

Über molekulare Ordnungen in hochpolymeren Stoffen

Optische Doppelbrechung, chemischer Bau und Ordnungszustand bei Stoffen aus verfilzten und vernetzten Fadenmolekülen

Von Dr. F. HORST MÜLLER, Physikalisches Institut der Universität Leipzig

Einleitung.

Das Auftreten von Doppelbrechung (im folgenden abgekürzt als DB) bei hochpolymeren Stoffen ist eine häufig beobachtete Erscheinung, die auch Veranlassung zu mannigfachen theoretischen Betrachtungen gegeben hat¹⁾. Jedoch enthält keine dieser Theorien, soweit sie mir bekannt sind, eine unmittelbare Beziehung der DB zum molekularen Bau, zur chemischen Struktur des Stoffes. Eine Reihe von Versuchen an Polystyrol und einigen anderen Substanzen legt im Verein mit den neueren Erkenntnissen über die Strukturen hochpolymerer Stoffe eine Deutung nahe, die einen quantitativen Zusammenhang zwischen DB und chemischem Bau liefert, falls man den Ordnungszustand in einem molekularen Filz in geeigneter Weise beschreibt. Unter Anwendung dieser Beziehung wird es dann umgekehrt möglich, weitere Kenntnisse über das Verhalten von Stoffen aus Fadenmolekülen zu gewinnen, Zusammenhänge mit anderen von der molekularen Ordnung abhängigen Eigenschaften herzustellen und insbes. auch räumliche und zeitliche Veränderungen der Struktur bei Verformungen zu untersuchen und auszuwerten. Es handelt sich dabei in vielen Fällen um Vorgänge, die technische Eigenschaften von Hochpolymeren, vor allem diejenigen einer Reihe von Kunststoffen, maßgebend beeinflussen²⁾.

Das Wesen der Doppelbrechung in hochmolekularen Filz- und Netzstrukturen.

Ein optisch doppelbrechender Körper zeigt bei Untersuchung mit polarisiertem Licht verschiedene Brechung, je nachdem, wie ihm das Licht durchsetzt. Bei sog. optisch einachsigen Stoffen — und um solche wird es sich im weiteren im wesentlichen handeln — wird also Licht, das parallel zur Achse polarisiert ist, anders gebrochen als senkrecht polarisiertes. Die Differenz der Brechungssindizes $\Delta r = r_{\parallel} - r_{\perp}$ ist das allgemein übliche Maß für die DB³⁾.

Um die Beziehung zwischen Lichtbrechung und chemischem Aufbau, die wir später benötigen, herauszustellen, sei kurz das Physikalische bei der Brechung eines Lichtstrahles gesagt⁴⁾. Das Licht als elektromagnetische Schwingung induziert in den einzelnen Molekülen oder Atomen elektrische Momente, die man als sekundäre Strahler auffassen muß. Die Wirkung dieses Vorganges ist eine Verlangsamung der Lichtgeschwindigkeit im Medium und damit bei schrägem Einfall eine Brechung. — Bekanntlich ist der Brechungsexponent definiert als das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum zu der im Körper. — Die Bremsung der Lichtwelle ist um so stärker (der Brechungsexponent r_0 umso größer), je größere elektrische Momente im einzelnen Baustein induziert werden können und je mehr solcher Bausteine im cm^3 vorhanden sind. Der letztere Einfluß, der der Dichte, interessiert hier nicht. Er bedingt nur geringfügige Korrekturen⁵⁾. Der erstere Einfluß dagegen, der der Polarisierbarkeit des einzelnen Moleküls, führt zur Beziehung zwischen DB und chemischer Struktur.

Das elektrische Moment, das durch ein Feld der Stärke 1 e. s. E. im einzelnen Molekül induziert wird, die sog. elek-

trische Polarisierbarkeit des Moleküls, hängt nämlich wesentlich vom chemischen Bau ab⁶⁾. Sie ist außerdem meistens, je nach der Lage des Moleküls zum Feld verschieden. D. h.: Schon das einzelne Molekül ist nicht in allen Richtungen gleich gut polarisierbar, es ist optisch anisotrop (Abb. 1). Im flüssigen Zustand oder im amorphen, besser unverspannten, festen Zustand, in denen alle räumlichen Orientierungen der Moleküle gleich wahrscheinlich sind, kann diese molekulare optische Anisotropie nach außen nicht zur Wirkung kommen. Sie mittelt sich heraus⁷⁾. Diese Stoffe erscheinen also optisch isotrop, obwohl ihre Bausteine anisotrop sind. Erzeugt man jedoch, z. B. durch ein elektrisches Feld, eine gewisse mittlere Ausrichtung, so tritt DB auf⁸⁾. Die Feldrichtung ist die optische Achse.

Die dem Molekül zu kommende Anisotropie wird also durch den mehr oder weniger stark ausgeprägten Ordnungszustand der Moleküle auch nach außen hin wirksam. Das beschriebene Beispiel, die Ausrichtung anisotroper Moleküle im elektrischen Feld, ist als Kerr-Effekt bekannt⁹⁾. Für ihn hat man den Zusammenhang zwischen molekulärer Anisotropie, der durch das Feld erzeugten mittleren Ordnung und der DB schon seit langem formelmäßig erfassen können¹⁰⁾.

Ganz analog nun diesem Mechanismus des Kerr-Effektes wird im folgenden ein molekulares Bild der DB bei hochpolymeren Stoffen entwickelt.

Hochpolymere Stoffe, die aus Fadenmolekülen oder Molekülnetzen bestehen, werden bekanntlich durch Verformung doppelbrechend¹¹⁾. So zeigt z. B. Polystyrol im gerckten Zustand — es läßt sich warm ausziehen — starke optische Anisotropie. Aber auch Polyacrylsäure, Polyvinylchlorid, Kautschuk und andere ergeben dieselben Erscheinungen. Macht man die Verformungen rückgängig, z. B. indem man der Substanz durch längere Erwärmung oder dem Kautschuk durch Entspannen die Möglichkeit des Ausgleichs gibt, so verschwindet auch die DB. Es liegt nahe, anzunehmen, daß durch die Verformung ein gewisser molekularer Ordnungszustand der kettenförmigen Bausteine entsteht, der zusammen mit der optischen Anisotropie des einzelnen Kettengliedes die optische DB bedingt. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, daß die DB mit stärkerer Verformung zunimmt, und daß bei etwa gleicher Verformung ihr Wert noch vom chemischen Bau, und zwar von der chemischen Zusammensetzung des einzelnen Kettengliedes in dem Sinne abhängt, daß größere optische Anisotropie zu höheren DB-Werten führt.

Formelmäßige Fassung.

Eine formelmäßige Fassung läßt sich, wie sich gezeigt hat, ganz in Analogie zu der des Kerr-Effektes geben, falls man den Begriff des Ordnungszustandes in einem Fadenmolekülstoff geeignet definiert. Beim Kerr-Effekt waren die zu betrachten-

¹⁾ Siehe z. B. Ambronn u. Frey: Das Polarisationsmikroskop. Leipzig 1926. R. Houwink: Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstarzzen. Leipzig 1934. W. Wittstadt, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 214 [1939]; F. H. Müller in: R. Houwink: Chemie u. Technologie der Kunstarzzen. Leipzig 1939, S. 146ff.

²⁾ Es gibt eine Reihe von Arbeiten, die sich auf Ordnungen, DB und andere Eigenschaften, insbes. in Cellulosefilmen und -fäden beziehen. Wir werden uns weiter unten mit diesen Vorstellungen, die teils schon älteren Datums sind und insbes. von O. Kratky u. Mitarb., Naturwiss. **18**, 461 [1930]; Kolloid-Z. **70**, 14 [1935], **84**, 271 [1938], **88**, 78 [1939], sowie von Hermans u. Mitarb., ebenda **81**, 143 [1937], **87**, 296 [1939], **88**, 68 [1939] sowie von Hermans, Kratky u. Platek, ebenda **86**, 245 [1939]; Oka, ebenda **86**, 242 [1939] weiter entwickelt und ausgebaut wurden, noch auseinanderzusetzen und gegen sie abzugrenzen haben. Diese Arbeiten beziehen sich wesentlich auf micellare Strukturen, während hier molekulare Strukturen behandelt werden. Haben erstere Bedeutung für Natur- und Kunstarzzen, also für Cellulosederivate im wesentlichen, so spielen letztere eine wichtige Rolle für Stoffe wie Polystyrol und haben Bedeutung für die Eigenschaften von aus diesen hergestellten Folien und Fäden. Sie bringen auch wichtige Erkenntnisse für die Verwendung im Spritzgußverfahren.

³⁾ F. Rinne u. M. Berek: Anleitung zu opt. Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop. Leipzig 1934.

⁴⁾ Näheres siehe z. B. M. Born: Optik. Berlin 1933, oder K. Försterling: Lehrbuch der Optik. Leipzig 1928.

⁵⁾ Die Dichte ändert sich mit dem Ordnungszustand kaum, z. B. für Kautschuk oder Polystyrol nur bis zu 2%.

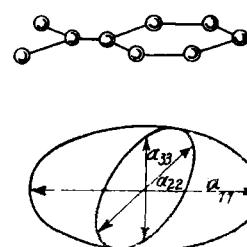


Abb. 1. Die optische Anisotropie eines Moleküls. Als Beispiel der Polarisierbarkeitstensor von Nitrobenzol.

$$\alpha_{11} = 177,6 \cdot 10^{-23};$$

$$\alpha_{22} = 132,5 \cdot 10^{-23};$$

$$\alpha_{33} = 77,5 \cdot 10^{-23}.$$

Die dem Molekül zu kommende Anisotropie wird also durch den mehr oder weniger stark ausgeprägten Ordnungszustand der Moleküle auch nach außen hin wirksam. Das beschriebene Beispiel, die Ausrichtung anisotroper Moleküle im elektrischen Feld, ist als Kerr-Effekt bekannt⁹⁾. Für ihn hat man den Zusammenhang zwischen molekulärer Anisotropie, der durch das Feld erzeugten mittleren Ordnung und der DB schon seit langem formelmäßig erfassen können¹⁰⁾.

Ganz analog nun diesem Mechanismus des Kerr-Effektes wird im folgenden ein molekulares Bild der DB bei hochpolymeren Stoffen entwickelt.

Hochpolymere Stoffe, die aus Fadenmolekülen oder Molekülnetzen bestehen, werden bekanntlich durch Verformung doppelbrechend¹¹⁾. So zeigt z. B. Polystyrol im gerckten Zustand — es läßt sich warm ausziehen — starke optische Anisotropie. Aber auch Polyacrylsäure, Polyvinylchlorid, Kautschuk und andere ergeben dieselben Erscheinungen. Macht man die Verformungen rückgängig, z. B. indem man der Substanz durch längere Erwärmung oder dem Kautschuk durch Entspannen die Möglichkeit des Ausgleichs gibt, so verschwindet auch die DB. Es liegt nahe, anzunehmen, daß durch die Verformung ein gewisser molekularer Ordnungszustand der kettenförmigen Bausteine entsteht, der zusammen mit der optischen Anisotropie des einzelnen Kettengliedes die optische DB bedingt. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, daß die DB mit stärkerer Verformung zunimmt, und daß bei etwa gleicher Verformung ihr Wert noch vom chemischen Bau, und zwar von der chemischen Zusammensetzung des einzelnen Kettengliedes in dem Sinne abhängt, daß größere optische Anisotropie zu höheren DB-Werten führt.

Formelmäßige Fassung.

Eine formelmäßige Fassung läßt sich, wie sich gezeigt hat, ganz in Analogie zu der des Kerr-Effektes geben, falls man den Begriff des Ordnungszustandes in einem Fadenmolekülstoff geeignet definiert. Beim Kerr-Effekt waren die zu betrachten-

⁶⁾ Bekannt ist der Zusammenhang der chemischen Struktur mit der spezifischen Refraktion, einer aus Brechungsexponent r_0 und Dichte ρ als $\frac{r_0^2 - 1}{r_0^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}$ berechneten Größe. (Vgl. A. Eucken: Lehrbuch der chemischen Physik. Leipzig 1932, S. 904 oder R. Kremann u. M. Pestemer: Physikal. Eigenschaften und chem. Konstitution. Dresden und Leipzig 1937, S. 70ff.

⁷⁾ Bei Messung der Depolarisation des Streulichtes dagegen würde sie sich auswirken (z. B. H. A. Stuart: Molekülstruktur. Berlin 1934, S. 168).

⁸⁾ Soll zwischen Nicols Aufhellung zu beobachten sein, so muß sich die mittlere Ausrichtung mindestens über Bereiche von der Größenordnung der Lichtwellenlänge erstrecken.

⁹⁾ Für die Ausrichtung sind dabei neben der geringeren Wirkung der Anisotropie selbst vor allem die richtenden Kräfte auf die elektrischen Dipole der Moleküle maßgebend.

¹⁰⁾ P. Debye u. H. Sack: Handb. d. Biologie, VI/2, II. Aufl. Leipzig 1934.

¹¹⁾ Von den Spannungs-DB, die bei Druck und Zug am festen Körper, also durch reines elastische Beanspruchung entstehen, sei hier abgesehen, s. darüber: G. Mesmer: Spannungsoptik, Berlin, Springer 1939.

den Einheiten die Moleküle mit ihrer optischen Anisotropie, und die Ordnung war durch die Richtungsverteilung dieser Moleküle bestimmt. Wir wollen hier den monomeren Rest, aus denen das Fadenmolekül sich aufbaut, als den dem Molekül entsprechenden Elementarbaustein ansehen — z. B. den

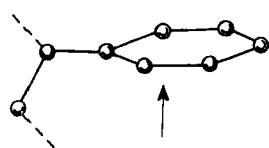


Abb. 2. Zuordnung einer Richtung zum monomeren Rest (Polystyrol).

Styrolrest beim Polystyrol — und ihm eine optische Anisotropie zuerkennen. Diese wird der des monomeren Stoffes sehr nahe kommen. Außerdem ordnen wir jedem solchen Rest eine Richtung im Raum — eine Achse — zu (Abb. 2) und betrachten den Ordnungszustand als durch die Verteilung dieser Achsen über die Richtungen im Raum definiert¹²⁾. Die Begründung dafür, daß auf die monomeren Reste als Grundbausteine zurückgegriffen werden soll, liefern günstige Erfahrungen, die sich mit einer solchen Annahme bei Deutung des dielektrischen Verhaltens hochmolekularer Stoffe ergeben haben. So wurde schon früher zur Deutung des Verhaltens von vulkanisiertem Kautschuk mit Erfolg die Vorstellung verwendet, daß sich die Schwefelbrücken zwischen den Isoprenketten benehmen wie gelöste Moleküle mit einem Schwefelbrückendipol in einem unpolaren Lösungsmittel, den Kohlenwasserstoffketten des Kautschuks¹³⁾. Der weitere Ausbau dieser Vorstellung konnte in Anwendung auf andere Stoffe erfolgen (z. B. Polyvinyläther)¹⁴⁾. Auch Untersuchungen von Riedinger¹⁵⁾ über die praktisch unabhängige Einstellung der CCl-Partialmomente von 1,5-Dichlor-pentan z. B. im elektrischen Feld weisen in diese Richtung. Und in neueren Messungen polarer Momente an hochpolymeren Fadenmolekülen in Lösung verwenden Sakurada u. Lee¹⁶⁾ mit Erfolg ebenfalls die These, jeder einzelne monomere Rest benehme sich weitgehend wie ein selbständiges Molekül¹⁷⁾.

Wir stellen nun eine Statistik der Orientierungen des monomeren Restes für ein Stück Materie auf. Man kann eine anschauliche Vorstellung etwa so gewinnen, daß man sich durch die Mitte einer Einheitskugel zu jeder vorkommenden Lage der Richtung eines monomeren Restes im betrachteten Materialstück eine Parallelle gezogen denkt. Die Dichte der Durchstoßpunkte auf der Kugeloberfläche gibt dann ein Abbild für den Ordnungszustand. In einem gewöhnlichen unverformten und vollkommen entspannten Stück, z. B. von

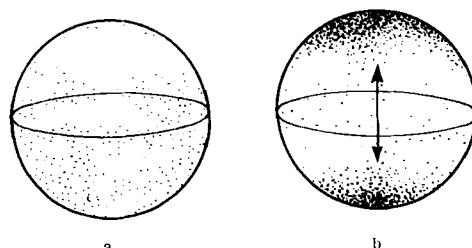


Abb. 3. Richtungsverteilung für ungeordnetes Material (a), gedecktes oder gedehntes Material (b).

Polystyrol, werden alle Richtungen gleich häufig sein. Die Punktdichte auf der Kugel ist überall dieselbe (Abb. 3a). — Wird aber das Polystyrol gedehnt, so werden die einzelnen Kettenglieder der Fadenmoleküle im Mittel etwas orientiert. Die Punktdichte auf der Kugel wird also ungleichmäßig, sie ist in der Nähe der Reckungssachse am größten (Abb. 3b). Man beschreibt die Richtungsverteilung durch eine Verteilungsfunktion f , die so definiert ist, daß das Produkt von f mit dem Raumwinkel $d\Omega$ gerade die Anzahl der in den Raumwinkel $d\Omega$ weisende Achsen darstellt. Die Punktdichte veranschaulicht

¹²⁾ Will man Ordnungszustände ganz allgemeinsten Art erfassen, so hat die Erfahrung gezeigt, daß obige Definition noch erweitert werden muß: Die achsiale Raumrichtungsverteilung ändert sich dann von Ort zu Ort. Beispiele dafür sind zweiseitig gezogene Folien und im Spritzgußverfahren hergestellte Stücke.

¹³⁾ F. H. Müller, Kolloid-Z. **77**, 260 [1936].

¹⁴⁾ Derartige Betrachtungen sind neuerdings von W. Holzmüller (diese Ztschr. **53**, 129 [1940]) aufgegriffen und weiterentwickelt worden. Sie können, wie schon früher stets von mir betont, zu sehr weitreichenden Folgerungen führen (F. H. Müller, Elektrotech. Z. **59**, 1155, 1176 [1938]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 211, 212 [1939]).

¹⁵⁾ Z. physik. Chem. Abt. B **43**, 245 [1939], dasselbe weitere Literatur.

¹⁶⁾ Die hier wiedergegebenen Betrachtungen über die DB gehen in ihrer Grundlagen ebenfalls schon auf Arbeiten aus dem Jahre 1936 zurück. Sie konnten jedoch aus technischen Gründen bisher nicht veröffentlicht werden.

also direkt die Verteilungsfunktion f , etwa als Funktion der Winkel (ϕ, δ) .

Für den undeformierten Zustand ist f demnach auf der ganzen Einheitskugel eine Konstante. Für eine einfache Reckung läßt sich — unter gewissen Vereinfachungen natürlich — für f ein Ausdruck der folgenden Form ableiten:

$$f = f_0 \left(1 + \frac{a}{2} \frac{\Delta l}{l} (3 \cos^2 \delta - 1) + \dots \right) \quad (1)$$

$\Delta l/l$ stellt dabei die relative Verlängerung bei der Reckung, δ den Winkel zwischen Reckrichtung und dem Raumrichtungselement $d\Omega$ dar, und f_0 ist im wesentlichen die Gesamtzahl der betrachteten monomeren Reste; a ist eine gewisse Konstante, in die noch die mittlere Anzahl monomerer Reste eingeht, die zu einem Fadenmolekül zusammen treten, der Polymerisationsgrad.

Eine Rechnung, die genau der beim Kerr-Effekt notwendigen entspricht und die hier nicht wiedergegeben werden soll — sie wird an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht —, liefert mit dieser Verteilungsfunktion f für die optische DB schließlich den Ausdruck:

$$\Delta r = - \frac{\pi \cdot (r_0^2 - 2)}{3r_0} a \frac{17}{15} \cdot n \left(\frac{\alpha_{11} + \alpha_{22}}{2} - \alpha_{33} \right) \frac{\Delta l}{l} \quad (2)$$

Der Wert der DB hängt also einmal von der relativen Verlängerung ab, d. h. vom erreichten Ordnungszustand der Molekülketten, dann aber noch von den Größen α_{ii} , die rein molekulare Konstanten des monomeren Restes sind, also mit dessen chemischen Bau zusammenhängen. Diese Größen α_{ii} sind die Hauptpolarisierbarkeiten des Restmoleküls, sie stellen die quantitative Beschreibung seiner optischen Anisotropie dar (n ist die Anzahl monomerer Reste in cm^3 und r_0 der Brechungsindex des Stoffes).

Gleichung (2) läßt sich experimentell prüfen. Z. B. gibt Abb. 4 an Polystyrol und an Vinylite-Harz¹⁸⁾ die Bestätigung der linearen Zunahme der DB mit der Verlängerung wieder. Eine Abhängigkeit der DB vom Polymerisationsgrad wurde be-

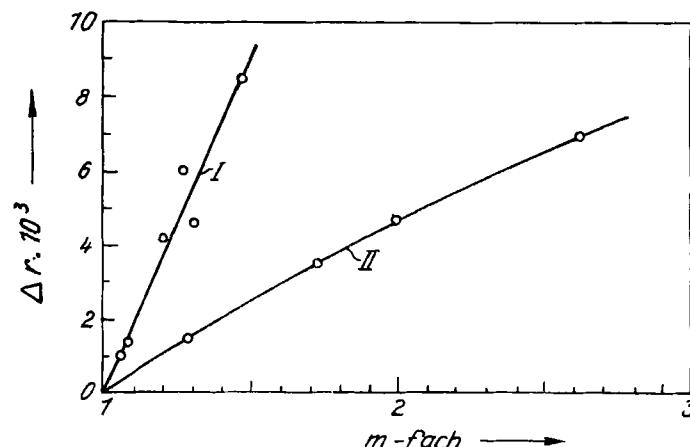


Abb. 4. Doppelbrechung gegen Dehnung, aufgetragen für Polystyrol (I), für Vinyliteharz (II).

obachtet, doch waren infolge der Tatsache, daß man es nie mit Stoffen von einigermaßen einheitlichen Kettenlängen zu tun hatte, quantitative Feststellungen noch nicht möglich. Der qualitative Gang, abnehmende DB mit zunehmendem Polymerisationsgrad bei gleicher relativer Reckung, ließ sich am Polystyrol bestätigen.

Da man die Konstanten α_{ii} der optischen Anisotropie der monomeren Reste abschätzen kann — die Ergebnisse an Kerr-Effektmessungen von Gasen sowie die Erfahrungen über ihre Beeinflussung durch hinzukommende chemische Bindungen gestatten dies¹⁹⁾ —, war die Prüfung von Formel (2) auch in dieser Hinsicht möglich. Das Glied mit den Größen α_{ii} bestimmt nämlich das Vorzeichen der DB und die relative Intensität der DB bei gleicher Verformung. Polystyrol zeigt, ebenso wie Polyinden, erwartungsgemäß stark negative Werte von Δr , Kautschuk und Polyvinylchlorid positive Werte von Δr , während sich für Acronal und für Plexigum nur sehr geringe und negative Werte ergeben.

¹⁸⁾ Die Messungen an Vinyliteharz wurden entnommen H. W. Farwell, J. appl. Physics **10**, 109 [1939]. ¹⁹⁾ Zusammenfassend darüber bei H. A. Stuart: Molekülstruktur. Berlin 1934.

Beziehung der Doppelbrechung zu anderen Eigenschaften.

Stoffe aus Fadenmolekülen sind meist hochelastisch. Kautschuk zeigt diese Eigenschaft schon bei Zimmertemperatur, andere Stoffe wie Polystyrol und Plexigum zeigen sie auch, aber erst oberhalb ihres Erweichungspunktes.

In den letzten Jahren wurde von verschiedener Seite ein kinetisch-statistisches Bild der Hochelastizität entwickelt, das ebenfalls auf Ordnungseffekten in molekularen Filzen beruht²⁰⁾. Im ungedehnten Zustand beklopfen sich die quer zur Kette relativ frei beweglich gedachten Molekülteile infolge der gleichmäßigen Richtungsverteilung im Mittel in allen Richtungen gleichmäßig. Entsteht jedoch durch Reckung eine

bevorzugte Richtungsverteilung, so behämmern sich die Moleküle quer dazu stärker (Abb. 5). Der Querdruck führt wegen der Volumkonstanz zu einem Längszug, zur elastischen Rückstellkraft. Dieses Bild hat sich bewährt, und W. Kuhn²¹⁾ hat die ihm entsprechende Rechnung, die formelmäßige Zusammenhänge zwischen Elastizitätsmodul, Molekulargewicht und Temperatur lieferte, auf thermodynamisch-statistischer Grundlage durchgeführt.

Die elastische Rückstellkraft entsteht also — ebenfalls wie die DB — als Folge der Ordnungszustände der Fadenmoleküle beim Dehnen. In Analogie zu den oben erwähnten Rechnungen muß sich also ein ähnlicher Zusammenhang für elastische Rückstellkraft und Ordnungszustand finden lassen wie für die DB. Nehmen wir an, der einzelne Molekülrest sei in einer Ebene senkrecht zur Kette (senkrecht zu der ihm lt. Abb. 2 zugeschriebenen Richtung) vollkommen frei beweglich, längs dagegen festgelegt. Daß diese Freiheit keine Aufgabe des Kettenzusammenhangs nach sich zieht, liegt daran, daß der Molekülrest nach Zurücklegung eines Bruchteiles seines eigenen Durchmessers infolge der dichten Packung schon auf eine Nachbarkette stoßen muß²²⁾. — Wir können die Annahme etwa durch Zuordnung eines Impulstensors statt eines Polarisierbarkeitstensors beschreiben, und wir können dieselbe Rechnung wie für die DB durchführen. An Stelle der α_{11} treten dann Größen β_{11} , und die Verknüpfung mit der Verteilungsfunktion f bleibt erhalten. Es läßt sich schon ohne Integration der Gleichungen sagen, daß stets die Rückstellkraft proportional der optischen DB sein muß. Diese Folgerung wurde an den verschiedensten Proben aus gerektem Polystyrol — derartige Proben sind unter dem Namen Styroflex²³⁾ im Handel — sowie an Polyvinylchlorid geprüft und bestätigt. Und dieses Ergebnis gilt immer, auch dann, wenn etwa teilweise plastische Veränderungen, z. B. durch Abgleiten der Ketten aneinander, auftreten. Die DB entspricht also stets dem wahren Ordnungszustand, ganz unabhängig davon, wie dieser zustandekommen ist.

Abb. 5. Molekülnetz, leicht gedehnt. Die Pfeile sollen die Richtung des Behämmerns andeuten.

Die weiteren Zusammenhänge, die sich beim tatsächlichen Ausrechnen der Beziehungen ergeben, sollen hier nicht im einzelnen besprochen werden. Sie hängen spezieller von der Annahme über die Verteilungsfunktion und dem gewählten Modell des Impulsübertragungsmechanismus ab; denn obiger Mechanismus entspricht im besonderen dem der idealen Kautschukelastizität.

Bei allen bisher erörterten Fragen wurde die Tatsache, daß die Moleküle eine fadenförmige Gestalt haben, nur insofern benutzt, als es notwendig war, jedem monomeren Rest im wesentlichen nur zwei mit ihm festgekoppelte Nachbarn, d. h. chemisch gebundene Reste zuzubilligen. Eine Durch-

²⁰⁾ Siehe K. H. Meyer u. C. Ferri, Helv. chim. Acta **18**, 570 [1935]; E. Guth u. H. Mark, Mh. Chem. **65**, 93 [1934]; Naturwiss. **25**, 353 [1937]; E. Wöhlsch, Verh. Physik. Med. Ges. Würzburg, N. F. **51**, 53 [1926], insbes. S. 56/57, sowie neuestens in Kolloid-Z., im Druck.

²¹⁾ Ebenda **68**, 1 [1934], **76**, 258 [1936]; diese Ztschr. **49**, 858 [1936], **51**, 640 [1938], **52**, 289 [1939].

²²⁾ Die monomeren Reste liegen etwa so dicht gepackt wie die Moleküle einer gewöhnlichen Flüssigkeit.

²³⁾ Entwickelt und hergestellt bei den Norddeutschen Seekabelwerken Nordenham, D.R.P. 653250.

brechung dieser Regel bis zu einem gewissen Prozentsatz würde die Überlegungen nicht ändern, d. h. die Fadenmoleküle dürfen auch hin und wieder verzweigt sein, bzw. es dürfen die Ketten vernetzt sein. Für Netze müßte dann allerdings an Stelle des Polymerisationsgrades die mittlere Maschengröße der Netze treten²⁴⁾.

Andererseits müssen wir auch einige einschränkende Bedingungen erwähnen: Die Verteilungsfunktion f gilt in der Form (1) nur unter gewissen Vernachlässigungen. Sie gilt gut, solange der mittlere Ordnungszustand noch verhältnismäßig schwach ausgeprägt ist, also für kleinere relative Verlängerungen. Dabei reicht ihre Gültigkeit für sehr hochmolekulare Stoffe und für sehr weitmaschige Netze bis zu größeren $\Delta l/l$ -Werten als bei niedrigmolekularen oder enger vernetzten Strukturen. Es hat sich gezeigt, daß bei größeren Verformungen Übereinstimmung durch die Berücksichtigung von quadratischen Gliedern in $\Delta l/l$ erreicht werden kann. Ferner ist die Abhängigkeit der Konstante a vom mittleren Polymerisationsgrad (Vernetzungsgrad) genauer zu entwickeln. Sie steht bisher nur insoweit fest, als a mit geringerem Polymerisationsgrad (Vernetzungsgrad) zunimmt. Anschaulich heißt dies, daß kurze Fadenmoleküle (enge Netze)²⁵⁾ schon bei relativ kleinen Reckungen in annähernd gestreckten Zustand kommen (Abb. 6).

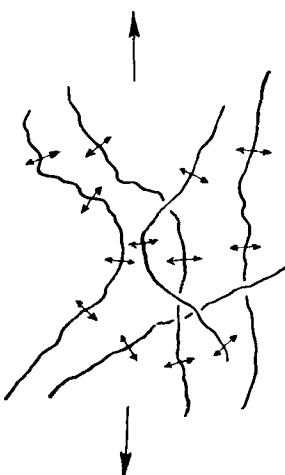
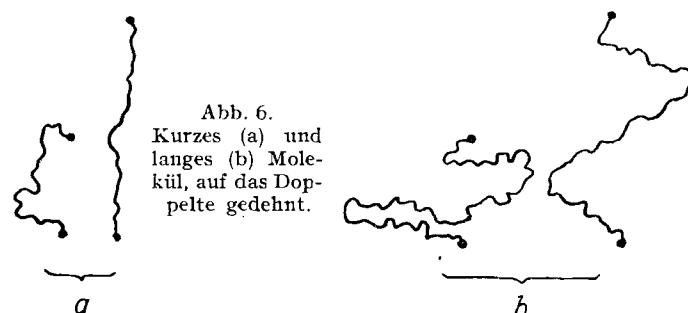


Abb. 6.
Kurzes (a) und
langes (b) Mole-
kül, auf das Doppelte
gedehnt.



Schwerer wird es sein, die Tatsache, daß solche Stoffe nie von einheitlicher Molekülgröße sind, sondern aus Molekülen von verschiedenstem Polymerisationsgrad bestehen, zu berücksichtigen. Außerdem aber sind ja die Moleküle miteinander verknüpft und verschlungen. Bei einer Reckung werden sie sich kaum entwirren, also überhaupt nicht bis zum vollkommen gestreckten Zustand gedehnt werden können²⁶⁾.

Alle diese Einschränkungen gelten jedoch eben nur bei hohen Ordnungszuständen. Z. B. kann man Polystyrol u. U. bis auf das Zehnfache verformen, ehe Abweichungen merklich werden. Auch das Vinyliteharz zeigt bei Streckung auf das Doppelte noch vollkommene Linearität der DB mit der relativen Dehnung.

Eine andere Begrenzung der hier entwickelten Vorstellung ist dagegen mehr prinzipieller Natur. Die Überlegungen gelten nicht in der vorliegenden Form, sobald entweder Kristallite oder Micellen vorliegen — wie vor allem bei vielen Cellulose-derivaten — oder wenn bei Dehnung solche entstehen, wie bei Kautschuk oder Polyisobutylen bei höheren Dehnungsgraden. In den letzten Fällen wäre also die Gültigkeit von Gleichung (2) und die Proportionalität von DB und Rückstellkraft nur bis zum Einsetzen der Kristallisation zu erwarten. Ob Kristallite vorliegen oder nicht, läßt sich bekanntlich aus Röntgeninterferenzen leicht feststellen²⁷⁾.

Dagegen gilt die gleiche Überlegung auch für gequollene Fadenmolekül- oder Netzstruktur, für Gele oder gelartige Lösungen (etwa auch für Kunststoffe mit Weichmachern). Es kommt aber darauf an, daß durch die Verformung eine statistische gleichmäßige mittlere Ausrichtung einer vorher vollkommen molekular-isotropen Verteilung entsteht,

²⁴⁾ Diese naturgemäße Übertragung von verfilzten auf teilweise vernetzten Strukturen sind schon in den erwähnten Arbeiten von O. Kratky und W. Kuhn aufgeführt. Vgl. a. Kratky, diese Ztschr. **53**, 153 [1940].

²⁵⁾ Kautschuk, der mit hohem Schwefelgehalt polymerisiert wird, verliert stark an hochelastischer Dehnbarkeit.

²⁶⁾ Neben diesen die Verteilungsfunktion f betreffenden Einschränkungen bestehen noch weitere für das Zusammenwirken der Anisotropietensoren. Bei sehr starker Parallelisierung gelten die einfachen Ansätze für das innere Feld nicht mehr. Die Wirkungen addieren sich infolge der dichten Lagerung der Restmoleküle nicht so einfach, man hat ein anisotropes inneres Feld zu berücksichtigen. Die Sachlage ist dabei so, daß es erfolgreich sein dürfte, aus der theoretisch ermittelten oder sonst anders gemessenen Verteilungsfunktion und der gemessenen DB auf diese inneren Feldverhältnisse Rückschlüsse zu ziehen.

²⁷⁾ Um solche micellaren Strukturen im wesentlichen handelt es sich bei den Arbeiten von O. Kratky, P. Hermans u. Mitarb. und Wittstadt (l. c.). Diese komplizierteren und ebenfalls äußerst wichtigen Strukturen werden also von den hier vorgebrachten Überlegungen nicht erfaßt, da diese nur für molekulare statistische Ordnungstypen Geltung haben.

z. B. dürfte die an konzentrierten Lösungen beobachtete Strömungs-DB weitgehend auf eine derartige mittlere Ausrichtung zurückzuführen sein, während erst bei verdünnten Lösungen eine Drehung der räumlich anisotropen Knäuelmolekülen mitspielt²⁸⁾.

Weitere Folgerungen.

Neue Vorstellungen haben nur einen Sinn, wenn sie gegenüber bisher vorhandenen Erklärungen weitergehende Aussagen gestatten und wenn sie neue Richtungen für weitere Forschungen zeigen. Die hier wiedergegebene Erklärung der Verformungs-DB hochpolymerer Stoffe verknüpft Ordnungszustand und spezifische Eigenschaften des Stoffes miteinander. Sie lässt verstehen, warum Polystyrol negative und Kautschuk positive DB-Werte bei Dehnung zeigen müssen. Sie führt die DB auf die Zusammenwirkung der monomeren Restmoleküle, der kleinsten Grundeinheiten des hochpolymeren Stoffes zurück. Bisherige Theorien dagegen legten die Betonung entweder auf die Verformung der Makromoleküle oder gingen von einer Ausrichtung von schon als vorhanden angenommenen Micellen und Kristalliten aus. Die Eigen-DB dieser Kristallite bzw. ihr Zusammenwirken im Wienerischen Sinn als Form-DB²⁹⁾, trat an Stelle der hier verwendeten Eigen-DB der Moleküle, ihres optischen Anisotropietensors.

Neben dieser Zurückführung der makroskopisch messbaren Dehnungs-DB auf Eigenschaften des Feinbaues liefert das entwickelte Bild aber noch weitere Möglichkeiten. Für einen gegebenen Stoff, z. B. Polystyrol, ist die gemessene DB ein Maß für die Art und Größe der vorhandenen inneren Ordnung, ganz gleich, in welcher Weise sie entstanden ist. So kann man zeigen, daß derselbe Ordnungszustand erreicht wird durch geeignete Dehnung bei Temperaturen dicht über dem Erweichungspunkt, bei der ein Abgleiten der Moleküle, ein teilweises Fließen kaum mitspielt, ebenso wie durch rasche Dehnung bei relativ hohen Temperaturen, bei denen eine starke plastische Verformung eintritt (Abb. 7). Auch Walz- und

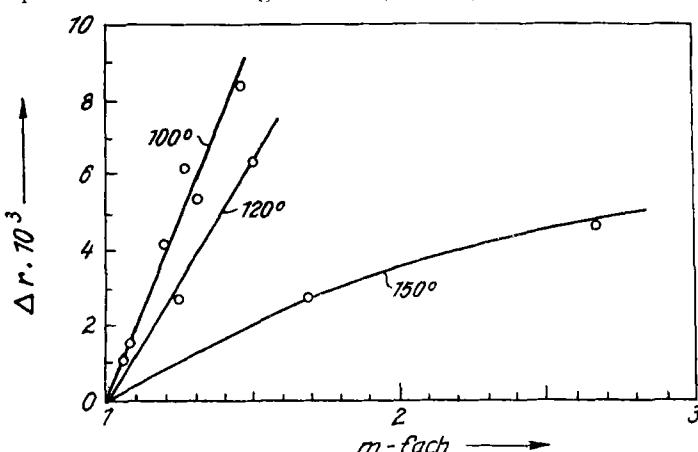


Abb. 7. Doppelbrechung gegen Dehnung, aufgetragen für Polystyrol, das bei verschiedenen Temperaturen gereckt wurde.

Spritzverfahren bedingen Ordnungseffekte. Da die Ausrichtung der Moleküle meist andere interessierende Eigenschaften, wie Reißfestigkeit, Biegefestigkeit, Falzbarkeit und Zerfaserung, wesentlich beeinflussen, ist die Kenntnis des tatsächlich vorhandenen molekularen Ordnungszustandes von Bedeutung³⁰⁾. Weiter lässt sich an Hand von Abb. 3 überlegen, welche Ordnungstypen überhaupt auftreten können. Abb. 8 stellt z. B. die Richtungsverteilung der monomeren Reste in einem aus Lösung gegossenen Film dar. Die zuerst isotrope Richtungsverteilung in der Lösung wird durch das Eintrocknen abgeplattet, genau wie beim Zusammenpressen eines festen Stücks. Gleichzeitiges Walzen — etwa in warmem Zustand — würde zur Richtungsverteilung gemäß Abb. 9 führen. Die Ausmessung derartiger Ordnungszustände ist durch Bestimmung der DB in der in Abb. 10 gezeigten Lage leicht möglich. Beide Verformungen führen, wie z. B. an Polystyrol gezeigt werden kann, zu einer Herabsetzung der Sprödigkeit. Da

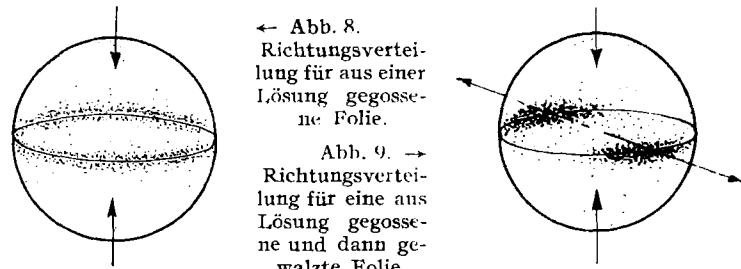


Abb. 8. Richtungsverteilung für aus einer Lösung gegossene Folie.

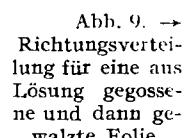


Abb. 9. → Richtungsverteilung für eine aus Lösung gegossene und dann gewalzte Folie.

stets nur der erreichte Ordnungszustand die Größe der DB bestimmt, lässt sich so in vielen Fällen der plastische und der elastische Anteil an einer Verformung trennen. Man kann also Einzelheiten in der Auswirkung eines mechanischen Verformungsvorganges genauer untersuchen³¹⁾.

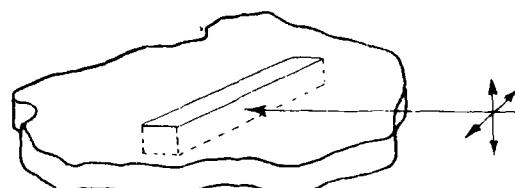


Abb. 10. Entnahme der Meßprobe aus einer gegossenen Folie. Der Pfeil gibt die Richtung des prüfenden Lichtstrahls, das Pfeilkreuz die zu erwartende Lage der optisch ausgezeichneten Ebenen an.

Die Abhängigkeit zwischen der DB und der hochelastischen Spannung bei verschiedenen Temperaturen³²⁾ kann bei weiterer Durchführung der über den Zusammenhang zwischen Molekilmobilität und hochelastischer Rückstellkraft angedeuteten Überlegung über die Eigenschaften im noch hochelastischen, aber nicht ideal kautschukelastischen Gebiet neue Aussagen geben. Vor allem aber werden sich zeitliche Einstellvorgänge verfolgen lassen. Wittstadt hat beim Kautschuk im noch nicht kristallinen Bereich zwar praktisch sofortige Erreichung des zur betreffenden Dehnung gehörigen Ordnungszustandes festgestellt. Es gibt aber andere Stoffe, z. B. die Acronale, bei denen diese Einstellung langsam vor sich geht. Man erfährt also Neues über die Relaxation gewisser innerer Zusammenhaltsmechanismen. Überhaupt sind auch zeitliche Abklingungen der Spannungszustände nach konstanter Verformung, etwa in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Quellzustand möglich. Dabei werden sich durch geeignete Beobachtung sogar Verdrillungszustände, wie sie Erbring³³⁾ beim Spinnen aus Lösungen mit rotierendem Spinner an der nach der Verfestigung folgenden Deformationserscheinung festgestellt hat, in eine Ordnungsstruktur umdeuten lassen.

Schließlich werden Untersuchungen über Einfriervorgänge in derartigen Stoffen möglich, etwa durch optische Verfolgung der Schrumpfung gegerckter Proben bei verschiedenen Temperaturen. Beim Polystyrol konnte auf diese Art auf den Verlauf der inneren Zähigkeit mit der Temperatur durch das Einfrierintervall hindurch geschlossen werden. Auch die eigenartig anmutenden Versuche mit Styroflex, die G. van Iterson jr. u. K. E. C. Buyn³⁴⁾ beschreiben, sind damit restlos erklärbar. Über diese Ergebnisse soll a. a. O. ausführlich berichtet werden.

Schlußwort.

Es eröffnet also die vorgeschlagene Deutung der Doppelbrechung an Hochpolymeren im verformten Zustand nicht nur eine gewisse Anschauung über ihr Zustandekommen auf Grund der chemischen Zusammensetzung des Stoffes, sondern sie erlaubt durch den möglichen Rückschluß auf innere Ordnungsstrukturen die Klärung einer ganzen Anzahl weiterer Fragen, die sowohl zu weiterem physikalischem Verständnis des Verhaltens hochmolekularer Stoffe als auch zu gewissen für technische Belange wichtigen Erkenntnissen führen werden.

Eingeg. 8. April 1940. [A. 59.]

²⁸⁾ Man vgl. hierzu auch die Betrachtungen von R. Houwink u. K. H. Klaassens, Kolloid-Z. 79, 138 [1937].
²⁹⁾ O. Wiener, Abh. math.-phys. Kl. sächs. Akad. Wiss. 32, 509 [1912] und Physik. Z. 5, 332 [1904].
³⁰⁾ S. u. F. H. Müller in R. Houwink: Chemie und Technologie der Kunststoffe, S. 146ff., sowie Wiss. Veröff. Siemens-Konz., im Druck.

³¹⁾ Hochpolymeren Stoffe dienen oft als Material für optische Spannungsprüfverfahren. Man sieht aus dem Vorstehenden, daß es notwendig ist, den Prüfkörper so zu formen, daß er keinerlei durch Molekülorientierungen bedingte DB zeigt. Erst unter der mechanischen Spannung soll er doppelbrechend werden. Diese Spannungs-DB hat übrigens nichts mit der Ordnungs-DB gemein, z. B. ist sie für Polystyrol verhältnismäßig klein und positiv, während die Ordnungs-DB negativ und groß ist.
³²⁾ Man kann auch eingefrorene hochelastische Spannungen betrachten. Ein Material mit solchen eingefrorenen Spannungen ist das gereckte Polystyrol, das Styroflex.
³³⁾ Kolloid-Z. 82, 132 [1938].
³⁴⁾ Ebenda 85, 60 [1939].