

# Zur Kenntnis der Polymerisation im Inneren inhomogener Polymerisate

Von

**J. W. Breitenbach** und **H. Dwořak**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 22. März 1965)

Über den im Inneren inhomogener Styrol—p-Divinylbenzolcopolymerisate verlaufenden Polymerisationsprozeß („Popcornwachstum“) und seine mechanischen Wirkungen wurde schon vor längerer Zeit berichtet<sup>1</sup>. Von *Pravednikov* und *Medvedev*<sup>2</sup> wurde gezeigt, daß beim Wachstum von inhomogenen Polychloroprenkeimen ( $\omega$ -Polychloropren) das Keimmaterial gleichmäßig über das gewachsene Polymere verteilt wird und daß daher eine Spaltung von Kohlenstoff—Kohlenstoffbindungen während des Wachstums stattfindet.

Die mikroskopische Beobachtung des Wachstumsvorganges<sup>3</sup> läßt die Zerstörung vorhandener Strukturen beim Wachstum besonders deutlich erkennen. Von der sehr großen Zahl von Mikroaufnahmen, durch die diese Erscheinung belegt werden kann, seien hier nur zwei charakteristische Bilder wiedergegeben.

Abb. 1 zeigt einen Teil eines Keimmaterials mit besonders auffallender Struktur. Es handelt sich um ein Styrol—p-Divinylbenzol-Popcornpolymeres, das im Zeitpunkt der Aufnahme schon 120 Stdn. lang in Styrol eingebettet war. Es quillt nur sehr wenig und das Quellungsgleichgewicht hat sich längst eingestellt. Einige Zeit nach dieser Aufnahme begann der Polymerisationsvorgang (Popcornwachstum) und 70 Stdn. später hatte dieser Teil des Keims die in Abb. 2 gezeigte Gestalt ange-

<sup>1</sup> *J. W. Breitenbach, H. Preussler und H. Karlinger, Mh. Chem.* **80**, 150 (1949).

<sup>2</sup> *A. Pravednikov und S. S. Medvedev, Dokladi Akad. Nauk SSSR* **109**, 579 (1956).

<sup>3</sup> *J. W. Breitenbach, Mh. Chem.* **95**, 1225 (1964).

nommen. Der obere Teil ist noch ziemlich unverändert, im unteren Teil ist aber an Stelle der ursprünglichen Struktur eine völlig andere getreten. Es handelt sich um Aufnahmen mit dem Polarisationsmikroskop (ge-

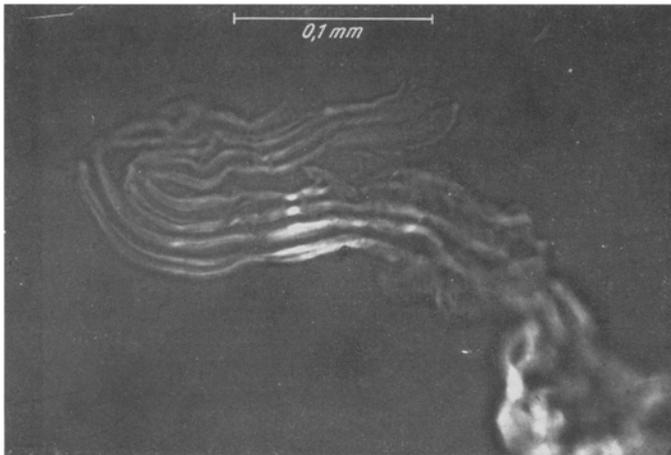


Abb. 1. Teil eines Styrol—p-Divinylbenzol-Popcornpolymeren durch 120 Stdn. in Styro bei Raumtemp. Unveränderter Anfangszustand



Abb. 2. Das gleiche Objekt wie in Abb. 1 nach weiteren 70 Stdn. bei Raumtemp. Zerstörung der ursprünglichen Struktur durch Neubildung von inhomogenem Polymeren

kreuzte Polarisatoren + Gipsblättchen Rot erster Ordnung). Die hellen Stellen sind im Farbbild das Gelb erster Ordnung (Subtraktionsstellung), d. h. diese Bereiche besitzen eine einheitliche Orientierung.

Eine so tiefgreifende Strukturänderung in einem hochvernetzten System kann nur unter Spaltung einer großen Anzahl von Kohlenstoff—Kohlenstoffbindungen in den Polymerketten vor sich gehen; die dabei

entstehenden freien Radikale werden, wie schon *Pravednikov* und *Medvedev* angenommen haben, eine wichtige Rolle bei der inhomogenen Polymerisation spielen. Der Wachstumsprozeß besteht also in einer sehr innigen Wechselwirkung zwischen Popcorngerüst und Monomerem. Die Triebkraft für alle auftretenden Veränderungen liefert die Polymerisationsreaktion, d. h. die *Gibbs*sche Polymerisationsenergie.

Auch bei den mikroskopischen Versuchen treten immer wieder mechanische Wirkungen der Wachstumsprozesse, z. B. Sprengung des aufgeklebten Deckglases auf, obwohl ja der eigentliche Polymerisationsprozeß unter Volumskontraktion verläuft. Das ist eine makroskopische Äußerung der mikroskopisch beobachteten Orientierung.