahlungszeit zeigt ebenfalls Kurve 1 in Abb. 6. Hier wurde eine Diffusionszeit vor der Bestrahlung von 66 h gewählt; die Polymethacrylester-Folie (Dicke 2 mm) ist nach dieser Zeit vollständig von dem Acrylnitril durchsetzt und dementsprechend sind alle Produkte nach Kurve 1 durchgehend gepfpft. Dabei wurde bis zur fünf-fachen Menge des Monomeren eingepfpft als bei den Oberflächen-Ppropfungen unter den Bedingungen nach Abb. 5. Ein Produkt, das bei den Versuchen nach Abb. 5 durch 24stündige Bestrahlung erhalten wurde, unterscheidet sich in bezug auf die Menge des aufgepfpfteten Polyacrylnitrils nicht von dem Produkt, das nach den Bedingungen in Abb. 6 (Kurve 1) nach 1 stündiger Bestrahlung entsteht; beide sind mit 7 mg Polyacrylnitril pro  $\text{cm}^2$  Oberfläche der Plexiglas-Folie überpflanzt. Sie unterscheiden sich aber in der Verteilung des eingepfpfteten Polyacrylnitrils in der Folie. Durch geeignete Wahl der Diffusions- und Bestrahlungszeiten ist es demnach möglich, gepfpfte Polymethacrylester-Folien verschiedener Struktur bei gleicher Brutto-Zusammensetzung herzustellen.

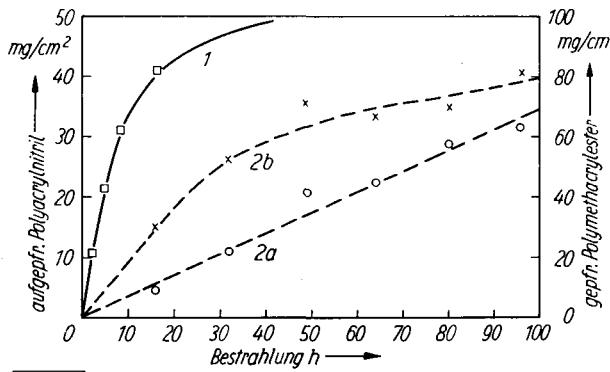


Abb. 6

1: Menge des aufgepfpfteten Polyacrylnitrils in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit. Diffusionszeit vor der Bestrahlung: 66 h; Bestrahlungsmethode 2. Alle Produkte durchgehend gepfpft. 2: Menge des aufgepfpfteten Polyacrylnitrils (2a, linke Ordinatenachse) und des gepfpfteten Polymethacryesters (2b, rechte Ordinatenachse) in Abhängigkeit von der Gesamt-Bestrahlungszeit. Bestrahlungsmethode 3: abwechselnd je 16 h Diffusion und Bestrahlung. Alle Produkte oberflächen-gepfpft

Die Abb. 6 enthält ferner Ergebnisse, die nach der Bestrahlungsmethode 3 erhalten wurden; die Polymethacrylester-Folie wurde abwechselnd 16 h ohne Bestrahlung mit einer 20 proz. Lösung von Acrylnitril in Methanol in Beührung gehalten und anschließend allein während 16 h bestrahlt. Die eingepflanzte Polyacrylnitril-Menge und Menge des gepfpfteten Polymethacryesters wurden für die Produkte bestimmt, die nach verschieden häufiger Wiederholung jener beiden Vorgänge erhalten wurden. Die Gesamtbestrahlungszeit, die gleich der Gesamt-Diffusionszeit und jeweils ein Vielfaches von 16 h ist, ist in Abb. 6 als Abszisse (Kurve 2a u. 2b) eingetragen. Der geradlinige Verlauf der Kurve 2a zeigt, daß bei jedem zusätzlichen Vorgang der Diffusion und Bestrahlung dieselbe Menge Acrylnitril aufgepflanzt wird; das während der ersten Schritte aufgepfpfte Polyacrylnitril stört offenbar die weitere Ein-diffusion seines Monomeren nicht. Durch diese Methode der abwechselnden Diffusion und Bestrahlung gelingt es, große Mengen Polyacrylnitril auf die Plexiglas-Folien aufzupropfen, ohne daß hierbei durchgehend überpflanzte Produkte entstehen wie bei den Versuchen nach Kurve 1, Abb. 6. Die Menge des überpflanzten Polymethacryesters (Kurve 2b) steigt bei den ersten Schritten der Diffusion und Bestrahlung an, um dann einem Grenzwert zuzustreben. Dies deutet darauf hin, daß die Makromoleküle des

Polymethacryesters nach mehrfacher Wiederholung jener Schritte mehrfach mit Polyacrylnitril-Ketten gepropft werden.

Eine weitere Variante der Ppropf-Polymerisation am System Polymethacrylester/Acrylnitril ergibt sich bei der Ausführung der Reaktion in Gegenwart eines geeigneten Polymerisations-Inhibitors in der Lösung des Monomeren. Geeignet ist z. B. molekularer Sauerstoff; der ganze Prozeß wird also nicht unter Ausschluß von Sauerstoff (unter Argon) wie in Abb. 1, sondern unter Luft ausgeführt (Abb. 7). Der Sauerstoff diffundiert aus der Atmosphäre rasch genug in die Lösung des Acrylnitrils ein, um

methacrylesters umgeben ist. Diese Schicht läßt sich mit Chloroform ablösen und es hinterbleibt das unlösliche Ppropfpolymere im Innern der Folie, dessen geometrische Form ein verkleinertes Abbild der ursprünglichen Folie ist.

In Abb. 8 sind Versuche über das Quellungsgleichgewicht in Chloroform von zahlreichen oberflächen- und durchgehend gepropften Polymethacrylester-Folien zusammengestellt, die unter verschiedenen Versuchsbedingungen hergestellt waren. Trägt man die Menge des im Quellungsgleichgewicht aufgenommenen Chloroforms gegen die

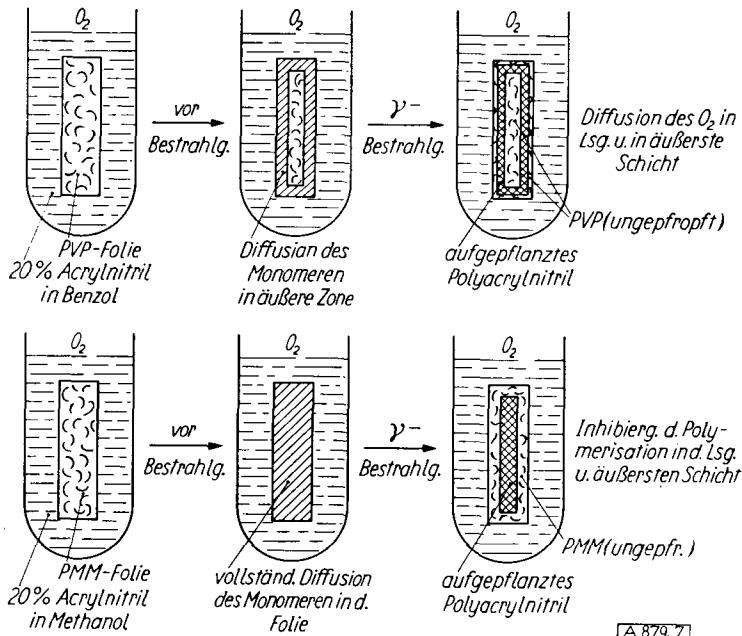


Abb. 7

Schematische Darstellung der eingelagerten Ppropfung. Oben: nach teilweiser Diffusion des Monomeren in die Folie (System Polyvinylpyrrolidon/Acrylnitril). Unten: Nach vollständiger Diffusion des Monomeren in die Folie (System Polymethacrylester/Acrylnitril)

hier die Homo-Polymerisation zu inhibieren. Aus der Lösung diffundiert er langsam in die Folie ein und inhibiert hier die Ppropf-Polymerisation des eingewanderten Acrylnitrils. Bei richtiger Einstellung der Konzentration des Radikalfängers in der Lösung wird seine Konzentration in der Folie nur in deren äußerster Schicht unmittelbar unter ihrer Oberfläche groß genug, um hier die Ppropfung zu unterbinden, während in den inneren Zonen die Polymerisation des eindiffundierten Acrylnitrils ungestört verläuft.

Die Struktur des gepropften Polymeren, das man unter den Bedingungen der Oberflächen-Ppropfung (Abb. 1) in Sauerstoff-Atmosphäre (Abb. 7, oben) erhält, ist am System Polyvinylpyrrolidon/Acrylnitril bereits beschrieben worden<sup>11</sup>). In die Folie des ursprünglichen Polymeren ist eine Schicht des aufgepflanzten Polyacrylnitrils eingelagert worden: „Eingelagerte Ppropfung“. Diese Schicht umschließt das unveränderte Polyvinylpyrrolidon im Innern der Folie und sie wird selbst von einer dünnen Schicht des ungepropften ursprünglichen Polymeren umgeben. Am System Polymethacrylester/Acrylnitril ließ sich leicht eine zweite Möglichkeit der eingelagerten Ppropfung verwirklichen (Abb. 7, unten): Das Monomere diffundiert wie bei der durchgehenden Ppropfung (Abb. 1) vor der Bestrahlung vollständig in die Folie ein; bei der nachfolgenden Bestrahlung unter Sauerstoff entsteht ein Produkt, dessen überpflanztes Innere von einer Schicht des unveränderten Poly-

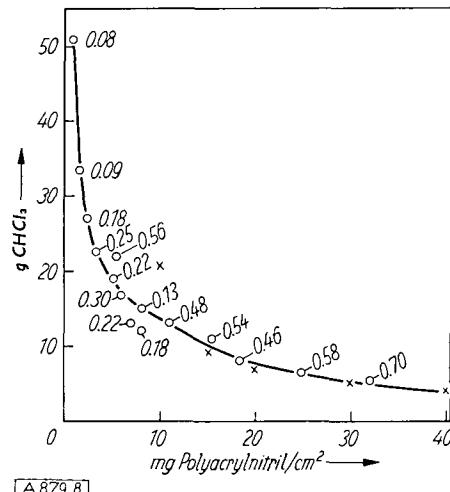


Abb. 8

Quellungsgleichgewicht verschiedener gepropfter Polymethacrylester-Folien. Ordinate: Menge des aufgenommenen Chloroforms. Abszisse: Menge des aufgepflanzten Polyacrylnitrils pro cm<sup>2</sup> der Oberfläche der Folie. Zahlen: Dicke der Ppropfschicht d in mm. o: oberflächen-gepropfte Folien; x: durchgehend gepropfte Folien. Foliengröße: 10·30·2 mm

Menge des aufgepflanzten Polyacrylnitrils auf, so ergibt sich eine glatte Kurve, in die sich nicht nur die oberflächen-gepropften Folien, sondern auch die durchgehend gepropften einfügen. Die nach Gleichung 1 errechnete Schichtdicke der oberflächen-gepropften Produkte nach Abb. 8 ist ebenfalls angegeben; es ist zu erkennen, daß nicht die Schichtdicke d, sondern ausschließlich die Menge des aufgepflanzten Polyacrylnitrils das Quellungsgleichgewicht bestimmt. Der Turgordruck des bei der Quellung in Spannung versetzten aufgepflanzten Polyacrylnitrils ist demnach gleich groß, gleichgültig ob das Polyacrylnitril in einer äußeren Schicht dicht aufgepflanzt ist und als elastische Membran bei der Quellung gedehnt wird oder ob es in der gleichen Menge, verteilt in der ganzen Folie, eingeschlossen ist und bei der Quellung des Polymethacrylesters als unlösliches, gespanntes Netzwerk wirkt.

### Das System Polysisobutyle/Styrol

Das verwendete Polysisobutyle hatte ein mittleres Molekulargewicht von 200 000. Es wurde aus seiner Lösung in Petroläther zu 1 mm dicken Folien gegossen, die durch Styrol begrenzt quellbar sind. Aus einer Lösung von Styrol in Methanol diffundiert das Monomere rasch in eine eingetauchte Polysisobutyle-Folie ein. Die Polymerisation des eindiffundierten Styrols verläuft mit größerer Geschwindigkeitskonstanten als die Block-Polymerisation des reinen Styrols bei gleicher Intensität. Dies erkennt man an Abb. 9, wo die Menge des aufgepflanzten Polystyrols in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit aufgetragen ist. Bei den hier angewandten Diffusionszeiten vor der Bestrahlung dringt das Styrol bis in das Innere der Folien vor und es entstehen dementsprechend durchgehend gepropfte Produkte. Nach

10–20 h Bestrahlung ist die gesamte Menge des eindiffundierten Styrols polymerisiert. Bei derselben Strahlungsintensität beträgt der Umsatz bei der durch  $\gamma$ -Strahlen induzierten Polymerisation des reinen Styrols nur 0,5%

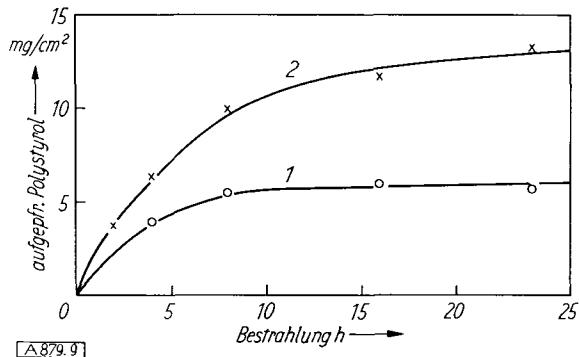


Abb. 9

Pfropfung von Polyisobutylene-Folien mit Styrol. 1: Styrol-Konzentration in der Methanol-Lösung: 25 Vol %; Diffusionszeit vor der Bestrahlung 24 h. 2: Styrol-Konzentration 50 Vol %, Diffusionszeit 16 h. Intensität:  $3,6 \cdot 10^4$  r/h. Bestrahlungsmethode 2. Alle Produkte durchgehend gepropft

pro Stunde<sup>14</sup>). Die Geschwindigkeitskonstante für die Pfropfpolymerisation des Styrols im Polyisobutylene ist demnach mehr als 10 mal so groß wie für die Block-Polymerisation des reinen Styrols. Diese große Polymerisationsgeschwindigkeit im Polyisobutylene ist wohl auf die hohe Viscosität des Reaktionsmediums zurückzuführen, so daß der bekannte „Gel-Effekt“ eintritt, der die Abbruch-Geschwindigkeit für wachsende Polymerisationsketten herabsetzt. Als ein weiterer Grund sei die relativ hohe Strahlen-Zersetzungskinetik des Polyisobutylene angeführt, weshalb durch dieselbe  $\gamma$ -Strahlendosis eine größere Anzahl polymerisationsauslösender freier Radikale in einer Polyisobutylene-Folie entstehen als im reinen Styrol. Die Zersetzungskinetik des Polyisobutylene durch  $\gamma$ -Strahlung machte sich bei vielen Versuchen durch die Bildung von Gasbläschen, die in den Folien festgeklemmt blieben, bemerkbar.

Oberflächen-gepfropfte Produkte wurden erhalten, wenn nach der Bestrahlungsmethode 1 gearbeitet wurde (Abb. 10). Mit zunehmender Zeit nimmt hier die Menge des aufgepfropften Polystyrols immer mehr zu. Das während der ersten Zeit gebildete aufgepfropfte Polystyrol stört offenbar nicht die weitere Nachdiffusion des Monomeren.

Die Verteilung des aufgepfropften Polystyrols in den Polyisobutylene-Folien hängt von der Art der Bestrahlung

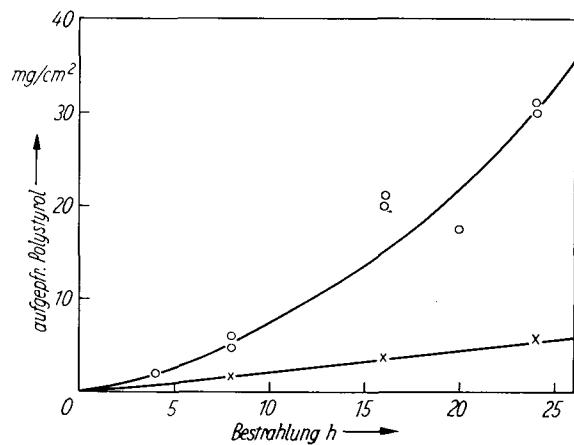


Abb. 10

Pfropfung von Polyisobutylene mit Styrol. Bestrahlungsmethode 1: Gleichzeitige Diffusion des Styrols und Bestrahlung. ○: 25 Vol % Styrol in der Methanol-Lösung; x: 16 Vol % Styrol. Alle Produkte oberflächen-gepfropft

ähnlich ab wie die Verteilung des aufgepfropften Polyacrylnitrils bei den Pfropfungen am Polymethacrylester. Dies zeigt die Zusammenstellung in Tabelle 1, in der zwischen den drei Bestrahlungsmethoden verglichen wird. Die gesamte Diffusions- und Bestrahlungszeit betrug bei diesen Versuchen je 24 h. Durchgehende Pfropfung trat ein, wenn die Diffusion des Monomeren und seine Polymerisation durch Strahlung voneinander getrennt werden (Methode 2). Oberflächen-Pfropfung ergibt sich bei gleichzeitiger Diffusion und Bestrahlung der Folie in Berührung mit der Lösung des Styrols (Methode 1). In Tabelle 1 fällt auf, daß bei der durchgehenden Pfropfung weniger Polystyrol aufgepfropft wurde als bei den Versuchen zur Oberflächenpfropfung, obgleich die Diffusionszeit für das Styrol

Bestrahlungs-Meth.	Diffusion u. Bestrahlung	aufgepf. Polystyrol mg/cm²	Struktur
1	gleichzeitig	35	Oberflächenpfropf.
3	Diffusion 1 h. Nachfolgende Bestrahlung 1 h, 24fache Wiederholg.	45	
3	Diffusion 3 h. Bestrahlung 3 h. 8fach	32	Oberflächenpfropf. Dicker werdende Polyisobutylene-Schicht, in der Polystyrol eingebaut wird
3	Diffusion 8 h. Bestrahlung 8 h. 3fach	17	↓
2	Diffusion 24 h. Nachfolg. Bestrahl. 24 h	6	durchgeh. Pfropf.

Tabelle 1

Pfropfung von Polyisobutylene-Folien mit Styrol nach 24 h Diffusionszeit des Monomeren und 24 h Bestrahlung. Konzentration des Styrols in der Methanol-Lösung: 25 Vol %. Intensität:  $3,6 \cdot 10^4$  r/h

bei allen Versuchen gleich war und die Bestrahlungszeit immer groß genug, um das gesamte eindiffundierte Styrol polymerisieren zu lassen. Aus diesem Befund ist zu schließen, daß das zunächst aufgepfropfte Polystyrol (bei den Bestrahlungsmethoden 1 und 3) den weiteren Pfropfvorgang katalysiert. Bei der Quellung oberflächen-gepfropfter Polyisobutylene-Folien durch Ligroin dringt das Lösungsmittel durch die unlösliche äußere Polystyrol-Schicht hindurch und ruft zunächst dieselben Quellungserscheinungen unter Dehnung der äußeren Schicht hervor, wie dies oben für die Quellung von Polymethacrylester-Folien schon beschrieben wurde. Doch kommt es bei den Polyisobutylene-Folien nicht zur Ausbildung eines Quellungsgleichgewichts, in dem der Turgordruck der gespannten äußeren Schicht dem Quelldruck im Innern die Waage hält. Denn die aufgepfropften Schichten erwiesen sich als durchlässig für die Polyisobutylene-Moleküle im Innern; die Quellung geht deshalb in ein allmähliches Herauslösen des ungepfropften Innern der Folie über. Schließlich war zu beobachten, daß

sich das Polystyrol oberflächen-gepropft Produkte weitgehend durch Methyl-äthyl-keton ablösen ließ.

Diese Befunde zeigen, daß der größte Teil des „aufgepropften“ Polystyrols nicht durch chemische Bindungen mit den Polyisobutylen-Molekülen der Folie verknüpft ist, sondern als Homo-Polymeres auf die Folie aufgetragen wurde. Dieser Vorgang wird leicht verständlich durch die schon erwähnte größere Affinität des monomeren Styrols zu seinem eigenen Polymeren als zum Polyisobutylen. Bei den Versuchen zur Oberflächen-Propfung wird zunächst eindiffundiertes Styrol auf das Polyisobutylen in der äußeren Zone der Folie aufgepropft. Die entstandene Polystyrol-Komponente des Propf-Polymeren erhöht den Nernstischen Koeffizienten für die Verteilung des monomeren Styrols zwischen seiner Methanol-Lösung und der eingetauchten Polyisobutylen-Folie. Das Styrol wandert mit zunehmender Reaktion immer schneller in die äußere Schicht der Folie ein und wird von hier immer langsamer in das noch nicht gepropfte Innere der Folie vordringen. Es polymerisiert in der äußeren Schicht, die schließlich fast nur noch aus Polystyrol besteht, unter Bedingungen, wie sie bei der strahlenchemischen Block-Polymerisation des reinen Styrols bei großen Umsätzen bestehen, d. h. mit sehr großer Geschwindigkeit<sup>15)</sup>. Abb. 11 gibt eine schematische Darstellung dieser Oberflächen-„Propfung“ am System Polyisobutylen-Styrol. Die Struktur eines solchen

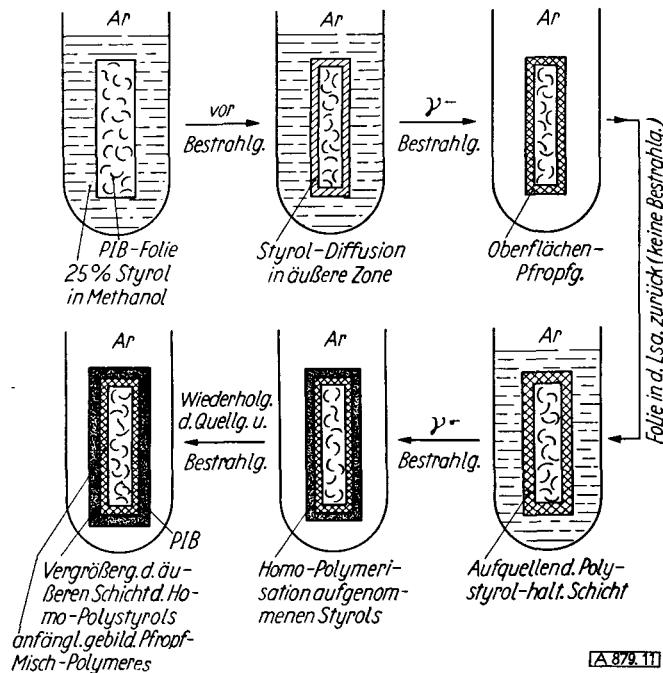


Abb. 11  
Schematische Darstellung der Oberflächen-„Propfung“ beim System Polyisobutylen/Styrol

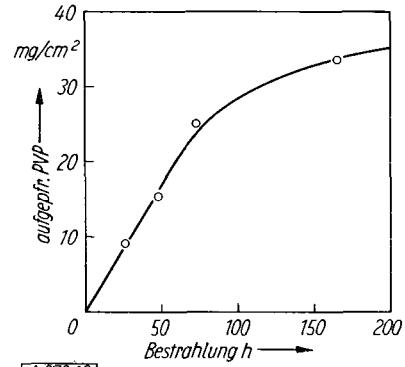
Produkts ist demnach ein innerer unveränderter Polyisobutylen-Anteil, der von zwei Schichten umgeben ist: Der Schicht des anfänglich gebildeten Propf-Mischpolymeren und der äußeren Schicht des homopolymeren Styrols.

### Das System Polymethacrylester/Vinylpyrrolidon

Oberflächen-Propfung von Polymethacrylester (Plexiglas)-Folien mit Vinylpyrrolidon lässt sich nach Bestrahlungsmethode 2 erreichen, wenn man das Monomere aus einer 40 Vol-proz. Lösung in Methanol vor der Bestrahlung in die Folie eindiffundieren lässt. Nach der Propfung wurde

<sup>15)</sup> D. S. Ballantine, P. Colombo, A. Glines u. B. Manowitz, Rep. Brookhaven National Laboratory 229 (T-35), 1953, Chem. Engng. Progr. 50, No. 11, 267 [1954].

unverbrauchtes Vinylpyrrolidon und gebildetes Homo-Polymerat durch Waschen mit Methanol aus der Folie entfernt. Das Vinylpyrrolidon diffundiert sehr langsam in die Folien. Auch die Polymerisation des eingewanderten Monomeren unter dem Einfluß der nachfolgenden Bestrahlung verläuft mit geringer Geschwindigkeit: Bei einer Intensität von  $2 \cdot 10^4$  r/h sind ca. 200 h erforderlich, um die gesamte Menge des eingesaugten Vinylpyrrolidons zu polymerisieren (Abb. 12). Für die Menge des aufgepropften

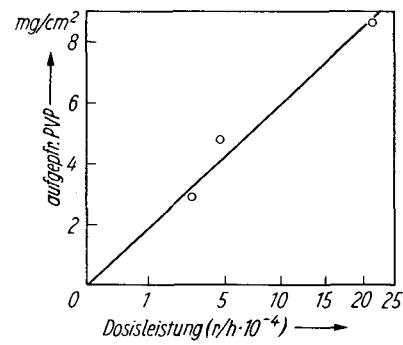


A 879.12

Abb. 12

Propfung von Polymethacrylester-Folien mit Vinylpyrrolidon. Diffusion vor der Bestrahlung: 69 h; Konzentration des Vinylpyrrolidons in der Methanol-Lösung: 40 Vol %. Intensität:  $2 \cdot 10^4$  r/h.

Polyvinylpyrrolidons ergibt sich wieder eine Quadratwurzel-Abhängigkeit von der Diffusionszeit vor der Bestrahlung (Abb. 4). Bei gleicher Bestrahlungszeit ist die Menge des aufgepropften Polymeren der Quadratwurzel der Dosisleistung proportional (Abb. 13); dies weist darauf hin, daß der Abbruch wachsender Ketten durch Reaktionen untereinander eintritt, wie dies von vielen normalen Polymerisationen bekannt ist.



A 879.13

Abb. 13

Menge des aufgepropften Vinylpyrrolidons in Abhängigkeit von der Dosisleistung bei gleicher Bestrahlungszeit, Diffusion vor der Bestrahlung: 24 h; Bestrahlungszeit: 24 h; Abszisse:  $\sqrt{\text{-Maßstab}}$ .

Die gepropften Folien sind – im Gegensatz zu den Oberflächen-Propfungen mit Acrylnitril – an ihrer Oberfläche nicht glatt; sie weisen vielmehr sehr kleine Risse und Unebenheiten auf. Dies ist auf die hohe Konzentration des Vinylpyrrolidons in der Nähe der Oberfläche der Folie während des Diffusionsvorgangs zurückzuführen, wodurch die Quellung der Folie an dieser Stelle bereits so groß wird, daß sich kleine Veränderungen ihrer mechanischen Struktur einstellen. Trotz dieser Unebenheiten umschließt die Schicht des Propf-Misch-Polymeren die Folien dicht. Man erkennt dies bei der Quellung der gepropften Folien in Benzol oder Toluol, in denen nur die Polymethacrylester-Komponente löslich ist. Die Propf-Schicht wirkt bei der Quellung wieder als elastische, halbdurchlässige Membran,

und es kommt zur Ausbildung eines Quellungsgleichgewichts wie bei den mit Polyacrylnitril gepropfteten Folien des Polymethacrylesters. In Wasser und Methanol quillt die äußere Schicht der mit Vinylpyrrolidon überpflanzten Folien wenig. Die Oberfläche solcher Plexiglas-Folien zeigt aber typische hydrophile Eigenschaften: Mit Tinte läßt

sich auf solchen Folien schreiben wie auf Papier und sie lassen sich leicht mit hydrophilen Farbstoffen anfärben.

*Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen mit Sachmitteln und für die Gewährung eines Stipendiums.*

Eingegangen am 16. April 1958 [A 879]

## Zuschriften

### Messung der von Flüssigkeiten gestreuten Röntgenstrahlung

Von Prof. Dr. H. KREBS

Dr. H. WEYAND und M. HAUCKE

Chemisches Institut der Universität Bonn

Wie wir zeigten<sup>1, 2)</sup>, eignet sich die von Johannsson<sup>3)</sup> angegebene Methode zur Herstellung konvergenter monochromatischer Röntgenstrahlen mittels eines gebogenen hohlgeschliffenen Quarzplättchens vorzüglich zur Untersuchung von Pulverpräparaten nach dem von Bragg-Brentano<sup>4)</sup> beschriebenen Verfahren. Um eine freie Flüssigkeitsoberfläche untersuchen zu können, änderten wir zunächst unsere Anordnung so, daß Röntgenrohr und Monochromator an einer Schiene befestigt waren, die um eine in der Oberfläche der Flüssigkeit liegende Achse drehbar angeordnet war. Gegenläufig bewegte sich das Zählrohr, welches auf einer zweiten um die gleiche Achse drehbaren Schiene befestigt war (Abb. 1). Umkehrung des Lichtweges — Vertauschung der Stellung

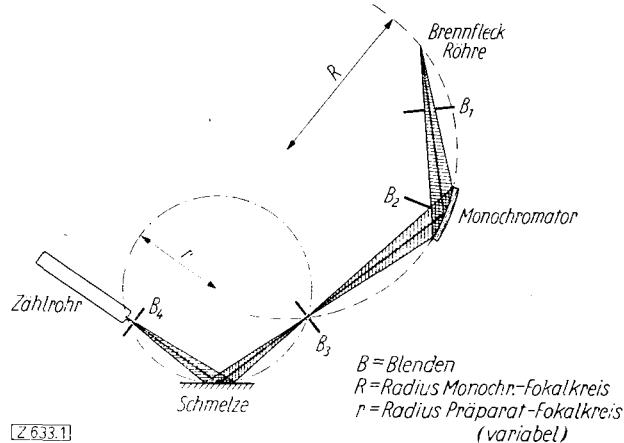


Abb. 1

von Zählrohr und Röntgenrohr — ergab später bessere Resultate (Abb. 2). Zählrohr und Monochromator lassen sich leichter in ihrer gegenseitigen Lage fixieren und Wanderungen der relativen Lage des Brennfleckes sind ohne Einfluß. Es ist meist vorteilhaft, die Blende B<sub>2</sub> sehr klein einzustellen. Auf die Einhaltung der Fokussierungsbedingungen nach Bragg-Brentano kann dann verzichtet werden.

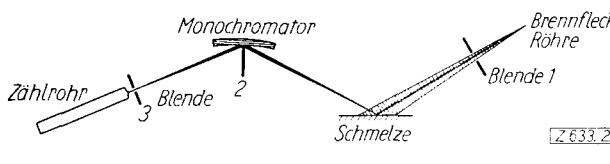


Abb. 2

Alle bisher beschriebenen Anordnungen zur Bestimmung der Streustrahlung amorpher und flüssiger Substanzen gestatten nur solche Stoffe in den Bereich der Untersuchungen zu ziehen, deren Fluoreszenz durch Filterung genügend eliminiert werden kann<sup>1)</sup>. Die zweite Anordnung zeichnet sich dadurch aus, daß Fluoreszenzstrahlung nicht ins Zählrohr gelangen kann, so daß nun ein weit größerer Kreis amorpher und flüssiger Substanzen der Untersuchung zugänglich wird. Durch scharfe Einstellung der Blende B<sub>2</sub> (Abb. 2) läßt sich sogar die Compton-Streuung eliminieren.

Auch Pulverpräparate kann man so mit Vorteil untersuchen. Selbst Eisenpulver gibt mit gefilterter Kupferstrahlung mühelos

ein Diagramm, dessen Untergrund in der Größenordnung des Nulleffektes des Zählrohres liegt.

Eingegangen am 20. Juni 1958 [Z 633]

<sup>1)</sup> H. Krebs u. F. Schultze-Gebhardt, Acta crystallogr. [Copenhagen] 8, 412 [1955]. — <sup>2)</sup> R. Brill u. H. Krebs, Naturwissenschaften 32, 756 [1944]. — <sup>3)</sup> T. Johannsson, Z. Physik 82, 507 [1933]. — <sup>4)</sup> W. H. Bragg, Proc. phys. Soc. 33, 222 [1921]; J. Brentano, ebenda 37, 184 [1925].

### Atomverteilung und Deutung der metallischen Bindungs Kräfte im geschmolzenen InSb

Von Prof. Dr. H. KREBS

Dr. H. WEYAND und M. HAUCKE

Chemisches Institut der Universität Bonn

Mit der oben beschriebenen Anordnung<sup>1)</sup> bestimmten wir die Verteilung der von geschmolzenem InSb bei 540 °C gestreuten Röntgenstrahlung und berechneten daraus die Atomverteilungskurve (Abb. 1). Diese läßt sich am besten ausdeuten durch die Annahme einer kochsalzförmigen Nahordnung der Atome mit einem kürzesten Atomabstand von 3,17 Å.

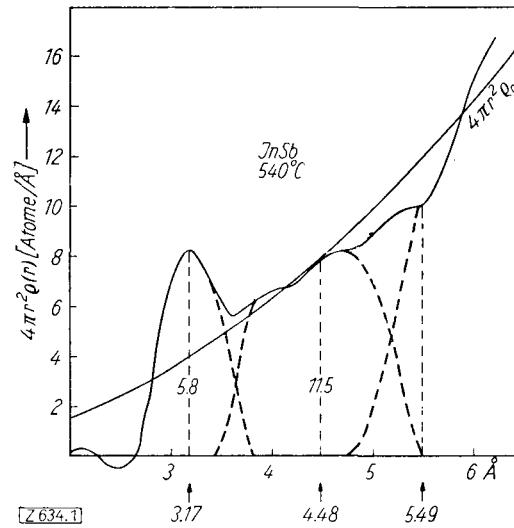


Abb. 1

Im festen Zustand kristallisiert InSb in einem Zinkblendegitter mit tetraederförmiger Umgebung der Atome. Die chemische Bindung zwischen den Atomen ist der im Diamanten sehr ähnlich. Als hochpolymere, räumlich vernetzte Substanz kann somit das InSb nicht ohne Strukturänderung schmelzen. Der Schmelzvorgang erzwingt ein Resonanzbindungs system vom σ-Typ zwischen Elektronen in p-Quantenzuständen wie im PbS<sup>2)</sup>. Die Nahordnung der Schmelze wird dadurch steinsalzhähnlich. Da im flüssigen Zustand pro Ligand zur Bindung weniger Valenzelektronen als in der kristallisierten Phase (ein Elektronenpaar) zur Verfügung stehen, wird der Atomabstand beim Schmelzen aufgeweitet von 2,80 Å im Kristall auf 3,15 Å in der Schmelze.

Auch die Beweglichkeit der Atome kann durch das Resonanzsystem zwischen Elektronen in p-Zuständen gedeutet werden; denn durch Hybridisierung der p-Funktionen mit s-Zuständen kann die Bindung sich den jeweiligen geometrischen Verhältnissen ohne großen Energieaufwand anpassen. Im Grenzfall befindet sich in einem sp-Hybrid ein Bindungselektron und auf der gegenüberliegenden Seite des Atoms im zweiten sp-Hybrid ein Elektronenpaar, welches keine Bindungs Kräfte mehr besitzt. Das eine Atom wird so besonders fest gebunden, das andere kann sich entfernen.