Synthese und Bildungsmechanismen vernetzter Polymerer*

Von W. Funke

Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Universität Stuttgart (BRD)

Summary

Polymers with a high molecular weight can be obtained by multifunctional crosslinking reactions despite of possible side reactions which may seriously interfere with the formation of linear polymers. Synthesis of crosslinked polymers may procede by polymerisation with simultaneous crosslinking or by crosslinking of preformed linear polymers. As to certain properties, e.g. those characteristic for the gel state, it is appropriate not only to consider covalent bonds as crosslinks, but also ionic, complex and hydrogen bonds and even other intermolecular interactions.

The course of reaction and the kinetics of crosslinking polymerisation are similar to those of linear polymerisation in concentrated solutions or in substance, yet there are some differences to be noted which may be explained by the hindrance of translational diffusion in crosslinking systems.

There are several causes which may be responsible for structural heterogeneity of polymer networks, as dilution by inert solvents, fixation of growing radical chains at the network, special reactivity ratios of the monomers and phase separation during polymerisation. The occurrance of structural homogeneous networks seems to be rather an exceptional than the normal case.

Some possible ways for synthesizing polymer networks with definite inhomogeneous structure are indicated.

1. Einleitung

Vernetzte makromolekulare Stoffe werden weitgehend durch dieselben chemischen Reaktionen erhalten, mit denen auch lineare Makromoleküle dargestellt werden. Wenn man die vergangenen zwanzig Jahre überblickt, dann läßt sich feststellen, daß die präparative Polymerchemie im wesentlichen das Ziel verfolgte, aus der niedermolekularen organischen Chemie bekannte Reaktionen für die Darstellung hochmolekularer Stoffe zu nutzen. Ein besonders markantes Beispiel für diese Bestrebungen stellt das Gebiet der heterozyklischen Polymeren dar. Gemessen an der Vielzahl prinzipiell zur Synthese linearer makromolekularer Stoffe möglicher Reaktionen und gemessen an dem Umfang der Bemühungen, neue Polymere darzustellen, ist aber die Ausbeute an praktisch nutzbaren, durch neuartige chemische Reaktionen hergestellten makromolekularen Stoffen verhältnismäßig bescheiden geblieben.

Ein wichtiger Grund hierfür ist ein elementares Prinzip der Polymerchemie. Um bei der Synthese linearer Makromoleküle ein möglichst hohes Molekulargewicht zu erreichen, müssen kettenabbrechend wirkende Nebenreaktionen möglichst ausgeschlossen werden. Um wenigstens vermeidbare Nebenreaktionen auszuschließen, muß die Polyreaktion häufig unter Luftausschluß im geschlossenen Reaktionsgefäß durchgeführt werden, und die verwendeten Monomeren oder Ausgangskomponenten müssen extrem rein sein.

Diese Schwierigkeiten erklären mit, weshalb makromolekulare Stoffe aus linearen Polymeren meistens völlig getrennt dargestellt und verarbeitet werden müssen, und warum eine große Zahl chemischer Reaktionen aus der organischen Chemie bei Verwendung entsprechender bifunktioneller Reaktionspartner nicht zu den gewünschten hochmolekularen Stoffen führen.

Einen Ausweg aus diesem Dilemma bietet häufig die Darstellung vernetzter makromolekularer Stoffe. Wird nämlich die Funktionalität der Ausgangskomponenten genügend erhöht, dann kann in Kauf genommen werden, daß ein Teil der funktionellen Gruppen durch Nebenreaktionen verlorengeht und daher nicht mehr für den Aufbau des Makromoleküls verfügbar ist. Die Netzwerkbildung kann ferner dadurch begünstigt werden, daß Nebenreaktionen selbst zur Vernetzung führen, und es ist wahrscheinlich nicht übertrieben zu behaupten, daß eine ganze Reihe technisch wichtiger makromolekularer Stoffe, wie z. B. Phenolharze, Polyesterharze oder Alkydharze, durch Vorhandensein eines Überschusses funktioneller Gruppen im Ausgangsmolekül überhaupt erst brauchbare Eigenschaften erhalten kann. Daher besteht auch eine gewisse Hoffnung, Reaktionen der niedermolekularen Chemie, die wegen ihrer schlechten Ausbeute für die Darstellung linearer Polymerer ungeeignet sind, noch mit Erfolg zur Herstellung vernetzter makromolekularer Stoffe einzusetzen.

2. Bindungstypen und Synthesewege bei vernetzten Polymeren

Für die Herstellung vernetzter makromolekularer Stoffe unterscheidet man zwei wichtige Synthesewege (Abb. 1):

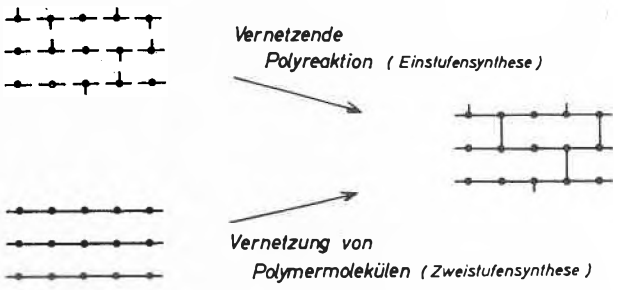


Abb. 1 Synthesewege zur Darstellung vernetzter makromolekularer Stoffe

* Vorgetragen am 4. Symposium über makromolekulare Stoffe – vernetzte Hochpolymere des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 7. und 8. September 1967 in Brunnen (Schweiz).

Tabelle 1. Einteilung kovalent vernetzter Makromoleküle nach dem Polyreaktionstyp

Bindungstyp	Polyreaktionstyp	Vernetzende Polyreaktion	Vernetzung von Polymeren (Primärmoleküle)
Kovalent	Polymerisation von Monomeren mit		
	a) ungesättigte Bindungen		
	1. Radikalisch	Styrol/Divinylbenzol, Diacrylate	Polybutadien (Peroxid) Kautschuk, vulkanisiert Ungesättigte Polyesterharze
	2. Ionisch	Styrol/Divinylbenzol[1] Phenylendiacrylnitril[2]	
	3. Ionisch + radikalisch (Zweistufenpolymerisation)		Poly (N-Vinyl)-amide[3,5] Poly (Vinyl)-formaldehyd[4,5]
	b) Ringstruktur	Pyromellithsäureanhydrid + Epoxid	Styrol-N-Methacryloyl-ε-caprolactam + Caprolactam[6]
	Polykombination	Tri- oder Oligo-Radikale[7]	Polyäthylen (radiochemisch) Polyisopren (peroxidisch) Polyazide (Belichtung) } Polyradikale[8,9,10]
	Polydimerisation		Polyvinylcinnamat[11,12]
	Polyaddition	Diepoxid-Polyamine	Isocyanatharze
			Polyepoxidharze + Polyamine Polybutadien + Dithiocarbonsäuren oder Dithioalkohole
	Polykondensation	Harnstoff-, Melamin-, Phenolharze, Polyester	Acrylamidharze + CH_2O

Tabelle 2. Einteilung ionisch, komplex, durch Wasserstoffbrücken und nebenvalent vernetzter Makromoleküle

Bindungstyp	Polyreaktionstyp	Vernetzende Polyreaktion	Vernetzung von Polymeren (Primärmoleküle)
Ionisch	Ionomerisation		Styrol-Methacrylsäure-Kopolymer + Me^+, Me^{++}[13,14,15,16]
Komplex	Polykoordination		Polyallylacetoacetat + Be^{++} Polyvinylalkohol + Cu^{++}[17]
H-Brücken		Polyamide, Polyäther + H_2O[18]	Carboxylgruppenhaltige Polymere[24]
Nebenvalent			Polyolefine
a) Dispersion	Kristallisation[19]		Blockkopolymere, Pfropfpolymere[22]
b) Dipol-Dipol	Aggregation[23]	Polymere in festem	Polyvinylchlorid in Butenon[20]
c) Dipol-ind. Dipol		Zustand und in Lösung	Polyacrylnitril in DMF + H_2O[21]
d) Dipol-Ion	Assoziation[23]		Polymethylenäther in Benzol
Mechanisch	Ineinander greifende Ringe, Kettenverschlingungen		Schwefel, Polyphosphornitrilchlorid Kautschuk

[1] P. Rempp, ACS *Div. Polymer Chem. Preprint 7/1* (1966) 141.
[2] W. Funke, *Makromol. Chem. 93* (1966) 33.
[3] R.C. Schulz und R. Stenner, *Makromol. Chem. 72* (1964) 202.
[4] R.C. Schulz und W. Passmann, *Makromol. Chem. 72* (1964) 198.
[5] R.C. Schulz, *Chimia 19* (1965) 143.
[6] T.M. Frunze, V.V. Kurashev und E.L. Baranov, IUPAC *Symposium, Prag 1965*, Preprint P. 443.
[7] C.H. Bamford, R.W. Dyson und G.C. Eastmond, IUPAC *Symposium, Prag 1965*, Preprint P. 292.
[8] K. Hummel, *Makromol. Chem. 101* (1967) 188.
[9] G.M. Bristow, *J. Appl. Polymer Sci. 9* (1965) 3255.
[10] K. Suga, T. Tsunoda, T. Yamoaka, S. Watanabe und H. Koyama, *Chem. & Ind. 32* (1967) 1362.
[11] Eastman Kodak, A.P. 2 865 750; *Chem. Zbl. 1961*, 3543.
[12] Farbenfabrik Bayer, DAS 1 063 802/3; *Chem. Zbl. 1960*, 11175.
[13] N.Z. Erdi und H. Morawetz, *J. Colloid. Sci. 19* (1964) 708.
[14] A.G. Randell, *Kunststoffe 55* (1965) 316.
[15] A.S. Michaels, *Ind. Eng. Chem. 57*/10 (1965) 32.
[16] R.W. Rees und D.J. Vaugham, ACS *Div. Polymer Chem. Preprint 6*/1 (April 1965) 287.
[17] W. Kuhn, J. Toth und H.J. Kuhn, *Makromol. Chem. 60* (1963) 77.
[18] M. Kh. Gluzman, G.S. Bashura und B.J. Dashevskaya, *Polymer Sci.* USSR *7* (1965) 2216.
[19] C.E. Rogers, V. Stannett und M. Szwarc, *J. Physic. Chem. 63* (1959) 1406.
[20] J. Hengstenberg und E. Schuch, *Makromol. Chem. 74* (1964) 55.
[21] A. Labudzinska, A. Wasiak und A. Ziabicki, IUPAC *Symposium, Prag 1965*, Preprint P. 345. *J. Polymer Sci. C* (1967) Nr. 16, S 2835.
[22] D. Lim und H. Morawetz, *J. Colloid Sci. 20* (1965) 241.
[23] H.G. Elias und H. Dietschy, *Makromol. Chem. 105* (1967) 102.
[24] J.S. Yudelson und R.E. Mack, *J. Polymer Sci. A 2* (1964) 4683.

a) Die einstufige Synthese durch eine unter gleichzeitiger Vernetzung ablaufende Polyreaktion, und
b) die zweistufige Synthese durch Vernetzung bereits vorgebildeter Makromoleküle, sogenannter Primärmoleküle.

Für beide Synthesewege gibt es zahlreiche Beispiele. Manchmal wird auch, vor allem aus verarbeitungstechnischen Gründen, ein Mittelweg gewählt, bei dem in erster Stufe ein oligomeres Präpolymer synthetisiert wird, dessen Ketten sich bei der anschließenden Vernetzungsreaktion gleichzeitig noch verlängern können. Die Einteilung in diese beiden Synthesewege ist daher manchmal etwas willkürlich, besonders dann, wenn zu entscheiden ist, ob polyfunktionelle Oligomere oder niedermolekulare Polymere mit reaktiven Kettenenden als Monomere einer vernetzenden Polyreaktion oder als makromolekulare Primärmoleküle im Sinne des zweistufigen Syntheseweges zu betrachten sind.

In Tabelle 1 werden die vernetzten makromolekularen Stoffe mit kovalenten Vernetzungsbindungen zusammengefaßt und die einzelnen, bei der Herstellung vernetzter Makromoleküle wichtigen Polyreaktionstypen in die beiden Hauptsynthesewege eingeteilt, die durch einige Beispiele illustriert werden.

Die Bindungstypen, welche eine Vernetzung bewirken, sind in erster Linie kovalenter Natur. Daneben spielen aber auch ionische, komplexe und Wasserstoffbrükkenbindungen eine wichtige Rolle. Im Hinblick auf bestimmte, bei vernetzten makromolekularen Stoffen anzutreffenden Eigenschaften des Gelzustands ist es zweckmäßig, den Begriff Vernetzungsbindung weiter zu fassen und darin auch alle möglichen nebenvalenten Bindungen einzuschließen (Tabelle 2).

In den folgenden Kapiteln wird eine Übersicht über Reaktionsablauf und kinetische Gesichtspunkte bei der vernetzenden Polymerisation gegeben und Ursachen und Methoden für die Bildung strukturell inhomogener Netzwerke besprochen.

3. Reaktionsablauf und reaktionkinetische Besonderheiten der vernetzenden Polymerisation

3.1 Kritischer Umsatz (am Gelpunkt)

Ein Charakteristikum der zu vernetzten Makromolekülen führenden Polyreaktionen ist der Übergang des Reaktionsgemisches vom flüssigen oder viskosen Zustand in den eines Gels, das nicht mehr vollständig löslich ist. Nach der klassischen Geltheorie[25, 26] entspricht dieser Übergang der beginnenden Netzwerkbildung aus bis dahin nur verzweigten Makromolekülen. Für den kritischen Umsatz an vernetzbaren Grundeinheiten am Gelpunkt Φ_c gilt bei der Vernetzung linearer Makromoleküle durch einfache, statistisch zwischen die Grundbausteine eingeführte Vernetzungsbindungen folgende Beziehung zum Polymerisationsgrad der Primärmoleküle $\overline{P}_{wp}$

$$\Phi_c = \frac{1}{\overline{P}_{wp} - 1} \simeq \frac{1}{\overline{P}_{wp}},$$

wo $\overline{P}_{wp}$ das Gewichtsmittel des Polymerisationsgrades der Primärmoleküle darstellt. Für die Vernetzung ungesättigter Polyesterharze hat GORDON[27] eine allgemeinere Beziehung für den kritischen Umsatz abgeleitet:

$$\Phi_c = \frac{1}{\varrho\,(P_{wp} - 1)\,(P_{wc} - 1)}$$

worin ϱ = Molenbruch polymerisierter Polyester-Doppelbindungen,
P_{wp} = Polymerisationsgrad der Kopolymerketten,
$\overline{P}_{wc}$ = Polykondensationsgrad der Polyesterketten bedeutet.

Für $\overline{P}_{wc} = 2$ reduziert sich obige Beziehung zum Fall einer Vinyl-Divinylkopolymerisation, und für $\varrho = 1$ und $\overline{P}_{wp} = 2$ zum Fall einer Vulkanisation von ungesättigten Polyestern oder anderen ungesättigten Polyolefinen. $\varrho = 1$ würde der Homopolymerisation ungesättigter Polymerer entsprechen.

3.2 Intramolekulare Vernetzung

Eine wichtige Voraussetzung für die Gültigkeit der Beziehungen für den charakteristischen kritischen Umsatz am Gelpunkt ist, daß keine Doppelbindungen der die Vernetzung bewirkenden, polyfunktionellen Monomerkomponenten durch intramolekulare Reaktionen verlorengehen. Findet eine solche intramolekulare Reaktion statt, dann liegt der kritische Umsatz erheblich höher als theoretisch zu erwarten, und im Extremfall findet eine Cyclopolymerisation statt. Die nicht zur effektiven Vernetzung beitragende, weil intramolekular erfolgende Zyklisierung anhängender Doppelbindungen enthaltender Seitengruppen wird durch steigende Verdünnung begünstigt. Die Tatsache allerdings, daß eine größere Zahl von 1,6-Heptadienen auch noch in Substanz oder in hochkonzentrierten Lösungen praktisch nur lösliche Polymere geben, weil sie fast vollständig cyclopolymerisieren, spricht dafür[28, 29], daß in diesen Fällen die Zyklisierung nicht rein statistisch zu erklären ist, sondern daß infolge elektronischer Wechselwirkung zwischen den Doppelbindungen der Monomeren oder zwischen dem aktiven Kettenende und der an derselben Kette anhängenden, benachbarten Vinylgruppe energetisch

[25] P.J. FLORY, *J. Amer Chem. Soc. 63* (1941) 3083, 3091, 3096.
[26] W.H. STOCKMAYER, *J. Chem. Physics 12* (1944) 125.
[27] M. GORDON, B.M. GRIEVESON und J.D. MCMILLAN, *Trans. Faraday Soc. 52* (1956) 1012.
[28] G.B. BUTLER und M.A. RAYMOND, *J. Polymer Sci. A3* (1965) 3413.
[29] G.B. BUTLER, ACS *Div. Polymer Chem. Preprint 8*/1 (April 1967) 35.
[30] R.C. SCHULZ und R. STENNER, *Makromol. Chem. 91* (1966) 10.

begünstigte, ringförmige Molekülkonformationen vorliegen.

Die Ringschlußreaktion kann außerdem auch durch das Reaktionsmedium beeinflußt werden, weil Lösungsmittel bei Polymeren unterschiedliche Solvatations- und Assoziationsverhältnisse bewirken und dadurch ebenfalls die Molekülkonformation verändern können. So deutet SCHULZ[30] die bei der radikalischen Polymerisation von Bis-(N-vinyl)-Verbindungen unerwartet große Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel durch eine starke Wechselwirkung mit dem Monomeren. Es wird vermutet, daß die Bildung eines überraschend hohen Anteils an höhergliedrigen Ringen auf eine, durch besondere Solvatation in bestimmten Medien begünstigte Ringschlußreaktion beim Wachstumsvorgang zurückzuführen ist.

3.3 Reaktivitätsverhältnisse bei der vernetzenden Kopolymerisation

Eine wichtige Vereinfachung für die theoretische Behandlung von Vernetzungsreaktionen ist eine gleiche Reaktivität aller funktionellen, zur Vernetzung fähigen Molekülgruppen. Auch hier soll die Betrachtung auf die Vernetzung durch radikalische Polymerisation beschränkt werden. Wenn die polymerisationsfähigen Doppelbindungen von Divinylmonomeren konjugiert sind, wie z.B. bei Butadien oder bei *p*-Divinylbenzol, dann ist die Reaktivität der zweiten Vinylgruppe nach Polymerisation der ersten im allgemeinen erheblich verändert. Sofern aber die Elektronensysteme der einzelnen Doppelbindungen in den Vernetzermolekülen nicht miteinander in Wechselwirkung stehen und die Polymerisation der anhängenden Doppelbindung durch den Polymerkettenrest nicht sterisch behindert wird, ist anzunehmen, daß die Reaktivität der noch freien, anhängenden Doppelbindungen von einpolymerisierten Vernetzereinheiten durch die Fixierung an Polymerketten nicht wesentlich beeinträchtigt wird.

3.3.1 Reaktivitätsverhältnisse vor dem Gelpunkt

Für die vernetzende Kopolymerisation ist daher in diesen Fällen mindestens bis zum Gelpunkt keine Änderung der Reaktivitätsverhältnisse zu erwarten. Die von GORDON und Mitarbeitern[31] für Umsätze bis zum Gelpunkt (< 10 %) grob bestimmten Kopolymerisationsparameter von Methylmethacrylat und Polyäthylenfumarat ($r_M = 17$, $r_F = 0{,}25$) entsprechen zwar nur tendenzmäßig den von BURNETT und Mitarbeitern[32] für die lineare Kopolymerisation von Methylmethacrylat und Diäthylfumarat gefundenen Werten ($r_M = 2{,}1$, $r_F = 0{,}05$), doch sind die von GORDON angegebenen Werte sicher ungenau.

[31] M. GORDON und J.D. MCMILLAN, *Makromol. Chem. 23* (1957) 188.
[32] G.M. BURNETT, J.M. PEARSON und J.D.B. SMITH, *J. Polymer Sci. A 1*/4 (1966) 2024.

3.3.2 Reaktivitätsverhältnisse nach dem Gelpunkt

Für die nach dem Gelpunkt ablaufende Kopolymerisation nahm GORDON[31] an, daß die Reaktivitätsverhältnisse der Komonomeren während dieser durch Diffusionskontrolle der Abbruchreaktion charakterisierten Phase unverändert bleiben. Die Richtigkeit dieser Annahme konnte von FUNKE und Mitarbeitern sowie, unabhängig davon, von BOHDANECKY und Mitarbeitern an ungesättigten Polyesterharzen aus Fumarsäure-Polyestern und Styrol experimentell bewiesen werden[33]. Danach wird unter den obengenannten Voraussetzungen die Reaktivität anhängender Gruppen mit polymerisierbaren Doppelbindungen durch die Verbindung mit dem Netzwerk bis zu relativ hohen Umsätzen nicht beeinträchtigt. Bei der vernetzenden Kopolymerisation von Dimethacrylaten und Acrylnitril bzw. Styrol kamen ASO und Mitarbeiter[34] sowie WESSLAU[35] zum gleichen Ergebnis.

Die Kopolymerisationsparameter von Styrol und Fumarsäure-Polyestern waren von der Verwendung verschiedener linearer oder nicht am α-C-Atom substituierter Dialkohole praktisch unabhängig, soweit dies innerhalb der bei diesen Ergebnissen zu erwartenden Fehlergrenze festgestellt werden kann[36]. Bei der linearen Kopolymerisation von Styrol und α-C-substituierten, einwertigen Alkoholen wurden dagegen die Kopolymerisationsparameter beeinflußt[37].

Gegen Ende der Kopolymerisation werden schließlich auch die Reaktivitätsverhältnisse verändert, weil die Beweglichkeit der dann noch übrigen Monomereinheiten unterschiedlich stark beeinträchtigt wird. So wird bei der Kopolymerisation von ungesättigten Polyesterharzen zum Schluß praktisch nur noch Styrol polymerisiert[38].

3.3.3 Beeinflussung der Wachstumsgeschwindigkeit und der Kopolymerisationsparameter durch Lösungsmittel

Bei der Kopolymerisation von Poly (äthylenfumarat) und Styrol in Dioxanlösungen stellten BURNETT und Mitarbeiter[39] fest, daß das mittlere Zahlenmolekulargewicht und die Viskositätszahl mit zunehmendem Umsatz um so rascher ansteigen, je höher die Konzentration an Monomeren und besonders an Polyestern war. Dieser Zusammenhang wurde durch eine mit zunehmender Konzentration steigende intermolekulare Vernetzung erklärt. Der von den Autoren gezogene Schluß, daß die mit steigender Verdünnung zunehmende intra-

[33] W. FUNKE, *Advances Polymer Sci. 4*/2 (1965) 157.
[34] C. ASO und K. SADAKATA, *Koggo Kagahn Zasshi 62* (1959) 1610.
[35] H. WESSLAU, IUPAC *Symposium, Prag 1965*, Preprint P. 369.
[36] W. FUNKE, S. KNÖDLER und K. HAMANN, *Makromol. Chem. 57* (1962) 192.
[37] L.F. VAN DER BURGH und C.E. BROCKWAY, *J. Polymer Sci. A 3* (1965) 575.
[38] W. FUNKE, *Advances Polymer Sci. 4*/2 (1965) 209.
[39] G.M. BURNETT, J.M. PEARSON und J.D.B. SMITH, *J. Polymer Sci. A 1* (1966) 2543.

molekulare Kopolymerisation mit einer entsprechenden Änderung der Reaktivitätsverhältnisse zusammenhängt, erscheint ohne zusätzliche Annahmen nicht zwingend, da eine intramolekulare Reaktion schon allein durch Verdünnung begünstigt wird.

Im Gegensatz zur ionischen Polymerisation wird bei der radikalischen Polymerisation im allgemeinen keine merkliche Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit vom verwendeten Lösungsmittel erwartet. Neuere Ergebnisse von HENRICI-OLIVÉ[40] und von BAMFORD[41] zeigten jedoch, daß mindestens in bestimmten Fällen der Geschwindigkeitskoeffizient der Wachstumsreaktion in verschiedenen Lösungsmitteln variiert. Als Erklärung wird eine Komplexbildung des Radikalkettenendes mit dem Lösungsmittel für wahrscheinlich gehalten.

Eine Beeinflussung der Reaktivitätsverhältnisse von Monomeren bei der Kopolymerisation durch das verwendete Lösungsmittel wurde von KERBER[42] berichtet, der hierfür eine starke Wechselwirkung der Monomeren mit dem Lösungsmittel bzw. eine Selbstassoziation des Monomeren als Erklärung angibt. Gleichgültig, ob eine solche Wechselwirkung des radikalischen Kettenendes oder/und des Monomeren mit dem Lösungsmittel stattfindet, wäre dies eine plausiblere Erklärung für eine Beeinflußung der Reaktivitätsverhältnisse durch die Verdünnung mit Lösungsmitteln als eine intramolekulare Kopolymerisation.

3.4 Reaktionskinetisch verschiedene Phasen bei der vernetzenden Polymerisation

3.4.1 Erste Polymerisationsphase (Polymerisation vor dem Gelpunkt)

Bei einer unter Vernetzung ablaufenden Polymerisation lassen sich drei reaktionskinetisch verschiedene Phasen unterscheiden. In der ersten Phase findet im Idealfall eine durch den stationären Zustand charakterisierte Polymerisation statt, die ähnlich wie eine lineare Polymerisation abläuft, und deren Geschwindigkeit der Monomerkonzentration proportional ist. Es wurde jedoch von ALLEN und PATRICK[43] sowie von NORTH und REED[44] darauf hingewiesen, daß die Abbruchreaktion bei der linearen Polymerisation in Substanz oder in konzentrierten Lösungen bereits von Beginn an diffusionskontrolliert ist, und daß beim Geleffekt noch eine zusätzliche Diffusionsbeschränkung der Makroradikale stattfindet.

3.4.2 Zweite Polymerisationsphase (Geleffekt)

Im Bereich des Gelpunkts, aber nicht unbedingt damit zusammenfallend[31], beginnt eine zweite Polymerisationsphase, in der die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich zunimmt. Diese als Trommsdorf- oder Gel-Effekt bekannte Erscheinung tritt häufig auch bei der linearen Polymerisation auf, dort allerdings erst bei höheren Umsätzen und meist weniger ausgeprägt. Nach einer Induktionsperiode, während der die Polymerisationsgeschwindigkeit fast konstant bleibt, steigt sie bei der linear verlaufenden Polymerisation im allgemeinen nach 15 bis 30% Umsatz stark an, wie am Beispiel von Methylmethacrylat in Abb. 2[45] zu erkennen ist. Diese Induktionsperiode tritt jedoch nicht bei allen Monomeren in Erscheinung. So wurde bei der Polymerisation von Methylacrylat festgestellt, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit praktisch von Beginn an zunimmt[45] (Abb. 2). Es ist interessant, daß bei der Polymerisation von Methylacrylat in Substanz, vermutlich infolge von Übertragungsreaktionen längs der gebildeten Ketten, eine gewisse Vernetzung und unter bestimmten Bedingungen sogar Popcornbildung beobachtet wurde. Es liegen daher hier wahrscheinlich ähnliche Verhältnisse vor wie bei einer vernetzenden Polymerisation, bei der die Polymerisationsgeschwindigkeit im allgemeinen ebenfalls bereits nach sehr geringen Umsätzen rasch ansteigt.

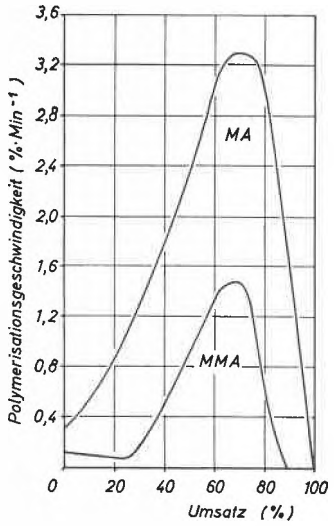


Abb. 2 Änderung der Polymerisationsgeschwindigkeit mit dem Umsatz bei der Polymerisation von Methylacrylat (MA)[61] und von Methylmethacrylat (MMA)[45] in Substanz (nach BURNETT und DUNCAN)

Bei der linearen Polymerisation entsteht der Geleffekt dadurch, daß sich die Geschwindigkeit der Abbruchsreaktion erheblich verringert, während die Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion bis zu hohen Umsätzen nicht diffusionskontrolliert und daher praktisch nicht beeinträchtigt wird[46]. Diese Verringerung der Abbruchgeschwindigkeit der wachsenden Makroradikale wurde

[40] G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ, *Makromol. Chem. 68* (1963) 219.
[41] C. H. BAMFORD und S. BRUMBY, *Makromol. Chem. 105* (1967) 122.
[42] R. KERBER und H. GLAMANN, *Makromol. Chem. 100* (1967) 290.
[43] P. E. M. ALLEN und C. R. PATRICK, *Makromol. Chem. 47* (1961) 154.
[44] A. M. NORTH und G. A. REED, *J. Polymer Sci. A 1* (1963) 1311.
[45] G. M. BURNETT und G. L. DUNCAN, *Makromol. Chem. 51* (1962) 154.
[46] G. V. SCHULZ, *Z. physik. Chem. 8* (1956) 290.

verschiedentlich durch eine Diffusionsbehinderung der zur Berührung zweier radikalischer Kettenenden notwendigen Bewegungsvorgänge erklärt. Da die Abbruchreaktion bei der radikalischen Polymerisation bereits am Beginn der Reaktion, und zwar auch in wenig viskosen Medien diffusionskontrolliert ist[47,48], müssen für den Geleffekt andere abbruchverhindernde Bedingungen entscheidend sein. Auf Grund von UV-spektroskopischen Untersuchungen und Berechnungen der absoluten Kopolymerisationsgeschwindigkeit von Styrol und Methylmethacrylat kamen neuerdings O'Driscoll, Wertz und Husar[49] zum Schluß, daß bei dieser Kopolymerisation die Phenylgruppen benachbarter Styroleinheiten miteinander intramolekular in Wechselwirkung treten und so die Segmentbeweglichkeit und damit auch die Abbruchreaktion hindern. Hiernach wäre also der Gelpunkt mit dem Eintritt einer in Lösung stattfindenden Phasenumwandlung des Kopolymeren verbunden.

Sieht man einmal von solchen, die Segmentbeweglichkeit hindernden, intramolekularen Wechselwirkungen ab, dann sind für das Zusammentreffen radikalischer Kettenenden zur Abbruchreaktion zwei gleichzeitig ablaufende Diffusionsprozesse maßgebend, nämlich die Translationsdiffusion, durch die zwei frei bewegliche Makroradikale zueinandergebracht werden können, und die Segmentdiffusion, durch die die radikalischen Kettenenden in eine für die Berührung günstige Position am Molekülknäuel gelangen können. Durch Polymerisationsversuche mit verschiedenen Alkylacrylaten kam North[50] zum Schluß, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser linear verlaufenden Polymerisation durch die Translationsdiffusion allein nicht hinreichend zu beschreiben ist, und daß die Segmentdiffusion eine entscheidende Rolle spielt. Er betrachtete daher die vor der chemischen Reaktion ablaufenden Diffusionsprozesse als eine Translationsdiffusion, die durch die Wahrscheinlichkeit modifiziert ist, mit der sich beide Radikalkettenenden in für die Segmente anderer Polymermoleküle zugänglichen Positionen befinden.

Bei der vernetzenden Polymerisation treten der Gelpunkt und der Geleffekt häufig schon bei sehr geringen Umsätzen auf, z.B. wurde der Gelpunkt bei Polyesterdimethacrylaten $< 1\,\%$ Umsatz festgestellt[51]. Außerdem nimmt die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit im allgemeinen viel stärker zu als bei der linearen Polymerisation. Diese Unterschiede können darauf zurückgeführt werden, daß für die am Netzwerk gebundenen Makroradikale keine Translationsdiffusion mehr möglich ist. Unter diesen Umständen wäre eine entscheidende Verringerung der Abbruchreaktionsgeschwindigkeit auch bei unveränderter Segmentbeweglichkeit denkbar.

Bei Polyesterdimethacrylaten haben Korolev und Tvorogov[52] festgestellt, daß die scheinbare Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion zwar bereits von Beginn der Polymerisation an abnimmt, aber wesentlich langsamer als die der Abbruchreaktion. Gegen höhere Umsätze, jedoch noch weit entfernt vom vollständigen Umsatz, nahm auch die Wachstumsgeschwindigkeit rasch ab. In diesem Polymerisationsstadium sind die meisten Dimethacrylatmoleküle mindestens einseitig in das Netzwerk einpolymerisiert, und für die weitere Polymerisation stehen im wesentlichen nur die noch polymerisierbaren, aber am Netzwerk anhängenden Methacrylatgruppen zur Verfügung, für die genauso wie für die an das Netzwerk gebundenen Makroradikalketten nur noch eine Segmentdiffusion möglich ist. Die Wachstumsreaktion wird daher in derselben Weise diffusionskontrolliert wie die Abbruchreaktion.

Bei der Kopolymerisation von ungesättigten Polyestern und Styrol wurde gefunden, daß die Reaktivitätsverhältnisse beider Reaktionspartner bis zu relativ hohen Umsätzen praktisch den Werten entsprechen, die bei der linearen Kopolymerisation von Styrol und Fumarsäurediestern ermittelt wurden[33]. Da der Gelpunkt bei dieser vernetzenden Kopolymerisation bereits bei sehr geringen Umsätzen auftritt und die Polyestermoleküle wegen ihrer hohen Funktionalität und wegen des hohen Polymerisationsgrades der Kopolymeren[53] sehr rasch in das Netzwerk einpolymerisiert werden, ist für die restlichen polymerisierbaren Polyestereinheiten nur noch eine Segmentdiffusion möglich. Daß die Reaktivitätsverhältnisse unverändert bleiben, ist nur dann verständlich, wenn für die Reaktion der Fumarsäureeinheiten die Segmentdiffusion der entsprechenden Polyesterketten entscheidend ist, und diese Bewegungsmöglichkeit noch lange nach dem Gelpunkt nicht beeinträchtigt wird. Eine Diffusionskontrolle der Wachtumsreaktion tritt hier, im Gegensatz zur Polymerisation von Dimethacrylaten, erwartungsgemäß erst bei relativ hohen Umsätzen in Erscheinung.

3.4.3 Dritte Polymerisationsphase (Abbruch der Polymerisation, allgemeine Diffusionshemmung)

Der Abbruch der vernetzenden Polymerisation ist auf eine allgemeine Diffusionskontrolle der Start-, Wachstums- und Abbruchreaktion zurückzuführen. Dieser Abbruch erfolgt häufig bei weniger als 100prozentigem Umsatz an Monomeren. Fox und Loshaek[54] geben zwei mögliche Ursachen für eine solche unvollständige Polymerisation der Monomereinheiten an, nämlich:

1. Eine sterische Hinderung der Polymerisation wegen zu großer Entfernung der restlichen Reaktionspart-

[47] S.W. Benson und A.M. North, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 1339.
[48] J. Hughes und A.M. North, *Trans. Faraday Soc. 60* (1964) 960.
[49] K.F. O'Driscoll, W. Wertz und A. Husar, ACS *Div. Polymer Chem. Preprint 8*/1 (April 1967) 380.
[50] A.M. North, *Makromol. Chem. 83* (1965) 15.
[51] G.F. Korolev, B.R. Smirnov, S.G. Bashkirova und A.A. Berlin, *Polymer Sci.* USSR *6* (1964) 1385.
[52] G.V. Korolev und N.N. Tvorogov, *Polymer Sci.* USSR *6* (1964) 1107.
[53] K. Nollen, W. Funke und K. Hamann, *Makromol. Chem. 94* (1966) 248.
[54] T.G. Fox und S. Loshaek, *J. Amer Chem. Soc. 75* (1953) 3544.

ner voneinander. Da die Translationsdiffusion dieser Monomereinheiten wegen Festlegung am Netzwerk verhindert wird, reicht auch eine noch ungehinderte Segmentbeweglichkeit nicht aus, um die Entfernung zwischen den Reaktionspartnern zu überbrücken.

2. Eine sterische Hinderung der Polymerisation durch Einfrieren der Segmentbeweglichkeit. Mit steigender Vernetzung nimmt auch die Einfriertemperatur des entstehenden Polymeren zu. Daher kommt die Polymerisation zum Stillstand, wenn die Polymerisation so weit fortgesetzt wird, daß die Einfriertemperatur die Reaktionstemperatur erreicht.

Beide Effekte können auch zusammen vorkommen. Sie lassen sich dadurch unterscheiden, daß im zweiten Fall die sterische Hinderung infolge Einfrierens der Segmentbewegungen durch Erhöhung der Reaktionstemperatur wieder aufgehoben werden kann. Dadurch kann die Polymerisation fortgesetzt werden, und der Umsatz steigt weiter an. Beispiele hierfür sind sowohl bei der linearen[45] als auch bei der vernetzenden Polymerisation[33] und bei der Vernetzung von Epoxidharzen bekannt[55].

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß der Verlauf der radikalischen linearen Polymerisation in Substanz oder in hochkonzentrierten Systemen und der Verlauf der vernetzenden Polymerisation ähnliche reaktionskinetische Besonderheiten zeigen, und daß die Unterschiede im wesentlichen durch die bei der vernetzenden Polymerisation relativ schnelle und vollständige Unterbindung eines Teils oder aller beteiligten Translationsdiffusionsvorgänge gedeutet werden können.

Es erhebt sich nun die Frage, welche Folgen der Geleffekt und insbesondere die frühzeitige Verhinderung der Translationsvorgänge für die strukturelle Homogenität vernetzter Polymerer haben.

Im folgenden soll daher noch allgemein auf Ursachen und Reaktionsbedingungen eingegangen werden, die für die Strukturbildung vernetzter Makromoleküle, insbesondere vernetzter Polymerisate, maßgeblich sind.

4. Ursachen und Reaktionsbedingungen für die Bildung inhomogener Netzwerkstrukturen

4.1 Einfluß der Verdünnung durch Lösungsmittel; Mikrogelbildung

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß bei vernetzenden Polyreaktionen und bei der Vernetzung polymerer Primärmoleküle die intramolekulare Reaktion mit steigender Verdünnung zunimmt, weil die Wahrscheinlichkeit, daß das Radikalkettenende einer reaktiven Gruppe oder Einheit der eigenen Polymerkette begegnet, um so größer ist, je weiter der Abstand zum nächsten Makromolekül ist. Bei sehr großer Verdünnung verläuft



Konzentrierte Lösung | Verdünnte Lösung, stärkere intramolekulare Vernetzung | Stark verdünnte Lösung, Mikrogelbildung

Abb. 3. Übergang von inter- zu intramolekularer Vernetzung bei zunehmender Verdünnung durch inerte Lösungsmittel (dünne Linien = primäre Makromoleküle; dicke Linien = Vernetzungsketten; Kreuzungsstellen von dicken und dünnen Linien = Vernetzungspunkte)

die Vernetzungsreaktion mindestens überwiegend intramolekular und man hat, sofern alle anderen Bedingungen unverändert bleiben, die Bildung von Mikrogelen zu erwarten, wie es in Abb. 3 gezeigt wird. Diese und die folgenden schematischen Darstellungen sollen lediglich das zu besprechende charakteristische Merkmal veranschaulichen und erheben in allen anderen Details keinen Anspruch auf Wirklichkeitstreue.

4.2 Einfluß der Verdünnung durch Monomere

Es erhebt sich nun die Frage, ob die intramolekulare Vernetzung auch dann zunimmt, wenn das Divinylmonomere statt mit Lösungsmittel mit einem Vinylmonomer verdünnt wird, dessen Doppelbindungen die gleiche Reaktivität besitzen wie die der Vernetzerkomponente.

Von Seidl und Mitherausgebern[56] wird angeführt, daß die Wahrscheinlichkeit einer intramolekularen Vernetzung von Styrol-Divinylbenzol-Kopolymeren bei niedrigen Umsätzen wegen der Verdünnung durch das Vinylmonomere sehr stark ist. Sie sehen in dieser stark intramolekularen Vernetzung zu Beginn der Kopolymerisation die Ursache für die Bildung einzelner dicht vernetzter Zentren, die sich dann bei höheren Umsätzen zu einem Netzwerk zusammenschließen können. Tatsächlich wird aber, wie auch einschränkend bemerkt wird, die intramolekulare Vernetzung nur bei Gegenwart inerter Verdünnungsmittel begünstigt. In lösungsmittelfreien Systemen wird die intramolekulare Vernetzung durch progressive Verdünnung mit Vinylmonomeren nicht begünstigt[57], sondern sogar vermindert[58], was aus reaktionskinetischen Gründen auch einleuchtet.

4.3 Einfluß der Kettenradikalfixierung am Primärnetzwerk

Eine Reihe von Ergebnissen, wie der Verlust der mechanischen Festigkeit vernetzter Polyesterharze in gequollenem Zustand[59] und Lichtstreuungsmessungen bei

[55] W. Fisch, W. Hofmann und R. Schmid, Vortrag anläßlich des 4. Symposium über makromolekulare Stoffe – vernetzte Hochpolymere 7. – 8. September 1967 in Brunnen (Schweiz), *Chimia 22* (1968) Heft 5.

[56] J. Seidl, J. Malinsky, K. Dušek und W. Heitz, *Advances Polymer Sci. 5*/2 (1967) 113.

[57] M. Gordon und R. J. Roe, *J. Polymer Sci. 21* (1956) 27.

[58] A. R. Schultz, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 1855.

[59] W. Funke, *J. Polymer Sci. C* (1967) Nr. 16, S. 1497.

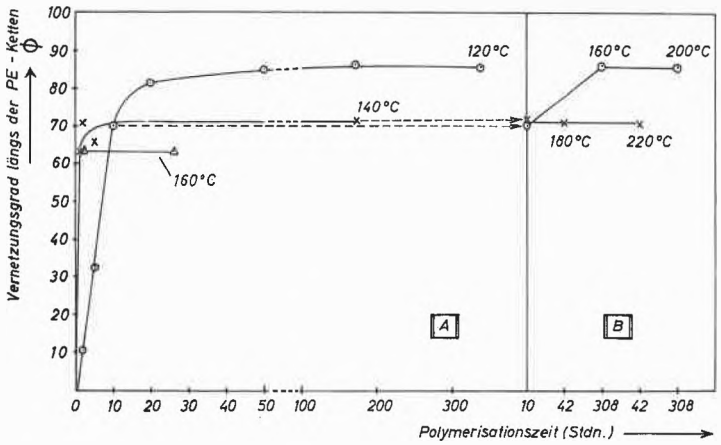


Abb. 4. Einfluß der Reaktionstemperatur bei der Vernetzung von Polyesterharzen auf den Vernetzungsgrad längs der Polyesterketten

verschiedenen Umsätzen[60] sprechen dafür, daß sich bei der vernetzenden Kopolymerisation inhomogen vernetzte makromolekulare Stoffe auch ohne Gegenwart von Lösungsmittel in homogener Reaktionsphase bilden können. Die Bildung solcher, strukturell inhomogener Netzwerke läßt sich durch besondere sterische Verhältnisse erklären, die von Fox und Loshaek[54] diskutiert worden sind.

Bei der in Substanz erfolgenden vernetzenden Polymerisation treten der Gelpunkt und der damit häufig zusammenhängende Geleffekt im allgemeinen bei merklich niedrigeren Umsätzen auf als bei einer entsprechenden, linear in Substanz ablaufenden Polymerisation, besonders dann, wenn Konzentration und Funktionalität der Vernetzerkomponente hoch sind. Am Gelpunkt hat sich ein das ganze Reaktionsmedium durchsetzendes Primärnetzwerk gebildet, das für die charakteristisch veränderten rheologischen Eigenschaften des Systems verantwortlich ist. An diesem Punkt bereits vorhandene Makroradikale sind wegen des relativ hohen Polymerisationsgrades der entstehenden Kopolymerketten[53] überwiegend an dieses Primärnetzwerk gebunden, und neu sich bildende Makroradikalketten werden aus demselben Grund rasch am Netzwerk fixiert. Die Vernetzerkomponente wird aus statistischen Gründen rascher an das Netzwerk gebunden als das Vinylmonomere, besonders dann, wenn erstere eine hohe Funktionalität besitzt. Dabei wird zunächst einmal vorausgesetzt, daß die Reaktivitäten der einzelnen Doppelbindungen eines Vernetzermoleküls gleich sind und sich auch nach der Fixierung durch einseitige Einpolymerisation in das Netzwerk nicht ändern.

Bei der linearen Polymerisation wird die Translationsdiffusion der frei beweglichen Moleküle oder Radikale, im Gegensatz zur Segmentdiffusion der Makromoleküle und -radikale, erst bei relativ hohen Umsätzen für Reaktionen ein geschwindigkeitsbestimmender Vorgang. Bei der vernetzenden Polymerisation dagegen wird die Translationsdiffusion aller Reaktionsteilnehmer – mit Ausnahme des frei beweglichen Vinylmonomers – wegen der Festlegung am Netzwerk verhindert. Der Aktionsradius der am Netzwerk hängenden Radikalkettenenden und Vinylgruppen ist deshalb, selbst bei ungehinderter Segmentdiffusion, schon von geringen Umsätzen an auf bestimmte, durch die Segmentdiffusion und das Kettenwachstum («Wachstumsdiffusion») begrenzte Räume beschränkt. Die Polymerisation läuft daher lokalisiert ab und führt zu inhomogen vernetzten Strukturen. Wie stark sich eine solche strukturelle Inhomogenität manifestiert, hängt von verschiedenen Bedingungen ab.

Bei der thermischen Polymerisation ungesättigter Polyesterharze wurde gefunden, daß der erreichbare Endumsatz an Polyesterdoppelbindungen, der als Maß für den Vernetzungsgrad betrachtet werden kann, von der Reaktionstemperatur zu Beginn der Kopolymerisation abhängt (Abb. 4)[33]. Es zeigte sich, daß der erreichbare Vernetzungsgrad mit steigender Polymerisationstemperatur abnimmt und auch durch nachträgliche Temperaturerhöhung, z. B. von 140 °C auf 180 °C oder 220 °C, nicht verändert wird. Sogar bei Temperaturerhöhung nach einem Umsatz von erst 10 % an Polyesterdoppelbindungen wurde nur derselbe Vernetzungsgrad erreicht wie bei der niedrigeren Anfangstemperatur. Lediglich die Polymerisationsgeschwindigkeit nahm entsprechend zu. Bei allen Versuchen lag die Einfriertemperatur des vernetzten Harzes unter der Reaktionstemperatur. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei der durch Peroxide bei Raumtemperatur initiierten Polymerisation ungesättigter Polyesterharze erhalten.

Da wegen der hohen Funktionalität der Polyesterketten und des hohen Polymerisationsgrades der Kopolymerketten der Gelpunkt schon nach sehr geringen Umsätzen erreicht wird, ist offenbar die Struktur des hier gebildeten Primärnetzwerkes von Einfluß auf den weiteren Polymerisationsablauf. Vom Gelpunkt an ist eine Translationsdiffusion der wachsenden Makroradikalketten kaum mehr möglich. Deshalb muß die Kopolymerisation um bestimmte, am Primärnetzwerk fixierte Zentren ablaufen, deren Zahl ebenso von der Reaktionstemperatur und damit von der Radikalkonzentration

[60] L. Gallacher und F. A. Bettelheim, *J. Polymer Sci. 58* (1962) 697.
[61] G. M. Burnett und G. L. Duncan, *Makromol. Chem. 51* (1962) 177.

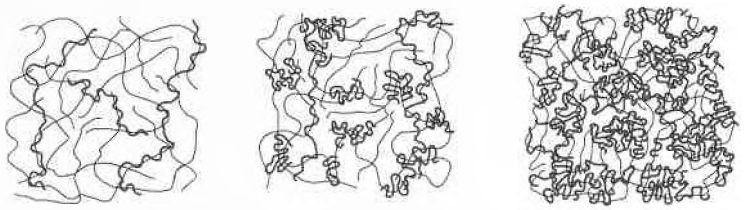


Abb. 5. Schematische Darstellung der von Zentren ausgehenden Netzwerkbildung bei der Kopolymerisation ungesättigter Polyesterharze (dünne Linien = Polyesterketten als Primärmoleküle; dicke Linien = vernetzende Kopolymerisationsketten)

Bildung des Primärnetzwerkes im Bereich des Gelpunktes

Translationsdiffusion gehindert, nur Segmentdiffusion

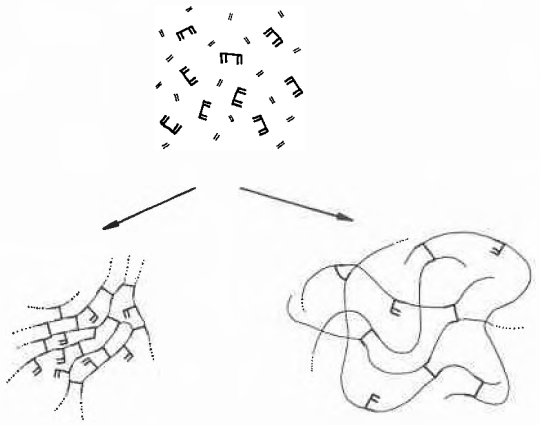
Späteres Stadium der Polymerisation

abhängt, wie die Struktur des Primärnetzwerkes selbst (Abb. 5). Wenn angenommen wird, daß Zahl und Umfang dieser Vernetzungszentren die Beweglichkeit und Zugänglichkeit der noch polymerisierbare Einheiten enthaltenden Polyestersegmente beeinflußt, wäre verständlich, warum der Endumsatz von den Reaktionsbedingungen zu Beginn der Polymerisation abhängt.

Auch bei makroporösen Netzwerken wird auf einen Zusammenhang zwischen dem am Gelpunkt gebildeten Primärnetzwerk und der Netzwerkstruktur am Ende der vernetzenden Kopolymerisation hingewiesen[62].

4.4 Einfluß der Reaktivitätsverhältnisse der Monomeren

Eine weitere Ursache für die Entstehung strukturell inhomogener Netzwerke kann mit den relativen Reaktivitäten der Monomerenkomponenten zusammenhängen. Um die Verhältnisse zu vereinfachen, soll zunächst eine gleiche Reaktivität der Doppelbindungen von Vinyl- und Divinylmonomeren und anhängenden Vinylgruppen vorausgesetzt werden. Bei einer statistischen, alternierenden oder bei einer azeotropen Kopolymerisation ändert sich die Zusammensetzung der entstehenden Polymeren bei äquivalenter bzw. azeotroper Zusammensetzung des Monomerengemisches mit steigendem Umsatz nicht. In diesen Fällen ist daher eine homogene Netzwerkstruktur zu erwarten, sofern keine anderen Ursachen eine inhomogene Struktur begründen. Dagegen ist zu erwarten, daß die Strukturheterogenität des Netzwerkes um so stärker wird, je größer die relative Reaktivität der Doppelbindungen der Divinylmonomeren oder einer polyfunktionellen Vernetzerkomponente, oder je höher die relative Reaktivität eines im Überschuß vorhandenen ($[M_1] > [M_1]_{azeotrop}$) Vinylmonomeren ist (Abb. 6).



z.B.: r_1 und $r_2 < 1$ oder $r_1 >$ bis $\gg r_2$ und $[M_1] > [M_1]_{azeotrop}$

z.B. Statistische Kopolymerisation $r_1 \cong r_2 \cong 1$
Alternierende Kopolymerisation r_1 und $r_2 \cong 0$
Azeotrope Kopolymerisation

Abb. 6. Einfluß der Kopolymerisationsparameter und des Monomerenverhältnisses auf die Netzwerkstruktur (Anfangsstadium einer vernetzenden Kopolymerisation zwischen Vinyl- und Divinylmonomeren)

Bei gleichen, aber < 1 liegenden, relativen Reaktivitäten beider Monomerkomponenten, z.B. Styrol/*m*-Divinylbenzol, wird die Divinylverbindung rasch verbraucht, wenn das Vinylmonomere in größerem Überschuß vorhanden ist, und es entstehen Makromoleküle mit dichten vernetzten Kernen, an denen lange Styrolketten haften[63].

Die Verhältnisse werden komplizierter, wenn die relative Reaktivität der anhängenden Vinylgruppen anders ist als die des Divinylmonomeren, wie beispielsweise bei Styrol/*p*-Divinylbenzol. Ein solches Monomerengemisch verhält sich wie ein Dreikomponentensystem[64]. Bei der Kopolymerisation von Styrol und *p*-Divinylbenzol wurde festgestellt, daß die Divinyleinheiten in den Ketten dichter beisammenliegen und diese wahrscheinlich mehr freie, anhängende Vinylgruppen besitzen als bei den im Netzwerk gleichmäßiger verteilten *m*-Divinylbenzoleinheiten[65].

4.5 Einfluß der Phasentrennung bei der Vernetzung (Makroporöse Netzwerke)

Besondere, strukturell heterogene Netzwerke sind die makroporösen Kopolymeren, die auf Grund ihrer großen inneren Oberflächen für chromatographische Zwecke und als Ionenaustauscher interessant sind[56]. Diese inhomogenen Netzwerke werden dadurch erhalten, daß ein Gemisch aus einem Vinyl- und einem Divinylmonomeren, am häufigsten Styrol-Divinylbenzol, in

[62] J.R. Millar, D.G. Smith, W.E. Marr und T.R.E. Kressmann, *J. Chem. Soc. 1963*, 218.

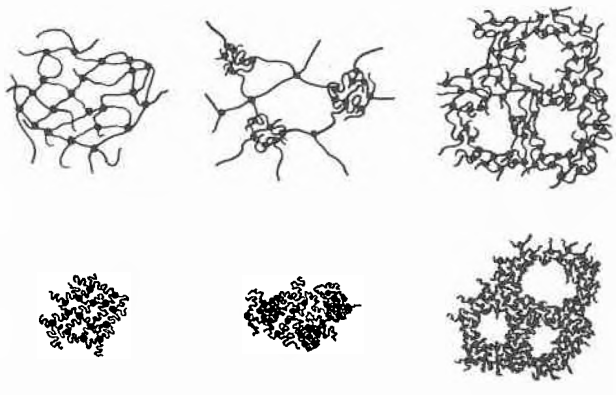
[63] R.H. Wiley und E.E. Sale, *J. Polymer Sci. 42* (1960) 491.
[64] W.E. Gibbs, *J. Polymer Sci. A 2* (1964) 4809.
[65] R.H. Wiley und G. Devenuto, *J. Polymer Sci. A 3* (1965) 1959.



Gutes Lösungsmittel | Schlechteres Lösungsmittel | Entmischung in zwei Phasen

Abb. 7. Schematische Darstellung des Einflusses unterschiedlich solvatisierender Lösungsmittel auf die Netzwerkstruktur (dünne Linien = primäre Makromoleküle; dicke Linien = Vernetzungsketten)

Gegenwart eines polymerisationsinerten Verdünnungsmittels kopolymerisiert wird. Für die Inhomogenität dieser Netzwerke sind mehrere Ursachen maßgebend, von denen der Einfluß der relativen Reaktivitäten der Komonomeren und der Einfluß der Verdünnung bereits erwähnt wurden. Neben der Begünstigung der intramolekularen Vernetzung spielt aber die Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels noch eine besondere Rolle. Wie DUŠEK[66,67] auf Grund thermodynamischer Betrachtungen dargelegt hat, kann das in Gegenwart eines Lösungsmittels entstehende Netzwerk nur so viel Lösungsmittel enthalten, als seiner Gleichgewichtsquellung entspricht[56]. Daher findet bei zunehmender Vernetzung eine Phasentrennung statt, die noch durch eine rein thermodynamisch bedingte Mikroentmischung infolge Unverträglichkeit des Lösungsmittels mit den entstehenden Kopolymerketten modifiziert sein kann (Abb. 7). Diese Phasentrennung kann bereits in der Nähe des Gelpunktes erfolgen, wenn die Konzentration des Verdünnungsmittels und des Divinylmonomeren hoch genug ist. In diesem Falle bildet sich eine Dispersion mit poröser Struktur. Findet die Entmischung nach der Ausbildung eines primären Netzwerkes statt, dann entstehen – je nach Menge an Vernetzer und Verdünnungsmittel im Reaktionsansatz – entweder Netzwerke mit Quellungsporosität oder solche mit einer permanenten Porosität.



Homogenes Netzwerk | Quellungsporöses Netzwerk | Permanent poröses Netzwerk

Abb. 8. Schematische Darstellung der Quellung von Netzwerken verschiedener Struktur in solvatisierenden Lösungsmitteln (oben: gequollen; unten: entquollen)

Bei der Entquellung von quellungsporösen Netzwerken fallen die Zwischenkernketten zusammen, so daß ein geschrumpftes Netzwerk ohne Poren entsteht. Im Gegensatz dazu bleiben in permanent porösen Netzwerken auch nach der Entquellung innere Hohlräume zurück, wie die schematische Darstellung in Abb. 8 zeigt. Die Bildung permanent poröser Netzwerke wird durch zunehmenden Gehalt des Reaktionsgemisches an Divinylmonomeren sowie durch steigende Mengen an Verdünnungsmittel begünstigt.

Werden bei der Kopolymerisation solche Verdünnungsmittel verwendet, in denen sich zwar das Monomerengemisch löst, die entstehenden Kopolymerketten aber gefällt werden, dann entstehen ebenfalls makroporöse Netzwerke. Die Struktur dieser Netzwerke unterscheidet sich aber von den in gequollenem Zustand gebildeten Netzwerken. Das in entquollenem Zustand entstehende Netzwerk besteht aus großen vernetzten Kernen, die durch relativ wenige, stark geknäulte Ketten miteinander verbunden sind. Wie aus Abb. 9 hervorgeht, tritt daher in Gegenwart von Fällungsmitteln die Makroporosität schon bei beträchtlich niedrigeren Divinylbenzolanteilen und Verdünnungen auf[68]. Die Existenzbereiche quellungsporöser Netzwerke liegen oberhalb, die von permanent porösen Netzwerken unterhalb der in Abb. 9 angeführten Kurven.

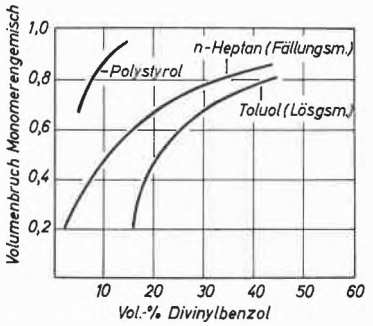


Abb. 9. Existenzbereiche von Styrol-Divinylbenzol-Kopolymerketten mit Quellungsporosität und permanenter Porosität nach SEIDL und Mitherausgebern[56]

Außer durch inerte Lösungsmittel lassen sich makroporöse Netzwerke auch durch Zusatz von makromolekularen Zusatzstoffen, wie Polystyrol, oder von anderen Feststoffen herstellen, die nach der vernetzenden Kopolymerisation aus dem Netzwerk durch Extraktion entfernt werden.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß auch die Bildung von Popcornpolymeren bei der Kopolymerisation ungesättigter Polyesterharze knapp oberhalb der Entmischungstemperatur mit einer bei der Netzwerkbildung stattfindenden Entmischung in Zusammenhang

[66] K. DUŠEK, *Polymer Letters 3* (1965) 209.
[67] K. DUŠEK, *J. Polymer Sci. C* (1967) Nr. 16, S. 1289.
[68] J. R. MILLAR, D. G. SMITH und T. R. E. KRESSMANN, *J. Chem. Soc. 1965*, 304.



Netzwerkbildung durch normal zusammengesetzte Kopolymerketten

Entmischung und Diffusion der Styrolmoleküle zu den wachsenden Zentren

Bildung von Popcorn-Bezirken, die vorwiegend aus Polystyrolketten und freiem Polystyrol bestehen

Abb. 10. Schematische Darstellung verschiedener Reaktionsphasen bei der Bildung von vernetzten Polyesterharzen mit Popcorn-Bezirken (dünne Linie = primäre Polyestermoleküle; dicke Linien = vernetzende Kopolymerketten und Polystyrolmoleküle; Kreuzungsstellen von dünnen und dicken Linien = Vernetzungspunkte)

gebracht worden ist[59,69], deren Verlauf in Abb. 10 schematisch gezeigt wird. Popcornpolymere stellen einen Extremfall von inhomogenen Netzwerken dar.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß es für die Bildung inhomogener Netzwerkstrukturen bei der vernetzenden Polymerisation vier wichtige Einflüsse gibt:

1. Einfluß der Verdünnung
2. Einfluß der Reaktivitätsverhältnisse der Monomeren
3. Sterische Hinderung (gehinderte Translationsdiffusion)
4. Phasentrennung während der Polymerisation

Eine Keimbildung als Beginn der Bildung inhomogener Netzwerke ist wohl sowohl durch intramolekulare Vernetzung als auch durch eine vom Gelpunkt an gehinderte Translationsdiffusion erklärbar. Die intramolekulare Reaktion dürfte bei verdünnten Systemen, die gehemmte Translationsdiffusion bei konzentrierten Systemen und in Substanz die größere Bedeutung als Inhomogenitätsursache besitzen.

Die Bildung homogener Netzwerke stellt eher eine Ausnahme als den Normalfall bei vernetzenden Polyreaktionen dar. Inhomogene Strukturen sind nicht auf vernetzte Polymerisate beschränkt, sondern sind auch bei anderen Typen makromolekularer Stoffe, wie Phenol-, Melamin- oder Epoxidharze, anzutreffen[70,71].

5. Weitere Synthesemöglichkeiten für Netzwerke mit definierter inhomogener Struktur

Durch stufenweisen Aufbau der einzelnen Strukturbestandteile ergeben sich weitere Möglichkeiten zur Darstellung strukturell inhomogener Netzwerke. Mit geeigneten Divinylmonomeren ist es unter bestimmten Reaktionsbedingungen möglich, quellbare Mikrogele herzustellen, die noch eine größere Zahl von anhängenden freien Vinylgruppen besitzen. Bei der Kopolymerisation dieser Vinylgruppen mit Monomeren, welche die Mikrogele anquellen, wäre ebenfalls ein Netzwerk mit inhomogener Struktur zu erwarten, bei dem die Mikrogele als polyfunktionelle Vernetzungszentren auftreten (Abb. 11).

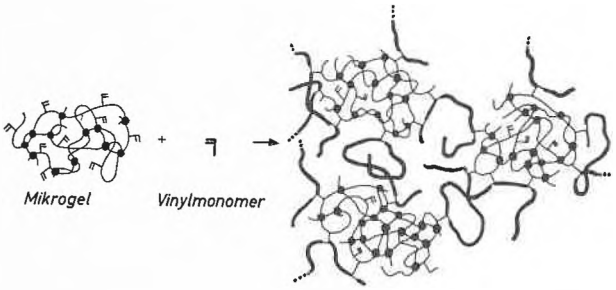


Abb. 11. Schematische Darstellung der Vernetzung von Mikrogelen mit anhängenden, polymerisierbaren Gruppen durch Kopolymerisation mit Vinylmonomeren (dicke Linien = vernetzende Kopolymerketten)

Von Rempp[1] wurde gezeigt, daß bei der Pfropfung von Divinylbenzol auf lebende Polymethacrylatketten sogenannte Sternpolymere entstehen, die aus dicht vernetzten Zentren und anhängenden Polymethylmethacrylatketten bestehen (Abb. 12).

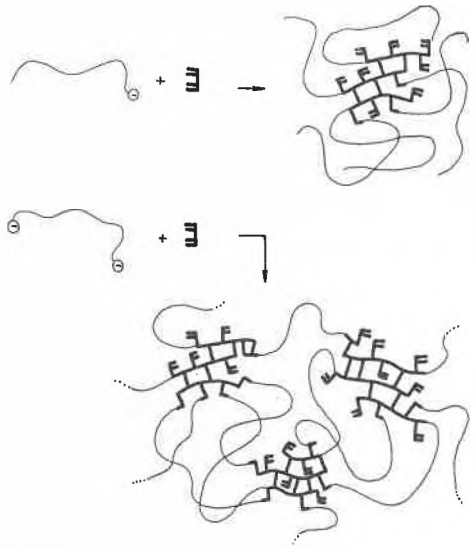


Abb. 12. Bildung inhomogener Netzwerke mit sternförmigen Vernetzungszentren (Sternpolymere: Rempp[1])

Bei Verwendung von Makromolekülen mit zwei lebenden Kettenenden pro Molekül sind ebenfalls im Prinzip strukturell inhomogene Netzwerke zu erwarten. Im Gegensatz zu den Mikrogel-Netzwerken werden hier zuerst die Verbindungsketten und erst anschließend die stark vernetzten Kerne gebildet.

Mischungen aus Acrylaten und Diacrylaten lassen sich an den inneren Oberflächen von Montmorillonit

[69] R. Feinauer, W. Funke und K. Hamann, *Makromol. Chem. 82* (1965) 123.
[70] E. H. Erath und M. Robinson, *J. Polymer Sci. C* (1963) Nr. 3, S. 65.
[71] H. P. Wohnsiedler, *J. Polymer Sci. C* (1963) Nr. 3, S. 77.

adsorbieren und dort durch radiochemische Initiierung polymerisieren[72,73]. Auf diese Weise gelingt es, zweidimensionale, schichtähnliche Makromoleküle, sogenannte Flächenpolymere, herzustellen. In ähnlicher Weise ist es möglich, Acryl- oder Methacrylsäure auf oxidischen Feststoffen, wie TiO_2, Fe_2O_3 oder ZnO, zu adsorbieren und anschließend in adsorbiertem Zustand mit Vinylmonomeren wie Styrol zu kopolymerisieren (Abb. 13)[74]. Die gebildeten Kopolymeren können im Falle von ZnO durch Auflösen des Substrats isoliert und identifiziert werden. Wenn diese Kopolymerisation in Gegenwart von wenig Vinylmonomer durchgeführt wird, besteht die Möglichkeit, chemisch inhomogen aufgebaute Netzwerke zu erhalten, bei denen die Festkörperpartikel als multifunktionelle Vernetzungsstellen dienen.

Die Erkenntnis, daß vernetzte makromolekulare Stoffe häufig strukturell inhomogen sind, zwingt nicht

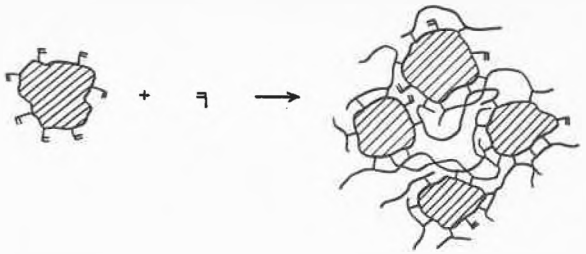


Abb. 13. Festkörper mit absorbierten oder gebundenen Vinylgruppen als multifunktionelle Vernetzereinheiten («chemisch verstärkende Füllstoffe»)

nur zu modifizierten Vorstellungen bei den Beziehungen zwischen der Vernetzungsdichte und der Quellung (Flory-Huggins-Theorie) oder dem Spannung-Deformations-Verhalten (Kinetische Theorie der Kautschukelastizität), sondern eröffnet auch ein neues Gebiet der synthetischen makromolekularen Chemie, das zum Ziel hat, vernetzte Makromoleküle mit spezieller und definierter inhomogener Struktur herzustellen. Die Darstellung makroporöser Netzwerke ist hierzu ein bemerkenswerter Anfang.

[72] A. Blumstein und H. E. Ries, *J. Polymer Sci. B 3* (1965) 927.
[73] A. Blumstein und F. W. Billmeyer, *J. Polymer Sci. A 2/4* (1966) 465.
[74] K. Nollen, Vortrag Fachgruppe Kunststoffe und Kautschuk, GDCh-Hauptversammlung, Berlin 1967.