

Physikalische Untersuchungen an vernetzten Hochpolymeren*

Von DIETER HEINZE

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein (BRD)

Summary

The effect of chemical cross-links on the elastic properties and the position of the glass temperature is discussed by showing the example of natural rubber which was cross-linked by means of sulfur, peroxyd and radiation. Cross-links reduce the crystallinity of partial crystalline high polymers and render the diffusion of low molecular substances more difficult. With polyester resins the diffusion rate is determinant for the curing. Apart from primary valence cross-links physical cross-linkage can occur because of ordering effects or secondary valence forces. Entanglements, molecular associations, fillers, crystalline regions and amorphous blocks act within limited temperature ranges as physical cross-links. In all these cases the temperature dependence of the dynamic mechanical moduli is a good criterion for configurational elasticity.

I. Einleitung

Vernetzte Hochpolymere und insbesondere ihre Vernetzungsdichte können durch die Löslichkeit, die Gleichgewichtsquellung und das mechanische Verhalten gekennzeichnet werden. Wir wollen uns heute in erster Linie Ergebnissen dynamisch-mechanischer Messungen zuwenden, die in Ludwigshafen nach ihrer Einführung

durch SCHMIEDER und WOLF¹ Anfang der fünfziger Jahre besonders breiten Raum beanspruchen. Messungen der Temperaturabhängigkeit der mechanischen Moduln vernetzter Hochpolymerer gestatten Aussagen über die Glastemperatur und die Vernetzungsdichte, erlauben Rückschlüsse auf die Kristallinität und die Lage der Schmelztemperatur und geben Aufschluß über das mechanische Verhalten der untersuchten Stoffe. Zunächst sollen an hauptvalenzmäßig vernetzten Stoffen die Auswirkungen der Vernetzung auf die Glastemperatur, die Kristallinität und die Diffusion diskutiert und dann einige Beispiele für physikalische Vernetzungen gegeben werden.

2. Chemische Vernetzungsbindungen

a) Vernetzungsdichte und Glastemperatur

Abb. 1 zeigt Untersuchungen über die Vernetzung von Naturkautschuk, die uns längere Zeit beschäftigt haben². Diese Messungen sind ein gutes Beispiel für die Aussagekraft von Torsionsschwingungsexperimenten. Bei tiefen

* Vorgetragen am 4. Symposium über makromolekulare Stoffe in Brunnen (Schweiz), 7. September 1967.

¹ K. SCHMIEDER und K. WOLF, *Kolloid-Z.* 127 (1952) 65.

² D. HEINZE, K. SCHMIEDER, G. SCHNELL und K.A. WOLF, *Kautschuk u. Gummi* 14 (1961) WT 208 und *Rubber Chem. & Techn.* 35 (1962) 776.

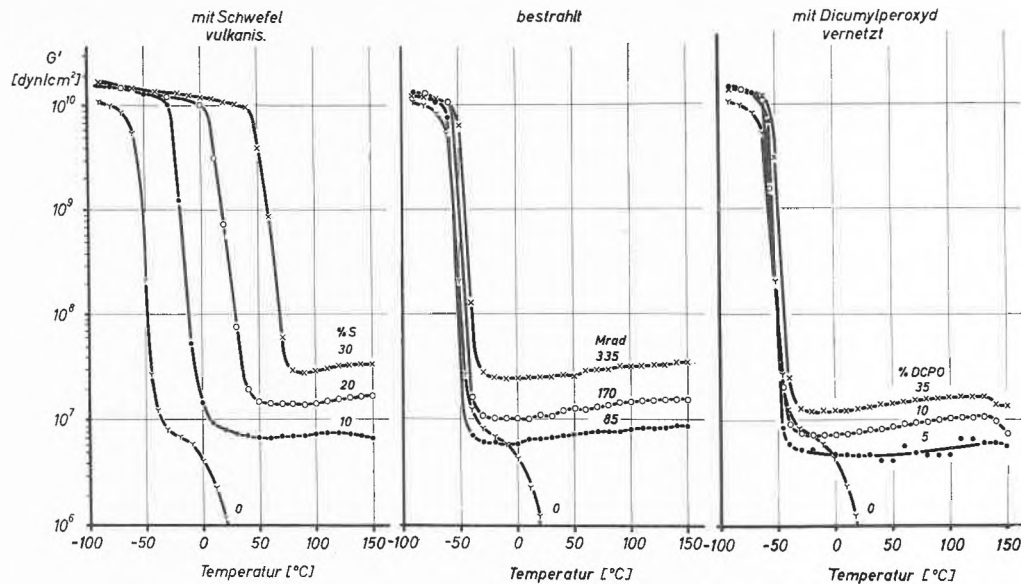


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls G' von auf verschiedenem Wege vernetztem Naturkautschuk

Temperaturen, d. h. im eingefrorenen Zustand, liegt der Schubmodul G' bei 10^{10} dyn/cm². Erhöht man die Temperatur, dann fällt die Schubmodulkurve in einem relativ schmalen Temperaturintervall, dem Erweichungsbereich, um etwa drei Zehnerpotenzen. Nach Erweichen der Substanz tritt aber im Gegensatz zu unvernetztem Naturkautschuk nach der Vernetzung kein Auseinanderfließen auf. Die Schubmodulkurve biegt erneut auf ein stabiles Elastizitätsniveau ein, das bis zu hohen Temperaturen erhalten bleibt. Die Substanz zeigt in diesem Temperaturbereich gummielastische Deformierbarkeit; die Moleküle werden hier nur noch durch Hauptvalenzvernetzungen zusammengehalten. In Übereinstimmung mit der kinetischen Theorie der Gummielastizität³ nimmt der Schubmodul mit der Temperatur leicht zu; der Gummi wird mit steigender Temperatur strammer. Wachsende Vernetzung führt im Temperaturbereich gummielastischer Deformierbarkeit zu einer Erhöhung des Schubmodulniveaus. Diese Erhöhung ist durch die Verengung der Maschen des dreidimensionalen Netzwerkes bedingt. Das stabile Elastizitätsniveau mit einem positiven Temperaturgradienten nach einem deutlichen Übergangsbereich ist ein Kriterium für gummielastisches Verhalten. Die Schwefelvulkanisate enthalten außer Naturkautschuk und den angegebenen Schwefelmengen nur die üblichen Vulkanisationsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel und Aktivatoren.

Charakteristisch für die Schwefelvulkanisation ist nun die erstmals 1929 von KIMURA und NAMIKAWA⁴ beschriebene starke Verschiebung des Übergangsbereiches nach höheren Temperaturen mit zunehmendem Schwefelgehalt. Die Verschiebung erfolgt zwischen 5 und 30%

Schwefelzusatz nahezu linear; sie beträgt für 30% Schwefel + 110°C und hat zur Folge, daß sich ein derart hoch geschwefelter Kautschuk bei Raumtemperatur noch im eingefrorenen Zustand befindet.

Als Ursache der Temperaturverschiebung nahm man lange Zeit an, daß die während der Vulkanisation gebildeten Vernetzungen die Kettenbeweglichkeit hindern und somit eine höhere Temperatur notwendig wird, um die für den flüssigen Zustand fixierter Struktur charakteristische Bewegung der Kettenteile zu ermöglichen⁵. Mit dieser Erklärung waren aber Vernetzungsversuche mit energiereicher Strahlung und mit Peroxyden unvereinbar. Abb. 1 zeigt, daß sich hier hinsichtlich der Temperaturlage der Glastemperatur ein charakteristischer Unterschied gegenüber Schwefelvulkanisaten ergibt. Bezogen auf ungefähr gleiche Höhe des Schubmoduls im gummielastischen Bereich, d. h. auf gleiche Vernetzungsdichte, steht einer Temperaturverschiebung des Übergangsbereiches um etwa 110°C bei der Vulkanisation durch Schwefel eine Änderung von nur etwa 10°C bei den beiden anderen Vernetzungsarten gegenüber. Die durch Bestrahlung oder Peroxyd vernetzten Produkte unterscheiden sich also in ihren mechanischen Eigenschaften bei höheren Vernetzungsdichten grundsätzlich von Schwefelvulkanisaten.

Welche molekularen Vorgänge müssen für die Verschiebung der Glastemperatur verantwortlich gemacht werden?

1. BOYER und SPENCER⁶ sowie UEBERREITER und KANIG⁷ beobachteten an mit Divinylbenzol kopolymerisiertem Styrol (vernetztem Polystyrol), daß sich die

³ E. WÖHLISCH, *Z. Biol.* 87 (1928) 353; vgl. z. B. L. R. G. TRELOAR, *The Physics of Rubber Chemistry*, At the Clarendon Press, Oxford 1949.

⁴ S. KIMURA und N. NAMIKAWA, *J. Soc. Chem. Ind. (Japan) Suppl. Binding* 32 (1929) 196.

⁵ F. H. MÜLLER, *Kolloid - Z.* 77 (1936) 260; K. UEBERREITER, *Z. physik. Chem. B* 45 (1940) 361; R. F. TUCKETT, *Trans. Faraday Soc.* 38 (1942) 310.

⁶ R. F. BOYER und R. S. SPENCER, *Advances Colloid Sci.* 2 (1946) 1.

⁷ K. UEBERREITER und G. KANIG, *J. Chem. Physics* 18 (1950) 399.

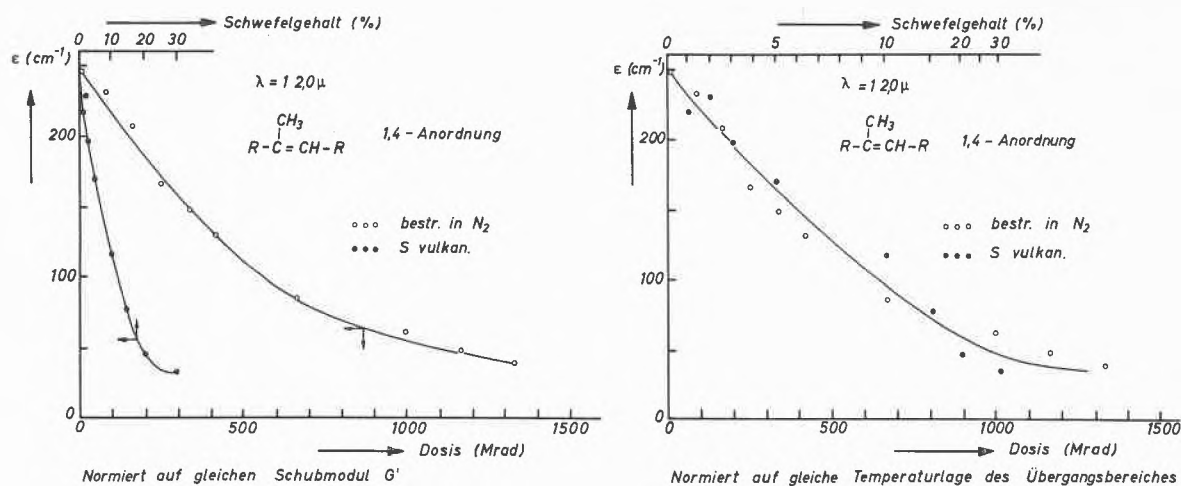


Abb. 2. Änderung des Extinktionskoeffizienten von mit Strahlung und mit Schwefel vernetztem Naturkautschuk; links bezogen auf gleichen Schubmodul, rechts bezogen auf gleiche Temperaturlage des Übergangsbereiches

Glastemperatur erhöht, wenn man in einem Netzwerk ohne Einführung fremder Stoffe die Vernetzung so dicht macht, daß eine zunehmende Behinderung der Kettenbeweglichkeit resultiert.

- Die Glastemperatur verschiebt sich nach höheren Temperaturen, wenn man die Konzentration ein und derselben sterisch hindernden Atomgruppe vergrößert, wie das z. B. bei Kopolymeren aus Isobutylen und Styrol von SCHMIEDER und WOLF⁸ gezeigt wurde.
- Die Glastemperatur erhöht sich ferner, wenn die Konzentration polarer Gruppen so weit steigt, daß eine polare Wechselwirkung stattfindet.

Die bei der Vernetzung mit Strahlung und Peroxyden beobachtete Temperaturverschiebung sollte die unter 1. genannte Ursache haben, d. h. die gleiche wie bei der Vernetzung von Polystyrol, da in beiden Fällen ohne Fremdstoffe gearbeitet wurde.

Für die Temperaturverschiebung bei dem Schwefelvulkanisat ergibt sich auf dieser Basis – auch bei Berücksichtigung gewisser Unterschiede in den Netzwerken, wie z. B. längerer Schwefelketten als Vernetzungsglieder gegenüber der direkten C–C-Verknüpfung bei der Strahlenvernetzung – keine befriedigende Erklärung. Eine Diskussion des beobachteten Effektes auf Grund der polaren Wechselwirkung der Schwefelatome (Ursache 3) stößt auf Schwierigkeiten, da der Abstand der Schwefelatome zumindest bei geringen Schwefelzusätzen zu groß ist, um eine polare Wechselwirkung entstehen zu lassen. Bei der Schwefelvulkanisation von Polyisopren besteht nun aber die Möglichkeit einer intramolekularen Zyklisierung über Schwefelatome⁹. Diese Zyklisierung bleibt ohne Einfluß auf die gummielastischen Eigenschaften, bringt aber eine starke sterische Hinderung mit sich.

Abschätzungen zeigen, daß vor allem die Zyklisierung die starke Verschiebung der Glastemperatur verursacht.

Diese Interpretation wird durch ultrarotspektroskopische Messungen gestützt².

Abb. 2 gibt die Abnahme der 1,4-Doppelbindungen mit zunehmender Vernetzung. Im linken Bild wurde auf gleichen Schubmodul G' im gummielastischen Bereich, d. h. auf gleiche Vernetzungsdichte, normiert. Die 1,4-Doppelbindungen nehmen dann bei der Schwefelvulkanisation wesentlich rascher ab, weil über die Vernetzung hinaus durch die Zyklisierung ebenfalls Doppelbindungen verbraucht werden. Normiert man dagegen auf gleiche Verschiebung der Glastemperatur, d. h. auf die Summe der Kettenverknüpfungen und intramolekularen Ringschlüsse, dann ergibt sich hinsichtlich der Abnahme der Doppelbindungen quantitativ eine recht gute Übereinstimmung zwischen der Schwefelvulkanisation und der Strahlen-Vernetzung. Die Normierung auf gleiche Temperaturlage des Übergangsbereiches ist sinnvoll, sofern sich inter- und intramolekulare Vernetzungen in gleicher Weise auf die Lage der Glastemperatur auswirken und beide Prozesse nach demselben Mechanismus ablaufen. Beide Voraussetzungen sind zumindest in guter Näherung erfüllt. Für die UR-Banden bei $8,84 \mu$ (1,4-*cis*), bei $10,35 \mu$ (*trans*-Vinyl) und bei $11,25 \mu$ (3,4-Anordnung) ergeben sich die gleichen Gesetzmäßigkeiten.

b) Vernetzungsdichte und Kristallinität

Wir haben an dem Beispiel der Vernetzung von Naturkautschuk die Auswirkung der Vernetzung auf die Glastemperatur und die mechanischen Moduln oberhalb der Glastemperatur diskutiert. Die Vernetzung beeinflusst aber verständlicherweise sehr stark auch die Kristallisierbarkeit (Abb. 3). Die Vernetzung von Polyäthylen oberhalb seiner Schmelztemperatur, d. h. bei Bedingun-

⁸ K. SCHMIEDER und K. WOLF, *Kolloid-Z.* 134 (1953) 149.

⁹ E. H. FARMER, *Advances Colloid Sci.* 2 (1946) 299.

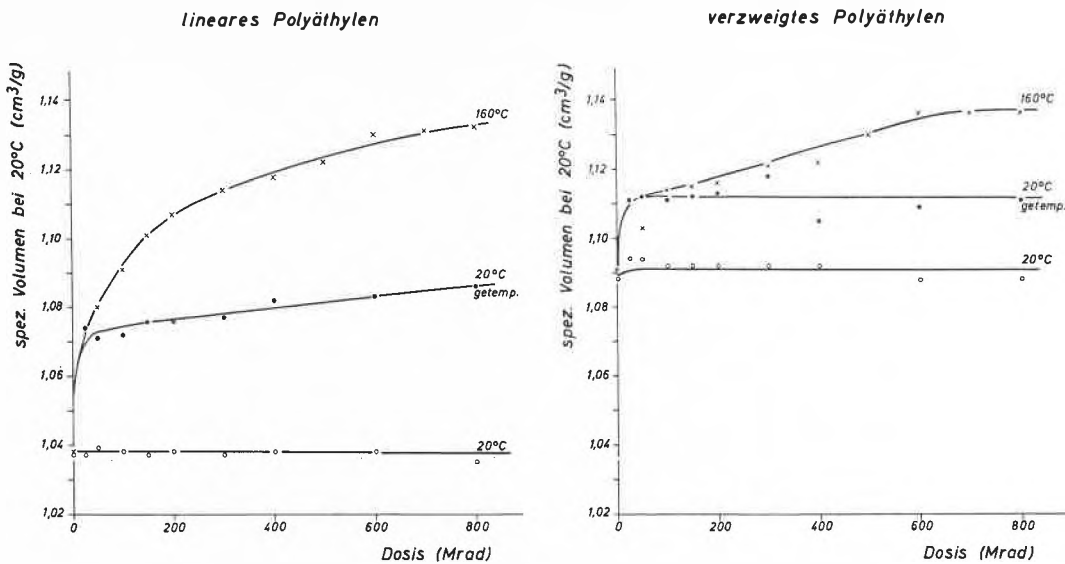


Abb. 3. Einfluß der Vernetzung auf das spezifische Volumen bei 20°C von Polyäthylen. × Bestrahlung in der Schmelze bei 160°C, • Bestrahlung bei 20°C mit anschließendem Aufschmelzen, o Bestrahlung bei 20°C ohne Temperatur

gen, die bei der peroxydischen Vernetzung vorliegen, erhöht zunächst infolge der zunehmenden Behinderung der Kristallinität das spezifische Volumen, bis dann bei genügend dichter Vernetzung die Kristallinität völlig unterdrückt wird. Dieser Punkt wird mit etwa 1000 Mrad bei 20 bis 30 Vernetzungen pro 1000 C-Atomen erreicht. Oberhalb dieser Vernetzungsdichte liegt ein rein amorphes Polyäthylen vor¹⁰. Die Bestrahlung von Polyäthylen mit energiereichen Elektronen bei 20°C ändert dagegen zumindest bis zu einer Dosis von 800 Mrad das spezifische Volumen nicht. Die Kristallinität bleibt praktisch unverändert. Nach einer Erwärmung auf 200°C ergibt sich aber ein starker Kristallinitätsrückgang, weil die Vernetzungen, die teils bei der Bestrahlung, teils beim Erwärmen gebildet wurden, die Rekristallisation stören. Bei Raumtemperatur bestrahltes Polyäthylen befindet sich also, ähnlich wie ein abgeschrecktes Polyäthylen, hinsichtlich seiner Kristallinität keineswegs im Gleichgewicht.

Direkten Zugang zur Beweglichkeit der einzelnen Molekülgruppen gibt die Kernresonanz. BERGMANN und NAWOTKI¹¹ haben gezeigt, wie die Polyäthylenspektren mit Hilfe einer elektronischen Rechenanlage in ihre breite, mittlere und schmale Komponente zerlegt werden können, die den unbeweglichen, behindert rotierenden und den eine mikro-Brownsche Bewegung ausführenden CH₂-Gruppen entsprechen. Auf diese Weise läßt sich der prozentuale Anteil der CH₂-Gruppen, die den drei genannten Bewegungstypen angehören, bestimmen. Abb. 4 zeigt, wie sich der Anteil der unbeweglichen CH₂-Gruppen, der oberhalb der Glastemperatur mit dem kristallinen Anteil identisch ist, über der Temperatur bei ver-

schiedenen Vernetzungsdichten ändert. Man erkennt, daß der kristalline Anteil nach einer Bestrahlung mit 1000 Mrad völlig verschwindet.

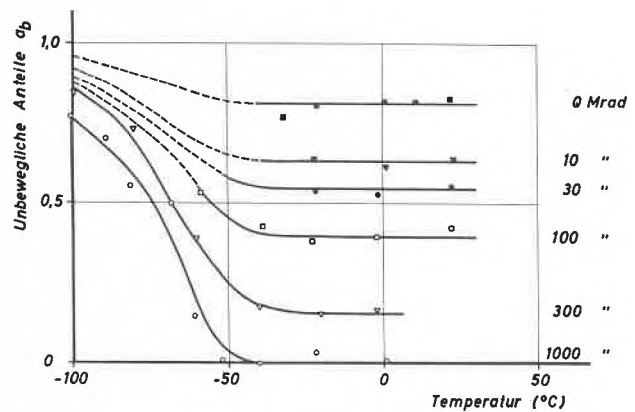


Abb. 4. Aus Breitlinien-Kernresonanzmessungen ermittelter Anteil der unbeweglichen CH₂-Gruppen in verschieden dicht vernetztem linearem Polyäthylen als Funktion der Temperatur¹²

c) Vernichtungsdichte und Diffusion

Im Zusammenhang mit den Kernresonanzmessungen an vernetzten Polyäthylenen sei noch auf weitere Kernresonanzmessungen mit einer speziellen Methode, der Impuls- oder Spinecho-Methode¹³, hingewiesen, bei denen in jüngster Zeit der Härtingsablauf vernetzbarer Harze verfolgt wurde¹⁴. Bei dieser Methode werden durch kurze Hochfrequenzimpulse die Protonenspins orientiert. Auf Grund der Spin-Spin-Wechselwirkung geben die Spins ihre Parallelorientierung rasch auf. Die

¹⁰ D. HEINZE, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* 210 (1966) 45.
¹¹ K. BERGMANN und K. NAWOTKI, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* 219 (1967) 132.

¹² K. BERGMANN, unveröffentlicht.
¹³ Vgl. z. B. G. LAUKIEN in S. FLÜGGE, *Handbuch der Physik*, Band 38/I, S. 156, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958.
¹⁴ K. BERGMANN und K. DEMMLER, unveröffentlicht.

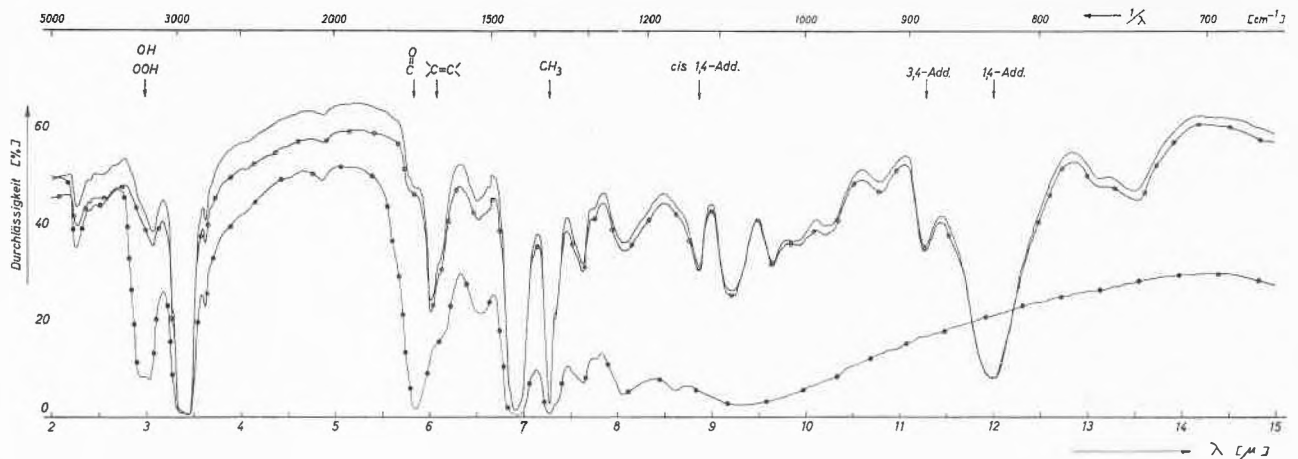


Abb. 6. UR-Spektren von mit 165 Mrad in Sauerstoff bestrahltem Naturkautschuk. —●—●—●— Schicht von der Oberfläche bis in 135 μ Tiefe, — Schicht von 135 μ bis 180 μ, —○—○—○— Schicht von 180 μ bis 230 μ Abstand von der Oberfläche

Zeitkonstante dieses Vorgangs wird als Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 bezeichnet. Aus dem zeitlichen Verlauf der Spin-Spin-Relaxationszeit kann man erkennen, ob die Vernetzung der Harze in einer oder mehreren Reaktionsstufen erfolgt und inwieweit die bereits erreichte Vernetzungsdichte diese Vorgänge beeinflusst. Der Vorteil der Methode besteht darin, daß man die Aushärtung an ein und derselben Probe und in einer der praktischen Anwendung entsprechenden Schichtdicke beobachten kann.

den Doppelbindungswert, d.h. die äquivalenten Polyesterdoppelbindungen pro 100 g Polyester, und damit durch die Vernetzungsdichte unterscheiden. Der Styrolmolenbruch x (Verhältnis der Styroldoppelbindungen zu den insgesamt vorhandenen kopolymerisierbaren Doppelbindungen) ist praktisch konstant. Man erkennt 3 Härtungsphasen, die 1. Phase, bei der T_2 konstant bleibt bis zum Gelierpunkt, eine 2. Phase, bei der T_2 steil nach der Gleichung

$$T_2 = K \cdot t^{-n_2} \quad (K \text{ und } n_2 = \text{Konstanten})$$

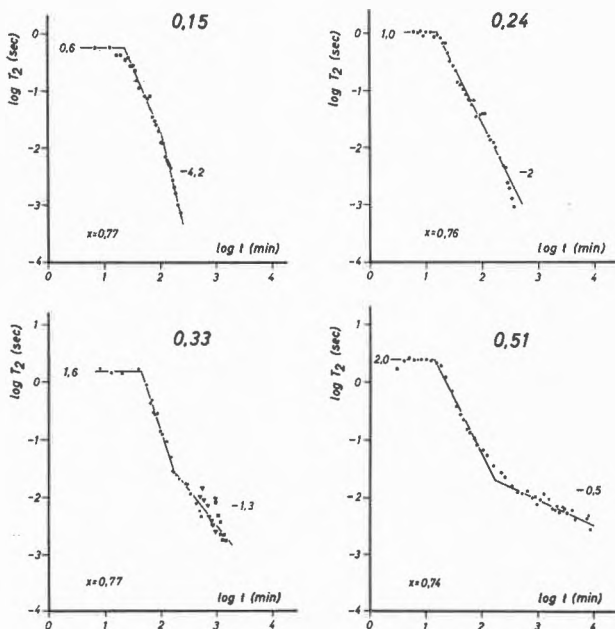


Abb. 5. Änderung der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 von Polyesterharzen verschiedener Vernetzungsdichte mit fortschreitender Härtung bei 20°C

In Abb. 5 ist in logarithmischem Maßstab die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 über dem Logarithmus der Härtungszeit t für 4 Polyester aufgetragen, die sich durch

den Doppelbindungswert, d.h. die äquivalenten Polyesterdoppelbindungen pro 100 g Polyester, und damit durch die Vernetzungsdichte unterscheiden. Der Styrolmolenbruch x (Verhältnis der Styroldoppelbindungen zu den insgesamt vorhandenen kopolymerisierbaren Doppelbindungen) ist praktisch konstant. Man erkennt 3 Härtungsphasen, die 1. Phase, bei der T_2 konstant bleibt bis zum Gelierpunkt, eine 2. Phase, bei der T_2 steil nach der Gleichung

abfällt, und eine 3. Phase, welche durch eine Gerade mit einer gegenüber der 2. Phase größeren oder kleineren Steigung gekennzeichnet ist, was einer Beschleunigung oder Verlangsamung der Härtung gleichkommt. Vergleicht man die 4 Kurven, so sieht man zunächst, daß T_2 in der 1. Phase um so höher liegt, je größer die Doppelbindungszahl ist. Die Ursache hierfür ist die mit steigendem Styrolgehalt abnehmende Viskosität der Harze, die zu einer Verkleinerung der Wechselwirkung und damit zu einem größeren T_2 führt.

Charakteristische Unterschiede ergeben sich in der 3. Phase, die hauptsächlich durch die Diffusion des monomeren Styrols bedingt ist und in der sich Styrol an vorhandene Radikale anlagert. Der Absolutwert des Exponenten n_3 wird um so kleiner, d.h. die Härtung in der 3. Phase schreitet um so langsamer voran, je größer die Vernetzungsdichte ist.

Die Verminderung der Diffusionsgeschwindigkeit bei hohen Vernetzungsdichten ist seit längerem bekannt. So ist z.B. in hochvernetztem Naturkautschuk der Zutritt von Sauerstoff stark behindert². Abb. 6 zeigt Messungen der UR-Absorption in Schichten verschiedenen Abstands von der Probenoberfläche. Der Oxydationsprozeß erstreckt sich bei den gewählten Vernetzungsbedingungen auf eine 100 bis 150 μ dicke Oberflächenschicht. Bereits der 2. Dünnschnitt, der die Schicht in 135 bis 180 μ Abstand von der Probenoberfläche umfaßt, ent-

spricht bezüglich seines UR-Spektrums einer nicht oxydierten Probe. Die oxydierte Oberflächenschicht kann mit dem Mikrotom leicht geschlossen abgehoben werden; dies läßt auf eine relativ scharfe Grenze zwischen der oxydierten Oberflächenschicht und dem nicht oxydierten Kern der Probe schließen.

3. Physikalische Vernetzungsbindungen

a) Kettenverschlaufungen und Assoziationen

Während chemische Methoden im allgemeinen nur die hauptvalenzmäßigen Vernetzungen, und zwar unabhängig davon, ob es sich um inter- oder intramolekulare Vernetzungen handelt, zu messen gestatten, erfassen physikalische Methoden auch die physikalischen Vernetzungsbindungen, die auf Ordnungszuständen, wie Kettenverschlingungen, oder auf Nebenvalembindungen beruhen können. Ein gutes Beispiel für die Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften durch Molekülverschlaufungen bzw. Molekülsoziationen ist das unpolare Polyisobutylene (Abb. 7). Auch hier fängt sich der Schubmodul nach einem steilen Abfall im Haupterweichungsbereich, bildet ein um so breiteres Plateau, je höher das Molekulargewicht ist, und fällt erst bei höheren Temperaturen zu sehr niederen Werten ab⁸. Die Molekulargewichte M_w betragen etwa 1,1, 2,1 und 3,1 Millionen.

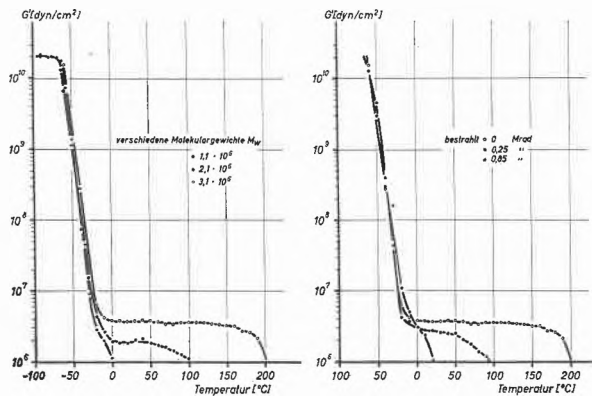


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls G' von Polyisobutylene, links verschiedene Molekulargewichte, rechts Abbau des höchstmolekularen Polyisobutylen durch Bestrahlung

Die Bestrahlung von Polyisobutylene mit energiereichen Elektronen hat Hauptkettenbrüche und damit eine Verminderung des Molekulargewichtes zur Folge. Abb. 7 rechts zeigt, daß die Hauptkettenbrüche bezüglich des gummielastischen Verhaltens die Wirkung der Kettenverschlingungen kompensieren. Man erkennt den der Quasivernetzung gegenläufigen Einfluß der Bestrahlung.

b) Aktive Füllstoffe

Der Einfluß aktiver Füllstoffe auf das gummielastische Verhalten von Hochpolymeren ist im einzelnen

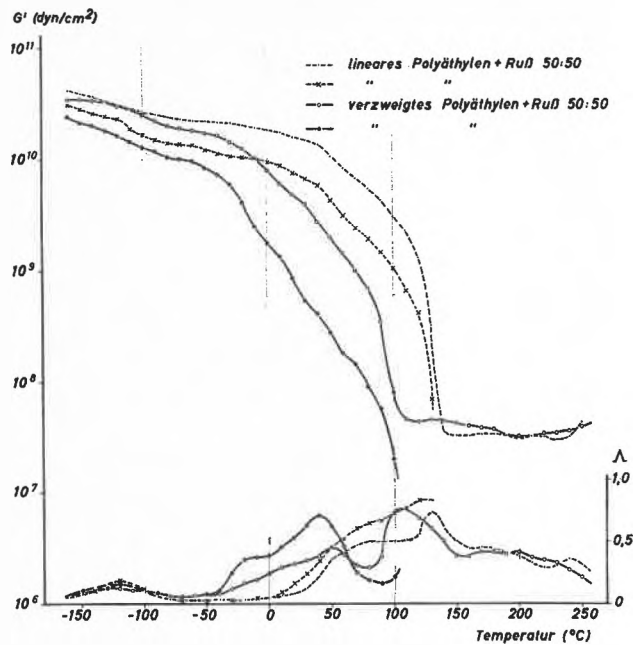


Abb. 8. Schubmodul G' von linearem und verzweigtem Polyäthylene ohne und mit Rußzusatz in Abhängigkeit von der Temperatur¹⁶

noch nicht geklärt¹⁵. Effektiv wirkt sich der Zusatz aktiver Füllstoffe wie eine Vernetzung aus. In Abb. 8 ist der Schubmodul G' , bestimmt in Torsionsschwingungsmessungen, von linearem und verzweigtem Polyäthylene ohne Füllstoff und mit Zusatz von Ruß im Verhältnis 1:1 aufgetragen. Die Mischungen mit 50% Ruß weisen im Gegensatz zu den ungefüllten Polyäthylenen auch oberhalb des Schmelzbereiches der kristallinen Anteile noch einen Zusammenhalt auf. Als Ursache dieses Verhaltens sind die Füllstoff- oder Verstärkerwirkung, die der Wechselwirkung der Füllstoffteilchen mit dem hochpolymeren Stoff zugeschrieben wird, der Volumeneffekt und die hauptvalenzmäßige C-C-Vernetzung auf Grund einer katalytischen Wirkung des Füllstoffes beim Mischen¹⁷ zu diskutieren. Ein Gelgehalt der gefüllten Produkte um 50% spricht dafür, daß zumindest teilweise hauptvalenzmäßige Vernetzungen für das Verhalten oberhalb der Schmelztemperatur verantwortlich sind. Die relativ hohen Werte der mechanischen Dämpfung oberhalb der Schmelztemperatur zeigen, daß keine ideale Gummielastizität vorliegt, sondern daß bei der Schwingungsbeanspruchung noch Energie dissipiert wird.

c) Kristalline Bereiche und amorphe Blöcke

Bei partiell-kristallinen Hochpolymeren können die kristallinen Bereiche als Vernetzungsstellen wirken. TRELOAR³ diskutierte bereits 1949 verzweigtes Polyäthylene als einen kristallinen Gummi, bei dem die kristallinen

¹⁵ H. A. FLOCKE, *Kautschuk u. Gummi · Kunststoffe* 18 (1965) 717.

¹⁶ K. SCHMIEDER, unveröffentlicht.

¹⁷ F. ENDTER, *Technische Berichte: Aus Forschung und Produktion, Degussa-Festschrift* (1953), S. 274.

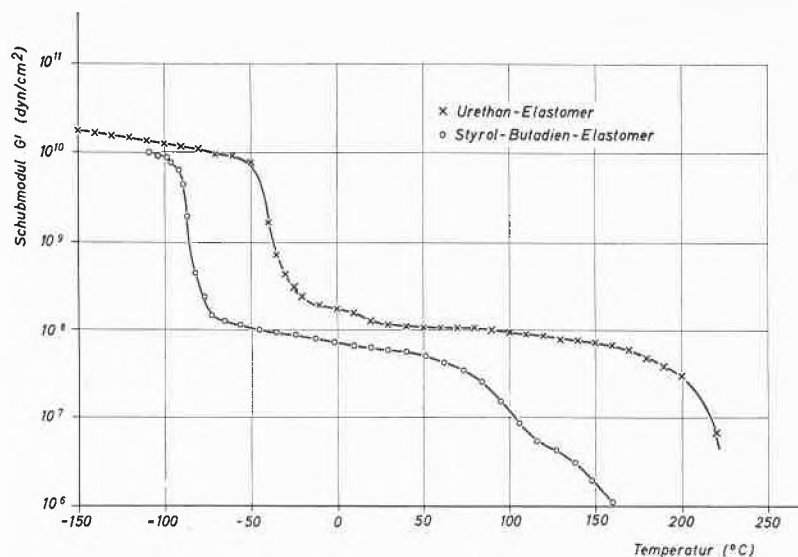


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls G' von Urethan- und Styrol-Butadien-Elastomeren

Bereiche bei Raumtemperatur hauptvalenzmäßige Vernetzungen ersetzen. CHARCH und SHIVERS¹⁸ beobachteten an Polyamiden, daß elastische Eigenschaften auftreten können, wenn die für die Kristallisation benötigten Amid-Wasserstoffbrücken teilweise durch Alkylgruppen ersetzt werden.

Abb. 9 zeigt Messungen von SCHMIEDER an einem Urethan-Elastomeren, bei dem weiche Blöcke aus einem Polyester über Harnstoffgruppierungen enthaltende Segmente verknüpft sind. Die regelmäßig längs der Polymerenkette wiederkehrenden Harnstoffgruppen bilden Wasserstoffbrücken, was zu kristallinen Molekülsegmenten, den sogenannten harten Blöcken, führt, deren starke Nebenvalenzkräfte physikalische Vernetzungsstellen darstellen. Die Glastemperatur der weichen amorphen Blöcke mit Molekulargewichten um 2000 liegt bei -40°C , während die harten, kristallinen, niedermolekularen Segmente erst oberhalb 200°C schmelzen. Die Produkte sind bekanntlich thermoplastisch verarbeitbar und in hochpolaren Lösungsmitteln, die selbst Wasserstoffbindungen auszubilden vermögen, auch löslich¹⁹.

Abb. 9 gibt ferner Messungen des Schubmoduls an einem 68 Butadien/32 Styrol-Blockkopolymeren der Struktur $S_xB_yS_x$ wieder, in dem sich durch die Unverträglichkeit der Komponenten amorphe Polystyrolbereiche bilden, die über eine amorphe Polybutadienphase miteinander verbunden sind²⁰. Die Glastemperatur der Butadienphase mit etwa 14% 1,2-, 51% 1,4-*trans*- und 35% 1,4-*cis*-Konfiguration liegt bei -90°C . Bei höheren Temperaturen erhalten die Polystyrolblöcke in ähnlicher

Weise wie die Kristallite in einem partiell-kristallinen Polymeren den Zusammenhalt.

Auch diese Art von physikalischer Vernetzung führt in einem bestimmten Temperaturbereich, nämlich zwischen den Glastemperaturen der beiden Komponenten, zu einer gummiähnlichen Elastizität. Die Produkte haben eine hohe Zugfestigkeit und lassen sich oberhalb der Glastemperatur des Polystyrols plastisch verarbeiten. Kopolymere mit der umgekehrten Blockstruktur $B_xS_yB_x$ sind wohl thermoplastisch und gummiähnlich, haben aber nur geringe Zugfestigkeit, weil die Polybutadien-Kettenenden entschlaufen und aneinander abgleiten können.

4. Zusammenfassung

Am Beispiel des mit Schwefel, Peroxyd und Strahlung vernetzten Naturkautschuks wird die Wirkung chemischer Vernetzungsbindungen auf die elastischen Eigenschaften und die Lage der Glastemperatur besprochen. Vernetzungen reduzieren die Kristallinität partiell kristalliner Hochpolymerer und erschweren die Diffusion niedermolekularer Verbindungen. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist bei der Härtung von Polyesterharzen für den Härtungsablauf bestimmend.

Anstelle der Hauptvalenzvernetzungen können physikalische Vernetzungen auf Grund von Ordnungseffekten oder Nebenvalenzkräften treten. Kettenverschlaufungen, Molekülassoziationen, Füllstoffe, kristalline Bereiche und amorphe Blöcke wirken in begrenzten Temperaturbereichen als physikalische Vernetzungen. In allen diesen Fällen ist der Temperaturverlauf der dynamisch-mechanischen Moduln ein gutes Kriterium für entropieelastisches Verhalten.

Meinen Kollegen Dres. K. BERGMANN, K. DEMMLER und K. SCHMIEDER danke ich sehr für die Überlassung noch nicht publizierter Ergebnisse.

¹⁸ H. W. CHARCH und J. C. SHIVERS, *Text. Res. J.* 1959, 536.

¹⁹ Vgl. z. B. H. RINKE, *Chimia* 16 (1962) 93.

²⁰ H. HENDUS, K.-H. ILLERS und E. ROPTE, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* 216-217 (1967) 1.10