

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

**80. JAHRGANG
NR. 24 · SEITE 1009–1036
21. DEZEMBER 1968**

Kristallisation während der Polymerisation

VON B. WUNDERLICH (1)

Frau Professor E. Husemann zum 60. Geburtstag gewidmet

Polymerisation und Kristallisation können sowohl gleichzeitig als auch nacheinander ablaufen. Durch Kristallisation nach der Polymerisation erhält man gewöhnlich lamellenförmige Kristalle mit gefalteten Ketten; dagegen entstehen bei der Kristallisation während der Polymerisation häufig fibrilläre Kristalle mit gestreckten Ketten.

1. Einleitung

Eine Polymerisationsreaktion, die von kleinen Monomermolekülen zu linearem Hochpolymerem führt, kann als Stufenreaktion oder als Kettenreaktion vor sich gehen^[1]. Im ersten Fall werden die bifunktionellen Moleküle regellos aneinandergekoppelt; dies führt zu einem schrittweisen Anstieg des Molekulargewichts (siehe Abb. 1).

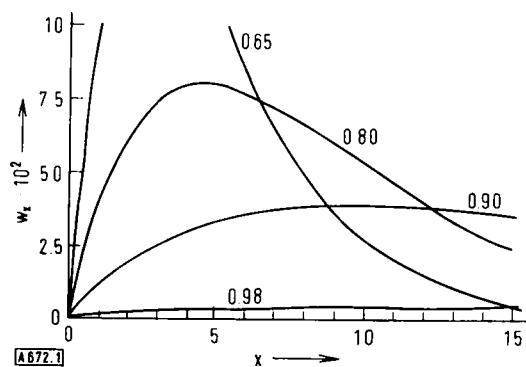
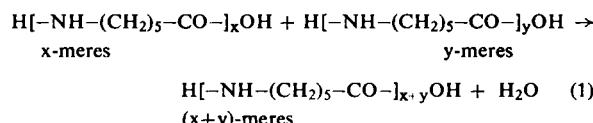


Abb. 1. Molekulargewichtsverteilung während einer Stufenpolymerisation. Der Gewichtsanteil von Molekülen, die aus x Monomeren bestehen, ist w_x . Der Fortschritt der Reaktion wird durch p gekennzeichnet, das zwischen 0 und 1 liegt (Zahlen an den Kurven). Mathematisch werden die Kurven beschrieben durch $w_x = x(1-p)^2 p^{x-1}$

Ein Beispiel einer Stufenpolymerisation ist die Reaktion geschmolzener ϵ -Aminocapronsäure. Die möglichen Reaktionen werden durch Gl. (1) beschrieben.



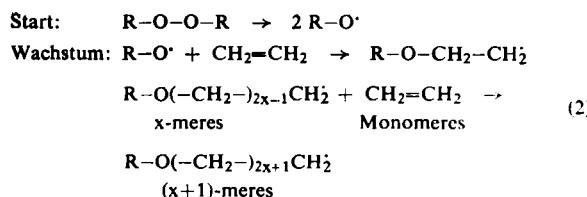
x und y können jeden Wert größer Null annehmen. Die Stufenreaktion ist also eine typische chemische Reaktion; bei jedem Stoß können die Reaktanden eine chemische Bindung eingehen. Zwei beliebige Wachstumsstufen eines Polymermoleküls sind gänzlich unkorreliert. In Gegenwart eines Katalysators wird jeder Schritt getrennt beschleunigt.

Vollständig anders verläuft eine Kettenpolymerisation, die in einem eindimensionalen kooperativen Prozeß zu linearem Hochpolymeren führt. Ein Polymermolekül kann sich erst nach der Startreaktion durch fortlaufende Addition jeweils eines Monomeren bilden. Das Reaktionsgemisch enthält also nur Polymermoleküle und wachsende oder fertige Polymermoleküle. Abbruch oder Übertragung einer wachsenden Kette bestimmen, in Verbindung mit dem Kettenstart, das Molekulargewicht. Die peroxid-initiierte Polymerisation von Äthylen (Gl. (2)) ist ein Beispiel einer Kettenreaktion mit freien Radikalen. Zwei aufeinanderfolgende Schritte, die zum Wachstum des Polymermoleküls beitragen, sind jeweils korreliert.

Die Kristallisation ist im Prinzip eine dreidimensionale kooperative Polymerisation, da man jedes Molekül

[*] Prof. Dr. B. Wunderlich
Rensselaer Polytechnic Institute
Troy, 12181 N.Y. (USA)

[1] R. W. Lenz: *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*. Interscience, New York 1967.



mit mehr als 1000 Atomen als Hochpolymeres bezeichneten und jedes Kristallkorn als ein einziges Molekül betrachten kann. Bei den meisten früher untersuchten Kristallen sind die Bindungen in allen drei Dimensionen des Raumes ungefähr gleich stark. Alle Ionenkristalle und Metalle fallen in diese Kategorie. Kristalle linearer Polymerer bilden eine Ausnahme, weil bei ihnen die Bindungen entlang des Rückgrats der Kette 10- bis 100-mal stärker als die sekundären Bindungen sind, die den Kristall zusammenhalten. Dieser Unterschied erlaubt es, die Bildung eines linearen Hochpolymeren in zwei Stufen zu zerlegen: die Polymerisation, welche die primären und die Kristallisation, welche die sekundären Bindungen aufbaut. Viele lineare Hochpolymeren haben eine „ceiling“-Temperatur^[2], die so weit über der Schmelztemperatur liegt, daß beim Schmelzen oder Auflösen keine primären Bindungen gelöst werden.

2. Klassifizierungen

Zunächst soll die Kristallisation vor Abschluß der Polymerisation betrachtet werden.

Bei der simultanen Polymerisation und Kristallisation^[10] bilden sich die kovalenten primären und die sekundären Bindungen zur gleichen Zeit. Ein solcher Prozeß kann wie eine gewöhnliche Kristallisation beschrieben werden. Eine Einheit, die aus einem Teil des Monomermonomoleküls oder dem gesamten Monomermonomolekül besteht, wird an der Oberfläche eines schon vorhandenen Kristalls fixiert. Die kovalenten Bindungen werden gleichzeitig mit der Bildung der sekundären Bindungen (Wasserstoffbrücken, Dipol-Dipol- oder van-der-Waals-Bindungen) neu geordnet. Zur Umwandlungswärme tragen Polymerisations- und Kristallisationswärme bei; analog ist die Entropie die Summe zweier solcher Beiträge.

Bei der sukzessiven Polymerisation und Kristallisation^[10] setzt die Kristallisation etwas später als die Polymerisation ein, jedoch noch bevor das Polymermonomolekül vollständig gebildet ist. In diesem Fall ist eine eingehende kinetische Beschreibung der Kristallbildung notwendig, um den Einfluß zu verstehen, den Polymerisationsschritt und Verfestigung aufeinander ausüben. In der Nähe der „ceiling“-Temperatur kann man simultane und sukzessive Polymerisation auf rein thermodynamischem Weg unterscheiden. Zum Beispiel hat kristallines Polyoxymethylen einen niedrigeren Formaldehyd-Dampfdruck als das weniger

[2] Die „ceiling“-Temperatur ist die Temperatur des Polymer-Monomer-Gleichgewichts, oberhalb derer nur das Monomere thermodynamisch stabil ist.

geordnete Polymere. Der Formaldehyd-Dampfdruck oder die Formaldehyd-Gleichgewichtskonzentration während der Polymerisation sollte daher den physikalischen Zustand der Kettenenden anzeigen. Je näher Polymerisations- und Kristallisationsort zusammenrücken, um so niedriger sollte der Dampfdruck oder die Konzentration des Formaldehyds sein^[3].

Eine simultane Polymerisation und Kristallisation diskutierten Staudinger et al.^[4] bereits 1927 für die Bildung von fibrillärem Polyoxymethylen aus gasförmigem Formaldehyd. Es wurde auch schon vermutet, daß in einem idealen Polyoxymethylen-Einkristall, der während der Polymerisation von Formaldehyd gezogen wird, die Moleküllänge identisch mit der Kristalldimension in Kettenrichtung sein sollte^[5].

Neben der Kristallisation während der Polymerisation muß der Fall berücksichtigt werden, daß das Polymermolekül im gelösten oder geschmolzenen Zustand fertig gebildet ist, bevor die Kristallisation beginnt. Die meisten Kristallisationen aus Polymerschmelzen und -lösungen sind solche Prozesse^[6, 7]. Fraglos sind hier Polymerisations- und Kristallisationsschritt getrennt zu behandeln. Schwierigkeiten können jedoch auftreten, wenn die Polymermoleküle in einer besonderen Nichtgleichgewichtskonformation entstehen und die Kristallisation vor Erreichen des Gleichgewichts beginnt. Interessante Beispiele sind die Bildung metastabiler, übersättigter Polyamidlösungen in Chloroform bei niedriger Temperatur^[8] und die Entstehung der Seidenfasern in den Seidendrüsen von *Bombyx mori*^[9]. Aus beiden metastabilen Lösungen

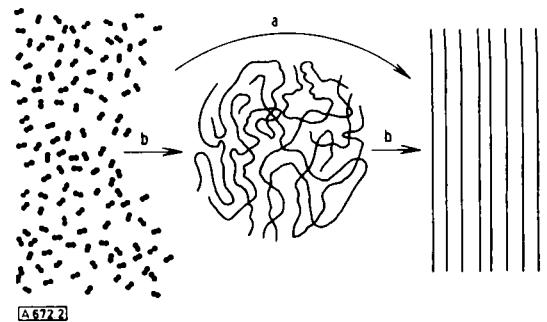


Abb. 2. Schematische Darstellung der Wege vom Monomeren zum kristallinen Polymeren. a) Simultane und sukzessive Polymerisation und Kristallisation, b) getrennte Polymerisation und Kristallisation.

kann spontan das Polymere ausfallen. In solchen Fällen sehr großer Unterkühlung ist eine andere Art Kristallisation als nahe am Schmelzpunkt oder an der Lösungstemperatur zu erwarten.

Die Möglichkeiten der Kristallisation flexibler linearer Hochpolymerer sind in Abbildung 2 zusammengestellt.

[3] V. Jaacks, persönliche Mitteilung.

[4] H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, G. Mie u. J. Hengstenberg, Z. physik. Chem. 126, 425 (1927).

[5] E. Sauer, Z. physik. Chem., Abt. B 18, 417 (1932).

[6] L. Mandelkern: Crystallization of Polymers. McGraw-Hill, New York 1964.

[7] P. H. Geil: Polymer Single Crystals. Interscience, New York 1963.

[8] P. W. Morgan: Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods. Interscience, New York 1965.

[9] F. Lucas, J. T. B. Shaw u. S. G. Smith, Advances Protein Chem. 13, 107 (1958).

3. Keimbildung und Kristallwachstum

Ein Kristall kann erst dann wachsen, wenn sich ein Keim von ausreichender Größe gebildet hat. Die freie Bildungsenergie $\Delta\Phi$ eines homogenen Keims mit quadratischem Querschnitt senkrecht zur Kettenrichtung kann wie folgt abgeschätzt werden:

$$\Delta\Phi = a^2 l \Delta f + 4a l \sigma_s + 2a^2 \sigma_e \quad (3)$$

Die freie Energie der Kristallisation wird mit Δf bezeichnet; sie ist unterhalb der Schmelz- oder Lösungstemperatur negativ. σ_s und σ_e sind die positiven freien Oberflächenenergien von Seiten und Enden (Basisflächen) des Kristalls. Die Länge der Molekülkette im Keim ist l , während a die Kantenlänge bei quadratischem Querschnitt ist. Abbildung 3 zeigt die Änderung von $\Delta\Phi$ als Funktion von a und l für einen vorgegebenen Parametersatz. Der Weg minimaler freier Energie zum Aufbau eines größeren Kristalls ist

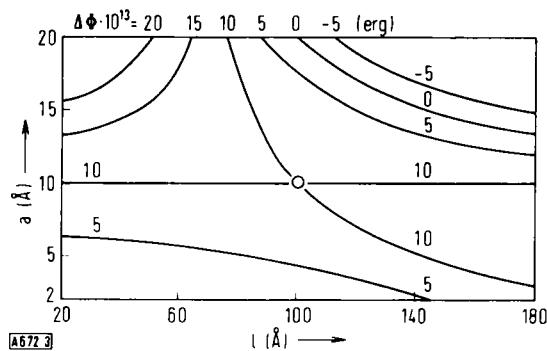


Abb. 3. Darstellung der freien Bildungsenergie $\Delta\Phi$ eines Polymerkristalleimes der Länge l in Kettenrichtung und der Kantenlänge a bei Annahme eines quadratischen Querschnitts. Als Parameter wurden $\sigma_e = 50 \text{ erg/cm}^2$, $\sigma_s = 5 \text{ erg/cm}^2$, $\Delta f = -2 \cdot 10^8 \text{ erg/cm}^3$ angenommen, was $25-30^\circ\text{C}$ unterkühltem Polyäthylen entspricht.

damit aufgezeigt. Am Sattelpunkt ist die Größe des kritischen Keims erreicht; weiteres Wachstum ist mit einer Abnahme der freien Energie verbunden und verläuft deshalb spontan.

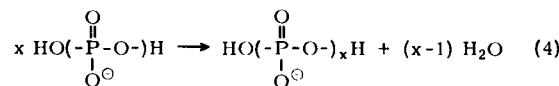
Aus den Beispielen der Kristallisation während der Polymerisation lassen sich fünf Keimbildungswege ableiten [10]: A Intermolekulare Keimbildung, danach simultane Polymerisation und Kristallisation nahe der „ceiling“-Temperatur; B intermolekulare Keimbildung, danach simultane Polymerisation und Kristallisation weit unterhalb der „ceiling“-Temperatur; C intermolekulare Keimbildung, danach sukzessive Polymerisation und Kristallisation; D intramolekulare Keimbildung, danach simultane Polymerisation und Kristallisation und schließlich E intramolekulare Keimbildung, danach sukzessive Polymerisation und Kristallisation.

Nur beim Fall A kann man erwarten, daß sich das Polymerisationsgleichgewicht einstellt; in allen anderen Fällen ist die Depolymerisation wahrscheinlich gering. Liegt die „ceiling“-Temperatur bei simultaner Polymerisation und Kristallisation unterhalb der

[10] B. Wunderlich, Fortschr. Hochpolymeren-Forsch. 5, 568 (1968).

Schmelz- oder Lösungstemperatur des Kristalls (oder ist sie identisch mit diesen) und wird die Reaktion in der Nähe der „ceiling“-Temperatur durchgeführt, so kann man eine vollständige Kopplung von Polymerisation und Kristallisation erwarten (Fall A). Die Keimbildung ist dann eine Vorbedingung für die Bildung hochmolekularer Polymerer. Die am besten untersuchten Beispiele solcher Reaktionen sind die Bildung von Metaphosphat durch Dehydratisierung des Orthophosphats^[11] und die Polymerisation von Formaldehyd in wäßriger oder alkoholischer Lösung^[12].

Die Bildung von Lithiummetaphosphat durch Dehydratisierung des Dihydrogenphosphats ist typisch für alle Alkalimetaphosphate und Metaphosphorsäuren^[13].



Obwohl Metaphosphat bei niedrigen Temperaturen stabil ist, bildet es sich bei stufenweisem Erhitzen wegen Keimbildungsschwierigkeiten nicht unterhalb von 210°C . Bei 210°C treten pro mol LiH_2PO_4 0,65 mol Wasser aus; im beinahe vollständig amorphen Reaktionsprodukt ließen sich dünnenschichtchromatographisch Oligomere bis zu $x = 9$ identifizieren^[13]. Die Oligomeren wurden durch eine Stufenreaktion gebildet. Man erwartet deshalb eine Molekulargewichtsverteilung wie in Abbildung 1. Die Reaktionsfolge wird unterbrochen, sobald Keime der kristallinen, linear-hochpolymeren Phase auftreten, denn dann läuft die Polymerisation durch Addition kleiner Moleküle an die Kristalloberfläche weiter: Die Stufenreaktion wird von einer Kettenreaktion abgelöst, deren Kinetik (kooperative Polymerisation) als einzige mit der Kristallisation verträglich ist.

Der Keimbildungstyp A und das Wachstum von Metaphosphatkristallen nach der Dehydratisierung sind somit als regellose Stufenreaktion zu erklären, bei der sich zunächst Oligomere von ausreichender Länge bilden, die als Keime für die kristalline Phase dienen können; anschließend finden Polymerisation und Kristallisation gleichzeitig statt. Aus dem Polymerisationsgrad bei der Temperatur der ersten Keimbildung und den Ergebnissen der Dünnschichtchromatographie kann man abschätzen, daß der kritische Keim ungefähr zehn PO_3 -Einheiten enthält^[10]. Die in Abbildung 1 gezeigte Molekulargewichtsverteilung gilt für die Zeit vor der Keimbildung. Die kristallinen Kaliummetaphosphate sollen Molekulargewichte bis zu mehreren Millionen haben, die durch Kristallgröße und Kristallqualität und nicht durch den Polymerisationsgrad bestimmt sind^[14, 15]. Ihr Molekulargewicht war ziemlich einheitlich, wobei die Einheitlichkeit mit der Reaktionszeit zunahm^[14].

Ähnlich verläuft die Bildung von Polyoxymethylen aus Formaldehyd in wäßriger oder alkoholischer Lösung, in der das Monomere weitgehend als Diol bzw. als Halbacetal vorliegt, d.h. die $\text{C}=\text{O}$ -Bindung bereits durch zwei Einfachbindungen ersetzt ist. Dadurch wird die wesentliche treibende Kraft zur Polymerisation des Formaldehyds ($\Delta G = -3,7 \text{ kcal/mol}$) auf einen Betrag von wenig mehr als den für die Kristallisation erforderlichen ($\Delta G = -0,4 \text{ kcal/mol}$) vermindert^[12]. Die Anfangsschritte sind wieder Stufenreaktionen, bis Oligomere mit etwa zehn Monomereinheiten erreicht sind. Danach bilden sich spontan feste Polyoxymethylenkeime;

[11] a) F. G. A. Stone u. W. A. G. Graham: Inorganic Polymers. Academic Press, New York 1962; b) R. G. R. Gimblett: Inorganic Polymer Chemistry. Butterworths, London 1963.

[12] N. Brown, J. macromolecular Sci., Part A 1, 209 (1967).

[13] E. Thilo u. H. Grunze, Z. anorg. allg. Chem. 281, 262 (1955).

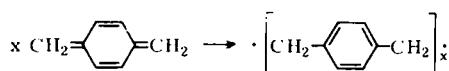
[14] H. Malmgreen u. O. Lamm, Z. anorg. allg. Chem. 252, 256 (1944).

[15] J. R. van Wazer u. C. F. Callis in [11a], dort Kap. 2.

das weitere Wachstum findet als Kettenreaktion durch simultane Polymerisation und Kristallisation statt^[12]. Das Polymer ist wie die polymeren Metaphosphate vollständig kristallin. Polyoxymethylen fällt spontan aus einer klaren Formaldehydlösung aus, wenn sie mit 4 bis 8 Gew.-% Formaldehyd übersättigt ist. Hohe Molekulargewichte wurden nur über eine Einflußnahme auf die Keimbildung erreicht^[12].

Metaphosphate und Polyoxymethylen können bei geeigneter Monomerkonzentration und Temperatur bis nahe zum Gleichgewicht kristallisiert werden. Da Polymerisation und Kristallisation unter diesen Bedingungen reversibel sind, entstehen perfekte Kristalle. Weiter unterhalb der „ceiling“-Temperatur (Fall B) ist es schwieriger, einigermaßen fehlerfreie Kristalle zu erhalten. Die Polymerisationsgeschwindigkeit muß zuerst der Keimbildung, dann der Kristallisationsgeschwindigkeit angepaßt werden. Da jede Polymerisation durch Änderung der Konzentration, der Temperatur oder sogar durch einen veränderlichen Temperaturgradienten verlangsamt werden kann^[16], sollte es dennoch möglich sein, gute Kristalle zu ziehen. Die Polymerisation von *p*-Xylylen (*p*-Chinodimethan) und Cellulose können als Beispiele für Fall B – intermolekulare Keimbildung vor simultaner Polymerisation und Kristallisation – angesehen werden.

Die Bildung von Poly-*p*-xylylen ist ein Beispiel für die Umwandlung eines gasförmigen Monomeren in ein kristallines Polymeres^[17].



Das Monomere kann in 100-proz. Ausbeute durch Gasphasenpyrolyse des Dimeren bei 550–600 °C gewonnen werden^[18]. Festes Polymeres wurde – obwohl es erst bei 420 °C schmilzt^[19] – nur an unter 30 °C gekühlten Oberflächen beobachtet^[18]. Besondere Schwierigkeiten bei der Keimbildung bestehen wegen der Instabilität der Diradikale des Dimeren und Trimeren mit ihren relativ schwachen zentralen Bindungen^[17].

Nach Gl. (3) muß die freie Bildungsenergie $\Delta\Phi$ besonders groß sein für kleine Werte von l (kurze Ketten), wegen des hohen Wertes für σ_e , der durch die ungepaarten Elektronen an den Enden der Kette bewirkt wird. Wenn einmal Keime gebildet sind, laufen Polymerisation und Kristallisation schnell ab. Die Kristallinität beträgt jedoch nur etwa 80%, wahrscheinlich infolge der starken Unterkühlung. Noch stärkere Unterkühlung führt zu noch geringerer Kristallinität^[19]. Das interessantere Experiment, nämlich die Temperatur nach der Keimbildung auf ungefähr 400 °C zu erhöhen, um die Kristallisation zu verzögern, steht noch aus.

Die Biosynthese von Cellulose durch *Acetobacter xylinum* ist das andere mutmaßliche Beispiel für den Fall B^[10]. Hier wurde auf simultane Polymerisation und Kristallisation geschlossen^[20], als keine Oligomeren in der Nachbarschaft aktiv polymerisierender Cellulose-Fasern nachgewiesen werden konnten^[21]. Nach einer Induktionsperiode wurden intermolekulare Keime beobachtet^[22]. – Bei der Cellulose

[16] B. Wunderlich u. F. Liberti, Bull. Amer. phys. Soc. 11, 248 (1966).

[17] L. A. Errede u. M. Szwarc, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 12, 301 (1958).

[18] W. F. Gorham, J. Polymer Sci., Part A-1 4, 3027 (1966).

[19] W. D. Niegisch, J. appl. Physics 37, 4041 (1966).

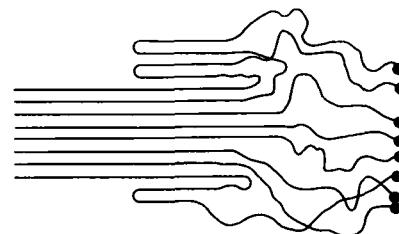
[20] J. R. Colvin in M. H. Zimmermann: The Formation of Wood in Forest Trees. Academic Press, New York 1964, S. 189.

[21] J. R. Colvin u. M. Beer, Canad. J. Microbiol. 6, 631 (1960).

[22] B. Millman u. J. R. Colvin, Canad. J. Microbiol. 7, 383 (1961).

findet nach der Keimbildung sehr wenig oder gar kein Wachstum senkrecht zur Achse der Molekülkette statt. Der Durchmesser der Fasern beträgt 100–250 Å^[23]. Auch dieses Polymer ist nicht vollständig kristallin, was auf die erhebliche Unterkühlung zurückzuführen sein mag.

Keimbildung und Kristallwachstum vom Typ C unterscheiden sich von denen der Typen A und B dadurch, daß Polymerisation und Kristallisation aufeinanderfolgen. Die am Anfang polymerisierten Oligomeren kristallisieren nicht vollständig, sondern hinterlassen aktive Kettenenden in der amorphen Phase. Eine solche intermolekulare Kristallisation wirft zahlreiche Probleme auf: 1. Der amorphe Teil der Moleküle ist lockerer gepackt als der kristalline, der nur in Faserform vorliegen kann. 2. Wenn die Ketten, die zum gleichen Kristall beitragen, verschieden schnell polymerisieren, sollten sich Defekte und Falten bilden^[24] (siehe Abb. 4).



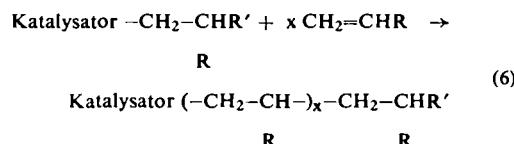
[A672-4]

Abb. 4. Schematische Darstellung des Habitus, der durch erhöhte Raumanspruch im amorphen Teil der Moleküle und die Einführung von Defekten und Falten durch verschiedene schnell polymerisierende Moleküle bewirkt wird (siehe auch [24]).

3. Die Verteilung der aktiven Kettenenden in der Lösung, in der Schmelze oder auf einer festen Oberfläche sollte die Kristallisation beeinflussen. 4. Löslichkeits- oder Kristallisationstemperatur der Kettenenden, Polymerisationsgeschwindigkeit, Dichte der Kettenenden und Molekulargewicht sollten Variable des Prozesses sein.

Unter den vielen Beispielen für Keimbildung und Kristallwachstum vom Typ C^[10] sind die Vinyl-Polymerisation mit Ziegler-Natta-Katalysatoren sowie ionische Kettenreaktionen besonders interessant.

Ein Ziegler-Natta-Katalysator besteht gewöhnlich aus dem Reaktionsprodukt einer organometallischen Komponente (wie Triäthylaluminium) und einer Übergangsmetallverbindung (wie Titanetetrachlorid), das in einem trockenen, sauerstofffreien, inerten Kohlenwasserstoff (wie Heptan) mit dem zu polymerisierenden Monomeren vermischt wird. Solche Katalysatoren können stereoreguläre (kristallisierbare) Polymere liefern. Damit sind die Voraussetzungen für die Kristallisation während der Polymerisation gegeben.



Ein Katalysator mit sperrigen Gruppen bei der homogenen Katalyse und eine Verarmung an Reaktionszentren bei der heterogenen Katalyse verhindern die simultane Polymerisation und Kristallisation. Bei hohen Konzentrationen an ak-

[23] D. T. Dennis u. R. D. Preston, Nature (London) 191, 667 (1961).

[24] A. Keller u. F. M. Willmorth, noch unveröffentlicht.

tiven Reaktionszentren wurden fibrilläre Kristalle beobachtet. Die besten Kristalle entstanden bei der Polymerisation von Äthylen bei Zimmertemperatur mit einem auf Glas aufgetragenen $\text{VCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -Katalysator in Heptan^[25]. Mittelmäßige Kristalle erhielt man mit $\text{TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ als Katalysator in Heptan und Toluol zwischen 0 und 40 °C^[26]. Die schlechtesten Fibrillen wuchsen bei der höchsten Reaktions temperatur und im besten Lösungsmittel (85–110 °C, $\text{TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -Katalysator in Toluol und Xylo)^[27].

Beispiele für homogene ionische Polymerisation und Kristallisation des Typs C sind die Polymerisation von Formaldehyd^[12] und vielleicht auch von Trioxan zu Polyoxymethylen^[28, 29], die Polymerisation von Lactam zu Polyamid^[30] und die Bildung von Polymethylen aus Diazomethan^[31]. In allen diesen Fällen verhindert ein kompliziertes Zwischenprodukt die Polymerisation auf einer Kristalloberfläche. Man weiß sehr wenig über die Morphologie dieser Kristalle und nichts über die Keimgröße.

Die Kristallinität des Polyamids ändert sich mit wechselnden Reaktionsbedingungen. Bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten erhält man ein amorphes „jungfräuliches Polymeres“ ohne thermische Vorgeschichte^[32]; im Gegensatz dazu wurde durch sorgfältige und langsame Zonenpolymerisation ein hochkristallines Polyamid hergestellt^[33]. Eine bemerkenswerte Abnahme der Kristallinität wurde bei Polymethylen gefunden, wenn die Reaktionstemperatur von Diazomethan auf –50 °C erniedrigt wurde^[34]. Das amorphe Polyamid entstand so schnell, daß die Keimbildung unterblieb, während die geringe Kristallinität des Polymethylen wahrscheinlich darauf beruht, daß die Polymerisations- die Kristallisationsgeschwindigkeit überstieg.

Keimbildung und Kristallwachstum in den Fällen A bis C haben die intermolekulare Keimbildung gemeinsam. Es müssen Oligomere mit genügend kurzen Ketten kristallisieren, bevor sich Hochpolymere bilden können. Wenn das Oligomere durch eine Kettenreaktion entsteht, kann es möglicherweise in derart niedriger Konzentration vorliegen, daß die intermolekulare Keimbildung ausbleibt. Das Oligomere wächst zu einem hochmolekularen Polymeren, das bei hinreichender Größe zu intramolekularer Keimbildung führt. Dieser Vorgang ist nach Abbildung 3 nur dann wahrscheinlich, wenn die Ketten gefaltet sind, denn die Dimensionen a und l müssen größer als einige Atomdurchmesser sein. Da die Kettenfaltung σ_e erhöhen sollte, erwartet man einen verlängerten Keim, wie er etwa den Daten der Abbildung 3 zugrundegelegt wurde. Nach der Keimbildung kann das Kristallwachstum durch simultane (Fall D) oder durch sukzessive Polymerisation und Kristallisation (Fall E) erfolgen. Das Reaktionszentrum liegt an der Ober-

fläche des Kristalls, und da die Keimbildungsschwierigkeiten überwunden sind, sollte weiteres Kristallwachstum a und l vergrößern, etwa dem Tal in Abbildung 3 entsprechend. Später können Oligomere an den wachsenden Kristall addiert werden, so daß das Molekulargewicht kleiner als das Kristallgewicht sein kann.

Keimbildung und Kristallwachstum vom Typ D oder E sollten von besonderer Bedeutung für die radikalische Polymerisation kristallisierbarer Monomerer sein, denn Radikale von Oligomeren sollten eher abbrechen als Kristallkeime bilden. Bei solchen Polymerisationen sind Konzentrationen von 10^{-8} bis 10^{-9} M an freien Radikalen üblich; dies ist viel zu wenig, um genügend Oligomere für die intermolekulare Keimbildung zu liefern.

Das wahrscheinlichste Beispiel für intramolekulare Keimbildung ist die radikalische Polymerisation von Tetrafluoräthylen^[10]. Polytetrafluoräthylen fällt als körniges Pulver oder als Dispersion an. Das Molekulargewicht kann 10^8 erreichen; die Kristallinität wird auf 97% geschätzt^[35]. Von einzelnen Dispersionsteilchen (Durchmesser ≈ 200 nm, etwa 200 Monomereinheiten) konnten diskrete Elektronenbeugungsbilder hergestellt werden^[7].

Zusammenfassend sei festgestellt, daß die Keimbildung und die Kristallisation auf die Polymerisationsgeschwindigkeit abgestimmt sein müssen, damit ein perfekter Kristall entstehen kann. Die Keimgröße in Kettenrichtung wurde für die verschiedensten Polymeren auf etwa 20 Å geschätzt. Fünf Typen der Keimbildung und Kristallisation scheinen die gegenwärtig bekannten Fälle der Kristallisation während der Polymerisation zu beschreiben.

Die Bedeutung der Keimbildung wird durch die Polymerisation von ϵ -Aminocapronsäure aus der Gasphase erläutert^[36]. Man beobachtete, daß sich ϵ -Aminocapronsäure-Kristalle in einem geschlossenen Behälter an ihrer Oberfläche mit Polymerem bedeckten. Der Dampfdruck über dem Monomeren betrug 0,2 Torr. Aus der Gasphase kann ϵ -Aminocapronsäure nach der Keimbildung im kristallinen Zustand polymerisieren. Die Keimbildung wird auf der Oberfläche des Monomerkristalls stark gefördert, so daß trotz einer größeren Oberfläche des Glasbehälters der größte Teil des während der Polymerisation kristallisierenden Polymeren an der Oberfläche des Monomerkristalls beobachtet wird. Eine direkte Polymerisation von kristallinem Monomeren scheint nicht möglich zu sein, wahrscheinlich deswegen, weil das Monomere in Form von Zwitterionen existiert. Beim gasförmigen Monomeren liegt eine sukzessive Kristallisation und Polymerisation vor^[10].

Probleme der Kristallisation während der Polymerisation sind neben der Bildung perfekter Kristalle (s. o.) die Ausrichtung der Polymerketten.

Polymerne wie Cellulose, Polycaprolactam und Poly- β -hydroxybutyrat^[37] können nur in antiparalleler Anordnung auf einem idealen Kristall angebaut werden.

[25] H. Chanzy, A. Day u. R. H. Marchessault, *Polymer* (London) 8, 567 (1967).

[26] P. Ingram u. A. Schindler, *Makromolekulare Chem.* 111, 267 (1968).

[27] A. Wikjord u. R. St. J. Manley, noch unveröffentlicht.

[28] W. Kern u. V. Jaaks, *J. Polymer Sci.* 48, 399 (1960).

[29] L. Leese u. M. W. Baumber, *Polymer* (London) 6, 269 (1965).

[30] O. Wichterle, J. Sebenda u. J. Kralicek, *Fortschr. Hochpolymer-Forsch.* 2, 578 (1961).

[31] S. W. Kantor u. R. C. Osthoff, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 931 (1953).

[32] J. Tomka, J. Sebenda u. O. Wichterle, *J. Polymer Sci., Part C* 16, 53 (1957).

[33] F. Liberti u. B. Wunderlich, *J. Polymer Sci., Part A-2* 6, 833 (1968).

[34] J. H. Magill, S. S. Pollack u. D. P. Wyman, *J. Polymer Sci., Part A* 3, 3781 (1965).

[35] C. A. Sperati u. H. W. Starkweather jr., *Fortschr. Hochpolymer-Forsch.* 2, 465 (1961).

[36] E. M. Macchi, Dissertation, Brooklyn Polytechnic Institute, 1967; *J. Polymer Sci.*, im Druck.

[37] R. Alper, D. G. Lundgren, R. H. Marchessault u. W. A. Cote, *Biopolymers I*, 545 (1963).

Wenn solche Polymerketten an einem aktiven Zentrum aber derart gebildet werden, daß sie nur in einer Richtung wachsen, kann die stabilste Anordnung nicht erreicht werden. Experimente mit Caprolactam scheinen diese Vorstellung zu stützen. Das Röntgenbeugungsdiagramm zeigt, daß während der Polymerisation gewachsene Kristalle weniger perfekt als aus Lösungen gewachsene Kristalle mit antiparallel gefalteten Ketten sind [33].

Ein spezieller Typ ist die Polymerisation kristalliner Monomerer [38]. Die zahlreichen bisher untersuchten Beispiele können in die Kategorien Polykondensationen, radikalische Reaktionen und Ringöffnungspolymerisationen eingeteilt werden. Polykondensationen von Aminosäuren und Oligoamiden [39] haben nur zu sukzessiver Polymerisation und Kristallisation unter Verlust der ursprünglichen Orientierung geführt. Einige Reaktionen waren topochemisch, da der Reaktionsweg nur von kristallinen Monomeren eingeschlagen werden konnte, aber keiner der untersuchten Fälle zeigte Topotaktizität, eine Festkörperreaktion des kristallinen Monomeren zum kristallinen Polymeren.

Die radikalische Polymerisation kristalliner Monomerer ist noch schwieriger. Neben den Bedingungen für eine topotaktische Polymerisation (geeignete Geometrie für die Annäherung der Monomeren und kontinuierlicher Weg zur Kristallstruktur des Polymeren) muß eine weitere Bedingung beachtet werden: die Radikale müssen vor Rekombination geschützt werden. Nur bei Clathraten sind alle diese Bedingungen erfüllt. Bei 2,3-Dimethylbutadien und 2,3-Dichlorbutadien in Thioharnstoff [40] sowie bei Butadien und Vinylchlorid in Harnstoff [41] wurden simultane Polymerisation und Kristallisation gefunden (siehe Abb. 5). Die Geometrie eignet sich gerade für die parallele Annäherung der ebenen

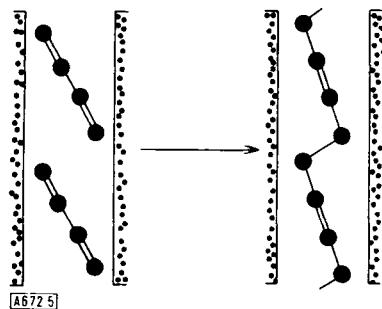


Abb. 5. Schematische Darstellung der simultanen Polymerisation und Kristallisation von Butadien-Harnstoff-Clathraten. Es handelt sich um eine radikalische Reaktion, die durch ionisierende Strahlung gestartet wird.

sp²-Hybride der Doppelbindung und des ebenen freien Radikals, so daß nur eine minimale Einregulierung der Position des Monomeren nötig ist, damit sich innerhalb des Harnstoff- oder Thioharnstoffkanals Polymeres bildet.

Die letzte Gruppe fester Monomerer, die polymerisiert wurden, sind cyclische Monomere wie Trioxan, Trithian, Tetroxocan, 3,3-Bis(chlormethyl)oxetan und β-Propiolacton [10]. In dieser Gruppe scheinen topotaktische Polymerisationen möglich zu sein (simultane Polymerisation und Kristallisation). Günstig sind eine geringe Reaktionswärme und eine geringe Volumenänderung, weil die Anzahl der kovalenten Bindungen konstant bleibt.

- [38] H. Morawetz, Pure appl. Chem. 12, 201 (1966).
- [39] H. Morawetz, J. Polymer Sci., Part C 12, 79 (1966).
- [40] J. F. Brown u. D. M. White, J. Amer. chem. Soc. 82, 5671 (1960).
- [41] D. M. White, J. Amer. chem. Soc. 82, 5678 (1960).

4. Gestalt der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Kristalle

Die Diskussion von Keimbildung und Kristallwachstum hat gezeigt, daß die Kristallisation während und nach der Polymerisation sehr unterschiedlich sein kann und als Folge davon unterschiedliche Formen der Kristalle zu erwarten sind. Das Kristallwachstum aus der bereits polymerisierten Schmelze oder aus Lösung wurde ausführlich untersucht [6, 7]. Bei allen sorgfältig kristallisierten Homopolymeren erhielt man lamellenförmige Kristalle (vgl. Abb. 6), bei denen die kleinste Dimension der Lamellen in Kettenrichtung liegt. Die gewöhnlich viel längeren Ketten sind gefaltet.

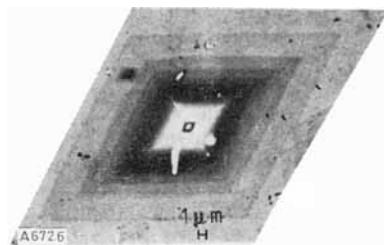


Abb. 6. Lamellenförmiger Polyäthylen-Kristall mit gefalteten Ketten. Die Kettenrichtung steht senkrecht auf der Ebene der mikroskopischen Aufnahme. Man sieht eine Wachstumsperiode von vielen Lamellen.

Typische Lamellendicken (Kettenfaltlänge) von Kristallen aus Lösung sind 50 bis 200 Å, für solche aus der Schmelze 100–500 Å. Ein lamellenförmiger Kristall von nur 100 Å Dicke hat eine spezifische Oberfläche von ungefähr $10^6 \text{ cm}^2/\text{g}$, die wegen ihrer Größe die Kristalllamellen metastabil macht. Sie schmelzen gewöhnlich 5 bis 30 °C unterhalb des Schmelzpunkts von Kristallen aus langgestreckten Ketten [33, 42, 43]. Wenn die metastabile Lamelle ohne Reorganisation schmilzt [44], kann die Schmelzpunktserniedrigung ΔT durch die Thomson-Gleichung [45] beschrieben werden, die auf das Schmelzen von Lamellen zuerst von Tammann [46] angewendet wurde.

$$\Delta T = 2 \sigma_f T_m^0 / \Delta H_u \cdot \rho \cdot l \quad (7)$$

σ_f ist die freie Oberflächenenergie, in diesem Fall die der Faltenoberfläche, T_m^0 ist der Schmelzpunkt einer sehr dicken Lamelle, ΔH_u ist die Schmelzenthalpie pro cm^3 des Polymeren, ρ ist die Dichte des Kristalls und l die Lamellendicke (Faltlänge). Messungen von ΔT ergaben Werte von 40 bis 90 erg/cm^2 für einige typische Polymere [33, 43, 47].

Der Grund für die metastabile Beschaffenheit der Lamellen ist eine intramolekulare sekundäre Keimbildung für das Kristallisieren jeder neuen Kette. Abbildung 3 zeigt, daß nach dem Sattelpunkt die Kurve der

- [42] E. Hellmuth u. B. Wunderlich, J. appl. Physics 36, 3039 (1965).
- [43] M. Jaffe u. B. Wunderlich, Kolloid Z., Z. Polymere 216 bis 217, 203 (1967).
- [44] B. Wunderlich, Polymer (London) 5, 611 (1964).
- [45] W. Thomson, Philos. Mag. (4) 42, 448 (1871).
- [46] G. Tammann, Z. anorg. allg. Chem. 110, 116 (1920).
- [47] C. M. Cormier u. B. Wunderlich, J. Polymer Sci., Part A 4, 666 (1966).

niedrigsten freien Energie eine Erhöhung sowohl von α als auch von I fordert. Wenn jedoch jedes neue Molekül eine erneute Keimbildung auf der Wachstumsfläche des Kristalls benötigt, werden neue Falten mit einem kleinen I -Wert während des Kristallwachstums gebildet. Ein Wachstum in I -Richtung ist nur durch einen zweiten Schritt möglich, der im festen Zustand vor sich geht, nämlich eine Reorganisation der gefalteten Kettenteile zu größeren Faltlängen in einem Verdickungsprozeß. Dieser Vorgang ist oft aus kinetischen Gründen gehindert.

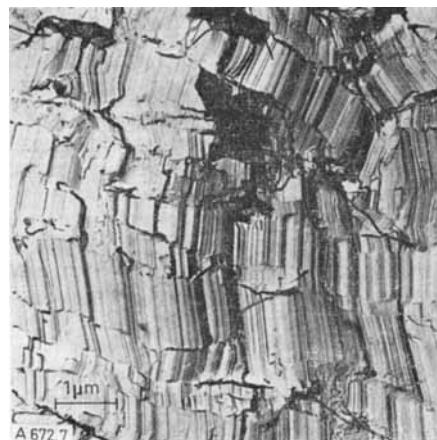


Abb. 7. Polyäthylenkristall aus gestreckten Ketten, elektronenmikroskopische Aufnahme einer Bruchfläche. Die Molekülketten liegen in der Bildebene, parallel zu den sichtbaren Streifen.

Beweise für diesen Ablauf des Kristallwachstums liefern u.a. direkte Experimente mit Polyäthylenkristallen aus gestreckten Ketten. Lamellen bis $10 \mu\text{m}$ in Kettenrichtung und $100 \mu\text{m}$ senkrecht dazu wurden durch Kristallisation aus der Schmelze bei erhöhtem hydrostatischem Druck hergestellt^[48,49]. Unter diesen Bedingungen wird die Verdickung des Kristalls begünstigt. Abbildung 7 zeigt solche Lamellen aus gestreckten Ketten, senkrecht zur Kettenrichtung be-

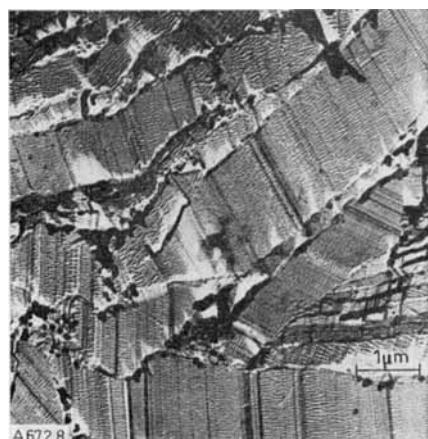


Abb. 8. Lamellen aus gefalteten Ketten, die auf der Oberfläche von Kristallen aus gestreckten Ketten wuchsen, elektronenmikroskopische Aufnahme eines Oberflächenabdrucks. Sämtliche Ketten liegen in der Bildebene senkrecht zu den oberen und unteren Lamellenoberflächen.

[48] B. Wunderlich u. T. Arakawa, J. Polymer Sci., Part A 2, 3697 (1967).

[49] T. Arakawa u. B. Wunderlich, J. Polymer Sci., Part C 16, 653 (1967).

trachtet. Bei Versuchen, diese hochschmelzenden Kristalle als Keime für die Bildung von Kristallen mit gestreckten Ketten zu verwenden, erhielt man nur Lamellen mit gefalteten Ketten (Abb. 8)^[50,51].

Wenn Lamellen aus gefalteten Ketten einmal gebildet sind, können sie durch Tempern bei der Kristallisationstemperatur oder darüber bis zu einem gewissen Grad gestreckt werden^[51]. Bei der Kristallisation von Polyäthylen über eine sehr lange Zeit hinweg wurden Kristalle bis zu 2000 Å Faltlänge erhalten^[52].

Alle diese Schwierigkeiten treten bei der Kristallisation während der Polymerisation nicht auf, da der regellose Zustand des Polymeren vor der Kristallisation vermieden wird. Die Größe des Keims für die simultane Polymerisation und Kristallisation von Polyoxymethylen, Metaphosphaten und möglicherweise auch Poly-*p*-xylylen scheint anzudeuten, daß der intermolekulare kritische Keim eine geringere freie Oberflächenenergie als der Keim eines Polymeren mit gefalteten Ketten hat. Nachdem die kritische Größe erreicht ist, geht das weitere Wachstum in Kettenrichtung durch Addition weiterer Monomereinheiten ohne Schwierigkeiten vonstatten. Ein Problem dürfte der umgekehrte Fall sein, nämlich Wachstum weiterer Schichten parallel zur Kettenrichtung, was neue sekundäre Keimbildung erfordert. Das zwangsläufige Ergebnis muß in einem solchen Fall ein faserförmiger Habitus sein, wie er bei den Kurrolschen Salzen^[11], Cellulose (mit *Acetobacter xylinum* erhalten)^[53], einigen unterschiedlich polymerisierten Polyoxymethylenen^[54] und Polymethacrylanen^[55] sowie den Polyolefinen mit Ziegler-Katalysatoren^[56] gefunden wurde.

In Abbildung 9 wird die Dichte von Kristallen mit gestreckten Ketten (aus der Schmelze bei unterschied-

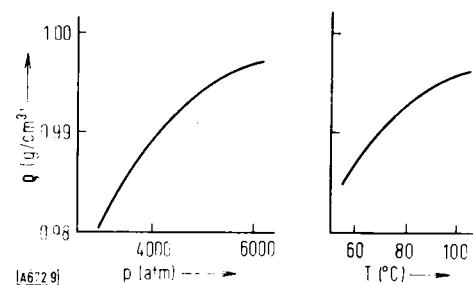


Abb. 9. a) Die Dichte von Polyäthylenkristallen aus gestreckten Ketten nähert sich der Röntgendifferenz erst bei über 3000 atm Druck bei der Kristallisation. b) Die Dichte von Polyäthylenkristallen aus gefalteten Ketten nähert sich ebenfalls der Röntgendifferenz, wenn die Kristallisationstemperatur nahe der Lösungstemperatur liegt. (Die ideale Röntgendifferenz von Polyäthylen beträgt bei 23°C $1,000 \text{ g/cm}^3$.)

[50] B. Wunderlich u. C. M. Cormier, J. physic. Chem. 70, 1844 (1966).

[51] B. Wunderlich, L. Melillo, C. M. Cormier, T. Davidson u. G. Snyder, J. macromolecular Sci., Part B 1, 485 (1967).

[52] L. Mandelkern, J. M. Price, M. Gopalan u. J. G. Fatou, J. Polymer Sci., Part A 4, 385 (1966).

[53] A. Frey-Wyssling, K. Muhlethaler u. R. W. G. Wykoff, Experientia 4, 475 (1948).

[54] O. Vogl: Polyaldehydes. Edw. Arnold Publ., London, und M. Dekker, Inc., New York 1967.

[55] J. B. Lando u. V. Stannett, J. Polymer Sci., Part A 3, 2369 (1965).

[56] P. Blais u. R. St. J. Manley, Science 153, 539 (1966); J. Polymer Sci., noch unveröffentlicht.

lichem Druck kristallisiert) mit der Dichte von Kristallen mit gefalteten Ketten (aus der Lösung bei unterschiedlichen Temperaturen kristallisiert) verglichen. Beide Formen können einen hohen Ordnungsgrad aufweisen^[48, 57]. Sie unterscheiden sich jedoch im Schmelzverhalten, wie durch Gl. (7) vorausgesagt wird. Kristalle, die während der Polymerisation entstehen und von ähnlicher oder größerer Güte wie die erst nach der Polymerisation gebildeten Kristalle sind, schmelzen bei höheren Temperaturen. Dies wurde an Polytetrafluoräthylen^[58], Polyäthylen^[59], Polycaprolactam^[33], Polytrithian^[55] und den Clathratpolymeren nachgewiesen^[40, 41]. Noch charakteristischer scheint jedoch die Tatsache zu sein, daß Kristalle aus gestreckten Ketten so langsam schmelzen, daß mit Standard-Aufheizgeschwindigkeiten der Thermoanalyse temporäre Überhitzung über den Schmelzpunkt möglich ist^[42].

Die meisten Vergleiche der Kristallisationswege betrafen die Grenzfälle: Kristalle mit gefalteten und mit gestreckten Ketten. Die Diskussion der Kristallisation während der Polymerisation vom Ziegler-Typ hat gezeigt, daß bei sukzessiver Polymerisation und Kristallisation eine beträchtliche Entfernung zwischen Poly-

merisations- und Kristallisationsort liegen kann. In solchen Fällen wird die Kettenfaltung wohl wegen des Einbaus unregelmäßiger Kettenteile und wegen ungleicher Polymerisationsgeschwindigkeiten herbeigeführt, wie in Abbildung 4 gezeigt wurde.

Insgesamt kann man schließen, daß alle Kettenkonformationen in festen Polymeren schematisch durch die Fläche des Dreiecks in Abbildung 10 dargestellt werden können.

Bei kristallisationsfähigen Polymeren kann die Kettenkonformation in der Nähe von A durch Abschrecken von Polymer-Schmelzen oder -lösungen erzeugt werden, ebenso durch sehr schnelle Polymerisation in den glasförmigen Zustand. Kristalle mit gestreckten Ketten kann man durch Kristallisation während der Polymerisation erhalten oder gelegentlich durch spezielles Temperiern nach der Kristallisation aus der Schmelze. Kristalle mit gefalteten Ketten können durch getrennte Polymerisation und Kristallisation erzeugt werden. Bei rascherer Kristallisation, besonders bei stärkerer Unterkühlung, erhält man kleinere Kristalle mit Konformationen, die gegen A tendieren.

Eine abschließende Bemerkung betrifft die Röntgenstrukturanalyse von Polymerkristallen, die während der Polymerisation gebildet wurden. Diese Kristalle scheinen meistens in der gleichen Struktur vorzuliegen wie aus der Schmelze oder der Lösung kristallisierte Polymere^[10]. Gelegentlich kann bei niedrigerer Temperatur eine weniger stabile oder eine andere Struktur vorhanden sein. Ein Beispiel dafür ist durch Zonenpolymerisation hergestelltes Polycaprolactam, das nicht die ideale orthorhombische Kristallstruktur, sondern eine parakristalline Struktur mit einer weniger perfekten Ausrichtung der H-Bindungen aufweist^[33]. Bei Metaphosphaten kann bei höherer Temperatur der Übergang in die Hochtemperatur-Modifikation beobachtet werden^[13]. Polyoxymethylen kann unter gewissen Bedingungen der Kristallisation während der Polymerisation orthorhombische anstatt hexagonale Kristalle bilden^[12]. Poly-p-xylylen kristallisiert während der Polymerisation ebenfalls zunächst in einer metastabilen orthorhombischen Struktur und geht bei ungefähr 240 °C in die stabile dichtere hexagonale Kristallstruktur über^[19].

Eingegangen am 15. Juli 1968 [A 672]
Übersetzt von Dipl.-Physiker P. Zugenmaier, Freiburg

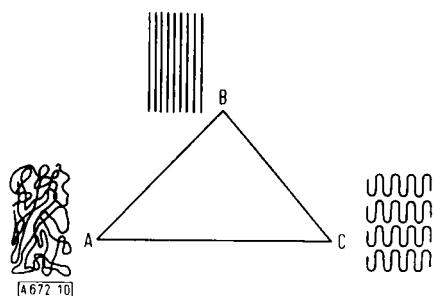


Abb. 10. Schematische Darstellung der Kettenkonformation von Polymeren im festen Zustand. A Glasige (oder geschmolzene) regellose Ketten, B gestreckte Ketten, C gefaltete Ketten.
[A 672 10]

[57] F. Hamada, B. Wunderlich, T. Sumida, S. Hayashi u. A. Nakajima, J. physic. Chem. 72, 178 (1968).

[58] E. Hellmuth, B. Wunderlich u. J. M. Rankin jr., Appl. Polymer Sympos. 2, 101 (1966).

[59] B. Wunderlich, E. Hellmuth, M. Jaffe, F. Liberti u. J. M. Rankin jr., Kolloid Z., Z. Polymere 204, 125 (1965).