

ANGEWANDTE CHEMIE

88. Jahrgang 1976

Heft 15

Seite 487–516

Durchdringung und Vernetzung von Makromolekülen^[**]

Von Dietrich Braun^[*]

Zu den aktuellen Problemen der makromolekularen Chemie gehört die Frage, wieweit sich Makromoleküle in Lösung oder im amorphen, festen Zustand gegenseitig durchdringen können. In diesem Aufsatz wird vor allem über neuere Untersuchungen zur vernetzenden Copolymerisation und über inter- und intramolekulare Reaktionen von Polymeren als Beitrag zur Erforschung der Molekülgestalt berichtet.

1. Einleitung

Die Frage nach der Gestalt von Makromolekülen in hochverdünnten Lösungen ist seit langem ein bevorzugter Gegenstand physikalisch-chemischer Untersuchungen auf dem Polymergebiet^[1]. Die Bruttokonformation der Moleküle läßt sich danach allgemein durch das Modell des idealen statistischen Knäuels beschreiben, sofern nicht konstitutionell bedingte Wechselwirkungskräfte zwischen den Grundbausteinen der Polymerketten zu einer höheren, z. B. helikalen Ordnung führen. Dieser Sonderfall sei jedoch bei den folgenden Betrachtungen ausgenommen, obwohl darauf hingewiesen werden muß, daß bei sehr hohen Polymerisationsgraden auch vollständig helixförmige Makromoleküle statistische Knäuel bilden können.

Das Bild des idealen Knäuels mit unendlich dünner Kette muß in Wirklichkeit dahingehend modifiziert werden, daß reale Moleküle eine gewisse Dicke besitzen und deshalb einen bestimmten Raum einnehmen; dies führt zu einem „ausgeschlossenen Volumen“, das selbst bei unendlich hoher Verdün-

nung eine Aufweitung des Knäuels gegenüber dem „Idealzustand“ bewirkt. Hinzu kommt ferner, daß der Aufenthaltsort eines Moleküls für ein zweites Molekül naturgemäß ausgeschlossen ist. Damit erhebt sich aber die Frage, ob mit steigender Konzentration in Polymerlösungen eine gegenseitige Durchdringung verschiedener Knäuel möglich ist oder ob die einzelnen Makromoleküle als vollständig oder mindestens mehr oder weniger stark isolierte Einheiten nebeneinander vorliegen (Zellenmodell nach Vollmert^[15]; vgl. Abb. 1). Die damit zusammenhängenden Probleme sind auch von Bedeutung für die Konformation von Polymeren im geschmolzenen sowie im festen amorphen Zustand; entsprechende Untersuchungen haben daher nicht nur wissenschaftliches, sondern zugleich erhebliches praktisches Interesse, z. B. für die Filmbildung aus Polymerlösungen und für das Verhalten von polyme-

[*] Prof. Dr. D. Braun
Deutsches Kunststoff-Institut
Schloßgartenstraße 6 R, 6100 Darmstadt

[**] Nach Vorträgen bei der Bezirksgruppe Niedersachsen der Deutschen Kautschukgesellschaft, Hannover (15. Jan. 1974), den Bezirksverbänden Nordwürttemberg, Stuttgart (9. Jan. 1975), Krefeld-Uerdingen (15. Mai 1975) und der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Köln (10. Sept. 1975) sowie der Chemischen Gesellschaft der DDR, Bezirksverband Dresden-Freiberg (30. Okt. 1975).

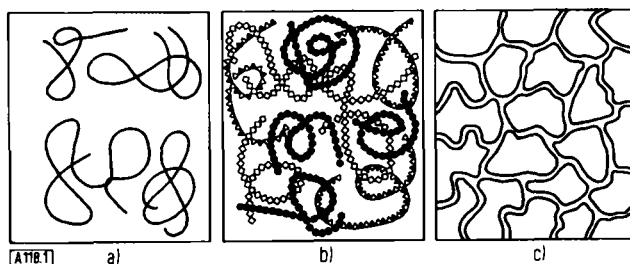


Abb. 1. Schematische Darstellung des Verhaltens von gelösten Makromolekülen: a) isolierte Knäuel in hochverdünnten Lösungen (Partikellösung nach Schurz [14]); b) bei gegenseitiger Knäueldurchdringung; c) bei behinderter Durchdringung (Zellenmodell nach Vollmert [15]) oder bei Verhakungen in den Randzonen der Knäuel (Netzwerklösung nach Schurz [14]).

ren Schmelzen oder Gläsern. Schließlich ergeben sich bei der Härtung von duroplastischen Kunststoffen, d. h. bei Vernetzungsreaktionen zwischen linearen Makromolekülen, aus deren Gestalt in höher konzentrierten Lösungen oder Schmelzen wichtige Folgerungen für die Struktur der entstehenden Netzwerke; ähnliches gilt für vernetzende Polyreaktionen. Es besteht deshalb auch ein enger Zusammenhang zwischen dem Problem der Durchdringung von linearen Makromolekülen und der Dichte von polymeren Netzwerken.

2. Experimentelle Untersuchungen zur Knäeldurchdringung

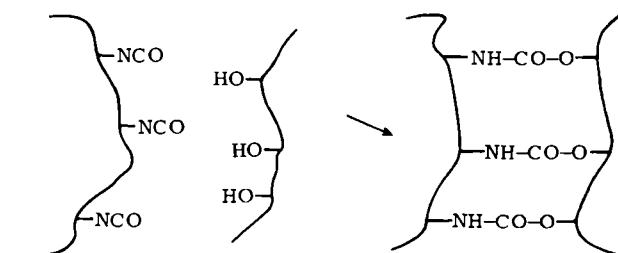
Während bei teilkristallinen festen Polymeren vor allem durch röntgenographische Untersuchungen Aussagen über die Gestalt und die Anordnung der Kettenmoleküle zu erhalten sind, ist dies bei gelösten oder amorphen festen Polymeren sehr viel schwieriger. Aus der thermodynamischen Behandlung von Polymerlösungen nach der Flory-Hugginsschen Theorie läßt sich das Vorliegen von ideal geknäuelten Makromolekülen mit völliger gegenseitiger Durchdringung ableiten^[1]. Untersuchungen der Aggregatdicke in mikroheterogenen Blockcopolymeren, der Lichtstreuung und Diffusion gelöster Makromoleküle in Polymergemischen sowie rheologische Messungen führen nach *Hoffmann*^[2, 3] zu dem Schluß, daß die Moleküle in amorphen, weichen Polymeren ebenso wie in normalen Lösungen statistische, sich gegenseitig durchdringende Knäuel bilden. Nach *Pechhold* sollen Kettenmoleküle dagegen auch im amorphen, festen Zustand als parallele, ausgedehnte Molekülbündel auftreten^[4]. Von besonderem Interesse sind dazu neuere Arbeiten von *Kirste*, der mit Hilfe der Neutronenbeugung an Gemischen aus normalen und deuterierten amorphen Polymeren in festem Zustand sowie in konzentrierten Lösungen Aussagen über die Größe der Knäuel ableiten konnte^[5, 6]. Danach sind die Knäeldimensionen z. B. in festem Polymethylmethacrylat praktisch dieselben wie in niedermolekularen Θ -Lösungsmitteln^[7], was für eine weitgehende Durchdringung spricht. Auch andere Autoren^[7-9] kommen mit Hilfe verschiedener Untersuchungsmethoden zu der Ansicht, daß amorphe Polymere lockere und sich durchdringende Knäuel bilden.

Im Gegensatz dazu stehen einige rheologische Arbeiten^[10, 11], deren Ergebnisse sich so deuten lassen, daß die Polymerknäuel in konzentrierten Lösungen prinzipiell die gleiche Individualität behalten wie in hochverdünnten Systemen, aber mit konzentrationsabhängig komprimiertem Knäuelvolumen. Die dabei oberhalb einer bestimmten Konzentration auftretenden Verhakungen der Knäuel führen nach *Schurz* zu einem unendlich ausgedehnten Netzwerk^[12]. Die Abhängigkeit der Viskosität der Polymeren von ihrem Molekulargewicht („Knickdiagramm“) kann benutzt werden, um die Maschenweite dieses Netzwerks zu ermitteln^[13]. *Schurz* hat deshalb vorgeschlagen, die Unterscheidung zwischen „verdünnten“ und „konzentrierten“ Lösungen von Polymeren durch die anschaulichere zwischen „Partikellösungen“ und „Netzwerk-lösungen“ zu ersetzen^[14].

[*] In einem „Theta-Lösungsmittel“ verhält sich eine Polymerlösung pseudoideal, was naturgemäß auch von der Temperatur (sog. Θ -Temperatur) abhängt; es gilt $\Delta H_{\text{misch}} = \Theta \Delta S_{\text{misch}}$.

Einen sehr wichtigen Beitrag zur Frage nach dem Verhalten von Polymerknäueln in höher konzentrierten Lösungen haben *Vollmert* und *Stutz*^[15] geliefert. Sie versuchten, das Problem mit chemischen Methoden, nämlich mit Hilfe von ausschließlich intermolekular verlaufenden Vernetzungsreaktionen, zu lösen. Dazu wurde ein Polymeres mit der funktionellen Gruppe x mit einem zweiten Polymeren mit der funktionellen Gruppe y gemischt, wobei x und y so gewählt sind, daß sie sich miteinander quantitativ umsetzen, während x mit x oder y mit y nicht reagiert. Aus dem – konzentrationsabhängigen – Umsatz, d. h. dem Verbrauch der funktionellen Gruppen während der Reaktion, und aus dem Anteil an vernetztem Polymeren, das dabei entsteht, läßt sich dann unter bestimmten Voraussetzungen der Durchdringungsgrad der Knäuel ermitteln.

Verwendet wurden für diese Versuche z. B. ein statistisches Copolymeres aus Acrylsäure-butylester mit Acrylsäure-2-isocyanatoethylester-Grundbausteinen und ein zweites statistisches Copolymeres aus Acrylsäure-butylester mit Acrylsäure-4-hydroxybutylester-Grundbausteinen (Schema 1). Beim Mischen der zuvor getrennt gelösten beiden Polymeren zeigte sich erwartungsgemäß eine starke Abhängigkeit des Umsatzes von der Polymerkonzentration; unterhalb von etwa 5 Gew.-% war der Umsatz sehr gering, und das gebildete Gel bestand aus nur an der Oberfläche durch Urethangruppen verknüpften Knäueln. Mit steigender Polymerkonzentration wird die gegenseitige Verzahnung der Knäuel in den Randzonen zwar immer ausgeprägter, ohne daß es aber zu einer vollständigen Umsetzung kommt, was als ein Beweis für die weitgehende Undurchdringlichkeit der Knäuel angesehen werden kann. Verwendet man hingegen das gleiche Hydroxylgruppen enthaltende Polymere und als Reaktionspartner Hexamethylen-diisocyanat, so erreicht der Umsatz fast 100 %, da der niedermolekulare Vernetzer ungehindert ins Innere der Knäuel eindringen kann.



Schema 1

Gegen das postulierte Unvermögen der Knäuel zur gegenseitigen Durchdringung gibt es vor allem zwei gewichtige Einwände: Es ist denkbar, daß beim Mischen der beiden gelösten Polymeren durch eine rasche Reaktion zwischen einzelnen funktionellen Gruppen eine Fixierung von Kettensegmenten eintritt; dadurch könnte die Einstellung des Endzustandes der an sich maximaler Entropie entsprechenden Durchdringung verhindert werden. Ein anderes Argument ist die generelle Unverträglichkeit chemisch verschiedener Polymerer; dies könnte bei der angewendeten Versuchsführung zu einer Entmischung der NCO- und der OH-haltigen Makromoleküle führen und damit eine Undurchdringlichkeit der Knäuel vortäuschen.

Vollmert hat versucht, diese Bedenken dadurch zu zerstreuen, daß er Polymerisate mit verschiedenen Gehalten an funktionellen Gruppen miteinander reagieren ließ und dann auf den

Umsatz bei beliebig kleinen Werten der funktionellen Gruppen extrapolierte; dann sollte die chemische Verschiedenheit der beiden Polymeren keine entscheidende Rolle mehr spielen. Selbst dabei beträgt der maximal erreichbare Umsatz bei 30proz. Polymerlösungen nur etwa 16 bis 18 %, so daß auch bei Ausschluß von etwaigen Behinderungen der Reaktion durch Vernetzung oder Unverträglichkeit eine unvollständige Durchdringung angenommen werden muß. Nach dieser Deutung befinden sich also die umgesetzten funktionellen Gruppen nur in den Außen- oder Kontaktzonen der Knäuel, während die Grundbausteine im Knäuelinneren nicht reagieren können.

Zur weiteren Prüfung dieses Konzepts wurde die Umsetzung eines Hydroxylgruppen enthaltenden Polymethylmethacrylats mit einer äquivalenten Menge eines solchen Polymeren mit Säurechloridgruppen in der Nähe des Θ -Zustandes^[*] in Benzol/*n*-Hexan-Gemischen untersucht. Dabei wurde eine etwa gleich große Knäueldurchdringung wie in guten Lösungsmitteln gefunden, nämlich etwa 5 bis 20% des Knäuelvolumens^[16]. Daraus ergibt sich die Folgerung, daß die Theorie des ausgeschlossenen Volumens auf das Problem der Knäueldurchdringung nicht anwendbar ist und auch am Θ -Punkt trotz des Fehlens einer thermodynamisch bedingten Behinderung sterische Gründe für die beobachtete „Zellenstruktur“ verantwortlich sein müssen^[17].

Erwähnt sei schließlich noch eine ganz andere Vorstellung von der Morphologie amorpher makromolekularer Stoffe: Schoon et al.^[18] betrachten den Aufbau von solchen Polymeren in gelöstem und festem Zustand als eine Art Schüttung von etwa gleich großen Tertiär-Sphäroiden, die miteinander durch den gemeinsamen Molekülfaden verbunden sind. Die Größe der Tertiäreinheiten soll dabei für jedes Polymere eine Art Materialkonstante sein. Dieses Bild wurde vorwiegend aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen und aus Ergebnissen beim Ultraschallabbau von Polymeren hergeleitet^[19]; ein Beweis mit anderen physikalischen oder chemischen Methoden steht bisher aus.

3. Neuere Ergebnisse

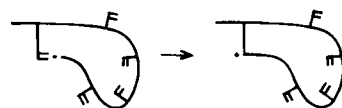
Nach den in Abschnitt 1 und 2 besprochenen Befunden besteht also ein gravierender Widerspruch zwischen den klassischen Vorstellungen von der Knäuelstruktur gelöster und amorpher fester Polymerer mit weitgehender gegenseitiger Durchdringung und dem vor allem durch die Arbeiten von Vollmert in den letzten Jahren viel diskutierten Zellenmodell. Weitere Untersuchungen müssen neue experimentelle und theoretische Gesichtspunkte erbringen, die eine Entscheidung zwischen den beiden gegensätzlichen Anschauungen oder eine Modifizierung der bisherigen Bilder ermöglichen. Der vorliegende Aufsatz beschränkt sich dabei vorwiegend auf die „chemischen Sonden“ zur Erforschung der Molekülgestalt und geht nicht näher auf die in den letzten Jahren angewendeten rein physikalischen Methoden ein. Neben der vernetzenden Copolymerisation werden neuere Versuche zur inter- und intramolekularen Kettenverknüpfung besprochen^[20]. Unter den physikalisch-chemischen Untersuchungsverfahren ist noch hinzuweisen auf die Verwendung von spin-markierten Makromolekülen („spin-labeling“) zum Studium von Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Polymeren, deren Grundbausteine

ungepaarte Elektronen enthalten; diese Methode befindet sich allerdings noch im Anfang ihrer Entwicklung (vgl. z. B. ^[21]), doch sind hier interessante Informationen über die Kettenbeweglichkeit von Makromolekülen und ihre Relaxationserscheinungen sowie zur Kettenkonformation zu erwarten. Erste Ergebnisse an konzentrierten Polyvinylbutyrallösungen in Ethanol deuten auf eine Schrumpfung der Knäuel mit steigender Polymerkonzentration bis unter Θ -Dimensionen^[21].

3.1. Vernetzende Copolymerisation

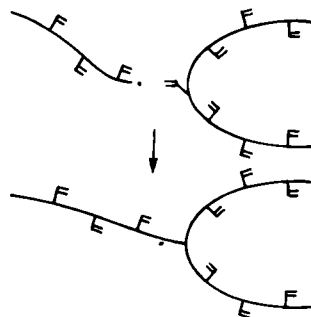
Bei der Copolymerisation einer Monovinylverbindung mit einem nichtkonjugierten Divinylmonomeren verzweigen sich die entstehenden Makromoleküle schon bei sehr kleinen Umsätzen, da die Divinylverbindung wegen ihrer beiden reaktiven Doppelbindungen tetrafunktionell ist. Ein aktives wachsendes Kettenende kann deshalb nicht nur mit Monomermolekülen, sondern auch mit „anhängenden“ Doppelbindungen an bereits gebildeten „toten“ Makromolekülen reagieren, so daß jeder zunächst einseitig in eine Polymerkette eingebaute Grundbaustein aus dem Divinylmonomeren eine potentielle Verzweigungs- oder Netzstelle *N* ist.

Bei starker Verdünnung, d. h. wenn die wachsenden Ketten weitgehend als isolierte Knäuel vorliegen, ist die Wahrscheinlichkeit hoch, daß bei genügend großer Kettenlänge das aktive Kettenende mit einer anhängenden Doppelbindung am gleichen Makromolekül reagiert, wobei dann eine intramolekulare Verknüpfung, d. h. eine Cyclisierungsstelle, entsteht (Schema 2).



Schema 2

Intermolekulare Umsetzungen sind dagegen nur dann möglich, wenn die wachsende Kette dicht genug an eine zweite, d. h. an ein anderes Knäuel herankommt; dies hängt vorwiegend von der Polymerkonzentration und damit natürlich auch vom erreichten Umsatz im polymerisierenden System ab. Diese Reaktion führt zu Verzweigungsstellen (Schema 3).



Schema 3

Sofern es gelingt, das Verhältnis von intra- und intermolekularen Reaktionen in Abhängigkeit vom Umsatz zu bestimmen, lassen sich hieraus direkte Schlüsse auf das Ausmaß der gegenseitigen Knäueldurchdringung ziehen. Voraussetzung ist dabei

[*] Vgl. Fußnote auf S. 488.

die Kenntnis der Reaktivität der aktiven Kettenenden und des damit zusammenhängenden Einbauverhältnisses von Mono- und Divinylverbindung in die wachsende Kette und eine experimentelle Möglichkeit zur Unterscheidung von Ringbildungs- (Schema 2) und Verzweigungsreaktionen (Schema 3).

3.1.1. Copolymerisationskinetik

Die gemeinsame Polymerisation von zwei oder mehr Monoolefinen, z. B. Monovinylverbindungen, läßt sich unter bestimmten Voraussetzungen mit Hilfe der bekannten Copolymerisationsgleichung quantitativ beschreiben. Es ist auf dieser Basis auch möglich, die Zusammensetzung eines Copolymeren aus zwei oder mehr verschiedenen Grundbausteinen in Abhängigkeit vom Monomerverhältnis und vom Umsatz zu ermitteln. Etwas komplizierter wird die Rechnung, wenn ein Monoolefin (M_1) mit einem Diolefin (M_2) copolymerisiert wird. Hier hat man außer den beiden Monomeren M_1 und M_2 noch die am Polymeren anhängende reaktionsfähige Doppelbindung (M_3 aus M_2) und die über beide Doppelbindungen eingebauten Grundbausteine (Netzstellen oder Cyclisierungsstellen N aus M_2) zu berücksichtigen.

Es gibt mehrere Arbeiten, die sich kinetisch mit diesem Problem beschäftigt haben^[22-26]. Gegenüber einer normalen binären Copolymerisation von zwei Monoolefinen mit vier möglichen Wachstumsschritten erfordert die vernetzende Copolymerisation die Berücksichtigung von neun Wachstumsreaktionen. Unter gewissen Voraussetzungen lassen sich die Rechnungen allerdings wesentlich vereinfachen^[26]: Die Doppelbindungen des monomeren Diolefins M_2 müssen die gleiche Polymerisationsaktivität haben wie die an bereits gebildeten Polymerketten anhängenden Doppelbindungen M_3 aus dem gleichen, bereits über eine Doppelbindung polymerisierten Diolefin. Dies gilt natürlich nur, wenn die beiden Doppelbindungen voneinander unabhängig sind und nicht in Konjugation oder Resonanz stehen, wie z. B. beim *m*-Divinylbenzol, und wenn keine Cyclopolymerisation des Diolefins möglich ist. Dann kann man die Konzentrationsänderungen der Monomeren, der anhängenden Doppelbindungen und der Netzstellen in Abhängigkeit vom Umsatz bei der Polymerisation durch Differentialgleichungen beschreiben, die sich durch schrittweise Integration lösen lassen, sofern die Copolymerisationsparameter bekannt sind^[26].

Abbildung 2 zeigt als Beispiel die Ergebnisse der Rechnung für die Copolymerisation von Ethylendimethacrylat (EDMA) und Styrol für 5 Mol-% EDMA im Ausgangsmonomergemisch. Die Konzentration des Diolefins (M_2 , EDMA) nimmt

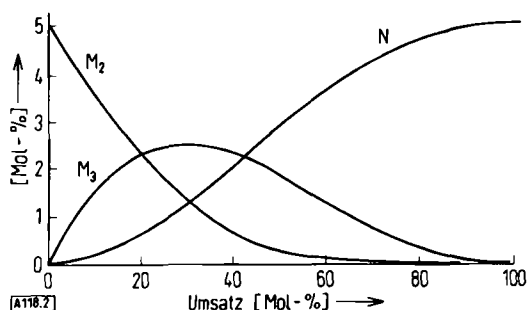
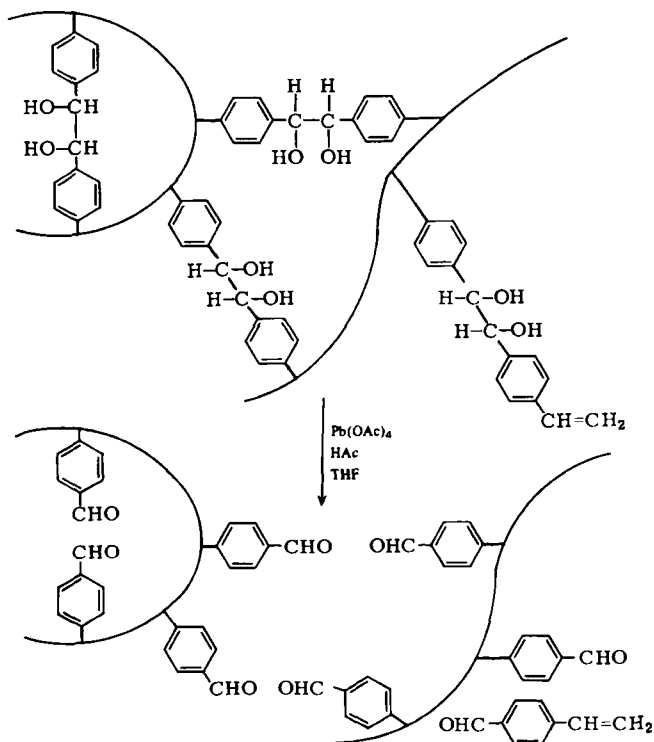


Abb. 2. Copolymerisation von Ethylendimethacrylat (EDMA) und Styrol. Konzentrationsverlauf von EDMA (M_2), anhängenden Doppelbindungen (M_3) und Netzstellen (N) in Abhängigkeit vom Umsatz bei 5 Mol-% EDMA zu Beginn.

anfangs rasch, später langsamer ab, bis M_2 bei ca. 90 % Umsatz vollständig in die Polymerkette eingebaut ist. Entsprechend wächst die Konzentration der anhängenden Doppelbindungen (M_3) zunächst, erreicht bei 30 Mol-% Umsatz ein Maximum und fällt dann wieder ab, weil durch die Reaktion dieser Doppelbindungen weitere Netzstellen (N) gebildet werden, die bei quantitativem Umsatz dann die anfängliche Konzentration des Diolefins erreichen. Ähnliche und naturgemäß von den Copolymerisationsparametern und den gewählten Monomerverhältnissen abhängige Bilder ergeben sich auch für andere Systeme^[26]. Sie stellen die Basis für die folgende Betrachtung der Konkurrenz zwischen inter- und intramolekularen Wachstumsschritten bei vernetzenden Polyreaktionen dar.

3.1.2. Polymere mit spaltbaren Netzbrücken

Zur Unterscheidung zwischen inter- und intramolekularer Vernetzung eignen sich Polymere aus solchen Diolefinen, die nach ihrem Einbau in ein Makromolekül mit einfachen und chemisch eindeutigen Methoden spaltbar sind. Wenn dabei intramolekulare Bindungen, d. h. Ringe, geöffnet werden, so ändert sich das Molekulargewicht des Polymeren praktisch nicht, während bei intermolekularer Vernetzung eine Ketten-



Schema 4

spaltung zur Verringerung des Molekulargewichts führt. Es gibt eine Reihe von Divinylverbindungen, die für solche Untersuchungen geeignet sind: So wurden Monomere mit Benzyl-oxycarbonylgruppen^[22], die mit Bromwasserstoff und Eisessig spaltbar sind, mit sauer spaltbaren Azomethingruppen^[23, 27] und mit durch Bleitetraacetat zu öffnenden Ethylenglykolgruppierungen^[28] verwendet. Schema 4 zeigt die bei der Spaltung von Copolymeren aus z. B. Styrol und 1,2-Bis(4-vinylphenyl)-1,2-ethandiol (DSG) entstehenden Produkte.

Die Netzbrücken werden hierbei zu *p*-Vinylbenzaldehyd-Grundbausteinen geöffnet, die sich z. B. IR-spektroskopisch erfassen lassen^[28]. Da die Bestimmung des Molekulargewichts

von vernetzten und deshalb unlöslichen Polymeren nicht möglich ist, darf man bei solchen Untersuchungen nur bis kurz vor den Gelpunkt polymerisieren; anschließend spaltet man die (verzweigten) Polymeren und vergleicht die Molekulargewichte vor und nach der Spaltung. Die auf diese Weise experimentell ermittelte Zahl von Verzweigungsstellen kann man dann zu der rechnerisch nur als Summe zu erhaltenden Gesamtzahl der Netzstellen, d. h. der Summe der Verzweigungs- und der Cyclisierungsstellen, in Beziehung setzen.

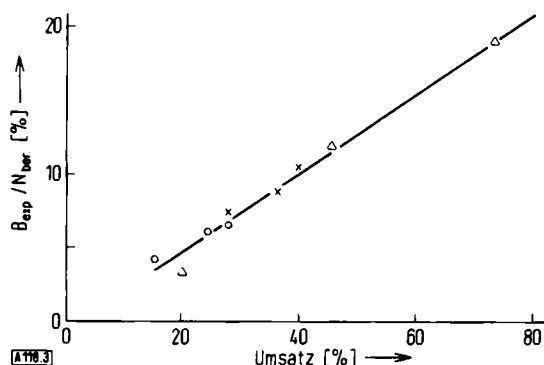


Abb. 3. Verhältnis der experimentell bestimmten intermolekularen Verknüpfungen (B) zur berechneten Gesamtzahl aller Netzstellen N (d. h. der Summe aus Verzweigungs- und Cyclisierungsstellen) in Abhängigkeit vom Umsatz bei der radikalischen Copolymerisation von 1,2-Bis(4-vinylphenyl)-1,2-ethandiol (DSG) und Styrol. Gesamtmonomerkonzentration zu Beginn 2 mol/l; O: 5 Mol-%, Δ: 3 Mol-%, x: 1 Mol-% DSG zu Beginn.

Abbildung 3 zeigt das Ergebnis für Copolymere aus DSG und Styrol. Innerhalb eines für Vernetzungsreaktionen relativ weiten Bereiches der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches (von 1 bis 5 Mol-% DSG) hängt das Verhältnis von experimentell bestimmten Verzweigungsstellen zur Summe der berechneten Verzweigungs- und Cyclisierungsstellen bei einer bestimmten Ausgangsmonomerkonzentration praktisch nur vom Umsatz ab. Die erhebliche Differenz zwischen Experiment und Rechnung zeigt, daß im hier untersuchten System bis zu 20mal weniger Verzweigungsstellen gebildet werden als zu erwarten waren. Dies spricht aber selbst bei relativ großen Umsätzen, d. h. in diesem Fall auch bei recht hohen Polymerkonzentrationen, für eine unerwartet große Zahl von Cyclisierungsschritten während der Polymerisation, was sich nur durch eine starke Behinderung des Zutritts wachsender Makromoleküle zu den an anderen Knäueln anhängenden Doppelbindungen erklären läßt. Damit erweist sich die vernetzende Copolymerisation als ein Beispiel für eine stark behinderte Knäueldurchdringung; dieser Befund hat erhebliche Konsequenzen für die Netzstruktur der Polymeren, die im hier beschriebenen Beispiel sicher recht inhomogen ist.

Es muß allerdings ausdrücklich betont werden, daß die bei der vernetzenden Polymerisation gefundene geringe Knäueldurchdringung nicht verallgemeinert und auf lineare Polymere übertragen werden darf, denn durch die Netzwerkbildung tritt zweifellos eine Abschirmung der anhängenden Doppelbindungen im Knäuelinneren gegenüber herankommenden wachsenden Polymerketten ein, so daß diese vorwiegend in den Randzonen der Knäuel reagieren.

Ein solches Defizit zwischen erwarteter und berechneter Vernetzungsausbeute infolge von bevorzugter intramolekularer Cyclisierung oder sterisch bedingter unvollständiger Umsetzung von anhängenden Doppelbindungen ist bereits mehrfach beobachtet worden^[22, 23, 29–32]. Der Anteil der Cyclisie-

rung oder der nicht verbrauchten anhängenden Doppelbindungen hängt dabei deutlich von der Art des tetrafunktionellen Comonomeren M_2 und von den Reaktionsbedingungen ab. Während man am Anfang der Reaktion noch davon ausgehen muß, daß wegen der hohen Monomerkonzentration nahezu überall im System Kettenstart möglich ist, sinkt mit wachsendem Umsatz, d. h. bei steigendem Polymergehalt, der Monomeranteil; trotzdem findet eine wachsende Kette bei nicht zu großen Vernetzerkonzentrationen, d. h. $[M_2] \ll [M_1]$, naturgemäß auch bei recht hohen Umsätzen sehr viel wahrscheinlicher ein Monomermolekül als eine noch unverbrauchte anhängende Doppelbindung. Der nachgewiesene hohe Cyclisierungsgrad zeigt zugleich, daß eine intramolekulare Reaktion des wachsenden Kettenendes mit einer anhängenden Doppelbindung desselben Makromoleküls weitaus häufiger eintritt als die intermolekulare Verknüpfung von verschiedenen Makromolekülen. Die Folge ist die schon erwähnte Inhomogenität des Netzwerkes, in dem sich der mittlere Netzpunktabstand, d. h., die mittlere Zahl der Grundbausteine zwischen zwei Vernetzungspunkten, nicht allein aus dem Vernetzergehalt berechnen lassen. Dementsprechend ist die „stöchiometrische Vernetzungsdichte“ nicht durch die echten intermolekularen Netzbrücken und die bei behinderter Durchdringung vorwiegend in den Randzonen der Knäuel physikalisch wirksamen Kettenverschlingungen gegeben, sondern muß um den durch die Ringbildung „verlorengegangenen“ Anteil des Vernetzers korrigiert werden, worauf schon Wesslau^[32] aufmerksam gemacht hat. Auf die Bedeutung dieser Befunde für die Porenstruktur in polymeren Netzwerken, z. B. für die Gelpermeationschromatographie, sowie für die vernetzende Polykondensation kann in diesem Zusammenhang nur hingewiesen werden.

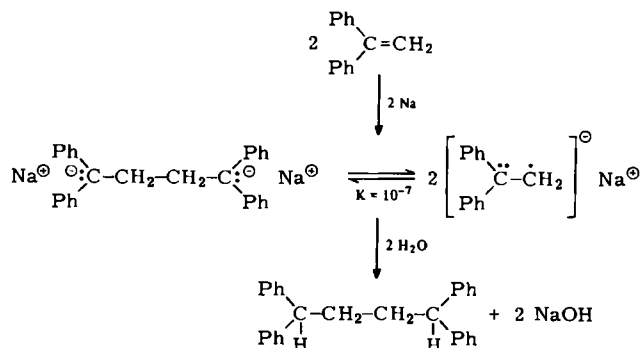
3.2. Umsetzungen an Makromolekülen

3.2.1. Polyradikationen

Niedermolekulare Stoffe können mit Makromolekülen mit funktionellen Gruppen in homogener Lösung in der Regel zu sehr hohen Umsätzen reagieren; so setzen sich die von Vollmert verwendeten Hydroxylgruppen enthaltenden Polyacrylate beispielsweise im gesamten zugänglichen Bereich zwischen fast 0 und praktisch 100 Gew.-% Polymerkonzentration zu über 90 % mit Hexamethylendiisocyanat um^[15]. Auch hierbei führt intermolekulare Verknüpfung zu Vernetzung und Gelbildung, während bei intramolekularer Reaktion Ringe entstehen. Da sich aber in diesem Fall beide Möglichkeiten experimentell nicht trennen lassen, erlauben solche Versuche keine Schlüsse auf die eventuelle gegenseitige Knäueldurchdringung der Makromoleküle.

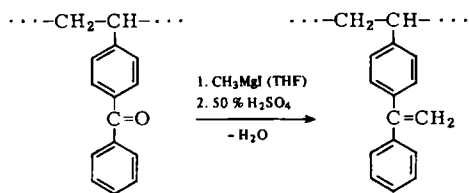
Eine andere Situation bietet sich aber, wenn das Polymere nur eine Sorte von funktionellen Gruppen enthält, die mit sich selbst reagieren können, so daß kein niedermolekularer Partner notwendig ist. Dann ist auch die Frage nach der Verträglichkeit der miteinander reagierenden Polymerketten hinfällig, da nur chemisch gleichartige Makromoleküle im System vorhanden wären. Allerdings dürfen die funktionellen Gruppen hierbei erst unmittelbar vor der beabsichtigten Verknüpfungsreaktion am Polymeren erzeugt werden, da es experimentell kaum möglich ist, ein Polymeres kontrolliert zu handhaben, dessen funktionelle Gruppen mit sich selbst Umsetzungen eingehen können.

Als für solche Zwecke geeignet erweisen sich einige polymere Radikationen. Es ist schon lange bekannt, daß 1,1-Diphenylethylen mit Natrium sehr schnell und eindeutig Radikalanionen bildet, die jedoch sofort und praktisch vollständig dimerisieren (Schema 5)^[33-35].



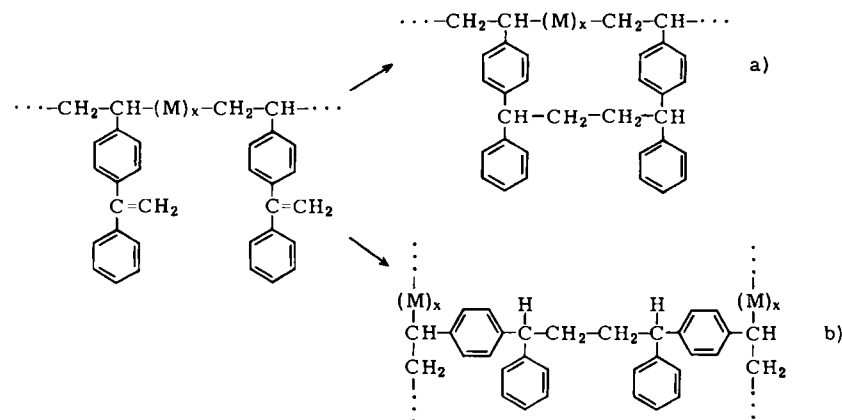
Schema 5

Analog dazu wurden Polymere mit 1-Phenyl-1-(4-vinylphenyl)ethylen-Grundbausteinen mit Naphthalinnatrium umgesetzt. Die Ausgangspolymeren lassen sich zwar nicht durch Polymerisation von 1-Phenyl-1-(4-vinylphenyl)ethylen erhalten, das wegen seiner beiden Doppelbindungen recht unübersichtlich reagiert, wohl aber durch polymeranaloge Umsetzung aus 4-Vinylbenzophenon/Styrol-Copolymeren (Schema 6)^[36, 37].



Schema 6

In diesen Makromolekülen läßt sich der Gehalt an funktionellen Gruppen und ihr gegenseitiger Abstand an der Polymerkette in weiten Grenzen variieren. Führt man die Umsetzung mit Naphthalinnatrium bei hoher Verdünnung des Polymeren



Schema 7. a) Intramolekulare Reaktion; verdünnte Lösung, x ist klein. b) Intermolekulare Reaktion; konzentrierte Lösung, x ist groß.

und niedrigem Gehalt an funktionellen Gruppen durch, so kommt es vorwiegend zu intramolekularer Verknüpfung und damit zu einer Knäuelkontraktion, was sich in einer Abnahme der Grenzviskosität äußert (Schema 7, vgl. Tabelle 1)^[38].

Tabelle 1. Grenzviskositäten von Styrol/1-Phenyl-1-(4-vinylphenyl)ethylen (pVDE)-Copolymeren vor und nach der Umsetzung mit Naphthalinnatrium.

Polymer- konzentration	pVDE im Copolymeren [Mol-%]	[η] [ml/g] [a]	
		vor der Reaktion	nach
Partikellösung			
0.5 Gew.-%	0.5	83	67
1 Gew.-%	1.0	78	77
	2.0	81	91
	5.0	83	100
Netzwerklösung			
2.5 Gew.-%	0.5	83	92
	1.0	78	104
	2.0	81	127

[a] In Benzol bei 20°C.

Bei sehr niedrigen Polymerkonzentrationen sind die Knäuel offenbar weit genug voneinander entfernt, so daß eine Berührung oder Durchdringung nicht möglich ist. Wenn unter den gleichen Konzentrationsbedingungen mehr funktionelle Gruppen in das Polymere eingeführt und intramolekular umgesetzt werden, so bilden sich relativ kleine Ringe an den Makromolekülen, die ähnlich wie bei den Leiterpolymeren zu einer Kettenversteifung, d. h. zu einer Zunahme der Grenzviskosität, führen. Wird aber die Polymerkonzentration bei der Umsetzung erhöht, so kommt es ab etwa 2.5 Gew.-% zu erkennbarer Gelbildung; hier liegt demnach die „kritische“ Konzentration, bei der eine Berührung verschiedener Knäuel und damit eine intermolekulare Umsetzung möglich wird. Bei einer 5proz. Lösung eines Polymeren mit 1 Mol-% funktionellen Gruppen vernetzten etwa 40 Gew.-% des Polymeren; bei gleicher Konzentration und 5 Mol-% funktionellen Gruppen sind weit über 90 % der Knäuel intermolekular miteinander verknüpft. Wenn man bedenkt, daß bei der von Vollmert beschriebenen Umsetzung von Hydroxyl- und Isocyanatgruppen enthaltenden Polymeren bei 5 Mol-% funktionellen Gruppen und 10 Gew.-% Polymerkonzentration nur etwa 2.5 % aller Gruppen umgesetzt waren^[15], muß man folgern, daß im hier beschriebenen Fall eines chemisch homogenen Polymeren wohl eine sehr weitgehende Knäueldurchdringung vorgelegen haben muß, da

sonst der vernetzte Anteil wesentlich kleiner sein sollte. Da bei den für die Bildung von Polyradikationen verwendeten Lösungen keine Unverträglichkeitserscheinungen der Makromoleküle zu erwarten sind, ist das untersuchte System als

ein Beispiel dafür anzusehen, daß auch oberhalb der kritischen Polymerkonzentration keine individuellen Knäuel vorliegen müssen. Die miteinander reagierenden Polymerketten durchdringen sich unter den angewendeten Bedingungen offenbar mindestens sehr weitgehend und verhalten sich damit grundsätzlich anders als die zuvor beschriebenen Mischungen aus chemisch verschiedenen Makromolekülen, bei denen aus thermodynamischen und teilweise vielleicht auch aus sterischen Gründen eine Knäueltrennung stattfindet.

3.2.2. Rein intramolekulare Reaktionen

Im Zusammenhang mit dem Auftreten von Cyclisierungen bei Umsetzungen von gelösten Makromolekülen mit niedermolekularen Partnern ist der Grenzfall der rein intramolekularen Reaktion von besonderem Interesse. Hierfür liegen bereits seit langem theoretische Berechnungen vor, die die Änderung der Lösungsviskosität eines Polymeren in Abhängigkeit von der Zahl der Verknüpfungen und der Ringgröße beschreiben^[39].

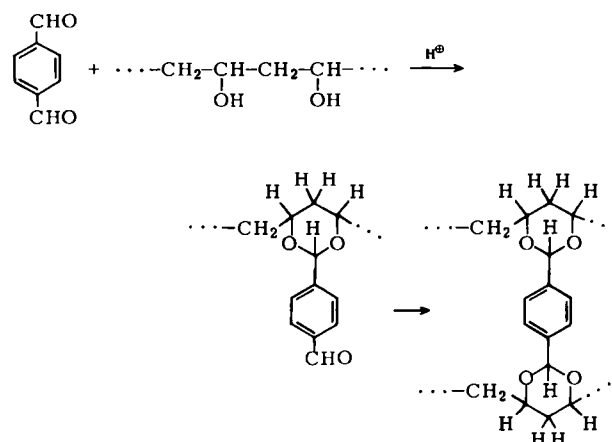
Ein lineares Makromolekül besteht aus N_m statistischen Fadenelementen, die ihrerseits jeweils s_m Grundbausteine enthalten. Für das gesamte Molekül mit dem Polymerisationsgrad P gilt dann:

$$P = N_m \cdot s_m$$

Wenn jeder Grundbaustein eine funktionelle Gruppe enthält, die alle in geeigneter Weise (Beispiele siehe unten) durch ein bifunktionelles Reagens miteinander verknüpft werden können, dann tritt bei sehr kleinen Polymerkonzentrationen eine rein intramolekulare Umsetzung ein, wodurch in der Kette je nach der Zahl der Verknüpfungspunkte v eine mehr oder weniger große Zahl von Ringen entsteht. Kuhn und Majer^[39] konnten zeigen, daß die Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines k -gliedrigen Ringes mit wachsendem k sehr stark abnimmt und für $k = 50$ bereits nur noch ca. 1‰ beträgt, wobei der Einfluß der Kettenlänge oberhalb $N_m = 10^2$ praktisch kaum noch ins Gewicht fällt. Innerhalb eines Makromoleküls entstehen also vorwiegend relativ kleine Ringe; dadurch verringern sich naturgemäß die Knäueldimensionen gegenüber denjenigen des ursprünglichen linearen Moleküls vor der Ringbildung. Für den praktisch interessanten Fall nur einiger Cyclisierungen pro Makromolekül, d. h. kleiner Werte von v , läßt sich zeigen, daß dann die Grenzviskosität $[\eta]$ des rein intramolekular verknüpften Polymeren gegenüber der des Ausgangsmaterials mit $[\eta]_0$ durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$[\eta] = [\eta]_0 \left(1 - v \cdot \sqrt{\frac{2}{N_m}} \right)$$

Da hierin bei gegebenem Polymerisationsgrad (P) und bekannter Länge (s_m) des statistischen Fadenelements N_m außer der durch die Versuchsbedingungen gegebenen Anzahl der Verknüpfungspunkte v nur die leicht bestimmbaren Lösungsviskositäten vorkommen, kann die Gültigkeit dieser Beziehung einfach überprüft werden; Voraussetzung ist, daß man ein System mit auch bei hohen Verdünnungen eindeutig verlaufender Verknüpfungsreaktion wählt. Schon Kuhn und Balmer^[40] führten erste Versuche hierzu durch, indem sie Polyvinylalkohol vom Molekulargewicht 100000 mit Terephthalaldehyd bei verschiedenen Polymerkonzentrationen in Wasser unter Acetalbildung umsetzten (Schema 8).



Schema 8

Spätere ausführliche Untersuchungen^[41] an Polyvinylalkoholen verschiedener Kettenlänge und mit unterschiedlichen Polymer- und Terephthalaldehydkonzentrationen ergaben eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen der berechneten und der gefundenen Abnahme der Grenzviskositäten. Abbildung 4 zeigt die Änderung von $[\eta]$ für einen Polyvinylalkohol mit dem mittleren Molekulargewicht 14200 bei verschiedenen experimentellen Bedingungen. Hierbei ist die in der Ableitung der obigen Gleichung enthaltene Voraussetzung kleiner Verknüpfungszahlen erfüllt (überprüft wurde der Bereich von einem Molekül Terephthalaldehyd auf 0,4 bis 2 Makromoleküle, d. h. auf 200 bis 2500 Grundbausteine Vinylalkohol oder OH-Gruppen). Wie man erkennt, nimmt die Viskosität nach der Umsetzung bei Polymerkonzentrationen bis etwa 0,5 Gew.-% ab, was nicht auf einem Kettenabbau, sondern auf der erwähnten Knäuelkontraktion beruht. Bei Umsetzungen oberhalb dieser Konzentration steigt die Grenzviskosität über diejenige des eingesetzten Polyvinylalkohols, da dann durch die größere räumliche Nähe der Knäuel bereits intermolekulare Verknüpfungen eintreten; bis zu etwa 1,5 Gew.-% Polymerkonzentration steigt das Molekulargewicht des Polymeren auf das zwei- bis dreifache, ohne daß es jedoch schon zur Gelbildung kommt, da zunächst nur wenige Knäuel verknüpft werden und noch kein eigentliches Netzwerk entsteht. An diesem System läßt

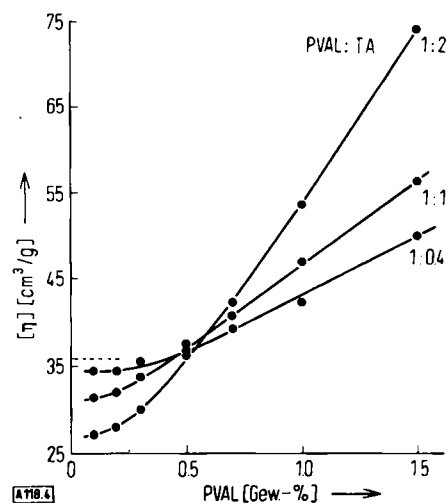


Abb. 4. Grenzviskosität (gemessen bei 25°C in Wasser) nach der Umsetzung von Polyvinylalkohol (PVAL, Molekulargewicht 14200) mit Terephthalaldehyd (TA) in 0,1 N HCl bei verschiedenen Polymerkonzentrationen und Moleküilverhältnissen (PVAL:TA) der Reaktionspartner. ----: Grenzviskosität von Polyvinylalkohol.

sich also exakt nachweisen, daß die rein intramolekulare Ringbildung nur bei sehr kleinen Polymerkonzentrationen eintritt; die kritische Konzentration der beginnenden Knäuelberührung kann hier genau ermittelt werden, ohne daß man auf die nur schwer quantitativ erfaßbare „Gelbildung“ angewiesen ist. Im rein intramolekularen Bereich bei 0.1 Gew.-% Polymerkonzentration ist an der Grenzviskosität eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu beobachten (Abb. 5); zugleich wird damit die Rechnung von Kuhn und Majer^[39] in ausgezeichnete Weise bestätigt.

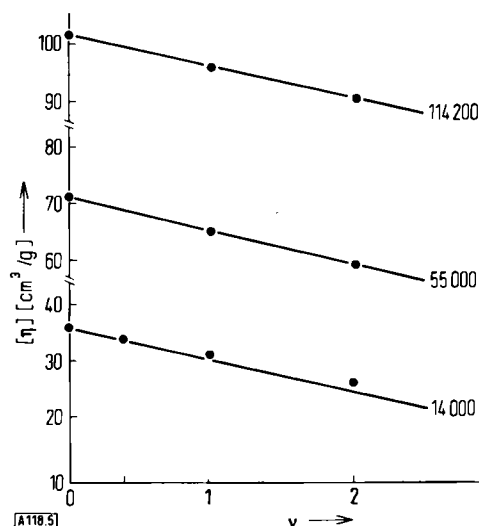
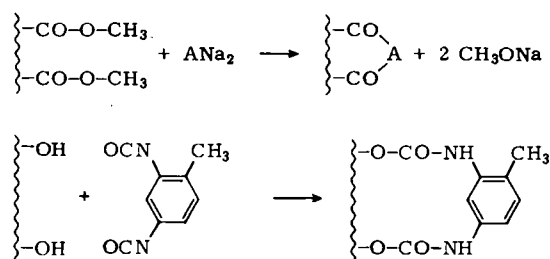


Abb. 5. Grenzviskositäten (in Wasser bei 25°C) von mit Terephthalaldehyd (TA) umgesetzten Polyvinylalkoholen (PVAL) in Abhängigkeit von der Zahl der Verknüpfungsstellen v pro Makromolekül (Umsetzungen bei 0.1 Gew.-% Polymerkonzentration in 0.1 N HCl). An den Kurven ist das Molekulargewicht M_n vermerkt. Ausgezogene Kurven berechnet, Punkte gemessen.

Der hier beschriebene Grenzfall einer rein intramolekularen Reaktion läßt sich sicher in analoger Weise auf andere Systeme übertragen, worüber jedoch bisher kaum experimentelle Angaben vorliegen. Eine deutliche Herabsetzung der Grenzviskosität wurde auch bei der rein intramolekularen Umsetzung von Copolymeren aus Styrol und Acrylsäure-methylester mit 9,10-Dihydroanthracendinitrium (ANa_2) sowie von Styrol/Vinylalkohol-Copolymeren mit 2,4-Toluyldiisocyanat beobachtet (Schema 9)^[42].



Schema 9

Ähnliche Untersuchungen liegen auch über die Reaktion von partiell veresterten Polyvinylalkoholen mit aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäurechloriden in verdünnten Lösungen vor, bei denen ebenfalls eine – allerdings relativ geringe – Abnahme der Grenzviskosität beobachtet wurde^[43]. Geeignet wären z. B. auch Komplexbildungen zwischen salicylsäurehaltigen Polymeren und Eisen-Ionen^[44], aber auch Um-

setzungen von Polyacrylsäurelösungen und 2,2'-Dichlor-N-methyl-diethylamin als Verknüpfungsreagens^[39] oder von Kautschuk in Benzol mit geeigneten Vulkanisationsmitteln. Der Vergleich von Theorie und Experiment sollte auch Rückschlüsse erlauben, wieweit dabei statistische oder nichtstatistische Ringschlußreaktionen vorliegen.

4. Schluß

Wie die hier diskutierten Untersuchungen zeigen, läßt sich die Frage nach der gegenseitigen Durchdringung von Makromolekülknäueln beim heutigen Stand der Kenntnis nicht allgemein beantworten. Bei vernetzenden Polyreaktionen und bei Umsetzungen zwischen chemisch nicht völlig gleichen Makromolekülen in Lösung ist die Durchdringung mehr oder weniger stark behindert und in der Regel wohl nur gering. Hier gibt das Zellenmodell von Vollmert das tatsächliche Bild im Prinzip recht gut wieder. Von besonderer Bedeutung sind die daraus zu ziehenden Folgerungen für die Struktur von vernetzten Polymeren. Nicht nur die schon lange vorausgesagte Inhomogenität von Netzwerken aus copolymerisierenden Vinyl- und Divinylverbindungen bei unterschiedlichen Copolymerisationsparametern^[45], sondern auch die bei technischen Härtings- und Vulkanisationsvorgängen ablaufenden Reaktionen sind unter dem Gesichtspunkt unvollständiger Moleküldurchdringung noch nicht genügend erforscht. Dabei kommt Untersuchungen zum Aufbau von vernetzten Polymeren unter Verwendung von definierten Struktursegmenten besonderes Interesse zu; hierfür eignen sich vor allem Polyadditionsreaktionen, die in die Polyurethanreihe oder zu vernetzten Epoxidharzen führen. An solchen gezielt aufgebauten Netzwerken können dann Zusammenhänge zwischen der Struktur der kettenverknüpfenden Segmente und den physikalischen Eigenschaften der Polymeren studiert werden, wie z. B. Batzer, Lohse und Schmid^[46] dies auf dem Epoxidgebiet beschrieben haben. Auch bei der nichtvernetzenden Polykondensation dürfte mit der Bildung von sich nur wenig gegenseitig durchdringenden Makromolekülen zu rechnen sein, da hohe Molekulargewichte hier nur bei sehr großen Umsätzen erreicht werden; in den späteren Stadien der Reaktion stehen aber kaum noch Monomermoleküle zur Verfügung, sondern die bereits gebildeten Polymerketten müssen an ihren funktionellen Endgruppen miteinander reagieren. Entsprechende Modelluntersuchungen hierzu in hochkonzentrierten Lösungen oder in Schmelzen stehen jedoch noch aus.

Im Gegensatz zu den erwähnten Fällen behinderter Knäueldurchdringung bei vernetzenden Polyreaktionen und in Systemen mit chemisch verschiedenen Makromolekülen ergeben sich aus den bisher vorliegenden Versuchen zu Umsetzungen zwischen chemisch einheitlichen Makromolekülen in thermodynamisch guten Lösungsmitteln deutliche Hinweise für eine weitgehende Knäueldurchdringung. Im Grenzfall sehr hoher Verdünnungen lassen sich mit Hilfe viskosimetrischer Messungen auch die weit unterhalb der kritischen Polymerkonzentration ausschließlich möglichen intramolekularen Cyclisierungen experimentell eindeutig nachweisen und theoretisch verstehen. Auch der Bereich beginnender Knäuelberührung in verdünnten Polymerlösungen kann so erkannt werden. Noch wenig untersucht ist allerdings der Einfluß der Güte des Lösungsmittels auf die Knäueldurchdringung. Auch auf die praktische Bedeutung dieses Problems sei hingewiesen: Bei der

Filmbildung aus thermodynamisch guten Lösungsmitteln, in denen die Polymerknäuel weitgehend durchdrungen sind, ist bei der Verdunstung des Lösungsmittels mit der Entstehung von sehr dichten Filmen zu rechnen; falls aber in thermodynamisch schlechten Lösungsmitteln weitgehend undurchdrungene Polymerknäuel vorliegen, wird bei der Verdunstung des Lösungsmittels ein Film mit lockerer, poröser Struktur zu erwarten sein^[47]. Dabei kann es in Gemischen aus thermodynamisch guten und schlechten Lösungsmitteln unterschiedlicher Flüchtigkeit sogar zu Phasentrennungen kommen, die sich auch als makromorphologische Strukturen erkennen lassen und z. B. bei den „bubble coatings“ technische Anwendung gefunden haben^[48]. Dabei handelt es sich um Filme mit einer durch Phasentrennung beim Trocknen der Lösungen entstandenen Hohlraumstruktur. Wegen der unterschiedlichen Brechungsindizes zwischen Filmbildner und Luft in den Hohlräumen entstehen weiße, deckfähige Lackierungen ohne Verwendung von Weißpigmenten.

Die derzeitigen Vorstellungen zum Problem der Knäel-durchdringung in gelösten und amorphen festen Polymeren können also dahin zusammengefaßt werden, daß weitgehend undurchdrungene Systeme bekannt sind, die sich mit dem Zellenmodell von Vollmert gut beschreiben lassen, aber auch Polymere, bei denen eine sehr ausgeprägte Durchdringung der Einzelknäuel entsprechend der Theorie von Flory vorliegt. Eine allgemein gültige Aussage ist jedoch auch in diesem Fall noch nicht möglich, da sowohl der Einfluß der Lösungsmittelgüte als auch der Effekt der „Steifigkeit“ der Polymerkette noch nicht genauer untersucht sind und sich die bisherigen Arbeiten vorwiegend mit flexiblen Vinylpolymeren befassen.

Die hier beschriebenen eigenen Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 41 „Chemie und Physik der Makromoleküle“ sowie durch den Fonds der Chemischen Industrie gefördert, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei. Mein besonderer Dank gilt den zahlreichen Mitarbeitern an diesem Forschungsprojekt; ihr Anteil geht aus den Literaturzitaten hervor.

Eingegangen am 27. Januar 1976 [A 118]

- [1] P. J. Flory: Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1953; vgl. auch Angew. Chem. 87, 787 (1975).
- [2] M. Hoffmann, Makromol. Chem. 144, 3092 (1971).
- [3] M. Hoffmann, Br. Polym. J. 6, 243 (1974).

- [4] W. Pechhold, Kolloid-Z. Z. Polym. 228, 1 (1968); 231, 418 (1969).
- [5] R. G. Kirste, W. A. Kruse u. J. Schelten, Makromol. Chem. 162, 299 (1972).
- [6] R. G. Kirste, W. A. Kruse u. K. Ibel, Polymer 16, 120 (1975).
- [7] F. Bueche, J. Chem. Phys. 20, 1959 (1952); 25, 599 (1956).
- [8] A. Cifferi, C. A. J. Hoeve u. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 83, 1015 (1961).
- [9] C. A. J. Hoeve u. M. K. O'Brien, J. Polym. Sci. A-1, 1947 (1963).
- [10] S. H. Maron, N. Nakajima u. I. M. Krieger, J. Polym. Sci. 37, 1 (1959).
- [11] S. Onogi, T. Masuda, N. Miyahara u. Y. Kimura, J. Polym. Sci. A-2, 5, 899 (1967).
- [12] J. Schurz, Kolloid-Z. Z. Polym. 227, 72 (1968).
- [13] F. Bueche: Physical Properties of Polymers. Interscience, New York 1962.
- [14] J. Schurz, K. H. Schmidt u. K. Müller, Angew. Makromol. Chem. 18, 195 (1971).
- [15] B. Vollmert u. H. Stutz, Angew. Makromol. Chem. 3, 182 (1968); 20, 71 (1971).
- [16] B. Vollmert u. H. Stutz, Angew. Makromol. Chem. 35, 75 (1973).
- [17] P. J. Flory u. W. R. Krigbaum, J. Chem. Phys. 18, 1086 (1950).
- [18] Th. G. F. Schoon u. R. Kretschmer, Kolloid-Z. Z. Polym. 211, 53 (1966).
- [19] Th. G. F. Schoon u. G. Rieber, Angew. Makromol. Chem. 23, 43 (1972).
- [20] D. Braun, J. Polym. Sci. Symposium No. 50, 149 (1975).
- [21] Ju. B. Grebenšikov, V. I. Iržak, L. I. Kuzub, P. P. Kušč u. N. S. Enikolopjan, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 210, 1124 (1973).
- [22] L. Minnema u. A. J. Staverman, J. Polym. Sci. 29, 281 (1958).
- [23] M. Wesslau, Angew. Makromol. Chem. 1, 56 (1967).
- [24] K. Dušek, Collect. Czech. Chem. Commun. 34, 1891 (1969).
- [25] W. E. Gibbs u. J. M. Barton in G. E. Ham: Vinyl Polymerization. Dekker, New York 1967, Teil 1, S. 59.
- [26] D. Braun u. W. Brendlein, Makromol. Chem. 167, 203 (1973).
- [27] H. Ringsdorf u. G. Greber, Makromol. Chem. 31, 50 (1959).
- [28] D. Braun u. W. Brendlein, Makromol. Chem. 167, 217 (1973).
- [29] S. Loshaek u. T. G. Fox, J. Am. Chem. Soc. 75, 3544 (1953).
- [30] D. Katz u. A. V. Tobolsky, J. Polym. Sci. A-2, 1595 (1964).
- [31] A. V. Tobolsky, D. Katz, M. Takahashi u. R. Schaffhauser, J. Polym. Sci. A-2, 2749 (1964).
- [32] H. Wesslau, Makromol. Chem. 93, 55 (1966).
- [33] W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael u. A. Thal, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47, 473 (1914).
- [34] J. Jagur, M. Levy, M. Feld u. M. Szwarc, Trans. Faraday Soc. 58, 2168 (1962).
- [35] J. Jagur, H. Monteiro u. M. Szwarc, Trans. Faraday Soc. 59, 1353 (1963); vgl. auch D. J. Adams, J. Clifton u. M. Iguchi, Br. Polym. J. 6, 265 (1974).
- [36] D. Braun, M. H. Tio u. W. Neumann, Makromol. Chem. 123, 29 (1969).
- [37] D. Braun u. G. Traser, Makromol. Chem. 175, 2275 (1974).
- [38] D. Braun u. F.-J. Quesada Lucas, Makromol. Chem. 142, 313 (1971).
- [39] W. Kuhn u. H. Majer, Makromol. Chem. 18/19, 239 (1956).
- [40] W. Kuhn u. G. Balmer, J. Polym. Sci. 57, 311 (1962).
- [41] D. Braun u. E. Walter, Colloid Polym. Sci., 254, 396 (1976).
- [42] P. Longi, F. Greco u. U. Rossi, Makromol. Chem. 129, 157 (1969).
- [43] M. Hartmann u. M. Hüller, Faserforsch. Textiltech. 26, 509 (1975).
- [44] D. Braun u. H. Boudevska, Eur. Polym. J., im Druck.
- [45] D. Braun u. U. Y. Kim, Kolloid-Z. Z. Polym. 216/217, 321 (1967).
- [46] H. Butzer, F. Lohse u. R. Schmid, Angew. Makromol. Chem. 29/30, 349 (1973); vgl. auch F. Lohse u. R. Schmid, Chimia 28, 576 (1974).
- [47] W. Funke, Fatigue-Congr. 1974, 18.
- [48] H. Burrell, J. Paint Technol. 43, No. 559, 48 (1971).