

Über die Deformationsdoppelbrechung elastischer Gele

Von

J. W. Breitenbach und **H. Burgmann**

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 3. Juni 1966)

Mit Glykoldimethacrylat vernetzte Polystyrole und Polymethylmethacrylate werden hergestellt und in einer Reihe von Flüssigkeiten zur Gleichgewichtsquellung gebracht. Die bei der elastischen Stauchung dieser Gele auftretende Deformationsdoppelbrechung wird polarisationsmikroskopisch gemessen. Die Abhängigkeit der Stauchungsdoppelbrechung von der Vernetzungsdichte entspricht der theoretischen Erwartung, während der Einfluß des Quellungsmittels auf die Größe der Doppelbrechung, besonders im Falle der Polystyrolgele, komplizierterer Natur ist.

Die Ergebnisse werden im Zusammenhang mit der optischen Anisotropie von Popcornpolymeren diskutiert.

Polystyrenes and polymethyl methacrylates crosslinked by copolymerization with glycol dimethacrylate have been prepared and swelling equilibria of these polymers obtained in different liquids; the deformation birefringence occurring in the elastic compression of the gels has been measured.

The variation of the compression birefringence with crosslink density agrees with theoretical predictions, whereas the effect of the swelling agent on the magnitude of the birefringence, especially in the case of the polystyrene gels studied, is more complicated.

A discussion of the results in connection with the optical anisotropy of popcorn polymers is given.

Bei der polarisationsmikroskopischen Untersuchung der bei der Bildung vernetzter Polymerer unter bestimmten Bedingungen entstehenden, mikroanisotropen sogenannten Popcornpolymeren wurde gefunden, daß die Stärke der Doppelbrechung von der chemischen Natur der Polymeren abhängt¹.

¹ J. W. Breitenbach und H. Dworak, *J. Polymer Science A* **1**, 4 (1966).

Aus den im Polarisationsmikroskop auftretenden Interferenzfarben kann man schließen, daß sie z. B. bei Poly-*m*-bromstyrol- und Poly-2,5-dichlorstyrol-popcornpolymeren größer ist als bei Polystyrol- und Poly-4-vinylpyridin-popcornpolymeren. Popcornpolymere aus Acrylsäure- und Methacrylsäure-derivaten besitzen eine sehr geringe Doppelbrechung, Butadien- und Chloropren-popcornpolymere eine etwa dem Polystyrol entsprechende Doppelbrechung.

Nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse ist die Doppelbrechung der Popcornpolymeren in mikroskopischen Bereichen durch eine lokale Deformation des Molekül-netzwerkes durch den Polymerisationsvorgang und eine Fixierung der Deformation durch weitere Vernetzung oder Verschlingung bedingt. Um nun einen quantitativen Aufschluß über die Deformations-anisotropie solcher Systeme zu gewinnen, haben wir die bei der mechanischen Deformation entsprechender homogener Gele auftretende optische Anisotropie untersucht.

Substanzen und Experimentelles

Es wurden vernetzte, begrenzt quellbare, glasige Polymere aus Styrol und Glykol-dimethacrylat (*GDM*) sowie aus Methyl-methacrylat und Glykol-dimethacrylat hergestellt; die Versuchsbedingungen wurden so gewählt, daß auch bei vollständigem Umsatz keine Bildung von popcornartigen Polymeren auftrat.

a) Polystyrole

Diese wurden durch Polymerisation ohne Starterzusatz mit *GDM* als Vernetzer bei 100° C und Nachpolymerisation bei 120° C erzeugt. In Tab. 1 sind ihre wichtigsten Daten angegeben. Der Volumsquellungsgrad ϕ ist das Volumsverhältnis der gequollenen zur ungequollenen Probe.

Tabelle 1. Polystyrole

Probe Nr.	Mol % <i>GDM</i> im Polymerisationsansatz	Polymerisationsdauer, Stdn.:		Gleichgewichts-volumsquellungsgrad d. Polymeren in Benzol (Raumtemp.) ϕ
		bei 100°C	120°C	
1	0,51	118	23	6,30
2	0,65	47	68	5,70
3	0,77	47	68	5,35
4	0,82	47	68	5,19
5	0,92	47	68	4,95
6	1,08	47	68	4,62
7	1,25	47	68	4,46

b) Polymethylmethacrylate

Sie wurden durch Polymerisation mit *GDM* bei 25° C unter Starterzusatz von ca. 0,1 Mol% Azo-iso-butyronitril erhalten. Polymerisationsdauer 93 Stdn. Tab. 2 enthält die wichtigsten Daten.

Tabelle 2. Polymethylmethacrylate

Probe Nr.:	Mol% GDM im Polymerisationsansatz:	Gleichgewichts-volums- quellungsgrad der Polymeren in Butanon: φ
8	0,002	5,68
9	0,003	4,75
10	0,004	4,36
11	0,008	3,55
12	0,011	3,44
13	0,036	3,13
14	0,072	3,06

Um an möglichst kleinen Proben messen zu können, wurde die Deformationsdoppelbrechung unter dem Polarisationsmikroskop mit einem Berek-Kompensator im ungefilterten Licht einer Wotan-Lampe, mit dem optischen Schwerpunkt bei etwa 570 m μ , bei Raumtemperatur gemessen. Den mechanischen Eigenschaften der Polymerquellungen entsprechend, erfolgte die Deformation durch Stauchung der Proben, wobei die Dimensionsänderung in der Stauchungsrichtung mittels einer Mikrometerschraube gemessen wurde. Die Deformation wurde an Proben im Quellungs-gleichgewicht mit der umgebenden Quellungsflüssigkeit durchgeführt. Um mit der Vorzeichengebung bei der Spannungsdoppelbrechung in Übereinstimmung zu bleiben, wurde die Richtung senkrecht zur Stauchungsrichtung als Bezugsrichtung für die Deformation gewählt².

Positive Deformationsdoppelbrechung bedeutet daher, daß die Schwingung parallel zur Stauchungsrichtung den kleineren Brechungsindex besitzt. Für quantitat. Vergleiche ist zu beachten, daß, Volumskonstanz bei der Verformung vorausgesetzt,

$$(1 - \alpha)(1 + \gamma)^2 = 1, \text{ also } (1 - \alpha) = \frac{1}{(1 + \gamma)^2}$$

und für kleine Stauchung, $\alpha \ll 1$

$$(1 - \alpha) = 1 - 2\gamma \quad \text{und daher} \quad \gamma = \frac{\alpha}{2},$$

wobei α die relative Längenabnahme in der Stauchungsrichtung und γ die relative Längenzunahme senkrecht dazu ist. Bei Stauchungen bis zu 10% bestand in allen untersuchten Fällen eine lineare Abhängigkeit der Doppelbrechung von der relativen Längenabnahme α und das Verhalten der Proben kann daher durch Angabe des Quotienten $\frac{\Delta n}{\alpha}$ charakterisiert werden. Die Deformation war völlig elastisch, die Deformationsdoppelbrechung war zeitlich konstant und nach Aufhebung der Stauchung wurde rasch wieder der isotrope Ausgangszustand erreicht.

² Die Spannungsdoppelbrechung gequollener vernetzter Polystyrolfilme wurde von *V. N. Tsvetkov* und *A. E. Grishchenko* gemessen. Preprint P 406, International Symposium on Makromolekular Chemistry, Prag 1965.

Ergebnisse und Diskussion

In Tab. 3 sind die an verschiedenen stark vernetzten Polystyrolen — im Quellungsgleichgewicht mit verschiedenen Flüssigkeiten — erhaltenen reduzierten Stauchungsdoppelbrechungen angeführt.

Die Ergebnisse zeigen, daß Vorzeichen und Größe der Deformationsdoppelbrechung primär von der chemischen Natur der Polymeren abhängig sind. Offensichtlich werden aber auch durch die Natur der Quellungsmittel bestimmte Variationen bedingt. Um hier einen Vergleich

Tabelle 3. Deformationsanisotropie elastischer Polystyrolgele
Volumsquellungsgrad φ und Stauchungsdoppelbrechung $\frac{\Delta n}{\alpha}$

Probe Nr.:	Quellungsmittel:					
	Butanon		Chloroform		Tetrachlorkohlenstoff	
φ	$\left(-\frac{\Delta n}{\alpha}\right) \cdot 10^3$	φ	$\left(-\frac{\Delta n}{\alpha}\right) \cdot 10^3$	φ	$\left(-\frac{\Delta n}{\alpha}\right) \cdot 10^3$	
1	3,28	1,12	6,58	0,97	5,65	1,10
2	3,04	1,30	5,90	1,30	5,08	1,50
3	2,88	1,50	5,55	1,37	4,82	1,67
4	2,77	1,70	5,28	1,57	4,58	1,77
5	2,69	1,85	5,08	1,80	4,43	1,80
6	2,61	2,20	4,76	2,00	4,12	2,00
7	2,46	2,35	4,56	2,28	3,92	2,31

	Benzol		Toluol		Brombenzol	
	φ	$\left(-\frac{\Delta n}{\alpha}\right) \cdot 10^3$	φ	$\left(-\frac{\Delta n}{\alpha}\right) \cdot 10^3$	φ	$\left(-\frac{\Delta n}{\alpha}\right) \cdot 10^3$
1	6,30	0,96	6,10	1,02	6,54	1,04
2	5,67	1,18	5,65	1,20	6,02	1,23
3	5,35	1,30	5,28	1,38	5,63	1,40
4	5,18	1,40	4,91	1,60	5,45	1,55
5	4,95	1,65	4,80	1,65	5,16	1,73
6	4,62	1,80	4,51	1,95	4,84	1,92
7	4,40	2,10	4,30	2,10	4,51	2,35

	Bromoform		Jodbenzol	
	φ	$\left(-\frac{\Delta n}{\alpha}\right) \cdot 10^3$	φ	$\left(-\frac{\Delta n}{\alpha}\right) \cdot 10^3$
1	6,55	1,20	5,93	0,92
2	5,91	1,45	5,40	1,15
3	5,52	1,67	5,10	1,25
4	—	—	4,73	1,40
5	5,24	1,87	4,67	1,45
6	4,76	2,18	4,34	1,70
7	4,60	2,47	4,07	2,10

Fortsetzung der Tabelle 3

	α -Chlornaphthalin		α -Bromnaphthalin	
	φ	$\left(-\frac{\Delta n}{\alpha}\right) \cdot 10^3$	φ	$\left(-\frac{\Delta n}{\alpha}\right) \cdot 10^3$
1	5,88	0,67	5,93	0,72
2	5,41	0,83	5,43	0,83
3	5,11	0,89	5,04	0,92
4	4,73	1,09	4,78	1,07
5	4,73	1,12	4,59	1,30
6	4,41	1,32	4,32	1,40
7	4,25	1,37	4,14	1,66

Tabelle 4 enthält analoge Ergebnisse für Polymethylmethacrylatsysteme.

Tabelle 4. Deformationsanisotropie elastischer Polymethylmethacrylatgele

Volumsquellungsgrad φ und Stauchungsdoppelbrechung $\frac{\Delta n}{\alpha}$

Probe Nr.:	Quellungsmittel:					
	Aceton		Butanon		Butylacrylat	
	φ	$\left(-\frac{\Delta n}{\alpha}\right) \cdot 10^4$	φ	$\left(-\frac{\Delta n}{\alpha}\right) \cdot 10^4$	φ	$\left(-\frac{\Delta n}{\alpha}\right) \cdot 10^4$
8	4,76	0,75	5,68	0,48	4,44	0,48
9	4,07	0,83	4,75	0,56	3,79	0,55
10	3,82	0,92	4,36	0,68	3,33	0,70
11	3,28	0,97	3,55	0,80	2,93	0,75
12	3,18	1,09	3,44	0,85	2,73	0,87
13	2,95	1,29	3,13	0,95	2,55	1,03
14	2,83	1,35	3,06	0,98	2,48	1,05

Probe Nr.:	Quellungsmittel:			
	Benzol		Anilin	
	φ	$\left(-\frac{\Delta n}{\alpha}\right) \cdot 10^4$	φ	$\left(-\frac{\Delta n}{\alpha}\right) \cdot 10^4$
8	9,77	0,14 *	13,3	0,23
9	7,55	0,22	10,2	0,32
10	6,24	0,25	8,19	0,38
11	4,86	0,36	6,44	0,52
12	4,42	0,48	5,97	0,75
13	3,96	0,65	5,10	1,01
14	3,80	0,78	4,95	1,17

* Siehe Fußnote zu Tab. 6.

durchführen zu können, greifen wir auf die von *W. Kuhn*³ entwickelte Theorie zurück. Diese liefert für die Spannungsdoppelbrechung eines elastischen Gels bei kleinen Deformationen den Ausdruck

³ *W. Kuhn, R. Pasternak und H. Kuhn, Helv. Chim. Acta* **30**, 1705 (1947); *R. Pasternak und W. Kuhn, Helv. Chim. Acta* **31**, 340 (1948).

$$\frac{\Delta n}{\gamma} = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{n_0} \cdot \frac{2\pi}{15} (\alpha_1 - \alpha_2) \varphi^{-1/3} \cdot G$$

Hier sind Δn ... Doppelbrechung

γ ... Dehnungsparameter

n_0 ... Brechungsindex des Quellungsmediums

α_1 ... Polarisierbarkeit parallel zur Achse des statistischen Fadenelementes

α_2 ... Polarisierbarkeit senkrecht zur Achse des statistischen Fadenelementes

φ ... Quellungsgrad

G ... Anzahl der Netzbogen/cm³ des ungequollenen Polymeren

Es ist also möglich, bei bekanntem Quellungsgrad aus den Versuchsdaten das Produkt $(\alpha_1 - \alpha_2) G$ zu erhalten und so das Quellungsmedium durch eine Größe, die die Anisotropie der Polarisierbarkeit und die Vernetzungsdichte enthält, zu charakterisieren. Einige charakteristische Werte sind in Tab. 5 und 6 angeführt.

Tabelle 5. Polystyrolgele

a) $(\alpha_1 - \alpha_2) G$ -Werte in verschiedenen Quellungsmedien

Quellungsmedium:	$-(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot G \cdot 10^4$		Mittelwert, relativ, aus Proben 1—7:
	Probe 1	Probe 7	
α -Chlornaphthalin	2,16	3,97	1,00
α -Bromnaphthalin	2,28	4,65	1,05
Jodbenzol	3,02	6,06	1,38
Benzol	3,52	6,81	1,60
Butanon	3,60	6,87	1,65
Toluol	3,70	6,77	1,67
Brombenzol	3,68	7,34	1,68
Chloroform	3,74	7,77	1,83
Bromoform	4,14	7,56	1,84
Tetrachlorkohlenstoff	4,00	7,45	1,86

b) Abhängigkeit der $(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot G$ -Werte von der Vernetzungsdichte

Probe Nr.:	$-(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot G \cdot 10^4$		Mittelwert, relativ, aus allen verwendeten Quellungsmedien:
	α -Chlornaphthalin- quellung	Chloroform- quellung	
1	2,16	3,74	1,00
2	2,61	4,84	1,19
3	2,75	5,00	1,29
4	3,27	5,62	1,44
5	3,36	6,36	1,55
6	3,87	6,92	1,72
7	3,97	7,77	1,93

Tabelle 6. Polymethylmethacrylatgele
a) $(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot G$ -Werte in verschiedenen Quellungsmiteln

Quellungsmitel:	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot G \cdot 10^5$		Mittelwert, relativ, aus Proben 8—14:
	Probe 8	Probe 14	
Benzol	0,60 *	2,41	1,00
Anilin	1,01	3,69	1,55
Butylacrylat	1,66	2,98	1,71
Butanon	1,87	3,08	1,86
Aceton	2,76	4,18	2,47

b) Abhängigkeit der $(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot G$ -Werte von der Vernetzungsdichte

Probe Nr.:	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot G \cdot 10^5$		Mittelwert, rel., aus Benzol und Anilin	Mittelwert, rel., aus Aceton, Butyl- acrylat u. Butanon
	Benzol	Aceton		
8	0,60 *	2,76	1,00	1,00
9	0,85	2,90	1,33	1,07
10	0,91	3,14	1,46	1,23
11	1,21	3,15	1,86	1,28
12	1,56	3,51	2,50	1,41
13	2,04	4,05	3,27	1,59
14	2,41	4,18	3,79	1,63

Die Abhängigkeit der Größe $(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot G$ von der Vernetzungsdichte entspricht etwa den theoretischen Erwartungen, da eine recht gute Proportionalität zu $\varphi^{5/3}$ besteht.

Die Abhängigkeit vom Lösungsmittel sollte in erster Linie durch dessen optische Eigenschaften, d. h. seinen Brechungsindex n bestimmt sein.

In Abb. 1 sind die relativen $(\alpha_1 - \alpha_2)$ -Werte gegen den Brechungsindexunterschied zwischen Polymerem und Lösungsmittel aufgetragen.

Nach der *Kuhnschen* Theorie³ sollte sich der Einfluß des Quellungsmitels auf die Deformationsdoppelbrechung in erster Näherung durch eine Beziehung von der Form

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \frac{v}{4\pi} \left[n_1^2 - n_2^2 + \frac{(n_2^2 - n_0^2)^2}{n_2^2 + n_0^2} \right]$$

wiedergeben lassen, wobei v das Volumen des als Rotationsellipsoid betrachteten statistischen Kettenelementes, n_1 dessen Brechungsindex

* Infolge des relativ großen Volumsquellungsgrades und der relativ kleinen Deformationsdoppelbrechung mußte eine stärkere Deformation angewandt werden, um in den mit dem Berek-Kompensator gerade noch meßbaren Bereich zu kommen. Der $\frac{\Delta n}{\alpha}$ -Wert liegt zwischen $0,10 \cdot 10^{-4}$ und $0,18 \cdot 10^{-4}$.

parallel zur Rotationsachse, n_2 derjenige senkrecht dazu und n_0 der Brechungsindex der Quellungsflüssigkeit ist.

Bei Gleichheit von n_0 und n_2 sollte danach ein Extremwert der Anisotropie auftreten, und zwar bei positiver Doppelbrechung ein Minimum, bei negativer Doppelbrechung ein Maximum des Absolutwertes der Doppelbrechung.

Die eingezeichneten parabolischen Kurven entsprechen etwa dem von der *Kuhnschen* Beziehung geforderten Verlauf.

Im Falle der untersuchten, wenigen Methylmethacrylatsysteme ist ein solcher Zusammenhang experimentell angedeutet, während bei den

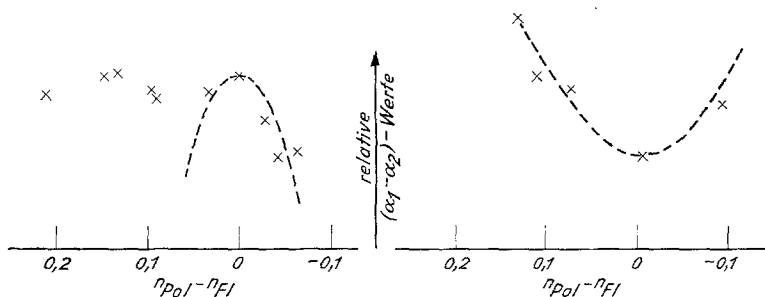


Abb. 1. Abhängigkeit der Stauchungsdoppelbrechung von der Brechungsindexdifferenz Polymeres-Quellungsmedium

links: Polystyrol
rechts: Polymethylmethacrylat

viel zahlreicher untersuchten Polystyrolsystemen offenbar noch individuelle Quellungsmitteleigenschaften wirksam sind, die durch die *Kuhnsche* Näherung nicht erfaßt werden.

Für lösliches Polystyrol wurde von *Janeschitz-Kriegl*⁴ aus Strömungsdoppelbrechungsmessungen ein $(\alpha_1 - \alpha_2)$ -Wert von $-1,37 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ bestimmt; unter der Annahme, daß dieser Wert auch für die vernetzten Polystyrolsysteme gilt, ergibt sich für die von uns untersuchten Quellungssysteme ein Bereich für $(\alpha_1 - \alpha_2)$ von $-0,86$ bis $-1,59 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$.

Die $(\alpha_1 - \alpha_2)$ -Werte für die Methylmethacrylatsysteme sind positiv und ihr Absolutwert um mehr als eine Größenordnung kleiner; sie dürften bei den von uns untersuchten Systemen im Bereich von $0,55$ bis $1,2 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ liegen.

Schließlich wurden noch orientierende Versuche über Vorzeichen und Größenordnung der Stauchungsdoppelbrechung an einigen Polyacrylsäureestergelen mit Benzol als Quellungsmedium durchgeführt. Positive Doppelbrechung besaßen (in fallender Reihenfolge) Polyacrylsäuremethylester und Polyacrylsäureäthylester, während Polyacrylsäurepropylester und -butylester sich spannungsoptisch negativ ver-

⁴ H. Janeschitz-Kriegl, Makromol. Chem. 33, 55 (1959).

hielten. Eine noch stärker negative Spannungsdoppelbrechung besitzt Polyacrylsäurephenylester, während der Benzylester sich positiv verhält. Auch die Polyacrylsäure selbst besitzt positive Spannungsdoppelbrechung.

Die Ergebnisse der Messung der Deformationsdoppelbrechung an den Polystyrol- und Polymethylmethacrylatgelen lassen die starken Unterschiede der optischen Anisotropie bei den entsprechenden Popcornpolymeren verstehen und zeigen, daß in beiden Systemen die Popcornphasen durch eine zumindest qualitativ gleichartige Deformation in mikroskopischen Bereichen charakterisiert sind.