

Über mikro-orientierte Polymere

Von

J. W. Breitenbach

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 3 farbigen Abbildungen

(Eingegangen am 16. Juni 1964)

Unter bestimmten Bedingungen entstehen in Systemen, die zur Bildung vernetzter Polymerer fähig sind, sogenannte inhomogene Polymerisate oder Popcorn-Polymere¹. Bei der Betrachtung im Polarisationsmikroskop zeigte sich, daß diese Polymerisate mikroskopische, optisch anisotrope Bereiche enthalten, also eine gewisse Orientierung in kleinsten Bereichen aufweisen². In der vorliegenden Mitteilung soll eine genauere Beschreibung dieser neuartigen Erscheinung gegeben werden.

Von den bisher untersuchten Polymeren zeigten die Polystyrole die größten optischen Effekte. Führt man eine thermische Copolymerisation von Styrol (ohne Starterzusatz) mit geringen Mengen p-Divinylbenzol (z. B. im vorliegenden Fall 1,75 Gew.-%) bei geeigneter Temperatur (hier 90°C) durch, so erhält man das inhomogene Polymere in guter Ausbeute. Dieses besteht schon zum größten Teil aus mikroanisotropen Anteilen. Da sich aber bei seiner Bildung die Keimbildung und das Wachstum dieser mikro-orientierten Phasen in unübersichtlicher Weise überlagern, wurde zur Bildung der hier beschriebenen Polymeren die Wachstumsfähigkeit der inhomogenen Polymerisate herangezogen. Darunter ist folgendes zu verstehen: Bringt man ein Stück des inhomogenen Polymeren bei Raumtemperatur in reines Styrol ein, so tritt im

¹ Vgl. dazu J. W. Breitenbach und O. F. Olaj in: *Houwink-Stavermann*, Chemie und Technologie der Kunststoffe S. 320, Leipzig 1962; J. W. Breitenbach, J. Polymer Sci., Part C, Polymer Symposia No. 4, 1117 (1963).

² J. W. Breitenbach, A. Preisinger und E. Tomschik, Mh. Chem. **94**, 807 (1962); J. W. Breitenbach, A. Preisinger und E. Tomschik, Makromolek. Chem. **69**, 97 (1963).

Laufe der Zeit eine beträchtliche Massenzunahme dieses Stückes ein. Es geht als stark vernetzte Substanz nicht in Lösung und quillt auch nur verhältnismäßig wenig. Das reine Styrol, in dem es sich befindet, besitzt bei Raumtemperatur eine bestimmte Polymerisationsfähigkeit; bei 20°C werden mit einem Umsatz von etwa 0,01% pro Stde. lösliche Polymere von einer mittleren Kettenlänge $\bar{P} = 27000$ gebildet. Findet nun diese thermische Polymerisation des Styrols in Gegenwart eines Stückes des schwach gequollenen, inhomogenen Styrol-p-Divinylbenzol-copolymeren statt, so wird der größte Teil des entstehenden Polystyrols chemisch an das inhomogene Polymere gebunden und damit unlöslich. Die Ursache für diesen recht auffälligen Wachstumsvorgang sind offenbar anhängende Doppelbindungen am inhomogenen Polymeren, die von p-Divinylbenzol herstammen, das bei der Bildung des inhomogenen Polymeren erst mit einer Doppelbindung reagiert hat, also noch nicht als Vernetzer wirkte. Diese Doppelbindungen können nun an der Polymerisation des Styrols als Copolymerisationspartner teilnehmen und bewirken so eine Fixierung des sich bildenden Polymeren an das Netzwerk des inhomogenen Polymeren; damit verknüpft ist eine Erhöhung der Umsetzungsgeschwindigkeit des Styrols zum Polymeren.

Um die optische Anisotropie direkt bei diesem Wachstumsvorgang verfolgen zu können, wurde ein kleines Stückchen des inhomogenen Polymerisates in die kalottenförmige Vertiefung eines Objektträgers gebracht, diese Vertiefung mit reinem, möglichst sauerstofffreiem Styrol aufgefüllt und mit einem Deckglas überdeckt, das an seinen Rändern mit Araldit festgeklebt wurde, um jeden weiteren Luftzutritt auszuschließen. Bei dieser Versuchsanordnung lässt sich jedoch die Anwesenheit kleiner Sauerstoffmengen im Polymerisationssystem nicht ganz vermeiden, was wegen der Inhibitorwirkung des Sauerstoffs zu Induktionsperioden wechselnder Länge führen kann. Im Laufe von 20 Tagen wuchs das Polymere im vorliegenden Fall bis zu einer Vergrößerung seiner Linear-dimension auf etwa das Vierfache. In diesem Zeitpunkt wurden die beiden ersten hier wiedergegebenen Mikrophotographien aufgenommen. Das ganze Objekt besaß bei einer Längserstreckung von etwa 4 mm dabei einen sehr reich gegliederten Umfang. Abb. 1 zeigt einen charakteristischen kleinen Ausschnitt dieser Randpartie. Der Rand wurde deshalb gewählt, weil das Objekt hier noch sehr dünn ist, also wenig Störung durch übereinanderliegende anisotrope Bereiche verschiedener Orientierung zu erwarten ist. Außerdem ist der Gehalt der Randpartien an ursprünglichem inhomogenen Material gering; man ist ziemlich sicher, die auf- oder eingewachsene Polystyrolphase rein vor sich zu haben.

Das Objekt befindet sich zwischen gekreuzten Nicols, deren Schwingungsrichtungen parallel zu der Bildbegrenzung verlaufen; unter 45° dazu ist ein Gipsplättchen „Rot 1. Ordnung“ angeordnet. Das gibt die

Farbe des roten Untergrunds, entsprechend dem optisch isotropen monomeren Styrol mit einem Gehalt an löslichem Polymeren. Die blauen Bereiche des Polymeren entsprechen einer Additionsstellung seiner anisotropen Elemente zum Gipsplättchen, die gelben einer Subtraktionsstellung. Rechts unten befindet sich ein größerer Bereich, der offenbar noch zu dünn ist, um sichtbare Anisotropie zu zeigen.

In Abb. 2 ist die gleiche Stelle des Objekts um 90° gegen die Stellung in Abb. 1 gedreht aufgenommen. Die früheren Additionsstellungen sind jetzt Subtraktionsstellungen geworden und umgekehrt. Abb. 3 bringt schließlich eine Aufnahme der gleichen Objektstelle nach einem Zeitraum von weiteren 4 Tagen in etwa der gleichen Orientierung wie Abb. 1. Das Wachstum des Objekts innerhalb dieses Zeitraumes ist an der Zunahme der Lineardimensionen klar erkennbar; alle neu hinzugekommenen Teile zeigen optische Anisotropie. Bemerkenswert sind die großen Veränderungen, die mit den meisten anisotropen Bereichen vor sich gegangen sind. Es ist ersichtlich, daß es sich um ein Wachstum unter Beteiligung der festen Phase und nicht um ein bloßes Aufwachsen neuen Materials handelt.

Eine befriedigende Erklärung der hier beschriebenen Phänomene kann vorläufig noch nicht gegeben werden. Die natürliche Vorzugsrichtung einer Polymerkette ist die Erstreckung der Hauptkette, die im Falle des Polystyrols wahrscheinlich durch eine bestimmte Orientierung der Phenylringe zur Hauptkette optisch besonders wirksam gemacht wird. Bei unseren Versuchen sind unter dem Mikroskop zwei Richtungen beobachtbar: die eine ist die Wachstumsrichtung des Polymeren, die zweite die Richtung der optischen Achsen der anisotropen Bereiche. Welche Beziehung zwischen diesen Vorzugsrichtungen besteht, ist noch unklar.

Neben den mikroskopischen Untersuchungen werden auch makroskopisch-chemische Versuche über den Bildungsmechanismus der mikro-orientierten Polymeren ausgeführt, über deren Ergebnisse an anderer Stelle berichtet werden wird.

Frl. *H. Dworzak* danke ich für die experimentelle Mitarbeit. Mein besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. *A. Preisinger* für die Ermöglichung der Benützung des Polarisationsmikroskops des Mineralogischen Instituts. Schließlich wird die Unterstützung dieser Arbeit durch die Max-Buchner-Forschungsstiftung dankbar anerkannt.