

Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften von Polymeren^[**]

Von E. H. Andrews^[*]

Die übergeordnete Struktur eines festen Polymeren wird von der Molekülstruktur bestimmt; seine physikalischen Eigenschaften hängen von über- und untergeordneten Strukturen gemeinsam ab. Dieser Zusammenhang wird hier am Beispiel von *cis*-Polyisopren (Naturkautschuk) dargelegt. Die Morphologie im Festkörper, d.h. die übergeordnete Struktur, wird einerseits durch die chemische Mikrostruktur des Polymeren, andererseits durch die physikalischen Bedingungen (Temperatur, Zeit, Beanspruchung) gesteuert, unter welchen die Verfestigung stattfindet. Durch Veränderung dieser „Herstellungsbedingungen“ läßt sich die Morphologie beträchtlich variieren.

1. Die Funktion der Molekülstruktur

Diese Ausführungen befassen sich nur am Rande mit der Molekülstruktur; jedoch ist es unmöglich, die Beziehungen von Struktur und Eigenschaften zu besprechen, ohne mit der Struktur zu beginnen. Einer der Grundgedanken dieser Ausführungen ist, daß die Eigenschaften eines Polymeren im festen Zustand nicht einzig und allein durch die Molekülstruktur bestimmt werden, sondern oft viel stärker von der übergeordneten Struktur („Morphologie“) abhängen. Es darf jedoch nicht vergessen werden, daß die Morphologie eines festen Polymeren durch „Wechselwirkung“ der Moleküleigenschaf-

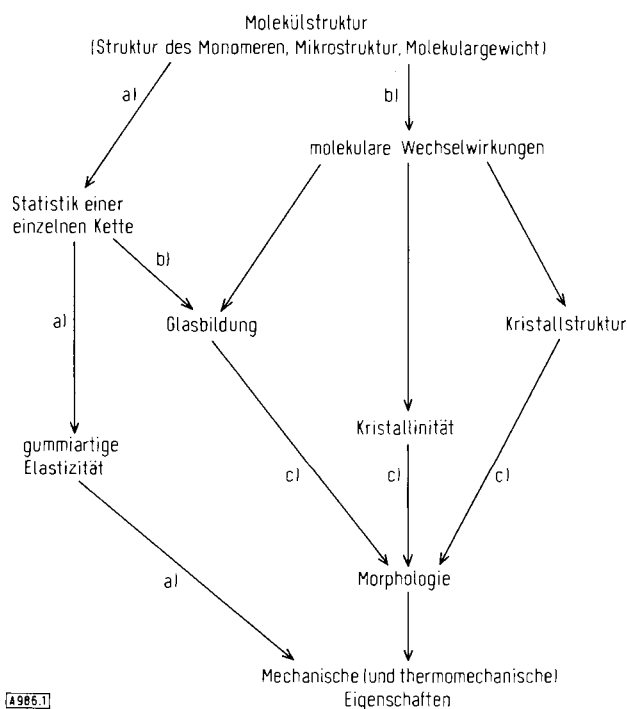
ten mit den Herstellungsbedingungen des Polymeren zustandekommt. Man erinnere sich, daß Polymere ihre einzigartige Stellung als Werkstoffe ihrer charakteristischen Molekülstruktur verdanken, nämlich der einer langen Kette.

Die Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften lassen sich am besten anhand eines Diagramms darstellen. In Abbildung 1 wird eine Art „Stammbaum“ gezeigt, welcher die Eigenschaften der Polymeren auf ihre Molekülstruktur zurückführt. Um das Diagramm nicht unübersichtlich werden zu lassen, wurde es auf die thermomechanischen Eigenschaften beschränkt; die elektromagnetischen und chemischen Eigenschaften sind weggelassen worden. Selbstverständlich könnten diese Gesichtspunkte in ähnlicher Weise eingefügt werden.

Aus Abbildung 1 wird sofort die sehr komplizierte Art deutlich, in der die mechanischen Eigenschaften (einschließlich thermomechanischen Eigenschaften) von der Molekülstruktur abhängen. Deshalb war vielen früheren Versuchen, die Eigenschaften direkt mit der Molekülstruktur in Beziehung zu bringen, nur ein Teilerfolg beschieden.

Es gibt eine Eigenschaft, nämlich die gummiartige Elastizität, die zum größten Teil durch das unabhängige Verhalten der Einzelmoleküle bedingt ist (Weg a in Abb. 1). Dieses Verhalten findet man, wenn die Temperatur so hoch ist, daß die kinetische Bewegung der Moleküle die Behinderung durch die Wechselwirkungen der Moleküle überspielt. Der Stoff verhält sich dann in erster Näherung wie eine Anzahl von Ketten, die nicht in Wechselwirkung miteinander stehen. Alle anderen mechanischen Eigenschaften jedoch hängen sehr stark von der molekularen Wechselwirkung ab. Tatsächlich wird der Temperaturbereich, in welchem elastisches Verhalten beobachtet wird, durch das Phänomen der Bildung glasartiger Strukturen beschränkt, in welchen molekulare Wechselwirkungen vorherrschen.

Der Einfluß der Wechselwirkung wird durch Weg b in Abbildung 1 angedeutet. Gemäß der Molekülstruktur führen die Wechselwirkungen zu Strukturen höherer Ordnung, nämlich glasartigen und kristallinen Strukturen. Welche dieser beiden Strukturen sich bildet, wenn die Schmelze des Polymeren abgekühlt oder wenn das Polymere aus einer Lösung gefällt wird, hängt sowohl von der ihm eigenen Kristallisationsfähigkeit als auch von der Geschwindigkeit des Abkühlens bzw. Ausfällens und der Kristallbildungsgeschwindigkeit ab. Die Kristallisationsfähigkeit und die Kinetik werden durch die molekulare Mikrostruktur und ebenfalls durch die üblichen thermodynamischen Parameter gesteuert. Normalerweise



[A985.1]

Abb. 1. Ableitung der Eigenschaften eines Polymeren von der Struktur (schematisch).

[*] Prof. Dr. E. H. Andrews
Department of Materials, Queen Mary College
London E1 (England)

[**] Nach einem Vortrag anlässlich der Eröffnung des Midland Macromolecular Institute in Midland, Michigan (USA) am 29. September 1972. Der Text wird auch in der Zeitschrift „International Journal of Polymeric Materials“ und in H.-G. Elias: Trends in Macromolecular Science (Midland Macromolecular Monographs, Vol. 1) bei Gordon & Breach, New York-London, erscheinen.

kommen in einem festen Polymeren kristalline und amorphe Bereiche vor; Anteil und Anordnung (Größe, Form, Orientierung, Ordnung) hängen nicht allein von den oben erwähnten Faktoren ab, sondern auch von den mechanischen Parametern wie Zug oder Druck, denen das System während der Bildung der Morphologie ausgesetzt ist (Abb. 1c).

Schließlich hängen die mechanischen Eigenschaften auch direkt von der Morphologie ab, da das Ansprechen des Festkörpers auf Zug oder Druck die gemittelte Summe der Reaktionen der einzelnen Komponenten der Morphologie ist. Wenn das Polymere ein homogenes Glas ist, muß die „Morphologie“ anhand eines geeigneten Konzepts gedeutet werden, z. B. des freien Volumens von Nahordnungen und von durchschnittlichen Molekülorientierungen. Wenn das Polymere sich aus kristallinen und amorphen Phasen zusammensetzt, ist das Bild nicht mehr so einfach, da in diesem Fall sämtliche Struktureigenschaften beider Phasen und die spezifischen Wechselwirkungen dieser Phasen berücksichtigt werden müssen (d. h. verbindende Moleküle sind in der kristallinen Phase verankert, reichen aber bis in die amorphe Phase).

Es ist unmöglich, hier das ganze Gebiet abzuhandeln, welches in Abbildung 1 umrissen ist. Im folgenden werden die Arten der oben diskutierten Abhängigkeit hauptsächlich anhand eigener Beispiele dargelegt, und zwar an einem einzigen Polymeren: *cis*-Polyisopren oder Naturkautschuk.

Abgesehen von seiner Bedeutung in der Geschichte der Polymerwissenschaft bietet dieses Material zusätzliche Vorteile. Es kann leicht und quantitativ isomerisiert werden, wobei es seine Mikrostruktur ändert; es kristallisiert genügend langsam, um dabei die Morphologie steuern zu können; es kann in einen vollständig amorphen Zustand gebracht und mit halb-kristallinen Proben verglichen werden; schließlich läßt sich die amorphe Phase bei der noch gut zugänglichen Glasübergangstemperatur von -70°C vom glasartigen in den elastischen Zustand überführen, ohne daß sich dabei die kristalline Phase in irgendeiner Weise verändert.

Um die Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften darzulegen, wurden folgende Beispiele gewählt: 1. der Einfluß von kleinen Veränderungen der Mikrostruktur auf die Morphologie und die Kinetik der Kristallisation, 2. der Einfluß einer Beanspruchung auf die Morphologie, wobei die Beanspruchung (Zugspannung) als „veränderliche Größe bei der Verarbeitung“ angesehen wird, 3. der Einfluß der Morphologie auf spezielle mechanische Eigenschaften, z. B. Modul, Elastizitätsgrenze und Bruchgrenze. – Einzelheiten können der zitierten Literatur entnommen werden.

2. Der Einfluß der molekularen Mikrostruktur auf die Morphologie und die Kristallisationskinetik

Die Grundeigenschaften, so haben wir behauptet, hängen von der Morphologie ab, und diese wiederum hängt von den kinetischen Prozessen ab, die sie erzeugen. Daraus folgt, daß die Kristallisationskinetik und ihre Wechselwirkung mit den Herstellungsbedingungen (z. B. der thermischen Vorgeschichte) von zentraler Bedeutung sind. Andrews, Owen und Singh^[1] haben den Einfluß von kleinen Änderungen der molekularen Mikrostruktur auf die Kristallisationskinetik von *cis*-Polyisopren untersucht. Sie fanden zwei Arten von Veränderungen,

nämlich Isomerisierung des ursprünglichen *cis*-Polymeren (bis zu 10 %) und chemische Vernetzung durch Peroxidzerersetzung, an der eine ähnlich kleine Anzahl von Monomereinheiten beteiligt ist.

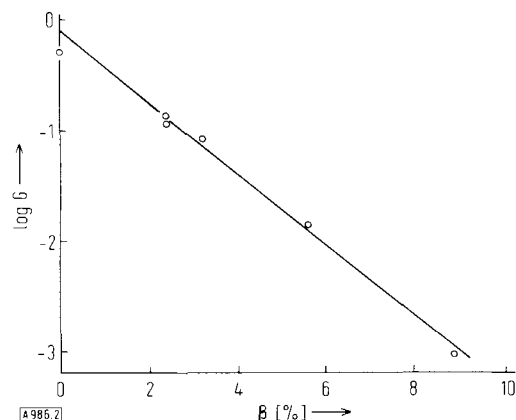


Abb. 2. Wachstumsgeschwindigkeit G (in $\mu\text{m/h}$) eines Einkristalls bei -26°C als Funktion des Anteils β von *trans*-Polyisopren in *cis*-Polyisopren (nach [1]).

Die linearen Wachstumsgeschwindigkeiten der lamellenartig aufgebauten Kristalle (aus sehr dünnen Schichten der Schmelze gezüchtet) wurden direkt mit dem Elektronenmikroskop gemessen, und zwar mit einer Ätztechnik mit Osmiumtetroxid, welche es erlaubt, das Kristallwachstum nach jedem gewünschten Zeitintervall anzuhalten. Diese außerordentlich interessanten Ergebnisse sind in Abbildung 2 dargestellt. Bei einer gegebenen Temperatur (-26°C) wird die lineare Wachstumsgeschwindigkeit G des Kristalls durch die Isomerisierung einer beliebigen von zehn Homopolymereinheiten (10 % Isomerisierung) um das Tausendfache herabgesetzt. Es besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen $\log G$ und dem Anteil β an isomerisierter Substanz. Einen ähnlichen Effekt erhält man durch Vernetzung; sie scheint aber bei der Hemmung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit nur halb so wirksam wie die Isomerisierung zu sein.

Da die Temperaturabhängigkeit von G durch die Isomerisierung oder die Vernetzung nicht beeinflusst wird, wurde gefolgert, daß die Abnahme von G nicht auf Veränderungen der thermodynamischen Parameter zurückzuführen ist. Diese Parameter finden sich in den klassischen Gleichungen^[2] für das Wachstum bei sekundärer heterogener Keimbildung. Deshalb erklärten die Autoren ihre Ergebnisse mit einem neuen „Aus-schluß“-Mechanismus wie folgt:

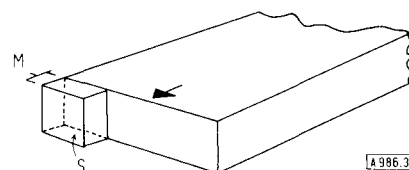


Abb. 3. Durch Sekundärkerne (S) initiiertes Kristallwachstum in Richtung des Pfeils. M = Monoschicht.

Das kontinuierliche Wachstum eines Polymerkristalls vollzieht sich nach einer Modifikation des klassischen Prozesses der „sekundären heterogenen Keimbildung“. Bei diesem Prozeß ist der langsamste (und damit geschwindigkeitsbestimmen-

de) Schritt die Ablagerung eines neuen festen Teilchens auf einer glatten Wachstumsfläche (Abb. 3). Wenn sich dieses Teilchen (der „sekundäre Keim“) einmal abgesetzt hat, wird rasch eine neue Monoschicht ausgebildet, weil Stufen auf der Fläche die Anlagerung von Atomen oder Molekülen erleichtern. Die Kristallisation von Polymeren ist wahrscheinlich komplizierter, weil jedes Molekül einen sekundären Keim auf der Wachstumsfläche bilden muß. In beiden Fällen muß der sekundäre Keim jedoch so groß sein, daß er thermodynamisch stabil ist. Diese Forderung einer „kritischen“ Größe legt nahe, daß eine Mindestanzahl von Homopolymereinheiten für das Anhaften eines neuen Moleküls an der Wachstumsfläche notwendig ist. *Andrews* et al. konnten theoretisch aufzeigen, daß die Kristallwachstumsgeschwindigkeit G vom Anteil β an willkürlich verteilten „Fremd“-Einheiten beeinflusst wird [Gl. (1)],

$$\ln(G/G_0) = -(N-1)\beta \quad (1)$$

wobei G_0 die Wachstumsgeschwindigkeit des Homopolymers und N die Anzahl der Monomereinheiten in ununterbrochener Reihenfolge ist. Gleichung (1) beschreibt nicht nur exakt die Beziehung, die in Abbildung 2 gefunden wurde, sondern liefert auch einen Wert für N , aus dem sich die Breite des Sekundärkeims zu 1.98 nm ableiten läßt; eine unabhängige thermodynamische Schätzung ergab 1.94 nm.

Es hat somit den Anschein, als ob die Wachstumskinetik gegenüber irgendwelchen Uneinheitlichkeiten sehr empfind-

lich ist, und diese sich bei weitem stärker auswirken als beispielsweise Schwankungen des Molekulargewichts^[3]. Das Ausmaß und die Gleichmäßigkeit der Kristallisation, die man in einem Polymeren durch einen vorgegebenen Verarbeitungsvorgang erzielt, sind demnach wahrscheinlich ähnlich empfindlich; zur Abhilfe muß das Material getempert (entspannt) werden.

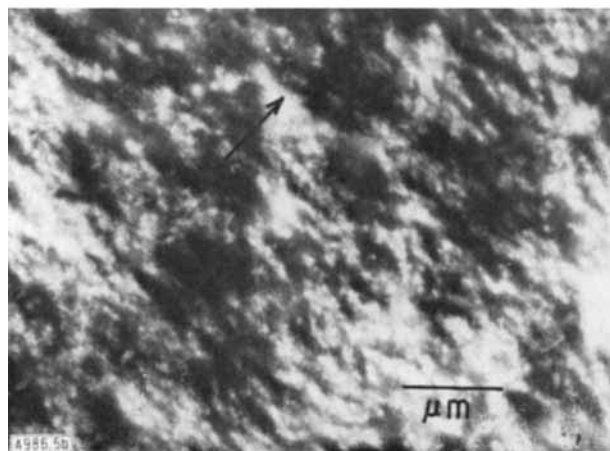
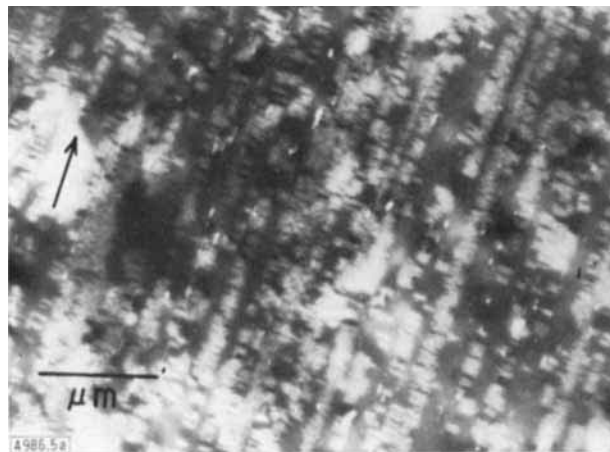


Abb. 5. a) Bündelkeimbildung in einem dünnen Naturkautschukfilm, bei 200% Dehnung kristallisiert (mit OsO_4 geätzt) (nach [4]). b) Wie Abb. 5a, aber in einem durch Dischwefeldichlorid-Dampf vernetzten Film (mit OsO_4 geätzt) (nach [4]).

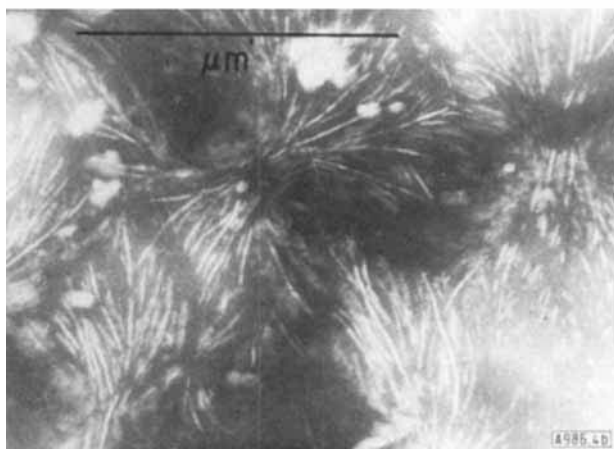
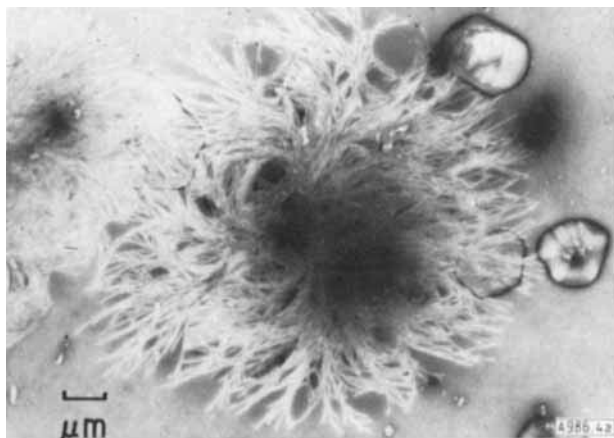


Abb. 4. a) Sphärolithwachstum in einem dünnen Naturkautschukfilm (mit OsO_4 geätzt) (nach [5]). b) Wie Abb. 4a, aber in einem durch Dischwefeldichlorid-Dampf vernetzten Film (mit OsO_4 geätzt) (nach [4]).

Der Einfluß einer geringfügigen Isomerisierung auf die endgültige Morphologie (nach guter Temperung) ist zu vernachlässigen. Wenn den Kristallen Zeit gegeben wird, bis zu voller Größe zu wachsen, sind somit die Ergebnisse im großen und ganzen ähnlich. Bei normalen Polymer-Verarbeitungsprozessen jedoch wie bei der Dehnung, beim Spinnen von Fasern, beim Blasextrudieren usw. kann die Morphologie durch Veränderungen der Kinetik des Kristallwachstums stark beeinflusst werden. Zum Beispiel haben Regionen, die unter hoher Scherbeanspruchung kristallisiert sind, eine ganz andere Morphologie als diejenigen, welche erst kristallisieren, wenn die Scherbeanspruchung nachgelassen hat. Rasch kristallisierte Proben können somit aufgrund der zeitweiligen Scherbeanspruchung eine „Scher“-Morphologie aufweisen, während langsam kristallisierte Proben keine oder nur eine schwache „Erinnerung“ an die Zeit haben, in der die Schmelze durch Scherung beansprucht wurde.

Vernetzte *cis*-Polyisopren-Proben weisen – im Gegensatz zu isomerisiertem Material – in der Tat wichtige morphologische Unterschiede zu unvernetzten Proben auf (Abb. 4 und 5)^[4]. Abbildung 4a zeigt einen Sphärolith, der in einem unvernetzten dünnen Film gezüchtet wurde, und Abbildung 4b einen solchen in einem vernetzten Film. Im letzteren sind die Lamellen kürzer und weniger zusammenhängend als im ersteren. Dies läßt sich entweder auf den physikalischen Widerstand hochvernetzter lokalisierter Bereiche gegen das Wachstum oder auf eine erhöhte Keimbildungstendenz von Lamellen zurückführen, durch welche eine große Anzahl „junger“ (und damit kurzer) Kristalle entstehen. Die Abbildungen 5a und 5b zeigen einen ähnlichen Unterschied bei einem beanspruchten Film (s. Abschnitt 3.1). Die Bündelkeimbildung – man beobachtet oft Reihen von 10 bis 20 μm Länge – ist typisch für nicht vernetzten Kautschuk und wird durch die Vernetzung stark unterdrückt. Zwar kommen auch in vernetzten Proben Bündelkeime vor, doch sind sie normalerweise nur Bruchteile eines Mikrons lang und überaus zahlreich. Als Erklärung dafür scheint sich zunächst eine physikalische Blockierung des Wachstums der Bündelkeime anzubieten, doch ist es wahrscheinlicher, daß die Blockierung von der erhöhten Elastizität der Schmelze herrührt (welche sich der Formänderung bei der Bildung eines langen zylindrischen Keims widersetzt).

3. Der Einfluß mechanischer Einwirkungen auf die Morphologie

3.1. Zugspannung in der Schmelze

Während der Polymerverarbeitung wird die Schmelze normalerweise verformt, entweder durch Scherung in der Gußform oder der Preßform, oder durch anschließende Verstreckungs- oder Blasvorgänge. Das Ausmaß, in welchem diese Vorgänge die Polymorphologie beeinflussen, hängt von der Dauer, der Temperatur und der Intensität der Deformation ab. Wenn die Spannungen nachlassen, ehe die Kristallisation beginnt, ist der Kristallisationsvorgang isotrop, wenn jedoch die Spannungen auch nur im Anfangsstadium der Verfestigung vorhanden sind, können sie einen tiefgreifenden Einfluß auf die Morphologie ausüben.

Filme aus Naturkautschuk haben ein genügend hohes Molekulargewicht, um eine angelegte Zugspannung im geschmolzenen Zustand selbst bei Abwesenheit einer Vernetzung aufrecht zu erhalten. Deshalb braucht man für diese Filme als Modell ein thermoplastisches System, in welchem die Auswirkungen von Zugspannungen in der Schmelze durch Anwendung einer *statischen* Spannung untersucht werden können (was bei den meisten Polymerschmelzen nicht möglich ist).

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind bereits wohlbekannt^[5]. Die Abbildungen 4a und 5a zeigen die morphologischen Unterschiede zwischen einem Film, der aus einer ungestreckten Schmelze kristallisierte, und einem Film, der aus einer Schmelze kristallisierte, die durch eine Zugspannung verstreckt worden war (200%). Kinetisch^[2] läßt sich zeigen, daß die Zugspannungen im verstreckten (nicht vernetzten) Film schnell abgebaut werden, so daß die Kristallisation weitgehend im entspannten Film stattfindet. Jedoch spielt sich die Kristallisation zu *Anfang* – sie beginnt mit Bündelkeimen – im verstreckten Film sehr schnell ab und beeinflusst die

folgende Morphologie selbst noch dann, nachdem die Spannungen nachgelassen haben.

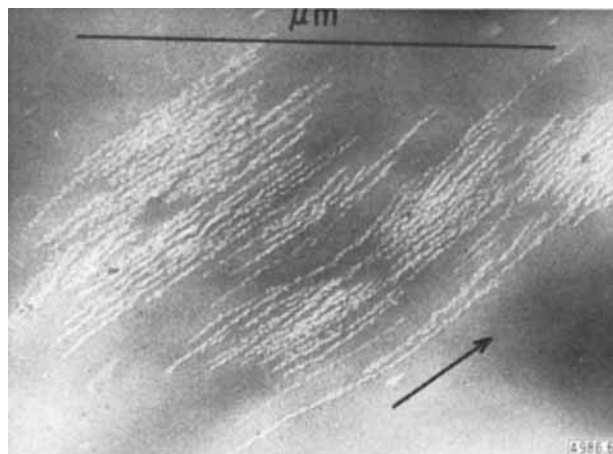


Abb. 6. γ -Fibrillen in einem dünnen Naturkautschukfilm, bei 400% Dehnung kristallisiert.

Wenn die Schmelze höheren Zugspannungen unterworfen ist, bilden sich mehr Bündelkeime, und der Schmelzpunkt der Kristalle steigt an, bis eine spontane Kristallisation bei Raumtemperatur stattfindet. Andrews^[5] beschrieb diese Kristalle als γ -Fibrillen (Abb. 6). Neben den offensichtlichen morphologischen Veränderungen bei der Kristallisation aus einer verestreckten Schmelze muß die verborgene Variable der molekularen Orientierung in der amorphen Phase berücksichtigt werden.

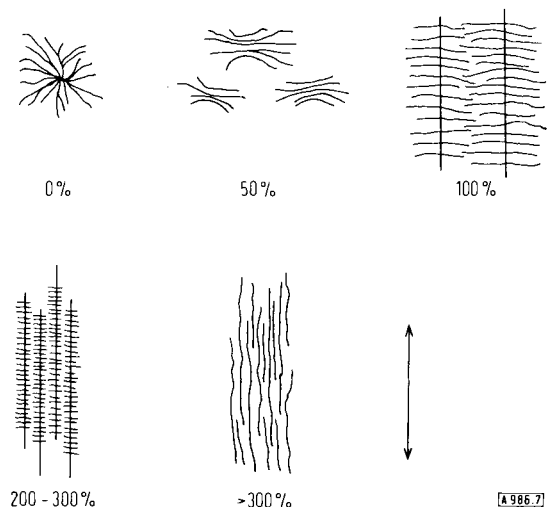


Abb. 7. Kristallisierter Naturkautschuk; morphologische Auswirkungen von Zugspannungen (Pfeilrichtung) auf die Schmelze (schematisch).

Abbildung 7 zeigt schematisch die Morphologie von Naturkautschuk, der während der Kristallisation aus der Schmelze einer Zugspannung ausgesetzt war. In allen Fällen liegt die Achse der Molekülketten senkrecht zur Ebene der Lamellenkristalle, aber parallel zur Längsrichtung der Bündelkeime und γ -Fibrillen. Dies stützt die Ansicht, daß die Lamellen im wesentlichen den Einkristallen mit gefalteten Ketten ähneln, die man durch Ausfällen aus verdünnten Lösungen erhält; überdies wird die Ansicht durch Dickenschwankungen in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur bekräftigt^[2].

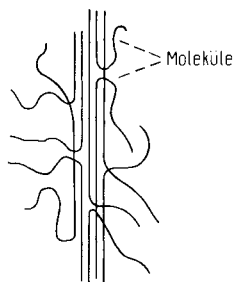


Abb. 8. Mögliche Strukturen von Bündelkeimen und γ -Fibrillen (schematisch).

In diesem Sinne sind die Bündelkeime und γ -Fibrillen wahrscheinlich sehr fehlerhaft ausgebildete Kristalle aus entfalteten Ketten, wie dies in Abbildung 8 skizziert ist. Die Bündelkeime, die bei mittelgroßen Spannungen gebildet werden (Abb. 9 zeigt den Anfangszustand), sind oft sehr eindeutig definierte Fasern mit so geringen Durchmessern wie 3 nm. Im Unterschied dazu sind die γ -Fibrillen abwechselnd dicker und dün-

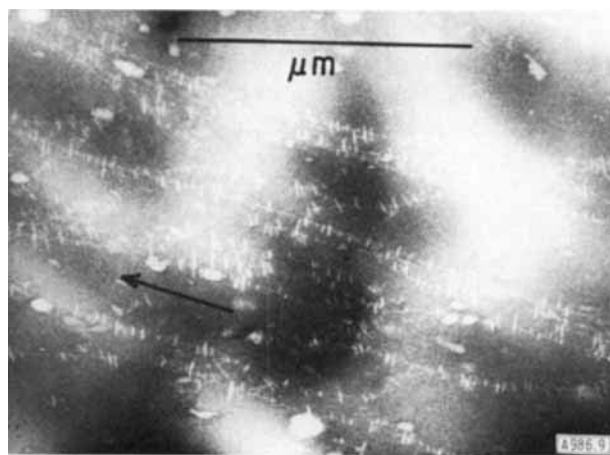


Abb. 9. Frühstadium der bündelkeim-initiierten Kristallisation.

ner (Abb. 6)^[5, 6]. Dieser Unterschied kommt wohl daher, daß die γ -Fibrillen sich sehr rasch bilden (fast augenblicklich), während die Wachstumsgeschwindigkeit der Bündelkeime bei niedrigen Zugspannungen (obwohl um den Faktor 10^2 größer als bei lamellenförmigen Kristallen) mit einigen 100 $\mu\text{m}/\text{h}$ noch

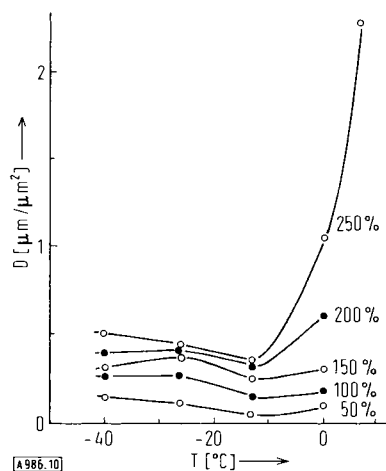


Abb. 10. Endwerte der Bündelkeimdichte D für *cis*-Polyisopren als Funktion der Dehnung (Angaben neben den Kurven) und der Temperatur (nach [4]).

immer meßbar ist. Das Ausmaß der Fehlerlosigkeit ist somit in den γ -Fibrillen viel kleiner.

Die qualitativen Merkmale, die in Abbildung 7 angeführt sind, beschränken sich nicht auf *cis*-Polyisopren, sondern sind offenbar bei der Schmelzkristallisation von Thermoplasten recht häufig anzutreffen. So wurde bei isotaktischem Polymethylmethacrylat, Polycarbonat^[7], *trans*-Polyisopren^[8], *trans*-Polychloropren, isotaktischem Polystyrol^[9, 10] und Polyäthylen^[3] fast das gleiche Verhalten gefunden.

Die quantitativen Aspekte werden natürlich durch die Menge des bündelkeim-initiierten Materials bestimmt. Die Bündelkeimdichte (gemessen in $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$) nimmt mit der Zeit zu und bleibt dann konstant. Der Endwert der Bündelkeimdichte ist für *cis*-Polyisopren als Funktion der Zugspannung und der Temperatur ermittelt worden (Abb. 10)^[4]. Die Auswirkung der Zugspannung war vorauszusehen, der Effekt der Temperatur allerdings nicht. Wenn die Schmelze wärmer wird, fällt die Bündelkeimdichte zunächst bis zu einem Minimum bei etwa -12°C und steigt dann wieder an. Bei hohen Zugspannungen ist dieser Anstieg sehr ausgeprägt und deutet offenbar auf die spontane Kristallisation von γ -Fibrillen hin, welche bei etwas höheren Zugspannungen und Temperaturen zu beobachten ist.

3.2. Hydrostatischer Druck

In diesem Abschnitt befassen wir uns schließlich mit einer anderen mechanischen Einwirkung, welcher die Schmelze während der Kristallisation unterworfen werden kann, nämlich dem hydrostatischen Druck. Lineares Polyäthylen, welches unter hohem Druck kristallisiert wurde, zeigt eine Verdickung der normalen Lamellen aus gefalteten Ketten, und zwar von einigen hundert Angström-Einheiten bis zu mehreren Mikron^[11, 12]. Dieses Dickerwerden bei genügend hohen Drucken und Temperaturen rührt daher, daß sich die Moleküle vollständig zu einer gestreckten Form der Ketten entfalten.

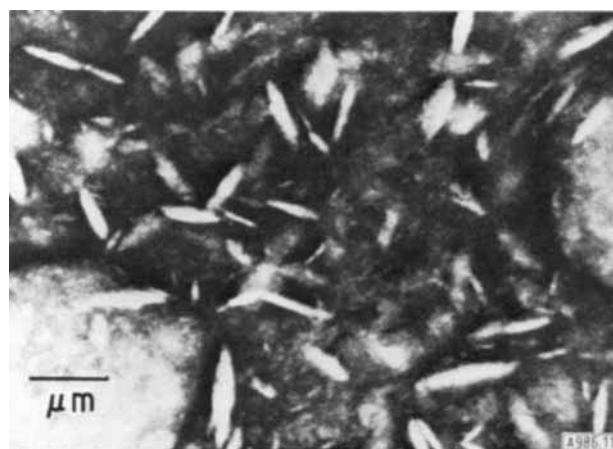


Abb. 11. Dünnere Naturkautschukfilm, bei 20°C und 4 kbar kristallisiert (nach [13]).

Material in diesem Zustand ist sehr brüchig, d. h. es hat keine mechanische Festigkeit, was auf die Bedeutung des zwischenkristallinen amorphen Materials für die Zähigkeit hinweist, die Polyäthylen gewöhnlich besitzt.

Einige vorläufige Versuche^[13] über die Kristallisation von dünnen Naturkautschukfilmen wurden unter einem Gasdruck von bis zu 5 kbar durchgeführt. Dadurch wird u. a. die Keimbildungsdichte sehr stark erhöht, so daß ungedehnte Filme keine Sphärolithe mehr enthalten, sondern stattdessen eine hohe Konzentration von separaten Einkristallzonen, die wie abgeplattete Sphäroide aussehen (Abb. 11). Da es Anhaltspunkte gibt^[14, 15], daß das Verhältnis von Länge zu Dicke der Lamellen in Substanzpolymeren den Elastizitätsmodul stark beeinflusst, könnte die Zerstörung der sphärolithischen Form durch den Druck die mechanischen Eigenschaften ebenfalls verändern. Es braucht nicht betont zu werden, daß bei vielen Prozessen zur Verarbeitung von Polymeren sowohl hydrostatischer Druck als auch Scherkräfte angewendet werden.

4. Morphologie und mechanische Eigenschaften von Naturkautschuk

4.1. Untersuchungen

Den Untersuchungen^[16], welche in diesem Abschnitt im Detail besprochen werden, liegen Messungen von *P. E. Reed* zugrunde. Sie bauen auf den Studien an dünnen Filmen auf, die in Abschnitt 3.2 beschrieben wurden. Leicht vernetzte (dreidimensionale) Naturkautschukproben wurden bei -26°C unter Zugbeanspruchung von 0 bis 600 % ($\lambda_s = 1$ bis 7) kristallisiert, so daß sich sämtliche Morphologiebereiche entwickelten, die man an den dünnen Filmen gefunden hatte. Die Kristallisation wurde in allen Fällen zu Ende geführt; der Kristallanteil betrug bei allen Proben $30 \pm 5\%$. Die unterhalb -26°C durchgeführten Zerreißproben erfaßten auch den elastischen und den glasartigen Bereich des amorphen Polymeren (oberhalb bzw. unterhalb -70°C). Aus den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen konnten die mechanischen Parameter wie der Ausgangsmodul, die Elastizitätsgrenze, die Bruchgrenze und die Bruchdehnung ermittelt werden.

Wesentlich für diese Arbeit ist die Annahme, daß die Morphologie einer größeren Probe der in dünnen Filmen ähnlich ist, wenn beide unter gleicher Beanspruchung aus der Schmelze erhalten wurden, abgesehen vom „dreidimensionalen“ Charakter der größeren Probe. So erwartet man bei fehlender Dehnung der Schmelze eine sphärolithische Struktur, bei 50–100 % Dehnung abgeplattete Sphärolithe, die die Senkrechte zur Lamellenebene (Molekülachse) in Zugrichtung orientieren, und bei 100–400 % Dehnung zylindrische, durch Bündelkeime induzierte Strukturen („Shishkebab“). Bei Dehnungen über 400 % entstehen γ -Fibrillen. Da sowohl Lamellen als auch Bündelkeime so überaus klein sind, findet man an Dünnschnitten der dreidimensionalen Proben nichts außer einer Abnahme der sphärolithischen Morphologie bei steigender Dehnung. Jedoch erbringen Lichtstreuungs-^[17] und Röntgen-Untersuchungen^[6] an Polychloropren den indirekten Beweis dafür, daß die Morphologie größerer Proben bei gleicher Dehnung in der Schmelze der Morphologie dünner Filme sehr nahe kommt.

Die von *Reed* ermittelten Daten von Naturkautschuk sind in den Abbildungen 12 bis 16 dargestellt. Jedes der dreidimensionalen Diagramme zeigt eine mechanische Eigenschaft (z. B. die Bruchgrenze), die als Funktion der Vorspannung (d. h.

der Dehnung oder Zugbeanspruchung der Schmelze als „morphologischer Variabler“) und der Prüftemperatur aufgetragen ist. Die Ergebnisse werden gesondert besprochen.

4.2. Ausgangsmodul

Der Ausgangsschermodul zur Spannungs-Dehnungs-Kurve ist in Abbildung 12 für kristallisierte Proben dargestellt. Sphärolithisches Material (entsprechend einer Dehnung von 0% oder einem Dehnungsverhältnis λ_s von 1) verformt sich elastisch oberhalb von -60°C , obwohl sein Modul um eine Größenordnung höher liegt als der von nicht kristallinem Material. (In Abb. 12 sind diese beiden Moduln zu vernachlässigen.) Es gibt Hinweise aus anderen Quellen^[15], daß die Moduln von sphärolithischen Polymeren durch sphärolithische Strukturmerkmale, z. B. durch das erwähnte Verhältnis von Länge zu Dicke der Lamellen, stark beeinflusst werden. Die morphologischen Beweise (Abb. 4b) legen somit nahe, daß vernetzter Kautschuk mit diskontinuierlichen Lamellen in der sphärolithischen Form einen niedrigeren Modul als nicht vernetztes Material haben sollte. Dies steht in Einklang mit der Beobachtung, daß die Steifigkeit von Rohkautschuk durch sphärolithische Kristallisation um wenigstens zwei Größenordnungen zunimmt (im Vergleich zur hier gefundenen Änderung).

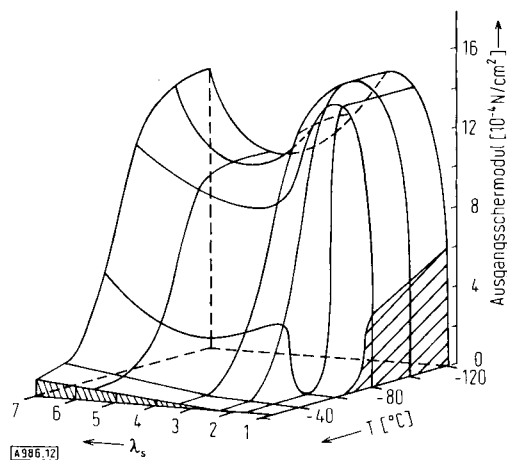


Abb. 12. Ausgangsschermodul von kristallisiertem Naturkautschuk als Funktion des Dehnungsverhältnisses λ_s und der Temperatur. Verstreckungsbereich nicht schraffiert, Sprödbereich schraffiert (nach [16]).

Wenn die Vordehnung größer wird, wandelt sich die sphärolithische Morphologie in eine solche aus Bündelkeimen und schließlich aus γ -Fibrillen um; der progressive Anstieg des Ausgangsmoduls oberhalb -40°C kann fast vollständig der erhöhten Orientierung der amorphen Phase zugeschrieben werden.

Bei einer dazwischenliegenden Temperatur von z. B. -60°C ist der Effekt der sich ändernden Morphologie weit stärker ausgeprägt, da der Modul beim Übergang von Sphärolith- zu Bündelkeimstrukturen sehr stark ansteigt, jedoch anschließend ziemlich konstant bleibt. Es wurde vorgeschlagen^[18], daß dies auf eine „Faser-Versteifung“ zurückzuführen ist, bei welcher die „Shishkebab“-Strukturen sich wie orientierte steife Fasern verhalten, welche in eine weiche Matrix eingebettet sind. Der Effekt kommt bei höheren Temperaturen nicht zum Ausdruck, weil die amorphe Matrix zu weich ist und keine

nennenswerte Scherbeanspruchung von einer „Faser“ zur anderen übertragen kann. (Diese Übertragung der Scherbeanspruchung ist von Bedeutung, weil die Fasern diskontinuierlich sind.) Bei -60°C gelangt die amorphe Substanz in den Glasumwandlungsbereich und verliert ihren elastischen Charakter.

Sobald die amorphe Phase sich vollständig im glasartigen Zustand befindet (unter -80°C), wird die Abhängigkeit des Moduls von der Morphologie durch weitere Temperaturabnahme nicht mehr wesentlich beeinflusst. Der Modul eines sphärolithischen Polymeren, das sich im Glaszustand befindet, wächst nur auf das Doppelte, während sich eine Form aus Bündelkeimen aufbaut. Daß dieses Anwachsen vollständig der Orientierung der amorphen Phase zugeschrieben werden kann, wurde an Polychloropren^[6] überzeugend nachgewiesen. Nunmehr sind sich die Elastizitätskonstanten der glasartigen und der kristallinen Phasen so ähnlich, daß keine „Faser-Versteifung“ mehr erwartet werden kann. Gefunden wird allerdings ein völlig unerwarteter *Abfall* des Moduls, wenn sich bei über 100 % Vordehnung eine Morphologie aus Bündelkeimen bildet. Dies könnte drei Gründe haben:

1. *Reed*^[16] hat gezeigt, daß die Kristallisation unter konstanter Beanspruchung zu einer Bündelkeim-Morphologie ein Nachlassen der Molekülorientierung in den amorphen Bereichen zwischen den Lamellen bewirkt. Die Orientierung in den *amorphen* Bereichen während der Bildung einer Bündelkeim-Morphologie wird also mit zunehmender Vordehnung kleiner. Dies würde zwar den für geringe Vororientierung beobachteten Trend umkehren, den ständigen Abfall des Moduls bis hin zu hohen Vordehnungen aber nicht wirklich erklären.

2. Man könnte folgern, daß die Effekte der Faser-Versteifung ein Minimum erreicht haben, nachdem sich alle Lamellen diagonal zur Prüfrichtung orientiert haben. *Reed*^[16] fand jedoch, daß Proben, die unter verschiedenen Winkeln zur Richtung der Vordehnung geprüft wurden, bei -120°C nur einen sehr kleinen Unterschied des Moduls zeigten, selbst dann, wenn der Winkel 90° betrug. Dies zeigt, daß keine „Faser-Versteifung“ auftritt, wenn sich die Lamellen in einer glasartigen Matrix befinden (s. o.).

3. Es ist möglich, daß die aneinanderliegenden Lamellen in Bündelkeimstrukturen sich durch kristallographische Vorgänge (z. B. [001]-Verschiebung) kooperativ verformen können und dadurch die Geschwindigkeit der Masse erhöhen. Ehe eine gegenseitige Ausrichtung erfolgt ist, sind solche Verformungen relativ wenig wirksam (z. B. bei den willkürlich angeordneten Sphärolithen); ein Stapel paralleler Kristalle kann sich aber wie ein einzelner deformieren. Da die Lamellen bei mittleren Vordehnungen ziemlich ausgedehnt sind, trennen sie auf wirksame Weise die glasartige Matrix in „Scheiben“ senkrecht zur Spannungsachse, so daß die Matrix relativ wenig Möglichkeit hat, die sich verformenden Kristalle zu behindern. Sobald die Bündelkeime sich bei steigender Vordehnung enger anordnen, nimmt die horizontale Gleichmäßigkeit der Ordnung der Lamellen ab, und die Behinderung durch die Matrix wird wirksamer. Dies, zusammen mit der weiter zunehmenden Orientierung der amorphen Phase, bedingt schließlich den Wiederanstieg des Moduls bei hohen Vordehnungen.

Diese Erklärung für die Abhängigkeit des Moduls von der Morphologie ist zwar nur qualitativ, steht aber in Einklang mit unserem gegenwärtigen Verständnis der Verstärkungsmechanismen in Zweiphasensystemen und zeigt den Weg für quantitative Untersuchungen.

4.3. Elastizitäts- und Sprödbrechgrenze

Im Glasbereich unterhalb -80°C zeigen die Spannungs-Dehnungs-Diagramme von kristallisiertem und amorphem Naturkautschuk entweder Spröbruch oder Verstreckung, gefolgt von einer Streckhärtung entsprechend der Temperatur und Vororientierung. Die Daten von *Reed*^[16] für kristallisierten und für amorphen Kautschuk sind in Abbildung 13 bzw. 14 wiedergegeben. Für Vordehnungen von über 300 % ($\lambda_s = 4$), bei denen das Material spontan kristallisiert, wurden die Angaben für die amorphe Glasphase algebraisch extrapoliert. Die Morphologiebereiche und Prüftemperaturen, in welchen Spröbruch stattfindet, sind schraffiert. Die Prüfgeschwindigkeit wurde immer konstant gehalten.

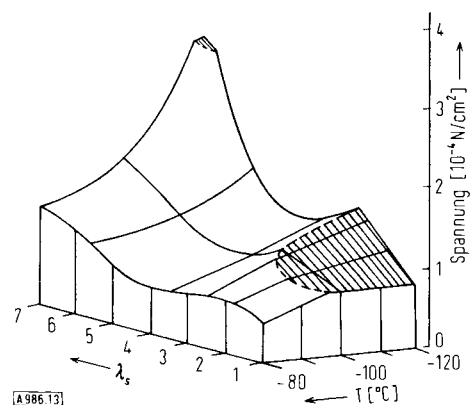


Abb. 13. Wie Abb. 12, aber auf Elastizitäts- und Sprödbrechgrenze von kristallisiertem Naturkautschuk bezogen (nach [16]).

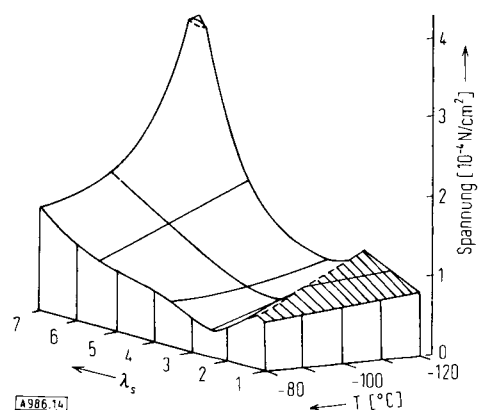


Abb. 14. Wie Abb. 13, aber für amorphen Naturkautschuk (nach [16]).

Die Unterschiede zwischen den Abbildungen 13 und 14 sind nicht groß, was darauf hindeutet, daß Spröbruch, Verstreckung und Streckhärtung in Polymeren mit geringem Kristallinitätsanteil von der Orientierung in der amorphen Phase stark beeinflusst werden. Dies wird außerdem durch Untersuchungen^[16] an Polychloropren mit 18 % Kristallinitätsanteil bestätigt. An Polyäthylen mit höherem Kristallgehalt haben wir bereits gezeigt^[18], daß das Streckverhalten viel stärker durch die Verknüpfungen zwischen den Lamellen bestimmt wird. Bei genauerer Betrachtung der Abbildungen 13 und 14 zeigen sich natürlich Unterschiede im Verhalten des kristallinen und des amorphen Materials. Bei geringen Vordehnungen wird die Temperatur des Übergangs vom spröden in den dehnbaren

Bereich durch den Kristallgehalt von -80 auf etwa -95°C herabgesetzt. Dies ist sicherlich auf den Beitrag der Kristalle zur Verformbarkeit bei geringer Beanspruchung zurückzuführen.

Der zweite Unterschied ist der, daß das flache Minimum der Elastizitätsgrenze beim kristallisierten Material bei einem Vordehnungsverhältnis von 4, bei den orientierten amorphen Proben jedoch bei 2.5 bis 3.5 liegt. Dies könnte man wiederum durch die Orientierung in der amorphen Phase erklären. In der amorphen Phase von Bündelkeimstrukturen läßt die lokale Orientierung bekanntlich nach, so daß sie einer geringeren als der angelegten Vordehnung entspricht (s. Abschnitt 4.2). Mit λ_s als Vordehnungsverhältnis hat Reed^[16] berechnet, daß die restliche Orientierung der amorphen Phase (λ_{AR}) in einer Probe mit Bündelkeimstruktur nach der Kristallisation

$$\lambda_{AR} = 4.41 \lambda_s / (6.3 - 0.3 \lambda_s)$$

beträgt, d. h. $\lambda_{AR} = 3.5$, wenn $\lambda_s = 4.0$ ist. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der Verschiebung des Minimums, wenigstens bei den niedrigeren Temperaturen. Das Minimum der Elastizitätsgrenze scheint somit allein mit der Orientierung der amorphen Phase zusammenzuhängen.

Der dritte Unterschied zwischen amorphem oder kristallisiertem Material ist der Anstieg der Elastizitätsgrenze des kristallisierten Materials bei großen Vordehnungen und niedrigen Temperaturen. Dies kann vielleicht direkt den γ -Fibrillen zugeschrieben werden, die nach unserer Ansicht zum großen Teil aus entfalteten Ketten bestehen. Während wir gesehen haben, daß Kristalle in einer glasartigen Matrix nichts zur Erhöhung des Moduls beitragen (weil die Elastizitätskonstanten der beiden Phasen einander zu ähnlich sind), können die γ -Fibrillen tatsächlich eine beträchtliche Verstärkung bewirken, wenn die glasartige Matrix zu fließen beginnt, vorausgesetzt natürlich, daß sich die γ -Fibrillen selbst nicht verstrecken. Diese „Verstärkung gegen die Verstreckung“ wird bei γ -Fibrillen größer sein als bei Lamellenstrukturen, da a) die Verschiebung entlang $[001]$ oder der Kettenachse in den Lamellenstrukturen leichter vor sich gehen wird und b) eine Zugverstreckung ein Verkrümmen der Lamellen verursacht und damit die $[001]$ -Richtung schnell in die Ebene mit maximaler Scherbeanspruchung bringt; demgegenüber neigen die γ -Fibrillen nicht dazu, sich aufgrund des Fließens der Matrix neu zu orientieren. Es ist wahrscheinlich, daß alle diese Verstreckungserscheinungen im Zusammenhang mit einer Scherverstreckung stehen. Reed und Natarajan^[19] haben gezeigt, daß beim Naturkautschuk bei tiefen Temperaturen eine neue Art der Verstreckung (Haarrißbildung) auftritt. Die Konkurrenz dieser beiden Verstreckungsvorgänge in glasartigen Polymeren^[20] ist bekannt.

4.4. Bruchgrenze und Bruchdehnung

Die Abbildungen 15 und 16 zeigen die Gesamtdehnung bzw. die wahre Bruchdehnung für kristallisiertes Material als Funktion der üblichen Veränderlichen. Die Proben wurden in zwei Stufen verformt: zuerst durch die Vordehnung, um die gewünschte Morphologie zu erhalten, und dann durch die Dehnung während der Untersuchung. Die bedeutendste Veränderliche ist natürlich die Gesamtdehnung der Probe vor dem

Bruch; deshalb ist sie in Abbildung 15 als Summe der Vordehnung und der Dehnung während der Untersuchung aufgetragen.

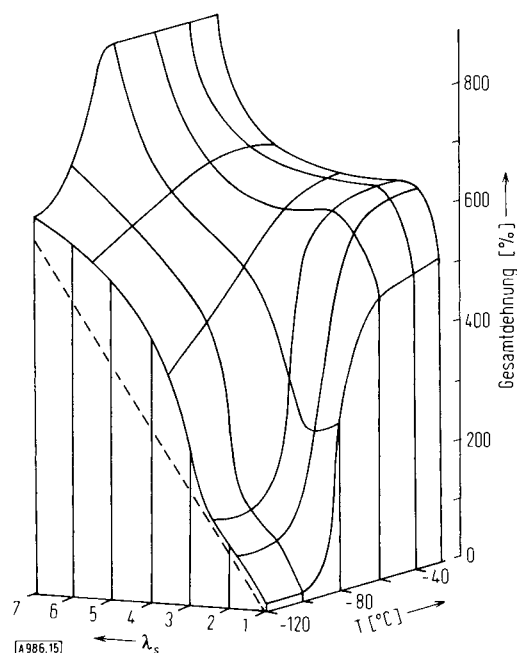


Abb. 15. Wie Abb. 12, aber auf die Gesamtdehnung vor dem Bruch bezogen. Die gestrichelte Linie gibt die Vordehnung an (nach [16]).

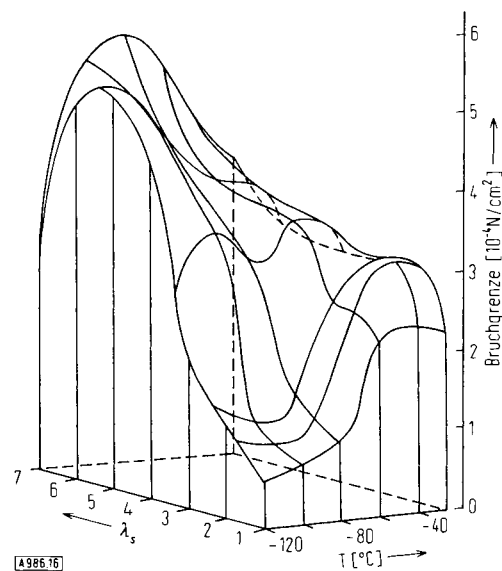


Abb. 16. Wie Abb. 12, aber auf die wahre Bruchdehnung bezogen. Die Veränderungen des Querschnittes der Probe sind berücksichtigt (nach [16]).

Durch diese Art der Auftragung läßt sich gut erkennen, daß die Bruchdehnung bei etwa 600 % ein Plateau erreicht, das sich über den größten Teil des experimentellen Bereichs mit Ausnahme von zwei Regionen erstreckt. Die erste ist die Region des Spröbverhaltens, das bereits bei tiefen Temperaturen und geringen Vordehnungen auftritt. Während der Untersuchung erhält man hier nur eine geringfügige Dehnung; die Gesamtdehnung ist fast ganz auf die Vordehnung bei Raumtemperatur zurückzuführen. Die zweite Ausnahme spielt sich bei hohen Vordehnungen oberhalb der Glasübergangstemperatur (T_g) ab; die Gesamtdehnung beträgt fast immer bis

zu 900%. Diese Verbesserung der Dehnbarkeit, die man bei einer Morphologie aus γ -Fibrillen in einer elastischen Matrix findet, rührt sicherlich von einer Faser-Verstärkung her, welche die Reißausbreitung senkrecht zur Achse der γ -Fibrillen verhindert. Dieser Vorgang ist bei Materialien wie Holz bekannt und beruht auf der relativen Schwäche der Bindungen zwischen den Fasern. Dies begünstigt eine Längszerfaserung und Fehlstellen quer zu Rissen^[21]. Reed^[16] erhielt in Proben mit sehr hoher Vororientierung auffallende Zerfaserungseffekte.

Während die Gesamtdehnung von nicht spröden Proben nur um einen Faktor von höchstens 1.5 schwankt (und dann nur bei hohen Vordehnungen), variiert die Bruchgrenze drastisch mit Änderungen der Morphologie. Abbildung 16 zeigt, daß sich die Belastbarkeit bei hohen Vordehnungen nahezu verdoppelt, wenn die Temperatur von -26 auf -120°C fällt.

Bei tiefen Temperaturen steigt der Wert auf das Zehnfache, wenn sich die Sphärolith- in eine γ -Fibrillen-Morphologie umwandelt.

Weit oberhalb der Glasübergangstemperatur ist die Bruchgrenze ziemlich unabhängig von der Vordehnung. Hier zeigt sich im Spannungs-Dehnungs-Diagramm elastisches Verhalten; die Morphologie muß sich vor dem Bruch sehr stark verändern. Da die Ausgangsmorphologie die tatsächliche Bruchgrenze nicht beeinflußt, wird diese wahrscheinlich völlig von der amorphen Matrix bestimmt.

Bei geringen Vordehnungen (bis zu $\lambda_s = 3$) ruft Temperaturerniedrigung unter T_g Versprödung hervor. Der Bruch geschieht hier in relativ wenig orientiertem Material, und die höchste Belastbarkeit ist verständlicherweise niedrig. Sobald jedoch die Vororientierung zunimmt, steigt auch die Tieftemperaturfestigkeit, bis (bei $\lambda_s > 5$) weitere Abkühlung die Festigkeit des Materials auf ein Maximum *erhöht*, ehe die Versprödung wiederum eine Abnahme bewirkt. Im Bereich hoher Festigkeit in Abbildung 16 zeigt das Spannungs-Dehnungs-Diagramm typisches Verstrecken und sofortige Streckhärtung. Sobald die Streckhärtung immer mehr ins Gewicht fällt (bei weiterem Abfall der Temperatur oder Anstieg von λ_s), verschwindet der Knick im Spannungs-Dehnungs-Diagramm beim Verstrecken, und es tritt wieder Versprödung auf. Diese sofortige Streckhärtung ist typisch für kristallisiertes Material und tritt in orientierten amorphen Polymeren nicht auf. Sie kann somit direkt der kristallinen Morphologie zugeschrieben werden. Der Anstieg der Festigkeit bei -120°C in vororientierten Proben steht offensichtlich im Zusammenhang mit der Erhöhung der Elastizitätsgrenze. Die anfängliche Verstreckung scheint direkt zum Bruch zu führen; früher hat man diese Brüche der Sprödigkeit zugeschrieben, weil man keine Nachverstreckung findet. Ein derartiger Anstieg der Elastizitätsgrenze läßt sich allein auf die Orientierung der amorphen Phase zurückführen, obwohl Parallelversuche ergaben, daß nicht kristalline Proben sich immer bei niedrigeren Belastungen verstrecken als kristallisierte. Sowie sich die Verstreckung mit merklicher Nachverstreckung ausgebildet hat, ist die hohe Bruchgrenze des kristallisierten Materials offensichtlich ein direktes Ergebnis der Streckhärtung, welche sich in amorphem Material viel weniger schnell abspielt. Was ist die Ursache dieser Streckhärtung?

Es wurde bereits angedeutet, daß die Verstreckung in der kristallinen Phase mehr und mehr unterdrückt wird, wenn Lamellen- oder „Shishkebab“-Strukturen durch entfaltete Ketten oder Morphologien aus faserigen γ -Fibrillen ersetzt wer-

den. Da die Elastizitätsgrenzen der amorphen und kristallinen Proben bei mittleren Vordehnungen nicht sehr verschieden sind, ist es wahrscheinlich, daß hier bei tiefen Temperaturen der Beginn der Verstreckung durch die Glasphase kontrolliert wird. Sobald jedoch die plastische Deformation anwächst, kann sich die Glasphase nur weiter verformen, wenn sich das anhängende kristalline Material ebenfalls verformt und sich so der Formänderung anpaßt. Während dies bei Lamellenkristallen relativ einfach ist, wird es zunehmend schwieriger, wenn die kristalline Phase einen faserigen Charakter annimmt. Diese Vorstellung wurde bereits diskutiert, um die Zunahme der Elastizitätsgrenze bei hoher Vordehnung zu erklären; die Vorgänge betreffen natürlich auch den Bereich der Nachverstreckung. Ein weiterer Faktor könnte der erhöhte Anteil von Verbindungen zwischen den Fibrillen sein, sobald sie bei höherer Vordehnung dichter gepackt sind.

Schließlich wirkt sich die Streckhärtung negativ aus; das Material wird so wenig dehnbar, daß es an Schadstellen bricht, denn es besitzt keinerlei plastische Fließeigenschaften, um einen anfänglichen Reiß aufzufangen. Somit stellt sich ein neuer Zustand der Sprödigkeit ein, und die Festigkeit fällt bei $\lambda_s > 6$ sehr stark ab.

5. Schluß

Die eingehende Besprechung von *cis*-Polyisopren hat die Gültigkeit der ursprünglichen Annahme gezeigt: Die Eigenschaften von polymeren Festkörpern hängen von über- und untergeordneten Strukturen ab und nicht nur von der Molekülstruktur. Der komplizierte Charakter der in den Abbildungen 12 bis 16 gezeigten Daten unterstreicht die Schwierigkeit, einfache Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften herzustellen. Es muß auf die anisotropen Reaktionen von kristallinen und amorphen Phasen auf Beanspruchungen hingewiesen werden, überdies auf die spezifisch mechanischen Wechselwirkungen zwischen den Phasen. Im letztgenannten Bereich hat das Molekulargewicht wahrscheinlich einen tiefgreifenden Einfluß. Die hier besprochenen Arbeiten sind nur ein Bruchteil der mühevollen Untersuchungen mit dem Ziel, die Eigenschaften in Abhängigkeit von der Struktur zu „katalogisieren“. Nur wenn wir dieses Katalogisieren fortsetzen, wird sich schließlich ein vernünftiges und konsistentes Bild ergeben.

Meinen Dank möchte ich folgenden Mitarbeitern aussprechen: Dr. P. J. Owen, Dr. P. E. Reed, Dr. A. Singh und Dr. Ingrid Voigt-Martin.

Eingegangen am 15. Juni 1973 [A 986]
Übersetzt von Dr. Horst Wieder, Wolfschlugen

- [1] E. H. Andrews, P. J. Owen u. A. Singh, Proc. Royal Soc. (London) A 324, 79 (1971).
- [2] J. D. Hoffman u. J. J. Weeks, J. Chem. Phys. 37, 1732 (1962).
- [3] J. M. Barrales-Rienda u. J. M. G. Fatou, Polymer 13, 407 (1972).
- [4] P. J. Owen, Ph. D. Thesis, University of London 1970.
- [5] E. H. Andrews, Proc. Royal Soc. (London) A 277, 562 (1964).
- [6] E. H. Andrews u. B. Reeve, J. Mater. Sci. 6, 547 (1971).
- [7] J. J. Klement u. P. H. Geil, J. Macromol. Sci. B 6, 31 (1972).
- [8] C. K. L. Davies u. Ong Eng Long, noch unveröffentlicht.
- [9] A. Keller u. M. J. Machin, J. Macromol. Sci. B 1, 41 (1967).
- [10] G. S. Y. Yeh u. S. L. Lambert, J. Appl. Phys. 42, 4614 (1971).
- [11] C. L. Gruner, B. Wunderlich u. R. C. Bopp, J. Polym. Sci. A 2, 7, 2099 (1969).

- [12] D. C. Bassett u. J. M. Phillips, *Polymer* 12, 730 (1971).
 [13] E. H. Andrews u. P. J. Phillips, *J. Polym. Sci. B* 10, 321 (1972).
 [14] J. C. Halpin u. J. L. Kardos, *J. Appl. Phys.* 43, 2235 (1972).
 [15] P. J. Phillips u. J. Patel, persönliche Mitteilung.
 [16] P. E. Reed, Ph. D. Thesis, University of London 1970.

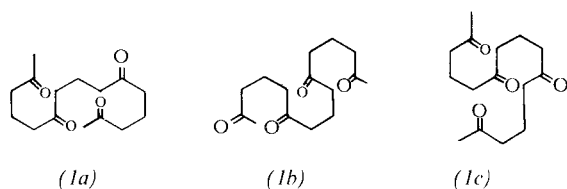
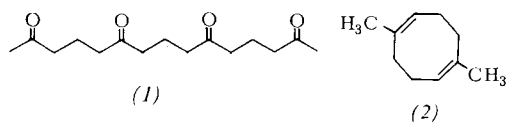
- [17] W. Yau u. R. S. Stein, *J. Polym. Sci. A* 2, 6, 1 (1968).
 [18] E. H. Andrews, *Pure Appl. Chem.* 31, 91 (1972).
 [19] R. Natarajan u. P. E. Reed, *J. Polym. Sci. A* 2, 10, 585 (1972).
 [20] P. Bowden in R. N. Haward: *The Physics of Glassy Plastics*. Applied Science Publishers, Barking, Essex.
 [21] J. Cook u. J. E. Gordon, *Proc. Royal Soc. (London) A* 282, 508 (1964).

ZUSCHRIFTEN

Synthese von 2,6,10,14-Pentadecantetron, einem δ -Tetraketon („Harries-Tetraketon“)

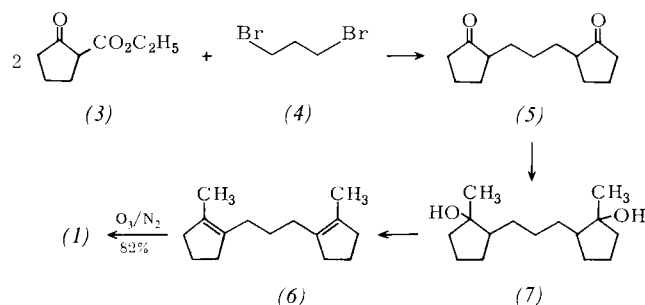
Von Burchard Franck, Volker Scharf und Marieluise Schrameyer^[*]

Nach Hydrolyse von 1706 g Ozonid eines durch HCl-Anlagerung und Dehydrohalogenierung partiell isomerisierten Kautschukpräparates hatte Harries^[1] 1914 mit 0.05% Ausbeute ein Tetraketon $C_{15}H_{24}O_4$ (Fp = 123°C) isoliert, für das er die Struktur (1) vermutete^[2]. Dieses „Harries-Tetraketon“ ermöglichte damals trotz unbewiesener Struktur die dramatische Widerlegung der cyclischen Formel des Kautschuks (2) zugunsten einer höhermolekularen^[1]. Überdies stellt es, falls es wirklich das 2,6,10,14-Pentadecantetron (1) ist, das bisher höchste Glied in der Reihe der durch ihre Fähigkeit zu vielseitiger intramolekularer Kondensation als Synthese- und Biosynthesestufen^[3-6] wichtigen Poly- δ -carbonylverbindungen dar. Uns gelang es nun, das sehr reaktive δ -Tetraketon (1) darzustellen, seine Identität mit dem Harries-Tetraketon nachzuweisen und es in Kondensationsprodukte zu überführen.

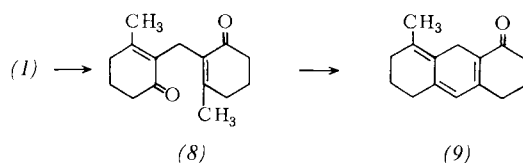


Einige der möglichen Ringschlußreaktionen des Tetraketons (1) sind durch die Konformationen (1a)–(1c) angedeutet. Wegen der Reaktivität von (1) wurde für dessen Synthese ein Weg gewählt, bei dem die vier Ketogruppen im letzten Schritt durch Ozonolyse eines Diolefins freigelegt werden. Hierfür kam das noch nicht beschriebene 1,3-Bis(2-methyl-1-cyclopentenyl)propan (6) als Schlüsselverbindung^[7] in Betracht. Kondensation des Kaliumsalzes von 2-Oxocyclopentan-carbonsäureäthylester (3) mit 1,3-Dibrompropan (4) in siedendem Toluol mit anschließender Verseifung und Decarb-

oxylierung des Produktes (2-proz. HJ, 100°C, 120 h)^[8] ergaben 2,2'-Trimethyldicyclopentan-5-on (5) mit 34% Ausbeute [bez. auf (3)]. (5) wurde mit Methylmagnesiumjodid weiter zum Diol (7) (89%) umgesetzt, in dessen Dehydratisierungsprodukt (Kochen mit Benzol/*p*-Toluolsulfonsäure) das gesuchte (6) gegenüber den fünf anderen möglichen isomeren Diolefinen stark überwog.



(6) ließ sich an einer Mikrodrehbandkolonne (Normag 8101) analysen- und isomerenrein (GC, NMR) abtrennen (Kp = 78°C/0.01 Torr; Ausbeute 60% bez. auf Diol). Es zeigt im ¹H-NMR-Spektrum ein Singulett bei $\tau = 8.40$ (2CH₃) und kein Signal eines olefinischen Protons. Im Massenspektrum treten neben dem Molekülion (54%) die durch Allylsplattung und Methylverlust gebildeten Fragmente C₈H₁₂ (100%), C₇H₉ (72%) und C₆H₇ (39%) am intensivsten hervor. Ozonolyse des Diens (6) mit O₂-freiem Ozon (Ozon mit N₂ aus einer –80°C-Kieselgel-Kühlfalle desorbiert^[10]) in Methanol/Methylenchlorid bei –20°C und anschließende katalytische Hydrogenolyse ergaben in 82% Ausbeute 2,6,10,14-Pentadecantetron (1), welches in Übereinstimmung mit den Angaben von Harries^[1] in farblosen Blättchen vom Fp = 123°C kristallisiert; IR (KBr): 1715 cm^{–1} (C=O). Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) weist drei Resonanzen bei $\tau = 7.67$ (12H), 7.98 (6H) und 8.24 (6H) für CH₂–CO, CH₃–CO bzw. mittleres CH₂ zwischen zwei CO-Gruppen auf. Das Massenspektrum ist durch eine sehr kleine M⁺-Massenlinie (m/e = 268) und zahlreiche z. T. durch McLafferty-Umlagerung gebildete Fragmente gekennzeichnet.



[*] Prof. Dr. B. Franck, Dr. V. Scharf und Dipl.-Chem. M. Schrameyer
 Organisch-Chemisches Institut der Universität
 44 Münster, Orléans-Ring 23