

Fünf Jahrzehnte Polystyrol - Chemie und Physik einer Pioniersubstanz im Überblick

Von Adolf Echte, Franz Haaf und Jürgen Hambrecht^[*]

Hermann Staudinger, der Begründer der Polymerchemie, wäre 1981 hundert Jahre alt geworden. Eine der Schlüsselsubstanzen, an denen er den Aufbau der Hochpolymere aufklärte, war Polystyrol. – Polystyrol, einer der bedeutendsten thermoplastischen Kunststoffe, wird seit fünfzig Jahren industriell erzeugt. Es hat nicht nur unser tägliches Leben erleichtert, es war auch Modellschubstanz für den Auf- und Ausbau der Polymerchemie und -physik, es war Pioniermaterial für den verfahrenstechnischen Umgang mit Polymerlösungen und -schmelzen. Dieser Beitrag gibt eine Übersicht über die Entwicklung und den gegenwärtigen Stand der Kenntnisse über die Polymerisation des Styrols und über die Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften.

1. Einleitung

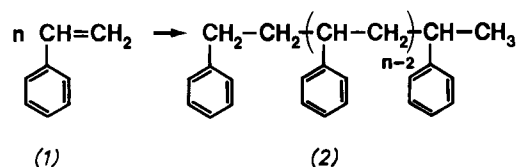
In diesem Jahr wäre *Hermann Staudinger* 100 Jahre alt geworden. Es war *Staudinger*, der die Polymerchemie als Disziplin begründete, der die Struktur hochmolekularer Verbindungen aufklärte und ihre Eigenschaften systematisch zu erforschen begann^[1]. Für diese grundlegenden Arbeiten ist ihm 1953 der Nobelpreis für Chemie verliehen worden.

Staudingers Jubiläum legt es nahe, eines anderen Marksteins in der Geschichte der makromolekularen Chemie zu gedenken: 1980 wurde Polystyrol 50 Jahre alt. Die Pioniersubstanz der Hochpolymere, an der der Jubilar den Aufbau dieser Substanzklasse aus Hauptvalenz-verknüpften Grundbausteinen, den Monomeren, nachwies, wurde 1930 erstmals in industriellem Maßstab hergestellt. Im Herbst 1930 nahm das Werk Ludwigshafen der I. G. Farbenindustrie AG, heute BASF, als erstes Unternehmen der Welt die industrielle Herstellung von Polystyrol auf.

1.1. Wissenschaftliche Entwicklung

Polystyrol wurde erstmals 1839 von dem Berliner Apotheker *E. Simon* beschrieben^[2]. *J. Blyth* und *A. W. Hofmann* erkannten 1845, daß die Polymerisation des Styrols ohne Änderung der Zusammensetzung abläuft, und nannten ihr glasiges Reaktionsprodukt „Metastyrol“^[3]. Danach begegnet man Polystyrol bis 1920 nur gelegentlich, etwa bei *Berthelot*^[4] und später bei *Stobbe* und *Posnjak*^[5].

1920 zeigte *Staudinger* in seiner grundlegenden Arbeit „Über Polymerisation“^[6], daß Polystyrol eine hochmolekulare Substanz ist, in der Monomerbausteine (1) über Hauptvalenzbindungen zu kettenförmigen Makromolekülen (2) verknüpft sind. Polystyrol diente *Staudinger* auch als Modellschubstanz, um den Radikalkettenmechanismus der Polymerisation aufzuklären^[7], und er entschied die langjährige



Kontroverse über den Aufbau der Hochpolymere zu seinen Gunsten, indem er Polystyrol zu Polyvinylcyclohexan hydrierte, ohne daß sich das Molekulargewicht innerhalb der Meßgenauigkeit änderte^[8]. Das Prinzip des niedermolekularen Aufbaus von *Heß*^[9] und die Micelltheorie von *K. H. Meyer*^[10] waren damit widerlegt^[11].

Makromolekulare Substanzen erfordern eine spezielle Untersuchungsmethodik, weil die für niedermolekulare Stoffe geeigneten Methoden oft versagen. Schon 1930 stellte *Staudinger* eine Beziehung zwischen der Viskosität einer Polymerlösung und dem Molekulargewicht des Polymers auf^[12], die später von *Mark et al.*^[13] und *Houwink*^[14] verbessert und von *W. Kuhn* theoretisch gesichert wurde^[15]. Die Kinetik der Radikalkettenpolymerisation wurde hauptsächlich an Styrol aufgeklärt. *Chalmers*^[16], *Flory*^[17] und *Breitenbach*^[18] verknüpften Polymerisationsgeschwindigkeit und Polymerisationsgrad, und schließlich gelang es *G. V. Schulz*^[19] und *Flory*^[20], auch die Molekulargewichtsverteilung kinetisch zu erklären.

Daß auch Ionen die Polymerisation von Styrol auslösen können, erkannte *Ziegler* 1934^[21]. Seine Untersuchungen über den Einfluß alkalimetallorganischer Verbindungen auf die Polymerisation von Vinylmonomeren bauen auf früheren Versuchen von *Heumann* et al.^[22] und *Schlenk* et al.^[23] auf, die zum Teil einen radikalischen Mechanismus konzipierten^[23]. Die erste stereospezifische Polymerisation von Styrol gelang *Natta* 1955 an Ziegler-Katalysatoren^[24].

1.2. Technologische Entwicklung

1911 beschrieb *F. E. Matthews*^[25] zum ersten Mal Polystyrol als Werkstoff. Ein Versuch zur technischen Herstellung blieb Ende der zwanziger Jahre in den USA erfolglos. 1930 begann man im Werk Ludwigshafen der I.G. Farbenindustrie AG mit einem kontinuierlichen Verfahren, das auch die Monomerherstellung umfaßte^[26, 27] und im Prinzip bis heute die Grundlage der Polystyrolherstellung geblieben ist.

Das erste Polystyrol war glasklar und spröde: Standard-Polystyrol (PS)^[28]. 1934 folgten erste Versuche, Polystyrolschaum zu erzeugen^[29], die jedoch erst 1950 zur technischen Reife geführt wurden^[30]. 1936 wurde das erste Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril (SAN) technisch hergestellt^[31]. Wenig später folgte das erste kautschukmodifizierte Polystyrol (SB)^[32], dem jedoch erst 1950 durch die Entwicklung eines Verfahrens zur kontinuierlichen Massepolymerisation

[*] Dr. A. Echte, Dr. F. Haaf, Dr. J. Hambrecht
Kunststofflaboratorium der BASF AG
D-6700 Ludwigshafen

von Styrol in Gegenwart von Kautschuk^[33] der Durchbruch gelang. Als Kautschuk dienten zunächst Styrol-Butadien-Copolymere (SBR); jetzt hat sich allgemein Polybutadien durchgesetzt.

Es war für die Polystyrolentwicklung entscheidend, daß gleichzeitig mit dem Herstellverfahren auch ein Verarbeitungsverfahren zur technischen Reife kam: das Spritzgußverfahren, eine Gemeinschaftsleistung von Dynamit Nobel AG und I.G. Farben AG, Werk Ludwigshafen, ebenfalls 1930^[34]. Es schuf die Voraussetzung für den Absatz der Erzeugnisse.

1.3. Wirtschaftliche Entwicklung

Nach bescheidenen Anfängen entwickelte sich Polystyrol schnell. Betrug die Monatsproduktion 1930 noch 6 Tonnen, so war sie 1936 schon auf über 600 Tonnen pro Jahr gestiegen. 1938 wurde in den USA die industrielle Produktion von Polystyrol aufgenommen^[35], Großbritannien folgte wenig später. 1939 betrug die Weltjahresproduktion mehr als 6000 Tonnen^[36]. Der zweite Weltkrieg unterbrach diese Entwicklung, da Styrol für die Herstellung von Synthesekautschuk benötigt wurde. Dazu baute man die Styrolkapazitäten stark aus – 1945 war allein in den USA eine Styrolkapazität von 270 000 Jahrestonnen vorhanden – und dies stimulierte dann die stürmische Entwicklung des Polystyrols in den Nachkriegsjahren. Im Jahre 1950 wurden bereits 270 000 Tonnen Polystyrol hergestellt. Als sich die Rohstoffbasis in den fünfziger Jahren änderte – Erdöl löste die Kohle ab – konnte der Preis für Styrol und damit auch für Polystyrol wesentlich gesenkt werden. 1970 wurden mehr als 2.1 Millionen Tonnen verbraucht, 1980 mehr als sechs Millionen Tonnen.

2. Synthese

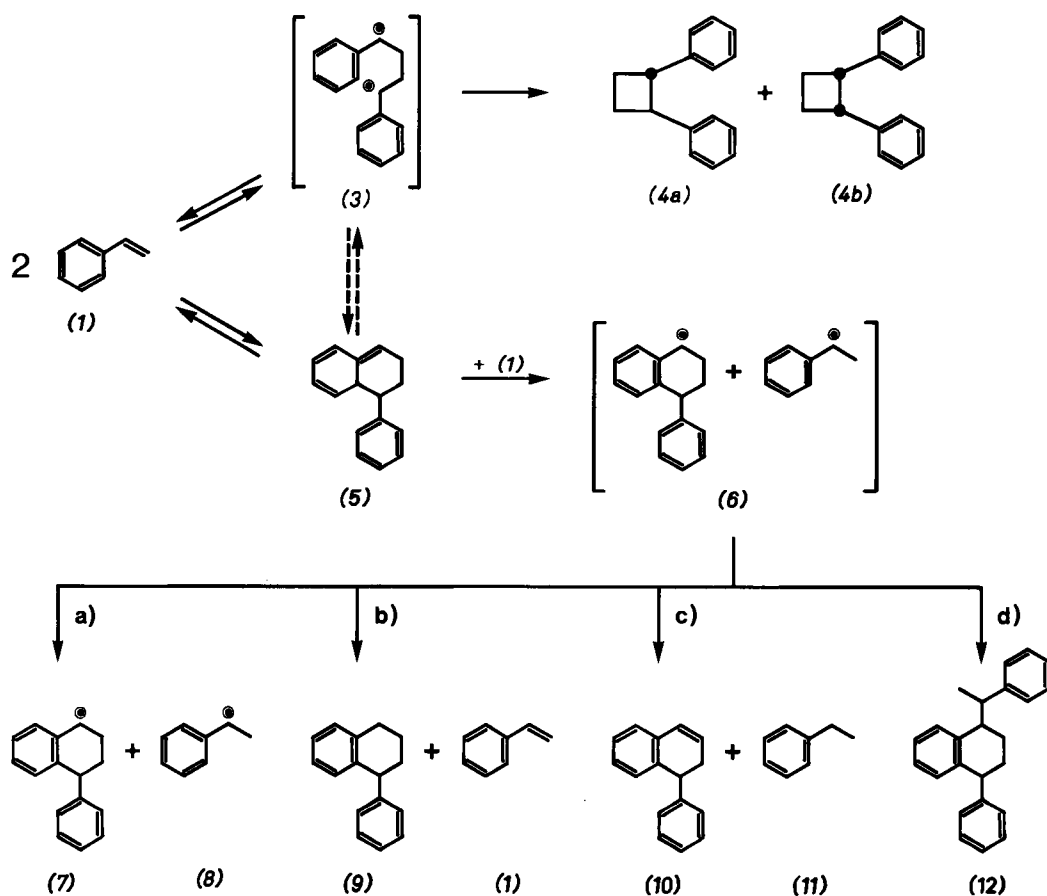
2.1. Polymerisationsmechanismen

Polystyrol gehört zu den wenigen Polymeren, die durch radikalische, kationische, anionische und koordinative Polymerisation hergestellt werden können. Dieses Verhalten beruht auf der außerordentlich starken Resonanzstabilisierung der reaktiven Polystyryl-Spezies im Übergangszustand, die die Aktivierungsbarriere für die Wachstumsreaktion erniedrigt, und auf der geringen Polarität des Styrolmoleküls, die den Angriff von Radikalen und Metallkomplexen ebenso ermöglicht wie die Addition von Ionen unterschiedlicher Ladung. Nebenreaktionen wie bei der ionischen Polymerisation von Monomeren mit funktionellen Gruppen sind zudem ausgeschlossen.

In der Technik wird Styrol weit überwiegend radikalisch polymerisiert^[28]. Die anionische Polymerisation wird nur angewendet, um Blockcopolymere herzustellen^[37], die kationische und die koordinative Polymerisation werden industriell nicht genutzt.

2.1.1. Radikalische Polymerisation

Die *radikalische* Polymerisation von Styrol ist eine der am häufigsten untersuchten Reaktionen der Polymerchemie. Sie wird durch Radikale ausgelöst (Startschritt), an die sich nacheinander zahlreiche Monomermoleküle anlagern (Wachstum). Das so erhaltene Polymerradikal vergrößert sich, bis der Prozeß zum Stillstand gebracht wird. Das Polystyrylradikal kann ein Proton von einem Neutalmolekül abspalten und sich damit absättigen; dabei entsteht ein neues Radikal, das seinerseits eine neue Polymerkette startet



Schema 1. a–d siehe Text.

(Übertragung). Schließlich können zwei Polymerradikale unter Rekombination oder Disproportionierung reagieren; dabei verschwinden beide Radikale (Abbruch).

Die Reaktionskette kann bei Styrol thermisch oder durch Radikalinitiatoren (Peroxide, Azoverbindungen) ausgelöst werden. Der Mechanismus der Radikal-initiierten Polymerisation ist seit längerem aufgeklärt (siehe [38–41]). Die Startreaktion der thermischen Styrolpolymerisation wird noch diskutiert (Schema 1).

Man nimmt an, daß das Diels-Alder-Addukt (5) [42, 43] unter Abspaltung des angularen H-Atoms mit einem weiteren Styrolmolekül einen Lösungsmittelkäfig (6) aus zwei Radikalen bildet [44]. Diese stabilisieren sich durch Rekombination (Weg d) oder Disproportionierung (Weg b, c). Die Diffusion der Radikale aus dem Käfig (Weg a), die zum Start der Polymerisation führt, ist eigentlich nur eine Nebenreaktion der Oligomerisierung [17, 45, 46]. Inwieweit das Diradikal (3) [47] Anteil am Start hat, ist unklar [48, 49]. Ein analoger Verlauf wird für den Start der Copolymerisation von Styrol mit Acrylnitril vorgeschlagen [50].

Beim Kettenabbruch herrschte lange Zeit die Meinung vor, daß er ausschließlich durch Rekombination erfolgt [51–53]. Untersuchungen von Olaj et al. [54] sowie von Berger und Meyerhoff [55, 56] deuten später auf einen mit der Temperatur ansteigenden Disproportionierungsanteil von 10–40% hin. Studien an Modellradikalen bestätigen diese Ergebnisse [57, 58].

Die Polymerisationsgeschwindigkeit kann bis zu hohen Umsätzen ausreichend nach der 1. Ordnung dargestellt werden [59]. Bei höheren Genauigkeitsansprüchen läßt sie sich nach Modellen von Hamielec et al. [60, 61] und Bengough et

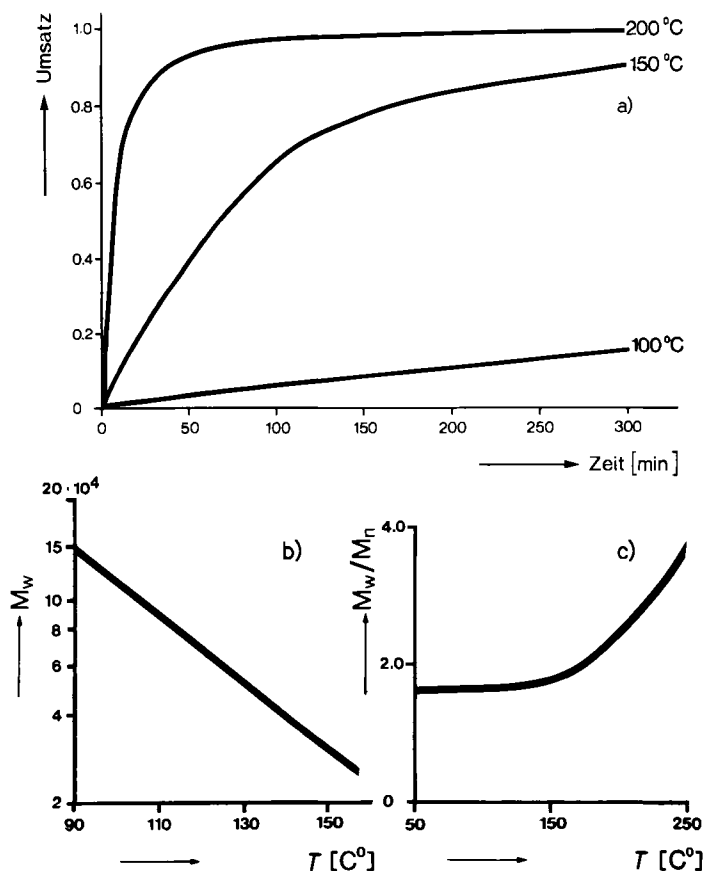


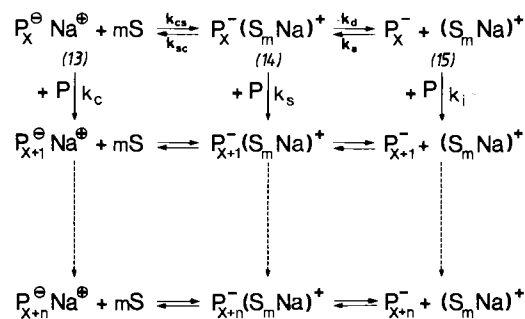
Abb. 1. a) Zeit-Umsatz-Funktion der Styrolpolymerisation in Abhängigkeit von der Temperatur [61]; b) Abhängigkeit des Molekulargewichts [28d] und c) des Polymolekularitätsindex M_w/M_n von der Temperatur [49].

al. [49] berechnen. Diese Modelle gehen von verschiedenen Startschritten aus, ermöglichen aber befriedigende Aussagen über Molekulargewicht und Polymolekularitätsindex (Abb. 1).

2.1.2. Ionische Polymerisation

Mechanismus und Kinetik der kationischen Polymerisation von Styrol sind nur unzureichend bekannt; die außerordentlich schnelle Reaktion erschwert die Untersuchung (bisheriger Kenntnisstand siehe [62, 63]). Technisch wird diese Variante bisher nicht genutzt, da eine kontrollierte Prozeßführung nur unter exotischen Bedingungen möglich ist. Auf die mögliche Anwendung von Friedel-Crafts-Katalysatoren zur Polymerisation und gleichzeitigen elektrophilen Substitution sei verwiesen [64, 65].

Bei der anionischen Polymerisation von Styrol sind Kinetik und Reaktionsmechanismus weitgehend aufgeklärt. Je nach Polarität des Lösungsmittels erhält man Übergänge zwischen einem Mehrweg- und einem Einwegmechanismus [66]. Der Mehrwegmechanismus der äußerst schnell ablaufenden Polymerisation in polaren Medien ist vor allem in den Arbeitsgruppen von M. Szwarc [67] und G. V. Schulz [68]



Schema 2. P_x = Polymer, P = Monomer, S = Solvens.

erarbeitet worden (siehe Schema 2). Drei Formen aktiver carbanionischer Gruppen – Kontaktionenpaar (13), solvatgetrenntes Ionenpaar (14) und die freien Ionen (15) – sind danach an der Polymerisation beteiligt und erklären den starken Einfluß von Lösungsmittel und Temperatur (Abb. 2 [68]). Die Geschwindigkeitskonstanten der Wachstumsreaktion unterscheiden sich erheblich und nehmen in der Reihenfolge $k_i > k_s > k_c$ ab [69, 70].

Unpolare Lösungsmittel wie Benzol, Cyclohexan oder monomeres Styrol vermögen das Kontaktionenpaar (13) nicht mehr zu solvatisieren. Die wachsenden Ketten bilden Assoziate, und die Polymerisation läuft deshalb langsamer ab. Auch Alkylolithiumverbindungen, die man wegen ihrer Löslichkeit als Initiatoren bevorzugt, bilden solche Assoziate; das verzögert die Polymerisation zusätzlich [71–73].

Bei Abwesenheit von Verunreinigungen verläuft die anionische Polymerisation von Styrol in polaren und unpolaren Medien ohne Kettenabbruch und Kettenübertragung [67, 68]. Anders als bei der radikalischen Polymerisation ist die Molekulargewichtsverteilung sehr eng; im Grenzfall ist sie eine Poisson-Verteilung [74].

Wird die Kette nach Verbrauch des Monomers nicht durch Zugabe von protonenaktiven Substanzen abgebrochen, so „lebt“ das Kettenende weiter („living polymers“). Das Polymeranion kann weiteres Monomer anlagern, auch von anderer Art. Dies wird großtechnisch zur Synthese definiert aufgebauter Blockcopolymerisate genutzt [37]. Entweder

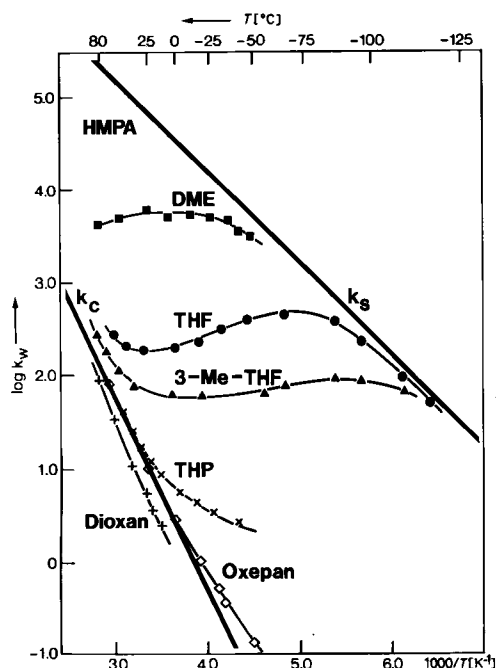
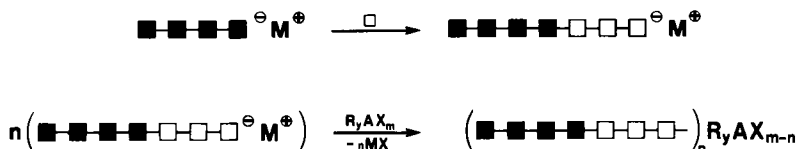


Abb. 2. Arrhenius-Auftragung der Wachstumskonstanten der Ionenpaare von Polystyrol-Natrium in mehreren Lösungsmitteln [68c] (Messungen in NaBPh₄-Überschuß). HMPA = Hexamethylphosphorsäuretriamid, DME = Dimethoxyethan, THF = Tetrahydrofuran, 3-Me-THF = 3-Methyltetrahydrofuran, THP = Tetrahydropyran.

wird am lebenden Kettenende durch Zugabe anderer Monomere weiterpolymerisiert; dabei entstehen lineare Blockcopolymere. Oder man koppelt getrennt hergestellte lebende Polymere über di- oder multifunktionale Reagentien zu linearen oder radial verzweigten Blockcopolymeren (Schema 3). Beide Wege werden bei der Herstellung thermoplasti-



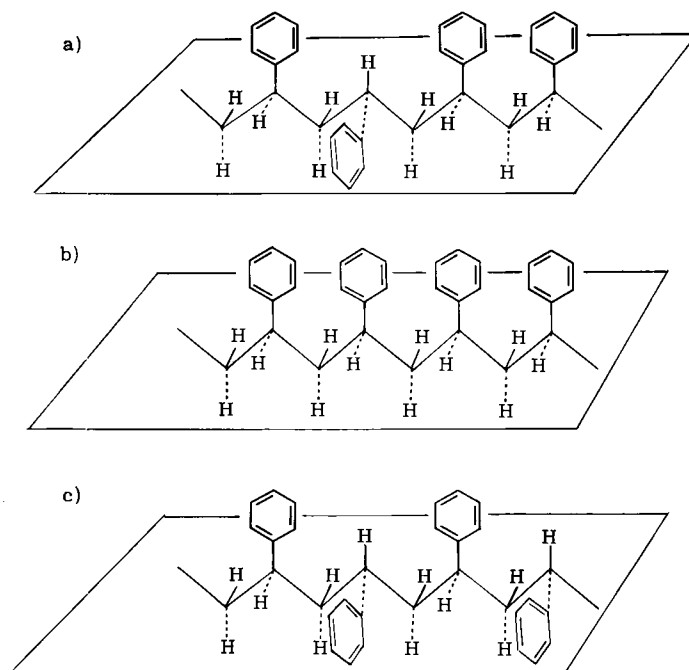
Schema 3. $\blacksquare, \square \triangleq$ Monomerbausteine, z. B. \blacksquare = Butadien, \square = Styrol; $y=0-2$, $m=1-4$; X = Halogen; COR, COOR, Epoxid; R = H, Alkyl, Aryl, Polymerrest; A = C, Si.

scher Styrol-Butadien-Copolymere beschriften, deren Eigenschaften den Bereich von Kautschuk über thermoplastische Elastomere bis zu schlagzähnen Thermoplasten abdecken^[75,76]. Auf diesem Gebiet wird intensiv gearbeitet. Mit neuen Kopplungsmitteln^[77,78] und Comonomeren^[79,80] werden bestimmte Eigenschaftskombinationen gezielt eingestellt. Ein Beispiel ist die Verbesserung des Fließverhaltens durch starke Verzweigung oder sternförmigen Aufbau der Molekülketten^[81-83].

2.1.3. Koordinative Polymerisation

Bei der *koordinativen* Polymerisation von Styrol an komplexen Ziegler-Katalysatoren entsteht neben regellos aufgebautem (ataktischem) vor allem isotaktisches Polystyrol (Schema 4)^[84-86]. Syndiotaktisches Polystyrol wurde bisher nicht gefunden^[87]. Der Katalysator beeinflusst den sterischen Bau des Polymers entscheidend^[86]. Der Mechanismus der koordinativen Polymerisation von Styrol ist nur in Grundzügen bekannt; Erkenntnisse bei der analogen Reaktion von

Ethylen und Propylen^[88] können jedoch weitgehend übertragen werden.



Schema 4. a) ataktisches, b) isotaktisches, c) syndiotaktisches Polystyrol.

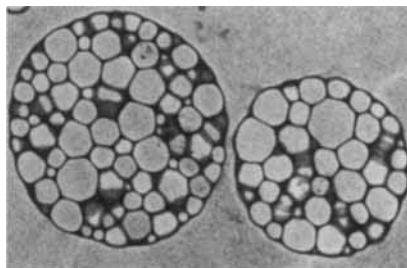
Praktische Bedeutung hat die koordinative Polymerisation von Styrol bisher nicht erlangt, obgleich isotaktisches Polystyrol eine wesentlich höhere Wärmeformbeständigkeit als ataktisches Polystyrol hat^[86] und als Abmischkomponente mit diesem interessant erscheint^[89-91]. Ende der sechziger Jahre angebotene Versuchsprodukte^[92] wurden jedoch zurückgezogen^[86,93,94].

2.2. Copolymerisation

Die Copolymerisation von Styrol ist technisch außerordentlich bedeutsam, da auf diese Weise die Eigenschaften der Produkte in weiten Grenzen variiert werden können^[31]. Neben der statistischen Copolymerisation (Übersichten siehe [31,95-99]) haben vor allem die Pfropfcopolymerisation und die anionische Blockcopolymerisation (siehe Abschnitt 2.1.2) praktische Bedeutung erlangt.

Die statistische Copolymerisation von Styrol kann radikalisch und ionisch initiiert werden. Unterschiede gegenüber der Homopolymerisation ergeben sich aus der abweichenden Polarität und Reaktivität der Comonomere. Vor allem das Kettenwachstum wird davon betroffen, da eines der Monomere bei der Addition an das Kettenende und bei der Solvation der wachsenden Kette bevorzugt wird^[100-102]. Mit den aus kinetischen und quantenchemischen Betrachtungen abgeleiteten Copolymerisationsparametern gelingt es jedoch, die gewünschten Copolymerzusammensetzungen einzustellen. Dies wird bei der Herstellung von SAN, Styrol-Methyl-

Die Pfropfcopolymerisation von Styrol mit Butadien- oder anderen Kautschuken ist für die Herstellung schlagfester Styrolpolymerisate von größter Bedeutung^[103]. Sie bestehen aus einer Polystyrolmatrix mit eingelagerten Kautschukteilchen. Diese Teilchen haben in den meisten Fällen Einschlüsse aus Matrixmaterial („Zellenteilchen“, Abb. 3^[104]). Die he-



terogenen Kautschukteilchen bilden eine eigene Phase („Weichkomponente“ im Gegensatz zur „Hartkomponente“ oder Matrix). Der gepfropfte Kautschuk wirkt als Emulgator im Zweiphasensystem Polystyrol-Kautschuk und dient zur Verankerung des Kautschuks in der Polystyrolmatrix^[104-106, 136]. Die Pfcopolymerisation wird technisch ausschließlich nach dem Radikalkettenprinzip durchgeführt^[107, 108].

$$\begin{array}{l} -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{X} + \text{R}^\oplus \begin{cases} \nearrow \\ \searrow \end{cases} \begin{array}{c} \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{X} \\ | \\ \text{R} \end{array} \\ \begin{array}{c} -\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{X} \\ + \text{RH} \end{array} \end{array}$$

R^\odot kann sich an Doppelbindungen im Kautschuk addieren oder durch Kettenübertragung ein aktiviertes, zumeist allylständiges Wasserstoffatom abstrahieren. Zusätzlich entsteht auch Homopolymerisat. Alle drei Reaktionen laufen nebeneinander ab; ihr Anteil hängt vom Initiator, vom eventuell verwendeten Lösungsmittel sowie von der Temperatur ab. In Polybutadien-Kautschuken nimmt beispielsweise die Addition mit steigendem 1,2-Vinylgehalt zu^[111, 114], in Polyisopren- und EPDM-Kautschuken^[7] überwiegt die H-Abstraktion^[115, 116]. Polypropylen, Polyethylen und Polybutylacrylat werden nur über H-Abstraktion gepfropft^[117, 118]. Aus Startern freigesetzte *tert*-Butyloxy-Radikale begünstigen die H-Abstraktion, und Alkylradikale werden bevorzugt an Doppelbindungen addiert^[119]. Bei der starterinitiierten Pfropfcopolymerisation erfolgt die Pfropfung bevorzugt über die Primärradikale, während die thermische Pfropfcopolymerisation durch Polymerradikale eingeleitet wird^[111, 120].

[*] EPDM-Kautschuke sind Copolymere aus *Ethylen*, *Propylen* und nicht konjugierten *Dien-Monomeren*.

Die meisten kinetischen Ableitungen berücksichtigen nicht, daß das System Styrol/Polystyrol/Kautschuk zweiphasig ist. Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird in beiden Phasen als gleich angenommen^[111]. *Rosen*^[127] hat unter Berücksichtigung der bereits bei sehr niedrigen Umsätzen einsetzenden Entmischung (Abb. 4) eine Gleichung für den maximalen Pfropfungsgrad f abgeleitet, die in ihren Grundaussagen experimentell bestätigt wird.

v_R, v_S = Volumenanteil des Kautschuks bzw. des Polystyrols in Styrol, x = Umsatz

Polystyrol-Lösungen haben eine mit dem Molekulargewicht und der Konzentration stark ansteigende Viskosität. Steigerungen von mehr als sechs Zehnerpotenzen während der Polymerisation sind nicht selten (Abb. 5)^[128-130] und führen zu Problemen bei der Reaktordurchmischung, bei der Wärmeabfuhr und mit dem Geleffekt^[128, 107]. Die Probleme werden durch das viskoelastische Verhalten der Polystyrol-Lösungen zusätzlich erschwert^[131]. Trotzdem wird die Styrolpolymerisation heute verfahrenstechnisch gut beherrscht.

[*] Geleffekt: Bei hoher Viskosität der reagierenden Lösung wird die Diffusion der Polymermoleküle und daher auch der Kettenabbruch behindert. Die Diffusion der Monomere zum Reaktionsort und damit der Wachstumsschritt der Kettenreaktion bleibt unbeeinflusst. Dies erhöht Reaktionsgeschwindigkeit und Molekulargewicht gleichermaßen (siehe auch [38]).

stellt (siehe Abb. 4)^[132-135]. Polymerisiert man Styrol in Gegenwart eines gelösten Kautschuks, dann entmischt sich die homogene Lösung bereits bei sehr geringem Umsatz; es bildet sich eine Öl-in-Öl-Emulsion^[136] aus Polystyrol-Lösung in Kautschuk-Lösung, Solvens ist jeweils das Monomer. Wenn das Volumen der Polystyrol-Lösung dasjenige der Kautschuk-Lösung erreicht, wechselt die Phasenkohärenz. Die von der Viskosität der Lösung herrührende Kohärenzbarriere wird dabei vom Scherfeld des Rührers überwunden^[137]. In dieser Reaktionsphase wird das Teilchenspektrum der jetzt dispersen Kautschukphase eingestellt^[1104, 138-141]. Die Phaseninversion ist an einem Abfall und Wiederanstieg der Viskositäts-Umsatz-Kurve erkennbar (Abb. 6)^[142, 143].

Styrol-Butadien-Block- und Pfropfcopolymere bilden in styrolischer Lösung, je nach chemischem Aufbau, verschie-

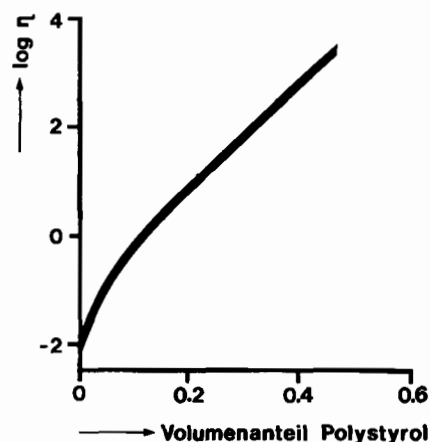


Abb. 5. Viskosität von Polystyrol-Styrol-Lösungen als Funktion des Volumenanteils Polystyrol [130].

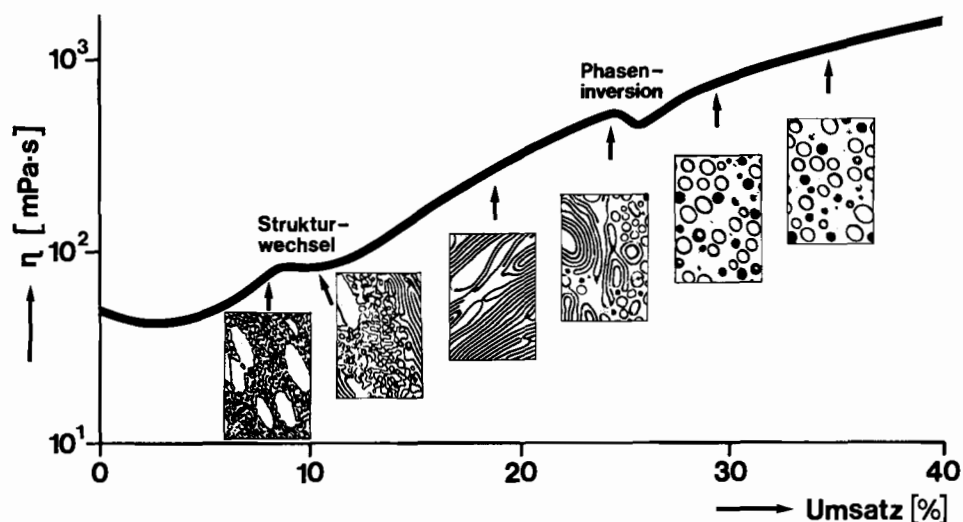


Abb. 6. Viskositäts-Umsatz-Kurve und Strukturwechselvorgänge bei der Herstellung von schlagfestem Polystyrol mit Kapselteilchenmorphologie.

dene geordnete Domänenstrukturen^[1104, 109, 136, 144-149]. Das für die Struktur entscheidende Mengenverhältnis von Polystyrol- zu Kautschukkomponente wird durch Pfropfung und Einlagerung niedermolekularer Polystyrol-Anteile während

der Polymerisation verschoben^[150]. Beim Überschreiten der Stabilitätsgrenze des jeweiligen Strukturtyps werden komplizierte Strukturwechselprozesse ausgelöst. Abbildung 6 zeigt eine Folge solcher Strukturwechsel bei der Polymerisation

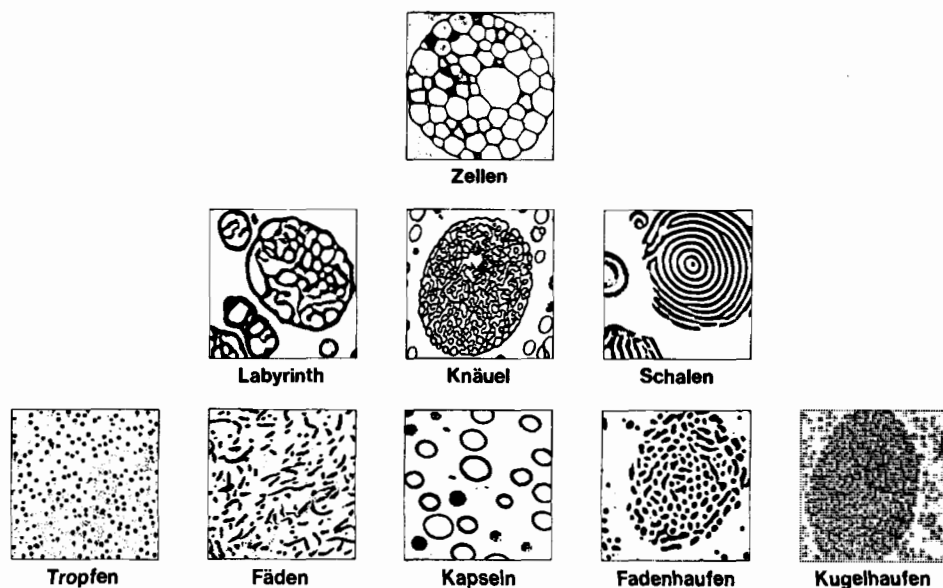


Abb. 7. Teilchenstrukturen bei schlagfestem Polystyrol.

eines Styrol-Butadien-Blockcopolymers („schlagfestes Polystyrol“) sowie die dazugehörige Viskositäts-Umsatz-Kurve. Der Abfall vor der Phaseninversion zeigt den Wechsel in der Domänenstruktur der Kautschuk-Lösung an. Der Teilchenbildungsprozeß ist bereits bei relativ niedrigen Umsätzen abgeschlossen. Die resultierende Morphologie verändert sich bis zu hohen Umsätzen nicht mehr und wird schließlich durch die Vernetzung der Kautschukphase fixiert^[114, 142, 151]. Der Teilchentyp wird also durch die Domänenstruktur der Kautschuk-Lösung und durch die Pfropfung bestimmt. Variiert man diese Parameter, so erhält man schlagfeste Polystyrole mit sehr unterschiedlichen Teilchenstrukturen (Abb. 7)^[104, 149, 152–154].

2.4. Technische Prozesse

Für Standard-Polystyrol und schlagzähmodifiziertes Polystyrol sowie für Styrolcopolymere haben sich kontinuierliche Verfahren zur Masse- bzw. Lösungspolymerisation durchgesetzt. Expandierbares Polystyrol wird bevorzugt nach dem Suspensionsverfahren hergestellt, und schlagzäh modifizierte Styrolcopolymere, wie ABS- und ASA-Polymerisate^[155], werden vorteilhaft in Emulsion erzeugt. Die Gasphasenpolymerisation wird nicht ausgeübt^[156, 157]. Aus den Abbildungen 8a und 8b geht die Entwicklung des industriell bedeutsamen Herstellverfahrens vom ersten großtechnisch genutzten Prozeß, dem Polystyrol-III-Verfahren der I.G. Farbenindu-

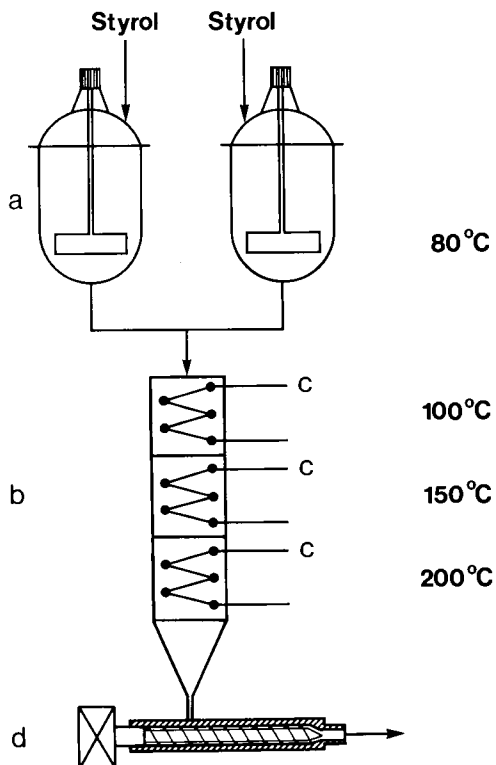


Abb. 8a. Herstellverfahren für Polystyrol: Polystyrol-III-Verfahren (I.G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen 1936 [36]). a = Vorkopolymerisationskessel, b = Turmreaktor, c = Heiz/Kühlmedium, d = Austragsextruder.

strie, Werk Ludwigshafen^[28], zum heute ausgeübten Masseprozeß für die Herstellung von modifizierten und unmodifizierten Styrolhomo- und -copolymeren^[28] hervor (detaillierte Beschreibung aller Verfahren siehe [28, 31, 103, 107, 108, 156, 158–161]).

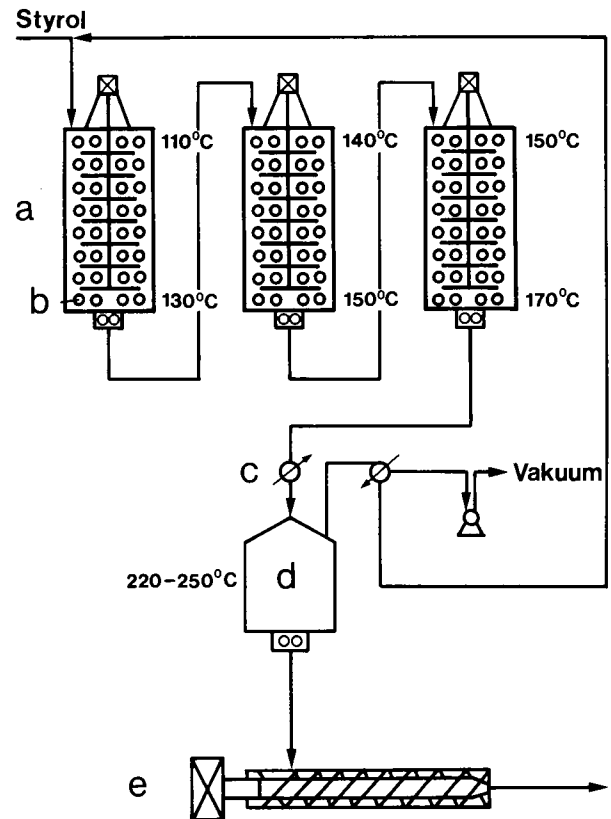


Abb. 8b. Herstellverfahren für Polystyrol: Dow-Verfahren [159]. a = Turmreaktoren, b = Heiz/Kühlmedium, c = Wärmetauscher, d = Entgaser, e = Extruder.

3. Struktur und Eigenschaften

Unter „Struktur“ eines Styrolpolymers soll sein molekularer und sein morphologischer Aufbau verstanden werden; unter „Eigenschaften“ verstehen wir im weiteren Sinne Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften. Sie bestimmen die Anwendungsmöglichkeiten des Polymers als Werkstoff; von ihnen gehen die Impulse zu Entwicklung und Verbesserung aus.

Aus der Vielzahl der Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften greifen wir als wichtigste heraus:

- Steifigkeit
- Zähigkeit
- Wärmeformbeständigkeit
- Fließfähigkeit
- Oberflächenglanz und Transparenz

Die Struktur der Styrolpolymerisate wird durch die molekularen Parameter Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung und Gehalt an niedermolekularen Stoffen sowie bei kautschukmodifizierten Produkten zusätzlich durch die morphologischen Parameter Kautschukgehalt, Phasenvolumenverhältnis, Teilchengröße und -verteilung, Pfropfgrad und Vernetzungsgrad des Kautschuks bestimmt. Um Struktur und Eigenschaften miteinander in Beziehung setzen zu können, müssen Meßgrößen definiert werden, die einen quantitativen Vergleich ermöglichen (zur Meßmethodik siehe [103, 162]).

3.1. Steifigkeit

Unter Steifigkeit versteht man den Widerstand eines Formkörpers gegen elastische Verformung durch äußere

Kräfte. Polystyrol ist viskoelastisch. Sein Verhalten bei äußerer Belastung und geringen Verformungen wird durch den Elastizitätsmodul oder Schubmodul G wiedergegeben. Diese Moduli sind zeitabhängig; bei konstanter Verformung relaxiert die Spannung, bei konstanter Spannung „kriecht“ das Material. Um die viskosen und elastischen Anteile trennen zu können, werden die Moduli meist mit dynamischen Methoden gemessen^[162]. In der Definition des komplexen Schubmoduls G^*

$$G^* = G' + iG''$$

bezeichnen G' den „Speichermodul“ und G'' den „Verlustmodul“ bei Scherung. G' , das eigentliche Maß für die Steifigkeit, liegt bei Raumtemperatur ein bis zwei Größenordnungen über G'' . Man kann daher die komplexen Moduli selbst als Steifigkeitsmaß benutzen und etwa auf den aus Zugversuchen leicht ableitbaren Elastizitätsmodul E zurückgreifen. Dies gilt aber nur für Temperaturen, die weit genug unter der Glasatemperatur (T_g) liegen, bei der die Temperaturabhängigkeit von G' oder E' gering ist. Bei T_g geht G' um einige Größenordnungen zurück (Abb. 9).

In isotropen Prüflingen aus Polystyrol sind die Moduli unabhängig von der Richtung aufgeprägter Spannungen. In Teilen für den praktischen Gebrauch ist diese Voraussetzung meist nicht gegeben, weil durch die Fließvorgänge beim Herstellungsprozeß Vorzugsrichtungen aufgeprägt werden. In diesen Richtungen steigt der Elastizitätsmodul stark an, in Richtungen senkrecht dazu nimmt er ab. Bei Polystyrol wird von dieser Eigenschaft z. B. bei biaxial gereckten Folien Gebrauch gemacht.

Die Moduli von Polystyrol sind oberhalb einer kritischen Größe ($2M_c = 70\,000$) unabhängig vom Molekulargewicht. Das haben *Fellers* und *Chapman*^[163] sowohl in Zug- als auch in Druckversuchen bestätigt. M_c hängt mit der kritischen Verschlaufungslänge zusammen; darunter versteht man das niedrigste Molekulargewicht, bei dem sich die Polystyrolketten noch verschlaufen können (siehe auch ^[164]). Nach *Fox* und *Loshak*^[165] wechselt der Exponent α in der Viskositäts-Molekulargewichts-Funktion $\eta \sim M^\alpha$ beim Molekulargewicht $M_c = 35\,000$ von 1 nach 3.4. Dieses Molekulargewicht wird mit der kritischen Verschlaufungslänge gleichgesetzt. *Fellers* und *Kee*^[166] beobachteten, daß die Kurven der Bruchspannung und der Crazespannung (über Crazes siehe Abschnitt 3.2) über dem Molekulargewicht sich bei $2M_c = 70\,000$ schneiden. *Wellinghoff* und *Baer*^[167] konnten das Crazing erst bei Molekulargewichten um 30\,000 elektronenmikroskopisch nachweisen; bei niedrigeren Molekulargewichten enthalten die „Crazes“ keine Fibrillen. Dies deutet

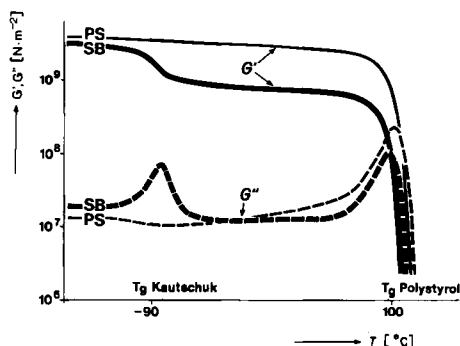


Abb. 9. Speichermodul G' und Verlustmodul G'' von Polystyrol (PS) und schlagfestem Polystyrol (SB) als Funktion der Temperatur.

auf die Berechtigung der Foxschen Interpretation hin; in neuerer Zeit wird jedoch die Ansicht vertreten, daß der Exponent stetig von 1 nach 3.4 zunimmt^[168].

Auch der Zusatz einiger Prozent eines niedermolekularen Schmiermittels ändert die Steifigkeit von Polystyrol nicht. Der Zusatz verträglicher Polymere allerdings verändert die Moduli nahezu linear mit dem Mischungsverhältnis. Dies läßt sich z. B. an Mischungen aus schlagfestem Polystyrol mit Poly-2,6-dimethylphenylenoxid (PPO) zeigen^[169, 170].

Anders ist es bei kautschukmodifiziertem Polystyrol. Hier wird die Steifigkeit zwar weitgehend von den Eigenschaften der Matrix bestimmt, doch bewirken die Kautschukteilchen einen erheblichen Rückgang des Speichermoduls G' bei Temperaturen oberhalb der Glasatemperatur des Kautschuks (Abb. 9). G' nimmt bei der Glasatemperatur des Kautschuks deutlich ab, während G'' ein Maximum durchläuft. Auf diese Weise haben *Buchdahl* und *Nielsen*^[171] 1950 die Zweiphasigkeit kautschukmodifizierter Polystyrole nachgewiesen. Später hat *Cigna*^[172] gezeigt, daß der Abfall von G' nicht vom Kautschukgehalt, sondern vom Phasenvolumenanteil der Weichkomponente bestimmt ist; das Kautschukteilchen wirkt also als Einheit. Dies ist seither mehrfach bestätigt worden^[139, 173] (Abb. 10).

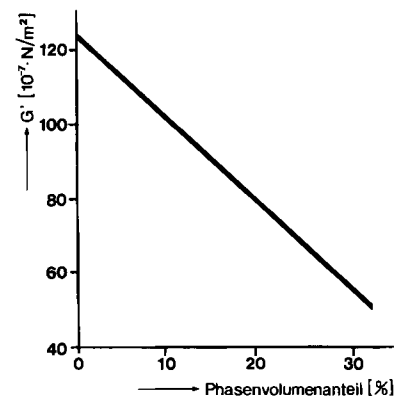


Abb. 10. Abhängigkeit des Speichermoduls G' von schlagfestem Polystyrol vom Phasenvolumenanteil der Weichkomponente (nach ^[172]).

Darüber hinaus werden die Moduli, wenn auch in geringerem Maße, von der Teilchengröße und der Vernetzung beeinflusst. *M. Baer*^[139] beschreibt die Abnahme des Elastizitätsmoduls mit der Teilchengröße (Abb. 11). Wir haben gefunden, daß der Elastizitätsmodul mit steigendem Quellungsindex^[*] der Weichkomponente abnimmt. Da der Quell-

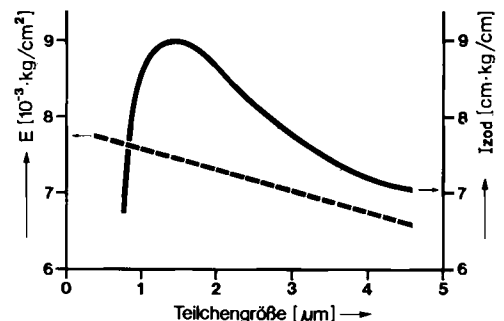


Abb. 11. Elastizitätsmodul E als Funktion der Teilchengröße (nach ^[139]) sowie Schlagzähigkeit (Izod) von schlagfestem Polystyrol als Funktion der Teilchengröße (nach ^[219]).

[*] Der Quellungsindex ist definiert als das Verhältnis vom Naßgewicht des aus Toluollösung abgeschleuderten Gelanteils zum Trockengewicht.

lungsindex ein – indirektes – Maß für die Vernetzung des Kautschukanteils ist, nimmt bei steigender Vernetzung der Elastizitätsmodul zu (Abb. 12).

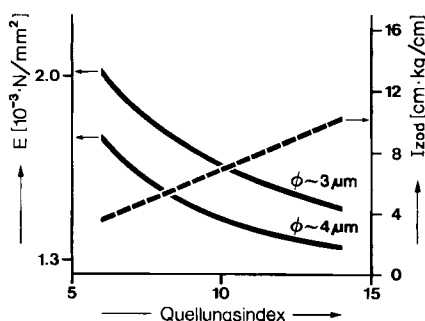


Abb. 12. Elastizitätsmodul E sowie Schlagzähigkeit (Izod) als Funktion des Quellungsindex (nach [219]).

Es ist häufig versucht worden, den Modul eines Zweiphasenwerkstoffes aus den Moduli der Komponenten als Funktion des Phasenverhältnisses zu berechnen^[174–176]. Nach Cigna^[172] hat keines der Modelle die experimentellen Daten quantitativ beschreiben können. Die Modelle sind aber brauchbare Näherungen^[177]. Die Abweichungen dürften darauf beruhen, daß Teilchengröße und Vernetzungszustand nicht berücksichtigt wurden.

3.2. Zähigkeit

Zähigkeit schreibt man einem Werkstoff zu, der bei Belastung nicht nur elastisch, sondern auch plastisch verformbar ist. Polystyrol wird zäh, wenn man es mit Kautschuk modifiziert. Schon seit Ende der vierziger Jahre wird solches Material industriell hergestellt.

Man hatte sehr schnell gefunden, daß Mischungen aus Styrol und Kautschuk zweiphasig aufgebaut sind^[171]. Diese Mischungen zeigen „Weißbruch“, wenn sie bis zur Streckgrenze gedehnt werden. Man deutet diese Erscheinung zunächst durch eine Vielzahl von Mikrorissen in der Polystyrolmatrix, die von den Kautschukteilchen überbrückt werden^[178]. Diese Vorstellung mußte aber aufgegeben werden, weil der Kautschuk nach diesem Modell höchstens 10% der tatsächlichen Bruchenergie aufnehmen kann^[179].

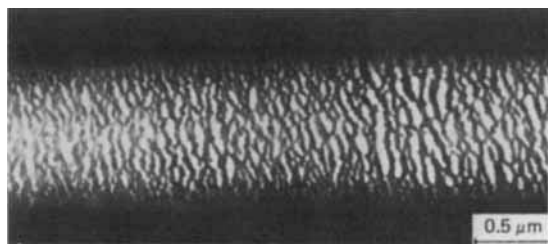


Abb. 13. Craze in Polystyrol.

Schon 1949 hatten aber Sauer et al.^[180, 181] gefunden, daß eine Polystyrolprobe erhebliche Zugspannungen aufnehmen konnte, obwohl sie ganz von Mikrorissen durchzogen war. Aufgrund von Röntgenanalysen postulierten diese Autoren, daß die Risse von hochverstrecktem Matrixmaterial überbrückt sein mußten. Sie nannten diese Rißform „craze cracks“, daraus entwickelte sich die Bezeichnung „Crazes“ (Abb. 13). Erst 13 Jahre später bestätigten Spurr und Nie-

gisch^[182] diese Beobachtung. In der weiteren Folge hat Kambour die Struktur der Crazes gesichert, den Hohlraumanteil bestimmt und gezeigt, daß Crazes auch die Vorstufen des Bruches sind^[183]. Bucknall und Smith^[184] stellten dann die Verbindung von Crazing zu Weißbruch und Schlagzähigkeit her. Man sieht in Abbildung 13, daß der schmale Hohlraum durch Fibrillen aus orientiertem Polymermaterial überbrückt und zusammengehalten wird.

Strittig am Phänomen des Crazing ist noch der Auslösemechanismus, doch scheinen sich die Vorstellungen von Argon^[185, 186] gegenüber dem Spanningskriterium von Sternstein et al.^[187] durchzusetzen. Argon deutet das Entstehen von Crazes durch einen Dreistufenprozeß: 1. Bildung stabiler Mikroporen unter Spannung, 2. Bildung eines Craze-Keims durch plastische Ausdehnung der Mikroporen, 3. Ausbreitung des Craze in einer ebenen Fließzone. Mikroporen bilden sich bevorzugt in Zonen hoher Spannung, also in der Umgebung von Fehlstellen oder in der Äquatorzone von Kautschukteilchen. Daß Crazes an Fehlstellen entstehen, wurde erst kürzlich wieder gezeigt^[188]. Volumen und Zahl der Mikroporen beim Dehnen eines schlagfesten Polystyrols konnten mit Röntgenkleinwinkel-Streumessungen bestimmt werden^[189].

Neben Crazing gibt es einen zweiten Verformungsmechanismus, das Scherfließen. Es tritt bei Polystyrol meist nur bei Stauchversuchen auf^[190] und wird im Zugversuch nur an hochorientierten Proben beobachtet^[191]. Beim Scherfließen bilden sich keine Hohlräume, sondern schmale, ebene Zonen, die gegenüber der Beanspruchungsrichtung um etwa 45° geneigt sind. Zahlreiche Thermoplaste verformen sich nach diesem Mechanismus. Es gibt auch Übergänge zwischen Crazing und Scherfließen^[170].

Crazes entstehen an der Grenzfläche zwischen Teilchen und Matrix^[192–195] oder an den inneren Grenzflächen der Teilchen^[196]. Die Teilchen selbst sind Spannungs-Konzentratoren; in ihrer Äquatorebene zur Beanspruchungsrichtung entsteht eine Spannungsspitze^[193], die den Craze auslöst. Dieser Effekt wird durch Überlagerung der Spannungsfelder benachbarter Teilchen verstärkt^[197–199]. Auch thermische Spannungen zwischen Matrix und Teilchen tragen zum Auslösen der Crazes bei^[200–202].

Nach dem Start breitet sich der Craze in einer schmalen Zone senkrecht zur Zugrichtung nach allen Seiten aus. Diese Ausbreitung kann durch die Kautschukteilchen behindert werden; sie können dort abbrechen oder verzweigen^[203]. Für diesen Mechanismus spricht, daß Theorie und Praxis übereinstimmen: Die Schlagzähigkeit geht in Abhängigkeit von der Teilchengröße durch ein Maximum^[204, 205] (Abb. 11).

Auch die Festigkeit der Crazes gegen weitere Verformung geht in die Schlagzähigkeit ein. Dabei wird das fibrilläre Craze-Material weiter verstreckt, stärker orientiert und dadurch verfestigt („strain hardening“)^[206]. Zu Beginn sind die Fibrillen 250–500 Å dick, am Ende nur noch 100 Å^[207].

„Zähigkeit“ ist ein sehr summarischer Begriff. Der Widerstand gegen Versagen bei großen Deformationen ist wichtig für die Auswahl eines Werkstoffes, die „Zähigkeit“ kann aber nicht durch einen einzigen Meßwert ausgedrückt werden. Außer von der Temperatur hängt sie von der Beanspruchungsgeschwindigkeit, von den Probeabmessungen, vom inneren Zustand des Probekörpers (Größe und Richtung von Orientierungen) und auch von der Art der Beanspruchung ab.

In der Bruchmechanik wird der Versuch unternommen, „Zähigkeit“ in einer einzigen Materialkonstante auszudrücken. Nach *Griffith*^[208] und *Irwin* et al.^[209] beginnt ein Riß zu laufen, wenn an einer scharfen Kerbe von der Länge a in einem Material mit dem Elastizitätsmodul E und der Querkontraktionszahl ν eine kritische Spannung σ_c erreicht wird.

Es gilt dann

$$G_{IC} = \frac{\pi \cdot a(1-\nu^2)}{E} \sigma_c^2$$

G_{IC} ist die kritische Bruchenergie. Diese Gleichung gilt für Sprödbbruch. Zähre Materialien werden besser nach *Dugdale*^[210] mit der Streckspannung σ_y und der zugehörigen kritischen Dehnung δ_k beschrieben.

$$J_{IC} = \sigma_y \cdot \delta_k$$

Nach *Plati* und *Williams*^[211] kann man das Ergebnis von Schlagzähigkeitsmessungen durch G_{IC} oder J_{IC} unabhängig von der Probengeometrie beschreiben. Dennoch haben diese Größen bisher keinen Eingang in die Praxis gefunden. Dort arbeitet man mit der Angabe der Ergebnisse genormter Tests. Hauptsächlich sind dies

1. Schlagbiege- und Kerbschlagbiegeprüfung („Charpy-Test“, Abb. 14a)^[*]
2. Schlagbiege- oder Kerbschlagbiegeprüfung („Izod-Test“, Abb. 14b)^[**]
3. Stoßversuche an Rundscheiben^[***]

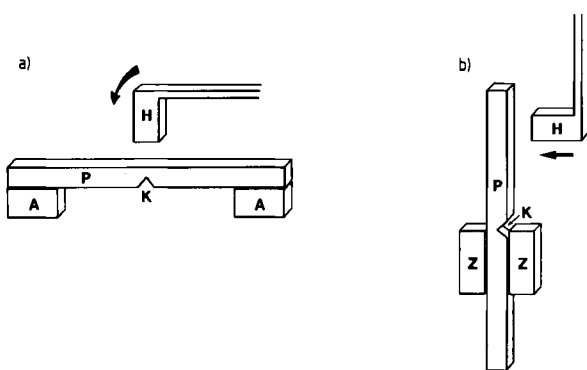


Abb. 14. Prinzipskizze von zwei Schlagzähigkeitsmeßmethoden: a) Charpy-Test, b) Izod-Test; A = Auflage, P = Probe, H = Hammer, K = Kerbe, Z = Zwingen.

Die Prüfungen werden meistens an spritzgegossenen Prüfkörpern vorgenommen. Dabei werden der Grundzustand des isotropen Materials und ein Orientierungsanteil gemessen; dies führt in den Fällen 1 und 2 zu höheren, im Fall 3 zu niedrigeren Meßwerten als an isotropem Material.

Formtenspannte oder gepreßte Prüfkörper sind isotrop^[213,214]; sie sollten für Materialvergleiche verwendet werden. Für praxisnahe Prüfungen in Hinblick auf einen bestimmten Anwendungszweck ist der Stoßversuch (Fall 3) besser geeignet als Fall 1 und 2^[215].

Nun kann die „Zähigkeit“ zur Struktur der Polymerisate in Beziehung gesetzt werden.

Das Molekulargewicht hat nur im unteren Bereich deutlichen Einfluß. Niedermolekulares Polystyrol ist extrem sprö-

de. Mit einer speziellen Technik gelang es *Robertson*^[216], G_{IC} an Standard-Polystyrol bis herab zu einem Molekulargewicht von 3000 zu messen. Zwischen $\bar{M}_n = 50000$ und $\bar{M}_n = 100000$ springen die Meßwerte um zwei Größenordnungen. Ähnlich fand *Hauss*^[217] einen steilen Anstieg der Schlagzähigkeit zwischen $\bar{M}_w = 80000$ und $\bar{M}_w = 160000$ (Abb. 15). An schlagfestem Polystyrol zeigten *Wagner* und *Robeson*^[151], daß die Schlagfestigkeit durch Zusatz von 5% niedermolekularem Polystyrol drastisch herabgesetzt wird, während sich ein Zusatz von 5% hochmolekularem Polystyrol kaum bemerkbar macht.

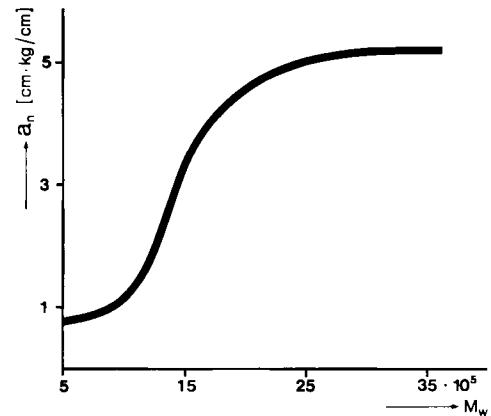


Abb. 15. Schlagzähigkeit a_n von Standard-Polystyrol als Funktion des Molekulargewichts M_w [217].

Die Molekulargewichtsverteilung hat nur geringen Einfluß auf die Zähigkeit von Polystyrol^[218], sofern keine nennenswerten Anteile mit $M_n < 10000$ enthalten sind.

Niedermolekulare Schmiermittel wie Paraffinöl oder Phthalsäureester beeinflussen die Zähigkeit von Standard-Polystyrol kaum. Bei schlagfestem Polystyrol bewirken sie eine leichte Verbesserung der Zähigkeit (Abb. 16).

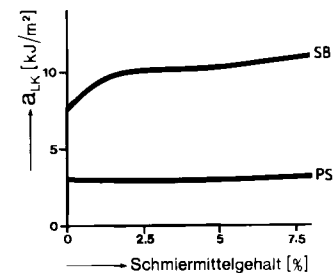


Abb. 16. Lochkerbschlagzähigkeit a_{LK} von schlagfestem Polystyrol (SB) und Standard-Polystyrol (PS) als Funktion des Mineralölgehalts.

Der Kautschukgehalt in schlagfesten Polystyrolen wirkt nur indirekt auf die Zähigkeit ein; entscheidend ist der Phasenvolumenanteil der Weichkomponente. Zu dieser müssen auch die Einschlüsse aus dem Matrixmaterial gerechnet werden^[139,172,219]. Nach *Cigna* et al.^[219] steigt die Schlagzähigkeit mit dem Gelgehalt und dem Quellungsindex linear an (Abb. 12 und 17). Wählt man die Kautschukteilchengröße als Variable, so geht die Schlagzähigkeitsfunktion bei Teilchengrößen zwischen 1 und 2 μm durch ein Maximum (Abb. 11).

Schließlich spielt auch die Verankerung der Teilchen in der Matrix eine große Rolle. Diese erfolgt durch die Pfröpfhülle, die sich während und nach der Phaseninversion bildet.

[*] DIN 53453, ISO 179 oder ASTM-D 256, B [212].

[**] ASTM-D 256, A (vgl. Abb. 11 und 12).

[***] DIN 53443 oder ASTM-D 1709.

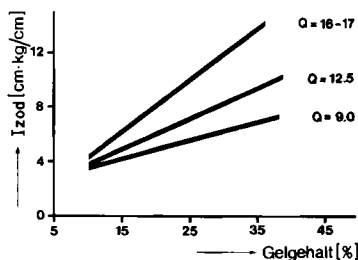


Abb. 17. Schlagzähigkeit (Izod) von schlagfestem Polystyrol als Funktion des Gelgehaltes (nach [219]). Q = Quellungsindex.

Bei der thermischen Polymerisation kann sie nur durch die Temperaturführung beeinflusst werden. Die Anwendung pfropfaktiver Starter verstärkt die Pfropfung und wirkt sich zudem auf die Teilchengröße aus^[104].

3.3. Wärmeformbeständigkeit

Die Wärmeformbeständigkeit gibt eine obere Grenze der Dauergebrauchstemperatur an. Sie hängt eng mit der Glas-temperatur des Matrixpolymers zusammen. Dies ist die Temperatur, oberhalb derer Umlagerungen größerer Ketten-segmente aus 50 und mehr Kettengliedern möglich werden.

Die Glas-temperatur des Standard-Polystyrols ist im prak-tisch interessierenden Bereich unabhängig von Molekularge-wicht und Molekulargewichtsverteilung. Bei niedrigen Poly-merisationsgraden nimmt sie stark ab; thermodynamische Überlegungen führen zu einer entropischen Beziehung zwis-chen Glas-temperatur und dem Zahlenmittel des Polymeri-sationsgrades. *Überreiter* und *Kanig*^[220, 221] interpretieren die Abhängigkeit vom Einfluß des Anteils der Kettenenden auf das freie Volumen (erneute theoretische Behandlung siehe ^[222]).

Die Glas-temperatur ist aber nur in homogenen Polymeri-saten ein direktes Maß für die Wärmeformbeständigkeit; bei mehrphasigen Systemen – teilkristallinen oder kautschuk-modifizierten Polymeren – benötigt man eine auf die Form-festigkeit direkt ansprechende Methode. Als solche hat sich die Messung der Vicat-Erweichungstemperatur allgemein durchgesetzt^[*].

Niedermolekulare Zusätze beeinflussen die Wärmeform-beständigkeit stark, und dies um so mehr, je verträglicher sie mit der Matrix sind. In der Praxis werden Fettsäureester, Phthalsäureester und hauptsächlich Mineralöle verwendet, um die Fließfähigkeit der Polymere zu verbessern, ohne daß sich die mechanischen Eigenschaften ändern. Daß die Wär-meformbeständigkeit leidet, ist der wesentliche Nachteil die-ses Maßnahme. Der Einfluß der Hilfsmittel in Abhängigkeit von ihrer Konzentration ist verschieden und wird unter an-derem von ihren Löslichkeitsparametern bestimmt (siehe dazu ^[223]).

Auch die Modifizierung mit Kautschuk beeinflusst die Wärmeformbeständigkeit des Werkstoffes; die Glas-tempera-turen der Bestandteile bleiben jedoch unberührt. Die Wär-meformbeständigkeit wird weitgehend von der Glas-tempera-tur der Matrix bestimmt. Bei schlagfesten Polystyrolen ist die Vicat-Temperatur daher nur um wenige Grade niedriger als beim Homopolymer.

[*] VST/B 50 nach DIN 53460 (ISO 306). Hierbei handelt es sich um die Tem-peratur, bei der eine Nadel mit einer genormten Spitze von 1 mm² Fläche bei einer Belastung mit 50 N/mm² 1 mm tief in ein Plättchen des Polymers ein-dringt, das in einem Flüssigkeitsbad mit 50 °C/h aufgeheizt wird [212].

Schmiermittel verteilen sich in schlagfesten Polystyrolen auf Hart- und Weichphase; als weiterer Parameter geht des-halb der Verteilungskoeffizient in die Wärmeformbeständig-keit ein. Solche Einflüsse sind in der Praxis aber vernachläs-sigbar, da die Konzentrationsverschiebungen klein sind.

3.4. Fließfähigkeit

Polystyrol wird praktisch ausschließlich aus der Schmelze verarbeitet. Die Fließfähigkeit der Schmelze, genauer das rheologische Verhalten, ist daher die wesentliche Verarbei-tungseigenschaft. Wird eine Polymerschmelze einer Schub-spannung τ ausgesetzt, dann wird sie gleichzeitig elastisch und plastisch deformiert. Die Schmelze kann, besonders we-nig oberhalb der Glas-temperatur, aufgeprägte Verformun-gen γ teilweise rückgängig machen. Der elastische Anteil der Verformungen χ wird durch die Schernachgiebigkeit,

$$J_e^0 = \chi / \tau$$

das viskose Fließen durch die Viskosität

$$\eta = \tau / \dot{\gamma}$$

beschrieben. Die Viskosität ist von der Deformationsge-schwindigkeit $\dot{\gamma}$ abhängig; bei niedrigen Schergeschwindig-keiten zeigen viele Polymerschmelzen aber Newtonsches Ver-halten. Die Viskosität strebt dann einem konstanten Wert zu („Nullviskosität“), der gewöhnlich als Maß für das viskose Verhalten dient. J_e^0 und η_0 beschreiben das Zeitver-halten einer viskoelastischen Schmelze; wird die Schubspan-

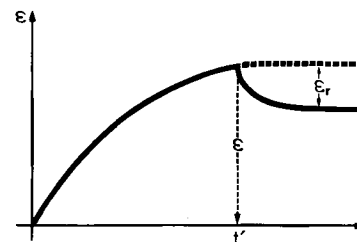


Abb. 18. Bestimmung der reversiblen Dehnung ϵ_r einer Polymerschmelze im Kriechversuch (schematisch). Die Probe wird bei konstanter Temperatur mit konstanter Spannung σ belastet und zur Zeit t' entlastet.

nung aufgehoben, dann geht die Deformation um den Anteil der elastischen Verformung zurück (Abb. 18). Weil man die Ergebnisse aus Dehnungs- in die aus Schermessungen umrechnen kann, eignen sich Kriechmessungen gut zur Be-stimmung von J_e^0 . Dabei ist nur die reversible Scherdeforma-tion χ durch die reversible Dehnung ϵ zu ersetzen. Die Grö-ßen J_e^0 und η_0 zusammen können zur Abschätzung der Rela-tionszeit \bar{t}_r herangezogen werden;

$$\bar{t}_r = \eta_0 \cdot J_e^0$$

Zur groben Abschätzung der Fließfähigkeit und zum Ver-gleich von Produkten bedient man sich häufig einer Ein-Punkt-Messung, nämlich der der scheinbaren Viskosität am Kapillarrisosimeter unter genormten Bedingungen^[*]. Diese Meßgröße kann allerdings in der Praxis zu erheblichen Fehl-einschätzungen führen. Eine genauere Beurteilung ist über

[*] Schmelzfließindex nach DIN 53735, ISO 1133 [224].

die Fließkurve möglich. Dazu wird die Schubspannung gegen die Schergeschwindigkeit im doppelt logarithmischen Maßstab aufgetragen. Viele Polymerschmelzen gehorchen einem Exponential-Gesetz:

$$\tau = C \cdot \dot{\gamma}^n$$

Die Fließkurve liefert dann den Exponenten n ; somit läßt sich die Viskosität mit der eines Standard-Zustandes η_s vergleichen, wenn man die Konstante C eliminiert:

$$\frac{\eta_1}{\eta_s} = \left(\frac{\dot{\gamma}_1}{\dot{\gamma}_s} \right)^{n-1}$$

Han^[225] hat für schlagfestes Polystyrol n zu 0.29 ermittelt.

Den bedeutendsten Einfluß auf das Fließverhalten von Polystyrol hat das Molekulargewicht. Casale, Porter und Johnson^[226] haben die Literaturdaten und eigene Messungen zusammengefaßt zu

$$\log \eta_0 = 3.38 \log \bar{M}_w - 13.08$$

Die Nullviskosität η_0 hängt dagegen nicht von der Molekulargewichtsverteilung ab. Eine derartige Abhängigkeit wird erst bei höherer Schergeschwindigkeit beobachtet (Abb. 19)^[227].

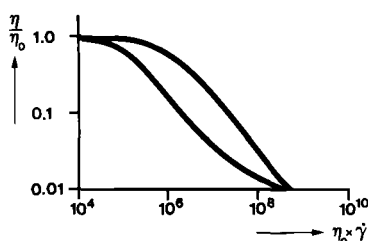


Abb. 19. Abhängigkeit der Fließfähigkeit des Polystyrols von der Molekulargewichtsverteilung (Darstellung in Form einer Masterkurve [227]).

Im Gegensatz zu η_0 hängt J_e^0 nicht vom Molekulargewicht, jedoch stark von der Molekulargewichtsverteilung ab. Bei breit verteilten Polymerisaten ist J_e^0 erheblich höher als bei eng verteilten. Die Molekulargewichtsverteilung kann in diesem Fall nicht, wie üblich, durch den Polymolekularitätsindex \bar{M}_w/\bar{M}_n oder ein höheres Moment dieser Art dargestellt werden, da praktisch ausschließlich der Anteil hochmolekularen Polystyrols eine Rolle spielt (Abb. 20)^[228]. In der Praxis äußert sich dies darin, daß im Fertigteil aus breit verteilter Polystyrol mehr elastische Spannungen eingefroren sind; das

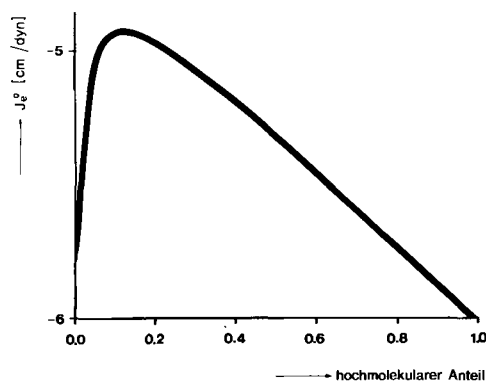


Abb. 20. Schernachgiebigkeit J_e^0 als Funktion hochmolekularer Anteile in einer Mischung aus zwei eng verteilten Polystyrolproben (nach [228]).

Teil schrumpft beim Erhitzen über die Glasatemperatur stärker als ein Teil aus eng verteiltem Polymerisat.

Ein Zusatz von Kautschuk setzt die Viskosität stark herauf^[225]. Bei ABS^[155] ist sie auch von der Teilchengröße abhängig; kleine Teilchen führen zu höherer Viskosität. Auch die Pfropfhüllendicke spielt eine Rolle; die Viskosität durchläuft hier ein Minimum^[229]. Diese Ergebnisse gelten für schlagfestes Polystyrol nur mit Einschränkung, da die Pfropfung hier auch das Innere der Teilchen erfaßt.

Der Zusatz von niedermolekularen Schmiermitteln vermindert die Viskosität der Polymerisate stark und wird deshalb allgemein zur Verbesserung der Fließfähigkeit angewendet. Die Wirkung besteht bei Standard- und Schlagfest-Polystyrol in einer Verschiebung der Viskositäts-Schubspannungs-Kurve nach niedrigeren Viskositätswerten. Der Abstand ist konzentrationsproportional; bei hohen Schergeschwindigkeiten ist die Wirkung schwächer als bei niedrigeren.

Die elastische Verformung der Schmelze ist – gleiche Schubspannung vorausgesetzt – bei schlagfestem Polystyrol geringer als bei kautschukfreiem Polymerisat. Schmelzbruch tritt deshalb bei schlagfest modifizierten Styrolpolymeren erst bei wesentlich höherer Schergeschwindigkeit ein als bei Standard-Marken^[230]. Ein Maß für die elastischen Eigenschaften einer Schmelze ist auch die Strangaufweitung^[231]. Tritt ein Schmelzefaden aus einer Düse aus, dann relaxieren die elastischen Spannungen. Das äußert sich in einer Querschnittsvergrößerung. Diese Strangaufweitung verringert sich mit zunehmendem Pfropfkautschukgehalt^[232].

3.5. Oberflächenglanz und Transparenz

Die Oberflächenstruktur der spritzgegossenen oder tiefgezogenen Fertigteile ist manchmal für die Anwendung entscheidend. Teils wird hoher Glanz gefordert, teils werden matte Oberflächen vorgezogen. Transparenz ist dagegen eine Grundeigenschaft des Standard-Polystyrols.

Glanz und Transparenz sind nur bei schlagfesten Polystyrolen problematisch. Die Kautschukteilchen heben die Transparenz auf und beeinträchtigen den Glanz. Verkleinert man die Teilchen, dann verbessert man den Glanz, beeinträchtigt aber vielleicht andere Eigenschaften. Im Spritzguß kann man durch die Verfahrensbedingungen dafür sorgen, daß der Glanz erhalten bleibt. In der Extrusion kann die Oberfläche eines schlagfesten Polystyrols mit Standard-Polystyrol kaschiert werden, doch hat das nachteilige Folgen für die mechanische Festigkeit^[233]. Eine weitere Variante ist eine hohe Extrusionsgeschwindigkeit, da hier Kautschukteilchen ins Innere der Folie migrieren^[234]. In letzter Zeit ist versucht worden, das Glanzproblem sowohl beim Spritzguß als auch in der Extrusion durch Änderung von Größe und morphologischer Struktur der Teilchen zu lösen. Schlagfeste Polystyrole mit Kapselteilchen von $\approx 0.5 \mu\text{m}$ Durchmesser (Abb. 7) liefern hochglänzende Fertigteile^[104].

Der Weg über die Morphologie der Teilchen führt auch zu verbesserter Transparenz. Kapselteilchen-Polystyrole sind transluzent und eignen sich für kontaktklare Verpackungen. Volle Transparenz läßt sich erreichen, indem entweder die Brechzahl zwischen Matrix und disperser Phase angeglichen wird, z. B. durch Copolymerisation mit Methylmethacrylat, oder indem die Streuzentren klein gegen die Wellenlänge des Lichts gemacht werden und zugleich für eine regelmäßige

Anordnung dieser Zentren gesorgt wird^[109]. Dies gelingt z. B. durch anionische Polymerisation von Styrol und Butadien zu Blockcopolymeren mit überwiegendem Styrolanteil. Solche Polymere sind mikroskopisch entmischt (Abb. 21). Auf dieser Basis kann man glasklar transparente schlagfeste Polystyrole aufbauen.

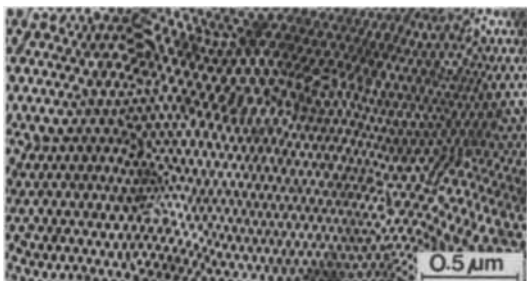


Abb. 21. Morphologie eines Styrol-Butadien-Styrol-Dreiblockcopolymeren (S/B/S-Anteile [%] = 37.5/25/37.5).

3.6. Eigenschaftskombinationen

Wir haben erörtert, wie ausgewählte Eigenschaften des Polystyrols vom Aufbau des Polymers abhängen. Abbildung 22 zeigt die Abhängigkeiten schematisch im Überblick. Das, was den Werkstoff in der praktischen Anwendung aber aus-

dere als ein Yoghurtbecher. Die angemessene Eigenschaftskombination ist in den meisten Fällen ein Kompromiß. So werden Zähigkeit und Steifigkeit durch die gleiche Maßnahme – z. B. mehr Weichkomponente – gegenläufig beeinflusst; Fließfähigkeit konkurriert mit Wärmeformbeständigkeit, wenn man sie mit Schmiermitteln, oder mit Zähigkeit, wenn man sie auf Kosten des Molekulargewichtes anheben will. Der Glanz eines schlagfesten Polystyrols wird durch kleinere Teilchen begünstigt, die Zähigkeit nur herab bis zu einem Optimalwert der Teilchengröße. Die Kunst der Hersteller besteht darin, möglichst viele und optimal verwertbare Eigenschaftskombinationen zu verwirklichen.

4. Verarbeitung und Anwendung

4.1. Verarbeitung

Polystyrol wird an die Verarbeitungsbetriebe in Granulatform abgegeben. Das Material kann ungefärbt (transparent, natur) oder gefärbt (gedeckt oder transparent) bezogen werden. Vor der Verarbeitung wird es zwischengelagert, bei der Verarbeitung muß Luftfeuchtigkeit ausgeschlossen werden.

Polystyrol als Werkstoff wird hauptsächlich im Spritzguß und in der Extrusion verarbeitet. Das Spritzgußverfahren wurde bereits 1930 angewendet. Die ersten Maschinen waren

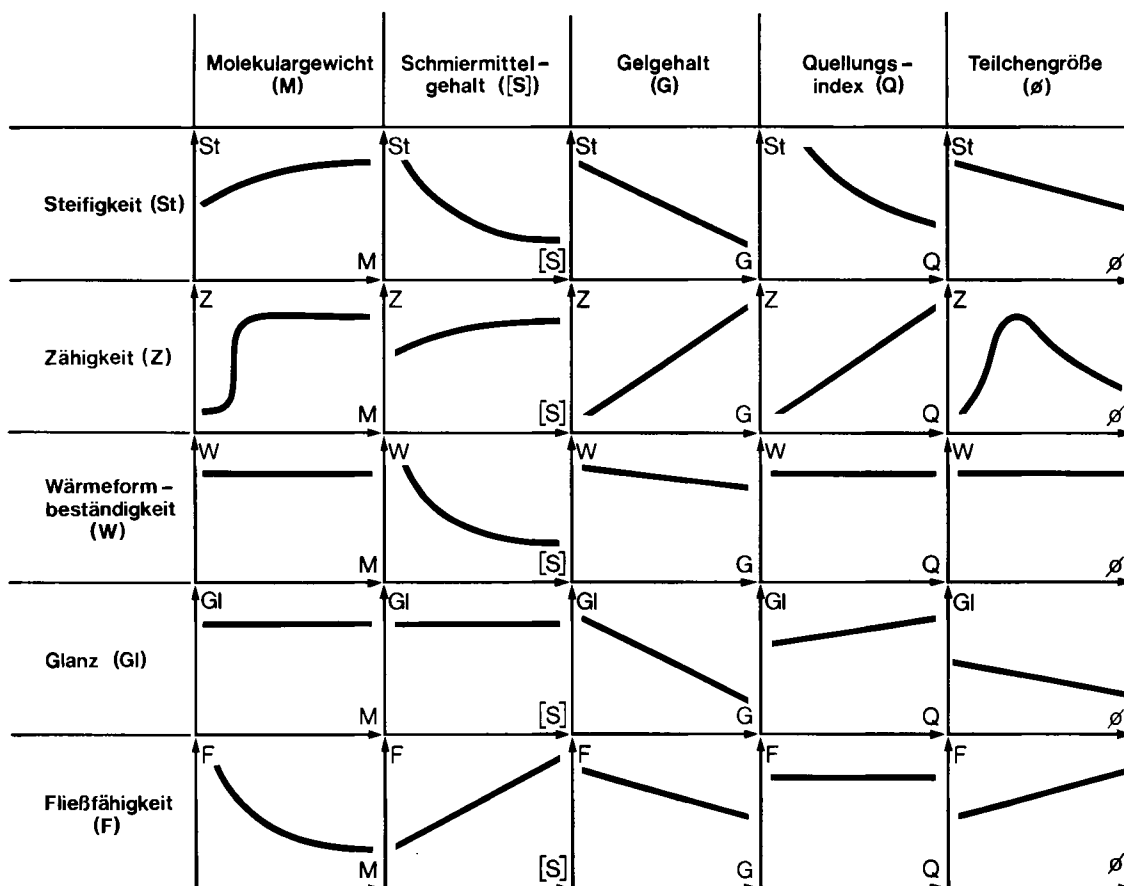


Abb. 22. Schematische Darstellung der Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften von Polystyrolen.

macht, ist eine Kombination von Eigenschaften, die den jeweiligen Einsatzzwecken angemessen sein muß. Ein Verpackungsmaterial braucht andere Kombinationen als ein Gehäusematerial für Elektrogeräte, ein Kühlschrankbauteil an-

Kolbenspritzgußmaschinen; heute werden ausschließlich Schneckenpritzgußmaschinen angewendet. Inzwischen gibt es Großmaschinen mit Schließkräften bis zu 25 MN, die Spritzgußteile bis zu 30 kg Gewicht herstellen können; es

gibt Hochleistungsmaschinen mit Vielfachwerkzeugen, mit denen sich z. B. 46 Yoghurtbecher pro Minute und Formnest herstellen lassen^[235].

Auch die Extrusion von Polystyrol ist bereits in den dreißiger Jahren ausgeübt worden. Eine der ersten Extrusionsverarbeitungen für Polystyrol war die biaxial gereckte Polystyrolfolie „Styroflex“, die 1938 für Seekabelisolierung eingesetzt wurde. Polystyrol wird jetzt zu etwa 30% in Extrusion zu Folien oder Platten verarbeitet. Einfachschnecken-Maschinen mit bis zu 200 mm Durchmesser und 500 kW Antriebsleistung können bis zu 2 t Polystyrol in der Stunde verarbeiten.

Zur Formgebung werden Platten und Folien tiefgezogen. Die Platte oder Folie wird dazu wieder in den thermo-elastischen Zustand aufgeheizt und mit Unterdruck in eine Form gezogen (siehe z. B. ^[161,236]; spezielle Varianten siehe ^[237–240]; detaillierte Beschreibung sämtlicher Verarbeitungsverfahren siehe ^[236,241,242]).

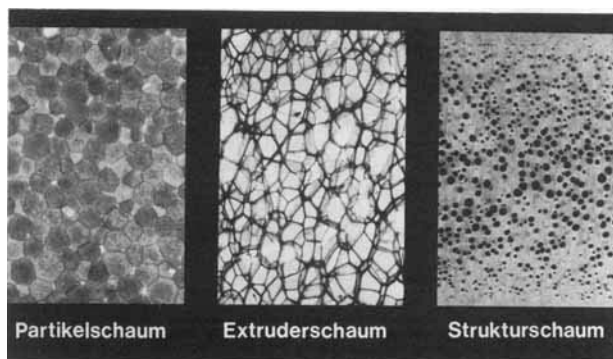


Abb. 23. Schaumstrukturen des Polystyrols.

Die Verarbeitung von Polystyrol zu Schaumstoffen kann hier nur kurz erwähnt werden (siehe ^[243]). Man unterscheidet Partikelschaum-, Extruderschaum- und Strukturschaum-Erzeugnisse (Abb. 23). Partikelschaum gewinnt man aus treibmittelhaltigen Polystyrol-Perlen oder -Granulaten (EPS); es handelt sich sowohl um Formteile als auch um Schaumblöcke, die nachträglich zu Platten aufgeteilt werden. Extruderschaum wird durch Extrusion von EPS oder durch Direktbe-gasung von Polystyrol im Extruder hergestellt; man erhält so Schaumplatten und -folien. Strukturschaum hat eine höhere Dichte als die vorgenannten Produkte; er wird im allgemeinen durch Spritzguß von Polystyrol mit chemischen Treibmitteln („Thermoplastischer Schaumguß“, TSG) erzeugt. TSG-Polystyrol wird vor allem für Möbelteile verwendet.

Fertigteile aus Polystyrol können in vielfältiger Weise bearbeitet und nachbehandelt werden, z. B. durch Schweißen, Kleben, Lackieren, Bedrucken und Galvanisieren.

4.2. Anwendung

Thermoplastische Styrolpolymere haben wegen ihres ausgewogenen Eigenschaftsbildes, ihrer problemlosen und wirtschaftlichen Verarbeitung und ihres günstigen Volumenpreises einen weitgefächerten Anwendungsbereich. Er reicht vom qualitativ hochwertigen, technischen Einsatz, z. B. als Konstruktionswerkstoff in der Elektro-, Automobil- und Büromaschinentechnik, bis zum Masseneinsatz, z. B. auf dem Verpackungs- und Werbesektor. Weitere Anwendungsgebiete sind Haushalts-, Camping- und Spielzeugartikel, Kühlmö-

bel- und Möbelteile sowie Wasserrohre und Wärmedämmungsmaterial^[237–239,244–246]. Die Anwendungsbreite vergrößert sich ständig. Die thermoplastischen Styrolpolymere verdrängen traditionelle Werkstoffe, erobern neue Gebiete und erschließen völlig neue Möglichkeiten. Beispiele aus der jüngeren Zeit sind die spannungsrißbeständigen Polystyrole im Kühlmöbelbau, transluzente schlagfeste Polystyrole in der Verpackungsindustrie, transparente hochschlagzähe Styrolcopolymeren in der Medizin und flammfest ausgerüstete Polystyrolschaumstoffe in der Bauindustrie^[239,244,245].

5. Ausblick

Seit den grundlegenden Arbeiten von *Hermann Staudinger* und der ersten industriellen Produktion von Polystyrol im Jahre 1930 hat sich die Situation grundlegend verändert. Die makromolekulare Chemie ist eine eigene Disziplin geworden, und die Herstellung und Verarbeitung thermoplastischer Kunststoffe hat sich zu einem weit verzweigten Gebiet entwickelt.

Auch die Aufgaben für die Zukunft und die Trends der Entwicklung haben sich gewandelt. Die veränderte wirtschaftliche Situation, besonders das knapper und teurer werdende Erdöl als Energiequelle und als Rohstoff, stellt andere, aber nicht weniger faszinierende Aufgaben als in der Pionierzeit.

Immer noch ist die theoretische Beschreibung der Styrolpolymerisation nicht abgeschlossen. Die Kinetik bei hohen Umsätzen unter Einschluß des Geleffektes^[50,61,62,247], aber auch der Startschritt der thermischen Polymerisation sind noch umstritten. Die Styrolpolymerisation ist auch zur Modellreaktion für das Verhalten technischer Reaktoren geworden^[157,248–250]. Die Copolymerisation bietet noch viele Möglichkeiten, die Eigenschaften der Polymere abzuwandeln. Ein Beispiel ist die Herstellung rein organischer ionomerer Polystyrole durch Einbau kationischer und anionischer Comonomere^[251]. Ionomere eröffnen neue Kombinationen von Fließfähigkeit und mechanischen Eigenschaften. Stärkeres Interesse finden auch polymeranaloge Umsetzungen. Sulfonierung einerseits und Chlormethylierung andererseits sind schon lange zur Herstellung von Ionenaustauschern aus vernetztem Polystyrol herangezogen worden^[252]; jetzt gehen die Arbeiten mehr in Richtung polymerer Katalysatoren. Beispiele sind die Substitution von Polystyrol mit $\text{—P(C}_6\text{H}_5)_2$ als polymeres Reagens für Wittig-Reaktionen^[253] oder die Bindung von Kupfer an aminiertes Polystyrol als Katalysator bei der oxidativen Kupplung von 2,6-Dimethylphenol zu PPO^[254]. Auch die Bindung biologisch aktiver Enzyme an polymere Träger wird bearbeitet^[255–257]. Polymere Reagentien sind in der organischen Chemie vielfältig anwendbar (siehe dazu ^[258–260]).

Weiter findet die Pfropfreaktion von Styrol auf synthetische oder natürliche Fasern, Folien, Platten und Fertigteile zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften zunehmend Interesse^[261,262]. Vor dem Hintergrund kommender Rohstoffverknappung sind auch die Versuche zu sehen, Naturstoffe in Polystyrol einzupolymerisieren – z. B. Holzmehl und Stärke^[263].

Besondere Anstrengungen werden auf dem Gebiet der Polymermischungen unternommen. Die Verträglichkeit von Polystyrol mit PPO und die partielle Verträglichkeit von ABS^[155] mit Polyvinylchlorid, Polymethylmethacrylat oder

Polycarbonat kennt man schon länger^[264]. Neuere Polymermischungen von technischem Interesse sind z. B. Polystyrol mit Tetramethylbisphenol-A-Polycarbonat^[265] oder ABS mit Polysulfonen, die mit polaren Seitengruppen verträglich gemacht werden^[266]. Ziel dieser Arbeiten ist es, die Eigenschaften der Mischungspartner zu einer neuen Kombination zu vereinigen. Besondere Aufmerksamkeit wird dabei der verbesserten Wärmeformbeständigkeit der Blends gewidmet, aber auch Witterungsbeständigkeit und bessere Brandschutzausrüstung sind vorrangige Entwicklungsziele.

Aktuell sind auch die Versuche, das Eigenschaftsprofil von schlagfestem Polystyrol durch morphologische Variation abzuwandeln. Zähigkeit, Steifigkeit, Fließverhalten und Transparenz lassen sich so in weiten Grenzen variieren. Die vielfältigen Strukturen von Kautschukteilchen bieten noch erhebliche Entwicklungsmöglichkeiten^[149,153].

Als Herstellverfahren kann das der anionischen Polymerisation größeres Interesse gewinnen. Blockcopolymere, z. B. Zwei-, Drei- und Mehrfachblöcke, Radialblockcopolymere, Kammstrukturen und ABC-Mehrkomponentensysteme, haben schon ein weites Arbeitsfeld erschlossen und versprechen weitere interessante Ergebnisse, da sie ungewöhnliche Eigenschaftskombinationen ermöglichen – etwa hochzäh/glasklar oder hochzäh/leichtfließend. Auch ihre partiell hydrierten Abwandlungsprodukte gewinnen an Interesse, nicht nur als Viskositätsindex-Verbesserer in Mineralölen, sondern auch als Werkstoffe.

Besonderen Vorrang unter den Entwicklungsarbeiten haben Maßnahmen, die Energie sparen helfen. Die Herstellung traditioneller Werkstoffe erfordert mehr Energie als die Herstellung der Kunststoffe^[267,268]. Durch den Gebrauch von Kunststoffen sind in den USA 1977 im Bauwesen, in der Verpackung und bei Haushaltsgeräten 38 Millionen Barrel Rohöl eingespart worden^[268].

Dennoch werden alle Stufen des Herstellprozesses für Polystyrol von Benzol und Ethylen über Ethylbenzol, Styrol und Polystyrol bis zu den Verarbeitungsverfahren auf Energieersparnis hin überarbeitet. So ist z. B. vorgeschlagen worden, die Polymerisationswärme mit Hilfe von Wärmepumpen zur Entgasung der Polymerschmelze zu nutzen oder die Halbzeug- und Fertigteilerzeugung in die Herstellbetriebe einzubeziehen, da hier ohnehin Polymerschmelze zur Verfügung steht^[269]. Auch die Maschinenentwicklung im Spritzgußverfahren^[270] und in der Extrusion^[271] steht im Zeichen der Energieersparnis, ebenso ein verschnittfreies Tiefziehverfahren^[272].

Diese Andeutungen müssen genügen, um zu zeigen, daß die Entwicklung des Polystyrols nicht abgeschlossen ist. Man kann noch manche wissenschaftliche und technische Neuerung in seinem Umfeld erwarten und für seine wirtschaftliche Entwicklung optimistisch in die Zukunft sehen. Der Weg, den Hermann Staudinger mit seinen bahnbrechenden Arbeiten eröffnet hat, wird weiterführen.

Wir danken unseren Kollegen Dr. J. Stabenow, G. Wasmuth und H. Breuer für ihre Unterstützung dieser Arbeit.

Eingegangen am 19. Januar 1981 [A 358]

[1] M. Staudinger, H. Hopff, W. Kern: Das Wissenschaftliche Werk von Hermann Staudinger. Bd. 3/1. Hüthig & Wepf, Heidelberg 1975, S. 5; H. Staudinger: Arbeitserinnerungen. Hüthig, Heidelberg 1961.

[2] E. Simon, Justus Liebigs Ann. Chem. 31, 265 (1839).

[3] J. Blyth, A. W. Hofmann, Justus Liebigs Ann. Chem. 53, 311, 314 (1845).

[4] M. Berthelot, Bull. Soc. Chim. Fr. 6, 294 (1866).

[5] H. Stobbe, G. Posnjak, Justus Liebigs Ann. Chem. 371, 259 (1909).

[6] H. Staudinger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53, 1081 (1920).

[7] H. Staudinger, M. Brunner, K. Frey, P. Garbsch, R. Signer, S. Wehrli, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 62, 241 (1929); H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Springer, Berlin 1932.

[8] H. Staudinger, E. Geiger, E. Huber, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 62, 263 (1929); H. Staudinger, V. Wiedersheim, ibid. 62, 2406 (1929).

[9] K. Heß: Chemie der Cellulose. Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1928, S. 590; vgl. auch P. Karrer, Helv. Chim. Acta 3, 620 (1920); P. Karrer, Einführung in die Chemie der polymeren Kohlenhydrate. Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1925, S. 4 ff.; M. Bergmann, Angew. Chem. 38, 1141 (1925); Naturwissenschaften 14, 1224 (1926); Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59, 2973 (1926); P. Pummerer, ibid. 60, 2167 (1927).

[10] K. H. Meyer, H. Mark, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 61, 593 (1928); K. H. Meyer, Angew. Chem. 41, 935 (1928).

[11] Über die heftige wissenschaftliche Kontroverse zwischen H. Staudinger einerseits und K. H. Meyer sowie H. Mark andererseits hat C. Priesner in Chem. Unserer Zeit 13, 43 (1979) und zuletzt in H. Staudinger, H. Mark, K. H. Meyer: Thesen zur Größe und Struktur der Makromoleküle. Verlag Chemie, Weinheim 1980, zusammenfassend berichtet. Vgl. hierzu die Stellungnahme von B. Vollmert, Nachr. Chem. Tech. Lab. 28, 892 (1980).

[12] H. Staudinger, W. Heuer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 63, 222 (1930).

[13] T. Alfrey, A. Bartovics, H. Mark, J. Am. Chem. Soc. 65, 2319 (1943).

[14] R. Houwink, J. Prakt. Chem. 157, 15 (1940); J. Chem. Phys. 18, 837 (1950).

[15] W. Kuhn, Kolloid-Z. 68, 2 (1934); Angew. Chem. 49, 858 (1936).

[16] W. J. Chalmers, J. Am. Chem. Soc. 56, 912 (1934).

[17] P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 59, 241 (1937).

[18] J. W. Breitenbach, Monatsh. Chem. 71, 275 (1938).

[19] G. V. Schulz, Z. Phys. Chem. B 30, 379 (1935); 43, 25 (1939); 46, 137 (1940).

[20] P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 58, 1877 (1936).

[21] K. Ziegler, L. Jakob, Justus Liebigs Ann. Chem. 511, 45 (1934); K. Ziegler, Angew. Chem. 49, 499 (1936).

[22] P. Heumann, D. Vorländer, Chem. Zentralbl. 70, I, 730 (1899).

[23] W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael, A. Thal, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47, 473 (1914).

[24] G. Natta, Angew. Chem. 68, 393 (1956); Makromol. Chem. 35, 94 (1960).

[25] F. E. Matthews, Br. Pat. 16277, 16278 (1911).

[26] H. Mark, C. Wulff, DRP 550055 (1929), I. G. Farben.

[27] C. Wulff, E. Dorner, DRP 634278 (1930), I. G. Farben.

[28] a) Vieweg/Daumiller: Kunststoffhandbuch. Bd. 5: Polystyrol. Hanser-Verlag, München 1969; b) D. J. Stein, H. W. Otto, P. Wittmer in [28a], S. 118; c) Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie; d) R. Fricker in [28c], 3. Aufl., Bd. 14. Urban & Schwarzenberg, München 1963, S. 187; G. Simon in [28c], 4. Aufl., Bd. 19. Verlag Chemie, Weinheim 1980, S. 266.

[29] C. G. Munters, I. G. Tandberg, Br. Pat. 406267 (1934).

[30] DBP 914322 (1949), BASF; US-Pat. 2515250 (1950), Dow.

[31] J. Hambrecht in [28c], 4. Aufl., Bd. 19. Verlag Chemie, Weinheim 1980, S. 272.

[32] H. Mair, Kunststoffe 43 (10), 397 (1953).

[33] US-Pat. 2694692 (1954), Dow.

[34] DRP 540552 (1929), Deutsche Legrit; DRP 858310 (1943), I. G. Farben.

[35] R. Martino, Mod. Plast. 1979, März-Heft, S. 46.

[36] H. Ohlinger: Polystyrol. Springer, Berlin 1955.

[37] S. L. Aggarwal, Polymer 17, 938 (1976); T. Thorstad, J. Vandendael, Kunststoffe 66, 405 (1976).

[38] G. Henrici-Olivé, S. Olivé: Polymerisation, Katalyse-Kinetik-Mechanismen. Verlag Chemie, Weinheim 1969.

[39] H. Schuller in [28a], S. 87.

[40] L. Küchler: Polymerisationskinetik. Springer, Berlin 1951.

[41] P. Flory: Principles of Polymer Chemistry. Cornell Univ. Press, New York 1953.

[42] F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc. 75, 6133 (1953).

[43] R. R. Hiatt, P. D. Bartelt, J. Am. Chem. Soc. 81, 1149 (1959).

[44] J. Kurze, D. J. Stein, P. Simak, R. Kaiser, Angew. Makromol. Chem. 12, 25 (1970).

[45] F. R. Mayo, Polymer Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. I 11, 2, 55 (1961); J. Am. Chem. Soc. 90, 1289 (1968).

[46] J. Wiesner, P. Mehnert, Makromol. Chem. 165, 1 (1973); Chem.-Ing.-Tech. 45, 1269 (1973).

[47] W. A. Pryor, Polymer. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 12, 49 (1971).

[48] W. A. Pryor, L. D. Lasswell, Adv. Free-Radical Chem. 5, 27 (1975).

[49] N. J. Barr, W. I. Bengough, G. Beveridge, G. B. Park, Eur. Polym. J. 14, 245 (1978); W. I. Bengough, G. B. Park, ibid. 14, 889 (1978).

[50] K. Kirchner, H. Schlapkohl, Makromol. Chem. 177, 2031 (1976).

[51] J. C. Bevington, H. W. Melville, R. P. Taylor, J. Polym. Sci. 12, 440 (1954); 14, 463 (1954).

[52] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Makromol. Chem. 68, 120, 134 (1963).

[53] G. V. Schulz, A. Scholz, R. V. Figini, Makromol. Chem. 57, 220 (1962).

[54] F. Olaj, J. W. Breitenbach, B. Wolf, Monatsh. Chem. 95, 1646 (1964).

[55] K. C. Berger, G. Meyerhoff, Makromol. Chem. 176, 1983 (1975).

[56] K. C. Berger, Makromol. Chem. 176, 3575 (1975).

- [57] M. J. Gibian, R. C. Corley, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4278 (1972).
- [58] G. Gleixner, O. F. Olaj, J. W. Breitenbach, *Makromol. Chem.* **180**, 2581 (1979).
- [59] P. Wittmer, T. Ankel, H. Gerrens, H. Romeis, *Chem.-Ing.-Tech.* **37**, 392 (1967).
- [60] A. W. Hui, A. E. Hamielec, *J. Appl. Polym. Sci.* **16**, 749 (1972).
- [61] A. Husain, A. E. Hamielec, *J. Appl. Polym. Sci.* **22**, 1207 (1978).
- [62] Siehe [38], S. 124.
- [63] Z. Zlámal in G. E. Ham: *Vinylpolymerization*. Pt. II. Marcel Dekker, New York 1969.
- [64] DBP 2651435 (1976), BASF.
- [65] US-Pat. 2713 570 (1951), Eastman Kodak.
- [66] G. Henrici-Olivé, S. Olivé unterscheiden in [38] zwischen der anionischen Polymerisation in polaren Lösungsmitteln, bei der dissoziierte Ionen vorliegen können, und der pseudoanionischen Polymerisation in unpolaren Medien, bei der keine freien Ionen auftreten.
- [67] D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, *Polymer* **5**, 54 (1964); T. Shimomura, K. J. Tölle, J. Smid, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 796 (1967); T. Shimomura, J. Smid, M. Szwarc, *ibid.* **89**, 5743 (1967); M. Szwarc: *Carbanions, Living Polymers and Elektron Transfer Processes*. Interscience, New York 1968.
- [68] a) L. L. Böhm, M. Chmélir, G. Löhr, B. J. Schmitt, G. V. Schulz, *Adv. Polym. Sci.* **9**, 1 (1972); b) G. Löhr, B. J. Schmitt, G. V. Schulz, *Z. Phys. Chem.* NF **78**, 177 (1972); c) B. J. Schmitt, G. V. Schulz, *Eur. Polym. J.* **11**, 119 (1975).
- [69] H. Hostalka, G. V. Schulz, *Z. Phys. Chem.* NF **45**, 286 (1965).
- [70] W. K. H. Barnikol, G. V. Schulz, *Z. Phys. Chem.* NF **47**, 89 (1965).
- [71] D. Margerison, J. P. Newport, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 2058 (1963).
- [72] H. L. Hsieh, W. H. Glaze, *Rubber Chem. Technol.* **43**, 22 (1970).
- [73] D. J. Worsfold, S. Bywater, *Can. J. Chem.* **38**, 1891 (1960).
- [74] R. V. Figini, G. Löhr, G. V. Schulz, *J. Polym. Sci. B (Polym. Lett.)* **3**, 985 (1965).
- [75] US-Pat. 3265765 (1966), Shell Oil; J. T. Bailey, E. T. Bishop, W. R. Hendricks, G. Holden, N. R. Legge, *Rubber Age* **1966**, 98, 69.
- [76] DAS 1520548 (1962), 1959922 (1969), Phillips.
- [77] US-Pat. 4020258 (1977), 4120915 (1978), Phillips.
- [78] US-Pat. 4167545 (1979), BASF.
- [79] US-Pat. 4107227 (1979), Dow Corning.
- [80] DOS 2855133 (1979), Anic.
- [81] L. K. Bi, L. J. Felters, *Macromolecules* **9**, 732 (1976).
- [82] US-Pat. 3280084 (1966), Phillips.
- [83] US-Pat. 4180530 (1979), Arco.
- [84] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1708 (1955); G. Natta, F. Danusso, D. Siganesi, *Belg. Pat.* 555268 (1955), Montecatini.
- [85] R. J. Kern, H. G. Hurst, W. R. Richard, *J. Polym. Sci.* **35**, 195 (1960).
- [86] V. A. Kargin, V. A. Kabanov, I. I. Mardenko, *Polym. Sci. USSR* **1**, 41 (1960).
- [87] D. Y. Yoon, P. R. Sundararajan, P. J. Flory, *Macromolecules* **8**, 776 (1975).
- [88] P. Pino, R. Mülhaupt, *Angew. Chem.* **92**, 869 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 857 (1980).
- [89] US-Pat. 3337390 (1963), 3449268 (1966), Dow.
- [90] Belg. Pat. 562220 (1956), Montecatini.
- [91] Belg. Pat. 627377 (1962), 624253 (1961), BASF.
- [92] J. A. Currie, M. Dole, *J. Phys. Chem.* **73**, 3384 (1969).
- [93] F. P. Warner, W. J. McKnight, R. S. Stein, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **15**, 2113 (1977).
- [94] A. M. Usmani, I. O. Salyer, *J. Elastomers Plast.* **12**, 90 (1980).
- [95] T. J. Alfrey, J. J. Bohrer, H. Mark: *Copolymerization*. Interscience, New York 1952.
- [96] G. E. Ham: *Copolymerization*. Interscience, New York 1964.
- [97] F. R. Mayo, C. Walling, *Chem. Rev.* **46**, 191 (1950).
- [98] R. H. Boundy, R. F. Boyer: *Styrene, Its Polymers, Copolymers and Derivatives*. Reinhold, New York 1952.
- [99] Siehe [38], S. 57.
- [100] A. Guyot, J. Guillot, *J. Macromol. Sci. A* **1**, 779 (1958); *A* **2**, 5, 889 (1968).
- [101] C. Pichot, A. Guyot, C. Strazielle, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **17**, 2269 (1979).
- [102] B. Sandner, E. Loth, *Faserforsch. Textiltech.* **27**, 571, 633 (1976).
- [103] C. B. Bucknall: *Toughened Plastics*. Applied Science Publ., London 1977.
- [104] A. Echte, *Angew. Makromol. Chem.* **58/59**, 175 (1977).
- [105] G. E. Molau, *J. Polym. Sci. A* **3**, 4235 (1965).
- [106] H. Willersinn, *Makromol. Chem.* **101**, 296 (1967).
- [107] A. Echte in *Winnacker-Küchler: Chemische Technologie*. 4. Aufl. Hanser-Verlag, München 1981, im Druck.
- [108] K. H. Ott, H. Röhr in [28c], 4. Aufl., Bd. 19. Verlag Chemie, Weinheim 1980, S. 277.
- [109] B. J. Schmitt, *Angew. Chem.* **91**, 286 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 273 (1979).
- [110] K. Dinges, H. Schuster, *Makromol. Chem.* **101**, 202 (1967).
- [111] J. P. Fischer, *Angew. Makromol. Chem.* **33**, 35 (1973).
- [112] A. Brydon, G. M. Burnett, C. G. Cameron, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **12**, 1011 (1974).
- [113] D. J. Angier, E. M. Fettes, *Rubb. Chem. Technol.* **1965**, 38.
- [114] D. J. Stein, G. Fahrback, H. J. Adler, *Angew. Makromol. Chem.* **38**, 67 (1974).
- [115] C. G. Cameron, M. Y. Qureshi, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **18**, 2143 (1980).
- [116] F. Severeni, A. Pagliari, C. Tavazzani, G. Vittadini, *Adv. Chem. Ser.* **142**, 201 (1975).
- [117] E. Niki, N. Ohto, Y. Kanauchi, Y. Kamiya, *Eur. Polym. J.* **16**, 559 (1980).
- [118] H. Alberts, H. Barth, R. Kuhn, *Adv. Chem. Ser.* **142**, 214 (1975).
- [119] C. Walling, *Pure Appl. Chem.* **15**, 69 (1967).
- [120] J. L. Locatelli, G. Riess, *Angew. Makromol. Chem.* **35**, 57 (1974).
- [121] V. D. Yenalyev, N. A. Noskova, I. S. Popov, *Polym. Sci. USSR* **16**, 2332 (1974); V. D. Yenalyev, N. A. Noskova, V. I. Melnichenko, O. P. Bokkunenko, O. M. Mezentseva, *Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Prepr.* **37**, 639, 645 (1977).
- [122] L. H. Tung, R. M. Wiley, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **11**, 1413 (1973).
- [123] J. L. Refregier, J. L. Locatelli, G. Riess, *Eur. Polym. J.* **10**, 139 (1974).
- [124] A. Gasperowicz, W. Laskowski, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **14**, 2775 (1976).
- [125] P. Manaresi, V. Passalacqua, F. Pilati, *Polymer* **16**, 520 (1975).
- [126] D. Kechajow, *Angew. Makromol. Chem.* **81**, 1 (1979).
- [127] S. L. Rosen, *J. Appl. Polym. Sci.* **17**, 1805 (1973).
- [128] R. S. Spencer, J. L. Williams, *J. Colloid Sci.* **2**, 117 (1947).
- [129] M. Hirose, E. O'Shima, H. Inoue, *J. Appl. Polym. Sci.* **12**, 9 (1968).
- [130] N. Nishimura, *J. Polym. Sci. A* **3**, 237 (1965).
- [131] Y. Ide, J. L. White, *J. Appl. Polym. Sci.* **18**, 2997 (1974).
- [132] W. A. Ludwico, S. L. Rosen, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **14**, 2121 (1976).
- [133] M. J. Moszkowicz, S. L. Rosen, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **17**, 715 (1979).
- [134] R. L. Kruse, *Adv. Chem. Ser.* **142**, 141 (1975).
- [135] J. K. Rigler, L. Müller, B. A. Wolf, *Angew. Makromol. Chem.* **74**, 113 (1978).
- [136] G. E. Molau, *J. Polym. Sci. A* **3**, 1267, 4235 (1965); G. E. Molau, H. Keskkula, *J. Polym. Sci. A-1*, **4**, 1595 (1966); *Appl. Polym. Symp.* **7**, 35 (1968); G. E. Molau, W. M. Wittbrodt, V. E. Meyer, *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 2735 (1969).
- [137] G. F. Freeguard, M. Karmarkar, *J. Appl. Polym. Sci.* **15**, 1657 (1971); G. F. Freeguard, *Br. Polym. J.* **6**, 205 (1974).
- [138] R. W. Flumerfelt, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **11**, 312 (1972).
- [139] M. Baer, *J. Appl. Polym. Sci.* **16**, 1109 (1972).
- [140] F. D. Rumscheidt, S. G. Mason, *J. Colloid Sci.* **16**, 238 (1961).
- [141] H. J. Karam, J. C. Bellinger, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **7**, 576 (1968).
- [142] H. Keskkula, *Int. Symp. on Polymer Compatibility and Incompatibility - Principles and Practice*, Midland, Michigan 1980, Preprint.
- [143] B. W. Bender, *J. Appl. Polym. Sci.* **9**, 2887 (1955).
- [144] B. Gallot, *Pure Appl. Chem.* **38**, 1 (1974).
- [145] E. B. Bradford in G. E. Molau: *Colloidal and Morphological Behavior of Block and Graft Copolymers*. Plenum Press, New York 1971, S. 21.
- [146] J. Vanzo, *J. Polym. Sci. A-1*, **4**, 1727 (1966).
- [147] M. Matsuo, T. Ueno, H. Horino, S. Chujo, H. Asai, *Polymer* **9**, 429 (1968).
- [148] J. Stölting, *Z. Phys. Chem. NF* **120**, 177 (1980).
- [149] A. Echte, H. Gausepohl, H. Lütje, *Angew. Makromol. Chem.* **90**, 95 (1980).
- [150] B. Ptaszynski, J. Terisse, A. Skoulios, *Makromol. Chem.* **176**, 3483 (1975).
- [151] E. R. Wagner, L. M. Robeson, *Rubber Chem. Technol.* **43**, 1129 (1970).
- [152] R. L. Kruse, *Polymer Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **18**, 838 (1977).
- [153] G. Riess, M. Schlienger, S. Marti, *J. Macromol. Sci. Phys. B* **17**, 355 (1980).
- [154] DOS 2613952 (1976), BASF.
- [155] Der Name ABS-Polymerisate leitet sich von den Namen der Monomerbausteine Acrylnitril, Butadien und Styrol ab. ASA-Polymerisate sind aus Acrylnitril, Styrol und Acrylaten aufgebaut.
- [156] H. Gerrens, *Chem.-Ing.-Tech.* **52**, 477 (1980).
- [157] Vgl. DDR-Pat. 135499 (1979).
- [158] R. H. Simon, D. C. Chappellear: *Technology of Styrenic Polymerization Reactors and Processes*. Am. Chem. Soc. Symp. Ser. **104**, Washington D.C., 1976.
- [159] N. Platzer, *Ind. Eng. Chem.* **62**, 11 (1970).
- [160] C. A. Brighton, G. Pritchard, G. A. Skinner: *Styrene Polymers: Technology and Environmental Aspects*. Applied Science Publishers, London 1979.
- [161] G. Daumiller, *Chem.-Ing.-Tech.* **40**, 673 (1968).
- [162] M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn: *Polymeranalytik Bd. 1 und 2*. Thieme, Stuttgart 1977.
- [163] J. F. Fellers, T. F. Chapman, *J. Appl. Polym. Sci.* **22**, 1029 (1978).
- [164] J. F. Fellers, B. F. Kee, *J. Appl. Polym. Sci.* **23**, 2463 (1979).
- [165] T. G. Fox, S. Loshak in R. F. Eirich: *Rheology*. Vol. 1. Academic Press, New York 1956, S. 431.
- [166] J. F. Fellers, B. F. Kee, *J. Appl. Polym. Sci.* **18**, 2355 (1974).
- [167] S. Wellinghoff, E. Baer, *J. Macromol. Sci. Phys. B* **11**, 367 (1975).
- [168] R. S. Lenk: *Polymer Rheology*. Applied Science Publ., London 1978, S. 34ff.

- [169] L. R. Schmidt, *J. Appl. Polym. Sci.* 23, 2463 (1979).
- [170] C. B. Bucknall, D. Clayton, W. E. Keast, *J. Mater. Sci.* 7, 1443 (1972).
- [171] R. Buchdahl, L. E. Nielsen, *J. Appl. Phys.* 21, 482 (1950).
- [172] G. Cigna, *J. Appl. Polym. Sci.* 14, 1781 (1970).
- [173] S. G. Turley, H. Keskkula, *Polymer* 21, 466 (1980).
- [174] Z. Hashin, *J. Appl. Mech.* 29, 143 (1962).
- [175] M. Takayanagi, *J. Appl. Polym. Sci.* 10, 113 (1966).
- [176] E. H. Kerner, *Proc. Phys. Soc. (London) B* 69, 808 (1956).
- [177] L. Bohn, *Adv. Chem. Ser.* 142, 66 (1975).
- [178] E. H. Merz, G. C. Claver, M. Baer, *J. Polym. Sci.* 22, 325 (1956).
- [179] S. Newman, S. Strella, *J. Appl. Polym. Sci.* 9, 2297 (1965).
- [180] J. A. Sauer, J. Martin, C. C. Hsiao, *J. Appl. Phys.* 20, 507 (1949).
- [181] C. C. Hsiao, J. Sauer, *J. Appl. Phys.* 21, 1071 (1950).
- [182] O. K. Spurr, W. D. Niegisch, *J. Appl. Polym. Sci.* 6, 23, 585 (1962).
- [183] R. Kambour, *J. Polym. Sci. A* 2, 4159, 4165 (1964); *A-2*, 4, 17, 349 (1966).
- [184] C. B. Bucknall, R. R. Smith, *Polymer* 6, 437 (1965).
- [185] A. S. Argon, *Pure Appl. Chem.* 43, 247 (1975).
- [186] A. S. Argon, *J. Macromol. Chem. Phys. B* 8, 573 (1973).
- [187] S. S. Sternstein, L. Ongchin, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 10, 1117 (1969).
- [188] A. Moet, I. Palley, E. Baer, *Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem. Prepr.* 41/2, 424 (1979).
- [189] T. R. Sieger, L. E. Nielsen, *J. Polym. Sci. Phys. B* 14, 387 (1977).
- [190] W. Whitney, *J. Appl. Phys.* 34, 3633 (1963).
- [191] L. S. Thomas, K. J. Cleereman, *SPE J.* 28, 6, 39, 61 (1972).
- [192] G. Pohl, K. Gruber, E. Taeger, *Plaste Kautsch.* 19, 255 (1972).
- [193] J. N. Goodier, *J. Appl. Mech.* 55, 39 (1933).
- [194] G. H. Michler, *Plaste Kautsch.* 26, 497 (1979).
- [195] A. N. Gent, *J. Mater. Sci.* 15, 2884 (1980).
- [196] T. Ricco, A. Pavan, F. Danusso, *Polymer* 20, 367 (1979).
- [197] T. T. Wang, M. Matsuo, T. K. Kwei, *J. Appl. Phys.* 42, 4188 (1971).
- [198] M. Matsuo, T. T. Wang, T. K. Kwei, *J. Polym. Sci. A-2*, 10, 1085 (1972).
- [199] G. H. Michler, K. Gruber, *Plaste Kautsch.* 23, 346 (1976).
- [200] A. N. Gent, *J. Mater. Sci.* 5, 925 (1970).
- [201] L. Bohn, *Angew. Makromol. Chem.* 20, 129 (1971).
- [202] L. Morbützer, K. H. Ott, H. Schuster, D. Kranz, *Angew. Makromol. Chem.* 27, 57 (1972).
- [203] C. G. Bragaw, *Adv. Chem. Ser.* 99, 86 (1971).
- [204] R. D. Sudduth, *J. Appl. Polym. Sci.* 22, 2427 (1978).
- [205] J. Silberberg, C. D. Han, *J. Appl. Polym. Sci.* 22, 599 (1978).
- [206] F. Ramsteiner, *Kunststoffe* 67, 517 (1977).
- [207] P. Beahan, M. Bevis, D. Hull, *J. Mater. Sci.* 7, 162 (1972).
- [208] A. A. Griffith, *Phil. Trans. R. Soc. A* 221, 163 (1921).
- [209] G. R. Irwin, J. A. Kies, H. L. Smith, *ASTM Proc.* 58, 640 (1958).
- [210] D. S. Dugdale, *J. Mech. Phys. Solids* 8, 100 (1960).
- [211] E. Plati, J. G. Williams, *Polym. Eng. Sci.* 15, 470 (1975).
- [212] *Kunststoffe 1: Prüfnormen über mechanische, thermische und elektrische Eigenschaften*, Bd. 18. Beuth-Vertrieb, Berlin 1980.
- [213] H. J. Orthmann, *Kunstst.-Rundsch.* 14, 221 (1967).
- [214] W. Retting, *Colloid Polym. Sci.* 253, 852 (1975).
- [215] H. Keskkula, J. W. Norton, *J. Appl. Polym. Sci.* 11, 6, 289 (1959).
- [216] R. E. Robertson, *Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem. Prepr.* 34/2, 229 (1974).
- [217] A. Hauss, *Angew. Makromol. Chem.* 8, 73 (1969).
- [218] S. Onogi, T. Matsumoto, E. Kamei, *Polym. J.* 3, 531 (1972).
- [219] G. Cigna, S. Matarrese, G. F. Biglione, *J. Appl. Polym. Sci.* 20, 2285 (1976).
- [220] K. Überreiter, G. Kanig, *J. Colloid. Sci.* 7, 569 (1952).
- [221] G. Kanig, *Koll. Z. Z. f. Polym.* 190, 1 (1963).
- [222] P. R. Couchman, *J. Mater. Sci.* 15, 1680 (1980).
- [223] R. P. Kambour, C. I. Gruner, E. E. Ramagosa, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 11, 1879 (1973).
- [224] *Kunststoffe 2: Prüfnormen über chemische, optische, Gebrauchs- und Verarbeitungseigenschaften*, Bd. 48. Beuth-Vertrieb, Berlin 1980.
- [225] C. D. Han, *J. Appl. Polym. Sci.* 15, 2591 (1971).
- [226] A. Casale, R. S. Porter, J. F. Johnson, *J. Macromol. Sci. Rev. C* 5, 387 (1971).
- [227] D. P. Thomas, A. Hagan, *Polym. Eng. Sci.* 9/3, 164 (1969).
- [228] W. M. Prest, R. S. Porter, *Polym. J.* 4, 154 (1973).
- [229] M. G. Huguet, T. R. Paxton, in *G. E. Molau: Colloidal and Morphological Behavior of Block and Graft Copolymers*. Plenum Press, New York 1971, S. 183.
- [230] Y. Saito, T. Sakita, T. Yuki, *Kobunshi Ronbunshu (Engl. Ausg.)* 3, 1705 (1974).
- [231] H. Münstedt: *Praktische Rheologie der Kunststoffe*. VDI-Verlag, Düsseldorf 1978, S. 63.
- [232] A. Casale, A. Moroni, C. Spreafico, *Adv. Chem. Ser.* 142, 16, 173 (1975).
- [233] R. O. Cahart, D. A. Davies, R. Giuffria, *SPE J.* 18, 440 (1962).
- [234] R. Giuffria, R. O. Cahart, D. A. Davies, *J. Appl. Polym. Sci.* 7, 551, 1731 (1963).
- [235] H. Sächling: *Kunststoff-Taschenbuch*. 21. Ausgabe, Hanser-Verlag, München 1979, S. 80.
- [236] J. Frados: *Plastics Engineering Handbook*. 4. Aufl. Van Nostrand Reinhold, New York 1976.
- [237] H. Jenne, *Kunststoffe* 66, 581 (1976).
- [238] *Plastverarbeiter* 27, 355 (1976).
- [239] U. Reichert, *Kunststoffe* 70, 613 (1980).
- [240] E. Eckardt, *Kunststoffe* 70, 122 (1980).
- [241] H. Beck, *Plastverarbeiter* 9, 441 (1958).
- [242] F. Förster, G. Wurl in [28a], S. 230, 270, 315.
- [243] A. Echte in *Winnacker-Küchler: Chemische Technologie*. 4. Aufl. Hanser-Verlag, München 1981, im Druck, dort weitere Literatur.
- [244] A. Weber: *Polystyrol, ein technischer Werkstoff*, in: *50 Jahre Formel für Erfolg, Polystyrol*. BASF, Ludwigshafen.
- [245] K. Schneider, *Kunststoffe* 70, 617 (1980).
- [246] I. DeGrave, *Kunststoffe* 70, 625 (1980).
- [247] J. Dimisio, H. K. Mahabadi, K. E. O'Driscoll, E. Abuin, E. A. Lissi, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 17, 1891 (1979).
- [248] L. L. van Dierendonk, J. A. de Leeuw den Bouter, K. H. Ostendorf, *Chem. Eng. Sci.* 35, 476 (1980).
- [249] G. Crone, A. Renken, *Chem.-Ing.-Tech.* 51, 42 (1979).
- [250] B. L. Bhatt, E. N. Ziegler, *AIChE J.* 23, 217 (1977).
- [251] J. C. Salamone, C. C. Tsai, A. P. Olson, A. C. Watterson, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 18, 2983 (1980).
- [252] US-Pat. 2366007 (1944), General Electric.
- [253] W. Heitz, *Adv. Polym. Sci.* 23, 1 (1977).
- [254] G. Challa, A. J. Schouten, G. ten Brinke, H. C. Meinders, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* 121, 7 (1980).
- [255] G. Baum, *Biotechnol. Bioeng.* 17, 253 (1975).
- [256] J. Beitz, A. Schellenberger, *Acta Biol. Med. Pharm.* 37, 1309 (1978).
- [257] DOS 2513412 (1975), Mitsubishi Chem.
- [258] G. Manecke, P. Reuter, *J. Polym. Sci. Symp. Ed.* 62, 227 (1978).
- [259] M. A. Kraus, A. Patchornik, *J. Polym. Sci. Rev.* 15, 55 (1980).
- [260] P. Hodge, D. C. Sherrington: *Polymer Supported Reactions in Organic Synthesis*. Wiley, New York 1980.
- [261] P. L. Nayak, *J. Macromol. Sci. Rev.* 17, 267 (1979).
- [262] J. L. Gamett, N. T. Yen, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* 121, 243 (1980).
- [263] T. A. Shaw, R. Antoine, *Fr. Pat.* 2258398 (1974).
- [264] O. Olabisi, L. Robeson: *Polymer Miscibility*. Academic Press, New York 1979; W. J. MacKnight, F. E. Karasz, J. R. Fried in *D. R. Paul, S. Newman: Polymer Blends*. Vol. 1. Academic Press, New York 1978.
- [265] R. Casper, L. Morbützer, *Angew. Makromol. Chem.* 58/59, 1 (1977).
- [266] O. Olabisi, A. G. Farnham, *Adv. Chem. Ser.* 176, 559 (1979).
- [267] H. Kindler, A. Nikles, *Chem.-Ing.-Tech.* 51, 1 (1979).
- [268] W. A. Axtell, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 14, 1 (1980).
- [269] J. L. McCurdy, *Mod. Plast. Int.* 9, 118 (1979).
- [270] N. R. Schott, H. Derby, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* 107, 9 (1979).
- [271] C. I. Chung, E. M. Mount, D. E. McChalland, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* 107, 21 (1979).
- [272] *Eur. Plast. News* 4, 21 (Juli 1977).