

Zur Radiationschemie synthetischer Polymerer im festen Zustande*

Von G. F. D'ALELIO und R. HÄBERLI**

Erster Teil

Die grundlegende Forschung auf dem Gebiete der Radiationschemie der Polymeren wurde mit CHARLESBYS^{1,2} und K. LITTLES³ Veröffentlichungen über die Einwirkungen der Pile-Strahlung auf Polyäthylen eingeleitet. In rascher Folge erschienen nun von verschiedenen Autoren zahlreiche Publikationen und Mitteilungen, die sich mit der Einwirkung ionisierender Strahlen auf Polymere befaßten, und immer noch ist die Zahl der Arbeiten im Steigen begriffen. Zurzeit stehen die folgenden Gebiete im Vordergrund: die Bestrahlung der Polymeren als solche, die eigentliche Polymerisation (Strahlungspolymerisation) und die Pfropf-Mischpolymerisation. Es versteht sich, daß die drei Gebiete nicht streng abgegrenzt sind, vor allem nicht vom radiationschemischen Standpunkt; z. B. kann die Pfropf-Mischpolymerisation als eine Kombination der beiden ersten Gebiete betrachtet werden. In dieser Arbeit werden hauptsächlich die zur Vernetzung führenden direkten Effekte der ionisierenden Strahlen diskutiert, also Reaktionen, die bei der Bestrahlung der Polymeren als solche und bei der Pfropf-Mischpolymerisation interessieren, deshalb wird die Strahlungspolymerisation nur kurz gestreift. An dieser Stelle möchten wir daher auf Veröffentlichungen hinweisen, die entweder einen Gesamtüberblick geben oder Einzelgebiete ausführlich besprechen^{4,5,6,7,8,9,10}.

Die Bezeichnung «ionisierende Strahlen» ist kollektiv. Man versteht darunter Röntgen-, Gamma-, Alpha-, Elektronen-, Protonen- und mit gewissen Einschränkungen auch Neutronenstrahlen.

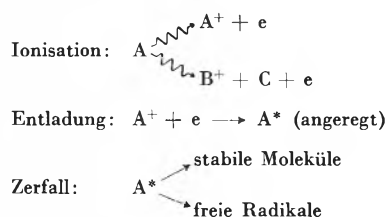
Unter den direkten Effekten werden die Wirkungen der ionisierenden Strahlen auf die reine Substanz verstanden, die den primären Ionisationen und Anregungszuständen in der

Substanz selbst zugeschrieben werden müssen. Wird jedoch eine Substanz in Lösung bestrahlt, so erhebt sich die Frage, ob die beobachteten Effekte an der Substanz direkten Treffern am Molekül der gelösten Substanz oder Lösungsmittelradikalen, die mit der gelösten Substanz reagieren, zuzuschreiben sind. Ersteres wird als *direkter Effekt* und letzteres als *indirekter Effekt* bezeichnet.

Der Primäreffekt ionisierender Strahlen

Durch den seiner Natur nach rein physikalischen Primäreffekt der ionisierenden Strahlen werden die Moleküle angeregt oder ionisiert. Bei der Energieaufnahme besteht keine Selektivität, daher sind alle Teile eines Moleküls der Primärwirkung in gleicher Weise ausgesetzt; es kann sowohl mehrfache Ionisation wie auch mehrfache Anregung an ein und demselben Molekül stattfinden. Die angeregten Elektronen können an bestimmten Bindungen lokalisiert bleiben oder durch Energieumwandlung (*internal conversion*) ihre Anregungsenergie weiterleiten.

Im folgenden sehr vereinfachten Schema sind die Vorgänge, die dem primären Akte der Energieaufnahme folgen, zusammengefaßt:



Durch Stoßentaktivierung und Energieübertragung von stabilen Molekülen zu weniger stabilen Molekülen werden in kondensierten Systemen die Reaktionen von Ionen und angeregten Molekülen stark reduziert. Die radiationschemischen Reaktionen werden deshalb in solchen Systemen vor allem auf Radikale zurückgeführt¹¹. Radikalreaktionen sind zudem in kondensierten Systemen durch Dreierstöße besonders begünstigt, und vor allem verhindert der FRANCK-RABINOWITCH-Käfigeffekt¹² die einmal gebildeten Radikale am Auseinanderdiffundieren. Infolge dieser Reduktion der Reaktionsmöglichkeiten wird in kondensierten Systemen die Gesamtreaktion verhältnismäßig übersichtlich, und die Zahl der Reaktionsprodukte beschränkt sich auf ein Minimum.

¹¹ R. SIMHA und L. A. WALL, *J. Physic. Chem.* 61 (1957) 425.

¹² J. FRANCK und E. RABINOWITCH, *Trans. Faraday Soc.* 70 (1934) 120.

* Contribution from the Department of Chemistry of the University of Notre Dame, Notre Dame (Indiana, USA).

** William W. Barton Postdoctoral Fellow. Gegenwärtige Adresse: Reaktor AG, Würenlingen

¹ A. CHARLESBY, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 215 (1952) 187.

² A. CHARLESBY, *Nature* 171 (1953) 167.

³ K. LITTLE, *Nature* 170 (1952) 1075.

⁴ W. L. DAVIDSON und J. G. GEIB, *J. Appl. Physics* 19 (1948) 422.

⁵ K. H. SUN, *Modern Plastics* 32 (1954) 141.

⁶ E. COLLINSON und A. J. SWALLOW, *Chem. Rev.* 56 (1956) 471.

⁷ A. CHAPIRO, *Ind. Plastiques Modernes* 1956, 67.

⁸ A. CHAPIRO, *Ind. Plastiques Modernes* 1957, 41 und 34.

⁹ FRANK A. BOVEY, *The Effect of Ionizing Radiation on Natural and Synthetic High Polymers*. Interscience Publishers, New York 1958.

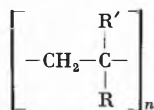
¹⁰ A. HENGLEIN, *Angew. Chem.* 71 (1959) 15.

Die Bestrahlung von Polymeren mit ionisierenden Strahlen

Bezüglich ihres radiationschemischen Verhaltens können Polymere in zwei Gruppen eingeteilt werden: Entweder werden sie durch die ionisierenden Strahlen vernetzt (α -Reaktion) oder es erfolgt Abbau (*degradation*) (β -Reaktion). Die Vernetzungsreaktion führt anfänglich zu einer Steigerung des Molekulargewichtes, und bei einer genügend hohen Dosis wird ein unlösliches Netzwerk gebildet^{2, 13, 14}. Diese Einteilung in vernetzende und degradierende Klassen gilt jedoch nur unter gewissen Voraussetzungen; das Problem ist komplex und immer noch in einem vorwiegend experimentellen Stadium.

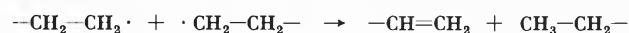
Polymere mit niedriger Polymerisationswärme scheinen bei der Bestrahlung eher zum Zerfall zu neigen als solche mit höherer Polymerisationswärme. Für eine Klassifikation nach diesem Prinzip siehe FRANK A. BOVEY⁹.

In erster Linie scheint die chemische Struktur weitgehend zu bestimmen, ob Vernetzung oder Abbau eintritt¹⁵. Für Vinyl-Polymere mit der Struktur



wurde nachgewiesen, daß Abbau dann eintritt, wenn der Substituent R' durch CH₃, Cl oder F ersetzt wird. Die Einführung dieser Substituenten führt zu sterischen Spannungen, die die C-C-Bindungen der Hauptkette schwächen und dadurch deren Zerfall begünstigen. Ein typisches Beispiel dafür ist Polyisobutylen¹⁶, das unter allen Umständen abgebaut wird, obschon die Abbaureaktion temperaturabhängig ist und umgekehrt proportional der absoluten Temperatur zunimmt. In gleicher Weise reagiert Polymethylmethacrylat¹⁷, während beim Polyvinylchlorid Widersprüche bestehen^{13, 18, 19, 20}. Befindet sich an Stelle von R' ein H, so erfolgt Vernetzung, wie dies bei den Acrylatpolymeren der Fall ist²¹. Für das Verhalten der verschiedenen Polymeren kann vorläufig noch keine allgemeingültige Erklärung gegeben werden. Wegen der Verschiedenheit der C-C- und C-H-Bindungsenergien (3,4 eV und 4,1 eV) ist zu erwarten, daß auf jeden Fall viel mehr C-C-Bindungen als C-H-Bindungen gespalten werden. Die Auffassung, daß als erster Schritt bei allen Polymeren eine Spaltung der Hauptkette in Polymer-

radikale erfolgt, scheint daher berechtigt zu sein. Das Ausmaß der Abbaureaktion ist dann vor allem von dem reaktiven Verhalten dieser Radikale abhängig. Durch Disproportionierung kann Rekombination eintreten:



oder es gelingt den Radikalen dem FRANCK-RABINOWITZ-Käfig zu entfliehen und sich mit anderen Molekülen durch Wasserstoffabspaltung zu kombinieren. Je nach dem Überwiegen des einen oder anderen Mechanismus tritt entweder Abbau oder Vernetzung ein. Es konnte berechnet werden, daß die vernetzende Reaktion dann überwiegt, wenn das β, α -Verhältnis kleiner oder gleich 2 ist. Diese vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen sind jedoch sehr spekulativ – Versuche mit markierten Polymeren würden auch in dieser Hinsicht aufschlußreich sein.

Abgesehen von der chemischen Struktur sind die physikalischen Bedingungen während der Bestrahlung und die Reinheit der zu bestrahlenden Substanz von Wichtigkeit. Schon CHARLESBY¹ beobachtete und beschrieb den Einfluß von Luft-Sauerstoff auf Polyäthylen während der Bestrahlung. Die Anwesenheit von Sauerstoff beschleunigt den Abbau, und viele Polymere vernetzen oder werden abgebaut, je nachdem ob Sauerstoff vorhanden ist oder nicht. Die Anwendung von trägen Gasen sollte mit Umsicht geschehen, insbesondere bei Hochdruckbestrahlungen. Druck allein vermag die Ausbeuten infolge Dichteänderungen des Materials zu beeinflussen.

Der Einfluß von Verunreinigungen, wie Wasser, Katalysatoren, Spuren von Lösungsmitteln, Inhibitoren, nicht verbrauchten Ausgangsmaterialien und Gaseinschlüssen, kann unter Umständen das ganze Reaktionsgeschehen umlenken. Es ist kaum möglich, Voraussagen über den Einfluß dieser Substanzen zu machen, jedoch ist auch auf dem Gebiete der Polymeren, wie überall in der Radiationschemie, auf höchste Reinheit der zu bestrahlenden Materialien zu achten. Verunreinigungen können z.B. als Radikalfänger wirken und die Vernetzung verhindern oder die Energieübertragung beeinflussen^{22, 23}. Ein dritter wichtiger Faktor ist der physikalische Zustand des zu bestrahlenden Materials, über den weiter unten ausführlicher diskutiert wird.

Der Vernetzungsmechanismus

Die einfachste Reaktion, die zur Vernetzung von Polymeren führt, wird der Bildung von Polymerradikalen an einander gegenüberliegenden Stellen in benachbarten Molekülen zugeschrieben. Wären die Radikalstellen unregelmäßig angeordnet, also sich nicht in Paarform gegenüberstehend, so könnte nur eine geringfügige Vernetzung eintreten. Die paarigen Radikalstellen werden gebildet, indem ein Polymerradikal von einer Nachbar-

¹³ E. J. LAWTON, A. M. BUECHE und J. S. BALWIT, *Nature* 172 (1953) 76.

¹⁴ A. A. MILLER, E. J. LAWTON und J. S. BALWIT, *J. Polymer Sci.* 14 (1954) 503.

¹⁵ K. LITTLE, A. E. R. E. GP/R 1402 (1957).

¹⁶ P. ALEXANDER, A. CHARLESBY und R. M. BLACK, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 232 (1955) 31.

¹⁷ P. ALEXANDER, A. CHARLESBY und M. ROSS, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 223 (1954) 392.

¹⁸ O. SISMAN und C. D. BOPP, ORNL-928 (1951), *Nuclear Sci. Abstr.* 8, Nr. 2792.

¹⁹ A. CHARLESBY, *Plastics (London)* 18 (1953) 142.

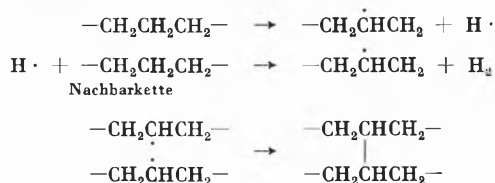
²⁰ C. D. BOPP und O. SISMAN, ORNL-1373 (1953).

²¹ A. R. SHULTZ und F. A. BOVEY, *J. Polymer Sci.* 22 (1956) 485.

²² J. WEISS, *J. Polymer Sci.* 24 (1958) 425.

²³ F. H. BROWN, M. FURST und H. P. KALLMANN, *J. Chim. Physics* 1958, 688.

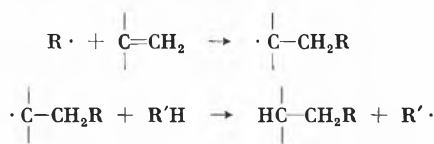
kette ein Wasserstoffatom abspaltet. Durch Radikalrekombination tritt Vernetzung ein.



Die Gasanalyse von bestrahltem Polyäthylen scheint diesen Mechanismus zu bestätigen; bis auf einen kleinen Anteil flüchtiger Kohlenwasserstoffe besteht das während der Bestrahlung entstandene Gas ausschließlich aus Wasserstoff. Die flüchtigen Kohlenwasserstoffe stammen von der hauptsächlich am dritten und vierten C-Atom eintretenden Spaltung der Hauptkette oder von der Abspaltung der Seitenketten²⁴. Die Abspaltung von Seitenketten kann daher auch zu Vernetzungen führen, im allgemeinen ist diese Reaktion jedoch nur von untergeordneter Bedeutung.

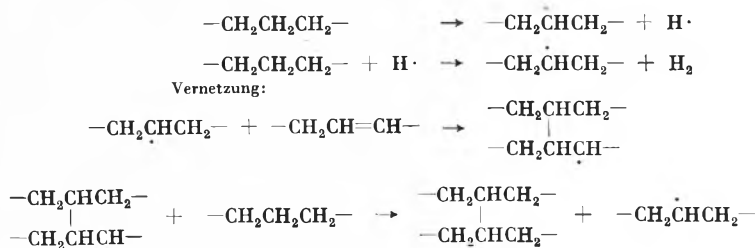
Radikale, die von der Spaltung der Hauptkette herühren, vermögen, ähnlich wie die Polymerradikale, von einer Nachbarkette Wasserstoff abzuspalten und sich mit dieser zu verbinden. Eine an und für sich degradierende Reaktion wird also in diesem Falle gewissermaßen umgelenkt und führt zu höhermolekularen Produkten und Unlöslichkeit. Dieser interessante Reaktionstyp wurde von CHARLESBY entdeckt und *endlinking* genannt²⁵.

Auf den vierten Reaktionsmechanismus wurde man bei Infrarotanalysen aufmerksam. Diese Analysen zeigten, daß in bestrahltem Polyäthylen die Vinylidin-(RR'C=CH₂)- und Vinyl-(RCH=CH₂)-Gruppen verschwinden, während als neue ungesättigte Gruppe *trans*-Vinylin-(RHC=CHR') gebildet wird^{24, 26, 27}. Diese Beobachtung wurde dahin gedeutet, daß die bei der Bestrahlung sofort beginnende Vergrößerung des Molekulargewichtes auf eine vernetzende Reaktion der Vinyl- und Vinylidengruppen zurückzuführen ist^{28, 29}:



Diese Interpretation steht allerdings im Widerspruche zu der Tatsache, daß Polymethylen und andere lineare Kohlenwasserstoffe, die keine Vinyl- und Vinylidengruppen enthalten, gleichfalls vernetzen. Hingegen scheint es gesichert zu sein, daß die *trans*-Vinylgruppen, deren Konzentration nur zu Beginn der Bestrahlung ansteigt, um dann konstant zu bleiben, als Zwi-

schensprodukte für die Hauptvernetzungsreaktion gelten können^{30, 31, 32, 33, 34}. Nach PEARSON³³ erklärt sich die Bildung der *trans*-Vinylgruppen und deren Vernetzung folgendermaßen:



Der hohe Wasserstoffgehalt in den Gasen würde also auch durch diesen Mechanismus erklärlich sein.

Zum Schluß sollte in diesem Zusammenhang noch ein Beitrag von anderer Seite kurz erwähnt werden. Basierend auf der Zonentheorie fester Körper, wurde von WEISS²² für den Mechanismus der Wirkung ionisierender Strahlen auf Polymere ein vereinheitlichtes Bild vorgeschlagen³⁵, das sowohl den Abbau wie auch die Vernetzung zu erklären versucht.

Der Einfluß des physikalischen Zustandes

In kondensierten Systemen ist die Ausbeute von Reaktionen, die durch ionisierende Strahlen ausgelöst werden, in charakteristischer Weise vom physikalischen Zustande des bestrahlten Materials abhängig, d. h. die Ausbeuten sind verschieden, je nachdem, ob das Material im amorphen, glasigen oder kristallinen Zustande bestrahlt wird^{35, 36, 37, 38, 39}. Diesem Umstande wird immer noch wenig Aufmerksamkeit geschenkt.

Änderungen in den G-Werten bei verschiedenen Temperaturen während der Bestrahlung weisen darauf hin, daß eine Konkurrenz zwischen zwei oder mehreren Reaktionen mit verschiedener Aktivierungsenergie besteht. So verlaufen z. B. bei tiefen Temperaturen Radikal/Radikal-Reaktionen sehr langsam im Vergleich zur Wasserstoffabspaltung, während sie bei höheren Temperaturen infolge größerer Beweglichkeit bevorzugt sind.

Die Quantenausbeute hat in der Photochemie eine ganz bestimmte theoretische Bedeutung. In der Radiationschemie dagegen gibt es keine einfache oder diskrete Energieabsorption. Die Ausbeuten werden daher im allgemeinen pro 100 eV absorbiert angegeben. Unter dem G-Wert versteht man die pro 100 eV umgewandelten Moleküle.

$$G = \frac{\text{Anzahl geänderte Moleküle}}{100 \text{ eV absorbiert}}$$

³⁰ A. CHAPIRO, *J. Chim. Physics* 52 (1955) 246.

³¹ H. OKAMOTO und A. ISIHARA, *J. Polymer Sci.* 20 (1956) 115.

³² A. J. SNOW und H. C. MOYER, *J. Chem. Physics* 27 (1957) 1222.

³³ R. W. PEARSON, *J. Polymer Sci.* 25 (1957) 189.

³⁴ A. CHARLESBY, *Proc. Roy. Soc. A* 244 (1958) 54.

³⁵ B. G. COLLYNS, I. F. FOWLER und J. WEISS, *Chem. & Ind.* 1957, 74.

³⁶ R. N. BLACK, *Nature* 178 (1956) 305.

³⁷ A. CHARLESBY und W. H. T. DAVISON, *Chem. & Ind.* 1957, 232.

³⁸ M. DOLE, T. F. WILLIAMS und A. J. ARVIA, *Second United Nations Conference of Peaceful Uses of Atomic Energy*, 1958.

³⁹ R. H. LUEBBE jr. und J. E. WILLARD, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 761.

²⁴ A. A. MILLER, *J. Physic. Chem.* 60 (1956) 599.

²⁵ A. CHARLESBY, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 231 (1955) 521.

²⁶ R. E. HONIG und C. W. SHEPPARD, *J. Physic. Chem.* 50 (1946) 119.

²⁷ M. DOLE und C. D. KEELING, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 6082.

²⁸ M. DOLE, C. D. KEELING und D. G. ROSE, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 4304.

²⁹ R. W. PEARSON, *Chem. & Ind.* 1956, 903.

Die Pfpf-Mischpolymerisation

Eine Substanz, die der Additionspolymerisation fähig ist, wird im Kontakt mit den Polymerradikalen zur Polymerisation angeregt. Dabei werden die Monomereinheiten auf das Polymerradikal aufgepfropft. Je nachdem die Pfpfung mittel- oder endständig am Polymeren erfolgt, bilden sich Pfpf- oder Block-Mischpolymere.

Block-Mischpolymer	-AAAA-BBB-AAAAA-BBBBB-
Pfpf-Mischpolymer	-AAAAAAAAA-
	B
	B
	B

Durch die Pfpfreaktion wird unter Umständen die Vernetzung sehr stark gefördert.

Verschiedene charakteristische Methoden wurden für die Radiationschemie ausgearbeitet⁸. In jeder Mischung von zwei oder mehreren Polymeren können durch die Einwirkung der ionisierenden Strahlen Pfpfpolymere entstehen, ihre Ausbeute wird durch die in diesem Falle vorwiegende Homopolymerisation sehr stark herabgesetzt. Ein besseres Resultat wird erreicht, wenn das Polymere mit einem geeigneten Monomeren zusammen bestrahlt wird. Es ist üblich, das Polymere in Form eines Films in das flüssige Monomere einzutauchen und dieses Zweikomponentensystem zu bestrahlen¹⁰. Je nachdem, wie das Monomere verteilt ist, unterscheidet man zwischen Oberflächenpfpfung oder durchgehender Pfpfung. Bei der Oberflächenpfpfung diffundiert während der Bestrahlung Monomeres in den Polymerfilm. Die Ausbeute an Mischpolymerem wird in diesem Falle von der Diffusionsgeschwindigkeit abhängig, während sie bei durchgehender Pfpfung von der Bestrahlungsstärke bestimmt wird. Allerdings wurde auch schon beobachtet, daß die Pfpfung an dickeren Filmen schneller als an dünneren verläuft. Für diesen Widerspruch wurde noch keine Erklärung gefunden^{61, 62}.

Kürzlich wurde über zwei Methoden berichtet, bei denen das Pfpfpolymere nicht direkt während der Bestrahlung gebildet wird. Zunächst können die bei der Bestrahlung in Luft gebildeten Peroxydgruppen zur Synthese des Mischpolymeren benutzt werden. Oxydativ vorbestrahlte Polyäthylenfilme wurden in Vinylmonomeren erwärmt, dabei zersetzten sich die peroxydischen Gruppen, und die Pfpfreaktion erfolgte^{8, 63, 64}.

Bei der anderen Methode⁶⁵ kommen die in den kristallinen Bezirken konservierten, reaktionsfähigsten Radikale zur Anwendung. Die vorbestrahlten Filme werden zur Auslösung der Pfpfreaktion in das Monomere ge-

taucht, worauf die Reaktion bereits bei Zimmertemperatur eintritt.

Die Pfpfsysteme bestehen aus chemisch verschiedenen Komponenten, deshalb spielt die Strahlungsempfindlichkeit dieser Substanzen und die damit verbundenen Schutzeffekte eine wichtige Rolle. Mischpolymerbildung ist vor allem dann vorwiegend, wenn die Strahlenempfindlichkeit des Polymeren größer als die des Monomeren ist. Bezüglich der Radikalbildung muß die Bedingung $G_{\text{Polymer}} > G_{\text{Monomer}}$ erfüllt sein, weil sonst hauptsächlich Homopolymerisation eintritt^{62, 66}.

Die absorbierte Strahlungsenergie kann in kondensierten Systemen durch zwischenmolekulare Transportvorgänge, wie Ladungs- und Anregungsaustausch, von einem Molekül auf das andere übertragen werden^{67, 68, 69}, z. B. schützt Benzol viel empfindlichere Lösungsgenossen vor der Zersetzung durch ionisierende Strahlen, ohne daß es selbst verbraucht wird. Der aromatische Ring vermag wegen seiner Stabilität offenbar nicht nur die direkt absorbierte Strahlungsenergie, sondern auch noch Energie von anderen Substanzen, die sich im gleichen System befinden, aufzunehmen. Dieser Effekt wurde von ALEXANDER und CHARLESBY bei arylsubstituierten Kohlenwasserstoffen⁷⁰ und in Polystyrol^{71, 72} beobachtet. Auch in Pfpfsystemen, vor allem in solchen, bei denen der eine Partner aromatische Struktur hat, werden Schutzeffekte wirksam und können beobachtet werden⁷³.

Ähnliche Schutzwirkungen bestehen in Mischpolymeren. In Styrol-Isobutyl-Mischpolymeren vermag die Styrolkomponente die Isobutyleinheiten vor der degradierenden Wirkung ionisierender Strahlen zu schützen⁷⁴. In der durch Strahlen induzierten Mischpolymerisation kann deshalb während der Reaktion eine Änderung der G-Werte der reagierenden Partner eintreten.

Zweiter Teil

Wie im ersten Teil dargestellt wurde, erfolgt in Polymeren die Vernetzung nicht an zufälligen Stellen, sondern ist an bestimmte Gruppen oder ausgezeichnete Stellen im Molekül gebunden. Entweder sind diese Gruppen von vorneherein im Molekül vorhanden, wie die Vinyl- und Vinylidengruppen und -verzweigungen, oder dann werden sie während der Bestrahlung gebildet, wie es für die *trans*-Vinylgruppen und Polymerradikalpaare angenommen wird.

Andererseits ist bekannt, daß angeregte Carbonylgruppen durch *internal conversion* elektronische Energie in Schwingungsenergie umwandeln können. Die Schwin-

⁶¹ CHEN, MESROBIAN, *J. Polymer Sci.* 23 (1957) 903.

⁶² JEANNE SEBBAN-DANON, *J. Polymer Sci.* 29 (1958) 367.

⁶³ A. CHAPIRO, *J. Polymer Sci.* 29 (1958) 321.

⁶⁴ W. J. BURLANT und D. H. GREEN, *J. Polymer Sci.* 28 (1958) 252.

⁶⁵ D. S. BALLANTINE, A. GLINES und D. J. METZ, *Second United Nations Conference of Peaceful Uses of Atomic Energy*, 1958.

⁶⁶ D. S. BALLANTINE, *Plastics* 35 (1957) 17.

⁶⁷ P. ALEXANDER und D. J. TOMS, *Radiation Res.* 9 (1958) 509.

⁶⁸ R. K. SWANK und W. L. BURK, *Physic Rev.* 91 (1953) 927.

⁶⁹ F. H. KRENZ, *Trans. Faraday Soc.* 51 (1955) 172.

⁷⁰ P. ALEXANDER und A. CHARLESBY, *Nature* 173 (1954) 578.

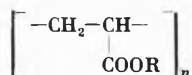
⁷¹ A. CHARLESBY, *Nature* 171 (1953) 167.

⁷² A. CHARLESBY, *J. Polymer Sci.* 11 (1953) 513, 521.

⁷³ G. F. D'ALELIO und R. HÄBERLI, noch nicht publiziert.

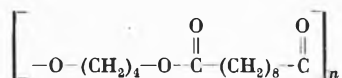
⁷⁴ P. ALEXANDER und A. CHARLESBY, *Proc. Roy Soc. (London)* A 230 (1955) 136.

gungsenergie erscheint in der zur Carbonylgruppe direkt benachbarten Methylengruppe. Polyacrylate mit der



Estergruppe in der Seitenkette gehören zu den vernetzenden Polymeren. Es wird vermutet, daß die Vernetzung an demjenigen C-Atom eintritt, das sich in der Hauptkette in α -Stellung zur Carbonylgruppe befindet; die Energie zur Wasserstoffabspaltung kann durch *internal conversion* an diese Stelle konzentriert werden. Diese Überlegungen können nicht ohne weiteres auf Polymere übertragen werden, die eine Estergruppe direkt in der paraffinischen Hauptkette enthalten, wie dies bei den aliphatischen Polyestern der Fall ist. Vor allem stellte sich hier die Frage, ob ein paraffinischer, dem Polyäthylen ähnlicher Mechanismus die Vernetzung bewirkt oder ob der Vernetzungsmechanismus von der Carbonylgruppe gelenkt wird. CHARLESBYS⁷⁵ Studien über das radiationschemische Verhalten von Polyestern waren in diesem Zusammenhang nicht aufschlußreich, weil fast ausschließlich ungesättigte Typen untersucht wurden.

Die Bestrahlung eines linearen, gesättigten Polyesters (Polytetramethylensebazat, Segmer):



im Hochvakuum zeigte, daß ein solches Material sehr leicht vernetzt wird. Unter dem Einfluß der ionisierenden Strahlen tritt ein rapider Anstieg des Molekulargewichtes ein, und bei der verhältnismäßig niedrigen Dosis von 7 Mrep tritt Unlöslichkeit ein. Die Vernet-

zungsreaktion verläuft ausgesprochen radikalisch. Ungesättigte Gruppen konnten in den bestrahlten Proben nie festgestellt werden. Die Infrarotanalyse zeigt, daß die Vernetzungsreaktion fast ausschließlich am α -C-Atom der Estergruppe erfolgt. Erst in einem viel späteren Stadium werden auch die übrigen Methylengruppen durch die paarige Ausbildung von Polymerradikalen in den Vernetzungsvorgang einbezogen. Die Carbonylgruppe bestimmt daher den Vernetzungsmechanismus auf ihre spezifische Art.

Bei der Bestrahlung des Polyesters an Luft erfolgt Degradation. In einer früheren Stufe des oxydativen Zerfalls werden als Zwischenprodukte, α,β -ungesättigte Diketone gebildet⁷⁶.

Die Pfropf-Mischpolymerisation ist auch bei diesem Polymertyp möglich. Bei durchgehender Pfropfung mit Divinylbenzol (1%) erniedrigte sich die Dosis zur Erreichung der Unlöslichkeit um 80%, demnach liegt das Radikalverhältnis $G_{\text{Polymer}}/G_{\text{Monomer}}$ günstig. Kurz vor Eintritt der Unlöslichkeit zeigt die gelöste Pfropfmischung die charakteristischen Eigenschaften eines Mikrogels⁷⁷. Das Auftreten eines Mikrogels konnte bei Vernetzungsversuchen mit dem reinen Polyester nie beobachtet werden. Das Vorhandensein von gefangenen Radikalen nach der Bestrahlung konnte durch Alterungsversuche nachgewiesen werden.

Die Gesamtreaktion des Polyesters unter dem Einfluß der ionisierenden Strahlen ist, mit Ausnahme des Vernetzungsmechanismus, sehr ähnlich der des Polyäthylens. Die hohe Ausbeute an Vernetzungen ist auf den Einfluß der Estercarbonylgruppe zurückzuführen, welche die aufgenommene Energie auf eine bestimmte Bindung konzentriert.

⁷⁵ A. CHARLESBY, V. WYCHERLY und T. T. GREENWOOD, *Proc. Roy. Soc.* 244 (1958) 54.

⁷⁶ G. F. D'ALELIO und R. HÄBERLI, noch nicht publiziert.

⁷⁷ V. E. SHOSHUA und R. G. BEAMAN, *J. Polymer Sci.* 33 (1958) 101.