

## 4. Symposium über makromolekulare Stoffe

veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband am 7. und 8. September 1967 in Brunnen. Das Symposium war

**Prof. Dr. Heinrich Hopff**

der die drei ersten Symposia über makromolekulare Stoffe entscheidend mitgestaltet hat, anlässlich seiner Emeritierung gewidmet. Die am Symposium gehaltenen Vorträge kommen in den Faszikeln 3, 4 und 5 zum Abdruck.

### Vernetzte Hochpolymere I

## Die Struktur vernetzter Polymerer\*

Von HANS-GEORG ELIAS

Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, CH-8006 Zürich

### Summary

The chemical and physical structures of ordered and random networks are reviewed. Three definitions are used to differentiate networks from non-crosslinked structures: a phenomenological (insolubility, limited swelling, infusibility), molecular (chemical and physical bonds, functionality of primary molecules, arrangement of structural elements) and operational ones (mechanical behaviour on stress, etc.). The implications of the definitions are discussed. Ordered networks may be divided into cages, ladder, sheet and space polymers, random networks into intermolecular and intramolecular networks. Examples are given for each type of network.

### 1. Einführung

Mit dem Begriff «Struktur vernetzter Polymerer» verbinden Wissenschaftler und Techniker oft unterschiedliche Vorstellungen. Unter einem «Polymeren» seien in dieser Übersicht alle makromolekularen Substanzen im weiteren Sinne verstanden, also nicht nur Stoffe aus einem einzigen Grundbaustein<sup>1</sup> oder sogar nur makrozyklische Verbindungen mit einer einzigen Sorte von Grundbausteinen<sup>2</sup>. Der Gebrauch des Begriffs «Polymer» anstelle des sonst üblichen «Makromolekül» drängt sich bei den hier behandelten Problemen auf, da ein Molekül üblicherweise als körperliche Einheit mit im Zeitmittel stabiler räumlicher Anordnung der Atome angesehen wird. Aus dieser Definition des Moleküles folgt u. a. die Forderung nach Isolierbarkeit, und gerade diese wird bei vernetzten Polymeren fraglich.

Auch der Begriff der «Struktur» ist etwas verschwommen. Er wird im folgenden sowohl im Sinne des Chemikers als auch des Physikers verwendet. Zur chemischen Struktur werden Konstitution, Konfiguration und Mikrokonformation (Konformation um einzelne Einfachbindungen) gezählt, zur physikalischen Struktur die Makrokonformation einzelner Moleküle (Bruttokonformation, Konformationsstatistik ganzer Moleküle oder von Molekülteilen) sowie die gegenseitige Anordnung von Molekülen oder Ketten (Orientierung, Kristallinität usw.) bzw. von Molekülverbänden (gelegentlich als Überstruktur bezeichnet).

Schwieriger wird es schon mit dem Begriff der Vernetzung. Aus Diskussionen mit verschiedenen Fachkollegen ging hervor, daß mit diesem Wort in der Regel die Begriffe «unlöslich», «kovalente Vernetzungsstellen», «dreidimensional» und «unregelmäßiger Aufbau» assoziiert werden. Als Beispiel wird meist das Kopolymer aus Styrol und Divinylbenzol genannt. Viele Lehrbücher beschränken sich dann auch bei der Besprechung der Vernetzung auf derartige Typen von Polymeren<sup>2-8</sup>. Andere Lehrbücher rechnen zu den vernetzten Polymeren aber auch die zweidimensional aufgebauten

<sup>3</sup> H. BATZER, *Einführung in die Makromolekulare Chemie*, Hüthig-Verlag, Heidelberg 1958, S. 8 und 13.

<sup>4</sup> F. W. BILLMEYER jr., *Textbook of Polymer Chemistry*, Interscience, New York 1957, S. 5.

<sup>5</sup> P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca (N. Y.) 1953, Kapitel II-1, IX und XI.

<sup>6</sup> CH. TANFORD, *Physical Chemistry of Macromolecules*, Wiley, New York 1961, S. 5.

<sup>7</sup> R. W. HOUWINK, *Chemie und Technologie der Kunststoffe*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1954, S. 63 ff. (W. KERN und H. KÄMMERER), S. 108 (F. H. MÜLLER).

<sup>8</sup> D. MARGERISON und G. C. EAST, *Introduction to Polymer Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1967, S. 7.

\* Vorgetragen am 4. Symposium über makromolekulare Stoffe, veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband am 7./8. September 1967 in Brunnen (Schweiz).

<sup>1</sup> Deutschsprachige Nomenklaturkommission, *Makromol. Chem.* 38 (1960) 1.

<sup>2</sup> W. KERN und R. C. SCHULZ in HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, Band XIV/1, S. 4, Verlag Thieme, Stuttgart 1961.

Schichtenpolymeren<sup>9,10</sup> und solche, die über physikalische Bindungen (Van-der-Waals-Bindungen) vernetzt sind<sup>10-12</sup>. Die Van-der-Waals-Bindungen werden in den zitierten Lehrbüchern meist noch als Nebenvalenzkräfte bezeichnet.

## 2. Definition der Vernetzung

Dieser kurze Abriss zeigt, daß man bei der Definition der Vernetzung drei verschiedene Arten von Definitionen unterscheiden kann, nämlich phänomenologische, molekulare und operative.

Die *phänomenologischen* Definitionen gehen von der unmittelbaren Erfahrung der Sinne aus. Sie definieren ein vernetztes Polymeres als ein unlösliches und unschmelzbares Produkt. Von diesen beiden Forderungen ist die nach «Unschmelzbarkeit» in jedem Fall unhaltbar. Gerade die heute technisch bedeutenden vernetzten Polymeren sind ja amorph, und amorphe Substanzen können *per definitionem* keinen Schmelzpunkt aufweisen. Die Forderung nach «Unschmelzbarkeit» kommt historisch gesehen wahrscheinlich durch eine Verwechslung der Schmelztemperatur mit der Fließtemperatur zustande. Die Schmelztemperatur ist eine Umwandlungstemperatur 1. Ordnung für ferngeordnete Strukturen. Fließtemperaturen können im Schmelzpunktsröhrchen oder mit der Kofler-Bank bestimmt werden. Bei niedermolekularen, kristallinen Substanzen fallen Schmelzpunkt und Fließpunkt in der Regel praktisch zusammen, da sich dort beim Schmelzpunkt die Viskosität um mehrere Zehnerpotenzen ändert und die Viskosität der Schmelze niedrig ist. Bei vernetzten, amorphen Polymeren kann wegen der hohen Formbeständigkeit natürlich kein Fließen mehr auftreten. Es gibt ferner aber auch vernetzte anorganische Polymere, die schmelzbar sind. Beim Schmelzen wird jedoch die Gitterstruktur, die hier die Vernetzung hervorruft, zerstört und die makromolekulare Struktur abgebaut. Das hat wiederum dazu geführt, daß man diese anorganischen Polymeren nicht als Makromoleküle angesehen hat, da die Forderung nach einer Isolierbarkeit der Moleküle, d.h. hier nach Überführbarkeit in den gelösten Zustand, nicht zu erfüllen war.

Daß «Unlöslichkeit» kein gutes Kriterium für die Vernetzung ist, belegen viele Beispiele. Polyacrylnitril wurde z.B. so lange als vernetztes Polymer angesehen, bis Dimethylformamid als Lösungsmittel gefunden wurde. Das Kondensationsprodukt aus Äthylenthioharnstoff und Formaldehyd (I) (Abb. 1) erwies sich mit  $R = H$  in allen (d.h. allen untersuchten!) Lösungsmitteln als

unlöslich. War jedoch  $R = Cl-C_6H_4-CO-$ , so löste sich das Produkt in verschiedenen Lösungsmitteln<sup>13</sup>. Für weitere Beispiele vgl.<sup>14</sup>. Letztlich krankt also diese Forderung wie die aller phänomenologischer Definitionen daran, daß sie die Geschicklichkeit und die Findigkeit des Experimentators zur Grundlage einer wissenschaftlichen Definition macht.

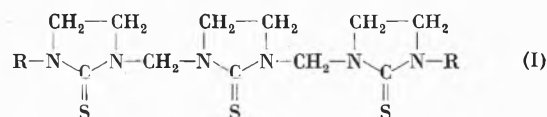


Abb. 1. Kondensationsprodukt aus Äthylenthioharnstoff und Formaldehyd<sup>13</sup>.  $R = H-$  oder  $Cl-C_6H_4-CO-$

Auch das phänomenologische Kriterium der «begrenzten Quellbarkeit» ist von zweifelhaftem Wert. Hochgeordnete vernetzte Polymere und die sogenannten makroporösen Netzwerke (vgl. weiter unten) quellen nicht oder nur kaum merklich in verschiedenen Lösungsmitteln, obwohl sie nach Aufbau und Synthese zu den vernetzten Polymeren zu zählen sind. Die begrenzte Mischbarkeit kann dagegen von der begrenzten Quellbarkeit relativ einfach durch Wechsel des Lösungsmittels und der Temperatur unterschieden werden.

Die phänomenologischen Definitionen sind also zur Charakterisierung der vernetzten Polymeren nur mit Vorsicht anzuwenden. Wissenschaftlich sinnvoller, aber notwendigerweise abstrakter, sind die *molekularen* Definitionen. Molekulare Definitionen bauen auf der Natur der Einzelbindung, der Funktionalität der primären Moleküle vor der Vernetzung und die gegenseitige Anordnung der Grundbausteine auf. Da diese Anordnung das eigentliche Thema dieses Übersichtsvortrages darstellt, sei sie weiter unten im einzelnen besprochen. Die Beschreibung der Anordnungen ist jedoch weitgehend unabhängig von der Natur der Bindung. Es muß daher zuvor eine Konvention getroffen werden, welche Arten von Bindungen noch zu den Vernetzungen gezählt werden sollen und welche nicht. Das Problem ist wichtig, da verschiedene physikalische Methoden zur Strukturaufklärung vernetzter Polymerer auf operative Definitionen zurückgreifen. Elastizitätsmessungen erfassen z.B. auch Verschlaufungen, die nach der molekularen Betrachtungsweise keine Vernetzungsstellen sind.

Die STAUDINGERSche Definition betrachtete nur Vernetzungen über kovalente Bindungen als eigentliche Vernetzungsstellen. Diese Definition beinhaltet also Unpolarität der Bindung, relativ hohe Bindungsenergie und bezieht sich zudem auf eine einzelne Bindung. Die Unpolarität bedeutet eine hohe Aktivierungsenergie für die Spaltung der Bindung und damit ein Überdauern der individuellen Bindung im Kontakt mit verschiedenen physikalischen Lösungsmitteln, wie sie für Kohlenstoff-

<sup>9</sup> M. L. HUGGINS, *Physical Chemistry of High Polymers*, Wiley, New York 1958, S. 2.

<sup>10</sup> K. HAMANN, *Die Chemie der Kunststoffe*, Verlag de Gruyter, Berlin 1960, Sammlung Göschen, Band 1173, S. 104 ff.

<sup>11</sup> B. VOLLMERT, *Grundriß der Makromolekularen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin 1962, S. 26.

<sup>12</sup> M. L. MILLER, *The Structure of Polymers*, Reinhold, New York 1966, S. 316.

<sup>13</sup> H. STAUDINGER und G. NIESSEN, *Makromol. Chem.* 15 (1955) 75.

<sup>14</sup> W. FUNKE, *Advances Polymer Sci.* 4 (1965) 157.

ketten charakteristisch ist. Relativ hohe Bindungsenergien kommen andererseits auch bei ionischen Bindungen vor, während andere kovalente Bindungen wie die  $-O-O-$  Bindung verhältnismäßig niedrige Bindungsenergien aufweisen. Entscheidend ist jedoch für unser Problem der Bezug auf *eine* einzelne Bindung. Liegen nämlich die Vernetzungsstellen in hoher Konzentration und Ordnung vor, so ist für die Sprengung dieser Einheit eine sehr hohe Energie notwendig, und zwar wegen der Summation auch dann, wenn die einzelne Bindung nur eine relativ geringe Energie aufweist. Dazu kommt, daß die Sprengung solcher Vernetzungseinheiten aus entropischen Gründen unwahrscheinlicher wird. Beispiele dafür sind die Doppelhelices der Desoxyribonukleinsäure, die Kristallite bei partiell kristallinen synthetischen Polymeren usw. Wegen des Entropiefaktors bezieht sich hier die Bindungsstärke auf den gesamten geordneten Bereich, einschließlich der Umgebung (z. B. hydrophobe Bindung), nicht auf eine einzelne Bindung.

Für viele mechanische Eigenschaften ist es nun ziemlich gleichgültig, ob eine Vernetzungsstelle oder ein Vernetzungsbereich durch chemische oder physikalische Bindungen zustande kommt. Entscheidend ist nur die Wirkung (*operative* Definition der Vernetzung). Diese Definition einer Vernetzung ist vom Standpunkt des Chemikers aus sehr weitgehend, da sie außer kovalenten und koordinativen Bindungen nicht nur Ionen-, Wasserstoffbrücken- und Entropiebindungen einschließt, sondern auch z. B. Kristallite und Verschlaufungen (Abb. 2). Viele physikalische Methoden sprechen aber nur auf alle vorhandenen Vernetzungen an. Es ist daher ohne weiteres verständlich, daß physikalische Methoden andere Werte für die Konzentration an Vernetzungsstellen liefern als chemische Verfahren.

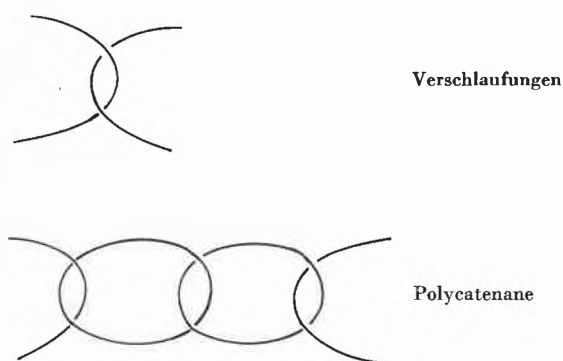


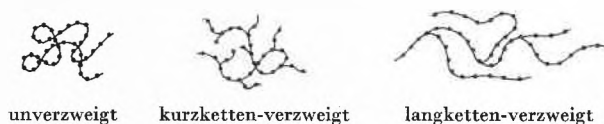
Abb. 2. Schematische Darstellung von Verschlaufungen und Polycatenan-Strukturen

Operative Definitionen sind aber nicht nur für den Physiker und den Anwendungstechniker interessant, sondern auch für den Chemiker. Als Spezialfall der Verschlaufungen kann man nämlich die Polycatenane ansehen (Abb. 2). Ineinandergeschlungene Ringe sind in der Polymerchemie wiederholt postuliert worden, z. B.

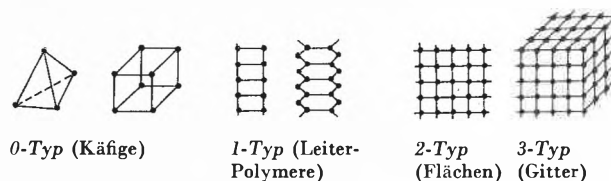
beim Phosphornitrilchlorid<sup>15</sup>, beim Polymerschwefel<sup>16</sup> und beim Polyxylylen<sup>17</sup>. Direkte Beweise fehlen jedoch bis jetzt.

Zur Beschreibung der Strukturen von Makromolekülen wird oft die Größe eines Kettengliedes als Maßeinheit verwendet und der Begriff der Dimension nur auf die Konstitution bezogen. Sogenannte eindimensionale Ketten besitzen daher sehr große Längen in Kettenrichtung im Vergleich zum Kettenquerschnitt. Die Ketten werden somit als unendlich dünn betrachtet. Die wahre räumliche Gestalt, d. h. die Bruttokonformation, bleibt bei dieser Betrachtungsweise unberücksichtigt.

#### Eindimensionale Kettenstrukturen



#### Mehrdimensionale Kettenstrukturen (geordnet)



#### Mehrdimensionale Kettenstrukturen (ungeordnet)



Abb. 3. Verknüpfung von Einzelketten

Man kann daher eindimensionale von den mehrdimensionalen Kettenstrukturen unterscheiden (Abb. 3). Zu den eindimensionalen Ketten zählen unverzweigte («lineare») und verzweigte Polymere. Die mehrdimensionalen Kettenstrukturen können in geordnete und ungeordnete Netzwerke unterteilt werden. Bei den geordneten Netzwerken kann man wieder nach Käfigen, Leiter-, Flächen- (oder Schichte-) und Gitterpolymeren differenzieren, die auch 0-, 1-, 2- oder 3-Typen genannt wurden<sup>18</sup>. Sowohl bei den geordneten als auch bei den ungeordneten Netzwerken können intracatenare und intercatenare Strukturen auftreten, je nachdem, ob die Vernetzung zwischen Teilen der gleichen Kette oder zwischen verschiedenen Ketten erfolgte. Die 0-Typen der geordneten Netzwerke sind daher intracatenare Netzwerke, während die 1-, 2- und 3-Typen intercatenare Netzwerke darstellen. Die intracatenaren unge-

<sup>15</sup> F. PATAT und P. DERST, *Angew. Chem.* 71 (1959) 105.

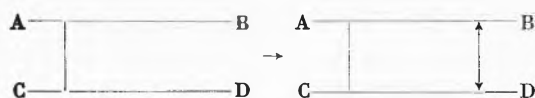
<sup>16</sup> H. KREBS, *Makromol. Chem.* 34 (1959) 216.

<sup>17</sup> L. A. ERREDE und R. S. GREGORIAN, *J. Polymer Sci.* 60 (1962) 21.

<sup>18</sup> J. F. BROWN jr., *J. Polymer Sci. C 1* (1963) 83.

ordneten Netzwerke sind auch intramolekulare Netzwerke genannt worden<sup>1</sup>.

Aufgrund der beim Symposium stattgefundenen Diskussionen scheint es zweckmäßig, folgende Verknüpfungsarten zu unterscheiden: innerhalb des gleichen Grundbausteins oder Mers (intramerar, z.B. bei Polyglucosen), innerhalb der gleichen Kette (intracatenar) und innerhalb des gleichen Moleküls (intramolekular) sowie jeweils zwischen verschiedenen Ketten (intercatenar) bzw. Molekülen (intermolekular). Eine intercaterare und eine intermolekulare Vernetzung sind nicht dasselbe; z. B. erfolgt die Vernetzungsreaktion



intercaterar, aber intramolekular.

### 3. Regelmäßige Netzwerke

#### 3.1 0-Typen

Eigentliche Käfigpolymere wären Polymere mit regelmäßiger Anordnung der Grundbausteine innerhalb des gleichen Moleküls mit nicht zu hohem Molekulargewicht, so daß sie sich von den viel höhermolekularen und damit zwangsweise unlöslichen entsprechenden 3-Typen abheben. Derartige Käfigpolymere sind nicht bekannt, wenn man einmal von niedermolekularen Verbindungen, wie Adamantan, Prisman usw., absieht. Es gibt jedoch 0-Typen mit unregelmäßiger Anordnung der Vernetzungsstellen in der Weise, daß diese Anordnung bei jedem Molekül der Verbindung gleich ist. Derartige 0-Typen sind bei gewissen Proteinen bekannt, z. B. bei der Ribonuklease aus Rinderpankreas<sup>19</sup>, die vier intracatenare Vernetzungsbrücken aufweist. Insulin besitzt dagegen eine intracatenare und zwei intercaterare Vernetzungsbrücken<sup>20</sup> (Abb. 4).

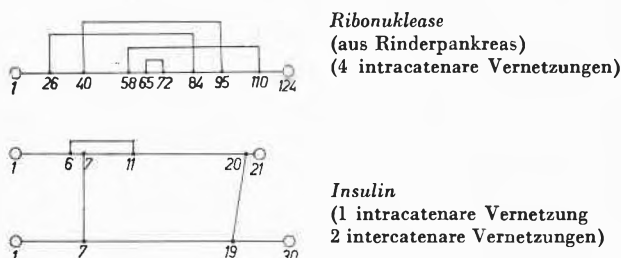


Abb. 4. Schematische Darstellung der Vernetzungsbrücken bei Ribonuklease (aus Rinderpankreas) und Insulin. Die Zahlen geben die Nummern der Grundbausteine an

<sup>19</sup> D. G. SMYTH, W. H. STEIN und S. MOORE, *J. Biol. Chem.* 238 (1963) 227.

<sup>20</sup> A. P. RYLE, F. SANGER, L. F. SMITH und R. KITAI, *Biochem. J.* 60 (1955) 541.

#### 3.2 1-Typen

Die 1-Typen weisen die charakteristische Leiterstruktur<sup>21</sup> auf (für eine Übersicht vgl. auch<sup>22</sup>). Man kann sie sich als aus zwei einzelnen Ketten aufgebaut denken, die in ganz regelmäßigen Abständen miteinander vernetzt wurden. Leiter- oder Bänderpolymere sind in der anorganischen Chemie schon lange bekannt. Beispiele sind der Valentinit ( $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$ ) (II) und der Chrysotil-Asbest (III) (Abb. 5).

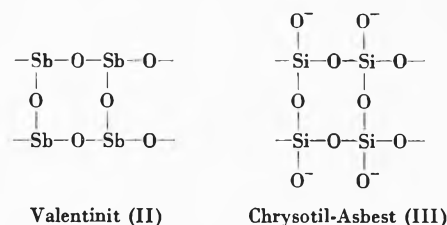


Abb. 5. Beispiele anorganischer Polymerer vom 1-Typ (Leiter- oder Bänderpolymere: II = Valentinit, III = Chrysotil-Asbest)

Ersetzt man im Chrysotil-Asbest die  $\text{O}^-$ -Gruppen formal durch Phenylreste, so gelangt man zu den Phenyl-T<sup>®</sup> genannten Siliconen der Firma General Electric. Das Produkt ist als Folie erhältlich, weist eine gute Temperaturbeständigkeit auf und wird in der Elektroindustrie verwendet. Diese Phenylsilsesquioxan-Polymeren entstehen durch Polymerisation von  $(\text{PhSiO}_{3/2})_x$  (mit  $x = 8, 10$  oder  $12$ ). Die Monomeren kommen in Käfigstrukturen vor (Abb. 6), die aus Phenyltrihydroxysilan  $\text{PhSi}(\text{OH})_3$  oder Phenyltrialkoxysilan  $\text{PhSi}(\text{OR})_3$  durch Polykondensation und Äquilibrierung in verschiedenen Lösungsmitteln gewonnen werden<sup>18, 21</sup>. Die Leiterpolymeren sind «unschmelzbar», aber löslich und nach der phänomenologischen Definition somit keine Netzwerke. Weitere Studien<sup>23</sup> haben gezeigt, daß schon bei Molekulargewichten von einigen Tausend die Löslichkeit als

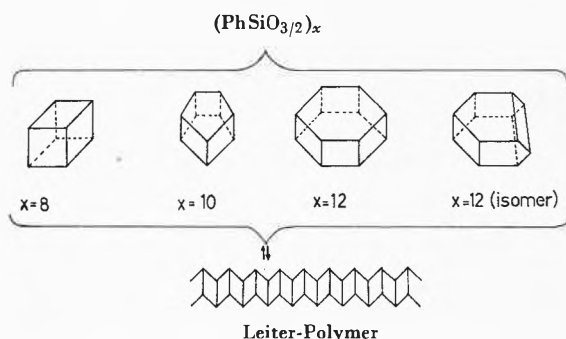


Abb. 6. Polymerisation von Phenylsilsesquioxanen zu Leiterpolymeren. Die Abstände Ecke/Ecke entsprechen der Gruppierung Si—O—Si (schematisch)

<sup>21</sup> J. F. BROWN jr., L. H. VOGT jr., A. KATCHMAN, J. W. EUSTANCE, K. M. KIZER und K. W. KRANTZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 6194.

<sup>22</sup> A. A. BERLIN und M. G. CHAUSER, *Usp. Khim. Polim.* 1966, 256.

<sup>23</sup> J. F. BROWN jr. und G. M. J. SLUSARCZUK, *Polymer Preprints* 8 (1967) 157.

Kriterium für die Existenz von Leiterpolymeren nicht mehr ausreicht.

Durch teilweisen Ersatz der Siliciumatome durch Titanatome oder andere mehrwertige Metallatome gelangt man zu den Polymetallosiloxanen, die vor allem in Rußland viel untersucht wurden<sup>24</sup>. Es scheint, daß die erhöhte thermische Stabilität dieser Polymetallosiloxane durch Brücken zu anderen Leitern zustande kommt<sup>25</sup>. Die Hydrolysebeständigkeit dieser und ähnlicher Verbindungen ist dagegen wegen der geringen Aktivierungsenergie, bedingt durch die Polarität der Metallbindungen, schlecht.

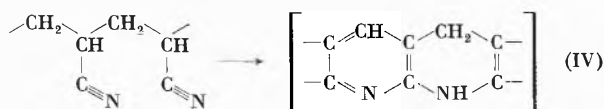


Abb. 7. Leiterpolymere durch thermische Zersetzung von Polyacrylnitril

Die Existenz organischer Leiterpolymerer wurde wohl zuerst bei den thermischen Zersetzungsprodukten des

Polyacrylnitrils vermutet<sup>26</sup>. Diese Produkte enthalten nach neueren Untersuchungen<sup>27</sup> die Grundbausteine IV (Abb. 7). Leiterpolymere wurden auch bei den 1954 hergestellten Diels-Alder-Polymeren (V) aus 2-Vinylbutadien und Chinon angenommen<sup>28</sup> (Abb. 8). Sie sind unschmelzbar und wurden als unlöslich angesehen<sup>28</sup>, bis Hexafluoriso-propanol als Lösungsmittel entdeckt wurde<sup>29</sup>.

Organische Leiterpolymere wurden in den letzten Jahren recht häufig synthetisiert (für eine Übersicht vgl.<sup>30</sup>), z.B. aus Butadien, aus Vinylisocyanat usw. Bei einer ganzen Reihe längst bekannter Verbindungen müssen ebenfalls Leiterstrukturen angenommen werden, z.B. beim sogenannten Paracyan, dem Polymeren des Dicyans NC-CN.

Wie bereits aus der Beschreibung der Silicon-Leiterpolymeren hervorgeht, müssen die Bänder nicht notwendigerweise koplanar sein. Leiterpolymere können im Prinzip in einer Reihe topologischer Formen existieren. Besonders bekannt sind die Doppelhelices der Desoxyribonukleinsäure (Abb. 9), bei denen der größte Bindungsanteil für die Bindung zwischen den Ketten nach

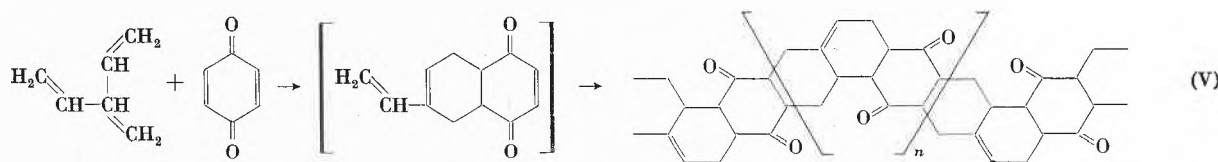


Abb. 8. Synthese von Leiterpolymeren (V) aus 2-Vinylbutadien und p-Chinon

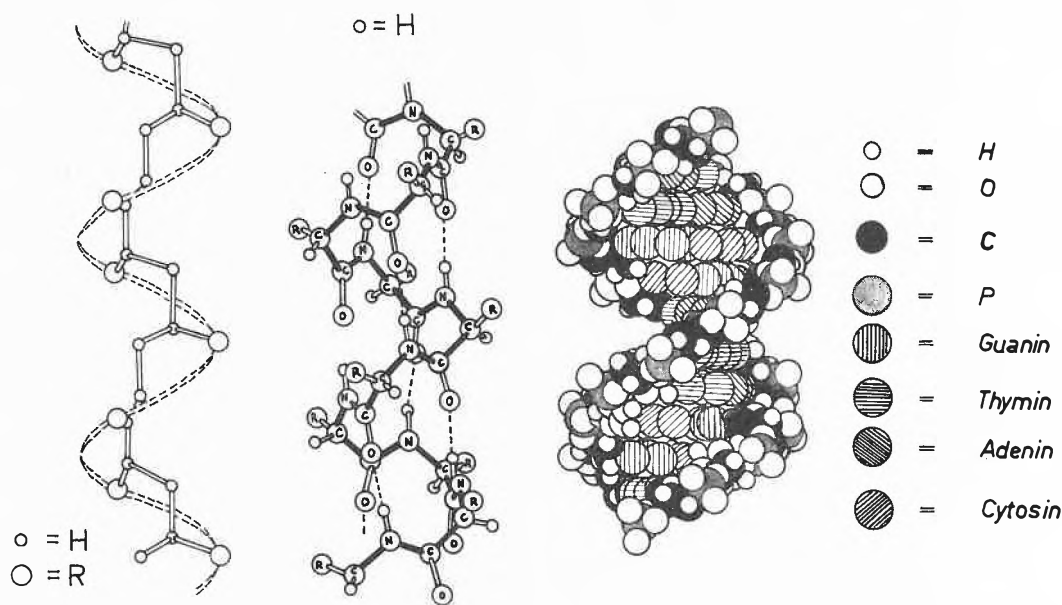


Abb. 9. Helixformen bei isotaktischen Polymeren, Poly- $\alpha$ -aminocarbonsäuren und Desoxyribonukleinsäuren

<sup>24</sup> K. A. ANDRIANOV, *Metallorganic Polymers*, Interscience, New York 1965.

<sup>25</sup> E. D. HORNBAKER und F. CONRAD, *J. Org. Chem.* 24 (1959) 1858.

<sup>26</sup> R. HOUTZ, *Textile Res.* 20 (1950) 786.

<sup>27</sup> A. R. MONAHAN, *J. Polymer Sci.* [A-1] 4 (1966) 2391.

<sup>28</sup> W. J. BAILEY und J. ECONOMY, *Abstracts 126th Meeting of the American Chemical Society, September 1954*, S. 19 - S; W. J. BAILEY, J. ECONOMY und M. E. HERMES, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 3295.

<sup>29</sup> W. J. BAILEY und B. D. FEINBERG, *Polymer Preprints* 8 (1967) 165.

<sup>30</sup> R. C. SCHULZ, *Kolloid-Z.* 216/217 (1967) 309.

neueren Untersuchungen weniger durch die Wasserstoffbrückenbindungen als durch die Wechselwirkungen der zueinander koplanaren Basenreste (*base stacking*) zustande kommt. Bekannt sind auch die Tripelhelices des Kollagens. Die Helices der Poly- $\alpha$ -aminocarbonsäuren könnte man als intracatenare Leiterpolymere bezeichnen.

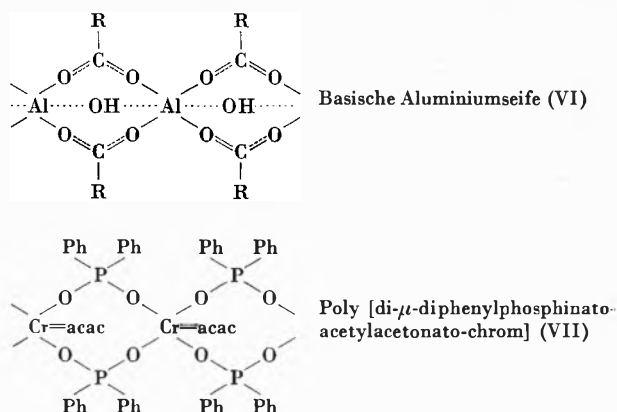


Abb. 10. Anorganische Spiropolymere

Als Spezialfall der Leiterpolymeren kann man schließlich auch die sogenannten Spiropolymeren ansehen. Bei Spiropolymeren gehört in regelmäßigen Abständen jeweils ein Kettenglied der einen Kette auch gleichzeitig der anderen Kette an. Spiropolymere sind vor allem mit Metallen als Spiroatomen bekannt (Abb. 10). Eine basische Aluminiumseife (VI) mit Molekulargewichten in der Größenordnung von Millionen ist z. B. ein Verdickungsmittel für Benzin<sup>31</sup>. Ein anderes metallorganisches Spiropolymer entsteht bei der Umsetzung von Tris(acetylacetonato)chrom mit Diphenylphosphinsäure (VII), wobei die löslichen Fraktionen Molekulargewichte bis zu 11 000 aufweisen<sup>32</sup>.

Ein organisches Spiropolymer (VIII) soll auch bei der Umsetzung von Cyclohexandion mit Pentaerythrit entstehen<sup>33</sup> (Abb. 11). Das Polymer weist keinen Schmelzpunkt auf und ist nur unter Zersetzung in konzentrierter Schwefelsäure löslich.

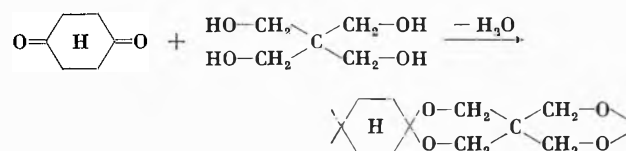


Abb. 11. Synthese eines organischen Spiropolymeren (VIII) aus Cyclohexandion und Pentaerythrit

<sup>31</sup> W. O. LUDKE, S. E. WIBERLEY, J. GOLDENSON und W. H. BAUER, *J. Physic. Chem.* 59 (1955) 222.

<sup>32</sup> B. P. BLOCK, J. SIMKIN und L. R. OCONE, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 1749.

<sup>33</sup> W. J. BAILEY und A. A. VOLPE, *Polymer Preprints* 8 (1967) 292.

### 3.3 2-Typen

Elementares Antimon, Cadmiumjodid und Quecksilberjodid bilden anorganische ungeladene Schichtenpolymere; Glimmer und eine ganze Reihe von Tonmineralien sind Beispiele geladener anorganischer Schichtenpolymerer<sup>34</sup>. Das klassische organische Schichtenpolymere ist Graphit. Neuerdings können auch flexible Graphitfolien ohne jedes Bindemittel hergestellt werden<sup>35</sup>.

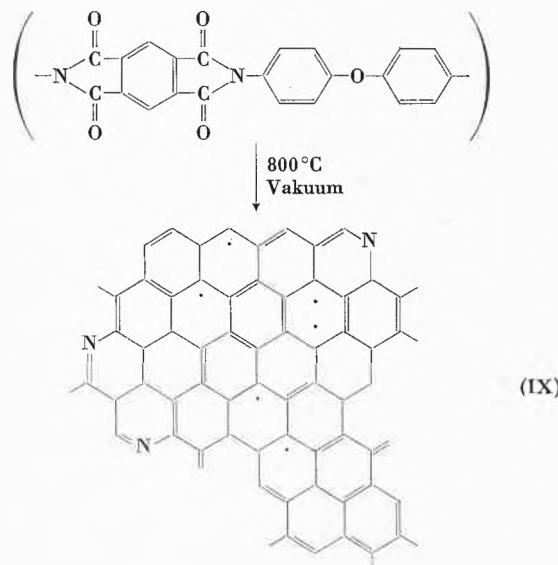


Abb. 12. Synthese eines Flächenpolymeren (IX) aus dem Polymer aus Pyromellithsäureanhydrid und *p,p'*-Diaminodiphenyloxyd

Vom Gerüst des Graphits leiten sich eine Reihe anderer Schichtenpolymere ab. Schon lange bekannt sind Graphitsäure und ihre Derivate. Graphitähnliche Strukturen weisen auch die Polymerkohlen auf. Sie werden in neuerer Zeit wegen ihrer guten elektrischen Leitfähigkeit stark diskutiert. Die Polymerkohle (IX) aus pyrolysierten Polymeren aus Pyromellithsäure und *p,p'*-Diaminodiphenyloxyd (Abb. 12) soll spezifische Leitfähigkeiten (elektrische Leitvermögen) von bis zu 20 Ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> aufweisen<sup>36</sup>. Entscheidend für die gute Leitfähigkeit scheint hier der Einbau der Stickstoffatome mit ihrer Fähigkeit zu sein, genügend delokalisierte Elektronen bereitzustellen.

Durch Polymerisation von *p,p'*-Phenylendiisocyanat scheint sich nach vorläufigen Angaben<sup>34</sup> ebenfalls ein

<sup>34</sup> M. L. HUGGINS, IUPAC, *Macromol. Chem.* 2 (1966) 427 (= *Pure & Appl. Chem.* 12 [1966] No. 1-4).

<sup>35</sup> Grafoil® der Union Carbon and Carbide. Für Übersichten auf dem Gebiet der Kohlefasern und -folien vgl. D. L. SCHMIDT und W. C. JONES, *Chem. Eng. Progr.* 58 (1962) 42; D. L. SCHMIDT und H. R. HAWKINS, Vortrag *Pacific Northwest Technical Conference of the Society of Plastics Engineering, Seattle (Washington, 14. - 15. July 1965)*; D. L. SCHMIDT und H. T. HAWKINS, *Rubber & Plastics Age* 47 (1966) 646; H. T. HAWKINS und D. L. SCHMIDT, in *Advanced Fibrous Reinforced Composites*, Western Periodicals Co., North Hollywood (Cal.) 1966.

<sup>36</sup> S. D. BRUCK, *J. Polymer Sci. C* 17 (1967) 169.

Flächenpolymer zu bilden (Abb. 13). Nach röntgenographischen Messungen liegen dabei die Isocyanatringe in zwei verschiedenen Ebenen und die Phenylreste in einer weiteren Ebene dazwischen. Außerdem sollen die einzelnen Flächenpolymeren nicht exakt übereinanderliegen.

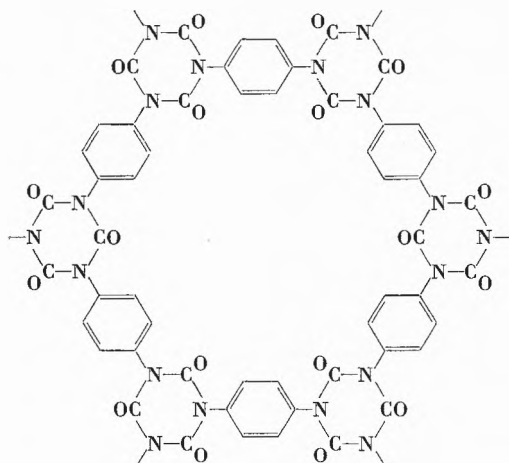


Abb. 13. Flächenpolymer aus *p,p'*-Phenylendiisocyanat

### 3.4 3-Typen

In der anorganischen Chemie sind eine ganze Reihe regelmäßiger dreidimensionaler Polymerer bekannt, wie z. B. Siliciumcarbid, Zinksulfid, Quarz, die Zeolithe usw.<sup>34,37</sup>. Das klassische Beispiel eines regelmäßigen dreidimensionalen organischen Polymeren ist der Diamant. In neuerer Zeit sind viele «amorphe» Polymere auf Basis Kohlenstoff beschrieben worden, die als Fasern in Geweben oder für die Verstärkung von Polymeren bereits technisch angewendet werden<sup>35</sup>. Die Struktur dieser Produkte ist nicht aufgeklärt. Zum Teil scheint es sich hauptsächlich um Leiterstrukturen zu handeln, wie z. B. beim pyrolysierten zyklisierten syndiotaktischen Poly-1,2-butadien (Pluton B®), zu einem anderen Teil um mehr graphitähnliche Strukturen, alle jedoch mit Vernetzungen von Leiter zu Leiter bzw. von Schicht zu Schicht.

Gezielte Synthesen dreidimensional geordneter Polymerer sind kürzlich von HUGGINS<sup>34</sup> versucht worden. Die auf Basis Chromterephthalat aufgebauten Produkte sollten starre Flächenpolymere ergeben, wenn die beiden Sauerstoffatome der Carboxylgruppe an das gleiche Chromatom gebunden sind, jedoch Netzwerkpolymere, wenn die Bindung zu verschiedenen Chromatomen erfolgt (Abb. 14). Die bislang hergestellten Polymeren waren jedoch nur amorph, so daß eine röntgenographische Strukturaufklärung nicht möglich war. Möglicherweise werden sich diese Polymeren vom 3-Typ wie die entsprechenden vom 2-Typ als Festkörperkatalysatoren eignen<sup>34</sup>.

<sup>37</sup> W. R. DUNNAVANT, *Plastics Design & Process.* 6 (1966) 14.

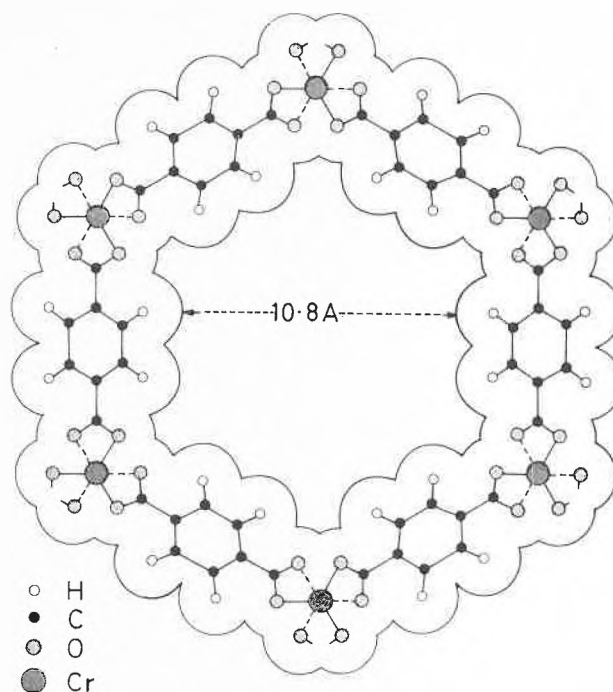
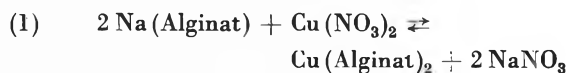


Abb. 14. Gitterpolymer des Chromterephthalates (vgl. Text)

Geordnete dreidimensionale Netzwerke bilden sich aber auch durch gerichtetes Ausfällen von geladenen Fadenmolekülen durch Ionendiffusion<sup>38</sup>. Überschichtet man eine Natriumalginat-Lösung einer Lösung von Kupfernitrat, so bildet sich unter Dehydratisierung des Polymeren und durch das Ausfallen des Kupferalginates eine Membran:



Durch diese Primärmembran können jetzt aber nur noch die Natriumionen des Natriumalginates diffundieren. Es tritt somit ein Konzentrationsgefälle und durch die Ladungstrennung auch eine elektrische Potentialdifferenz auf (Diffusions- und Membranpotential). Durch das elektrische Feld werden die Fadenmoleküle parallel zur Membranoberfläche und senkrecht zum Ionenstrom geordnet. Durch das Eindringen des Kupfernitrates werden somit aufeinander folgende geordnete Membranen gebildet, die durch die Vernetzung mit den Kupferionen anschließend fixiert werden. Kann das bei der Dehydratisierung freiwerdende Wasser sich nicht schnell genug mit der Lösung mischen und wandert vor dem wachsenden Gel her, so tritt nur eine tropfige Entmischung

<sup>38</sup> H. THIELE und G. ANDERSEN, *Z. Naturforsch.* 106 (1955) 677; H. THIELE, *Umschau Wiss. Techn.* 63 (1963) 117; H. THIELE und I. CORDES, *Kolloid-Z.* 216/217 (1967) 361.

<sup>39</sup> J. T. BAILEY, E. T. BISHOP, W. R. HENDRICKS, G. HOLDEN und N. R. LEGGE, *Rubber Age* 98 (1966) 69; A. W. VAN BREEN und M. VIIC, *Rubber & Plastics Age* 47 (1966) 1070; R. D. DEANIN, *SPE Journal* 23 (1967) 1.

auf. Unter günstigen Bedingungen entstehen aber gleich große, runde Kapillaren von einigen mm Länge. Ist die Diffusion zu langsam, so können die gebildeten Tröpfchen vor der Vernetzung zu Linsen zusammenfließen (Abb. 15). Durch Wärmebehandlung und mechanische Störungen können eine Vielzahl von morphologischen Strukturen entstehen, z. B. Kreuzstrukturen («Kette und Schuß»), Spiralen usw. Die ionotropen Strukturen erscheinen bei geeigneter Wahl der Ausgangskomponenten vor allem für biomedizinische Zwecke interessant.

Geordnete dreidimensionale Netzwerke im weiteren Sinn können sich aber auch durch physikalische Vernetzung bilden. Ein Beispiel dafür sind die sogenannten thermoplastischen Elastomeren. Sie stellen Blockkopolymere vom Typ  $A_n - B_m - A_n$  dar, wie sie durch anionische Polymerisation erhalten werden können<sup>40</sup>.  $A_n$  bedeutet dabei einen Block mit einer hohen Glas-temperatur, z. B. einen Polystyrolblock, und  $B$  einen Block mit einer niedrigen Glas-temperatur, z. B. einen Block aus Butadien oder Isopren. Die  $A$ -Blöcke besitzen z. B. ein Formelgewicht von etwa 10000, die  $B$ -Blöcke von etwa 50000<sup>41</sup>. Durch die Synthese werden Blöcke nahezu

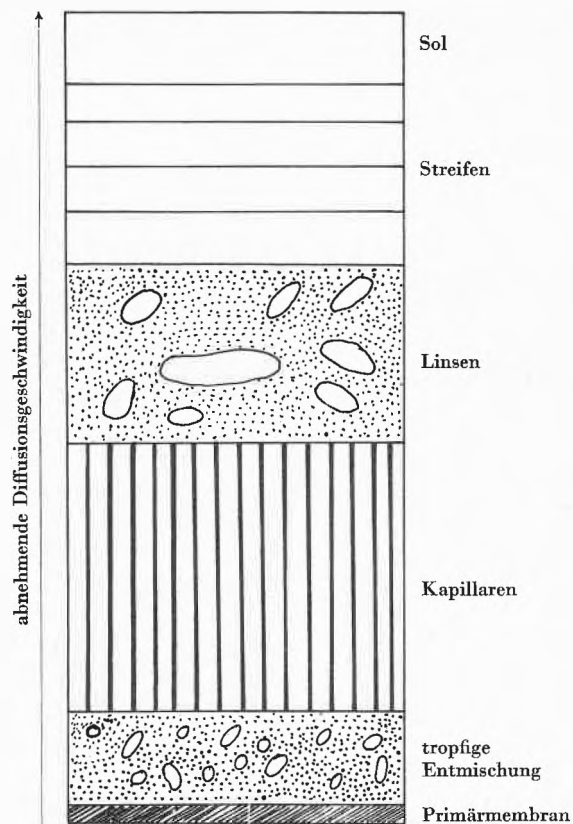
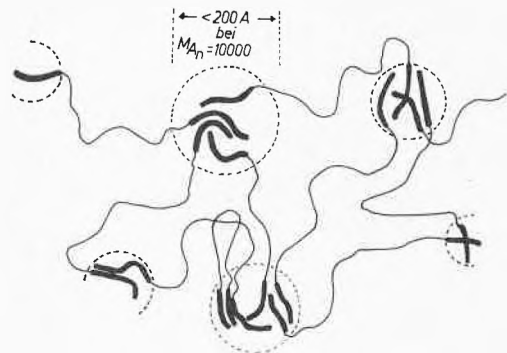


Abb. 15. Bildung ionotroper Gele durch gerichtetes Ausfällen von Polyelektrolyten

<sup>40</sup> I. KUNTZ, *J. Polymer Sci.* 54 (1961) 569; G. HOLDEN und R. MILKOVICH, U.S. Pat. 3265 765 (1966).

<sup>41</sup> G. HOLDEN, E. T. BISHOP und N. R. LEGGE, Preprint *International Rubber Conference* 1967.

gleicher Länge erzeugt, was für die technische Anwendung wichtig ist. Polystyrol und Polybutadien sind nämlich miteinander unverträglich. Die einsetzende Trennung der Blöcke führt zu Polystyrolbereichen, die unterhalb der Glas-temperatur von Polystyrol als Vernetzungseinheiten wirken, und dazwischenliegenden, flexiblen Bereichen aus Polybutadienblöcken (Abb. 16).



Schematische Darstellung der reversibel vernetzten Blockpolymeren  $A_n - B_m - A_n$

$A_n$  = — = Block mit hoher Glas-temperatur (z. B. Styrol)  
 $B_m$  = — = Block mit niedriger Glas-temperatur (z. B. Butadien)

Abb. 16. Physikalische Struktur von Blockkopolymeren  $(\text{Styrol})_n - (\text{Butadien})_m - (\text{Styrol})_n$

Bei einem Zug werden daher die Polybutadienblöcke wegen ihrer gleichen Länge stark beansprucht, woraus sich die hohen Zugfestigkeiten von etwa 250 kg/cm<sup>2</sup> beim Bruch (1000 % Dehnung) ergeben<sup>41</sup>. Die hohe Ordnung<sup>42</sup> ist auch bei Lösungen erkennbar (Schillerfarben). Technisch interessant ist ferner, daß es sich um reversibel vernetzte Polymere handelt (vgl. weiter unten).

#### 4. Unregelmäßige Netzwerke

##### 4.1 Unregelmäßige intercatenare Netzwerke

Die unregelmäßigen intercatenaren Netzwerke mit kovalenten Vernetzungsstellen oder -ketten sind die klassischen vernetzten Polymeren. Die durch Kopolymerisation von Styrol und Divinylbenzol oder die durch Polykondensation von Glycerin und Phthalsäure erhältlichen Produkte sind wohlbekannt Beispiele dafür. Die Gläser und bestimmte Polyphosphate sind andererseits schon lange bekannte Beispiele für unregelmäßige, geladene Netzwerke.

Zwischen den organischen Netzwerken und ihren anorganischen Analoga besteht ein wesentlicher Unterschied. Die Sprengung einer Kohlenstoff/Kohlenstoff-Bindung erfordert nämlich eine sehr hohe Aktivierungsenergie. Die Verknüpfungen zwischen den einzelnen Grundbausteinen bleiben unter normalen Bedingungen somit indi-

<sup>42</sup> E. VANZO, *J. Polymer Sci.* [A-1] 4 (1966) 1727; H. HENDUS, K.-H. ILLERS und E. ROPTE, *Kolloid-Z.* 216/217 (1967) 110.

viduell erhalten. Die Bindungen bei den anorganischen Netzwerken benötigen aber zur Spaltung nur kleine Aktivierungsenergien. Die bei ihnen auftretenden Verknüpfungen sind also in bezug auf die Umgebung eines bestimmten Atoms Fluktuationen unterworfen.

Der gleiche Effekt tritt in vermindertem Ausmaß natürlich auch bei den Heteratomen der organischen Chemie auf. Setzt man z. B. Diole mit einem Überschuß von Diisocyanaten um, so entstehen außer den Urethan-gruppierungen auch Allophanatstrukturen. Die Allophanatgruppierungen benötigen zur Spaltung nur eine kleine Aktivierungsenergie und spalten daher bei höheren Temperaturen wieder leicht auf. Die bei tieferen Gebrauchstemperaturen als vernetzte Polymere erscheinenden Produkte können also bei höherer Temperatur wie unvernetzte Polymere (Thermoplaste) verarbeitet werden.

Thermisch reversible Vernetzungen können auch bei Carboxylgruppen-haltigen Polymeren mit Metalloxiden erzielt werden. Diese Vernetzungsart wird seit Jahren bei Elastomeren ausgenutzt (für eine Übersicht vgl. <sup>43</sup>), z. B. bei Kopolymeren von Acrylnitril mit wenig Acrylsäure. Der Effekt wurde schon früh bei Kopolymeren aus Butadien und Acrylsäure studiert<sup>44</sup>, ist einer breiteren Öffentlichkeit offenbar jedoch erst durch die sogenannten Ionomeren<sup>®</sup> bekanntgeworden. Ionomere sind Kopolymerisate von Äthylen mit wenig Maleinsäureanhydrid oder Acrylsäure, die ein- oder zweiwertige Ionen (Kalium, Calcium, Magnesium usw.) gebunden enthalten<sup>45</sup>. Da für eine Ionenbindung die Koordinationszahl und nicht die Valenz entscheidend ist, kann eine Vernetzung auch durch einwertige Ionen erfolgen. Bei Normaltemperaturen ist der Bruchteil der über Ionenbindungen festgelegten Ionen sehr hoch: das Produkt verhält sich wie ein Duromer. Bei höheren Temperaturen tritt Dissoziation auf, die Molekülketten werden gegeneinander verschiebbar, und das Produkt wird zum Thermoplasten.

Es ist interessant, daß sich auch die Dicarboxylate zweiwertiger Metalle der allgemeinen Formel ( $-\text{OOC}-\text{R}-\text{COOMe}-$ ) in der Schmelze und in konzentrierter Lösung wie Polymere verhalten<sup>46</sup>. Calciumsebacat hat einen Schmelzpunkt von 320°C und verhält sich physikalisch wie ein Penolharz. Aus der Schmelze können Fäden gezogen werden; sie sind allerdings etwas spröde.

Die Strukturaufklärung unregelmäßig intercatenar vernetzter Polymerer ist trotz vieler Arbeiten (vgl. dazu<sup>14</sup>) ein immer noch nicht vollständig gelöstes Problem. Sie ist relativ einfach, wenn die Bindungen leicht spaltbar sind wie bei thermoelastischen Polymeren, bei Ionomeren usw., bei Poly-Schiffschen Basen<sup>47</sup>, bei vernetzten Polyestern usw.<sup>14</sup> Alle diese Spaltungsverfahren

müssen natürlich bei schwer aktivierbaren Bindungen versagen. Gerade die technisch wichtigsten Polymeren weisen jedoch die schwer gezielt spaltbaren Kohlenstoff/Kohlenstoff-Bindungen auf. In der Regel wendet man daher indirekte chemische oder physikalische Methoden an. Chemische Verfahren benutzen entweder die Analyse von Nebenprodukten oder greifen auf mehr oder weniger plausible Annahmen über Stöchiometrie und Reaktionswahrscheinlichkeit zurück. Typisch für dieses Vorgehen ist z. B. die Analyse der niedermolekularen Produkte bei der vernetzenden Polykondensation oder die Bestimmung des Einbaus der Phenylgruppierung bei der Vernetzung von Kautschuk mit Cumolhydroperoxyd. Die Interpretation der Daten bereitet oft Mühe, weil meist inter- und intracatenare Vernetzungen nicht unterscheidbar sind. Die bei der Strukturanalyse auftauchenden Fragen sind bei chemischen Methoden naturgemäß von Stoff zu Stoff verschieden und allgemein gültige Regeln können folglich selten aufgestellt werden.

Physikalische Methoden sind in dieser Beziehung vorteilhafter, da sie nicht auf die chemische Natur der Verknüpfung ansprechen. Das bedeutet aber auch, daß man zur Interpretation stets auf ein Modell angewiesen ist.

Das Hauptproblem bei allen physikalischen Methoden zur Strukturaufklärung von Netzwerken ist, daß sie auf die effektive Vernetzungsdichte  $\nu_{\text{eff}}$  ansprechen.  $\nu_{\text{eff}}$  setzt sich aus einem chemischen und einem physikalischen Beitrag zusammen:

$$(2) \quad \nu_{\text{eff}} = \nu_{\text{chem}} + \nu_{\text{phys}}$$

Die chemische Vernetzungsdichte ist als Molzahl vernetzter Grundbausteine pro Volumeinheit definiert (manchmal auch pro Gewichtseinheit). Bei der vernetzenden Kopolymerisation von z. B. Methylmethacrylat mit Glykoldimethacrylat entstehen aber nicht nur intercatenare Vernetzungsstellen, sondern auch intracatenare (Zyklisierungen) und freie Endgruppen (Verzweigungsstellen, Abb. 17). Zyklisierungen und Verzweigungsstellen sind aber z. B. bei Messungen der Elastizität nicht wirksam. Die Zahl der freien Endgruppen ist nach FLORY<sup>5</sup> durch  $2\rho/M_0$  gegeben, wobei  $\rho$  die Dichte des Polymeren ist,  $M_0$  ist das Molekulargewicht des Primärmoleküls vor der Vernetzung; es ist nach neueren Versuchen als Gewichts- und nicht als Zahlenmittel einzusetzen<sup>48</sup>. Durch Zyklisierung geht ferner im Bereich kleiner Vernetzungsdichten stets ein konstanter Bruchteil an Vernetzungsstellen verloren<sup>48</sup>. Für den chemischen Anteil der Vernetzungsdichte erhält man somit mit der Molzahl der Ketten  $n$  pro Volumen:

$$(3) \quad \nu_{\text{chem}} = 2n - 2\rho/(M_w)_0 - \nu_{\text{cycl}}$$

Der Anteil an Zyklisierungen hängt sehr stark von der Konstitution der Monomeren ab (Tabelle 1)<sup>48</sup>. Bei hö-

<sup>43</sup> H. P. BROWN, *Rubber Chem. Technol.* 36 (1963) 931.

<sup>44</sup> W. COOPER, *Chem. & Ind.* [London] 1955, 1741; W. COOPER, *J. Polymer Sci.* 28 (1958) 195.

<sup>45</sup> R. W. REES (DuPont), Belg. Pat. 621 846 (28. Februar 1963).

<sup>46</sup> J. ECONOMY, J. H. MASON und L. C. WOHRER, *Polymer Preprints* 7 (1966) 596.

<sup>47</sup> H. RINGSDORF und G. GREBER, *Makromol. Chem.* 25 (1958) 237.

<sup>48</sup> H. WESSLAU, *Makromol. Chem.* 93 (1966) 55.

heren Vernetzungsdichten scheint sich eine andere Gleichung bewährt zu haben, bei der die Beiträge von freien Kettenenden und Ringen in einem einzigen molekulargewichtsabhängigen Glied zusammengefaßt wurden<sup>49</sup>:

$$(4) \quad \nu_{\text{chem}} = 2n - b/(M_w)_0 \quad b > 2\rho$$

Abb. 17. Schematische Darstellung der Strukturelemente eines vernetzten Kopolymeren aus Methylmethacrylat und Glykoldimethacrylat mit 1) intercatenarer Verzweigung, 2) Hauptkette, 3) intracatenarer Verzweigung und 4) isolierter Doppelbindung

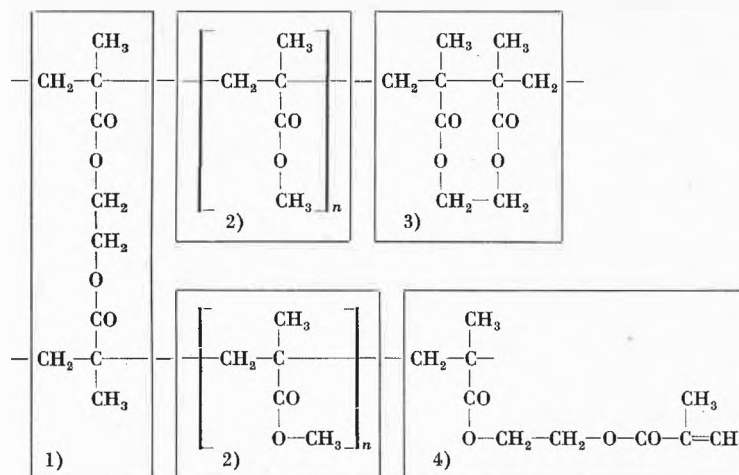


Tabelle 1. Zyklisierungsgrade bei der vernetzenden Kopolymerisation von Styrol mit verschiedenen Divinylverbindungen  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{R}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  (nach WESSLAU<sup>48</sup>)

R	Zyklisierungsgrad (%)
-O-	52
-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -O-	28
-O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-	11
-O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-	0

Für die physikalischen Vernetzungsstellen sind analoge Ansätze mit 2 Konstanten  $a$  und  $K$  vorgeschlagen worden<sup>50,51</sup>, wobei wiederum das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes eingehen soll<sup>48</sup>:

$$(5) \quad \nu_{\text{phys}} = a(1 - K/2n(M_w)_0)$$

Von einer gewissen Vernetzungsdichte an sind bei der vernetzenden Kopolymerisation alle Verschlaufungen festgelegt<sup>14</sup>.

Die Struktur der intercatenaren unregelmäßigen Netzwerke wird aber noch durch andere Faktoren bei der Synthese beeinflusst. Bei der Polymerisation in Masse entstehen nämlich Netzwerke mit sogenannter latenter Porenstruktur. Die weichen Gerüste dieser Netzwerke quellen in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden stark. Mit zunehmender Vernetzung wird das Gerüst immer starrer. Kopolymere aus Styrol mit mehr als 37,3% Divinylbenzol quellen entsprechend in allen Lösungsmitteln nur wenig, jedoch gleich viel<sup>52</sup>.

Erfolgt dagegen die Polymerisation in Gegenwart eines Verdünnungsmittels<sup>53-56</sup>, so lagern sich die zuerst

voneinander isoliert gebildeten vernetzten Teilchen bei fortschreitender Polymerisation zu makroretikularen (makroporösen) Strukturen mit permanenter Porenstruktur zusammen<sup>57-59</sup>. Da in Gegenwart eines Verdünnungsmittels die intracatenare Vernetzung zunächst begünstigt ist, wird die Struktur der Kerne schon bald festgelegt. Durch die eintretende Entmischung wachsen dann die Kerne unter intercatenarer Vernetzung zusammen. Die Poren dieser makroporösen Netzwerke sind also solche zwischen verschiedenen Gelkörnern. Die entstehenden «stabilen» Netzwerke weisen daher eine vom Quellmittel unabhängige permanente Porosität auf (für eine Übersicht vgl.<sup>60</sup>) und können somit mit den klassischen Methoden der Kolloidchemie (Elektronenmikroskopie, Adsorption usw.) zur Aufklärung von Porenstrukturen studiert werden.

#### 4.2 Unregelmäßige intracatenare Netzwerke

Unregelmäßige intracatenare Netzwerke entstehen bei synthetischen Polymeren, wenn die Konzentration des Polymeren bei der Vernetzung genügend klein ist. Da die Knäuelichte eines derartigen intracatenaren Netzwerkes bei sonst gleicher Molekülmasse größer als die eines unverzweigten Polymeren ist, muß der Staudinger-Index dieser «selbstvernetzten» Polymeren kleiner als derjenige der unverzweigten sein. Ein Absinken der Staudinger-Indices mit fortschreitender Vernetzung wird oft beobachtet und darf daher nicht ohne weiteres als Abbau interpretiert werden (vgl. dazu<sup>61</sup>). Solche intracatenaren Netzwerke treten oft bei der Polymerisation von Äthylen und Vinylchlorid auf und werden dort als «Mikrogele» bezeichnet<sup>62</sup>.

<sup>49</sup> G. KRAUS, *J. Appl. Polymer Sci.* 7 (1963) 1257.

<sup>50</sup> A. M. BUECHE, *J. Polymer Sci.* 19 (1956) 297.

<sup>51</sup> L. MULLINS, *J. Appl. Polymer Sci.* 2 (1959) 1.

<sup>52</sup> T. ALFREY jr. und W. G. LLOYD, *J. Polymer Sci.* 62 (1962) 159.

<sup>53</sup> J. A. MIKES, *J. Polymer Sci.* 30 (1958) 615.

<sup>54</sup> W. G. LLOYD und T. ALFREY jr., *Polymer Preprints* 2 (1961) 19.

<sup>55</sup> J. SEIDL, *Chem. Průmysl* 11 (1961) 446.

<sup>56</sup> R. KUNIN, E. MEITZNER und N. BORTNICK, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 305.

<sup>57</sup> J. R. MILLAR, D. G. SMITH, W. E. MARR und T. R. E. KRESSMAN, *J. Chem. Soc. [London]* 33 (1963) 218.

<sup>58</sup> K. A. KUN und R. KUNIN, *J. Polymer Sci. B* 2 (1964) 587.

<sup>59</sup> J. C. MOORE, *J. Polymer Sci. A* 2 (1964) 835.

<sup>60</sup> J. SEIDL, J. MALINSKÝ, K. DUŠEK und W. HEITZ, *Advances Polymer Sci.* 5 (1967) 113.

<sup>61</sup> W. KUHN und H. MAJER, *Makromol. Chem.* 18/19 (1956) 239; W. KUHN und G. BALMER, *J. Polymer Sci.* 57 (1962) 311.

<sup>62</sup> W. O. BAKER, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 511.