

Von Burghard J. Schmitt^[*]

Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Forderung nach neuen Eigenschaften polymerer Werkstoffe wird zunehmend durch den Verbund vorhandener Polymere erfüllt; die Synthese neuer Monomere ist zurückgetreten. Die Verbunde – „Polymerlegierungen“ – sind durch chemischen Aufbau, Konformation der Kettenmoleküle und den als Morphologie bezeichneten Ordnungszustand im übermolekularen Bereich charakterisiert. Typisch ist Mehrphasigkeit, die die makroskopischen Eigenschaften entscheidend beeinflusst. Die Morphologie mehrphasiger Polymerlegierungen kann beim Vermischen von Homopolymerisaten in der Schmelze oder als Dispersionen nur bedingt über den chemischen Aufbau der Komponenten gesteuert werden. Durch Pfropfcopolymerisation läßt sich die Morphologie bei vorgegebener chemischer Zusammensetzung dagegen gezielt einstellen. Unter speziellen Bedingungen werden auch transparente zweiphasige Polymerlegierungen erhalten. Der Spannungsabbau ohne Bruch bei mechanischer Belastung mehrphasiger Verbunde wird modellmäßig behandelt. Bestimmte Eigenschaftskombinationen wie Härte/Zähigkeit sind an die Koexistenz disperser und kohärenter Phasen gebunden. Auf die Entmischungsphänomene werden die gleichgewichtsthermodynamischen Kriterien für flüssige Mischungen angewendet. Die Kettenkonformation im festen Zustand ist in den letzten Jahren durch Neutronenstreuung experimentell zugänglich geworden.

1. Grundlegende Phänomene

Makromolekulare Werkstoffe mit neuen technischen Eigenschaften sind zugänglich über die Synthese neuer Monomere, neue Polymerisationsverfahren und durch Kombination vorhandener Polymere^[**] mit unterschiedlichen Eigenschaften. Die präparative Chemie hat etwa 1000 Verbindungen zur Verfügung gestellt, die durch Ketten- oder Stufenreaktion^[***] als Grundbausteine zu Polymeren verknüpft werden können. Im technischen Maßstab werden etwa 50 dieser Monomere benutzt. Diese Zahl ist in den letzten Jahren nicht mehr gestiegen. Das Interesse der anwendungsorientierten Polymerforschung hat sich verstärkt auf die Polymerisationsverfahren und auf den Verbund verfügbarer Polymere gerichtet^[2–4]. Es lag z. B. nahe, die harten und steifen, aber auch spröden Homo- und Copolymerisate des Styrols (Grundbaustein $\text{[CH(C}_6\text{H}_5\text{)–CH}_2\text{]}$) mit weichen und zähelastischen Butadienpolymerisaten (Grundbaustein $\text{[CH}_2\text{–CH=CH–CH}_2\text{]}$ oder $\text{[CH}_2\text{–CH(CH=CH}_2\text{)]}$) etwa durch Polymerisation von monomere Styrol in Gegenwart von vorgebildetem Polybutadien zu einem Werkstoff zusammenzufügen, der Härte und Steife zeigt, verbunden mit Zähigkeit bei schockartigen Beanspruchungen. Solche Verbunde sind hinsichtlich ihrer Zusammensetzung als Polymermischungen anzusehen. Da sie häufig auch qualitativ neue Eigenschaften besitzen, die den Einzelkomponenten fehlen, werden sie als Polymerlegierungen bezeichnet.

Abbildung 1 zeigt schematisch den Aufbau von Kettenmolekülen. Eine Polymermischung liegt vor, wenn in einem Kollektiv von Makromolekülen Mitglieder vorhanden sind, deren

Grundbausteine in der chemischen Zusammensetzung von den übrigen abweichen. Nach dieser Definition sind statistisch aufgebaute Copolymere keine Mischungen. Copolymere mit statistischem Aufbau sind den Polymermischungen jedoch zuzurechnen, wenn die einzelnen Makromoleküle beträchtlich wechselnde Anteile der Grundbausteine enthalten^[5]. Bei Blockcopolymeren mit hinreichend langen Abfolgen des einen und des anderen Grundbausteins verhalten sich die Blöcke wie eigenständige Makromoleküle, so daß hier ebenfalls Analogie zu Polymermischungen besteht.

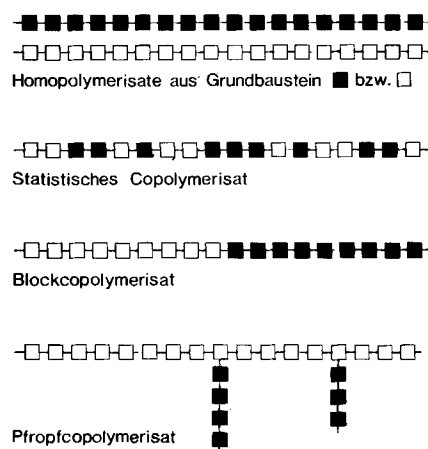


Abb. 1. Kettenmoleküle, schematisch.

Auffallendstes Merkmal fast aller Polymerlegierungen ist ihr mehrphasiger Aufbau. Längs eines Schnittes durch das Material werden Bereiche durchlaufen, die in charakteristischen Kenngrößen wie chemischer Zusammensetzung, Dichte, Brechzahl, mechanisch-dynamischem Verhalten oder Erweichungstemperatur voneinander abweichen. Diese Bereiche sind durch Phasengrenzen getrennt. In der Regel liegen zwei

[*] Dr. B. J. Schmitt
Kunststofflaboratorium der BASF-AG
D-6700 Ludwigshafen

[**] Mit dem Begriff „Polymer“ wird ein Kollektiv von Makromolekülen bezeichnet, die aus einer großen Zahl aufeinanderfolgender Grundbausteine bestehen. Der Mechanismus der Verknüpfungsreaktion wird dabei nicht erfaßt.

[***] Zu den Begriffen Ketten- und Stufenreaktion siehe [1].

diskrete Phasen vor; die eine ist kohärent und die andere dispers verteilt. Die dispersen Bereiche haben Dimensionen zwischen 5 und einigen 1000 nm. Es ist ohne Belang, ob die beiden Phasen sich chemisch unterscheiden; im Sinn der Phasenlehre hinreichend ist die sprunghafte Änderung einer Kenngröße entlang der Ortskoordinate, also auch allein der Übergang kristallin – amorph. Beispielsweise können Teile eines chemisch einheitlichen Kettenmoleküls gleichzeitig amorph und kristallinen Bereichen zugehören^[6].

Bei der Kennzeichnung der mehrphasigen makromolekularen Werkstoffe ist zwischen Strukturelementen in molekularen und in übermolekularen Dimensionen zu unterscheiden^[7]. Erstere sind chemischer Art und unabhängig vom Aggregatzustand jedem Kettenmolekül aufgeprägt. Zu ihnen gehören die Zusammensetzung, die Molekulargewichtsverteilung, die sterische Anordnung der Substituenten (Taktizität), Kettenverzweigungen und schließlich bei Copolymeren der Anteil und die Abfolge der Grundbausteine.

Die räumliche Verteilung dieser Strukturelemente nach kristallographischen, kinetischen, thermodynamischen und statistischen Regeln wird als Morphologie bezeichnet. Sie beschreibt den Ordnungszustand im übermolekularen Bereich und beeinflusst entscheidend die makroskopischen Eigenschaften mehrphasiger Werkstoffe. In der gezielten Variation der Morphologie verfügt man über einen neuen Freiheitsgrad bei vorgegebener chemischer Struktur eines Kollektivs von Makromolekülen. Bei Polymermischungen wird die Morphologie weitgehend durch Entmischungsercheinungen bestimmt, d. h. durch Zerfall einer homogenen Phase in mindestens zwei diskrete Phasen.

Gleichrangig zur chemischen Struktur ist die physikalische Erscheinungsform der Makromoleküle: unterschiedliche Kettenkonformation in amorph und kristallinen Bereichen – ermöglicht durch Drehbarkeit um die C–C-Bindungen – und Beweglichkeit von Ketten, Kettensegmenten und Seitengruppen. Die von Polymeren in Abhängigkeit von der Temperatur durchlaufenen Zustände werden durch die jeweils angeregten Beweglichkeiten gekennzeichnet. Bei hinreichend tiefen Temperaturen – z. B. -130°C bei Polysiloxanen (Grundbaustein $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]$) – sind alle Beweglichkeiten eingefroren, und das Polymer ist entweder glasig-amorph bei fehlender Fernordnung der Molekülketten oder teilkristallin, sofern Bereiche periodischer Ordnung auftreten. Bei mechanischer Beanspruchung reagieren diese Materialien nahezu elastisch bis zum Sprödbbruch. Die mehr oder weniger belastungsabhängigen Steigungen in Belastungs-Verformungs-Diagrammen (siehe Abb. 35) werden als Moduln bezeichnet und sind ein Maß für die Steife. Polymere mit eingefrorenen Segmentbeweglichkeiten weisen Moduln der Größenordnung 10^5 bis 10^7 N/cm² auf, der Wert für Stahl liegt bei 10^8 N/cm².

Die Temperaturabhängigkeit der Moduln amorph und teilkristalliner Polymere ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt. Durch Erwärmen erreicht man zunächst das Gebiet sekundärer Dispersion, in dem Seitengruppen beweglich werden. Bei weiterer Temperatursteigerung wird in einem relativ engen Temperaturbereich die Beweglichkeit von Kettensegmenten wirksam, die Viskosität des Systems sinkt um mehrere Größenordnungen, und es werden konformative Umlagerungen der Makromoleküle möglich. Gleichzeitig ändern sich die Temperaturkoeffizienten des spezifischen Volumens und der Brechzahl deutlich. Anstelle eines Temperaturbereiches wird in der Regel für ein Polymer oder eine homogene Polymer-

mischung eine charakteristische Temperatur angegeben: die Glasatemperatur. Diese liegt z. B. für Polystyrol um 100°C und für Polybutadien bei -85°C .

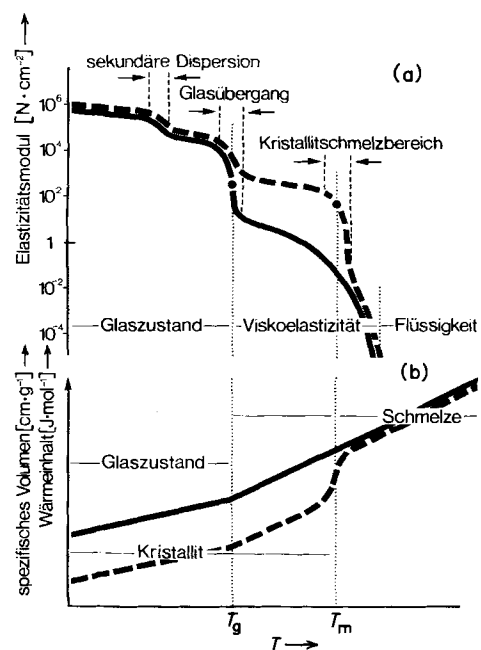


Abb. 2. a) Thermomechanische Kurven für amorphe (—) und teilkristalline (---) Hochpolymere, schematisch, b) Wärmeinhalt und spezifisches Volumen in Abhängigkeit von der Temperatur beim Schmelzen und glasigen Erstarren von Hochpolymeren. T_g Glasatemperatur, T_m Kristallitschmelztemperatur.

Oberhalb der Glasatemperatur befindet sich das Polymer in erweichtem Zustand, der im Gegensatz zu niedermolekularen Flüssigkeiten noch beträchtliche Elastizität aufweist. Die Moduln liegen um 1 bis 10 Ncm^{-2} . Diese Elastizität erweichter Polymere (Kautschukelastizität) beruht auf der Netzwerkstruktur. Infolge Verknüpfung der Kettenmoleküle durch chemische Bindungen, Verknäuelung in amorphen und Faltungen in kristallinen Bereichen treten bei Deformation Rückstellkräfte auf. Diese sind entropischer Natur im Gegensatz zur Energieelastizität der Festkörper. Die Gleichzeitigkeit viskoser und elastischer Eigenschaften wird als Viskoelastizität bezeichnet.

Bei weiter ansteigenden Temperaturen werden erweichte Polymere immer flüssigkeitsähnlicher, und die Elastizität der Schmelze nimmt ab. Dies ist besonders deutlich im Schmelzbereich von Kristalliten. Aus Abbildung 2 geht hervor, daß sich die Kristallite aus der Schmelze bilden. Der Zustand glasiger Erstarrung unterhalb der Glasatemperatur ist kein Gleichgewichtszustand minimalen Energieinhaltes. Der kristalline Zustand liegt energetisch tiefer als der glasig-amorphe. Trotzdem findet wegen der eingefrorenen Segmentbeweglichkeit in der Praxis der Übergang Glas – Kristallit nicht oder nur sehr langsam statt. Bei Polymeren, die wegen zu kurzer Sequenzen gleicher Taktizität nicht kristallisieren, ist nur der Übergang von glasig-amorpher Erstarrung zur amorphen Schmelze zu beobachten. Häufig erreichen Polymere auch bei hohen Temperaturen nicht den Zustand der idealen Flüssigkeit ohne Elastizität, da sie sich vorher zersetzen. Typisches Beispiel ist hochmolekulares Polymethylmethacrylat (Grundbaustein $[\text{CH}_2\text{—C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)]$), das um 200°C Depolymerisation und amorph-elastisches Verhalten zeigt.

Die Materialeigenschaften von Polymeren sind charakteristisch verschieden, je nachdem, ob bei gegebener Temperatur ein Zustand glasiger Erstarrung oder Kautschukelastizität vorliegt, wobei in beiden Fällen auch Kristallite vorhanden sein können. Mehrphasige polymere Werkstoffe lassen sich unter Verwendung der zugehörigen Moduln ordnen^[8, 9] (vgl. Tabelle 1). Etwa 90% aller heute verwendeten polymeren Werkstoffe sind mehrphasig. Hierzu gehören auch die teilkristallinen Polymere und Kombinationen mit inerten Füllstoffen wie Glasfasern oder Luft.

Tabelle 1. Einteilung mehrphasiger polymerer Werkstoffe.

Art des Werkstoffes	Disperse Phase mit Modul G_D	Kohärente Phase mit Modul G_K	Modulverhältnis bei Raumtemperatur
Verstärkter Kautschuk	Anorganischer Füllstoff	Kautschukelastisches Polymer	$G_D \gg G_K$
Thermoplastisches Elastomer	Glasig-amorphes oder kristallines Polymer	Kautschukelastisches Polymer	$G_D \gg G_K$
Verstärkter Thermoplast	Anorganischer Füllstoff	Glasig-amorphes oder teilkristallines Polymer	$G_D > G_K$
Teilkristallines Polymer	Kristallines Polymer	Glasig-amorphes Polymer	$G_D \approx G_K$
Weich-Schaum	Gas	Kautschukelastisches Polymer	$G_D < G_K$
Schlagzäh steifer Kunststoff	Kautschukelastisches Polymer	Glasig-amorphes oder teilkristallines Polymer	$G_D \ll G_K$
Hart-Schaum	Gas	Glasig-amorphes Polymer	$G_D \ll G_K$

Diese Übersicht beschränkt sich auf Polymer-Polymer-Kombinationen. Die hierfür übliche Bezeichnung "Polymer-Legierungen" ist dann nicht korrekt, wenn damit Analogie zu metallischen Legierungen ausgedrückt werden soll, deren Schmelzen homogen sind und deren Erstarrungsprodukte in weiten Zusammensetzungsbereichen Kristallite der reinen Stoffe enthalten. Bei Polymermischungen sind von vornherein Entmischungsphänomene zu berücksichtigen, die Schmelzen sind häufig nicht einphasig homogen, und die entmischten Phasen sind keine reinen Stoffe, sondern enthalten alle Komponenten in unterschiedlichen Konzentrationen. Ausschließlich bei teilkristallinen Polymeren treten reine Stoffe als eigene Phase auf.

2. Herstellung von Polymermischungen

Die direkteste Präparationsmethode ist die Vermischung vorgebildeter Polymerisate in der Schmelze. Das Ausmaß der Durchmischung hängt von der Diffusionsgeschwindigkeit der Kettenmoleküle ab. Bueche et al. haben die Diffusion von radioaktiv markiertem Polybutylacrylat (Grundbaustein $[-CH_2-CH(COOC_4H_9)-]^{[10]}$ und Polystyrol^[11] in einer Matrix des jeweils gleichen Polymers als Funktion der Temperatur und des Molekulargewichtes bestimmt, Bresler et al. die Diffusion markierten Polyisoprens (Grundbaustein $[-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-]^{[12]}$ in vulkanisiertem Kautschuk^[12]. Die Diffusionskoeffizienten liegen um 10^{-10} bis 10^{-13} cm²/s. Demnach beträgt die mittlere Verschiebung des Schwerpunktes der Kettenmoleküle in einer Schmelze 10^{-5} bis 10^{-6} cm. Dieser Wert ist um etwa zwei Größenordnungen niedriger gegenüber der Diffusion niedermolekularer Verbindungen in einer polymeren Matrix, und das thermodynamische Gleichgewicht

stellt sich deutlich langsamer ein. Allerdings ist die Verschiebung immer noch etwa 10- bis 100-fach größer als der Durchmesser eines Polymerknäuels in der Schmelze (vgl. dazu Abschnitt 4). Die Gleichgewichtseinstellung wird durch Mischzeit, Schergefälle, Temperatur und die rheologischen Eigenschaften der Polymere beeinflusst^[13-16]. Durchmischung in molekularen Dimensionen ist nur bei nicht eingefrorener Kettenbeweglichkeit, d. h. oberhalb der Glastemperatur möglich.

In hohen Scherfeldern tritt häufig Abbau der Polymere ein; die dabei entstehenden Radikale können unter Vernetzung

oder Bildung von Pfropf- oder Blockcopolymeren reagieren (vgl. Abb. 1). In der Polymermischung werden dadurch neue chemische Strukturen geschaffen. So liefert bereits das intensive Verknüten von Polyisopren mit Chloropren-Kautschuk (Grundbaustein $[-CH_2-CH(CCl=CH_2)-]^{[7]}$) auch bei tiefen Temperaturen Pfropf-, Block- und vernetzte Copolymere^[17]. Soll die chemische Struktur nicht verändert werden, bleibt die Methode der Schmelzmischung auf thermisch stabile Polymere und solche mit geringer Scherempfindlichkeit beschränkt.

Häufig werden Polymer-Latices vermischt. Diese bestehen aus kugelförmigen oder unregelmäßigen Polymerpartikeln, Emulgatoren und Dispergiermitteln, z. B. Wasser. Die Polymermischung gewinnt man durch Koagulation des Latex oder Abdampfen des Dispergiermittels. Nach Trocknung liegen die Komponenten in getrennten Partikeln mit Dimensionen zwischen 100 und 1000 nm vor. Diese Methode ermöglicht die Festlegung der Größe der dispersen Phase ohne weiteren Eingriff in die Eigenschaften der Komponenten. Die Zusammensetzung der Partikel bleibt zunächst unverändert. Beim Aufschmelzen des Pulvers finden wieder Abbau- und Pfropfreaktionen statt, und die Zusammensetzung der Partikel ändert sich graduell. Diese Änderung durch Übertritt einer Polymer-

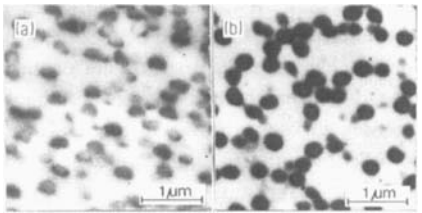


Abb. 3. Aufgeschmolzene Latexmischungen aus Polymethylmethacrylat und Polybutylacrylat. a) Polybutylacrylat schwach vernetzt, b) stark vernetzt. Kontrastierung durch Elektronenätzung, Elastomerphase dunkel.

komponente in Partikel der anderen treten seltener auf, wenn in den Latexteilchen Vernetzung über chemische Bindungen erfolgt ist. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 3 zeigen zunehmend schärfere Phasengrenzen und erhöhten Phasenkontrast infolge verminderter Durchmischung mit steigender Vernetzung z. B. eines Polybutylacrylates.

Ein weiteres Verfahren ist die Vermischung von Polymeren über eine gemeinsame Lösung durch Fällung und/oder Trocknung. Die gelegentlich vertretene Meinung, daß beim Eindampfen stets Durchmischung in molekularen Dimensionen erhalten werden kann^[18], ist nicht zutreffend. Ternäre Systeme aus zwei Polymeren und einem Lösungsmittel besitzen ausgedehnte Mischungslücken^[19–22]. Bereits bei Polymerkonzentrationen von wenigen Prozent tritt Phasentrennung ein. Fortschreitende Trocknung führt zur Fixierung eines Nichtgleichgewichtszustandes. Auch bei gemeinsamer Fällung wird heterogenes Material erhalten, wenn die Löslichkeit der Polymere abgestuft ist.

Die Fixierung von Polymerketten in einer „Zwangsmischung“ gelingt nur über chemische Bindungen. Dazu polymerisiert man Monomere in Gegenwart vorgebildeter Polymere. Sind deren Enden mit funktionellen Gruppen wie Hydroxy- oder Aminogruppen oder mit Halogenatomen substituiert oder handelt es sich um Kationen, Anionen oder Radikale, wird das Monomer dort angelagert, und es entstehen Blockcopolymere. Diese sind natürlich auch durch Kopplungsreaktionen aus vorgebildeten Polymeren zugänglich. Wächst die zweite Polymerkette nicht am Ende an, sondern an einer anderen, z. B. durch Doppelbindungen aktivierten Einheit der ersten Kette, entstehen Pfropfcopolymere. Nach dieser Methode wird ein großer Teil der kautschukverstärkten Thermoplaste hergestellt: Polybutadien wird in den Monomeren der später glasigen Komponente gelöst und dann in Substanz oder unter Zusatz eines inerten Lösungsmittels polymerisiert. Alternativ kann das Reaktionsgemisch nach partiellem Umsatz auch in Wasser suspendiert und die Polymerisation dort unter starkem Rühren beendet werden^[23, 24]. Reines glasiges Polymer sowie Pfropfcopolymere bilden sich nebeneinander, und ein zweiphasiges Gemisch entsteht. Durch Wahl der Konzentrationen, der Molekulargewichte des Polybutadiens und der Verfahrensbedingungen lassen sich zahlreiche morphologische Varianten erzeugen (s. dazu Abschnitt 5).

Häufig werden Pfropfcopolymere in Emulsion hergestellt. Dem Latex eines anderen Polymers zugesetzte Monomere polymerisieren an der Oberfläche und im Inneren der vorgebildeten Latexpartikel. Bei diesem Verfahren entstehen einander mehr oder weniger durchdringende Netzwerke; die Verknüpfung

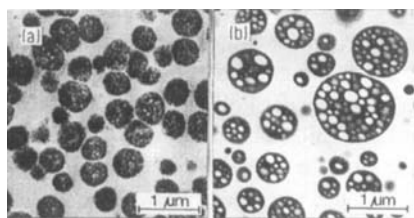


Abb. 4. Acrylnitril-Butadien-Styrol-Mischpolymerisate. a) Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart eines vorgebildeten Polybutadienlatex, b) Substanzpolymerisation von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart von gelöstem Polybutadien (zum Vergleich). Kontrastierung: Elastomerphase dunkel.

wird entweder durch chemische Bindung oder durch Verschlaufung der Kettenmoleküle bewirkt. Trotz dieser Fixierung ist Entmischung und Mehrphasigkeit zu beobachten. Innerhalb der durch die Latexpartikel vorgegebenen Dimensionen prägt sich eine Domänenstruktur aus (siehe Abb. 4).

3. Thermodynamik der Mischungen

Mit Ausnahme der Schmelzmischung sind bei den Präparationsmethoden für Polymerlegierungen zunächst im thermodynamischen Sinn Nichtgleichgewichte zu erwarten. Die Einstellung des Gleichgewichtes wird durch hohe Viskositäten und die Netzwerkstruktur behindert. In Polymerschmelzen können bei hinreichend hohen Temperaturen Gleichgewichtszustände erreicht werden. Dies wird belegt durch die Reversibilität bei der experimentellen Bestimmung der Trübungsgrenzen z. B. für Mischungen von Polymethylmethacrylat mit Styrol-Acrylnitril-Copolymeren (Grundbausteine $[-CH(C_6H_5)-CH_2-]$ und $[-CH(CN)-CH_2-]$)^[25] (siehe dazu auch Abb. 9) und durch reproduzierbare Einstellung von Molekülkonformationen in Abhängigkeit von der Temperatur in diesen Mischungen und in solchen von Polymethylmethacrylat mit Poly- α -methylstyrol^[26]. Nach direkten licht- und elektronenmikroskopischen Beobachtungen an den erstgenannten Schmelzen tritt Mehrphasigkeit bereits nach weniger als 1 min auf, wenn die Grenze zwischen einphasig stabilem und mehrphasigem Bereich durch Temperatursprung überschritten wird^[27]. Zweistündiges Tempern bewirkt z. B. lediglich noch eine Vergrößerung der entmischten Bereiche um den Faktor zwei. Der hohe Dispersitätsgrad nach Phasentrennung begünstigt die Einstellung von Gleichgewichtskonzentrationen in den entmischten Bereichen (quantitative Betrachtungen siehe [28–30]).

Auch in Schmelzen ist die Gleichgewichtseinstellung behindert, wenn Polymere chemisch vernetzt oder Kristallite nicht vollständig geschmolzen sind. Im letzteren Fall ist nach weitgehend bestätigten Modellvorstellungen^[31, 32] die Zahl der

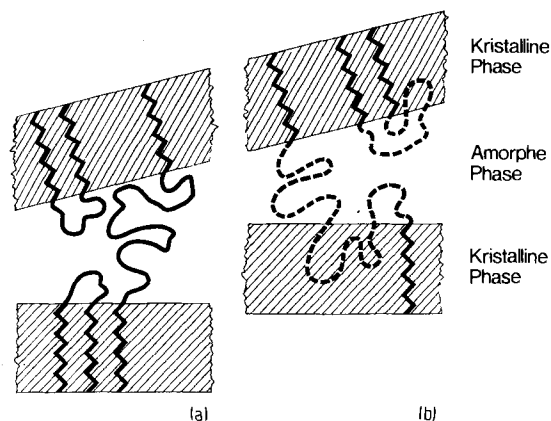


Abb. 5. Konformative Beschränkung beim Schmelzen oder Kristallisieren von Kettenmolekülen, schematisch. a) Mögliche Konformationen, b) nicht mögliche Konformationen.

Anordnungsmöglichkeiten für die Kettensegmente in den amorphen Bereichen vermindert infolge Einschränkung des für Konformationsänderungen verfügbaren Volumens durch Kristallite unterschiedlicher Größe (siehe Abb. 5). Demzufolge

ist der Entropiebeitrag eines nicht kristallinen Kettenstückes geringer als der einer gleichlangen Kette in einer amorphen Schmelze. Beim Schmelzen ändert sich nicht nur die Entropie des gerade die Phase wechselnden Grundbausteins, sondern die des ganzen nicht kristallinen Kettenstückes. Die Entropieänderung pro Monomereinheit ist also keine Konstante, und teilkristalline Polymere zeigen einen Schmelzbereich anstelle einer exakt definierten Schmelztemperatur:

$$T_s = \Delta H_s / \Delta S_s \quad (1)$$

mit ΔH_s und ΔS_s als Schmelzenthalpie bzw. -entropie.

Sinkt die Temperatur einer kristallisierbaren Polymere enthaltenden Schmelzmischung unter den Schmelzbereich einer Komponente, scheidet sich diese partiell als feste kristalline Phase ab. Die Zusammensetzung der verbleibenden Schmelze wird dabei verschoben. Die freie Enthalpie eines Polymers ist im kristallinen Zustand niedriger als in der Schmelze. Deshalb wird die freie Enthalpie der Mischung durch partielle Kristallisation herabgesetzt. Wird der Schmelzbereich einer weiteren kristallisierbaren Komponente unterschritten, kristallisiert auch sie partiell. Sofern zwei kristallisierbare Polymere in der Schmelze eine einphasige Mischung, aber jeweils eigene Kristallite und keine Mischkristallite bilden, gibt die Auftragung der Schmelztemperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung zwei Kurvenzüge, die sich bei der eutektischen Temperatur schneiden (siehe Abb. 6a)^[33].

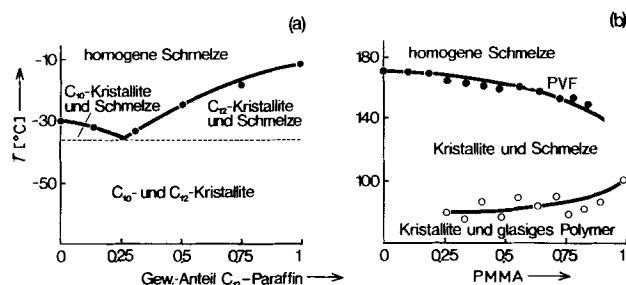


Abb. 6. Schmelzen und glasiges Erstarren binärer Polymermischungen; ● Schmelztemperatur, ○ Glastemperatur. a) Kristallisierbare C₁₀- und C₁₂-Paraffine als Modellmischung (Messungen von Killian)^[33], b) kristallisierbares Polyvinylidendifluorid (PVF) und amorphes Polymethylmethacrylat (PMMA) (Messungen von Nishi und Wang)^[35].

In Abbildung 6b ist das Phasendiagramm für die Mischung eines kristallisierbaren Polymers mit einem amorphen Polymer wiedergegeben. Polyvinylidendifluorid (Grundbaustein $[-CH_2-CF_2-]$) und Polymethylmethacrylat bilden eine homogene Mischschmelze^[35]. Daraus kristallisiert Polyvinylidendifluorid bei jedem Mischungsverhältnis im Bereich zwischen der Schmelztemperatur seiner Kristallite und der Glastemperatur der Mischung. Im festen Zustand werden Kristallit-schmelz- und Glastemperatur nebeneinander beobachtet. Beide sind vom Mischungsverhältnis abhängig. Mit zunehmendem Gehalt an Polymethylmethacrylat sinkt die Schmelztemperatur von Polyvinylidendifluorid. Der Abfall der Glastemperatur der Mischung gegenüber dem Wert für reines Polymethylmethacrylat belegt, daß noch beträchtliche Mengen nicht kristallisierten Polyvinylidendifluorids vorliegen^[36]. Ob dieses mit Polymethylmethacrylat molekulardispers vermischt ist, wird zur Zeit durch Neutronenstreuung untersucht^[34]. Da die Bedingung der homogenen Mischbarkeit für chemisch verschie-

dene Polymere selten erfüllt ist, läßt sich diese einfache Betrachtung nur in wenigen Fällen anwenden. In aller Regel bilden sich Kristallite, aus denen eine nicht kristallisierbare Komponente ausgeschlossen bleibt. Die Kristallite sind aber in eine mehrphasige amorphe Matrix eingebettet. In der Nähe von deren Glastemperatur kommt es nur noch zu langsamer Nachkristallisation^[37].

Ein bei höheren Temperaturen in der Schmelze erreichter Gleichgewichtszustand kann durch rasches Abkühlen fixiert werden. In bezug auf die niedrigere Temperatur besteht dann kein Gleichgewicht. Die „eingefrorenen“ Systeme sind labil und unterliegen zeitlichen Änderungen auch unterhalb der Glastemperatur^[38]. So steigen bei der Lagerung abgeschreckter Schmelzen von Polycarbonaten (Grundbaustein $[-O-C_6H_4-O-CO-]$) und Polymethylmethacrylaten die Elastizitätsmoduln an^[39]. Da zeitliche Änderungen unterhalb der Glastemperatur vergleichsweise langsam ablaufen und Polymermischungen bei thermoplastischer Verarbeitung aufgeschmolzen werden müssen, wurde vorgeschlagen, die Kriterien der Mischungsthermodynamik zu benutzen^[20, 40-42]. Sind die den Gleichgewichtszustand bestimmenden Parameter bekannt, sind auch für den Nichtgleichgewichtszustand Voraussagen über die Richtung späterer Veränderungen möglich. Betrag, Vorzeichen und Verlauf der freien Mischungsenthalpie^[*] in Abhängigkeit von der Zusammensetzung entscheiden, ob die Polymerlegierung unter den gegebenen Bedingungen einphasig stabil ist oder zur Entmischung in mehrere Phasen tendiert. Dabei ist es im Prinzip gleichgültig, ob diese Zustände auch eingestellt werden. Zweckmäßig beobachtet man aber nur den Temperaturbereich mit nicht eingefrorener Segmentbeweglichkeit, da unterhalb der Glastemperatur ein Gleichgewichtszustand praktisch überhaupt nicht erreicht wird.

Die freie Mischungsenthalpie pro mol für zwei molekulareinheitliche Polymere 1 und 2 wird durch die Gleichung

$$\Delta G_m / (n_1 + n_2) = RT [x_1 \ln \phi_1 + x_2 \ln \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 (m_1 x_1 + m_2 x_2)] \quad (2)$$

angegeben, wobei x_1 bzw. x_2 die Molbruchteile und ϕ_1 bzw. ϕ_2 die Volumenanteile des Polymers 1 bzw. 2 sind. R und T haben die übliche Bedeutung; n_1 und n_2 bezeichnen die Molzahlen, m_1 und m_2 die Segmentzahlen pro Kettenmolekül. Letztere sind auf ein Referenzvolumen bezogen, das für beide Polymere gleich ist und etwa dem Molvolumen der Monomere entspricht. Der Korrekturterm χ_{12} berücksichtigt zunächst nur eine enthalpische Wechselwirkung zwischen je einem Segment der Polymere 1 und 2. Die Gleichung wurde abgeleitet auf der Basis des Modells, daß die Polymermischung ein räumliches Gitter bildet, dessen Gitterplätze statistisch durch die Segmente der Polymerketten besetzt werden (Gittertheorie)^[43-45]. Abbildung 7 zeigt ein zweidimensionales Modell für die Mischungen eines Polymers mit einer niedermolekularen Verbindung und mit einem zweiten Polymer. Im zweiten Fall ist wegen der Verknüpfung der Polymersegmente zu Ketten die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten im Volumen deutlich geringer, und demzufolge erreicht die Mischungsentropie (ΔS_m) bei Polymermischungen niedrigere Werte. Eine weitere Verminderung der Anordnungsmöglichkeiten ergibt sich bei

[*] Die freie Mischungsenthalpie ist definiert als Differenz zwischen der freien Enthalpie der Mischung und der Summe der freien Enthalpien der reinen Komponenten.

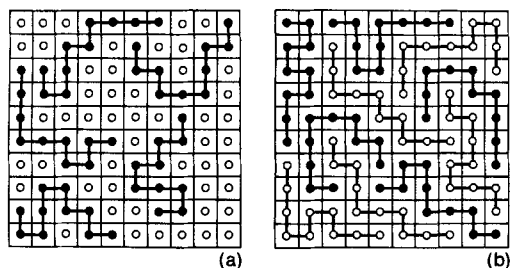


Abb. 7. Anordnungsmöglichkeiten in binären Mischungen eines Polymers a) mit einer niedermolekularen Verbindung und b) mit einem zweiten Polymer, zweidimensional schematisch. Zahl der Segmente pro Kettenmolekül $m_1 = m_2 = 10$.

größerer Kettensteifigkeit^[46, 47]. Die Zahl der Kontakte zu Nachbarsegmenten wird dagegen nur wenig beeinflusst, und die Mischungsenthalpie (ΔH_m) ist deshalb in beiden Fällen nicht sehr verschieden. Der für die meisten Polymermischungen positive Wert ΔH_m ^[48, 49] kann durch ΔS_m nur begrenzt ausgeglichen werden^[41] und bedingt nach

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (3)$$

positive Werte der freien Mischungsenthalpie ΔG_m . Dies erklärt qualitativ die steigende Tendenz zur Entmischung bei zunehmender Kettenlänge der Komponenten.

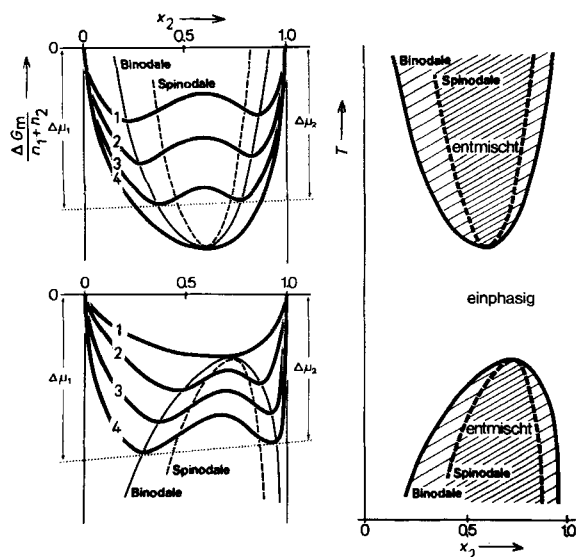


Abb. 8. Freie Mischungsenthalpie ΔG_m , Binodale und Spinodale für binäre Polymermischungen mit oberer und unterer Mischungslücke, schematisch. T Temperatur, n_1 und n_2 Molzahlen, $\Delta\mu_1$ und $\Delta\mu_2$ chemische Potentiale, x_2 = Molenbruch des Polymers 2. Kurve 1 bis 4 bei T_1 bis T_4 ; $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$.

In Abbildung 8 ist der Verlauf der freien Mischungsenthalpie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung (hier mit x_2 , dem Molenbruch des Polymers 2, als deren Maß) für eine binäre Polymermischung dargestellt. Zeigen die Kurvenzüge mehr als ein Minimum, besteht eine Mischungslücke trotz negativer Werte der freien Mischungsenthalpie im gesamten Bereich. Die Berührungspunkte von Doppeltangenten an jeweils beide Minima der einzelnen Kurven liegen auf der Binodalen; diese grenzt den Bereich stabiler homogener Mischungen ab. Innerhalb des eingeschlossenen Gebietes ist eine homogene Mischung nicht stabil. Entmischung verschiebt die freie Mi-

schungsenthalpie zu negativeren Werten. Durch Verbindung der Wendepunkte der Kurven erhält man als Grenze zwischen instabilem und metastabilem Bereich die Spinodale. Sie ist vor allem deshalb von Bedeutung, weil sie aus den Beziehungen für die freie Mischungsenthalpie in geschlossener Form berechnet werden kann. Bei der Binodalen ist das nicht möglich. Die Wendepunktsbedingung

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_1^2} = 0 \quad (4)$$

führt mit Gl. (2) zu

$$\chi_{12}^{\text{Spin}} = \frac{1}{2(m_1 \phi_2 + m_2 \phi_1)} \left[\frac{1}{\phi_1 \phi_2} + \frac{(m_2 - m_1)^2}{m_1 m_2} \right] \quad (5)$$

Die Spinodale zeigt in qualitativer gleicher Weise wie die Binodale eine Mischungslücke und deren Veränderung mit experimentellen Bedingungen an.

Mischbarkeit der Komponenten in jedem Verhältnis besteht bei

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_1^2} \right)_{p, T = \text{const.}} > 0 \text{ für } 0 < x_1 < 1 \quad (6)$$

Hat diese Ableitung für ein bestimmtes Intervall von x_1 negative Werte, existiert eine Mischungslücke. Damit verfügen wir über eine thermodynamisch scharfe Definition von „Polymerverträglichkeit“ und „unverträglichkeit“, unabhängig von der subjektiven Bewertung anhand optischer oder mechanischer Eigenschaften der Polymerlegierung. Eine Polymerkombination wird als „verträglich“ bezeichnet, wenn bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck in keinem Zusammensetzungsbereich eine Mischungslücke auftritt. „Unverträglichkeit“ besteht, wenn eine Mischungslücke existiert. Im Sinn der Gleichgewichtsthermodynamik gibt es bei amorphen Polymermischungen keine generelle Unverträglichkeit über den ganzen Zusammensetzungsbereich. Die Mischungslücken erstrecken sich zwar oft bis zu sehr kleinen Konzentrationen der einen Komponente, umfassen aber niemals den reinen Stoff mit. Bei hinreichend großem Überschuß einer Komponente besteht also stets Verträglichkeit. Nur bei sehr hoch vernetzten oder bei teilkristallinen Polymeren^[37] kann eine Phase allein von einer Mischungskomponente gebildet werden.

Die Trübungsgrenzen für Mischungen von Polystyrol mit Polymethylvinylether^[50] (Grundbaustein $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_3)-]$) und Polymethylmethacrylat mit Styrol-Acrylnitril-Copolymeren^[27, 51] sind in Abbildung 9 dargestellt. Gegenüber Mischungen von Polymeren mit niedermolekularen Verbindungen^[52] zeigen sich einige Besonderheiten: Bei den Hochpolymermischungen finden sich stets obere Mischungslücken, d. h. verminderte gegenseitige Löslichkeit mit steigender Temperatur. Die Lage der Mischungslücken im Temperatur-Zusammensetzungs-Diagramm ist stark vom Molekulargewicht abhängig. Bei Copolymeren treten drastische Verschiebungen der Trübungsgrenzen bereits bei geringen Änderungen der mittleren Zusammensetzung ein. Auch das Zusammentreffen von oberer und unterer Mischungslücke wird beobachtet. Die Erfassung unterer Mischungslücken ist nur dann möglich, wenn diese sich oberhalb der Glasstemperatur erstrecken.

Die Mischungen von Oligomeren, z. B. des Dimethylsiloxans und des Isobutens (Grundbaustein $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-]$)^[53]

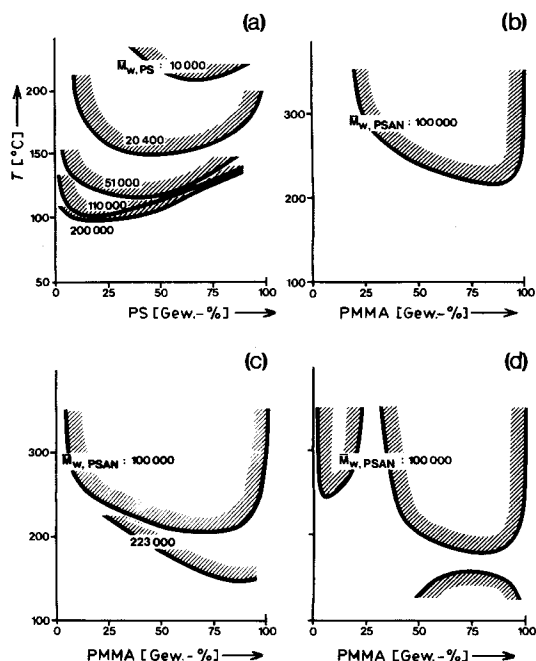


Abb. 9. Trübungsgrenzen in quasibinären Polymermischungen. a) Polymethylvinylether ($\bar{M}_w = 51\,500$) und Polystyrol (PS) (Messungen von Nishi und Kwei) [50]. b) Polymethylmethacrylat (PMMA) ($\bar{M}_w = 100\,000$) und Styrol-Acrylnitril-Copolymere (PSAN) mit 26,8, c) 28 und d) 28,7 Gew.-% Acrylnitril. Kurve für $\bar{M}_{w,PSAN} = 223\,000$ nach [51]. \bar{M}_w Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts, entmischte Bereiche schraffiert.

oder des Styrols und des Isoprens^[20], weisen stark asymmetrische und bimodale Trübungskurven auf (Abb. 10). Die gegenseitige Löslichkeit steigt ebenso wie in Kombinationen mit oligomeren Glykolen^[54] bei zunehmender Temperatur. In Oligomermischungen wurden stets untere Mischungslücken beobachtet.

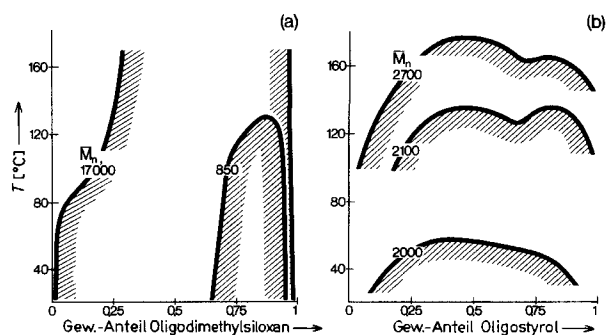


Abb. 10. Trübungskurven in binären Oligomermischungen. a) Oligoisobuten ($\bar{M}_n = 250$) und Oligodimethylsiloxane ($\bar{M}_n = 17\,000$ und 850) (Messungen von Allen et al.) [53]. b) Oligoisopren ($\bar{M}_n = 2700$) und Oligostyrole ($\bar{M}_n = 2700$, 2100 und 2000) (Messungen von Koningsveld et al.) [20]. \bar{M}_n Zahlenmittelwert des Molekulargewichts; entmischte Bereiche schraffiert.

Zur qualitativen und quantitativen Beschreibung der Phasenbeziehungen in „flüssig-flüssig“-Systemen der genannten Art ist die aus dem Gittermodell abgeleitete Beziehung (2) geeignet. Die beiden ersten Terme umfassen die kombinatorische Mischungsentropie, der Korrekturterm χ_{12} diente ursprünglich nur zur Bezeichnung der enthalpischen Wechselwirkung zwischen je einem Segment der Polymere 1 und 2. Hat χ_{12} den Wert 0, wenn die Wechselwirkungen 1–2 energetisch der Summe der Wechselwirkungen 1–1 und 2–2 gleich sind, wird die Mischung als athermisch bezeichnet. Der Einfluß einer in

der Regel bei den Polymerkomponenten anzutreffenden molekularen Uneinheitlichkeit wird durch eine Multikomponenten-Version von Gl. (2) berücksichtigt^[55]:

$$\Delta G_m / (n_1 + n_2) = RT \left[\sum_i x_{1i} \ln \Phi_{1i} + \sum_j x_{2j} \ln \Phi_{2j} + \chi_{12} \Phi_1 \Phi_2 \left(\sum_i x_{1i} m_i + \sum_j x_{2j} m_j \right) \right] \quad (7)$$

$$\text{mit } \Phi_1 = \sum_i \Phi_{1i} \text{ und } \Phi_2 = \sum_j \Phi_{2j}$$

Die Indices i bzw. j bezeichnen dabei die Ketten mit der Segmentzahl m_i im Polymer 1 bzw. die Ketten mit der Segmentzahl m_j im Polymer 2. Wegen der Unhandlichkeit des Summenausdrucks beschränkt man sich auf die Betrachtung „quasibinärer“ Mischungen und setzt für die relativen Kettenlängen m_1 und m_2 Mittelwerte der Molekulargewichtsverteilungen der beiden Komponenten ein. Bereits diese Vereinfachung bedingt, daß dem Korrekturterm χ_{12} ein nicht kombinatorischer Entropiebeitrag zugeordnet wird. Die quantitative Beschreibung des Phasenverhaltens amorpher Polymerlegierungen als Funktion von Zusammensetzung, Temperatur, Druck, Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung der Komponenten über das Gittermodell gelingt nur, wenn für χ_{12} passende Abhängigkeiten von diesen Einflußgrößen zugelassen werden. χ_{12} ist dann eine weitgehend empirische Korrektur der freien Enthalpie der athermischen Mischung mit Enthalpie- und nicht kombinatorischem Entropieanteil. Koningsveld et al. konnten z. B. mit einer quadratischen Konzentrationsabhängigkeit von χ_{12} in Oligomermischungen des Isobutens und Dimethylsiloxans auch bimodale Trübungskurven erfassen^[20, 56, 57]. Dieses Verfahren ist aber nur beschreibend und ermöglicht noch keine Voraussage über das Mischungsverhalten chemisch unterschiedlich zusammengesetzter Polymere.

Voraussagen sind ohne die bei Hochpolymermischungen schwierige Bestimmung von χ_{12} über die Hildebrand'schen Löslichkeitsparameter δ möglich^[58]. Diese sind ein Maß der zur Überwindung aller intermolekularen Kontakte in einem mol einer Flüssigkeit notwendigen inneren Verdampfungswärme E gemäß

$$\delta = (E/V_{\text{mol}})^{1/2} \quad (8)$$

mit V_{mol} als Molvolumen. Für die Änderung der Enthalpie beim Mischen zweier Flüssigkeiten gilt

$$\Delta H_m = V_{\text{gesamt}} (\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1 \Phi_2 \quad (9)$$

Mit Gl. (2) folgt daraus

$$\chi_{12} = \frac{V_{\text{gesamt}}}{RT(m_1 x_2 + m_2 x_1)} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (10)$$

Den Löslichkeitsparameter eines Polymers i erhält man nach Small^[59] gemäß

$$\delta_i = q_i \sum \frac{F_i}{M_{0,i}} \quad (11)$$

aus der Dichte q_i des Homopolymers, dem Molekulargewicht des Grundbausteins $M_{0,i}$ und den Attraktionskonstanten F_i der chemischen Struktureinheiten des Grundbausteins (Zah-

lenwerte siehe^[60]). Die Löslichkeitsparameter für Copolymere werden durch Linearkombination mit den Volumenanteilen der Grundbausteine erhalten^[61], und die Änderung der Löslichkeitsparameter δ beim Übergang von einer Bezugstemperatur T_0 auf die Temperatur T wird mit

$$\ln(\delta_{T_0} - \delta_T) = -\alpha(T_0 - T) \quad (12)$$

berücksichtigt. Hierbei ist für α stets der oberhalb der Glasstemperatur gültige thermische Expansionskoeffizient einzusetzen. Hat δ für zwei Polymere den gleichen Zahlenwert, ist nach Gl. (10) χ_{12} und nach Gl. (2) auch ΔG_m gleich Null. Eine einphasig homogene Mischung sollte dann stabil sein. Obwohl Gl. (10) nur bei positiver Mischungsenthalpie anwendbar ist und sowohl für teilkristalline als auch für Polymere mit Wasserstoffbrücken nicht gilt, haben Krause^[61] und Casper^[62] das Konzept der Löslichkeitsparameter erfolgreich für eine a priori Beurteilung der Mischbarkeit technisch interessanter Polymerkombinationen in Abhängigkeit von Temperatur, Zusammensetzung und Molekulargewicht benutzt. Bei Mischungen von Homopolymeren mit Copolymeren kann durch die Wahl geeigneter mittlerer Zusammensetzung des Copolymers dessen Löslichkeitsparameter an den des Homopolymers angeglichen werden. Dies gelingt z. B. mit Styrol-Acrylnitril-Copolymeren und Polymethylmethacrylat (siehe Abb. 11). Die über

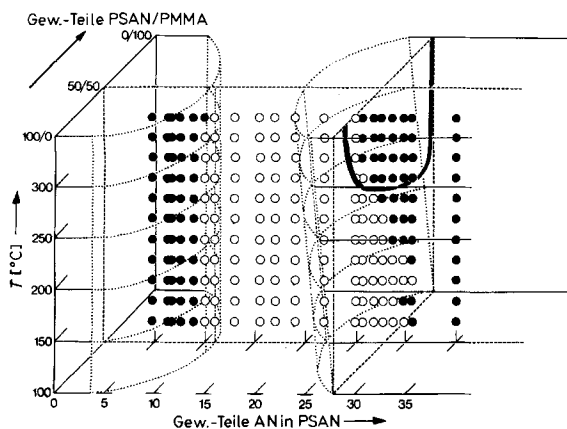


Abb. 11. Mischbarkeit von Polymethylmethacrylat (PMMA) mit Styrol-Acrylnitril-Copolymeren (PSAN) in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung. Meßpunkte: ○ optisch klar, ● trüb. Durchgezogene Kurve: Phasendiagramm für Copolymerzusammensetzung 72 Gew.-% Styrol, 28 Gew.-% Acrylnitril (vgl. Abb. 9). Konkave Flächen: über Löslichkeitsparameter nach [62] berechnete Mischungsgrenzen.

Löslichkeitsparameter berechneten Mischungsgrenzen^[62] zeigen zumindest qualitative Übereinstimmung mit dem Bereich optisch klarer Mischbarkeit. Obwohl sich auch zahlreiche Beispiele für Nichtübereinstimmung finden, wird das Konzept der Löslichkeitsparameter zunehmend auch bei Oligomermischungen verwendet^[54, 63].

Erweiterte Theorien der Polymerlösung erfassen über Freiheitsgrade von Beweglichkeiten nicht kombinatorische Mischungsentropien als Strukturdefekte, die bei der Mischung von Flüssigkeiten infolge unterschiedlicher Packungsdichten entstehen^[64–69]. Durch relativ komplizierte Gleichungen wird die freie Mischungsenthalpie mit experimentell bestimmbar Größen (thermischer Expansionskoeffizient, Kompressibilität, Volumenbedarf eines Kettensegments) verknüpft. Damit erhält man die Eigenschaft der Mischung aus Stoffdaten der reinen

Komponenten. McMaster konnte so ohne Verwendung empirischer Korrekturterme die Phasenverhältnisse von Polymermischungen vorausberechnen^[51, 70]. In Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt die Rechnung starke Abhängigkeit der Trübungsgrenze vom Molekulargewicht und die Existenz oberer Mischungslücken als Normalfall bei Hochpolymermischungen. Die zur Rechnung notwendigen thermodynamischen Stoffdaten sind allerdings erst in wenigen Fällen experimentell mit ausreichender Genauigkeit bestimmt. Aus diesem Grund und wegen des mathematischen Aufwandes werden diese Zustandsgleichungen noch nicht häufig verwendet.

Grundsätzlich lassen sich die bei einer Mischung eintretenden Strukturdefekte, die auch als Änderungen des freien Volumens angesehen werden, wieder zum Korrekturterm χ_{12} der Gl. (2) zusammenfassen^[70]. Die beiden ersten Terme in Gl. (2) bleiben dann unverändert^[71, 72]. Nach Huggins sind aber außer den im Vergleich zu niedermolekularen Mischungen verminderten Anordnungsmöglichkeiten auch Einflüsse der Umgebung der Kettensegmente auf die Kettenflexibilität zu berücksichtigen^[73, 74]. Flexible Ketten eines Polymers werden durch Zusatz steifer Ketten selbst weniger flexibel und expandieren demzufolge. Das sollte durch eine Konzentrationsabhängigkeit der Trägheitsradien in Polymermischungen erfaßt werden können^[75]. Diese Korrekturen für die Mischungsentropie von Huggins lassen sich mit der Floryschen Zustandsgleichung^[65] (Veränderung des freien Volumens beim Mischen) kombinieren und ermöglichen die quantitative Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften von Polymermischungen allein auf der Basis experimentell zugänglicher molekularer Größen (Einzelheiten siehe^[76, 77]).

Die Anwendung gleichgewichtsthermodynamischer Kriterien auf Polymerlegierungen fordert, daß diese einem Zustand minimaler freier Enthalpie zustreben. Das wird bei Entmischung erreicht, wenn das chemische Potential einer Komponente in allen Phasen gleich ist. Das chemische Potential ist definiert als die Ableitung der freien Mischungsenthalpie ΔG_m nach der Konzentration dieser Komponente. Aus Gl. (2) ergibt sich

$$\Delta\mu_1 = \frac{\partial(\Delta G_m/(n_1 + n_2))}{\partial x_1} = RT[\ln \phi_1 + (1 - m_1/m_2)\phi_2 + m_1\chi_{12}\phi_2^2] \quad (13)$$

Gleiches chemisches Potential in entmischten Phasen wird durch eine Doppeltangente an den Kurvenverlauf der freien Mischungsenthalpie (vgl. Abb. 8) angezeigt. Damit sind die Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen definiert. Diese bilden bei den jeweiligen Temperaturen die Binodale, die bei streng binären Mischungen mit der Trübungsgrenze identisch ist. Deshalb ist zu prüfen, ob in den Mischungslücken „quasi-binärer“ Polymerlegierungen die Zusammensetzung der entmischten Phasen der Trübungsgrenze entspricht. Ausgehend von einem reinen Polymerisat werden dazu die Breitlinien-Kernresonanz-Spektren in Abhängigkeit vom Zusatz wachsender Mengen des anderen Polymers aufgenommen. Im Bereich der Mischbarkeit besteht keine Additivität bezüglich der Spektren der beiden reinen Polymerkomponenten. Die homogene Mischung einer speziellen Zusammensetzung ist als individuelle Spezies mit charakteristischem Spektrum zu betrachten. Unmittelbar vor Überschreiten der Trübungsgrenze erhält man das Spektrum einer derjenigen Polymerzusam-

mensetzungen, in welche das System im Bereich der Nichtmischbarkeit zerfallen sollte. Da bei Nichtmischbarkeit Additivität der Kernresonanzspektren besteht, können Spektren von Polymerzusammensetzungen der Mischungslücke aus den Spektren der Polymermischungen an den Trübungsgrenzen bei Kenntnis der Phasenanteile exakt zusammengesetzt werden. Verfahren und Ergebnis für Mischungen von Styrol-Acrylnitril-Copolymer mit Polymethylmethacrylat zeigt Abbildung 12. Hier sind die Phasen nach den Regeln der Gleichgewichtsthermodynamik für flüssige Mischungen getrennt. Es ist offen, ob dieser Nachweis immer geführt werden kann, weil in quasi-

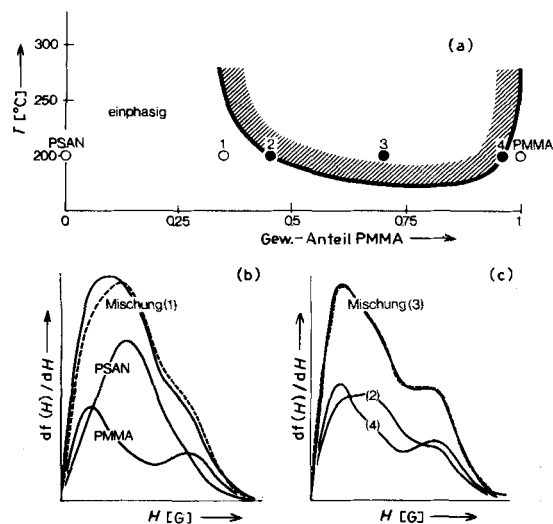


Abb. 12. Additivität und Nichtadditivität der Breitlinien-Kernresonanzspektren ein- und mehrphasiger Mischungen von Polymethylmethacrylat (PMMA) mit Styrol-Acrylnitril-Copolymer (PSAN; 71,3 Gew.-% Styrol, 28,7 Gew.-% Acrylnitril). a) Trübungskurve, b) und c) Resonanzsignale. Mischung (1): PSAN/PMMA = 65/35, Mischung (3): PSAN/PMMA = 30/70 (Phasenanteil (2): 0,49, Phasenanteil (4): 0,51). — experimentelle Kurven, - - - berechnete Kurven entsprechend der Zusammensetzung (b) und mit den angegebenen Phasenanteilen (c).

binären Mischungen wegen der unvermeidlichen Molekulargewichtsverteilungen Trübungsgrenze und Binodale häufig nicht exakt zusammenfallen^[42] und die Trübungsgrenze die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen dann nicht korrekt repräsentiert (vgl.^[78, 79]).

Das chemische Potential $\Delta\mu_1$ einer Komponente der Polymermischung kann im homogen einphasigen Bereich durch Neutronenkleinwinkelstreuung bestimmt werden. Dazu müssen bei einem Teil der Moleküle einer Komponente alle Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt werden. Aufgrund der unterschiedlichen Streulängen von Wasserstoff und Deuterium zeigt die verdünnte Lösung von deuterierten Polymeren in einer nicht deuterierten Matrix oder der streutechnisch einfachere, aber präparativ schwierigere umgekehrte Fall eine Neutronenkleinwinkelstreuung, die analog zur konventionellen Lichtstreuung gemäß

$$\frac{Kc_2}{R(\kappa)} = \frac{1}{M_2 P(\kappa)} + 2A_2 c_2 + \dots \quad (14)$$

mit dem Streuparameter $\kappa = (4\pi/\lambda)\sin\vartheta$ ausgewertet wird. Dabei bedeuten c_2 , M_2 und A_2 die Konzentration, das Molekulargewicht bzw. den 2. osmotischen Virialkoeffizienten der in geringer Konzentration vorliegenden Polymerkomponente;

$R(\kappa)$ ist das Verhältnis der gestreuten Intensität zur Primärstrahlintensität; $P(\kappa)$ ist die Einpartikel-Streufunktion von Debye^[80, 81], λ die Wellenlänge der Neutronen und ϑ der halbe Streuwinkel. Die Konstante K enthält als wichtigste Größe die Streulängen von Wasserstoff und Deuterium. Aus $P(\kappa)$ wird der mittlere Streumassenradius r des Polymers nach

$$P(\kappa) = 1 - \langle r^2 \rangle_z \frac{\kappa^2}{3} + \dots \quad (15)$$

erhalten. Die Umrechnung von $\langle r^2 \rangle_z$ auf den Gewichtsmittelwert R_w des Streumassenradius erfolgt in üblicher Weise unter Zugrundelegung einer Schulz-Flory-Verteilung. Nach Zimm^[82] wird $Kc_2/R(\kappa)$ gegen die Summe aus Konzentration des Polymers 2 und Quadrat des Streuparameters κ aufgetragen. Extrapolation auf $c_2=0$ bzw. $\kappa=0$ liefert $P(\kappa)$ bzw. A_2 .

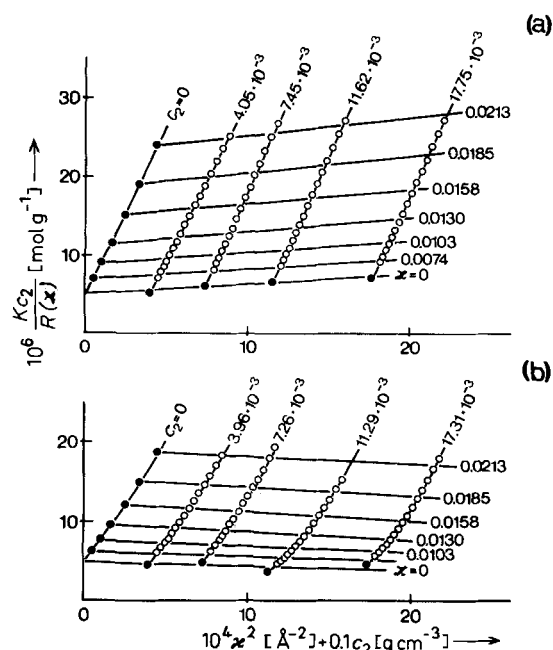


Abb. 13. Zimm-Diagramm für Styrol-Acrylnitril-Copolymer (71,3 Gew.-% Styrol, 28,7 Gew.-% Acrylnitril) in perdeuteriertem Polymethylmethacrylat bei a) 110°C und b) 130°C. c_2 Konzentration an Styrol-Acrylnitril-Copolymer in g cm^{-3} , κ Streuparameter, \circ Meßpunkte, \bullet Extrapolationswerte, K Streukonstante.

Der Ordinatenabschnitt ist der Reziprokwert von M_2 . Abbildung 13 zeigt solche Auftragungen für Styrol-Acrylnitril-Copolymere in einer Matrix aus perdeuteriertem Polymethylmethacrylat bei zwei Temperaturen^[26]. Der 2. osmotische Virialkoeffizient des Polymers 2 (hier Styrol-Acrylnitril-Copolymer) ist also experimentell direkt zugänglich. Er ist mit dem chemischen Potential $\Delta\mu_1$ der im Überschuß vorliegenden Polymerkomponente 1 (hier perdeuteriertes Polymethylmethacrylat) verknüpft nach^[52]

$$\Delta\mu_1 = -RT \left[\frac{V_1}{M_2} c_2 + A_2 V_1 c_2^2 \right] \quad (16)$$

wobei V_1 das partielle Molvolumen des Polymers 1 bedeutet. Aus dem chemischen Potential und der Zusammensetzung der Mischung erhält man durch Integration von Gl. (13) den Wert der freien Mischungsenthalpie ΔG_m . Die Gleichung gilt in dieser Form nur für verdünnte Systeme.

Mit Neutronenstreuexperimenten wird zunächst die Frage entschieden, ob die Polymermischung im optisch klaren Bereich molekulardispers ist. Mit anderen Methoden zur Bestimmung von Mehrphasigkeit – dynamisch-mechanischen Messungen, Elektronenmikroskopie, Calorimetrie – ist das nicht mit Sicherheit festzustellen. Bei Streuexperimenten bleibt der Probenzustand unverändert; ihr Anwendungsbereich liegt bei niedrigen Konzentrationen, und es werden Einzelmoleküle registriert. Molekülaggregationen sind auch in großer Verdünnung nachweisbar. Die aus Zimm-Diagrammen (Abb. 13) entnommenen Molekulargewichte der Styrol-Acrylnitril-Copolymere in der Mischung mit Polymethylmethacrylat stimmen mit den durch konventionelle Messungen ermittelten Werten der eingesetzten Polymerisate überein. Demnach sind die Mischungen im untersuchten Zusammensetzungsbereich molekulardispers. Außerhalb der Mischungslücken besteht Durchmischung im molekularen Bereich. Die Zahlenwerte der Molekulargewichte sind mit den übrigen Ergebnissen der Neutronenstreuexperimente in Tabelle 2 zusammengestellt. Der Streumassenradius R_w des Styrol-Acrylnitril-Copolymers sinkt ebenso wie der 2. osmotische Virialkoeffizient A_2 mit steigender Temperatur. Dies zeigt vermindertes Lösevermögen des Polymethylmethacrylats an, in Übereinstimmung mit der Existenz oberer Mischungslücken. Zu-

Tabelle 3. Neutronenstreuung an Styrol-Acrylnitril-Copolymermischungen mit unterschiedlicher mittlerer Zusammensetzung der Komponenten (Monomerverhältnis in Gew.-%). $\bar{M}_w = 280\,000$, $T = 25^\circ\text{C}$. R_w = Streumassenradius, $A_2 = 2$. Virialkoeffizient.

Styrol/Acrylnitril		$R_w [\text{\AA}]$	$A_2 \cdot 10^4$
Komponente 1	Komponente 2	Komponente 2	$[\text{mol cm}^3 \text{ g}^{-2}]$
84.5/15.5	81.0/19.0	128	-0.65
83.0/17.0	81.0/19.0	137	-0.08
81.0/19.0	81.0/19.0	138	0
79.5/20.5	81.0/19.0	137	-0.15
78.1/21.9	81.0/19.0	136	-0.2
75.0/25.0	81.0/19.0	134	-0.3

In Mischungen statistisch aufgebauter Styrol-Acrylnitril-Copolymere mit unterschiedlicher mittlerer Zusammensetzung ist die Wechselwirkung der beiden Polymerkomponenten endotherm. Trotz negativer Virialkoeffizienten bleiben die Mischungen molekulardispers bis zu Differenzen im Acrylnitrilgehalt der Komponenten von etwa ± 6 Gew.-%. Mit zunehmend abweichender Zusammensetzung sinken die Streumassenradien, und der 2. Virialkoeffizient erreicht immer negativere Werte. Zugehörige Daten der Neutronenstreuexperimente^[113] sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Bei höheren Differenzen im Verhältnis der Grundbausteine der Komponenten tritt Clusterbildung ein. Aus dem Verhältnis des Molekulargewichtes

Tabelle 2. Neutronenstreuung an Styrol-Acrylnitril-Copolymeren in deuteriertem Polymethylmethacrylat. Zusammensetzung in Gew.-%; R_w = Streumassenradius; $A_2 = 2$. Virialkoeffizient; DMF = Dimethylformamid; MEK = 2-Butanon.

Styrol/Acrylnitril	\bar{M}_w aus Streulichtmessungen in DMF	\bar{M}_w aus Neutronenstreuung	T [°C]	R_w [Å]	$A_2 \cdot 10^4$ [mol cm ³ g ⁻²]	$A_{2,H} \cdot 10^4$ [mol cm ³ g ⁻²]	$A_{2,S} \cdot 10^4$ [mol cm ³ g ⁻²]
90/10	64 000	60 000	110	74	-1.00	1.6	-2.65
			130	70	-1.10		
81/19	134 000	132 000	110	114	1.20	2.3	-1.1
			130	111	1.13		
81/19	263 000	255 000	110	152	1.15	5.3	-4.2
			130	142	0.93		
81/19	444 000	440 000	110	205	1.15	4.9	-3.9
			130	192	0.89		
71/29	238 000	204 000	110	134	0.52	16.0	-15.8
			130	120	-0.20		

gleich ergeben sich mit Annäherung an die Mischungsgrenzen abnehmende A_2 -Werte in Abhängigkeit vom Acrylnitrilgehalt der Copolymere als Anzeichen abnehmender Lösungsmittelgüte des Polymethylmethacrylats zu diesen Grenzen hin. Die Aufspaltung der A_2 -Werte in Enthalpie- und Entropieterm entsprechend den für kleine Konzentrationen gültigen Gleichungen (17) bzw. (18)^[52]

$$A_{2,H} = -T \left[\left(\frac{\partial A_2}{\partial T} \right)_p - \alpha_1 A_2 \right] = - \frac{\Delta H_1}{RTc_2^2 V_1} \quad (17)$$

$$A_{2,S} = A_2 - A_{2,H} = \frac{\Delta S_1^E}{Rc_2^2 V_1} \quad (18)$$

mit α_1 als Expansionskoeffizient ergibt negatives Vorzeichen für die Verdünnungswärme ΔH_1 – also exotherme Wechselwirkung der beiden Polymere – und eine für Polymermischungen überraschend hohe Excessentropie ΔS_1^E . Die amorphe Polymerlegierung läßt sich also wie eine flüssige Mischung behandeln.

der Cluster und der eingesetzten Copolymere läßt sich die Zahl der Kettenmoleküle pro Aggregat bestimmen.

4. Kettenkonformation

Kettenmoleküle haben in Polymerlegierungen keine grundsätzlich andere Konformation als in Homopolymerisaten. Teilkristalline Polymere werden mit einem Zweiphasenmodell beschrieben; kristalline Bereiche sind durch amorphe voneinander getrennt. Einzelne Kettenmoleküle gehören jeweils anteilig den Kristalliten und der amorphen Phase an. In den lamellenförmigen Kristalliten sind die Ketten dicht gepackt und haben entweder gestreckte Zick-Zack- oder helixförmige Konformationen. Wegen wechselnder Konfiguration der Hauptketten sowie wegen Verzweigungen, Kettenenden und chemischen Uneinheitlichkeiten bei Copolymeren treten Gitterfehler auf. Diese und die amorphen Bereiche bedingen mehr oder weniger diffuse Röntgendiagramme mit verbreiterten Reflexen. Mit stereochemischen Überlegungen wird daraus eine

Einheitszelle für einen Idealkristall ohne Gitterfehler abgeleitet. Aus dieser lassen sich die Gleichgewichtskonformationen der Kettenmoleküle ermitteln und Aussagen über intra- und intermolekulare Wechselwirkungspotentiale gewinnen. So haben Natta et al.^[83] Potentialflächen z.B. für isotaktisches Polypropylen (Grundbaustein $[-CH_2-CH(CH_3)-]$) in Abhängigkeit von den Drehwinkeln zweier aufeinanderfolgender Monomerbausteine errechnet. Abbildung 14 zeigt zwei Energieminima, die einer rechts- und einer linksdrehenden Dreierhelix entsprechen, die auch röntgenographisch gefunden wurden.

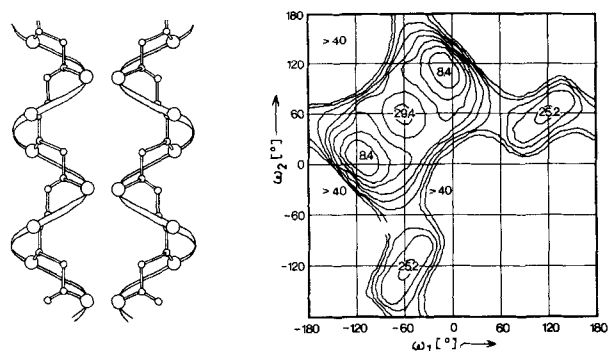


Abb. 14. Helix-Konformation und Potentialflächen für isotaktisches Polypropylen als Funktion der Drehwinkel ω_1 und ω_2 zweier aufeinanderfolgender Monomereinheiten gegen die Hauptvalenzrichtung der Kette (nach [83]). Zahlenangaben im Diagramm: Konformationsenergien in kJ/mol. \circ : $-CH_2-$ oder $\geq CH_2$; \square : $-CH_3$.

Setzen sich die Molekülketten parallel zur langen Seite der Kristallite fort und treten die ungeordneten Kettensegmente an den Schmalseiten aus, liegen Fransenkristallite wie bei nativer Cellulose vor^[84]. Verlaufen die Molekülketten senkrecht zur langen Seite der Kristallite und treten sie dort aus dem kristallinen Bereich aus, um entweder direkt angrenzend oder nach Bildung einer lockeren Schlaufe in den gleichen oder auch einen benachbarten Kristallit einzutauchen, spricht man von Faltungskristalliten (Abb. 15).

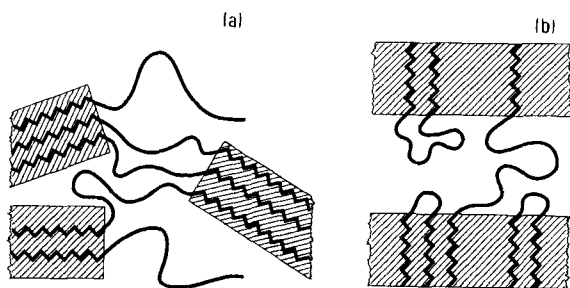


Abb. 15. Kettenanordnung in a) Fransen- und b) Faltungskristalliten, schematisch.

Die periodische Anordnung kristalliner und amorpher Bereiche wird durch Röntgenkleinwinkelstreuung nachgewiesen. Aus der Lage der Reflexe wird der Schwerpunktsabstand der Kristallite, die Langperiode, entnommen. Zugleich ergaben die Messungen, daß die Dichte der nicht kristallinen Bereiche meist exakt mit der Dichte des rein amorphes Polymers übereinstimmt^[85, 86]. Letzteres ist allerdings nur dann von Bedeutung, wenn die Abhängigkeit der Dichten des amorphes und kristallinen Anteils von den Kristallisationsbedingungen ausgeschlossen werden kann^[87]. Die Glas temperatur der Deckschichten von Einkristallen z.B. des Poly-1-butens

(Grundbaustein $[-CH_2-CH(C_2H_5)-]$) stimmt mit der von reinem amorphem Material überein^[88]. Das Einfrieren der Segmentbeweglichkeit der Verschlaufungen in den Faltungsbe reichen erfolgt offenbar in gleicher Weise wie bei rein amorphes Polymeren.

Modellvorstellungen über den Aufbau schmelzkristallisierter Polymere^[32] gehen häufig auf Messungen an Einkristallen zurück. Diese erhält man bevorzugt durch Kristallisation aus verdünnter Lösung. Dabei bilden sich regelmäßig gefaltete lamellenförmige Kristalle oder Pakete von solchen. Der Kristallinitätsgrad liegt bei 80%. Das Defizit von 20% wird vorzugsweise den Grenzflächen zugeordnet, die die Faltungsbögen (Schlaufen zwischen Aus- und Wiedereintritt der Kette in den Kristall entsprechend Abb. 15) und wahrscheinlich auch die Kettenenden enthalten. Zur Aufklärung der Konformation der Ketten in den Faltbereichen werden chemische Methoden wie Hydrolyse bei Polysacchariden oder Oxidation mit konzentrierter Salpetersäure oder Ozon bei Polyethylen angewendet. Zuerst reagieren die Ketten in den weniger dicht gepackten Faltbereichen; die Reaktionsgeschwindigkeit verringert sich bei Erreichen der Grenze zum Kristallinen. Man erhält Kettenstücke, die einfachen oder mehrfachen Durchgängen durch den Faltungskristallit entsprechen. Kinetische Verfolgung des Abbaus in Kombination mit der Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung an den Abbauprodukten ergibt darüber hinaus die Länge der Kettenfalten in den amorphen Bereichen^[89]. Danach existiert eine Kettenlängenverteilung mit dem Hauptanteil der Falten in einem sehr engen Bereich.

Durch Neutronenstreuexperimente kann die Kettenkonformation in teilkristallinen Polymeren direkt untersucht werden. Schelten et al.^[90, 91] haben Streuexperimente an schmelzkristallisierten Mischungen von deuteriumfreiem und perdeutiertem Polyethylen durchgeführt, die relativ rasch aus der Schmelze abgeschreckt wurden. Auf diese Weise wird Aggregation des deuterierten Materials bei der Kristallisation vermieden, und es bleibt eine molekuldisperse Mischung erhalten. Die gemessenen Trägheitsradien (Streu massenradien) R_w entsprechen überraschenderweise der Konformation statistischer Knäuel, wie sie in Polyethylenschmelzen von Fischer et al.^[92] gefunden wurde. Insbesondere die Abhängigkeit des Trägheitsradius der markierten Polymerkette vom Molekulargewicht entsprechend den Verhältnissen in einem Θ -Lösungsmittel ist nicht vereinbar mit dem vollständigen Einbau in einen einzigen Faltungskristallit. Schelten et al. nehmen deshalb die Kristallisation der Kettenmoleküle als Ganzes unter Erhaltung der Knäuel dimensionen der Schmelze und die Zugehörigkeit einer Polymerkette zu jeweils mehreren Kristalliten und amorphen Zwischenbereichen an. Yoon und Flory haben die Winkelabhängigkeit der Neutronenstreuintensität von perdeutiertem Polyethylen in der deuteriumfreien Matrix in Abhängigkeit vom Anteil der Rückfaltung der Ketten in den gleichen Kristallit berechnet. Optimale Übereinstimmung mit den experimentellen Werten für Streuintensität, Kettenkonformation und Kristallinitätsgrad findet sich für ein Modell, in welchem 70% der Ketten in den gleichen Kristallit rückfalten^[93]. Abgeschreckte Schmelzen kristallisierbarer Polymere zeigen also nicht die von Mandelkern^[94] generell postulierten regelmäßigen Rückfaltungen.

Werden Schmelzen kristallisierbarer Polymere nicht abgeschreckt, sondern langsam unter Druck abgekühlt, entstehen Kristallite mit Dicken bis zu einigen 1000 Å, die damit die Größenordnung völlig gestreckter Kettenmoleküle erreichen.

Ballard et al.^[95] haben in neueren Neutronenstreuexperimenten an so kristallisiertem Polyethylen die gestreckte Konformation bestätigt. Die zugehörigen Längen entsprechen der durch die (deuteriumfreie) Polyethylenmatrix vorgegebenen Kristallitdicke, die durch Abbau mit Salpetersäure bestimmt wurde. Die perdeuterierten Polyethylene aggregieren in der deuteriumfreien Matrix. Aus dem Molekulargewicht dieser Aggregate und dem Ausgangs-Molekulargewicht des perdeuterierten Polyethylens ergibt sich die Zahl der Kettenmoleküle pro Aggregat. Die Trägheitsradien der Aggregate ändern sich nur geringfügig mit der Zahl perdeuterierter Kettenmoleküle im Aggregat. Auch die Erhöhung des Molekulargewichtes des perdeuterierten Polyethylens führt nicht wie im Fall der statistischen Knäuelkonformation zur deutlichen Erhöhung des Trägheitsradius. Offenbar erfolgt stets Rückfaltung der Ketten in den gleichen Kristallit.

Über die Konformation und Packung homogener Schmelzen und fester amorpher Polymere bestehen zwei Modellvorstellungen. Dem Knäuelmodell von Flory^[96] liegt eine statistische Konformation der Kettenmoleküle analog zu den Verhältnissen in verdünnten Lösungen der Hochpolymere zugrunde. Im ungestörten oder Θ -Zustand bilden die Abstände der Kettensegmente vom Schwerpunkt des Knäuels eine Gauß-Verteilung. Der üblicherweise angegebene Streumassen- oder Trägheitsradius ist ein Mittelwert über diese Abstände. Die Knäuelkonformation bedingt im kondensierten Zustand Durchdringung der Kettenmoleküle; das Netzwerk ist vollständig homogen. In den Bündelmodellen^[97–99] wird dagegen eine nichtstatistische Nahordnung durch Parallelisierung von Kettenabschnitten angenommen, die Inhomogenität und Anisotropie im molekularen Bereich bedingt. Je nachdem, ob parallele Segmente gleichen oder verschiedenen Kettenmolekülen angehören, ergibt sich Analogie zur Kettenrückfaltung oder zum Kettenbündel der teilkristallinen Polymere. Eine Parallelisierung von Kettenabschnitten läßt für die Bündelmodelle einen anderen Wert des Trägheitsradius erwarten als für das statistische Knäuel. Eine Entscheidung zwischen den Modellen sollte durch Messung des Trägheitsradius in Abhängigkeit vom Molekulargewicht (und in Mischungen auch von der Konzentration) sowie durch den Nachweis anisotroper Nahordnungen in molekularen Dimensionen möglich sein.

Durch Neutronenkleinwinkelstreuung wurden Trägheitsradien im Glaszustand an Polymethylmethacrylat^[100,101] und Polystyrol^[102–108] und in der Schmelze an Polyethylen^[92,107] und Polypropylen^[109] jeweils in der Mischung mit dem entsprechenden deuterierten Polymer bestimmt. Sowohl im glasig erstarrten als auch im fluiden Zustand finden sich stets Trägheitsradien, die den „ungestörten“ Werten in einer Θ -Lösung entsprechen. Die Winkelabhängigkeit der gestreuten Intensität läßt sich durch die Debyesche Partikelstreuelfunktion für statistische Knäuel erfassen^[92,110]. Die Auftragung im Zimm-Diagramm zeigt mit geringen Abweichungen stets den für den Θ -Zustand typischen Wert 0 für den 2. osmotischen Virialkoeffizienten. Zwischen dem Gewichtsmittelwert für das Molekulargewicht \bar{M}_w und dem Quadrat des Trägheitsradius R_w besteht die geforderte Proportionalität. Da sich auch für eine Mäanderkonformation in der Art einer flachen Scheibe sowohl der Trägheitsradius entsprechend dem Θ -Zustand als auch die gemessene Abhängigkeit vom Molekulargewicht richtig berechnen lassen^[111], haben Fischer et al.^[92,112] versucht, an amorphem Polystyrol, Polymethylmethacrylat und Polycarbonat Anisotropien im molekularen Bereich aufzufinden,

die Parallelisierung von Kettensegmenten anzeigen: Elektronenstreuung an Polyethylenschmelzen liefert Abstandsverteilungen für die Kettensegmente, ohne Hinweis auf parallele Anordnungen. Durch Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmte Dichtefluktuationen zeigen keinerlei Periodizität. Bei amorphen Polymeren findet sich oberhalb der Glasstemperatur vollständige Analogie zu den Dichtefluktuationen hochmolekularer und auch niedermolekularer Schmelzen. Die Fluktuationen fallen mit sinkender Temperatur zunächst stark, unterhalb der Glasstemperatur schwächer ab und frieren nach Erreichen des Gebietes sekundärer Dispersion vollständig ein. Der glasig-amorphe Zustand entspricht einer eingefrorenen Schmelze ohne zusätzliche Ordnung. Durch Messung der magnetischen Doppelbrechung und der Streuung von depolarisiertem Licht konnten keine für geordnete Bereiche typischen Orientierungskorrelationen gefunden werden. Die Anisotropie der Grundbausteine im Polymer ist mit derjenigen im Monomer vergleichbar und um Größenordnungen kleiner als für parallele Kettenbündel zu erwarten wäre. Die intermolekulare Nahordnung der Kettensegmente kann vollständig auf Verknäuelung zurückgeführt werden. Im glasig-amorphen Polymer treten keine zusätzlichen Orientierungsfluktuationen auf. Demnach hat sich die Knäuelkonformation für den amorphen Zustand als das zutreffende Modell erwiesen.

Durch Neutronenstreuung wurde die Kettenkonformation in Mischungen verschiedener Polymere bestimmt^[126]. Entsprechend der exothermen Wechselwirkung sind Styrol-Acrylnitril-Copolymere in der Mischung mit Polymethylmethacrylat gegenüber dem Θ -Zustand expandiert. Die Auftragung der Trägheitsradien R_w in Abhängigkeit vom Molekulargewicht

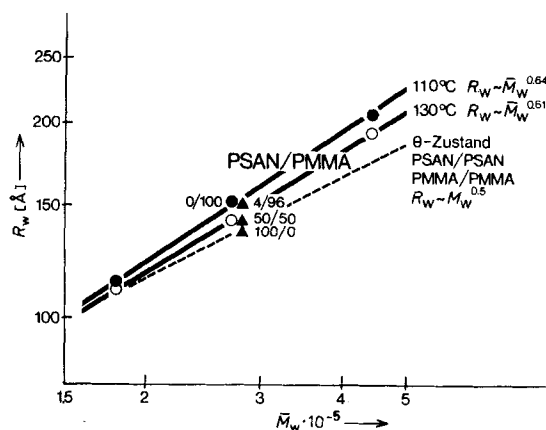


Abb. 16. Trägheitsradius R_w von Styrolacrylnitril-Copolymeren (PSAN mit 19 Gew.-% Acrylnitril) als Funktion des Molekulargewichts \bar{M}_w in Mischungen mit Polymethylmethacrylat (PMMA). \circ Messungen bei 130°C, \bullet und \blacktriangle Messungen bei 110°C. Zahlenangaben an Meßpunkten: Extrapolationswerte der Zusammensetzung PSAN/PMMA im Zimm-Diagramm (Abb. 13).

in Abbildung 16 zeigt für kleine Konzentrationen des Copolymeren Steigungen von 0.64 (110°C) und 0.61 (130°C) gegenüber dem Wert 0.5 für den ungestörten Zustand (Θ -Zustand). Bei steigender Temperatur wird die Knäuelexpansion kleiner, und der Exponent der R_w - \bar{M}_w -Beziehung sinkt, im Sinn einer Annäherung an die obere Mischungslücke. Mit Neutronenstreuung wurden auch solche Mischungen untersucht, in denen das Copolymer nicht in sehr kleiner Konzentration vorliegt^[113]. Dazu werden beide Polymere deuteriert mit Aus-

nahme eines kleinen Anteiles einer Komponente. Das System ist dann thermodynamisch konzentriert, aber neutronenoptisch verdünnt, und die Messungen können wieder nach der Streutheorie für verdünnte Lösungen ausgewertet werden. Mit zunehmendem Austausch des „Lösungsmittels“ Polymethylmethacrylat durch Styrol-Acrylnitril-Copolymer nimmt die Knäulexpansion in Richtung auf die ungestörten Dimensionen des Θ -Zustandes ab. Der Trägheitsradius für das Styrol-Acrylnitril-Copolymer in der eigenen Matrix fällt exakt auf die für den Θ -Zustand des amorphen Polymethylmethacrylats gültige R_w - \bar{M}_w -Abhängigkeit.

Die Aggregation von Kettenmolekülen bei beginnender Phasentrennung kann ebenfalls durch Neutronenkleinwinkelstreuung verfolgt werden, z. B. an der Mischung von Poly- α -methylstyrol mit deuteriertem Polymethylmethacrylat^[26]. Bereits oberhalb eines Anteiles von 0.5 Gew.-% Poly- α -methylstyrol steigt die Streuintensität drastisch und zeigt Molekülaggregationen an. Bei kleineren Konzentrationen ist die Mischung noch molekulardispers. Die Auswertung der Messungen in einem Zimm-Diagramm (vgl. Abb. 11) ergibt das richtige Molekulargewicht und einen Trägheitsradius, der nahe beim Wert für das kollabierte Knäuel liegt. In Analogie zur Mischung von Polymeren mit niedermolekularen Verbindungen zeigt sich: Polymethylmethacrylat ist ein Nichtlösungsmittel für Poly- α -methylstyrol. Dessen Knäuel sind kollabiert und tendieren bereits bei niedrigen Konzentrationen zur Aggregation. Die Molekulardispersität bei kleinen Konzentrationen belegt die Feststellung, daß bei amorphen Polymeren keine generelle Unverträglichkeit auftritt.

5. Übermolekulare Struktur

Die Morphologie von Polymerlegierungen wird mit Methoden erfaßt, die Heterogenität in übermolekularen Dimensionen anzeigen. Chemische Verfahren beruhen auf der unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit der Phasen gegen spezielle Agentien. Physikalische Methoden registrieren den Kontrast zwischen den Phasen z. B. aufgrund unterschiedlicher Brechzahlen, Segment- und Protonenbeweglichkeiten, Polarisierbarkeiten, spezifischer Wärmen oder Dichten. Am häufigsten angewendet wird die Elektronenmikroskopie an Ultradünnschnitten des Materials (Einzelheiten siehe ^[114–121]).

An elektronenmikroskopischen Aufnahmen wird im folgenden der Einfluß des chemischen Aufbaus der Kettenmoleküle, der Temperatur, des Mischungsverhältnisses und der Polymerisations- oder Mischverfahren auf Größe, Größenverteilung und Form entmischter Bereiche gezeigt. Als Beispiel für die Mischung amorpher Polymere mit nahe beieinander liegenden Einfriertemperaturen für die Segmentbeweglichkeit dient wieder das System Polymethylmethacrylat/Styrol-Acrylnitril-Copolymer. Für Acrylnitrilgehalte zwischen 10 und etwa 30 Gew.-% im Copolymer besteht Mischbarkeit, und es treten obere Mischungslücken auf. Die Veränderungen der Morphologie der Schmelzmischungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Copolymers und der Temperatur zeigt Abbildung 17. Im Bereich der Mischbarkeit sind keinerlei Inhomogenitäten erkennbar^[*], nach Überschreiten der Mischungsgrenze

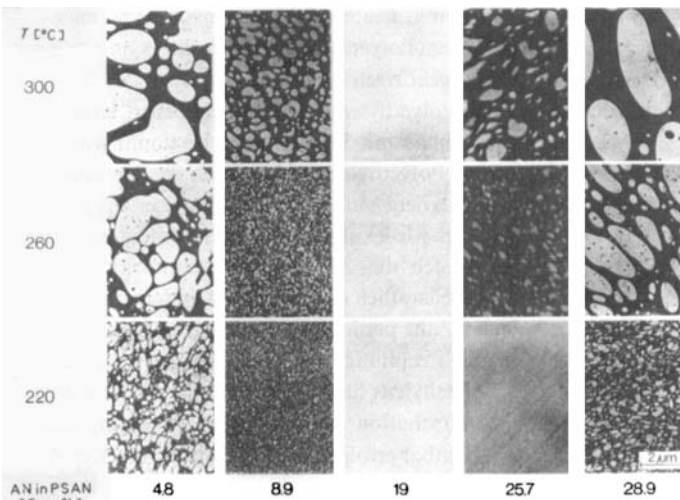


Abb. 17. Elektronenmikroskopische Aufnahmen an 1:1-Schmelzmischungen aus Polymethylmethacrylat und Styrol-Acrylnitril-Copolymeren (PSAN) mit wechselndem Acrylnitril-(AN-)Gehalt. Kontrastierung: Polymethylmethacrylat-reiche Phase hell. T = Temperatur der Schmelze.

werden die entmischten Bereiche zunehmend größer und die Phasengrenzen schärfer. Mit steigender Temperatur beobachtet man das gleiche Phänomen. Der wechselnde Kontrast der Phasen belegt, daß diese keine Reinstoffe, sondern ihrerseits wieder Mischungen aus jeweils beiden Polymerisaten entweder mit hohem Anteil Polymethylmethacrylat (hell) oder Styrol-Acrylnitril-Copolymer (dunkel) sind.

Die Kombination von Styrol-Acrylnitril-Copolymeren mit Polybutadien führt zu den technisch wichtigen ABS-Polymerisaten. Kennzeichnend für sie ist der große Unterschied in den Glas temperatures der Komponenten: In eine glasig-amorphe Matrix ist eine disperse Elastomerphase eingebettet. Abbildung 18a zeigt die Morphologie eines solchen Materials, wie

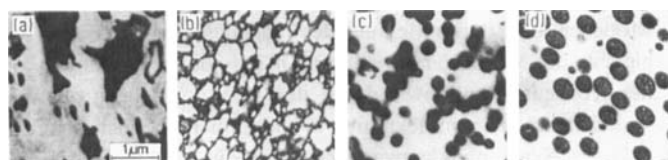


Abb. 18. Acrylnitril-Butadien-Styrol-Mischpolymerisate. a) Schmelzmischung mit disperser Elastomerphase, b) Schmelzmischung mit kohärenter Elastomerphase, c) Latexmischung, Styrol-Acrylnitril-Copolymer als kohärente Phase, d) Emulsionspfropfcopolymerisat, Styrol-Acrylnitril-Copolymer als kohärente Phase. Kontrastierung: Elastomerphase dunkel.

sie sich beim einfachen Vermischen des Styrol-Acrylnitril-Copolymers mit Polybutadien^[*] ergibt. Die disperse Phase liegt in unregelmäßiger Größe und Gestalt vor. Der Zerteilungsgrad scheint zufällig und hängt sehr stark von der Scherung beim Mischprozeß ab. Erhöhung des Anteils der Elastomerphase läßt diese kohärent werden, und man erhält einen verstärkten Kautschuk z. B. mit der in Abbildung 18 b gezeigten Morphologie.

Mit einer in Emulsion hergestellten und dabei graduell vernetzten Polybutadienkomponente wird die Verteilung weniger zufällig. Abbildung 18 c läßt die ursprüngliche Kugelge-

[*] Auch die bei vielen amorphen Polymeren häufig beschriebene Globulenstruktur ^[168] tritt nicht auf.

[*] Die Elastomerphase ist hier kein Homopolymerisat des Polybutadiens, sondern enthält einige Prozent Acrylnitril als Comonomer.

stalt der Latexpartikel noch erkennen. Wegen der Vernetzung ist das Zusammenfließen der Latexpartikel erschwert, das Styrol-Acrylnitril-Copolymer bleibt deshalb bis zu wesentlich niedrigeren Anteilen in der Mischung die kohärente Phase. Sehr definierte, gegen Scherbeanspruchung oder Erwärmen auf die Verarbeitungstemperatur weitgehend invariante Morphologien lassen sich durch Pfpfropfcopolymerisation von Styrol und Acrylnitril auf vorgebildete Latices des Polybutadiens einstellen. Dabei werden diese stabilisiert und können weder verschmolzen noch aufgeteilt werden. Das Beispiel in Abbildung 18d ist im Sinn von Abbildung 1 eine Mischung von statistischem Copolymerisat und Pfpfropfcopolymer.

Bei der Einstellung der Morphologie durch Emulsionspolymerisation sind der Anteil der aufgepfropften Monomere, die Vernetzung und die Partikelgröße wichtige Variable^[121]. Abbildung 19 zeigt eine Reihe von Polybutadien-Latices, die mit zunehmenden Mengen an Styrol und Acrylnitril umgesetzt

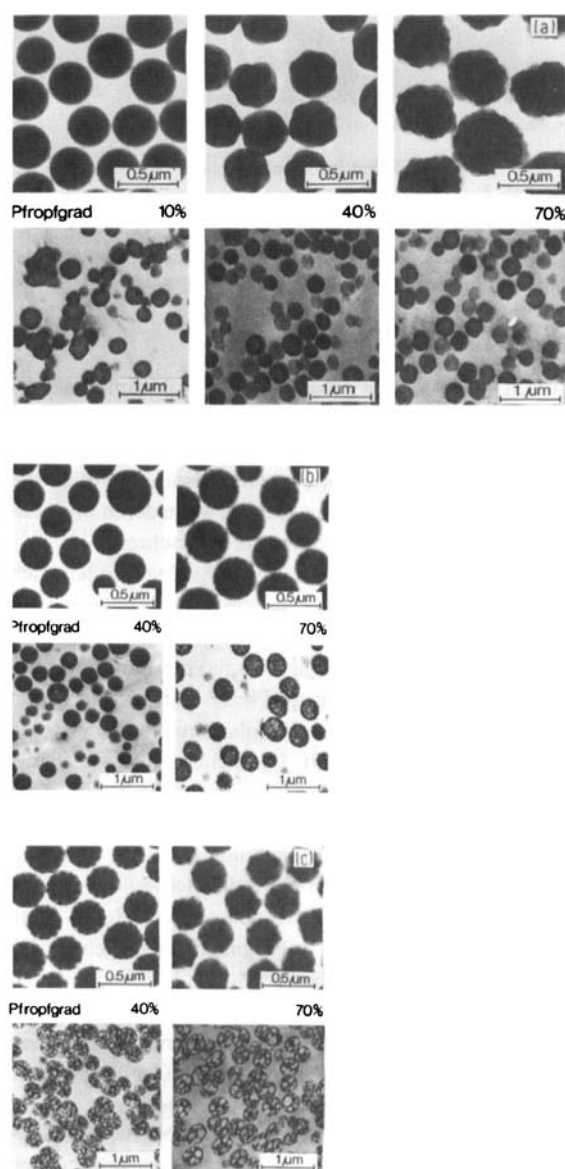


Abb. 19. Acrylnitril-Butadien-Styrol-Mischpolymerisate. Morphologie von Pfpfropfcopolymer-Latices (oben) und deren Mischungen mit Styrol-Acrylnitril-Copolymer (unten) bei wechselnden Anteilen der aufgepfropften Monomere und a) hoher, b) mäßiger, c) schwacher Vernetzung der Polybutadien-Grundkautschuke.

und danach mit weiterem Styrol-Acrylnitril-Copolymer vermischt wurden. Die Pfpfropfmonomere quellen die Latexpartikel der Grunddispersion an und polymerisieren dort aus. Da Polybutadien und das Pfpfropfpolymer nicht homogen mischbar sind, tritt in den Latexpartikeln Phasentrennung ein. Durch vorherige Vernetzung der Latexpartikel etwa durch Zusatz eines bifunktionellen Comonomers, einen im Vergleich zur Polymerisationsgeschwindigkeit langsamen Zulauf der Monomere oder Verwendung eines in wäßriger Phase zerfallenden Initiators können die aufgepfropften Monomere in der Außenzone des Latex konzentriert werden^[41]. Dadurch entsteht eine stärkere Hülle, die in der Schmelzemischung mit dem Matrixpolymer eine Agglomeration der Latexpartikel verhindert. Die Pfpfrohülle ist in der Mischung nicht mehr sichtbar; die Dimensionen der Polybutadien-reichen Phase entsprechen etwa denen der nicht gepfropften Kautschukpartikel. Mit abnehmender Vernetzung der Latexpartikel vor der Pfpfropfung wird die Pfpfrohülle immer unvollständiger bei gleichbleibendem Anteil an Pfpfropfmonomeren; die Pfpfropfkomponente befindet sich im Teilcheninneren. Die entsprechenden Aufnahmen in Abbildung 19 zeigen deutlich eine Domänenstruktur infolge Phasentrennung innerhalb der Partikel. Die nicht geschlossene Pfpfrohülle bedingt in der Schmelzemischung dann Agglomeration der Polybutadien-reichen Phase. – Ausführliche Untersuchungen zum Mechanismus und zur Kinetik der Pfpfropfpolymerisation auf elastomere Substrate finden sich bei Riess et al.^[122–126].

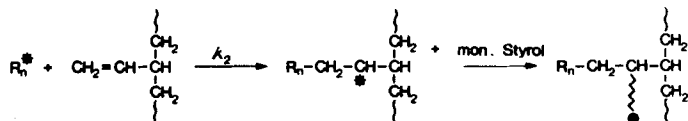
Auch die industriell in großem Maßstab hergestellten schlagzähsten Styrolpolymerisate sind aus einer kohärenten Hartphase und einer dispersen Weichphase aufgebaut. Monomeres Styrol wird in Gegenwart nicht vernetzten, gelösten Polybutadiens polymerisiert. Dabei verlaufen die Bildung von Homopolystyrol und die Pfpfropfung von Styrol auf Polybutadien parallel. Als Ergebnis liegt die Mischung eines Homopolymerisates mit einem Pfpfropfcopolymerisat vor. Letzteres entsteht bevorzugt durch Copolymerisation seitenständiger Doppelbindungen des Polybutadiens mit wachsenden Styrolketten. Doppelbindungen in der Hauptkette haben dagegen nur geringe Neigung zur Copolymerisation^[127] (siehe Abb. 20). Von untergeordneter Bedeutung bei Polybutadien ist die Abstraktion allylständiger Wasserstoffatome durch eine wachsende Polystyrolkette oder ein Primärradikal des Initiators. Die dann auf die Kette des Polybutadiens übertragene Radikalstelle könnte entweder durch Anlagerung von weiteren Monomeren zum Ausgangspunkt eines Pfpfropfzweiges werden oder durch Rekombination abreagieren. Pfpfropfung und Vernetzung bei anderen Grundpolymerisaten wie etwa Polyacrylaten sind dagegen ausschließlich auf solche Übertragungsreaktionen zurückzuführen.

Die Einstellung der Morphologie mehrphasiger Polymerisate durch Pfpfropfung und Vernetzung nach einem Masse-Suspensionsverfahren ist im Gegensatz zur Emulsionspolymerisation komplex. Ausgehend von der einphasigen Lösung des Grundpolymerisates (z.B. Polybutadien) in den Monomeren der Matrix (z.B. Styrol) erfolgt bereits bei vergleichsweise kleinen Umsätzen eine Phasentrennung; in der zunächst noch kohärenten Lösung des Kautschuks im Monomer bildet sich eine neue disperse Phase aus gelöstem Matrixpolymerisat. Das Volumenverhältnis der beiden Phasen ändert sich laufend zugunsten der letzteren, bis aus geometrischen Gründen ein Umschlag eintritt und die Matrixpolymerisat-reiche Phase zur kohärenten Phase zusammenläuft (Abb. 21). Nach dem

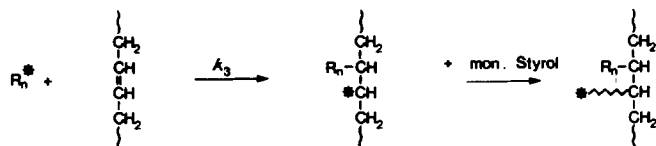
Homopolymerisation:



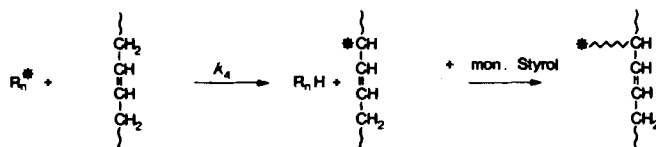
Copolymerisation mit seitenständigen Vinyl-doppelbindungen:



Copolymerisation mit Doppelbindungen der Hauptkette:



Übertragungsreaktion:



$$k_2 > k_3, k_4$$

Abb. 20. Pffropfcopolymerisation auf Polybutadien, schematisch. R_n^* Primär- oder Makroradikal, k Geschwindigkeitskonstante.

Phasenumschlag stabilisiert zwischenzeitlich gebildetes Pffropfcopolymerisat die disperse Polybutadien-reiche Phase. In ihr verbleiben noch zahlreiche kleinere Polystyroleinschlüsse. Erstmalig wurden Phänomene dieser Art von Molau^[21, 22] beobachtet. Phasentrennung und Phasenumschlag hängen vom Scherfeld in der Reaktionsmischung, vom Verhältnis der Viskositäten der dispersen und der kohärenten Phase, vom Molekulargewicht der eingesetzten Polybutadiene und vom Anteil des gepfropften am insgesamt gebildeten Polystyrol ab. Pffropfcopolymere, die vor der Phaseninversion entstehen, verbleiben in den Primäreinschlüssen und sind am Phasenumschlag nicht mehr beteiligt. Als „Emulgator“ der dispersen in der kohärenten Phase wirken nur die Pffropfcopolymere, die während oder nach dem Phasenumschlag gebildet werden^[24]. Die Rheologie der Reaktionsmischung bestimmt im wesentlichen Zerteilungsgrad und Größenverteilung der dispersen Kautschukphase. Deren Substruktur wird durch den chemischen Aufbau der vorgelegten Polybutadiene festgelegt.

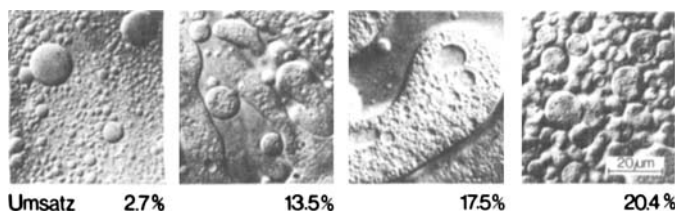


Abb. 21. Interferenz-Phasenkontrastaufnahmen einer polymerisierenden styrolischen Lösung von Polybutadien nach Umsätzen von 2,7, 13,5, 17,5 und 20,4%.

Die Substruktur verändert sich während der Reaktion durch Pffropfung; es entstehen Pffropfcopolymerisate mit Blockaufbau. Durch die Vorgabe von Styrol-Butadien-Blockcopolymerisaten läßt sich demzufolge die Substruktur der dispersen Phase steuern.

Blockcopolymerisate bilden ihrerseits sowohl im festen Zustand als auch in der Lösung periodisch geordnete Strukturen im übermolekularen Bereich aus. Diese werden durch das Verhältnis der Zahl der Grundbausteine der Blöcke zueinander bestimmt (siehe^[115, 128–131]). Abbildung 22 zeigt solche Strukturen für Zweiblock-Copolymere aus Butadien und Styrol

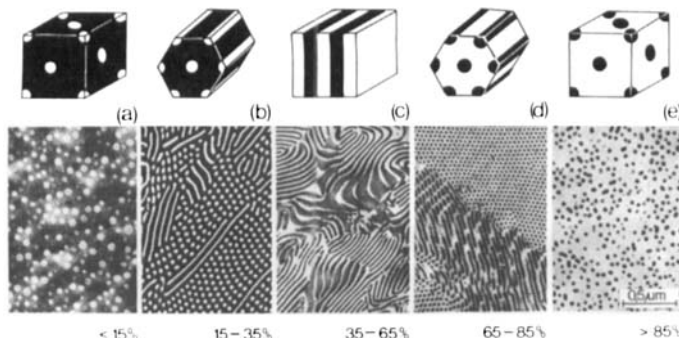


Abb. 22. Morphologie von Styrol-Butadien-Zweiblock-Copolymerisaten im Festzustand als Funktion der Zusammensetzung, schematisch (nach [22]) und in elektronenmikroskopischen Aufnahmen. a) Polystyrol-Kugeln in Polybutadien-Matrix, b) Polystyrol-Zylinder in Polybutadien-Matrix, c) Polystyrol- und Polybutadien-Lamellen, d) Polybutadien-Zylinder in Polystyrol-Matrix, e) Polybutadien-Kugeln in Polystyrol-Matrix. Kontrastierung: Polybutadien dunkel. Die Zahlen geben den Styrolanteil an.

schematisch nach Molau^[22] und in elektronenmikroskopischen Aufnahmen. Polybutadien- und Polystyrol-reiche Phasen separieren sich. In Mischungen aus Styrol-Butadien-Blockcopolymerisation und Homopolystyrol wird letzteres in die Domänen der Styrolblöcke eingegliedert, wenn deren Molekulargewicht das der Homopolymerisate überschreitet^[132, 133]. Mit zunehmendem Anteil an Homopolystyrol vergrößern sich die Polystyrol-reichen Domänen, und die Morphologie schlägt schließlich in den nächsten Typ um. Liegt das Molekulargewicht der Polystyrolblöcke niedriger als das der Homopolymerisate, entmischen diese als separate Phase, und der zum vorliegenden Zweiblock gehörende Morphologietyp ändert sich nicht, sondern wird nur gestört. Die Erhöhung des Polystyrolanteils durch Pffropfpolymerisation auf vorgelegte Blöcke führt dagegen unabhängig vom Molekulargewicht des entstehenden Pffropfastes stets zum Morphologiewechsel, wenn das Volumen der Polystyrol-reichen Phase den Schwellenwert zum nächsten Typ überschreitet. Aus vorgelegten Homo- und Blockpolymerisaten des Butadiens ergibt sich einerseits durch Mischung mit Polystyrol höheren Molekulargewichtes und andererseits über die zueinander äquivalenten Wege der Pffropfung und Mischung mit niedermolekularen Polystyrolen eine beachtliche morphologische Vielfalt. Der eingestellte „Teilchenzoo“^[24] ist in Abbildung 23 wiedergegeben.

Die Grenzen zwischen entmischten Phasen bei Blockcopolymeren sind nicht beliebig scharf, sondern werden wohl durch ein Konzentrationsprofil der jeweiligen Grundbausteine entsprechend Abbildung 24 gekennzeichnet. Nach den Vorstellungen über die Kettenkonformation in amorphen Polymeren ist für die Segmentdichte der Blöcke vom Ort der Verknüpfung bis zur gegenüberliegenden Phasengrenze eine Gauß-Kurve

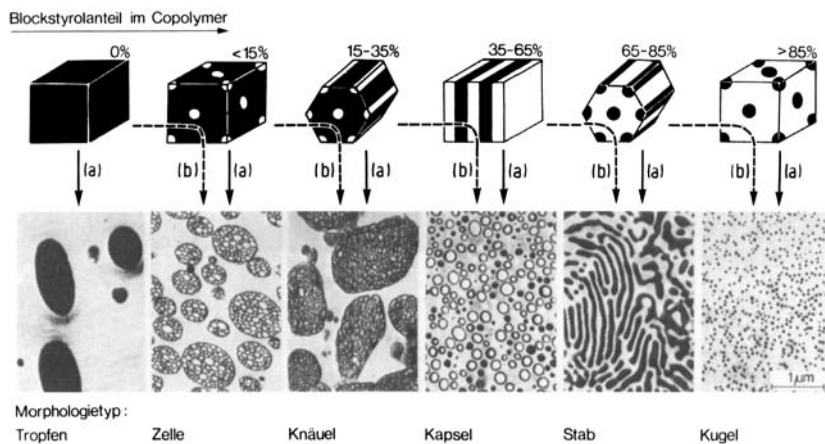


Abb. 23. Herstellung von Styrol-Butadien-Mischpolymerisaten aus geordneten Vorstufen (Blockcopolymerisate des Butadiens mit wechselnder Zusammensetzung) a) durch Mischung mit höhermolekularem Polystyrol, b) durch Pfropfung in styrolischer Lösung.

anzunehmen. Für vorgegebene Molekulargewichte der Blöcke sind die Knäueldimensionen dann festgelegt. Da in den entmischten Phasen die Packungsdichte der entsprechenden Ho-

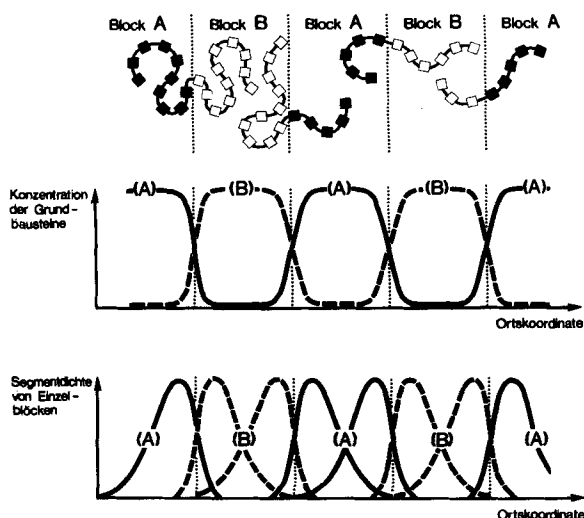
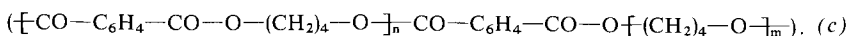
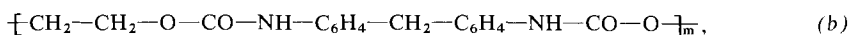
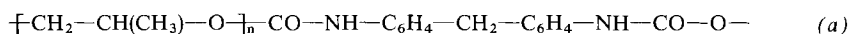


Abb. 24. Domänengrenzen und Segmentdichteverteilung bei Copolymeren, schematisch.

Ähnlich wie bei den teilkristallinen Polymeren ist die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten und damit die Entropie der Blöcke in den entmischten Bereichen kleiner als bei freien Ketten in Homopolymerisaten. Den Blöcken steht jeweils nur das Volumen der Domäne mit gleichen chemischen Grundbausteinen zur Verfügung, und die Verknüpfung der Blöcke liegt stets in der Nähe der Domänengrenze. Bei Dreiblock-Copolymeren liegen zwei Verbindungspunkte an den Phasengrenzen; die Entropie ist noch stärker herabgesetzt. Die verminderte Konfigurationsentropie bei Blockcopolymeren steht der Entmischung in Domänen mit hoher Periodizität zunächst entgegen, wird aber durch Grenzflächenenergien und in molekularen Dimensionen unscharfe Phasengrenzen kompensiert^[140, 170].

Von den aus hochmolekularen Blöcken zusammengesetzten Copolymeren sind die segmentierten Copolymere zu unterscheiden. Bei diesen folgen jeweils nur wenige chemisch gleiche Grundbausteine aufeinander. Bekannteste Beispiele sind die Polyurethan-Elastomere: Weiche flexible aliphatische Polyether- oder Polyester-Segmente (a) wechseln mit harten, steifen Segmenten (b), die die Isocyanatverknüpfungen enthalten. Nach ähnlichem Prinzip sind auch Copolyester aufgebaut; z. B.



mopolymerisate erreicht werden muß – die thermischen Dichtefluktuationen sind dabei zu vernachlässigen – ist die Phasengröße begrenzt. Bei Blockcopolymeren sind die Dimensionen entmischter Bereiche demzufolge fast immer deutlich kleiner als bei Mischungen von Homopolymeren. Dies erklärt zwanglos, daß einem Blockcopolymer zugemischte Homopolymerisate aus den Domänen der chemisch entsprechenden Blöcke ausgeschlossen bleiben, wenn das Molekulargewicht des Homopolymers das der Blöcke übersteigt. Homopolymerisate mit niedrigerem Molekulargewicht werden aufgrund ihrer kleineren Knäueldimensionen eingebaut (quantitative Beziehungen hierzu siehe ^[134–139]).

werden Terephthalsäure-Diol-Blöcke durch Weichsegmente (c) aus aliphatischen Polyethern verknüpft. Die Hartsegmente lagern sich zu Kristalliten zusammen, die als physikalische Netzpunkte wirken. Bei erhöhter Temperatur schmelzen die Kristallite und bilden sich bei Abkühlung zurück. Diese Materialien werden deshalb als thermoplastische Elastomere bezeichnet. Die über Weichsegmente verbundenen Kristallite bilden sphärolithische Überstrukturen; Abbildung 25 zeigt typische Aufnahmen und eine schematische Darstellung der Sphärolith-Struktur nach Seymour^[141], die aus der Lichtstreuung im Kleinwinkelbereich abgeleitet wird. Das Modell mit radialer Orientierung der Kristallite und tangentialem

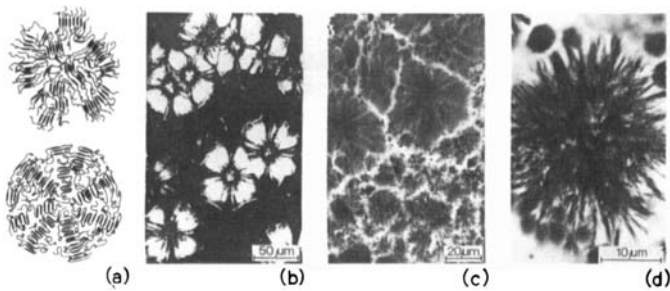


Abb. 25. Morphologie segmentierter Copolymere a) schematisch (nach [141]), b) polarisationsmikroskopisch, c) und d) elektronenmikroskopisch. Kontrastierung: Weichphase hell.

Verlauf der Ketten (Abb. 25a, oben) gilt als das wahrscheinlichere. Die kontrastarmen Bereiche zwischen den Sphärolithen werden aus amorphem Material gebildet, das weitgehend aus Weichsegmenten besteht und nur wenige kurze, nicht kristallisierbare Hartsegmente enthält. Diese bilden keine gesonderte Phase. Entsprechend dieser Morphologie zeigen die segmentierten Copolymere bei der thermomechanischen Analyse einen Glasübergang der amorphen Phase und das Schmelzen der Kristallite. Durch Änderung der Konzentration der Hartsegmente kann die Kristallitgröße und damit der Schmelzpunkt verschoben werden; Variation der Länge der Hartsegmente ermöglicht die Einstellung der Glas temperatur und des Volumenanteils der amorphen Phase^[9,140].

Als letztes Beispiel sollen die teilkristallinen Polyolefin-haltigen Mischsysteme erwähnt werden. Die lamellenförmigen Kristallite als wichtigstes morphologisches Merkmal dieser Materialien werden nach *Kanig* durch selektive Reaktion von Chlorschwefelsäure mit den nicht kristallinen Bereichen sichtbar gemacht^[118,119]. Wie Abbildung 26a für lineares Polyethylen (Grundbaustein $[-CH_2-CH_2-]$) zeigt, sind die Lamellen etwa 15 nm dick, gekrümmt und miteinander verfilzt. Die Parallelprobe aus verzweigtem Polyethylen (Grundbaustein $[-CH_2-CH(C_nH_{2n+1})-]$) in Abbildung 26b besitzt dünnere Lamellen

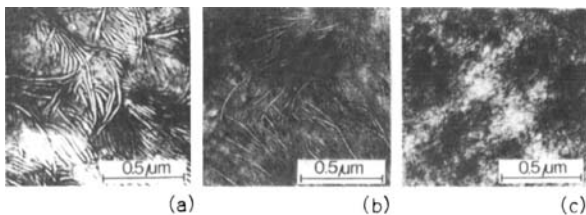


Abb. 26. Morphologie teilkristalliner Polyolefine (nach [119]), a) Lineares Polyethylen, b) verzweigtes Polyethylen, c) Polypropylen. Kontrastierung: nicht kristalline Bereiche dunkel.

und eine insgesamt weniger regelmäßige Struktur, etwa entsprechend Polypropylen (Abb. 26c). Nach *Kanig* ist dies als direkter Beweis dafür anzusehen, daß die Verzweigungen nicht in die lamellaren Kristallite eingebaut, sondern in den amorphen Bereichen anzutreffen sind. Ethylen-Propylen-Copolymerisate – ggf. unter Zusatz geringer Mengen nicht konjugierter Diene – mit statistischer Abfolge der Monomerbausteine bilden bis zu Gehalten von etwa 70% Ethylen nicht kristalline flexible Thermoplaste mit hoher bleibender Dehnung^[1169]. Bei höheren Ethylengehalten ordnen sich die Ethylensequenzen zu Kristalliten, die als physikalische Vernetzungspunkte wirken und elastische Eigenschaften bedingen. Die Kombination von Polypropylen mit Polyethylen oder den entsprechenden

Copolymerisaten liefert zäh-elastische Produkte. Abbildung 27a zeigt in einer Matrix von Polypropylen mit kleinen unre-

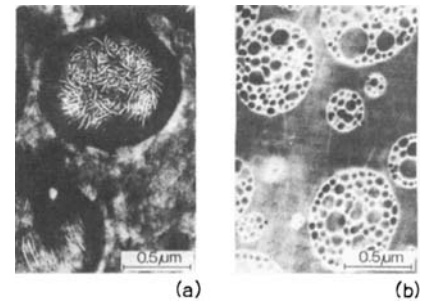


Abb. 27. Morphologie von Polyolefin-Mischpolymerisaten (nach [119]). a) Polypropylen mit Ethylen-Propylen-Copolymer als disperse Phase. Kontrastierung: nicht kristalline Bereiche dunkel, b) Polystyrol mit vernetztem Ethylen-Propylen-Copolymer als disperse Phase. Kontrastierung: Elastomorphase hell.

gelmäßigen Lamellen Einschlüsse, die aus einer Schale nicht kristallinen Copolymerisates und einem Kern mit großen Polyethylen-Kristalliten bestehen. Zur Schlagzähmodifizierung von Polystyrol werden – neben Butadien- und Acrylatkautschuken – auch Copolymerisate aus etwa 30% Propylen, 60% Ethylen und 10% eines Diens verwendet. Entsprechend dieser Zusammensetzung zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme (Abb. 27b) keinerlei lamellenförmige Kristallite, sondern das bekannte Bild eines schlagzähnen Polystyrols mit amorph-elastischer Kautschukkomponente.

6. Optische Eigenschaften

Bei mehrphasigen Polymerisaten ist Trübheit die Regel, Transparenz die Ausnahme; spezielle technische Anwendungen fordern diese jedoch. Sind die Dimensionen entmischter Phasen der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes vergleichbar oder größer, werden optisch klare Mischungen durch Angleichung der Brechzahlen der verschiedenen Phasen eingestellt. Dabei müssen Komponenten unterschiedlicher Brechzahl innerhalb der Phasen homogen vermischt sein. Häufig werden Copolymerisate verwendet, deren Brechzahlen sich aus denen der entsprechenden Homopolymerisate durch Linearkombination über die Volumenbrüche der Grundbausteine ergeben.

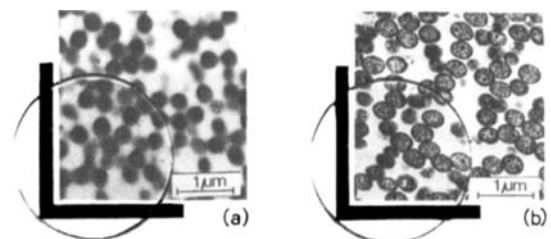


Abb. 28. Transparente elastomerverstärkte Thermoplaste. Brechzahlangleichung zwischen kohärentem Styrol-Methylmethacrylat-Copolymer und Elastomorphase aus a) Styrol-Butylacrylat-Copolymer, b) Styrol-Butadien-Copolymer.

Abbildung 28 zeigt die Morphologie solcher Mischpolymerisate sowie daraus hergestellte Scheiben. Beispielsweise werden durch Einlagerung eines statistischen Copolymers aus Butylac-

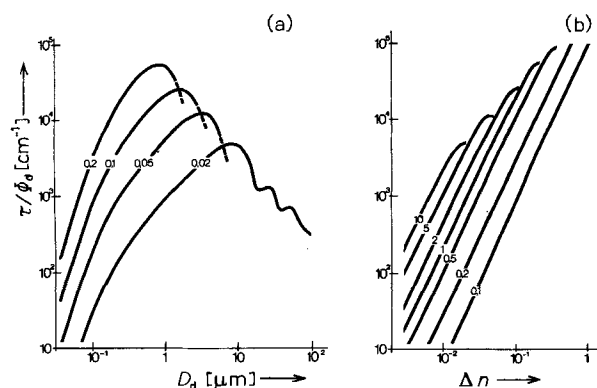


Abb. 29. Trübungskoeffizient τ zweiphasiger Mischungen nach Mie, a) in Abhängigkeit vom Durchmesser (D_d) der dispersen Phase mit dem Brechzahlkontrast Δn als Parameter, b) in Abhängigkeit vom Brechzahlkontrast mit dem Partikeldurchmesser D_d [μm] als Parameter. Brechzahlkontrast: Differenz der Brechzahlen von kohärenter und disperser Phase bezogen auf den Mittelwert der Brechzahl, ϕ_d Volumenanteil der dispersen Phase. Kurven berechnet mit Wellenlänge 0,55 μm und mittlerer Brechzahl $n = 1,55$ für die disperse Phase.

rylat ($n_D = 1,467^{[*]}$) und Styrol ($n_D = 1,591^{[*]}$) oder durch Einarbeitung eines Copolymerisates aus Butadien ($n_D = 1,515^{[*]}$) und Styrol in eine Styrol-Methylmethacrylat-Matrix optisch klare Elastomer-verstärkte Thermoplaste erhalten. Die disperse Phase kann dabei wie im zweiten Beispiel auch Einlagerungen des isorefraktiven Matrixmaterials enthalten. Matrix und Elastomerphase sind durch Pffropfung verknüpft.

Grundsätzlich ist Brechzahlangleichung zunächst nur für eine Wellenlänge möglich; beim Übergang zu anderen Wellenlängen ist die Brechzahldispersion zu berücksichtigen. In der Brechzahl übereinstimmende Polymere zeigen aber meist auch übereinstimmende Wellenlängenabhängigkeit der Brechzahl (Ausnahme: Polyvinylchlorid), so daß Transparenz über weite Spektralbereiche erhalten bleibt. Kritischer ist die Variation der Temperatur, die zu veränderten Phasenzusammensetzungen und damit wieder zu Trübung führen kann.

Durch Einpartikelstreuung der dispersen Phase verursachte Trübung ist in Abhängigkeit vom Brechzahlkontrast und von der Größe der Phasen nach Mie in Abbildung 29 dargestellt. Das Maß der gestreuten Intensität ist der auf den Volumenbruch ϕ_d der dispersen Phase bezogene Trübungskoeffizient τ , der durch die Beziehung

$$I(x)/I_0 = \exp[-(\varepsilon + \tau)x] \quad (19)$$

definiert wird, wobei I_0 die eingestrahelte Intensität, $I(x)$ die Transmission, ε den Absorptionskoeffizient, τ den Trübungskoeffizient und x die Schichtdicke bedeuten. Die Trübung steigt jeweils exponential mit der Partikelgröße (bei vorgegebenem Brechzahlkontrast) und mit dem Brechzahlkontrast (bei vorgegebener Partikelgröße). Niedrige Trübungswerte erhält man bei niedrigem Brechzahlkontrast und kleinen Dimensionen der dispersen Phase. Für Partikeldurchmesser bis zu $1/5$ der Lichtwellenlänge läßt sich die Brechzahl der dispersen Phase durch Pffropfung an die der Matrix angleichen. Trotz eines Kern-Schale-Aufbaus kann nach Kerker^[142] für Pffropcopolymerisate ein Volumenmittel der Brechzahl angegeben

[*] Die Werte gelten für Homopolymerisate bei 25°C.

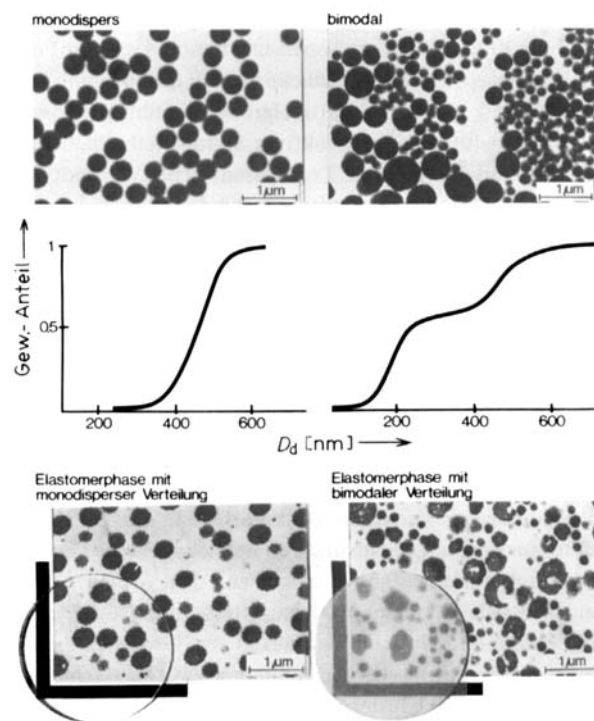


Abb. 30. Partikelgrößenverteilung und Transparenz elastomermodifizierter Styrol-Methylmethacrylat-Copolymerisate (Elastomer: Polybutadien-Styrol-Pffropcopolymer). Oben: Pffropdispersion, Mitte: Integrale Partikelgrößenverteilung; unten: Mischung mit Copolymer. D_d = Partikeldurchmesser der dispersen Elastomerphase.

werden. Weist die Pffropgrundlage eine Partikelgrößenverteilung auf, ist das Volumenverhältnis Kern zu Schale nicht konstant: Kleinere Partikel mit ihrer größeren spezifischen Oberfläche werden graduell stärker gepffropft. Demzufolge ergibt sich nach der Pffropfung eine Verteilung der Brechzahlen, und eine scharfe Angleichung an die Brechzahl des Matrixpolymerisates gelingt nicht. Diese Schwierigkeit wird gemindert

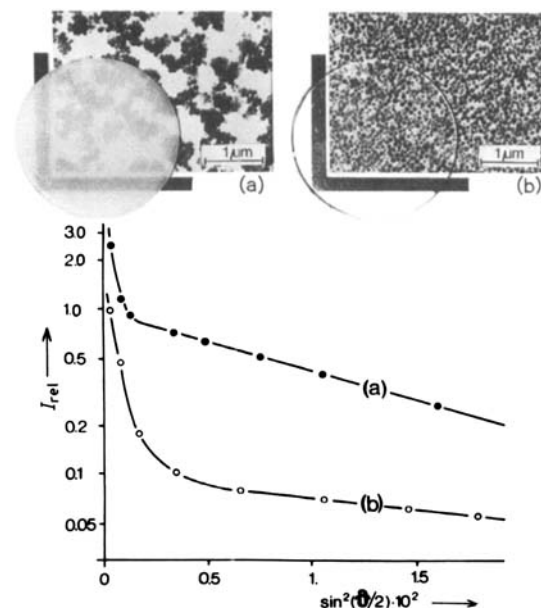


Abb. 31. Transparenz und Verteilungsgrad der dispersen Phase bei elastomermodifizierten Styrol-Methylmethacrylat-Copolymeren. Guinier-Auftragung der relativen Intensität des Streulichts I_{rel} in Abhängigkeit vom Streuwinkel θ bei a) clusterförmiger, b) homogener Verteilung der Elastomerphase. Die Intensitäten sind auf die Streuung der optisch klaren Probe beim niedrigsten Winkel bezogen. Kautschukphase: Styrol-Butadien-Pffropcopolymerisat, angenähert isorefraktiv zur kohärenten Phase.

durch Verwendung einer monodispersen Pfropfgrundlage. Abbildung 30 zeigt für monodispers und bimodal verteilte Polybutadienlatices die unterschiedliche Gestalt der Pfropfhüllen mit Styrol, die zugehörigen Partikelgrößenverteilungen sowie die nach Einbettung in isorefraktives Styrol-Methylmethacrylat-Copolymerisat erreichte Transparenz. Die Verbindung der elastomeren Pfropfcopolymerisate mit dem chemisch verschiedenen Matrixpolymer erfolgt durch nochmalige Pfropfung mit den Monomeren der Matrix. Damit läßt sich der Verteilungsgrad der dispersen Phase steuern.

Wenn die disperse Phase nicht homogen verteilt, sondern in Agglomeraten vorliegt, wird speziell die Winkelabhängigkeit des Streulichtes moduliert. Abbildung 31 zeigt die gestreute Intensität I_s in Abhängigkeit vom Streuwinkel ϑ in der Auftragung nach Guinier für zwei elastomermodifizierte Styrol-Methylmethacrylat-Copolymere unterschiedlicher Transparenz. Bei homogener Verteilung ist die Streuung drastisch vermindert. Aus der Steigung im linearen Bereich kann die Dimension der Streuzentren entnommen werden[*]. Im vorliegenden Fall ergeben sich Werte um 1300 nm. Streuzentren sind also nicht die einzelnen Kautschukpartikel, deren Größe sich aus der elektronenmikroskopischen Aufnahme zu etwa 100 nm ergibt, sondern größere Cluster.

Allgemein wird die Abhängigkeit der Streuintensität I_s vom Streuwinkel ϑ durch den Partikelfaktor P^2 und den Gitterfaktor L^2 gemäß

$$I_s(\vartheta) = P^2(\vartheta) \cdot L^2(\vartheta) \quad (20)$$

bestimmt. Der Term P^2 beschreibt die von Einzelpartikeln verursachte Streuung und L^2 deren Überlagerung. Der Gitterfaktor wird aus dem Quotienten der Streuintensitäten bei niedrigen und höheren Konzentrationen bestimmt. Abbildung 32a zeigt schematisch den Verlauf von P^2 in Abhängigkeit vom Streuwinkel für Partikeldurchmesser um 800 nm. Bei einheitlicher Partikelgröße treten scharfe Minima und Maxima

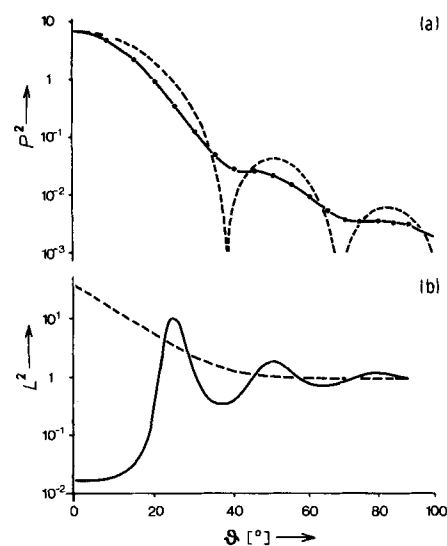


Abb. 32. a) Partikelfaktor P^2 und b) Gitterfaktor L^2 der Streuintensität als Funktion des Streuwinkels ϑ . a) Streuzentren mit Partikelgrößenverteilung um mittleren Durchmesser von 800 nm, experimentell (—); monodisperse Streuzentren mit 800 nm Durchmesser, berechnet nach Mie (---); b) regelmäßige Nahordnung der Streuzentren (—); Gaußsche Abstandsverteilung (---).

[*] Der nicht lineare Anstieg der Streuintensität bei kleinen Winkeln wird durch geringe Mengen an Verunreinigungen verursacht.

auf; eine Größenverteilung führt zu verschmiertem Verlauf. Die Abstandsverteilung zwischen den Streuzentren wird durch den Gitterfaktor L^2 repräsentiert (Abb. 32b). Der Verlauf von L^2 in Abhängigkeit vom Streuwinkel ist deutlich verschieden für Gauß-Verteilungen und regelmäßige Nahordnung. Zunehmende Nahordnung bedingt scharfe Maxima und Minima und besonders niedrige Werte für L^2 im Anfangsbereich, wo P^2 gerade große Werte aufweist. Multiplikation von P^2 und L^2 gemäß Gl. (20) ergibt das winkelabhängige Streulicht, dessen Raumintegral – die Trübung – mit zunehmender Nahordnung sinkt.

Mit abnehmenden Distanzen der Streuzentren und sinkender Partikelgröße verlagert sich der Verlauf von P^2 und L^2 zu höheren Streuwinkeln. Beispielsweise verläßt bei einer Anordnung sich gegenseitig berührender monodisperser Partikel mit Durchmessern kleiner als 150 nm das erste Maximum des Gitterfaktors beim Streuwinkel 180° den optischen Bereich. Dann ist L^2 im gesamten optischen Bereich sehr klein, und man erhält wegen der Auslöschung des Streulichtes glasklare Zweiphasensysteme trotz hohen Brechzahlkontrastes^{14,31}. Abbildung 33 zeigt als Beispiel einen dicht gepackten Polybutadienlatex in einer Polystyrolmatrix.

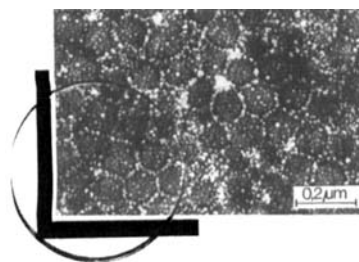


Abb. 33. Morphologie und Transparenz eines Polybutadien-Latex ($n_D^{20} = 1.515$) in Polystyrol ($n_D^{20} = 1.591$).

Exemplarische Beispiele für optisch klare polymere Mehrphasensysteme mit beträchtlicher Brechzahl Differenz der Phasen sind die hochgeordneten anionisch polymerisierten Zweio- oder Dreiblock-Copolymerisate des Styrols mit Butadien oder

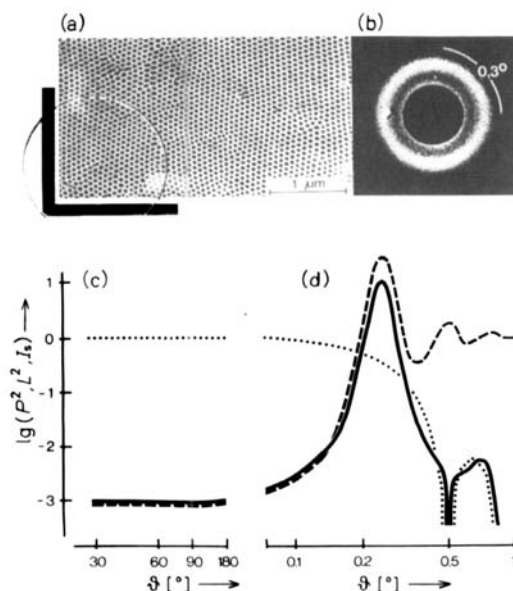


Abb. 34. a) Morphologie und Transparenz von Styrol-Butadien-Styrol-Dreiblock-Copolymerisaten. b) Röntgenstreubild der Gitterordnung im Kleinwinkelbereich unterhalb 0,3°. c) Auslöschung der Partikelstreuung durch den Gitterfaktor im Lichtstrebereich ($\lambda = 546$ nm). d) Streuung im Röntgenkleinwinkelbereich ($\lambda = 0.154$ nm). — I_s , --- L^2 , ... P^2 . ϑ = Streuwinkel.

Isopren. Die Entmischung der molekulareinheitlichen Blöcke erfolgt in Domänen einheitlicher Größe. In Abbildung 34 sind die Morphologie, der Verlauf des Partikel-, des Gitterfaktors und der Streuintensität für den optischen und den anschließenden Röntgenkleinwinkelbereich zusammengestellt. Im sichtbaren Bereich tritt praktisch kein Streulicht auf, die Mischpolymerisate sind glasklar. Die hohe Ordnung des von den entmischten Phasen aufgebauten Gitters verdeutlicht das Röntgenstreubild (Abb. 34b).

7. Mechanische Eigenschaften

Aus technologischer Sicht richtet sich das Hauptinteresse auf mehrphasige Polymerisate wegen ihrer Fähigkeit, einer schockartigen Belastung ohne Sprödbbruch zu widerstehen. Unterwirft man ein glasig amorphes Polymerisat einer Deformation, steigt die Spannung weitgehend proportional mit der Dehnung an und führt dann zum Bruch. Bei kautschukelastischen Polymeren lassen sich reversible Dehnungen um ein Mehrfaches der Ausgangslänge ohne Bruch erreichen. Die aufgebrachte Energie wird im Material schadlos gespeichert, und die Spannungen bleiben begrenzt. Abbildung 35 zeigt

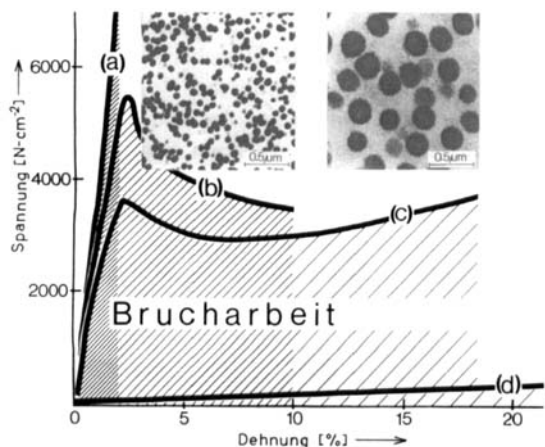


Abb. 35. Zug-Dehnungs-Diagramme für a) glasiges Styrol-Acrylnitril-Copolymer, b) und c) Acrylnitril-Butadien-Styrol-Mischpolymerisate unterschiedlicher Morphologie und d) Polybutadien. Elektronenmikroskopische Aufnahmen: links Mischpolymerisat (b), rechts Mischpolymerisat (c).

typische Zug-Dehnungs-Diagramme für glasiges Styrol-Acrylnitril-Copolymer, für Polybutadien und für zwei ABS-Mischpolymerisate mit unterschiedlichen Morphologien. Wegen der Viskoelastizität des Materials sind Steigung und Gestalt der Kurven von der Verformungsgeschwindigkeit abhängig. Deren Erhöhung führt im allgemeinen zu größeren Steigungen und niedrigeren Dehnungen. Übliche Schlagzähigkeitsprüfungen entsprechen sehr hohen Verformungsgeschwindigkeiten. Das Maß der Schlagzähigkeit ist die Brucharbeit, die durch die Fläche unter den Zug-Dehnungs-Kurven gegeben ist. Die reine Elastomerkomponente besitzt einen sehr niedrigen Modul. Die zweiphasigen ABS-Polymerisate haben dagegen nur einen etwas niedrigeren Modul als reines Styrol-Acrylnitril-Copolymerisat und zeigen deutlich den Übergang von reversibler zu bleibender Dehnung („yield point“).

Mit oszillierender Belastung werden die mechanisch-dynamischen Eigenschaften der Mehrphasenpolymerisate erfasst.

Kenngrößen sind der Schubmodul als Maß der elastisch gespeicherten Verformungsenergie und der Verlustmodul als Maß der dissipierten Energie. Abbildung 36 zeigt die beiden Moduln in Abhängigkeit von der Temperatur wieder für Styrol-Acrylnitril-Copolymer, Polybutadien und ein zweiphasiges ABS-Polymerisat. Der Kurvenverlauf für die beiden ersten Stoffe ist typisch für den amorphen Zustand: Im Bereich der Glas temperatur erreicht der Verlustmodul G'' ein Maximum, und der Schubmodul G' sinkt von dem für glasige Polymere typischen auf einen für Kautschuk typischen Wert (vgl. dazu Abb. 2). Statistische Copolymere aus den Grundbausteinen haben je nach Zusammensetzung einen entsprechenden Kurvenverlauf im Bereich zwischen den Glas temperaturen der Homopolymerisate. Das zweiphasige Polymerisat zeigt dagegen zwei Dämpfungsmaxima und stufenförmigen Abfall der Schubmoduln bei beiden Glas temperaturen. Die Abnahme bei der Glas temperatur der Elastomerphase ist von deren Phasenanteil abhängig und bis zu etwa 30 Gew.-% vergleichsweise gering. Gute Gebrauchseigenschaften ergeben sich, wenn

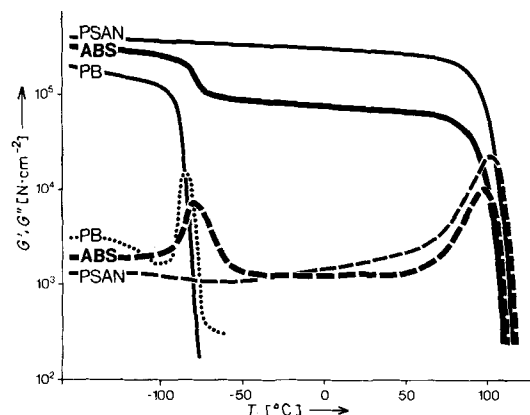


Abb. 36. Thermomechanische Messungen an Styrol-Acrylnitril-Copolymer (PSAN), Acrylnitril-Butadien-Styrol-Mischpolymerisat (ABS) und Polybutadien (PB). Schubmodul G' (ausgezogene Kurven) und Verlustmodul G'' (unterbrochene Kurven) als Funktion der Temperatur.

die Glas temperatur der Elastomerphase weit unter und die der Matrix weit oberhalb der Gebrauchstemperatur liegen. Schlagzähigkeit ist an die Koexistenz von Hart- und Elastomerphase gebunden.

Zähigkeit im Sinne eines fortlaufenden Spannungsabbaues im Material ohne Bruch bei irreversibler Verformung zeigen die zweiphasigen teilkristallinen Polymerisate. Hier erfolgen in den lamellenförmigen Kristalliten Umlagerungen und Abgleitvorgänge, die Energie dissipieren. Auch in glasig-amorphen Polymeren werden bei Deformation unmittelbar vor Einsetzen des Sprödbrechens in begrenzten Bereichen Fließvorgänge beobachtet (Abb. 37). Diese führen entweder zur Bildung von Scherbändern („shear yielding“) oder zu „Crazes“. Erstere sind scharf begrenzte Bereiche hoher Orientierung der Kettenmoleküle, wobei die Dichte gegenüber der des nicht orientierten Materials unverändert bleibt. Die Ketten werden in Richtung der Belastung ausgerichtet, die Scherbänder verlaufen geneigt dazu, in Richtung der maximalen Schubspannung. Wegen der homogenen Dichte sind Scherbänder elektronenmikroskopisch nicht sichtbar, sondern können nur polarisationsoptisch erkannt werden. Der „Craze“-Zustand ist gekennzeichnet durch spaltenförmige Bereiche senkrecht zur Belastungsrichtung, die durch in Spannungsrichtung verstreckte

Fibrillen oder Lamellen gefüllt werden. Zwischen diesen liegen zahlreiche Hohlräume. Demzufolge ist die Dichte geringer als im ursprünglichen Material, und es ergibt sich eine Volumendilatation, deren quantitative Bestimmung die Unterscheidung zwischen Scherbänder- und „Craze“-Bildung bei Deformation ermöglicht^[144]. Die Dichtefluktuations bedingt Lichtstreuung und wird makroskopisch als Weißbruch sichtbar.

Kaltver Streckung der Polymerketten^[*] und Bildung innerer Oberflächen sind Mechanismen zur Energiedissipation, die bei Belastung zu Spannungsabbau im Material und verzögertem Bruch führen. Als auslösend für Fließprozesse werden Inhomogenitäten angesehen, an denen sich bei äußerer Belastung Spannungsspitzen aufbauen (grundlegende Arbeiten siehe^[145–152]). Nach heute allgemein akzeptierten Modellvorstel-

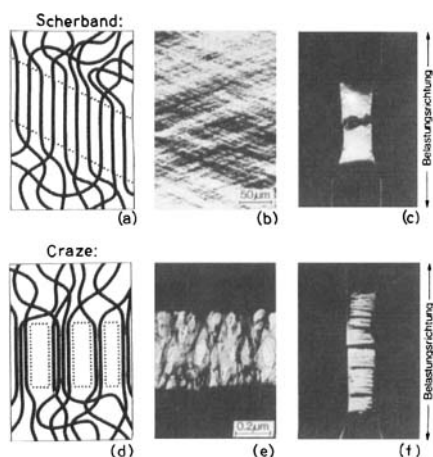


Abb. 37. Scherbänder und „Craze“-Verformung bei glasig-amorphen Polymeren. a) Scherband schematisch, b) polarisationsmikroskopisch, c) makroskopisch im polarisierten Licht, d) „Craze“ schematisch, e) elektronenmikroskopisch^[167], f) makroskopisch. a)–c) Polymethylmethacrylat, d)–f) Polystyrol.

lungen bewirkt eine disperse Elastomerphase eine drastisch erhöhte Auslösung solcher Fließprozesse durch Spannungsspitzen in der glasig-amorphen Matrix an der Grenzfläche zum Elastomer. Abbildung 38 zeigt schematisch, daß eine einachsige äußere Belastung σ_a an der Grenzfläche zu einer kugelförmigen Elastomerphase mehrachsige Spannungszu-

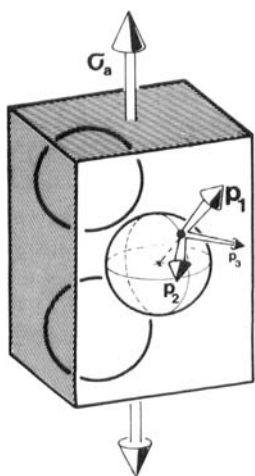


Abb. 38. Aufspaltung einachsiger äußerer Belastung σ_a an der Phasengrenze Elastomer/Matrix in radiale (p_2, p_3) und tangential (p_1) Komponenten.

[*] Schockartige Belastung führt lokal zu beträchtlicher Temperaturerhöhung und Überschreitung der Glastemperatur.

stände hervorruft. Zwei Richtungen liegen tangential (p_2, p_3) und eine radial (p_1) zur Kugeloberfläche. Für das Zähigkeitsverhalten des Materials ist entscheidend, welche der beiden Arten plastischer Deformation ausgelöst wird. Dies hängt ab vom Verhältnis der Spannungen in den Raumrichtungen, das an verschiedenen Punkten der Kugeloberfläche unterschiedliche Werte aufweist. Vereinfacht kann (unter Außerachtlassung der Schädigungsrichtung) die lokale Gesamtbelastung in einen dilatatorischen isotropen Anteil p (hydrostatischer Zug oder Druck) und einen Scheranteil s aufgespalten werden, wobei letzterer volumenkonstante Verzerrungen verursacht. Die isotrope Spannung p und die Schubspannung s werden durch die Gleichungen (21) bzw. (22) definiert.

$$p = \frac{1}{3}(p_1 + p_2 + p_3) \quad (21)$$

$$s^2 = \frac{2}{3}[(p_1 - p_2)^2 + (p_2 - p_3)^2 + (p_3 - p_1)^2] \quad (22)$$

Sternstein et al.^[153–155] untersuchten zunächst an nicht elastomer-modifiziertem, vermutlich sehr hochmolekularem Polymethylmethacrylat diejenigen Kombinationen von dilatatorischem Anteil und Scheranteil, bei denen Scherfließen, „Craze“-Bildung oder Sprödbbruch eintritt. Verformung über „Craze“ tritt dann ein, wenn das Verhältnis des dilatatorischen Anteils zum scherwirksamen Anteil der Belastung einen Mindestwert von 0.2 (bei 60°C) überschreitet. Dieses Ergebnis haben Matsuo et al.^[156] auf zweiphasige Systeme übertragen und die Spannungsverteilung in der Umgebung disperser Elastomerkugeln berechnet (Grundlagen siehe^[157]). Bei äußerer Belastung in Richtung der Pole besitzt der dilatatorische Anteil der Spannung maximale positive Werte am Äquator der Kugeln, während der Scheranteil in 45°-Neigung maximale Werte erreicht (siehe Abb. 39a). Die Überlagerung der Spannungsfelder zwischen benachbarten Kugeln bedingt nach Matsuo darüber hinaus noch eine Erhöhung des dilatatorischen Span-

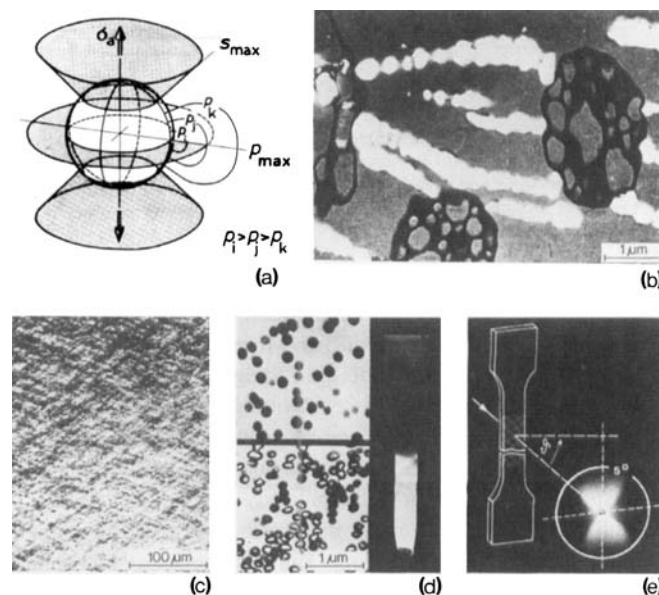


Abb. 39. Verformungsmechanismen in kautschukmodifizierten Thermoplasten. a) Maximale Werte des scherwirksamen Anteils s und des dilatatorischen Anteils p einer einachsigen äußeren Belastung σ_a (schematisch); b) „Craze“ in Polystyrol mit disperser Elastomerphase, c) Scherbänder in Polyvinylchlorid mit disperser Elastomerphase, d) Aufriß der Elastomerphase bei äußerer Belastung, e) Lichtstreuung der Kautschukaufrisse im Kleinwinkelbereich (β : Streuwinkel).

nungsanteils in der Äquatorebene. Diese Behandlung wird durch die elektronenmikroskopischen Aufnahmen an deformiertem Kautschuk-modifiziertem Material (Abb. 39b und 39c) qualitativ bestätigt. Danach erfolgt die Auslösung der „Crazes“ in der Äquatorebene senkrecht zur Belastungsrichtung, und die Scherbänder verlaufen geneigt dazu. Eine quantitative Übertragung der Ergebnisse von Sternstein auf die Spannungsfelder eines Kautschuk-modifizierten Systems gelingt nicht, weil die experimentell ermittelten „Craze“-Grenzen ausschließlich oberflächlich initiierten „Crazes“ zuzurechnen sind, die sich bei anderen Belastungsgrenzen als im Innern des Materials bilden^[158]. Außerdem ist bei der Meßtemperatur oberhalb 50°C bereits die Seitengruppenbeweglichkeit des Polymethylmethacrylates angeregt.

In Abbildung 39c (kautschukmodifiziertes Polyvinylchlorid) sind die Scherbänder nur mittelbar zu erkennen. In der zugehörigen elektronenmikroskopischen Aufnahme (Abb. 39d) sieht man Kavernen in den Kautschukpartikeln, die durch Aufreißen bei Belastung erzeugt werden. Die Volumendilatation findet also in der dispersen Phase und nicht in der Matrix statt. Das an den Kavernen gestreute Licht führt zu einer Streufigur hoher Orientierung, deren Vorzugsrichtungen die Neigungswinkel der Scherbänder gegen die Belastungsrichtung der Probe repräsentieren (Abb. 39e). Die als Streuzentren wirkenden Kautschukaufrisse sind in den Scherbändern konzentriert und bilden ein rhombisches Netzwerk mit geringerer Dichte als das nicht gescherte Material^[159].

Die Einlagerung disperser Kautschukpartikel begünstigt offenbar jeweils die Art von Fließprozeß, zu der auch die nicht modifizierte glasig-amorphe Matrix tendiert. Mit Ausnahme von Polystyrol mit seiner ausgeprägten Neigung zur „Craze“-Bildung scheinen bei den meisten Polymeren bei hohen Beanspruchungsgeschwindigkeiten bevorzugt Scherbänder zu entstehen^[160,161]. So sind bei Elastomer-modifiziertem Polymethylmethacrylat, dessen Molekulargewicht noch Verarbeitung über die Schmelze zuläßt – im Gegensatz zu zahlreichen publizierten Befunden an vermutlich hochmolekularem Material – praktisch keine „Crazes“ zu beobachten.

Zur Erreichung hoher Zähigkeiten muß die disperse Elastomerphase gut an der umgebenden Matrix haften. Die frühere Vorstellung, daß über eine haftvermittelnde Schicht – etwa eine Pfropfhülle – Verformungsenergie auf die Kautschukphase übertragen und dort absorbiert wird, ist nicht zutreffend. Bereits aus dem Zug-Dehnungs-Diagramm (Abb. 34) läßt sich ablesen, daß die Elastomerphase bei den üblichen Dehnungen nur geringfügige Arbeitsbeträge aufnimmt.

Die Abkühlung einer Schmelze mit disperser Elastomerphase führt zunächst zur glasigen Erstarrung der kohärenten Phase. Bei weiterer Abkühlung schrumpft diese entsprechend dem Wert des thermischen Expansionskoeffizienten α , der für amorphe Polymerisate unterhalb der Glasstemperatur im Bereich um $2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ liegt. Die Elastomerphase hat noch Flüssigkeitscharakter und schrumpft mit einem etwa dreifach höheren Wert. Wegen der Ankopplung an die Matrix wird die Elastomerphase dabei zwangsweise dilatiert, und im Kautschuk baut sich ein hydrostatischer Zug auf^[162]. Diese Vorstellung wird gestützt durch die Beobachtung des Aufreißen von unvernetzten Polybutadieneinlagerungen in Polystyrol beim Abkühlen^[163] und der Senkung der Glasstemperatur vernetzter Polybutadienpfropfkautschuke unter den Wert des reinen Homopolymerisates^[164–166]. Diese Erscheinung ist die Umkehrung des bekannten Phänomens der Erhöhung der Glasstemperatur

bei isotroper Kompression (hydrostatischer Druck) von Elastomeren. Häufig wird gefolgert, daß sich der hydrostatische Zug des verspannten Kautschuks als dilatatorische Spannung auf die umgebende Matrix überträgt und dort a priori „Craze“-Bildung fördert. Wie Breuer zeigte^[161], führt der hydrostatische Zug der Kautschukphase zwar zu einer gleich großen radialen Gegenspannung der Matrix, wegen der gleichzeitig vorhandenen „Gewölbespannungen“ tangential zur Grenzfläche ergibt sich aber als Summe aller Spannungen der Wert 0 und damit nach Gl. (21) kein dilatatorischer Spannungsanteil in der Matrix. Da die Spannungskomponenten in den verschiedenen Richtungen unterschiedliche Vorzeichen und Beträge haben, ergibt sich aus deren Differenzen entsprechend Gl. (22) in der Matrix eine reine Scherbelastung durch den vorgespannten Kautschuk. Unabhängig davon führt eine äußere Belastung dann zu dilatatorischer Spannung mit Maximalwert am Äquator der Kautschukpartikel.

Den Herren Dr. K. Bergmann, Prof. Dr. G. Kanig, Dr. W. Heckmann, Meß- und Prüflaboratorium der BASF-AG, Dr. J. Stabenow, Ammoniaklaboratorium der BASF-AG, Dr. H. Breuer, Dr. H. Naarmann, Dr. P. Wittmer, Kunststofflaboratorium der BASF-AG sowie Prof. R. G. Kirste, Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz, danke ich für die Mithilfe an dieser Arbeit.

Eingegangen am 7. Juni 1978 [A 263]

- [1] B. Vollmert: Polymer Chemistry. Springer, Berlin 1973, S. 42, 207.
- [2] B. D. Gesner in H. F. Mark, N. S. Gaylord: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Vol. 10. Wiley-Interscience, New York 1969, S. 694.
- [3] L. Bohn, Kolloid Z. Z. Polym. 213, 55 (1966).
- [4] H. Willersinn, Makromol. Chem. 101, 296 (1967).
- [5] G. E. Molau, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 3, 1007 (1965).
- [6] H. A. Stuart, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 739 (1970).
- [7] H. Pohlemann, Chem.-Ztg. 97, 165 (1973).
- [8] R. D. Deanin, A. A. Deanin, T. Sjöblom, in L. H. Sperling: Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks. Vol. 4. Plenum Press, New York 1974.
- [9] G. Wegner, Angew. Makromol. Chem. 58/59, 37 (1977).
- [10] F. Bueche, W. M. Cashin, P. Debye, J. Phys. Chem. 20, 1956 (1952).
- [11] F. Bueche, J. Phys. Chem. 48, 1410 (1968).
- [12] S. E. Bresler, G. M. Zakharov, S. V. Kisilov, Vysokomol. Soedin. 3, 1072 (1961).
- [13] C. C. Lee, W. Rovatti, S. M. Scinner, E. G. Bobalek, J. Appl. Polym. Sci. 9 2047 (1965).
- [14] E. H. Merz, G. C. Claver, M. Baer, J. Polym. Sci. 22, 325 (1956).
- [15] Y. Minoura, H. Jino, M. Tsukasa, J. Appl. Polym. Sci. 9, 1229 (1965).
- [16] W. Rovatti, E. G. Bobalek, J. Appl. Polym. Sci. 7, 2269 (1963).
- [17] D. Z. Angier, W. F. Watson, J. Polym. Sci. 18, 129 (1955).
- [18] L. Bohn, Kolloid Z. Z. Polym. 213, 55 (1966).
- [19] V. I. Alekseyenko, Vysokomol. Soedin. 2, 1449 (1960).
- [20] R. Koningsveld, L. A. Kleintjens, H. M. Schoffeleers, Pure Appl. Chem. 39, 1 (1974).
- [21] G. E. Molau, J. Polym. Sci. Part A 3, 1267, 4235 (1965).
- [22] G. E. Molau, H. Keskkula, J. Polym. Sci. Part A-1, 4, 1595 (1966).
- [23] A. Stein, R. L. Walter, US-Pat. 2886553 (1957), Monsanto.
- [24] A. Echte, Angew. Makromol. Chem. 58/59, 175 (1977).
- [25] R. H. Jung, D. J. Stein, JUPAC Symposium on Macromolecules, Aberdeen 1973, Preprints G 10, 411.
- [26] W. A. Kruse, R. G. Kirste, J. Haas, B. J. Schmitt, D. J. Stein, Makromol. Chem. 177, 1145 (1976).
- [27] L. P. McMaster, Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 15, 254 (1974).
- [28] J. W. Cahn, J. Chem. Phys. 42, 93 (1965).
- [29] J. W. Cahn, J. E. Hilliard, J. Chem. Phys. 23, 258 (1958).
- [30] J. J. van Aartsen, Eur. Polym. J. 6, 919 (1970).
- [31] G. Zachmann, Kolloid Z. Z. Polym. 231, 504 (1969).
- [32] B. Wunderlich: Macromolecular Physics. Vol. 1. Academic Press, New York 1973.
- [33] H. G. Killian, Makromol. Chem. 116, 219 (1968).
- [34] J. Jelenic, R. G. Kirste, unveröffentlichte Ergebnisse.

- [35] T. Nishi, T. T. Wang, *Macromolecules* 8, 909 (1975).
- [36] G. D. Patterson, T. Nishi, T. T. Wang, *Macromolecules* 9, 603 (1976).
- [37] H. G. Zachmann, *Angew. Makromol. Chem.* 60/61, 249 (1977).
- [38] H. Goldbach, G. Rehage, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 70, 1144 (1966).
- [39] W. Frank, H. A. Stuart, *Kolloid Z. Z. Polym.* 225, 1 (1968).
- [40] V. E. Gull, E. A. Penskaya, V. N. Kuleznev, S. G. Arutyonova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 160, 154 (1965).
- [41] H. Gerrens, *Chem.-Ing.-Tech.* 39, 1053 (1967).
- [42] R. Koningsveld, *Br. Polym. J.* 7, 435 (1975).
- [43] P. J. Flory: *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca 1953.
- [44] M. L. Huggins: *Physical Chemistry of High Polymers*. Wiley, New York 1958.
- [45] R. L. Scott, *J. Chem. Phys.* 17, 279 (1949).
- [46] P. J. Flory, *Angew. Chem.* 87, 787 (1975).
- [47] P. J. Flory, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 81, 885 (1977).
- [48] N. F. Komskaya, G. L. Slonimski, *Zh. Fiz. Khim.* 30, 1529, 1746 (1956).
- [49] G. V. Struminski, G. L. Slonimski, *Zh. Fiz. Khim.* 30, 1941, 2144 (1956).
- [50] T. Nishi, T. K. Kwei, *Polymer* 16, 285 (1975).
- [51] L. P. McMaster, *Am. Chem. Soc., Div. Org. Coat. Plast. Chem. Pap.* 35, 1, 322 (1975).
- [52] B. A. Wolf, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* 10, 109 (1972).
- [53] G. Allen, G. Gee, J. P. Nicholson, *Polymer* 2, 8 (1961).
- [54] B. A. Wolf, G. Blaum, *Coatings and Plastics, Preprints* 173. Meeting of the ACS, New Orleans, März 1977, S. 11.
- [55] R. L. Scott, *J. Chem. Phys.* 13, 5, 178 (1945).
- [56] R. Koningsveld, A. J. Stavermann, *J. Polym. Sci. Part C* 16, 1775 (1967).
- [57] R. Koningsveld, L. A. Kleintjens, A. R. Schultz, *J. Polym. Sci. Part A-2*, 8, 1261 (1970).
- [58] J. H. Hildenbrand, R. L. Scott: *The Solubility of Nonelectrolytes*. Reinhold, New York 1950.
- [59] P. A. Small, *J. Appl. Chem.* 3, 75 (1953).
- [60] K. L. Hoy, *J. Paint Technol.* 42, 76 (1970).
- [61] S. Krause, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* 67, 251 (1972).
- [62] R. Casper, L. Morbitzer, *Angew. Makromol. Chem.* 58/59, 1 (1977).
- [63] B. A. Wolf, *Makromol. Chem.* 178, 1869 (1977).
- [64] I. Prigogine: *The Molecular Theory of Solutions*. North-Holland, Amsterdam 1957.
- [65] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 1833 (1965).
- [66] R. A. Orwoll, J. P. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 6814 (1967).
- [67] J. P. Flory, B. E. Eichinger, R. A. Orwoll, *Macromolecules* 1, 287 (1968).
- [68] D. Patterson, *Macromolecules* 2, 672 (1969).
- [69] J. P. Flory, *Discuss. Faraday Soc.* 49, 7 (1970).
- [70] L. P. McMaster, *Macromolecules* 6, 760 (1973).
- [71] D. Patterson, G. Delmas, *Discuss. Faraday Soc.* 49, 98 (1970).
- [72] D. Patterson, *Pure Appl. Chem.* 31, 133 (1972).
- [73] M. L. Huggins, *J. Phys. Chem.* 74, 371 (1970).
- [74] M. L. Huggins, *J. Phys. Chem.* 80, 1317 (1976).
- [75] A. Silberberg, *J. Chem. Phys.* 48, 2835 (1968).
- [76] R. Koningsveld, R. F. T. Stepto, *Macromolecules*, im Druck.
- [77] R. Koningsveld, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 81, 959 (1977).
- [78] K. W. Derham, J. Goldsbrough, M. Gordon, *Pure Appl. Chem.* 38, 97 (1974).
- [79] K. W. Derham, J. Goldsbrough, M. Gordon, R. Koningsveld, L. A. Kleintjens, *Makromol. Chem. Suppl.* 1, 401 (1975).
- [80] P. Debye, *J. Appl. Phys.* 15, 338 (1944).
- [81] P. Debye, *J. Phys. Colloid Chem.* 51, 18 (1947).
- [82] B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.* 16, 1093, 1099 (1948).
- [83] G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, *Makromol. Chem.* 39, 138 (1960).
- [84] O. Gerngroß, C. Hermann, W. Abitz, *J. Phys. Chem. B* 10, 371 (1930).
- [85] E. W. Fischer, H. Goddar, G. F. Schmidt, *J. Polym. Sci.* 5, 619 (1967).
- [86] E. W. Fischer, H. Goddar, R. Salovey, *J. Polym. Sci.* 7, 307 (1969).
- [87] S. Fakirow, E. W. Fischer, G. F. Schmidt, *Makromol. Chem.* 176, 2459 (1975).
- [88] E. W. Fischer, F. Kloos, G. Lieser, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 7, 845 (1969).
- [89] G. N. Patel, A. Keller, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 13, 2259, 2275 (1975).
- [90] J. Schelten, G. D. Wignall, D. G. H. Ballard, *Polymer* 15, 682 (1974).
- [91] J. Schelten, D. G. H. Ballard, G. D. Wignall, G. W. Langmann, W. Schmatz, *Polymer* 17, 751 (1976).
- [92] E. W. Fischer, J. H. Wendorff, M. Dettenmaier, G. Lieser, I. Voigt-Martin, *J. Macromol. Sci. Phys. B* 12, 41 (1976).
- [93] D. Y. Yoon, P. J. Flory, *Polymer* 18, 509 (1977).
- [94] L. Mandelkern, *J. Polym. Sci. Part C-50*, 457 (1975).
- [95] D. G. H. Ballard, A. Cunningham, J. Schelten, *Polymer* 18, 259 (1977).
- [96] P. J. Flory: *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. Wiley, New York 1969.
- [97] V. A. Kargin, *J. Polym. Sci.* 30, 247 (1958).
- [98] W. Pechhold, S. Blasenbrey, *Kolloid Z. Z. Polym.* 241, 955 (1970).
- [99] G. S. Y. Yeh, *Crit. Rev. Macromol. Sci.* 1972, 173.
- [100] R. G. Kirste, W. A. Kruse, J. Schelten, *Makromol. Chem.* 162, 299 (1972).
- [101] R. G. Kirste, W. A. Kruse, K. Ibel, *Polymer* 16, 120 (1975).
- [102] J. P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, J. Mous, C. Picot, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* 275, 175 (1972).
- [103] H. Benoit, J. P. Cotton, D. Decker, B. Farnoux, J. S. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot, *Nature* 245, 13 (1973).
- [104] H. Benoit, *J. Macromol. Sci. Phys. B* 12, 27 (1976).
- [105] D. G. H. Ballard, G. D. Wignall, J. Schelten, *Eur. Polym. J.* 9, 965 (1973).
- [106] D. G. H. Ballard, G. D. Wignall, J. Schelten, *Eur. Polym. J.* 10, 861 (1974).
- [107] G. D. Wignall, D. G. H. Ballard, J. Schelten, *J. Macromol. Sci. Phys. B* 12, 75 (1976).
- [108] J. P. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot, J. Cloizeaux, *Macromolecules* 7, 863 (1974).
- [109] E. W. Fischer, J. H. Wendorff, M. Dettenmaier, G. Lieser, I. Voigt-Martin, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 15, 8 (1974).
- [110] D. Y. Yoon, P. J. Flory, *Polymer* 16, 645 (1975).
- [111] W. Ruhland, *Progr. Colloid Polym. Sci.* 57, 192 (1975).
- [112] M. Dettenmaier, E. W. Fischer, *Makromol. Chem.* 177, 1185 (1976).
- [113] B. J. Schmitt, J. Jelenic, R. G. Kirste, *Makromol. Chem.*, im Druck.
- [114] K. Kato, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 4, 35 (1966).
- [115] H. Hendus, K. H. Illers, E. Ropte, *Kolloid Z. Z. Polym.* 216/217, 110 (1967).
- [116] M. Matsuo, C. Nozaki, Y. Jyo, *Polym. Eng. Sci.* 9, 197 (1969).
- [117] K. von Basewitz, G. Menzel, *Angew. Makromol. Chem.* 47, 201 (1975).
- [118] G. Kanig, *Kolloid Z. Z. Polym.* 251, 782 (1973).
- [119] G. Kanig, *Progr. Colloid Polym. Sci.* 57, 176 (1975).
- [120] G. Kanig, H. Neff, *Colloid Polym. Sci.* 253, 29 (1975).
- [121] J. Stabenow, F. Haaf, *Angew. Makromol. Chem.* 29/30, 1 (1973).
- [122] J. Periard, A. Banderet, G. Ries, *Angew. Makromol. Chem.* 15, 37 (1971).
- [123] J. L. Locatelli, G. Ries, *Angew. Makromol. Chem.* 28, 161 (1973).
- [124] J. L. Locatelli, G. Ries, *Angew. Makromol. Chem.* 32, 101, 117 (1973).
- [125] J. L. Locatelli, G. Ries, *Angew. Makromol. Chem.* 35, 57 (1974).
- [126] J. L. Locatelli, G. Ries, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 11, 257 (1973).
- [127] D. J. Stein, G. Fahrbach, H. J. Adler, *Angew. Makromol. Chem.* 38, 67 (1974).
- [128] M. Matsuo, S. Sagaye in G. E. Molau: *Colloidal and Morphological Behaviour of Block and Graft Copolymers*. Polym. Colloids Proc. Symp. 1970. Plenum Press, New York 1971, S. 1.
- [129] G. Kämpf, M. Hoffmann, H. Krömer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 74, 851, 859 (1970).
- [130] T. Hashimoto, K. Nagatoshi, A. Todo, H. Hasegawa, H. Kawai, *Macromolecules* 7, 364 (1974).
- [131] B. Gallot, *Pure Appl. Chem.* 38, 1 (1974).
- [132] E. B. Bradford in [128], S. 21.
- [133] B. Ptaszynski, J. Terisse, A. Skoulios, *Makromol. Chem.* 176, 3483 (1975).
- [134] D. J. Meier in J. J. Burke, V. Weiss: *Block and Graft Copolymers*. Syracuse University Press, New York 1973, S. 105ff.
- [135] D. J. Meier, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 15, 171 (1974).
- [136] D. J. Meier, *Appl. Polym. Symp.* 24, 67 (1974).
- [137] D. J. Meier, *Vortragstagung der Fachgruppe Makromolekulare Chemie der GDCh, Bad Nauheim* 1975.
- [138] E. Helfand in [8].
- [139] E. Helfand, *Acc. Chem. Res.* 8, 295 (1975).
- [140] S. L. Aggarwal, *Polymer* 17, 938 (1976).
- [141] R. W. Seymour, J. R. Overton, L. S. Corley, *Macromolecules* 8, 331 (1975).
- [142] M. Kerker, *J. Opt. Soc. Am.* 65, 376 (1975).
- [143] H. Breuer in G. H. Frischat: *The Physics of Non-Crystalline Solids*. 4th. International Conference, Clausthal-Zellerfeld 1977, *Trans. Techn. Publ., Rockport*, S. 88.
- [144] C. B. Bucknall, D. Clayton, *Nature Phys. Sci.* 231, 107 (1971).
- [145] J. P. Berry, *J. Polym. Sci.* 50, 107, 315 (1961).
- [146] J. P. Berry, *J. Polym. Sci. A* 1, 993 (1963).
- [147] J. P. Berry, *J. Polym. Sci. A* 3, 2027 (1965).
- [148] R. P. Kambour, *J. Polym. Sci. A* 2, 4159, 4165 (1964).
- [149] R. P. Kambour, *J. Polym. Sci. A-2*, 4, 17, 349 (1966).
- [150] R. P. Kambour, *IUPAC-Symposium Leiden 1970, Preprints* II, 977.
- [151] R. P. Kambour, *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* 7, 1 (1973).
- [152] J. J. Benbow, *Proc. Phys. Soc. London* 78, 970 (1961).
- [153] L. C. Cessna, S. S. Sternstein, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 8, 1516 (1967).
- [154] S. S. Sternstein, L. Ongchin, A. Silverman, *J. Appl. Polym. Symp.* 7, 175 (1968).
- [155] S. S. Sternstein, L. Ongchin, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 10, 1117 (1969).
- [156] M. Matsuo, T. T. Wang, T. K. Kwei, *J. Polym. Sci. A-2*, 10, 1085 (1972).
- [157] J. N. Goodier, *J. Appl. Mech.* 55, A 39 (1933).

- [158] G. Rehage, G. Goldbach, *Angew. Makromol. Chem.* 1, 125 (1967).
 [159] F. Haaf, H. Breuer, J. Stabenow, *Angew. Makromol. Chem.* 58/59, 95 (1977).
 [160] H. Breuer, F. Haaf, J. Stabenow, *J. Macromol. Sci. Phys. B* 14, 387 (1977).
 [161] H. Breuer, Vortrag auf „Conference Toughening of Plastics“, The Plastics and Rubber Institute, London, Juli 1978.
 [162] L. Bohn, *Angew. Makromol. Chem.* 20, 129 (1971).
 [163] J. A. Schmitt, IUPAC-Symposium Toronto 1968, Preprints II, A 9.
 [164] M. Matsuo, A. Ueda, Y. Kondo, *Polym. Eng. Sci.* 10, 253 (1970).
 [165] S. S. Sternstein, IUPAC-Symposium Leiden 1970, Preprints II, 973.
 [166] D. Kranz, L. Morbitzer, K. H. Ott, R. Casper, *Angew. Makromol. Chem.* 58/59, 213 (1977).
 [167] R. P. Kambour, R. R. Russel, *Polymer* 12, 237 (1971).
 [168] G. Kämpf, *Angew. Makromol. Chem.* 60/61, 297 (1977).
 [169] H. Blümel, *Kautsch. Gummi, Kunstst.* 24, 517 (1971).
 [170] H. A. J. Batteard, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* 49, 149 (1975).

Kinetik der Sorption, Desorption und Diffusion in Zeolithen

Von Hans-Joachim Doelle und Lothar Riekert^[*]

Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Sorption und Desorption in Zeolithen (Molekularsieben) werden als zusammengesetzte Vorgänge dargestellt, bei denen die Diffusion in den Zeolithkristallen, der Transport in den Kornzwischenräumen der Agglomerate (Pellets) und die Wärmeübertragung zwischen dem Sorbens und der Umgebung miteinander gekoppelt sind. Die experimentelle Untersuchung der Kinetik der Sorption sowie Desorption in den Systemen $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ /Zeolith X und CO_2 /Zeolith A zeigt, daß diese Kinetik anfänglich allein durch die Stoffübertragung bestimmt, im weiteren Verlauf jedoch stets durch die Wärmeübertragung zwischen Sorbens und Umgebung beeinflusst wird. Aus der Stoffübertragungskinetik lassen sich die Diffusionskoeffizienten des Sorbats in den Zeolithkristallen dann erhalten, wenn der aus Strömung und Diffusion zwischen einzelnen Zeolithkristallen resultierende Transportwiderstand eliminiert wird. Im System C_4H_{10} /X ist dies nur durch Messungen an einer Monolage von Einkristallen möglich; der auf diese Weise ermittelte Diffusionskoeffizient steht zu einem durch NMR-Spektroskopie erhaltenen Wert nicht in Widerspruch. Die unter Berücksichtigung der komplexen Natur des Sorptionsvorgangs bei 298 K ermittelten Diffusionskoeffizienten ($> 2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ für C_4H_{10} in X, $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ für CO_2 in A) sind bedeutend größer, als bisher aufgrund der Sorptionskinetik angenommen wurde; die Sorptionskinetik ist im allgemeinen nicht allein durch die Diffusion in den Kristallen bestimmt.

1. Einleitung: Sorption, Diffusion und Selbstdiffusion in Zeolithen

Natürliche und insbesondere synthetische Zeolithe (kristalline Aluminosilicate) haben sowohl als Sorbentien als auch als Katalysatoren erhebliche technische Bedeutung erlangt. Sie beruht darauf, daß im Kristallgitter dieser Stoffe niedermolekulare Fremdstoffe eingelagert (sorbiert) werden können^[1]. Die Abmessungen der in den Kristallstrukturen von Zeolithen (Molekularsieben) vorhandenen „Hohlräume“ (0,5 bis 2 nm) sind von gleicher Größenordnung wie die Wirkungsquerschnitte einfacher Moleküle: Die sorbierten Moleküle sind daher nicht als an einer zweidimensionalen Phasengrenze adsorbiert, sondern eher als im Volumen des Festkörpers gelöst zu betrachten. Sie treten durch dessen Grenzflächen in den Kristall ein und sind darin im Gleichgewicht als Folge ihrer regellosen Bewegung gleichmäßig auf alle Elementarzellen des Gitters verteilt. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Gastmoleküle im Gitter kann die Kinetik der Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes bestimmen sowie die Wirksamkeit und

Selektivität von Zeolithkatalysatoren stark beeinflussen. Will man Zeolithe in rationeller Weise als Sorbentien oder Katalysatoren auswählen und einsetzen, so ist die Kenntnis dieser Wanderungsgeschwindigkeit, d.h. der Diffusionskoeffizienten der Sorbate in den Zeolithkristallen erforderlich.

Synthetische Zeolithe weisen im allgemeinen Kristallgrößen um 1 µm auf, nach besonderen Methoden können Kristallite mit Durchmessern bis etwa 100 µm gewonnen werden. Permeationsmessungen zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten – wie z.B. an einer Kunststoffolie – sind bei diesen Materialien also nicht durchführbar. Vielmehr sind die Diffusionskoeffizienten der sorbierten Materie in synthetischen Zeolithen nur aus der Kinetik von instationären Sorptions- und Desorptionsexperimenten zugänglich, daneben kann anhand der NMR-Spektroskopie auf unabhängigem Wege Information über die Beweglichkeit des Sorbats in den Kristallen erhalten werden. An verschiedenen Systemen führten solche Untersuchungen verschiedener Autoren zu Ergebnissen, die häufig teils in sich, teils untereinander widersprüchlich erscheinen. So wurden z.B. für das System C_2H_6 /Na-Mordenit bei Sorption und Desorption verschiedene, d.h. vom Richtungssinn des Diffusionsstroms abhängige Diffusionskoeffizienten gefunden, die sich von den mit einer Pulsmethode (chromatographisch) am glei-

[*] Prof. Dr. L. Riekert, Dr. H.-J. Doelle
 Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität
 Postfach 6380, D-7500 Karlsruhe