

Darstellung und Eigenschaften einiger Block- und Zweig-Mischpolymerisate

Von Prof. Dr. H. MARK¹⁾

Institute of Polymer Research Polytechnic Institute of Brooklyn, N. Y.

Neben der „geordneten“ und der „ungeordneten“ Mischpolymerisation gewinnt die Herstellung von Block- bzw. Ppropf-Mischpolymeren an Interesse. Sie ermöglichen die Kombination spezifischer Monomereneigenschaften. An ausgewählten Beispielen werden diese neuen Polymerisationsverfahren beschrieben. Es scheint sich die Möglichkeit abzuzeichnen, durch Blockpolymerisation verbesserte Faserbildner zu synthetisieren.

1. Einleitung

Bei der Synthese gewöhnlicher Mischpolymerisate geht man meist so vor, daß man zwei (oder mehrere) Komponenten im monomeren Zustande mischt und in Anwesenheit oder Abwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels gemeinsam polymerisiert. Auf diese Weise erhält man Makromoleküle, in denen die beiden Komponenten A und B sehr rasch miteinander abwechseln. Wenn es sich um Vinylpolymere handelt, kann man im wesentlichen zwei charakteristische und voneinander deutlich verschiedene Fälle beobachten:

- 1.) Regelmäßige (oder beinahe regelmäßige) Abwechslung von A und B, die durch das Schema
—ABABABABABABABABABAB—
angedeutet werden kann und zu „geordneten“ Mischpolymerisaten führt und
- 2.) Statistisch regellose Abwechslung von A und B in der Kette des Makromolekels
—ABBABAABABBAAABABBAAB—
wodurch „ungeordnete“ oder „unregelmäßige“ Mischpolymerisate entstehen.

In beiden Fällen aber ist der Übergang von A zu B oder von B zu A entlang der Kette kurz (d. h. im Bereich von wenigen Å), so daß längere Segmente, die nur aus A oder nur aus B bestehen, nicht vorkommen oder zumindest äußerst unwahrscheinlich sind.

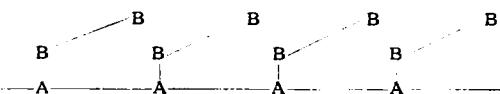
Wenn sich A und B in irgendwelchen Eigenschaften, wie z. B. Löslichkeit, Polarität usw. voneinander charakteristisch unterscheiden, dann ist das Mischpolymerisat im wesentlichen durch einen Mittelwert dieser Eigenschaften gekennzeichnet. Ist z. B. das Monomere A Styrol und daher unpolar und öllöslich und B Vinylalkohol und als solcher polar und wasserlöslich, dann wäre ein Mischpolymerisat vom Typus 1 oder 2 löslich in Stoffen wie Aceton oder Cyclohexanon und in Mischungen von polaren und nicht-polaren Lösungsmitteln.

Es entsteht nun die Frage: Wie würden sich Mischpolymerisate von der gleichen molaren Zusammensetzung verhalten, wenn die beiden Komponenten nicht in rascher Aufeinanderfolge miteinander abwechseln, sondern zu längeren Segmenten zusammengefaßt wären? In solchen Fällen treten A und B nicht als Monomere zusammen, sondern tragen zu der endgültigen Makromolekel die Eigenschaften von Poly-A und Poly-B bei. Zwei Arten solcher Mischpolymerisate, die längere, voneinander deutlich separierte Strecken von A und B enthalten, sind bisher zu einem gewissen Grade untersucht worden,

- 3.) „Block“-Mischpolymere, in denen die beiden Komponenten in längeren Segmenten in einer einzigen Kette angeordnet sind:

—AAAAAAAABBBBBBBBBBAAAAAAA—
und

- 4.) „Ppropf“- oder „Zweig“-Mischpolymere, bei denen an eine lange „Rückgrat“-Kette von A, Zweige von B in regelmäßigen oder unregelmäßigen Abständen angefügt sind:



Bei den Typen 3 und 4 sind die verschiedenen Eigenschaften von A und B (z. B. Löslichkeit) nicht wie bei den „Block“- und „Zweig“-Mischpolymeren durch einen Mittelwert, sondern durch eine Überlagerung (Addition) gekennzeichnet. So hat sich z. B. ergeben, daß „Block“- oder „Zweig“-Mischpolymere, die aus einer sehr wasser- und einer sehr öl-löslichen Komponente bestehen, mit Lösungsmitteln beider Typen (Benzol und Wasser) verträglich sind und daher charakteristisch oberflächenaktives, emulgierendes und solubilisierendes Verhalten aufweisen, so daß sie außerordentlich stabile und wirkungsvolle Schutzkolloide darstellen.

Der Synthese solcher Makromolekeln wurde erhebliches Interesse zugewendet. Über einige, in jüngster Zeit erhaltenen Resultate soll berichtet werden.

2. Grundlagen der Darstellung von „Zweig“-Mischpolymeren

Die ersten Versuche zur Darstellung von Mischpolymeren bestehend aus einer Hauptkette von A mit Seitenketten von B verwendeten das Prinzip der Kettenübertragungsreaktion²⁾ und führten in der Tat zu den gewünschten Makromolekülen. Leider aber bildeten sich gleichzeitig Nebenprodukte und die Uneinheitlichkeit der gewünschten Zweig-Mischpolymerisate war nur schwer kontrollierbar³⁾. Man hat sich daher neuerdings⁴⁾ einem etwas komplizierteren Verfahren zugewendet, das eine bessere Kontrolle der Struktur der entstehenden Produkte erlaubt und bereits zu recht interessanten Resultaten geführt hat.

²⁾ R. C. Houtz u. H. Adkins, J. Amer. chem. Soc. 55, 1609 [1933]; G. Smedts u. M. Claessen, J. Polymer Sci. 8, 289 [1952]; J. R. Roland u. L. M. Richards, J. Polymer Sci. 9, 61 [1952]; T. Alfrey u. D. Bandel, ebenda, im Druck; H. Mark, J. Textil. Res. 23, 294 [1953]; H. W. Melville u. Mitarb., Nature [London] 170, 1026 [1952].

³⁾ Vgl. besonders T. Alfrey u. D. Bandel, Dissertat. Polytechnic Institute of Brooklyn 1949–50.

⁴⁾ R. B. Mesrobian: Vortrag b. Amer. Chem. Soc. Meeting Atlantic City, Sept. 1952; sowie weitere Arbeiten am Polytechnic Institute of Brooklyn.

¹⁾ Dem Präsidenten der Max-Planck-Gesellschaft, Prof. Dr. Otto Hahn, zu seinem 75. Geburtstag gewidmet.

Nach ihm verteilt man entlang der Hauptkette in geeigneter Weise und in größeren Abständen reaktive Gruppen, die als Katalysatoren oder Initiatoren für eine zweite Polymerisationsreaktion dienen können, mit Hilfe derer dann die Zweige an die Hauptkette „gepfropft“ werden. Wenn dieser zweite Wachstumsvorgang z. B. eine Äthylenoxyd-Polymerisation ist, dann muß man versuchen, Gruppen wie $-OH$, $-NH_2$ oder $-COOH$ in kontrollierbaren, größeren Abständen entlang der Hauptkette anzutragen, was in vielen Fällen durch gewöhnliche Mischpolymerisation unschwer erreicht werden kann. So kann man z. B. durch Mischpolymerisation von Styrol mit geringen Mengen von Methylacrylat bzw. Allylacetat Kettenmoleküle erhalten, die nach Verseifung der Ester-Gruppen in größeren, unregelmäßigen Abständen voneinander Carboxyl- bzw. primäre Hydroxyl-Gruppen enthalten. Läßt man nun eine derartig modifizierte Polystyrol-Molekel in einem geeigneten Lösungsmittel (Methyläthylketon oder Cyclohexanon) und in Gegenwart eines alkalischen Katalysators mit Äthylenoxyd reagieren, so wirken die reaktionsfähigen Gruppen als Ausgangspunkte für eine Epoxid-Polymerisation, die zur Bildung von Polyäthylenoxyd-Zweigen führt.

So ist es möglich auf eine unpolare, ölfölsiche Kette von Polystyrol, polare wasserlösliche Zweige von Polyäthylenoxyd zu pfropfen und Makromoleküle zu erhalten, welche die typischen Eigenschaften oberflächenaktiver Netzmittel und Schutzkolloide zeigen. Ähnlich können auch Seitenketten von ausgeprägter Wasserlöslichkeit an ölfölsiche Hauptketten angebaut werden, wenn man an Stelle von Äthylenoxyd Glycerinacetat mit Hilfe aktiver Hydroxyl-Gruppen an Polystyrol oder Polyisobutylen anpolymerisiert und die Acetyl-Gruppen nach Beendigung der zweiten Polymerisationsreaktion durch Verseifung entfernt. Es können auch Leuchssche α -Aminosäure-N-anhydride, die wasserlösliche Polypeptide liefern, mit Hilfe der genannten reaktionsfähigen Gruppen aus ölförläufigen Hauptketten herausgebaut werden.

Das Grundsätzliche dieses Vorgehens führt offenbar noch zu vielen Abwandlungen und Variationen. Es ist schon vor längerer Zeit in der Chemie der Cellulose-Derivate verwendet worden, wo Celluloseester und -äther, die noch einige freie Hydroxyl-Gruppen enthalten mit Äthylenoxyd umgesetzt worden sind, wodurch sich die Wasser- oder Alkalilöslichkeit der entstehenden Produkte bedeutend erhöhte.

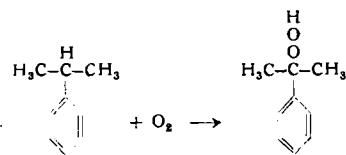
Wünscht man die Zweige durch eine Vinyl- oder Acryl-Polymerisation zu bilden, so muß man sich bemühen, solche Gruppen entlang der Hauptkette zu verteilen, die in der zweiten Stufe als Anreger für eine Additionspolymerisation dieser Art dienen können. Das sind peroxydische oder hydroperoxydische Gruppen, die entweder durch Aktivatoren (meist Reduktionsmitteln) oder durch Temperaturerhöhung in den Radikalzustand versetzt und hierdurch aktiviert werden können. In bestimmten Fällen scheint eine oxydative Vorbehandlung polymerer Kohlenwasserstoffe zu genügen, um das Anpolymerisieren von Zweigen aus Vinyl- und Acryl-Derivaten zu ermöglichen.

So sind in den Laboratorien der *British Rubber Producers Association* in Welwyn Garden City bei London von *Bateman* und seinen Mitarbeitern sehr interessante Zweig-mischpolymere dargestellt worden, bei denen Naturkautschuk als Grundsubstanz verwendet und durch Behandlung mit Peroxyden derart „aktiviert“ wurde, daß Styrol, Acrylsäureester und Acrylnitril „angezweigt“ werden konnte. Dabei spielten wahrscheinlich auch Kettenübertragungsreaktionen eine gewisse Rolle. Die elastischen

Produkte zeigen eine Kombination interessanter Eigenschaften und zeichnen sich besonders durch Nerv, hohe Abreibfestigkeit, gute Widerstandsfähigkeit gegen Atmosphärieren und stark reduzierte Quellfähigkeit in Kohlenwasserstoffen aus.

In unserem Institut sind von *Mesrobian* und seinen Mitarbeitern durch geeignete Voroxydation von Polystyrol und anderen Vinylpolymeren verschiedene Zweig-Mischpolymerate mit Vinyl-Derivaten und Acrylsäureestern dargestellt worden, die sich als überaus löslich und mit den verschiedensten Flüssigkeiten verträglich erwiesen haben. In einigen dieser Fälle dürften ebenfalls Kettenübertragungsreaktionen für die Entstehung der Zweige verantwortlich sein, in anderen ist es die Existenz von peroxydischen oder hydroperoxydischen Gruppen an der Hauptkette, durch welche die Zweigpolymerisation bewirkt wird.

Die Anwesenheit hydroperoxydischer Gruppen entlang der Hauptkette kann noch vorteilhafter dadurch erreicht werden, daß man bei der Herstellung der Hauptkette eine kleine Anzahl leicht oxydierbarer Monomeren-einheiten einbaut. So hat *Mesrobian* ein Mischpolymeres von Styrol und p-Isopropylstyrol mit kleinen Mengen des letzteren Monomeren hergestellt. Die Phenylisopropyl-Reste, die in größeren Abständen entlang der Hauptkette verteilt sind, lassen sich relativ leicht zu Hydroperoxyd-Gruppen oxydieren, eine Reaktion, die von der Synthese des Cumenhydroperoxydes wohlbekannt ist:



Durch Hinzufügen der Eisen(II)-salze organischer Säuren können diese Hydroperoxyd-Gruppen in freie Radikale verwandelt werden, die das Wachsen der Zweige aus der Hauptkette veranlassen. Diese Technik zur Anzweigung von Vinylketten an Vinylketten durch leicht oxydierbare Gruppen hat zu einer systematischen Untersuchung der Herstellung solcher Vinyl-Derivate geführt, die leicht oxydierbare Atomgruppen enthalten. Vinylierte Äther, Terpene und Tetraline scheinen besonders interessant zu sein.

Mit Hilfe des o-Chlor-benzyläthers der Cellulose ist es *Jahn*⁵⁾ gelungen, peroxydische Gruppen in die Kettenmoleküle der Cellulose einzuführen, die als Anreger für Vinylpolymerisationen dienen können. Zweige von Styrol, Acrylsäureester und Acrylnitril sind auf diese Weise an Cellulose angefügt worden und haben sehr interessante Veränderungen in den Eigenschaften von Fasern und Filmen ergeben.

Die Verknüpfung von Polystyrol und Polyacrylsäure-estern mit trocknenden Ölen und Alkydharzen wird bereits seit längerer Zeit zur Darstellung verschiedenartiger Lack-rohstoffe verwendet und hat neuerdings besonders in den Selektro-Harzen für Guß- und Sperrplatten eine erhebliche Bedeutung erlangt⁶⁾. Die meist empirisch entwickelten Vorschriften führen zu überaus zähen und widerstandsfähigen Produkten, die zu einem gewissen Teile aus

⁵⁾ E. Jahn: Vortrag beim Internat. Chemie-Kongreß in Stockholm, Sept. 1953.

⁶⁾ Diese Harze werden von der Pittsburgh Plate Glass Company in USA hergestellt. Vgl. auch F. Armitage u. Mitarb., J. Oil Colour Chemists Assoc. 31, 437 [1949]; P. O. Powers, Ind. Engng. Chem. 42, 2096 [1950]; L. B. Falkenberg u. Mitarb., Amer. Oil Chem. 29, 7 [1952].

Zweigmischpolymeren bestehen dürften, in denen Polystyrol- oder Polyacrylsäureester-Zweige an (relativ kurze) Ketten von ungesättigten Polyesteran angefügt sind und diese zu einem festen, dreidimensionalen Netzwerk vereinigen.

Ein anderes, sehr interessantes Prinzip zur Darstellung von Zweigmischpolymeren ist von Melville angegeben worden. Durch gewöhnliche Mischpolymerisation werden in eine beliebige Hauptkette wenige, weit voneinander entfernte Brom-Atome eingebaut; z. B. durch Mischpolymerisation von viel Styrol mit wenig p-Bromstyrol. Dieses Mischpolymere wird gelöst (z. B. in Benzol) und das zweite Monomere (z. B. Vinylacetat) wird hinzugefügt. Man bestrahlt das Gemisch für kurze Zeit mit UV-Licht von solcher Wellenlänge, daß die Brom-Atome abgespalten werden. Damit entstehen entlang den Polystyrol-Ketten Reihen freier Radikale, welche die Polymerisation des zweiten Monomeren einleiten und Zweige von B aus einer Kette von A herauswachsen lassen.

Diese kurze Übersicht läßt bereits erkennen, daß es viele verschiedene und relativ einfache Wege gibt, um Zweigmischpolymere mit beinahe beliebigen Komponenten herzustellen. Wenige von ihnen sind erst tatsächlich in etwas größeren Mengen dargestellt und auf ihr Verhalten untersucht worden. Es hat sich aber bereits ergeben, daß diese Mischpolymerisate eine Reihe technisch und wissenschaftlich interessanter Eigenschaften zeigen, welche ihre weitere Erforschung aussichtsreich erscheinen lassen.

3. Grundlagen der Herstellung von Block-Mischpolymerisaten

Verhältnismäßig einfache Block-Mischpolymerisate werden als neutrale Netz- und Emulgiermittel von der Wyandotte Chemical Corporation unter dem Namen „Pluronics“ in den Handel gebracht⁷⁾. Zu ihrer Synthese wird zuerst ein Polypropylenoxyd von geringem Polymerisationsgrad (20–40) hergestellt, wobei Propylenglykol als „Katalysator“ Verwendung findet. Als Folge davon hat das entstehende Hemi-Polymeren an jedem Ende eine freie Hydroxyl-Gruppe. Zu einer Lösung dieses „Mittelblockes“ wird nun Äthylenoxyd gefügt und an jedem Ende eine Polyäthylenoxyd-Kette von mäßiger Länge (20–40 Monomere) anpolymerisiert. Man erhält ein Blockmischpolymerisat aus einem relativ ölfölslichen Mittelblock und aus zwei mehr wasserlöslichen Seitenblöcken. Diese Kombination bewirkt eine Mischung von polarem und nicht polarem Charakter, welche die oberflächenaktiven Eigenschaften des Materials bestimmt. Zur genauen Einstellung dieser Eigenschaften stehen im wesentlichen drei voneinander unabhängige Faktoren zur Verfügung:

- 1.) Das mittlere Gesamt molekulargewicht des Block-Mischpolymerisates. Es ist bisher etwa zwischen 1000 und 10000 gehalten worden, kann aber wahrscheinlich durch geeignete Polymerisationsbedingungen noch erheblich vergrößert werden.
- 2.) Das Verhältnis der polaren und unpolaren Blocklängen. Die bisherigen Produkte gruppieren sich im wesentlichen um Mischpolymerisate, in denen die Gesamtzahl der polaren Monomeren (in dem oben erwähnten Fall Äthylenoxyd) ungefähr gleich der Gesamtzahl der nicht polaren Einheiten (Propylenoxyd) ist; doch ist leicht zu sehen, daß dieses Verhältnis in weitem Maße verändert und damit das oberflächenaktive Verhalten quantitativ bestimmt werden kann.

⁷⁾ Siehe z. B. Broschüren dieser Fa. aus den Jahren 1952 und 1953.

3.) Die chemische Natur der beiden Komponenten. PolyÄthylenoxyd und Polypropylenoxyd sind in ihrer Polarität voneinander zwar verschieden, aber sie sind nicht sehr stark verschieden. Will man ausgeprägtere Gegensätze in Bezug auf Polarität in dem Block-Mischpolymerisat vereinigen, so muß man auf andere Monomere übergehen. Stärker ölfölsliche Komponenten sind z. B. Butylenoxyd, Styroloxyd und p-Toluoloxyd; sie können an Stelle von Propylenoxyd oder auch in Mischung mit ihm verwendet werden. Stärker wasserlösliche Blöcke können durch Einpolymerisieren von Glycidolacetat und nachfolgender Verseifung der Acetyl-Gruppen erhalten werden.

Die Entwicklung dieser neuartigen Blockmischpolymerisate befindet sich gegenwärtig erst im Anfangszustand und wird, aller Erwartung gemäß, noch eine Reihe wichtiger Produkte zu Tage fördern.

Eine andere wichtige Gruppe von Blockpolymeren und Blockmischpolymeren sind die von O. Bayer und seinen Mitarbeitern⁸⁾ seit etlichen Jahren in systematischer Weise entwickelten Vulkollane. Sie umfassen eine überaus große Zahl von individuellen Typen, die sich im Gebiete der Kautschuke, Gießharze, Klebstoffe und Lackrohstoffe bereits durch eine Reihe ausgezeichneter Eigenschaften bewährt haben. Das gemeinsame Prinzip der Herstellung der einzelnen Vertreter dieser neuen und vielversprechenden Gruppe besteht im wesentlichen in einem stufenweisen, gut kontrollierten Aufbau der individuellen Makromolekülen.

Zunächst werden relativ kleine, aber einheitliche, lineare Polymere, die sog. primären Blöcke hergestellt, deren Molekulargewicht in der Gegend von 2000 liegt und die, so wie die Mittelblöcke der Pluronics, an jedem Ende eine reaktive Gruppe haben. In den meisten Fällen ist dies eine Hydroxyl-Gruppe, doch sind für den charakteristischen, schrittweisen Aufbau auch andere Gruppen, wie NH₂, COOH usw. grundsätzlich verwendbar. Vom chemischen Standpunkt können diese primären Blöcke durch Polykondensation erzeugt werden, wie Polyester und Polyamide oder durch Additionspolymerisation wie Polyäther oder Polyvinyl-Derivate; Hauptbedingung ist, daß sie linear sind und reaktive Gruppen an beiden Enden besitzen. Bei Polyestern kann dies durch Verwendung eines Überschusses des Glykols erreicht werden, bei Polyäthern und Polyvinyl-Derivaten durch Heranziehung geeigneter Katalysatoren oder Initiatoren, wie Glykole im ersten und Reduktionsaktivierung durch Wasserstoffsuperoxyd und Eisen(II)-Ionen im zweiten Fall.

Vom Standpunkt der physikalischen Eigenschaften können die primären Blöcke biegsame, leicht bewegliche und schwer kristallisierbare oder auch starre und sehr regelmäßig gebaute Kettenmoleküle sein. Wenn man z. B. für ihren Aufbau Adipinsäure und ein Gemisch von Äthilen- und Propylenglykol verwendet, erhält man typische Vertreter der ersten Art, wenn man mit Terephthalsäure und Äthylenglykol arbeitet, entstehen primäre Blöcke aus Terylen, die schwerlöslich und hochschmelzend sind, weil sie sich aus verhältnismäßig steifen und regelmäßig aufgebauten Molekülen zusammensetzen.

Die primären Blöcke werden nun im nächsten Schritt durch geeignete Kupplungsreaktionen zu sekundären Blöcken ausgebaut, wobei eine Multiplikation um einen Faktor von 8–12 eintritt. Haben die primären Blöcke in der Regel Molekulargewichte von 1500 bis 3000, so liegen die der sekundären Blöcke zwischen 15000 und 30000. Für die „Kupplung“ oder „Erweiterung“ werden bifunktionelle

⁸⁾ O. Bayer, E. Müller, S. Peterson, S. Piepenbrink u. E. Windemuth, diese Ztschr. 59, 263 [1948]; 62, 57 [1950].

Molekülen verwendet, die mit Hydroxyl-Gruppen durch Addition reagieren, so daß bei dieser zweiten Stufe keinerlei Beiprodukte wie Wasser oder HCl entstehen. Die klassischen und gegenwärtig wohl meist verwendeten Kupplungsmittel sind Diisocyanate, deren relative Eignung an einer großen Zahl von individuellen Vertretern dieser Verbindungsklasse von *Bayer* und seinen Mitarbeitern sehr eingehend studiert worden ist. Am besten scheinen sich aromatische Verbindungen zu eignen, besonders das m-Phenyl-, m-Tolylen- und 1,5-Naphthylen-diisocyanat. An Stelle der Diisocyanate können auch andere bifunktionelle Moleküle von geeigneter Reaktionsfähigkeit Verwendung finden, wie zum Beispiel Diepoxyde, Diketene und solche Diolefine, deren Doppelbindungen, wie die des Acrylsäurenitrils, sich unter geeigneten Bindungen an Hydroxyl-Gruppen anlagern.

Diepoxyde sind bereits in der Technologie der Äthoxylinharze (Epon Resins und Araldite) für ähnliche Zwecke beschrieben worden und führen zur Bildung von Äther-Bindungen und sekundären Hydroxyl-Gruppen, welch letztere den Aufbau linearer sekundärer Blöcke erschweren; die beiden anderen genannten „Erweiterungs“-Reagenzien sind erst neuerdings auf ihre Verwendbarkeit geprüft worden und können wohl noch nicht abschließend beurteilt werden.

Die sekundären Blöcke werden in Gegenwart eines kleinen Überschlusses des Kupplungsmittels hergestellt und tragen daher an ihren Enden die charakteristische reaktive Gruppe dieser Reagenzien, im Falle der „Vulkollane“ die Isocyanat-Gruppe, im Falle der Eponharze die Epoxyd-Gruppe und können daher weitere Additionsreaktionen eingehen, die zum Aufbau eines dreidimensional vernetzten Systems von großer Regelmäßigkeit dienen können. Durch mehrwertige Alkohole oder Amine, doch auch bereits durch die Einwirkung von Wasser, können sekundäre Blöcke, die Isocyanat-, Epoxyd-, Keten- oder andere reaktionsfähige Gruppen an ihren Enden tragen gehärtet und in den Zustand hoher Festigkeit und ausgezeichneter Widerstandsfähigkeit gegen Abriss gebracht werden.

Beim Aufbau dieser sekundären Blöcke kann entweder nur eine Art primärer Blöcke Verwendung finden, es können aber auch verschiedene primäre Blöcke miteinander gemischt und durch das Kupplungsmittel zu Block-Mischpolymeren erweitert werden. Solche Block-Mischpolymeren vereinigen dann die Eigenschaften beider Komponenten in ähnlicher Weise in sich wie dies weiter oben bereits für „Zweigmischpolymere und für die „Pluronics“ angedeutet worden ist. Hierdurch können auch hier recht ungewöhnliche Kombinationen von Verträglichkeit, Quellbarkeit, Haftfestigkeit und Oberflächenaktivität erzielt werden, die mannigfache Anwendungen der verschiedenen Produkte in Aussicht stellen.

Auch im Gebiete der synthetischen Faserbildner scheinen gewisse Blockmischpolymerate berufen, eine interessante Rolle zu spielen. Nach den heutigen Anschauungen bestehen die meisten Faserstoffe, wie z. B. Hanf, Baumwolle, Rayon, Nylon, Perlon und Terylen aus gewissen „kristallinen“ Bereichen, in denen die einzelnen Moleküle nicht nur mit ihrer Längsachse parallel der Faserrichtung angeordnet sind, sondern innerhalb welcher auch ein erheblicher Grad seitlicher Ordnung besteht, so daß die einzelnen Kettenbausteine ein regelmäßiges dreidimensionales Gitter bilden. Andere Bereiche der Faser wieder sind von Volumelementen gebildet, in denen

die seitliche Anordnung der Fadenmoleküle ganz oder fast regellos ist, obwohl auch hier die Längsachsen der Ketten parallel der Faserrichtung liegen können. Abgekürzt spricht man von kristallinen und amorphen Anteilen, aus denen die obengenannten Fasern bestehen und hat gefunden, daß manche wichtige Eigenschaften, wie Erweichungspunkt, Elastizitätsmodul und Reißfestigkeit im wesentlichen vom Prozentsatz und von der Natur der Kristalliten abhängen, während elastische Dehnung, Weichheit, Sprödigkeit, Anfärbarkeit und andere wichtige textile Eigenschaften hauptsächlich durch die Menge und Eigenschaften der amorphen Anteile bestimmt sind.

Im Sinne dieses Zusammenwirkens der kristallinen und amorphen Bereiche in der Bestimmung der technischen Fasereigenschaften kann man versucht sein, als ideale Faserbildner solche Makromoleküle zu definieren, deren Kristallite einen möglichst hohen Schmelzpunkt und deren amorphe Bereiche einen möglichst tiefen Umwandlungspunkt zweiter Ordnung (Sprödigkeitsbereich) besitzen. Es ist einzusehen, daß einheitliche Polymere wie Polyester, Polyamide oder Polyvinyl-Verbindungen einen solchen Kompromiß nur schwer erfüllen können und daß auch gewöhnliche Mischpolymerate wegen der unregelmäßigen Abwechslung der Komponenten nicht sehr erfolgreich sein werden. Hingegen könnte man denken, daß Blockmischpolymerate, die aus längeren Segmenten einer leicht kristallisierenden und daher hochschmelzenden Komponente und einem schwer kristallisierbaren, niedrig schmelzenden und daher kautschukartigen Anteil bestehen, beim Spinnen und Strecken ein Gefüge ergeben, in dem das hochschmelzende Material durch die amorphen Bereiche der niedrigschmelzenden Komponente „weichgemacht“ sind, oder, anders ausgedrückt, in dem die Kristallite des hochschmelzenden Anteils als „aktiver Verstärker“ für die amorphe weichere Masse wirken, ähnlich wie Rußteilchen im Kautschuk.

Verschiedenartige Synthesen derartiger Block-Mischpolymeren werden seit einiger Zeit systematisch untersucht und wurden bereits in mehreren Patentschriften niedergelegt. Kürzlich hat auch *Coleman*⁹⁾ über Block-Mischpolymeren aus Polyäthylenglykol-terephthalsäure-ester (Terylen, Dacron) und Polyäthylenoxyd (Carbowax) berichtet, welche die weichmachende Komponente in verschiedenen Mengenanteilen enthielten und eine sehr interessante Kombination von Festigkeit, Bruchdehnung, elastischer Dehnbarkeit, Wasseraufnahme und Anfärbarkeit ergaben.

Der Erfolg dieses ersten Schrittes in der Verwendung von Block-Mischpolymeraten als Faserbildnern läßt weitere Versuche in dieser Richtung als aussichtsreich erscheinen und mag geeignet sein, für die neuartigen Mischpolymerate, denen dieser kurze Bericht gewidmet ist, ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet zu eröffnen.

Block-Mischpolymerate, die aus Vinyl- bzw. Acrylblöcken bestehen, sind kürzlich von *Melville* beschrieben worden; sie werden entweder durch Photoaktivierung von Brom-Atomen¹⁰⁾ oder mit Hilfe eines sehr interessanten Strömungsverfahrens¹¹⁾ hergestellt und zeigen jene charakteristischen Eigenschaften, die beim Zusammentreten langer Segmente der beiden Komponenten zu erwarten sind.

Eingeg. am 2. Juni 1954 [A 609]

⁹⁾ Vgl. z. B. *D. Coleman*, J. Polymer Sci. 13 [1954], im Druck und E. P. 682866.

¹⁰⁾ *A. S. Dunn u. H. W. Melville*, Nature [London] 169, 699 [1952].

¹¹⁾ *J. A. Hicks u. H. W. Melville*, ebenda 171, 300 [1953].