

Die durch Bestrahlung an Polymeren erreichbaren Effekte

Von J. SCHENKEL

IN RESCOR – Internationale Forschungs-Gesellschaft Schwerzenbach (Schweiz)

Die Anwendung ionisierender Strahlen auf makromolekulare Stoffe hat sofort nach dem Verfügbarwerden geeigneter Bestrahlungsquellen anfangs der fünfziger Jahre intensiv eingesetzt. Es wurde dabei in den Anfängen, wie auch auf anderen Strahlenanwendungsgebieten, empirisch einfach alles der Strahlung ausgesetzt, in der Hoffnung, interessante Modifikationen der chemischen und physikalischen Eigenschaften zu erhalten. Das Ergebnis dieser abtastenden Arbeiten war relativ bescheiden. Lediglich die Vernetzung von Olefinpolymeren zur Herstellung von Schrumpffilmen fand früh industrielle Verwertung. Die anfänglich hochgeschraubten Erwartungen erfüllten sich nicht und die zweite Hälfte der fünfziger Jahre war durch eine spürbare Ernüchterung und Zurückhaltung gekennzeichnet. Es setzten an vielen Stellen systematische Arbeiten ein, um durch Erarbeitung erweiterter Erkenntnisse der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie die Grundlage für gezielte, praktische Anwendungsmöglichkeiten zu legen. Es wird jedoch noch einige Zeit verstreichen, bis die recht komplizierten Vorgänge, die bei der Energiedeposition ablaufen, vollständig verstanden werden können.

In den letzten Jahren haben sich die ersten Früchte dieser Bemühungen zu zeigen begonnen, und es zeichnen sich Anwendungsrichtungen der technischen Ausnutzung von Strahlung auf den verschiedensten Gebieten ab. Gegenstand dieses Referates ist es in Kürze, die mit Bestrahlung erreichbaren Ergebnisse an Hochpolymeren zu schildern, um einen Eindruck der Möglichkeiten der Bestrahlungstechnik zu vermitteln. Es sind vor allem folgende Effekte, die im Zusammenhang mit Polymeren durch Bestrahlung ausgelöst werden können: 1. die Strahlenvernetzung von Polymeren, 2. der Strahlenabbau

von Polymeren, 3. die strahleninitiierte Pfpfropfung und 4. die strahleninitiierte Polymerisation. Im folgenden sollen die drei erstgenannten Effekte eingehend besprochen werden.

Bei der Einwirkung von ionisierender Strahlung auf Polymere oder ganz allgemein auf organische Substanzen resultieren Ionisation und Anregung einzelner Atome oder Atomgruppen¹. Diese Anregungszustände und ihre Sekundärprodukte lassen sich nun zu Reaktionen an Hochpolymeren heranziehen, in der Hoffnung, technisch

Tabelle 1. Zusammenstellung der vernetzbaren und nicht vernetzbaren Polymeren (γ -Bestrahlung)

Vernetzbar	Nicht vernetzbar
Polyäthylen	Cellulose
Polypropylen	Cellulosederivate
Polystyrol	Polytetrafluoräthylen
Polyacrylate	Polytrifluorchloräthylen
Polyacrylamid	Polyvinylidenchlorid
Polyamide	Polyisobutylen
Polyester	Poly- α -Methylstyrol
Polyvinylalkohol	Polymethylmethacrylat
Polyvinylpyrrolidon	Polymethylacrylamid
Kautschuk	
Polysiloxane	
Polyvinylchlorid	

¹ A. CHAPIRO, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience Publishers, New York 1962.
J.W.T. SPINKS und R.J. WOODS, *An Introduction to Radiation Chemistry*, J. Wiley & Sons, New York 1963.
O.R. BOLT und J.G. CARROLL, *Radiation Effects on Organic Materials*, Academic Press, New York 1963.

interessante Modifikationen zu erreichen, welche sich mittels konventioneller Methoden nicht erzielen lassen.

1. Strahlenvernetzung und Strahlenabbau

Die Haupteffekte, die bei der Bestrahlung von Hochpolymeren auftreten, sind Vernetzung und Kettenspaltung. Beide Prozesse laufen normalerweise gleichzeitig ab, wobei je nach Polymertyp und Bedingungen Vernetzung oder Abbau dominiert. Die aus dem Jahre 1962 stammende Tabelle 1 vermittelt einen Überblick über das Verhalten der verschiedenen Polymertypen unter Bestrahlung.

Diese Zusammenstellung ist recht willkürlich, da sie nicht zeigt, unter welchen spezifischen Bedingungen die Polymere bestrahlt wurden. Einige davon, z. B. Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, lassen sich nur oder fast nur in wässriger Lösung vernetzen. Darauf wird später noch im einzelnen eingegangen werden. Vorerst sollen einige Erscheinungen besprochen werden, die bei festen Polymeren auftreten.

1.1. Bestrahlung von Festsubstanzen

1.1.1. Vernetzbare Polymere

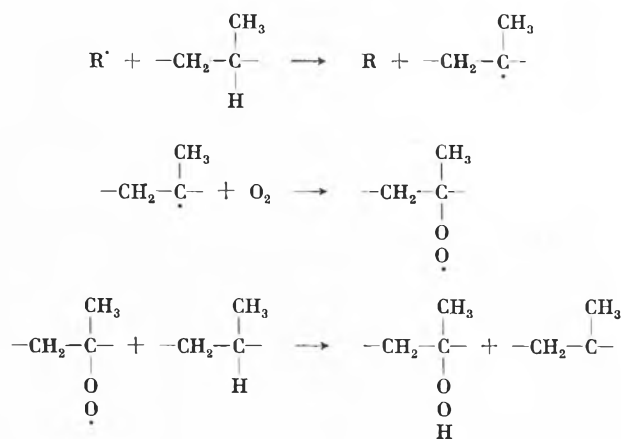
Die Kettenmoleküle der in der Tabelle 1 als vernetzbar aufgeführten Polymeren enthalten mehr oder weniger lange aliphatische Kettensegmente. Eine Ausnahme bilden die Siloxane, in denen aliphatische Gruppierungen als Seitenketten entlang der Si-O-Gerüste gebunden sind. Aliphatische Ketten scheinen für die Anregung durch Strahlung und die sekundäre Radikalbildung besonders sensitiv zu sein. Es wird heute allgemein angenommen, daß die Vernetzungsreaktion durch eine Rekombination von Radikalen zustande kommt und zu direkten Verknüpfungen zwischen Kohlenstoffatomen zweier Ketten führt¹. Wird die Dosis wesentlich über die angegebene gesteigert, dann tritt auch bei diesen Polymeren Abbau ein.

Bemerkenswert ist die Abhängigkeit der Vernetzung von der Strahlendosis. So benötigt Polyäthylen etwa 15 Mrad, Polypropylen etwa 30 Mrad und Terylen mehr als 100 Mrad, wenn Gammastrahlung für die Vernetzung verwendet wird. Trotz der notwendigen hohen Dosen sind diese Polymere gegen Abbau recht beständig.

Die Konfiguration des Polymeren ist für die Vernetzungsfähigkeit von ausschlaggebender Bedeutung. Interessant ist die Tatsache, daß Polyalkylene mit zwei Seitengruppen im Grundmolekül nicht vernetzt werden können. Die Seitengruppen scheinen durch sterische Hinderung einer genügend starken Annäherung der aktivierten bzw. radikalisierten Ketten entgegenzuwirken. SHULTZ² hat gefunden, daß Acrylate mit mehr als einem C-Atom in der Seitenkette eine erhöhte Vernetzungstendenz aufweisen. Die Tendenz wird um so aus-

geprägter, je länger die Seitenketten sind. Derivate mit vier C-Atomen lassen sich leicht vernetzen. In diesem Fall übernimmt die aliphatische Seitenkette die Vernetzungsfunktion.

Für die ablaufenden Reaktionen ist es in vielen Fällen entscheidend, ob die Bestrahlung in Luft oder im Vakuum durchgeführt wird. Polyäthylenoxyd, Nylon und andere Polymere vernetzen nicht oder nur schlecht, wenn sie in Anwesenheit von Luft oder Sauerstoff bestrahlt werden. In Gegenwart von Sauerstoff dominiert hier der oxydative Abbau, der zu einer Verkürzung der Polymerketten führt. Gleichzeitig entstehen Carbonyl-, Carboxyl- und Peroxydgruppen, die sich mit Infrarotspektroskopie nachweisen lassen. Polypropylen reagiert besonders empfindlich auf Sauerstoff. Schon bei kleinen Bestrahlungsdosen tritt deutliche Oxydation auf. Das Molekül peroxydiert sehr leicht, wobei nicht nur Peroxyd-radikale, sondern durch Wasserstoffübertragung auch Hydroperoxyde auftreten, wie dies in folgendem Formelschema gezeigt ist.



Um die für die vernetzende Rekombination nötige Dichte an aktiven Stellen zu erreichen und um den Sauerstoffeffekt auszuschließen, der vor allem bei der oft stundenlangen Bestrahlung von Polyäthylen oder Polypropylen mit Gammastrahlung eine bedeutende Rolle spielt, wird die vernetzende Bestrahlung von Polymeren vorzugsweise mit Elektronen-Akzeleratoren von hoher Intensität durchgeführt. Hier benötigt man zum Aufbringen der vernetzenden Dosen nurmehr Sekunden, und dem Sauerstoff ist es praktisch unmöglich, in den Ablauf der Reaktionen maßgeblich einzugreifen. Gleichzeitig kann die zur Vernetzung notwendige Strahlendosis wesentlich gesenkt werden.

Damit sind die Grundlagen für technische Verfahren gegeben. So erfreut sich Polyäthylen bereits eines beträchtlichen Einsatzes als strahlenvernetzte Isolation von Drähten. Durch die Vernetzung wird die Wärmebeständigkeit und der Durchschlagwiderstand wesentlich erhöht. Abb. 1 demonstriert die günstige Wirkung

² A.R. SHULTZ, P.I. ROTH und J.M. BERGE, *J. Polymer Sci. 1 A* (1963) 1651-69.

der Strahlenvernetzung auf die Wärmebeständigkeit von Polyäthylenflaschen. Während unvernetzte Polyäthylenflaschen bei Kochtemperaturen nicht formbeständig sind, weisen strahlenvernetzte Flaschen eine gute Formfestigkeit auf.

Eine andere interessante Eigenschaft des bestrahlten Polyäthylens ist der sogenannte «memory effect». Wenn Folien oder Schläuche aus Polyäthylen durch Bestrahlung vernetzt und anschließend wärmeverstreckt werden, behalten sie die verstreckte Form nach dem Abkühlen bei. Beim Wiedererhitzen ziehen sie sich auf ihre ursprüngliche Form oder Größe zusammen. W. R. GRACE³ offeriert seit längerer Zeit derartig strahlenvernetzte Folien, die in der Verpackungsindustrie unter dem Handelsnamen «Cryovac L», vielseitige Verwendung finden.

Als weiteres Beispiel einer Strahlenvernetzung ist die Bestrahlung von Latexemulsionen⁴ zu nennen.

1.12. Abbauende Polymere

Die in Tabelle 1 als nicht vernetzend aufgeführten Polymeren bauen unter allen bekannten Bestrahlungsbedingungen ab, d. h. im Vakuum, an der Luft oder in Lösung. Es resultieren Produkte von niedrigeren Molekulargewichten. Der eigentliche Abbau geht auf Disproportionierungsreaktionen zurück, wie an Polyisobutylen beobachtet wurde¹. Das folgende Reaktionsschema zeigt den hierfür angenommenen Mechanismus.

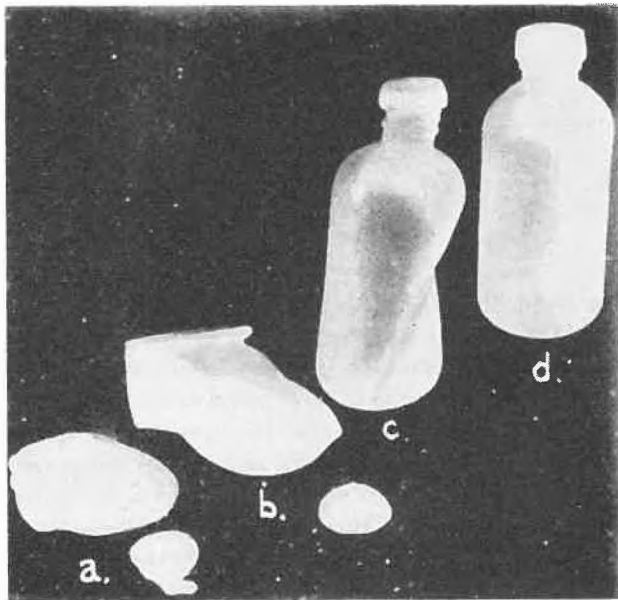
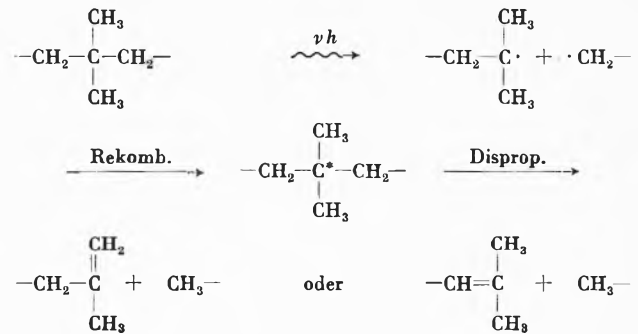


Abb. 1. Demonstration des Effektes verschieden starker Strahlenvernetzung auf die Wärmebeständigkeit von Polyäthylenartikeln¹

³ W. C. RAINER, E. M. REDDING, J. J. HITOV, A. W. SLOAN und W. D. STEWART, U.S. Pat. 2877500, W. R. Grace & Co.

⁴ P. LÉVÊQUE, Utilisation des radiations: Chimie sous rayonnement, élimination de la charge statique, *Europäisches Atomforum (FORATOM)* und *Schweizerische Vereinigung für Atomenergie*, Industrielle Anwendung von Radioisotopen, Internationale Studientagung, Zürich, 19. und 20. September 1963.



Es wird angenommen, daß sich durch Kettenspaltung zwei Radikale bilden, die in einem Franck-Rabinowitch-Käfig eingeschlossen sind und mit der Zeit rekombinieren. Die dabei frei werdende Energie führt zu einer Disproportionierung.

Durch die Ablösung eines Protons an der Methylgruppe des Polyisobutylen kann nach MILLER⁵ ebenfalls eine Kettenspaltung ausgelöst werden, wobei ein Kettenglied das freie Radikal weiter trägt. Für jedes einzelne Polymere sind spezielle Abbaumechanismen vorgeschlagen worden. Viele davon sind spekulativer Natur, d. h. in den wenigsten Fällen ist es gelungen, den tatsächlichen Mechanismus abzuklären. Vermutlich sind jeweils mehrere Mechanismen mitbeteiligt, die für den Abbau des bestrahlten Polymeren verantwortlich sind.

Ein anderes Beispiel für Polymere, die bei der Bestrahlung abbauen, ist Cellulose, sowie deren Derivate⁶. Diese Produkte sollen kurz besprochen werden, da sie wirtschaftlich von Bedeutung sind. Tabelle 2 zeigt den Abbau von Cellulose in Abhängigkeit von der Dosis.

Tabelle 2. Die Abhängigkeit des Strahlenabbaus von Cellulose von der Strahlendosis⁶

Dosis Mrad	Atmosphäre	Polymerisationsgrad	Reißfestigkeit lb/mg
0	—	4400	7,61
0,1	O ₂	3100	7,78
	N ₂	3100	7,80
1,0	O ₂	800	7,12
	N ₂	880	7,11
5,0	O ₂	290	5,86
	N ₂	320	5,79
10,0	O ₂	180	4,31
	N ₂	210	4,81
15,0	O ₂	72	—
	N ₂	79	—

Der Polymerisationsgrad geht stark zurück. Hingegen fällt die Festigkeit erst bei höheren Dosen wesentlich

⁵ A. A. MILLER, E. J. LAWTON und J. S. BALWIT, *J. Polymer Sci.* 14 (1954) 503.

⁶ F. A. BLOUIN und J. C. ARTHUR jr., *Textile Res. J.* 28 (1958) 198–204.

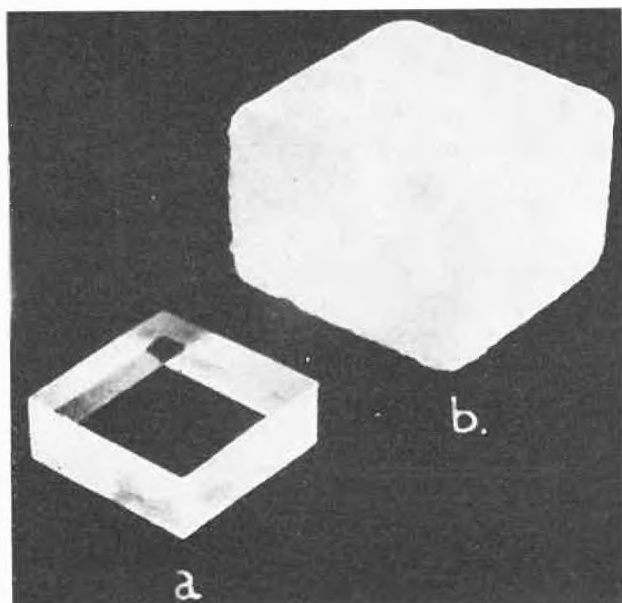


Abb. 2. Verschäumen von bestrahltem Polymethylmethacrylat (a) durch Erhitzen (b)¹

ab. Folgt aber der Bestrahlung eine Alkalibehandlung, wie sie zum Beispiel bei der Mercerisierung geübt wird, so geht auch die Reißfestigkeit bei nur geringem Rückgang des Polymerisationsgrades zurück. Diese Reduktion des Polymerisationsgrades und der Reißfestigkeit lassen vermuten, daß bei der Bestrahlung zu einem Teil alkalilabile Gruppierungen gebildet werden, die zu weiteren Kettenbrüchen führen. Es besteht hier eine gewisse Analogie zum Verhalten oxydativ geschädigter Cellulosen.

Es sei erwähnt, daß die Zellglas- und Zellwollindustrie Interesse am Strahlenabbau von Zellstoffen hat, um gegebenenfalls die Alkalireife zu ersetzen.

Methylcellulose zeigt nach der Bestrahlung mit Gamma ebenfalls ein stark reduziertes Molekulargewicht⁷. Dagegen gelang es, Methylcellulose mit Hilfe eines Akzelerators zu vernetzen^{8, 9}. Diese Beobachtung soll später im Zusammenhang mit Vernetzungen in Lösung näher diskutiert werden. Das Beispiel Methylcellulose zeigt somit, daß unter geeigneten Dosisratebedingungen Polymere vernetzt werden können, die bislang als nicht vernetzbar galten.

1.13. Allgemeine Bemerkungen

Gasförmige Spaltprodukte. Als Folge der Bestrahlung treten in den meisten Polymeren gasförmige Abbauprodukte auf, zur Hauptsache Wasserstoff. Das Gas tritt in vielen Fällen nicht aus, sondern wird in den Polymeren gespeichert, wie z. B. bei Polyäthylen¹⁰. Polyacrylate

und -methacrylate zeigen ein ähnliches Verhalten. Abb. 2 zeigt ein Beispiel von bestrahltem Polymethylmethacrylat.

Beim Erwärmen in die Nähe des Erweichungspunktes wird das eingeschlossene Gas freigesetzt und verursacht Schäumen. Auf diese Weise lassen sich ohne Zusätze Schaumstoffe auf Acrylbasis herstellen. Beim befreiten Gas handelt es sich hier um Wasserstoff und Kohlendioxyd. Letzteres wird durch den Abbau von Carboxylgruppen gebildet.

Bei der Bestrahlung von Polyvinylchlorid wird Salzsäure abgespalten. Es bilden sich Doppelbindungen¹¹, und von etwa 0,2 Mrad an färbt sich das Polymere braun. Diese Braunfärbung wird in der Praxis zur Dosisbestimmung verwendet.

Einfluß von Aromaten. Der Einbau von Benzolringen in die Polymerketten bringt allgemein eine Verbesserung der Strahlenstabilität mit sich, wie aus Tabelle 3 hervorgeht.

Tabelle 3. Die Strahlenresistenz von Polymeren

Polymeres	Dosis, rad	Beobachteter Effekt
Gefüllte Furan- und Phenolharze	$6,5 \times 10^9$	Schwache Verfärbung
Polystyrol	$6,5 \times 10^9$	Schwache Verfärbung
Modifiziertes Polystyrol	$6,5 \times 10^9$	Leichter Abfall der Schlagfestigkeit und Dehnung
Anilinoplaste, Polyvinylcarbazole	$6,5 \times 10^9$	Schwacher Abfall der mechanischen Festigkeit
Polyäthylen, Nylon	$6,5 \times 10^9$	Zunahme der Reißfestigkeit; Abnahme der Schlagfestigkeit
Gefüllte Polyesterharze	$6,5 \times 10^9$	Abnahme der Reiß- und Schlagfestigkeit um etwa 50 %
Polyester	$3,3 \times 10^9$	Starker Abfall der Reiß- und Schlagfestigkeit
Phenolharz mit Cellulosefüller	$2,0 \times 10^9$	Starker Abfall der Reiß- und Schlagfestigkeit; Versprödung
Aminoplaste	$1,3 \times 10^9$	Abfall der Reiß- und Schlagfestigkeit um etwa 50 %
Ungefüllte Phenolharze	$6,5 \times 10^8$	Abfall der Reiß- und Schlagfestigkeit um etwa 50 %
Polyvinylchlorid	$3,3 \times 10^8$	Erweichung; Schwärzung; Abspaltung von HCl; starker Rückgang der mechanischen Festigkeit
Polyvinylchloridacetat	$3,3 \times 10^8$	Erweichung; Schwärzung; Abspaltung von HCl; starker Rückgang der mechanischen Festigkeit
Casein, Polymethylmethacrylat, Teflon Cellulosederivate	$6,5 \times 10^7$	Abnahme der Reiß- und Schlagfestigkeit um etwa 50 %

Der Benzolring hat die günstige Wirkung, die eingestrahelte Energie aufzunehmen und zu verteilen oder in Wärme umzuwandeln, ohne daß dabei das Makromolekül geschädigt wird. Polystyrol und Polyester auf Terephthalsäurebasis sind deshalb außerordentlich strahlenbeständig.

Radikale. Bei der Bestrahlung von Polymeren lassen sich freie Radikale nachweisen. Dies äußert sich in einem Elektronspinresonanz-Signal, welches die Gegenwart von

⁷ F.A. BLOUIN, V.J. OTT, T. MARES und J.C. ARTHUR jr., *Textile Res. J.* 34 (1964) 153-8.

⁸ A.A. MILLER, U.S. Pat. 2895891 (1959), General Electric Co.

⁹ F.C. LEAVITT, *J. Polymer Sci.* 51 (1961) 349-57.

¹⁰ G.K. VASILEV et al., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 152 (1963) 356.

¹¹ S. OHNISHI, S. SUGIMOTO und I. NITTA, *J. Polymer Sci.* 1 A (1963) 605-23, 625.

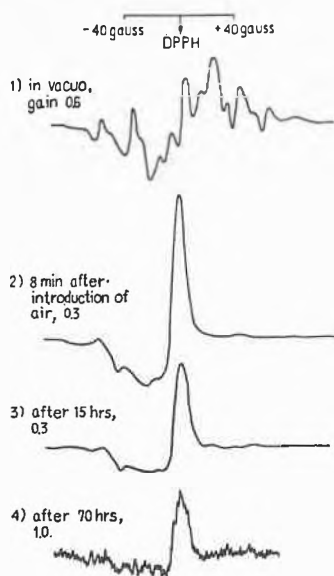
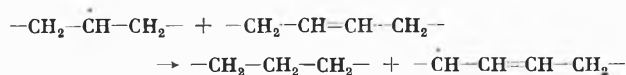


Abb. 3. Die Änderung des ESR-Signals von im Vakuum bestrahltem Polypropylen bei Zutritt von Luft¹¹

unpaaren Elektronen anzeigt. In fast allen Fällen ist das Signal bei Bestrahlung im Vakuum von demjenigen bei Bestrahlung in Luft verschieden. Abb. 3 zeigt die entsprechenden Signale von Polypropylen.

Im Vakuum zeigt Polypropylen ein symmetrisches Signal. Bei Zutritt von Luftsauerstoff wandelt sich dieses in ein asymmetrisches Signal um. Der erste Signaltyp wird als ein Kohlenstoffradikal, der zweite als ein Peroxyradikal gedeutet. Die gebildeten Radikale, die einen gewissen Endzustand markieren, können unter geeigneten Bedingungen, z. B. in Kristalliten, lange haltbar sein.

Die Radikale sind auch zur Wanderung befähigt. So hat ORMEROD¹² die Wanderung von freien Alkyldradikalen beobachtet. Dabei wandert das freie Radikal in die Nähe einer Doppelbindung und wird durch diese stabilisiert. Dieser Vorgang wird als Radikalmigration bezeichnet.



Radikale wandern nicht nur intramolekular, sondern können auch auf andere Kettenmoleküle übertragen werden¹³, wie dies in obiger Formel dargestellt ist.

Derartige Übertragungsreaktionen gehen nicht nur die Radikale ein. Auch die primären Anregungszustände unterliegen Verlagerungsvorgängen. KATSUURA und INOKUTI¹⁴ haben die Bedingungen für die Wanderung von Anregungszuständen untersucht. Störungen in einem Molekül, wie z. B. das Vorhandensein von Fremdatomen oder besonderen Atomgruppierungen in der

Kette, können zur Unterbrechung der Wanderung der Anregung und deren Lokalisation auf einer Atomgruppe führen. Dadurch sammelt sich dort viel Energie, die zu chemischen Umwandlungen Anlaß geben kann. Die Autoren erklären so das bevorzugte Aufbrechen einer Polyvinylalkoholkette an der 1,2-Glykolbindung. Die Glykolmolekülanordnung ist im Polyvinylalkohol immer in geringer Anzahl vorhanden und stellt für die Energieübertragung eine Störstelle im Molekül dar.

Temperatureffekt. Über den Temperatureffekt während der Bestrahlung ist heute noch wenig bekannt. Bei der Bestrahlung von Polyäthylen wurde festgestellt¹⁵, daß die Endprodukte verschiedene physikalische Eigenschaften zeigen, je nach den gewählten Bestrahlungstemperaturen. Bei der Akzeleratorbestrahlung bei Raumtemperatur werden die Kristallite nicht zerstört, und es tritt Vernetzung in den amorphen, wie auch in den kristallinen Bereichen auf. Der Elastizitätsmodul ist dreimal höher als beim unbestrahlten Material. Bei der Bestrahlung bei hoher Temperatur im Reaktor dagegen schmelzen die Kristallite, und es tritt Vernetzung im völlig amorphen Zustand ein. Das Material kristallisiert nach dem Abkühlen nicht mehr. Der Modul ist etwas kleiner als beim Ausgangsmaterial.

Zusätze. Wie bereits erwähnt wurde, erfordern die Bestrahlungen mit Gamma zur Erzielung von Vernetzungseffekten sehr lange Bestrahlungszeiten. Dies führte zu einer Bevorzugung von Strahlenquellen hoher Dosisleistung. Es sind jedoch neuerdings Bestrebungen im Gange, die notwendigen Dosen und damit die Bestrahlungszeiten mit Gamma drastisch zu reduzieren. Dies kann durch Zusatz von polyfunktionellen Vernetzern erreicht werden.

So konnten mit einem Zusatz von 5% m-Phenylendimaleimid natürliche und synthetische Kautschuke, Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid, Polyäthylen und andere Polymere mit einer 10- bis 20fach kleineren Dosis an Gammastrahlung auf den gleichen Vernetzungsgrad gebracht werden wie ohne Zusatz¹⁶. Polyvinylacetat vernetzt sogar mit 1/50 der ohne Zusatz notwendigen Dosis. Bei einer Dosisrate von 1 Mrad/min und einem Zusatz von 5% Sensibilisator tritt die Vernetzung schon nach 0,5 Mrad ein. Das Schema auf nächster Seite oben illustriert den Ablauf dieser Reaktion.

Polyisopren und Polybutadien vernetzen mit dem nur eine einzige Doppelbindung tragenden N-Phenylmaleimid noch besser. Polyisobutylen und Polydimethylsiloxan dagegen lassen sich auf diese Art nicht vernetzen. PINNER¹⁷ vernetzte Celluloseacetat, welches sonst zu den abbauenden Polymeren gerechnet wird, schon mit kleinen Strahlendosen bei Zugabe von Triallylcitrat.

¹⁵ G. TODD und G.A. WILD, *Nature* 199 (1963) 172.

¹⁶ S.M. MILLER, M.W. SPINDLER und R.L. VALE, *J. Polymer Sci. 1 A* (1963) 2537-49.

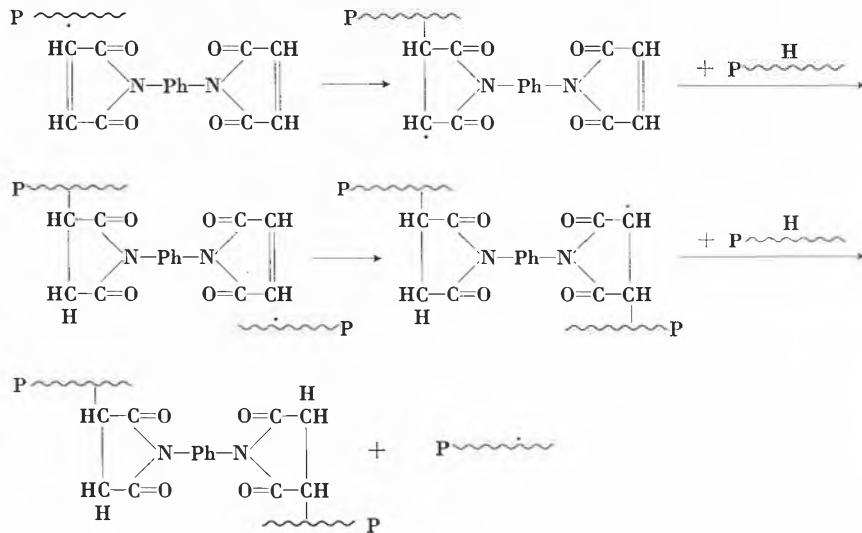
S.M. MILLER, R. ROBERTS und R.L. VALE, *J. Polymer Sci.* 58 (1962) 737-54.

¹⁷ S.H. PINNER, T.T. GREENWOOD und D.G. LLOYD, *Nature* 184 (1959) 1303.

¹² M.G. ORMEROD, *Polymer* 4 (1963) 451-7.

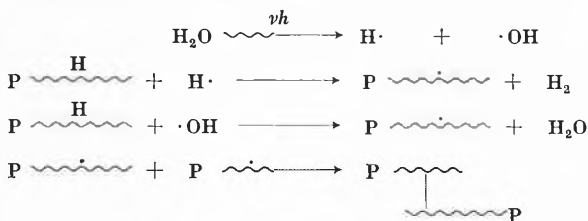
¹³ M.G. ORMEROD und P. ALEXANDER, *Nature* 193 (1962) 290.

¹⁴ K. KATSUURA und M. INOKUTI, *J. Physic. Soc. Japan* 18 (1963) 1486.



1.2. Bestrahlung von Polymerlösungen

Bei der Bestrahlung von Polymeren in Lösung können die Reaktionsabläufe wesentlich anders sein, da hier der Einfluß des Lösungsmittels dazukommt. In der Strahlenchemie gibt es praktisch keine inerten Lösungsmittel¹⁸, wie man es von der klassischen Chemie her gewöhnt ist. Alle Lösungsmittel erleiden bei der Bestrahlung Anregungen, d.h. sie durchlaufen Umwandlungsstufen, die z.B. für Wasser äußerst kompliziert sind¹⁹. Die Zwischenprodukte können leicht mit dem gelösten Polymeren in Interaktion treten. Im folgenden Formelschema sind die Interaktionen aufgezeigt, die zwischen aktiven Spezies des Wassers und des Polymeren bei Bestrahlung wässriger Polymerlösungen auftreten können. SAKURADA²⁰ nimmt hier entsprechend einen direkten und indirekten Effekt an. Die Effekte können einander auch entgegenarbeiten.



Wie wichtig der Einfluß der Lösungsmittel und deren Natur ist, zeigt folgendes Beispiel:

So fanden SAKURADA²¹ und HENGLEIN²², daß die Bestrahlung von Polyvinylacetat, in Methanol bzw. Ben-

zol gelöst, zur Vernetzung, die Bestrahlung in Chloroform, Äthylacetat und Essigsäure jedoch zum Abbau führt.

Um die Verschiedenheit der Verhältnisse bei der Festkörperbestrahlung und der Bestrahlung in Lösung aufzuzeigen, soll kurz das Beispiel des Polyvinylalkohols diskutiert werden.

Polyvinylalkohol läßt sich im trockenen Zustand nur sehr schwer, d.h. nur bei sehr hohen Dosen, vernetzen. Damit eine Vernetzung eintreten kann, ist ein Abbau und damit eine starke Reduktion des Polymerisationsgrades notwendig. Bei einem gewissen Abbaugrad setzt sprunghaft Vernetzung ein, wie aus Abb. 4 hervorgeht.

Es wird angenommen, daß der Abbau die Beweglichkeit der Moleküle genügend erhöht hat, um die für die Rekombination nötigen Kollisionen aktivierter bzw. radikaliserter Stellen in den Molekülen zu ermöglichen.

In wässriger Lösung dagegen läßt sich Polyvinylalkohol schon mit kleinen Dosen vernetzen. Gegenüber dem festen Zustand ist die freie Beweglichkeit außerordentlich erhöht. Zusätze zu Polyvinylalkohollösungen, wie z.B. von Dimethylsulfoxyd²³, Methanol usw. führen bei Zugaben im Promillebereich zu einer Verzöge-

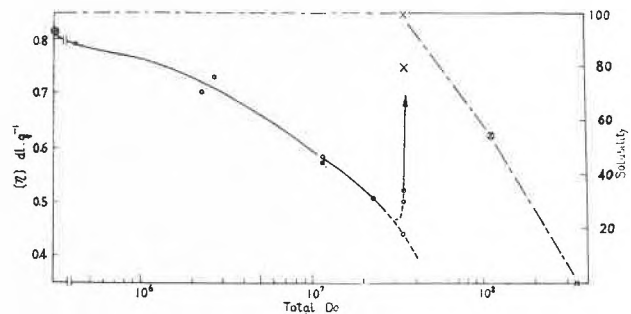


Abb. 4. Die Strahlenvernetzung von Polyvinylalkohol bei höheren Dosen. (M. MATSUMOTO und A. DANNO, *Large Rad. Sources Ind.* 1 [1960] 333)

¹⁸ J.C. BURR, *Atomics International, A Division of North American Aviation Inc.: NAA-SR-6669*, U.S. Atomic Energy Commission Contract AT-(11-1)-GEN-8 (1962).

¹⁹ A.O. ALLEN, *The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions*, Van Nostrand, Princeton 1961.

²⁰ I. SAKURADA und I. IKADA, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* 42 (1964) 22.

²¹ I. SAKURADA und Y. IKADA, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* 40 (1962) 1.

²² A. HENGLEIN, *J. Physic. Chem.* 63 (1959) 1852.

²³ I. SAKURADA und I. IKADA, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* 41 (1963) 123.

rung der Gelierung. Bei Zugaben im Prozentbereich wird die Gelierung vollständig unterbunden. Es tritt dann eine dosisabhängige Reduktion des Polymerisationsgrades in den Vordergrund.

Die Konzentration des Polymeren spielt bei Vernetzungen in Lösung ebenfalls eine wichtige Rolle. DIEU²⁴ beobachtete eine untere Grenzkonzentration, die vom Molekulargewicht abhängig ist. Er gibt folgende Daten für Polyvinylalkohol:

Molekulargewicht	Untere Grenzkonzentration für Gelbildung
9 000	0,48 %
79 000	0,28 %

Unterhalb dieser Konzentrationen tritt keine Gelbildung auf, d. h. die intermolekulare Vernetzung der Polyvinylalkoholmoleküle ist nicht mehr möglich. Es ist nachgewiesen worden²⁰, daß dann intramolekulare Vernetzung auftreten kann. Die Lösungen werden trübe²⁵. Mit zunehmender Konzentration steigt die zur Gelierung notwendige Dosis an²³. Lösungen von mehr als 20 Gewichtsprozent Polyvinylalkohol lassen sich mit Gammastrahlung nicht mehr vernetzen. Dies kann einmal mit einer verringerten Beweglichkeit der Moleküle im System erklärt werden. Zum anderen dürfte auch eine geringere Zahl aktiver Stellen pro Makromolekül mit im Spiel sein.

In Anwesenheit von Sauerstoff oder Luft können Polyvinylalkohollösungen mit Gammastrahlung nicht mehr vernetzt werden²³. Der Sauerstoff greift direkt in das Geschehen ein und verhindert die Bildung von vernetzungsfähigen Stellen.

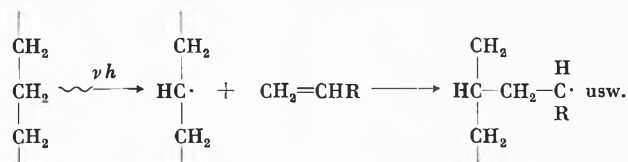
Auch die Strahlungsintensität kann einen enormen Einfluß auf die ablaufenden Reaktionen ausüben. Dies sei am Beispiel der Methylcellulose illustriert. BLOUIN⁷ bestrahlte wässrige Lösungen von Methylcellulose mit γ -Strahlung und fand, daß, unabhängig von der Konzentration der Lösungen, bei Dosen von etwa 1 Mrad, ein starker Abbau eintrat. Bei höheren Dosen ließen sich Carbonyl- und Carboxylgruppen nachweisen. Der Abbau erfolgte unabhängig vom Sauerstoffgehalt der Umgebung. Andere wasserlösliche Cellulosederivate zeigten ein ähnliches Bild. Dagegen fanden MILLER⁸ und unabhängig davon LEAVITT⁹, daß sich Methylcellulose und andere Cellulosederivate unter gewissen Bedingungen bei der Bestrahlung mit hoher Elektronendichte vernetzen ließen. Der Intensität der Strahlung kommt also eine große Bedeutung zu. Es ist wahrscheinlich, daß beim spontanen Aufbringen von viel Energie ein ganz anderes Spezienspektrum für den Ablauf der Reaktionen verantwortlich ist. Nach Ansicht einiger Autoren^{26, 27, 28}, ist

es nicht ausgeschlossen, daß selbst Anregungszustände für die Auslösung der diskutierten Reaktionen verantwortlich gemacht werden können.

2. Strahlenpfpfung

Unter Pfpfung versteht man die Polymerisation eines Monomeren an ein vorliegendes Makromolekül derart, daß neue, andersgeartete, längere Seitenketten in dieses eingeführt werden. Neben den bekannten konventionellen Methoden wurde mit der Strahleninitiierung eine zusätzliche potentielle Möglichkeit für die Herstellung von neuartigen Kopolymeren mit interessanten Eigenschaften geschaffen.

Vorerst sollen jedoch einige Gedanken über die Vorgänge bei der strahleninduzierten Pfpfung geäußert werden. Entscheidend für ein erfolgreiches und technisch interessantes Pfpfverfahren ist nicht so sehr die Tatsache, daß gepfpft werden kann, sondern daß es die Lenkung der Pfpfung in eine gewünschte Richtung erlaubt. Dazu ist die Kenntnis der ablaufenden Vorgänge eine Voraussetzung. Die strahleninitiierte Pfpfung wird durch Anregungszustände bzw. deren Sekundärprodukte, Radikale oder Ionen, eingeleitet. Auch hier ist der wirkliche Ablauf noch nicht völlig geklärt. Im Falle der Wirksamkeit eines radikalischen Mechanismus resultiert der Pfpfvorgang in der Anfügung von Monomermolekülen an die Radikalstelle in einer Kettenreaktion.



Es hat sich gezeigt, daß in vielen Pfpfssystemen die Anwesenheit von Wasser eine Notwendigkeit ist. Bei der Pfpfung hydrophober Monomeren auf hydrophile Substrate, wie z. B. Cellulose, ist Wasser als Diffusionshilfsmittel notwendig. Es ist jedoch nicht erwiesen, ob hier oder in anderen Fällen den Strahlungsprodukten des Wassers nicht auch eine mechanistische Rolle zufällt.

Für die Gleichmäßigkeit der Pfpfung hat sich die Verwendung der Monomeren in Gasphase sehr nützlich erwiesen, wie aus Arbeiten von ARMSTRONG²⁹ bei der Strahlenpfpfung von Vinylverbindungen auf Faserstoffe hervorgeht.

Für die strahlungsinduzierte Pfpfung liegen zurzeit zwei Methoden vor: a) Vorbestrahlung des polymeren Substrates und b) gleichzeitige Bestrahlung von Monomeren und Polymerem.

²⁴ H.A. DIEU und V. DESREUX, *Large Radiation Sources in Industry*, Vol. 1, International Atomic Energy Agency, Wien 1960, S. 343.

²⁵ I. SAKURADA und I. IKADA, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* 42 (1964) 32.

²⁶ L.M. DORFMAN, *J. Polymer Sci. I A* (1963) 2741.

²⁷ M. BURTON, *Disc. Faraday Soc.* 1963, Nr. 36, 7-18.

²⁸ F. WILLIAMS, *Quarterly Reviews* (London) 17 (1963) 101.

²⁹ A.A. ARMSTRONG jr. et al., *Modification of Textile Fiber Properties by Radiation-Induced Graft Polymerization*, Raleigh, Dept. of Textile Chemistry, North Carolina State of the University of North Carolina, October 31, 1963, *Contract AT-(40-1)-2477, Final Report* 1 November 1958-31 October 1963, *Rep. NCSC-2477-11, Category UC-23*.

Bei der *Vorbestrahlungsmethode* wird das Polymere an der Luft oder im Vakuum vorbestrahlt. Dabei werden auf dem Makromolekül die zur Pfropfung notwendigen aktiven Stellen erzeugt, die Ionen, Radikale oder Anregungszustände sein können. Bei Zutritt von Luftsauerstoff neigen die Radikale in den zugänglichen Bereichen des Substrates zur Bildung von Peroxyden. Da Peroxyde sowie Radikale in den unzugänglichen Bereichen bei Raumtemperatur langlebig sind, kann die Pfropfung nach Zugabe von Monomerem durch Temperaturerhöhung in Gang gebracht werden. Untersuchungen an Cellulose als Substrat und Styrol als Monomerem zeigen^{30,31}, daß unter günstigen Bedingungen größere Mengen an Styrol aufgepfropft werden können. Interessanterweise sind die so entstandenen Polystyrol-Seitenketten sehr lang. Messungen nach der Hydrolyse der Cellulose ergaben ein Molekulargewicht von $1,98 \times 10^6$. Dagegen wurde festgestellt, daß im Mittel nur jedes vierte Cellulosemolekül eine aufgepfropfte Polystyrolkette trägt. Dies erklärt, weshalb das Pfropfpolymer keine eigentlich neuartigen, zwischen den beiden Komponenten liegenden Eigenschaften zeigt.

Bei der *gleichzeitigen Bestrahlung* wird das Polymere zusammen mit dem zu pfropfenden Monomeren der Strahlung ausgesetzt. Diese Methode besitzt den Nachteil, daß auch Monomermoleküle gleichzeitig angeregt werden. Dies führt zur Bildung beträchtlicher Mengen an Homopolymerem. Es ist außerordentlich schwierig, das Homopolymere vom eigentlichen Pfropfpolymerem zu trennen. HUANG³² stellte Untersuchungen über die gleichzeitige Bestrahlung des Systems Cellulose/Styrol an. Styrol ließ sich nicht an trockene Cellulose anpfropfen, wohl aber, nachdem die Cellulose mit Styrol inkludiert worden war. Die Polystyrol-Seitenketten zeigten auch hier ein hohes Molekulargewicht von $4-6 \times 10^6$.

Es konnte bisher nicht festgestellt werden^{33,34}, an welcher Stelle des Glucosegrundmoleküls die Pfropfstelle gebildet wurde.

Über den Einfluß der Strahlungsintensität liegen vergleichende Studien von SAUNDERS und SOVISH³⁵ an Cellulose vor. Eine Gammaquelle mit 0,2 Mrad/Std. wurde mit einem 2-MeV-van-de-Graaff-Akzelerator verglichen, der bis zu 100 Mrad/Std. lieferte. Die Celluloseproben wurden im Monomeren, in diesem Fall einer 7prozentigen Acrylnitrillösung, bestrahlt. Bei hoher Dosisrate war die Pfropfausbeute wesentlich geringer, ebenso das Molekulargewicht der Pfropfketten. Das Molekulargewicht betrug bei 0,2 Mrad/Std. 150000 und fiel bei 10 Mrad/Std. auf 25000 ab. Es dürften demnach bei der

höheren Dosisrate viel mehr und kürzere Pfropfstellen auf der Cellulose entstanden sein. Diese Feststellung steht in Übereinstimmung mit Resultaten von DAINTON³⁶ über die Strahlenpolymerisation von Acrylnitril. Es wurde dort ebenfalls eine Abnahme der Kettenlänge mit wachsender Intensität beobachtet. Dies steht in Analogie zum Effekt der Erhöhung der Initiatorkonzentration in der konventionellen Polymerisationsanregung.

Als ein Spezialfall einer Pfropfung kann das Verhalten von im Vakuum bestrahltem Siliconöl betrachtet werden, welches von CHARLESBY und MORRIS beobachtet wurde³⁷. Es werden stabile freie Radikale von einiger Lebensdauer in Siliconöl erzeugt. Wenn dieses Öl auf andere Polymere aufgebracht wird, kann Pfropfung beobachtet werden. Wird das bestrahlte Öl hingegen der Luft ausgesetzt, so bilden sich durch Anlagerung von Sauerstoff Peroxydgruppen. Beachtung verdient auch ein Diskussionsbeitrag von SCHNEIDER³⁸, der ein ähnliches Verhalten von bestrahlten Polyvinylacetatemulsionen und deren Pfropfung auf andere Polymere beschreibt.

Als Beispiele von neuartigen Effekten, die an Pfropfpolymeren beobachtet wurden, seien folgende erwähnt: Durch Pfropfung von Styrol oder Acrylnitril auf Cellulose kann deren Verrottungsfestigkeit verbessert werden²⁹. Die Feuchtigkeitsaufnahme wird reduziert und die Anfärbbarkeit verbessert. Polypropylen, das schlecht anfärbbar ist, kann durch Pfropfung mit Acrylnitril und Veränderung der äußeren Schichten anfärbbar gemacht werden³⁹. Viele Polymere, die sich leicht elektrostatisch aufladen, können mit Monomeren, die hydrophile Gruppen enthalten (z. B. Acrylamid, Vinylalkohol, Acrylsäure usw.), antistatisch ausgerüstet werden. Mit Vinylpolymeren gepfropfte Cellulosematerialien erhalten thermoplastische Eigenschaften, die Prägungen erlauben.

Wie die Betrachtungen zeigen sollen, sind vielfach interessante Effekte beobachtet worden, wenn auch bis heute industrielle Anwendungen nicht bekannt geworden sind. Erst wenn es gelingt, durch erweiterte Kenntnisse die ablaufenden Reaktionen zu kontrollieren, in kurzer Zeit und mit wenig Aufwand mehr und vor allem kürzere Pfropfzweige in ein gegebenes Polymeres einzuführen, darf mit erfolgreichen technischen Anwendungen gerechnet werden.

3. Strahlenpolymerisation

Die Erzeugung von angeregten Zuständen, von Ionen und von Radikalen während der Bestrahlung organischer, zur Polymerisation befähigter Verbindungen läßt

³⁰ R.E. KESTING und V. STANNETT, *Makromol. Chem.* 55 (1962) 1.

³¹ Y. KOBAYASHI, *J. Polymer Sci.* 51 (1961) 359.

³² R.Y. HUANG *et al.*, *J. Polymer Sci.* 1 A (1963) 1257.

³³ R.E. FLORIN und L.A. WALL, *J. Polymer Sci.* 1 A (1963) 1163.

³⁴ H. SUMITOMO *et al.*, Mutual Irradiation Grafting of Styrene onto Cellulose Acetate, *Kogyo Kagaku Zasshi* 66 (1963) 269-71 (Referat aus *Chem. Abstr.* 59 (1963) 13003f).

³⁵ F.L. SAUNDERS und R.C. SOVISH, *J. Appl. Polymer Sci.* 7 (1963) 357-74.

³⁶ F.S. DAINTON, *Nature* 160 (1947) 268-9.

³⁷ A. CHARLESBY und J. MORRIS, *Symposium on the Application of Radioisotopes in Textile Research and Production*, Lindau am Bodensee, Bundesrepublik Deutschland, 8. bis 10. Juli 1964.

³⁸ CH. SCHNEIDER, Diskussionsbeitrag auf gleicher Tagung wie unter ³⁷.

³⁹ Brit. Pat. 960191; To U.S.A.E.C., Appl. Feb. 5, 1962, granted June 10, 1964; Prior U.S. Apr. 20, 1961.

sich zur Auslösung von Kettenpolymerisationen ausnutzen. Wie in der klassischen Polymerisation mit chemischen Initiatoren, so folgt auch in der strahleninduzierten Polymerisation der Start und das Wachstum der Polymerketten den allgemein bekannten Gesetzmäßigkeiten. Dabei kann die Reaktion in der Gasphase, in Lösung, in reinem Monomeren, oder in Emulsion durchgeführt werden. Während jedoch bei der klassischen Polymerisation der Startreaktion ein Zerfall oder eine Spaltung zugrunde liegt, entstehen bei der Bestrahlung die startenden aktiven Spezies direkt im Monomeren. Diese Art der Polymerisation besitzt den Vorteil, daß sie ohne Zugabe eines fremden Starters abläuft, d. h. daß das entstehende Polymerisat von allen Verunreinigungen frei ist. Dies ist bei thermisch nicht besonders stabilen Polymerisaten wie z. B. Polyoxymethylen von großer Wichtigkeit. Ähnlich wie bei der klassischen Polymerisation die Kettenlänge unter anderen Parametern durch die Initiatorkonzentration reguliert werden kann, besitzt man bei der strahlungsinitiierten Polymerisation in der Intensität der Strahlung eine Handhabe, welche die Kettenlänge bestimmt. So erhält man bei niederen Intensitäten wenige Polymerisationskeime, dafür lange Ketten, während bei hohen Intensitäten viele Keime gebildet werden, was entsprechend kürzere Molekülketten liefert.

Die Initiation durch Bestrahlung gestattet auch eine elegante Durchführung von Polymerisationen im festen Zustand. Auf diesem Gebiet sind bereits eine Reihe interessanter Arbeiten entstanden, so z. B. von OKAMURA, TSUDA, HAYASHI und anderen⁴⁰. Sie beschreiben Untersuchungen über die Strahlenpolymerisation von Monomeren wie Acrylnitril, Acrylamid, Formaldehyd, Trioxan und Tetraoxan im festen Zustand, welche hochkristalline Polymere liefern.

Die Auswahl von Monomeren, die sich im festen Zustand polymerisieren lassen, ist beschränkt auf solche, deren Kristallgitter recht dicht ist. Andere Monomere, wie z. B. Vinylchlorid, konnten bisher nicht zur Poly-

merisation gebracht werden. Als Harnstoff-Einschlußverbindung kann jedoch auch Vinylchlorid zu einem hochkristallinen Polymeren polymerisiert werden⁴¹. Die Mechanismen sind in vielen Fällen noch nicht abgeklärt, doch wurde bei Isobutylen, Acrylamid und Methacrylsäure ein radikalischer, bei Acrylnitril, Styrol und Trioxan ein ionischer Mechanismus nachgewiesen. Die Aktivierungsenergien sind zum Teil recht hoch, z. B. 23 Kcal/Mol bei Acrylamid, zum Teil jedoch praktisch null, wie beim Acrylnitril im Temperaturbereich von -135 bis -196°C.

Bei der Bestrahlung im festen Zustand werden auch aktive Zentren gebildet, die als «trapped electrons» zu wenig Energie besitzen, um eine Polymerisation bei tiefen Temperaturen auslösen zu können⁴². Beim nachträglichen Erwärmen werden diese «trapped electrons» frei, was zum Einsetzen von Polymerisation und Nebenreaktionen führt. Die Polymerisation ist, soweit bis heute beobachtet, in den meisten Fällen unvollständig. Häufig wird auch das gebildete Polymere durch die einwirkende Strahlung wieder depolymerisiert, so daß sich ein Polymer/Monomer-Gleichgewicht einstellt. Nur im Falle von Acrylamid wurde bisher eine vollständige Umwandlung zum Polymeren nachgewiesen⁴³. Die Ausbeute ist auch abhängig vom Grad der Kristallperfektion, von Fehlstellen und Kristallgröße der Monomerkristalle, die zu Kettenabbrüchen führen können.

Der Autor ist der Geschäftsleitung von INRESCOR - Internationale Forschungs-Gesellschaft für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Besonderen Dank schuldet er Herrn Dr. H. KRÄSSIG und Herrn Dr. P. SCHÖNHOLZER für die wertvollen Ratschläge und die Mithilfe bei der Abfassung des Manuskriptes.

Allgemeine Literatur über Polymerisation

1. GARRATT P.G., *Polymer* 3 (1962) 323.
2. MAGAT M., *Polymer* 3 (1962) 449.

⁴⁰ S. OKAMURA, *Chimia* 17 (1963) 9.
Y. TSUDA, *J. Polymer Sci.* 49 (1961) 369.
K. HAYASHI et al., *J. Polymer Sci.* 1 B (1963) 427.

⁴¹ I. SAKURADA und S. NANABU, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 61 (1958) 60.

⁴² S. OKAMURA, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* 41 (1963) 55.

⁴³ B. BAYSAL et al., *J. Polymer Sci.* 44 (1960) 117.