

# Polymernetzwerke mit gegenseitiger Durchdringung

Von Daniel Klempner<sup>[\*]</sup>

Neben der Vermischung und der Copolymerisation gibt es eine dritte Möglichkeit zur Kombination zweier Polymere. Dabei bildet jedes Polymer ein gesondertes Netzwerk, und beide Netzwerke durchdringen einander. Kovalente Bindungen zwischen ihnen fehlen. Solche Netzwerke mit gegenseitiger Durchdringung sind sequentiell (aus Polymer A und Monomer B) oder simultan (aus Monomer A und Monomer B) hergestellt worden. Vorzugsweise kombiniert man ein Elastomer und ein Glas, z. B. ein Polyurethan und ein Polyacrylat. Je nach den Mengenverhältnissen entsteht ein verstärktes Elastomer oder ein Harz von hoher Schlagzähigkeit. Direkte Methoden, mit denen das Ausmaß der gegenseitigen Durchdringung festgestellt werden könnte, sind noch nicht bekannt.

## 1. Einleitung

Zwei oder mehrere strukturell verschiedene Polymere chemisch oder physikalisch miteinander zu kombinieren, ist seit einigen Jahren von kommerziellem und akademischem Interesse, denn durch solche Kombinationen lassen sich die Eigenschaften modifizieren, so daß spezifische Anforderungen erfüllt werden können. Kommerziell genutzt wurde dieses Vorgehen, um Polymeren z. B. Verarbeitbarkeit, Flexibilität, Zugfestigkeit, Schlagzähigkeit, chemische Resistenz, Wetterbeständigkeit und Flammfestigkeit zu verleihen<sup>[1-4]</sup>. Die physikalischen Eigenschaften der Polymerkombination hängen dabei nicht nur von den Eigenschaften der Komponenten ab, sondern auch davon, auf welche Art sie kombiniert werden.

Das mechanische Mischen im flüssigen Zustand, z. B. in der Schmelze, in Lösung oder in Dispersion, ist der älteste Weg, zwei oder mehrere lineare Polymere miteinander zu kombinieren.

Unter einer chemischen Kombination von Polymeren versteht man die (im allgemeinen kovalente) Verknüpfung zweier oder mehrerer Polymere (oder der entsprechenden Monomere), was durch statistische, alternierende, Block- oder Properscopolymerisation erreicht werden kann.

Polymernetzwerke mit gegenseitiger Durchdringung (interpenetrante Polymernetzwerke, IPN) sind neuartige Kombinationen aus vernetzten Polymeren. IPN-Systeme bestehen

aus mindestens zwei gesonderten Polymernetzwerken, die mehr oder weniger innig miteinander verflochten, aber nicht kovalent miteinander verknüpft sind. Die Vernetzungen treten also nur jeweils innerhalb des Polymers A. des Polymers B und gegebenenfalls weiterer Polymere auf. Ein ideales IPN-System ist in Abbildung 1 dargestellt.

IPN-Systeme können demnach als Kombination von chemisch ungleichen Polymeren beschrieben werden, wobei die Ketten des einen Polymers vollständig mit denen des anderen verknüpft sind. Diese Verknüpfungen müssen permanenter Natur sein; dies resultiert aus der Homovernetzung der beiden Polymere. IPN-Systeme können chemisch sehr verschieden zusammengesetzt sein. Für ihre Synthese gibt es im wesentlichen zwei Techniken: Die eine besteht darin, ein vernetztes Polymer der Sorte A mit einem Monomer der Sorte B unter Zugabe von Vernetzungsagentien zu quellen; Polymerisation und Vernetzung des Polymeren der Sorte B schließen sich *in situ* an. Im anderen Fall werden die linearen Polymere, Präpolymere oder Monomere der beiden Sorten A und B mit den jeweiligen Vernetzungsagentien im flüssigen Zustand, also in Masse (Schmelze), Lösung oder Dispersion, zusammengegeben. Dabei kommt es zur simultanen Polymerisation und Vernetzung der beiden Polymere. Natürlich müssen Polymere ausgewählt werden, die nicht miteinander reagieren. Es ist auch günstiger, wenn die Polymere unterschiedlicher chemischer Natur sind, denn das resultierende Material sollte mehr als nur gerade ein Copolymer sein.

Einige Gründe für das Interesse an IPN-Systemen sollen im folgenden diskutiert werden.

1. IPN-Systeme sind Beispiele für Polymermischungen, bei denen Phasentrennungen keine so große Rolle wie üblich spielen. Tatsächlich lassen sich vernetzte Polymere nur auf diese Art miteinander kombinieren. Normalerweise führt das Mischen von Polymeren zu einer Mehrphasen-Morphologie, die auf die wohlbekannte thermodynamische Unverträglichkeit von Polymeren zurückzuführen ist. Diese Inkompatibilität resultiert aus dem relativ niedrigen Entropiegewinn beim Mischen von Polymeren, der seinesseits darauf beruht, daß die große Länge der Ketten ihre Möglichkeiten zur Berührung einschränkt<sup>[5]</sup>. Werden jedoch Produkte mit niedrigerem Molekulargewicht gemischt und anschließend simultan polymerisiert und vernetzt, so kann eine kinetische Kontrolle der Phasentrennung erreicht werden, da die Vernetzung eine permanente Verknüpfung bewirkt. Oder anders ausgedrückt: Ohne ein Aufbrechen kovalenter Bindungen kann nun keine Phasentrennung mehr erfolgen.

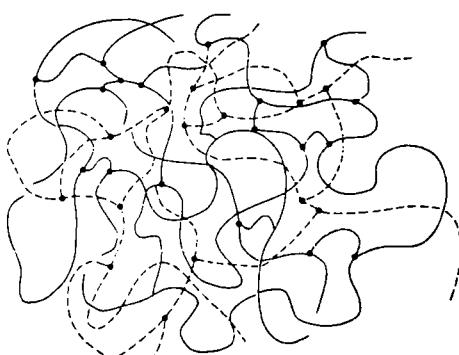


Abb. 1. Ideales Polymernetzwerk mit gegenseitiger Durchdringung (ideales IPN-System). - Polymer A, --- Polymer B.

[\*] Prof. Dr. D. Klempner  
Polymer Institute, University of Detroit  
4001 W. McNichols Rd.  
Detroit, Mi. 48221 (USA)

In den bisher synthetisierten IPN-Systemen findet man ein unterschiedliches Ausmaß an Phasentrennung, hauptsächlich in Abhängigkeit von der Verträglichkeit der Polymere. Bei besonders unverträglichen Polymeren überwiegt die thermodynamisch bedingte Phasentrennung so stark, daß sie im wesentlichen schon abgelaufen ist, ehe sie durch die kinetisch bedingten Veränderungen (d.h. die Vernetzung) verhindert werden kann. In diesen Fällen mischen sich die Phasen nur wenig. Sind die Polymere besser verträglich, so kann die Phasentrennung fast vollständig umgangen werden. Hierbei ist zu beachten, daß eine vollständige Verträglichkeit (die äußerst selten auftritt) für eine vollständige Phasenmischung, also gegenseitige Durchdringung, nicht notwendig ist, da die durch die gegenseitige Durchdringung hervorgerufene „permanente“ Verknäuelung die Phasentrennung verhindert. Bei mittleren Verträglichkeiten wird das Phasenverhalten (die Morphologie) komplex; es resultieren Zwischenstufen. Demgemäß gibt es IPN-Systeme mit Domänen dispergierter Phasen, die von einigen Mikrometern (dies sind die größten)<sup>[6]</sup> bis zu einigen hundert Ångström (mittlere)<sup>[7]</sup> reichen, und Systeme mit nicht mehr auflösbaren Domänenstrukturen (vollständige Mischung)<sup>[8]</sup>.

2. IPN-Systeme sind ein Spezialfall der topologischen Isomerie<sup>[9]</sup> bei Makromolekülen<sup>[10]</sup>. In einer beliebigen, hinreichend innigen Mischung von Netzwerken sind einige permanente Verknäuelungen zwischen den Netzwerken unvermeidlich. Es handelt sich hier um Beispiele für unterschiedliche Anordnungen dieser Makromoleküle im Raum. Permanente Verknäuelungen schränken die Segmentbeweglichkeit ein und sollten kovalente Vernetzungen simulieren<sup>[11]</sup>. Vereinfachte theoretische Modelle solcher permanenter Verknäuelungen<sup>[12]</sup> zeigen eine überraschend hohe nichtlineare elastische Wiederholungskraft. Ein solches Verhalten sollte man aufgrund der Theorie der Gummielastizität bei chemischer Vernetzung nicht erwarten.

3. Die Kombination chemisch verschiedener Polymernetzwerke in wechselnden Mengenverhältnissen, die häufig eine Steuerung der Morphologie ermöglicht, hat zu IPN-Systemen mit synergistischem Verhalten geführt. Ist zum Beispiel das eine Polymer ein Glas (Glastemperatur  $T_g$  oberhalb Raumtemperatur) und das andere ein Elastomer ( $T_g$  unterhalb Raumtemperatur), so erhält man, falls die Elastomerphase kontinuierlich ist und überwiegt, einen verstärkten Kautschuk. Im umgekehrten Fall resultiert ein Harz von hoher Schlagzähigkeit<sup>[13]</sup>. Sind die Phasen noch stärker durchmischt, so werden zahlreiche mechanische Eigenschaften verbessert, denn die Durchdringung erhöht die (physikalische) Vernetzungsdichte. Es sind Polymernetzwerke mit gegenseitiger Durchdringung synthetisiert worden, bei denen mehrere Eigenschaften als Funktion der Netzwerkzusammensetzung Extremwerte aufweisen. So findet man für einige Festkörpereigenschaften wie Zugfestigkeit<sup>[14-22]</sup>, Schlagzähigkeit<sup>[16, 17]</sup> und thermische Beständigkeit<sup>[16-18, 20]</sup> Maxima und für Oberflächeneigenschaften, wie kritische Oberflächenspannung, Minima<sup>[22a]</sup>.

In einigen dieser auf einen Synergismus zurückgehenden Eigenschaften, z. B. dem mechanischen Verhalten, spiegelt sich der spezielle Aufbau von IPN-Systemen wider. Andere Eigenschaften wie die thermische Beständigkeit könnten ganz einfach damit zusammenhängen, daß IPN-Systeme gewöhnlich Mischungen von chemisch unterschiedlichen Netzwerken sind. Diese Eigenschaften haben womöglich wenig mit der speziellen Struktur der IPN-Systeme zu tun<sup>[23]</sup>.

In diesem Aufsatz geben wir zunächst einen kurzen historischen Überblick über die Polymernetzwerke mit gegenseitiger Durchdringung, und zwar einschließlich ihrer Synthese, Klassifizierung und Morphologie. Anschließend sollen einige der bedeutendsten Entwicklungen der letzten Jahre und einige der wichtigsten ungelösten Probleme diskutiert werden.

## 2. Synthese, Klassifizierung und Morphologie

In einer ausgezeichneten Übersicht weist *Sperling*<sup>[24]</sup> darauf hin, daß die Topologie von IPN-Systemen seit langem bekannt und anscheinend mehrmals „wiederentdeckt“ worden ist. Er zitiert britische Patentschriften aus den vierziger und amerikanische aus den fünfziger Jahren. So beschreiben z. B. *J. J. P. Staudinger* und *Hutchinson*<sup>[25]</sup> die Anwendung von IPN-Systemen zur Herstellung weicher Tafeln aus substanzpolymerisierten Homopolymeren, während *Solt*<sup>[26]</sup> etwas später über die Anwendung anionischer und kationischer IPN-Systeme als Ionenaustauscherharze berichtet. Die Bezeichnung IPN wurde von *Millar*<sup>[27]</sup> eingeführt, der „Homo-IPN“-Systeme untersuchte, in denen beide Polymernetzwerke aus Divinylbenzol-vernetztem Polystyrol bestanden. Eine Reihe solcher IPN-Systeme stellte *Millar* auf folgendem Wege her: Zunächst ließ er das vernetzte Polystyrol eine berechnete Menge einer Mischung aus Styrol/Divinylbenzol/Katalysator aufsaugen (hierbei waren Divinylbenzol (in einer Konzentration von 50 %) und der Katalysator in Toluol gelöst). Anschließend polymerisierten die inkorporierten Monomere innerhalb des ursprünglichen Netzwerks. *Millar* fand, daß die Dichte des resultierenden Netzwerks etwas erhöht war; dies schrieb er der gegenseitigen Durchdringung zu.

*Shibayama* und *Suzuki*<sup>[28, 29]</sup> beschäftigten sich mit den viskoelastischen Eigenschaften solcher Polystyrol-Homo-IPN-Systeme, die sie analog zu *Millar* hergestellt hatten. Sie fanden allerdings praktisch keinen Dichteunterschied zwischen dem IPN und einem zur Kontrolle mituntersuchten Polystyrol-Netzwerk, wiesen aber wesentlich höhere Vernetzungsdichten in den IPN-Systemen nach. Hierfür ist nach Auffassung der Autoren die erhöhte Verknäuelung aufgrund der Überlagerung der Netzwerke verantwortlich, daneben auch die zusätzliche Vernetzung durch Kettenübertragung und Ausweitung des ursprünglichen Netzwerks. Erwartungsgemäß wurde in diesen Arbeiten eine Zunahme des Elastizitätsmoduls und eine Abnahme der Quellneigung (in Übereinstimmung mit *Millar*) gefunden. Glastemperatur und viskoelastische Eigenschaften im Glas-Elastomer-Übergangsbereich änderten sich indessen kaum. Weitere solche Homo-IPN-Systeme wurden von *Shibayama* et al.<sup>[29, 30]</sup> und in neuerer Zeit von *Clark*<sup>[31]</sup> hergestellt.

Für die Nomenklatur der IPN-Systeme sind mehrere Schemata eingeführt worden. Ein sehr einfaches Einteilungsprinzip<sup>[32]</sup> basiert auf Morphologie, Topologie und Synthesemethode. Nach diesem Schema gehören im wesentlichen alle oben angeführten Beispiele von IPN-Strukturen zu den sequentiellen Polymernetzwerken mit gegenseitiger Durchdringung (sequentiell hergestellte interpenetrerende Polymernetzwerke, SIPN). Sie werden durch die oben erläuterte Quellmethode hergestellt; die Bezeichnung „sequentiell“ röhrt daher, daß eine Komponente vollständig polymerisiert und vernetzt vorliegt, die andere dagegen noch als Monomer. Auf der Grundlage dieses Einteilungsprinzips bezeichnet man *Millars*

Homo-IPN-Systeme als Homo-Polymernetzwerke mit gegenseitiger Durchdringung (interpenetrierende Homo-Polymernetzwerke, IHPN). Kürzlich ist ein wesentlich umfassenderes Klassifizierungsschema entwickelt worden<sup>[33]</sup>, das die Natur der reaktiven Einheit (Monomer, vernetztes Polymer etc.), den Herstellungstyp (Polymerisation von Monomeren, Pfpfung etc.) und insbesondere die Abfolge der Syntheseschritte berücksichtigt.

Seit 1969 entwickelten zwei Gruppen systematisch und unabhängig voneinander ein Konzept für IPN-Systeme, die aus zwei oder mehr chemisch verschiedenen Polymeren bestehen. Anfänglich haben *Frisch* et al. ein Polymernetzwerk mit gegenseitiger Durchdringung in Latex-Form (latexartige interpenetrierende Polymernetzwerke, LIPN)<sup>[14, 34]</sup> durch Mischen von Dispersionen hergestellt, z. B. von einem Poly(urethan-harnstoff) und einem Polyacrylat<sup>[14]</sup>. Hierzu wurde anschließend ein Film gegossen und vernetzt. Das Polyacrylat wurde im wesentlichen radikalisch mit Schwefel über Doppelbindungen, das Urethanolpolymer thermisch durch Reaktion mit Triolen vernetzt.

Dieses System wurde aus zwei Gründen gewählt: 1. die Vernetzungsmechanismen der beiden Polymere sind unterschiedlich und 2. das Urethanolnetzwerk läßt sich selektiv über die Etherbindungen hydrolysiert. Filme dieses IPN-Systems wurden mit verdünnter Salzsäure hydrolysiert, wobei immer noch ein intakter Polymerfilm zurückblieb. Gewichtsverlust und IR-Spektrum zeigten, daß die Urethanolkomponente fast vollständig hydrolysiert und abgetrennt worden war. Dieser chemische Beweis deutete mit Nachdruck darauf hin, daß ein beträchtlicher Teil der einzelnen Netzwerke nicht chemisch miteinander verbunden, sondern tatsächlich topologisch verzahnt ist. Anschließende Untersuchungen<sup>[6, 35]</sup> mit einem Vibron-Viskoelastometer ergaben zwei Glastemperaturen für diese Materialien; bei differentialcalorimetrischen (DSC-)Untersuchungen ließ sich nur ein Glasübergangspunkt feststellen<sup>[\*]</sup> (vgl. auch Abb. 2).

Elektronenmikroskopische Aufnahmen dieser IPN-Systeme (Abb. 3) weisen ebenfalls auf eine Zweiphasenstruktur mit Polyacrylat als kontinuierlicher und dem Polyurethan als dispergierter Phase hin. Dies gilt bis zu Konzentrationen von 70% Poly(urethan-harnstoff), wo augenscheinlich eine Phasenumkehr eintritt.

Die Domänen haben eine Ausdehnung von (größenordnungsmäßig) 100 nm bis 1 µm. Sie sind damit um den Faktor 10 kleiner als die Latexteilchen in den ursprünglichen Latices. Diese IPN-Systeme waren die ersten Beispiele für die Anwendung von *Katos*<sup>[36]</sup> Osmiumtetroxid-Kontrasttechnik auf Polymernetzwerke mit gegenseitiger Durchdringung. Das Osmiumtetroxid reagiert hierbei bevorzugt mit einem der Polymere (in diesem Fall mit dem Polyurethan), das dann aufgrund der Schwermetallatome im elektronenmikroskopischen Bild

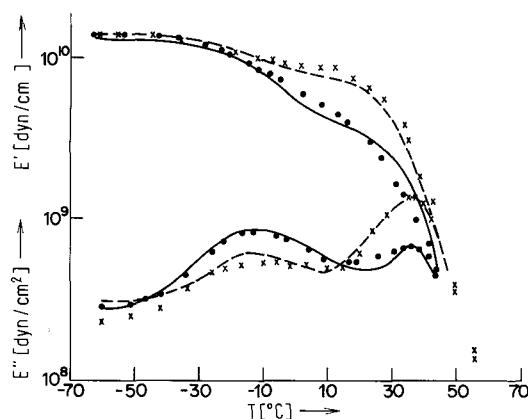


Abb. 2. Reale Moduli ( $E'$ ) und Verlustmoduli ( $E''$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur für das IPN-System aus Poly(urethan-harnstoff) (U) und Polyacrylat (H). ●●● U : H = 50 : 50; xxx U : H = 30 : 70. Die Kurvenzüge geben den theoretischen Verlauf wieder.

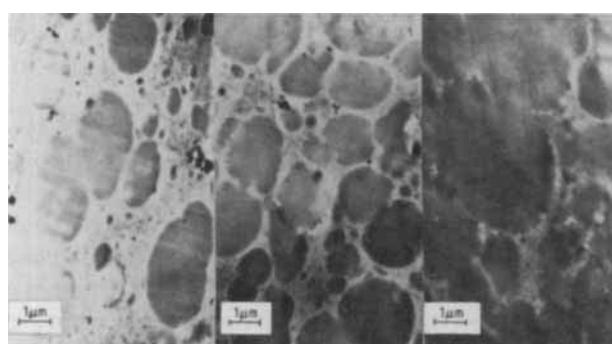


Abb. 3. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von IPN-Systemen aus Poly(urethan-harnstoff) (U) (dunkle Phase) und Polyacrylat (H).

als dunklere Phase erscheint. Die Phasenumkehr in diesen IPN-Systemen wird durch das mechanische Verhalten erhärtet. Da calorimetrisch nur ein einziger breiter Glasübergang beobachtet werden kann, liegt die Annahme nahe, daß die Phasen nicht vollständig getrennt worden sind und daß an ihren Grenzen eine gewisse gegenseitige Durchdringung stattgefunden haben muß.

Andere LIPN-Systeme (Latex-IPN-Systeme) sind ebenfalls synthetisiert worden<sup>[14]</sup>. Da ihre Komponenten in den meisten Fällen aus zwei verschiedenen elastomeren Netzwerken bestehen, sind sie auch als Elastomernetzwerke mit gegenseitiger Durchdringung (IEN) bezeichnet worden.

*Sperling* et al.<sup>[37-40]</sup> stellten bereits 1969 viele SIPN-Systeme (sequentiell erzeugte IPN-Systeme) her. Während das SIPN-System aus Poly(ethylacrylat) und Polystyrol<sup>[37]</sup> zwei getrennte, ein wenig zueinander verschobene Glasübergänge zeigte, trat beim SIPN-System aus Polymeren mit einer Mischungswärme von null (Poly(ethylacrylat) und Poly(methylmethacrylat)) nur ein einziger, etwas verbreiterter Glasübergang auf<sup>[38]</sup>. Mechanische und thermische Eigenschaften sowie Löslichkeiteigenschaften lassen kaum daran zweifeln, daß das Verhalten dieser Systeme nur auf der Grundlage einer gegenseitigen Durchdringung und nicht einfach durch die Annahme von Vernetzung unter Kettenübertragung erklärt werden kann. Diese Materialien wurden hergestellt, um mehr oder weniger verträgliche Polymermischungen zu erhalten, deren Phasen fein verteilt bleiben sollten, ohne daß mechanisches Mischen notwendig ist.

[\*] An dieser Stelle sei das Verhalten von Polymermischungen beim Glasübergang kurz erläutert. Bilden zwei Polymere beim Mischen eine einzige Phase, so ist nur ein scharfer Glaspunkt ( $T_g$ ) zu erwarten, der zwischen den Glaspunkten der Polymerkomponenten liegt. Treten getrennte, diskrete Phasen auf, so sollte ihr thermisches Verhalten unabhängig voneinander sein. Es sind also zwei Glasumwandlungen zu erwarten, die denen der Polymerkomponenten entsprechen. Eine Phasenmischung, die an den Phasengrenzen auftritt, sollte die Glaspunkte der Polymerkomponenten aufeinander zu verschieben. Das geschieht so lange, bis bei genügend kleinen Abmessungen der Domänen nur ein breites Glasumwandlungsgebiet auftritt. Vollständige Phasenmischung würde durch einen einzigen scharfen Glaspunkt angezeigt werden.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen über die Morphologie von SIPN-Systemen bestätigen diese Eigenschaften<sup>[41]</sup>. Beim IPN-System aus Poly(ethylacrylat) und Polystyrol im Verhältnis 50:50 war dem Poly(ethylacrylat) ca. 1% Butadien als Comonomer beigegeben, um eine Kontrastierung mit Osmiumtetroxid zu ermöglichen. Abbildung 4 zeigt die komplexe Morphologie dieses Systems. Die Zellwände bestehen hauptsächlich aus Poly(ethylacrylat), die Domänen im Zellinneren zum größten Teil aus Polystyrol. Eine Feinstruktur ist vor allem innerhalb der Zellwände zu beobachten, die von Domänen aus Polystyrol durchzogen sind. Manchmal, jedoch nicht so häufig, zeigt auch das Zellinnere eine Feinstruktur, und zwar durchsetzen die Poly(ethylacrylat)-Partikel die Polystyrol-Zellen. Die Größenordnungen der Zellen liegen bei 100 nm, die der Mikrostrukturen von Poly(ethylacrylat) und Polystyrol bei 10 nm. Obgleich die Zellen unregelmäßig geformt sind, zeigen sie eine gewisse Orientierung, die der Bestrahlungsrichtung bei der Polymerisation entspricht.

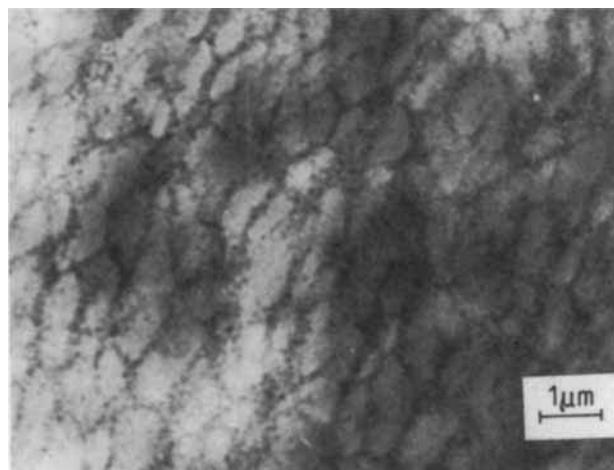


Abb. 4. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines IPN-Systems aus Poly(ethylacrylat) (dunkle Phase)/Polystyrol im Mischungsverhältnis 50:50.

Eine elektronenmikroskopische Aufnahme des besser verträglichen Systems aus Poly(ethylacrylat) und Poly(methylmethacrylat) im Verhältnis 75:25 ist in Abbildung 5 wiedergegeben. Man erkennt hier, daß dieses Material, obwohl es noch zwei Phasen aufweist, nur die Feinstruktur der Größenordnung 10 nm besitzt.

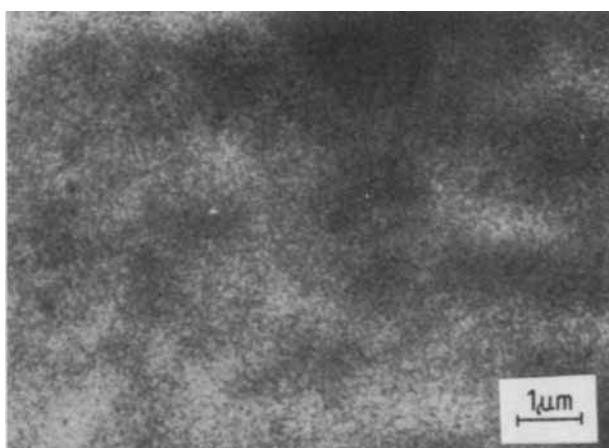


Abb. 5. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines IPN-Systems aus Poly(ethylacrylat)(dunkle Phase)/Poly(methylmethacrylat) im Mischungsverhältnis 75:25.

Wahrscheinlich röhrt die elektronenmikroskopisch nachweisbare „Zell“- und „Fein“-Struktur daher, daß eine sequentielle Synthesetechnik angewendet wurde. Einen ähnlichen Effekt hat bei unseren IPN-Systemen die Größe der Latices, denn es ist schwierig, die Oberflächen- und Massekräfte zu überwinden, die die Latexteilchen voneinander trennen halten. In allen Fällen wird so eine einheitliche Morphologie mit sehr kleinen Domänen bis zu submolekularen Dimensionen verhindert. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurden im Arbeitskreis von *Sperling* und in unserer Gruppe die simultan hergestellten Netzwerke mit gegenseitiger Durchdringung (simultan hergestellte interpenetrierende Netzwerke, SIN) entwickelt. Die Technik für die Herstellung der SIN-Systeme soll zusammen mit einigen anderen neuen Entwicklungen in den folgenden Abschnitten diskutiert werden.

### 3. Simultan hergestellte Netzwerke mit gegenseitiger Durchdringung

Bei unserer Methode<sup>[16-23, 42-45]</sup> werden die linearen Präpolymere unter Zugabe von Vernetzungsagentien und Katalysatoren (mit oder ohne Lösungsmittel) zunächst gemischt. Anschließend werden Filme gegossen oder Tafeln hergestellt, die dann thermisch *in situ* gehärtet werden. Bei der Entwicklung dieser Technik war darauf zu achten, daß entweder eine Stufenreaktion mit einer Kettenreaktion oder zwei Stufenreaktionen, die sich gegenseitig nicht stören, miteinander kombiniert werden. Auf diese Weise ließen sich binäre SIN-Systeme aus Polyurethanen und Epoxidpolymeren<sup>[18, 42]</sup>, aus Polyurethanen und ungesättigten Polyester<sup>[42]</sup> sowie aus Polyurethanen und Polyacrylaten<sup>[16, 17, 19, 43]</sup> herstellen. In allen Fällen war die eine Komponente ein Elastomer und die andere ein Glas. Diese Zusammenstellung diente nicht nur der gegenseitigen Verstärkung, d. h. also der Bildung eines schlagzähnen Kunststoffes oder eines verstärkten Elastomers (siehe Abschnitt 1), sondern erleichterte auch eine Phasenanalyse durch Bestimmung der Glasübergänge, denn die  $T_g$ -Werte der beiden Polymerkomponenten sind weit voneinander entfernt.

Die Elastomerkomponente war in allen Fällen ein Polyurethan, das nach einem zweistufigen Verfahren über das Präpolymer hergestellt wurde. Das Präpolymer erhält man durch Reaktion eines Diisocyanats mit einem üblicherweise bifunktionellen – in manchen Fällen auch multifunktionellen –, niedrigmolekularen Polyether oder Polyester, der Hydroxylendgruppen trägt (Polyol). Das hierbei entstehende Urethanpräpolymer enthält Isocyanatendgruppen und weist mit  $M_w \approx 500-2000$  noch ein relativ niedriges Molekulargewicht auf. Durch Reaktion mit kurzkettigen Diolen oder Triolen werden die Ketten des Präpolymers anschließend verlängert und gleichzeitig vernetzt; als Katalysatoren dienen Organozinn-Verbindungen. Durch Variation der Polyole, Isocyanate und Kettenverlängerer wurde so ein breites Spektrum von Polyurethanen zugänglich, was wiederum Studien über die Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften ermöglichte.

Das Epoxid, ebenfalls ein flüssiges Präpolymer oder Monomer, wurde mit dem tertiären Amin 2,4,6-Tris(dimethylamino-methyl)phenol (DMP-30) gehärtet, das mit den Isocyanatgruppen des Urethan-Präpolymers nicht reagieren sollte.

Der ungesättigte Polyester war niedermolekular ( $M_w$  ca. 2000) und enthielt einige Doppelbindungen, die durch radikalische

Reaktion mit Styrol zur Vernetzung führten; auch hier sollte keine Reaktion mit der Urethankomponente eintreten.

Das Molekulargewicht des Polyacrylats (ein Copolymer aus Butylmethacrylat, Methacrylsäure, Styrol und Hydroxyethylmethacrylat) lag ebenfalls nicht allzu hoch (etwa bei 10000). Es wurde über seine seitenständigen Hydroxylgruppen mit einem butylierten Melamin-Formaldehyd-Harz vernetzt. In diesem Fall mußten die Isocyanatendgruppen des Urethan-Präpolymers mit 2-Butanonoxim blockiert werden, um die Reaktivität gegenüber den Hydroxylseitengruppen des Polyacrylats aufzuheben und so Ppropfreaktionen zwischen den Polymerkomponenten zu verhindern. Bei den Temperaturen, die für die Härtung verwendet wurden, wurden die Isocyanatgruppen nur langsam wieder freigesetzt. Die seitenständigen Hydroxylgruppen konnten deswegen schon vorher vollständig abreaktieren.

Zur Herstellung der IPN-Systeme wurden Urethan-Präpolymere, Kettenverlängerer und Vernetzungsagentien mit der zweiten Polymerkomponente (Epoxidpolymer, Polyacrylat oder Polyester), die ebenfalls einen entsprechenden Vernetzer enthielt, in Lösung oder in Substanz vermischt. Die aus diesen Ansätzen hergestellten Filme oder Tafeln wurden bei 100°C über Nacht gehärtet. Alle diese IPN-Systeme haben eine Einphasen-Morphologie, wie die calorimetrisch ermittelte Glastemperatur andeutet, die zwischen den Glastemperaturen der Komponenten liegt. Elektronenmikroskopische Untersuchun-

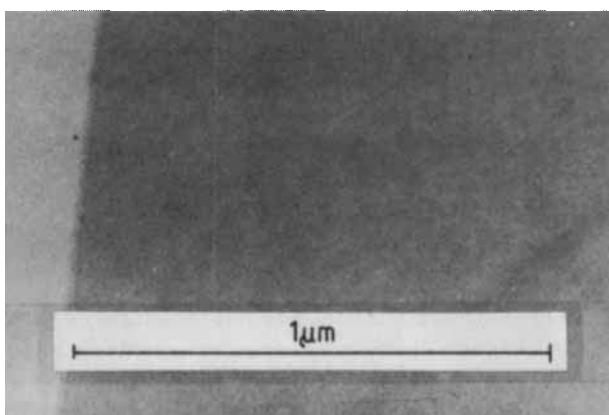


Abb. 6. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines einphasigen IPN-Systems aus Polyurethan/Polyacrylat im Mischungsverhältnis 25:75.

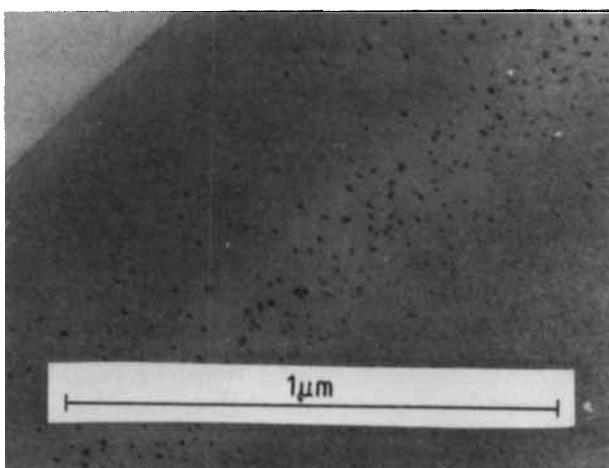


Abb. 7. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines einphasigen IPN-Systems aus Polyurethan/Polyacrylat im Mischungsverhältnis 50:50.

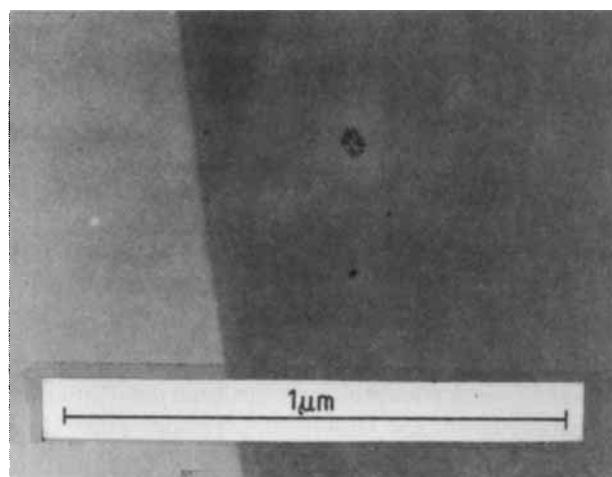


Abb. 8. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines einphasigen IPN-Systems aus Polyurethan/Polyacrylat im Mischungsverhältnis 75:25.

gen an IPN-Systemen vom Polyurethan/Polyacrylat-Typ (Abb. 6 bis 8) stützen diese Vorstellung: Es ist keinerlei Mikrostruktur zu sehen. Zwar läßt sich beim IPN mit hohem Polyurethananteil (Abb. 8) eine gewisse Körnung erkennen, doch scheint sie nicht auf einer Phasentrennung zu beruhen, da sie am stärksten beim reinen Polyurethan auftritt. Anscheinend handelt es sich hier also nicht um eine für IPN-Systeme charakteristische Erscheinung.

Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften dieser IPN-Systeme zeigten interessante und bemerkenswerte Tendenzen. So wiesen die meisten der oben angeführten simultan erzeugten IPN-Systeme für bestimmte Zusammensetzungen Maxima in den Zugfestigkeiten auf. Diese Maxima lagen bedeutend höher als die Zugfestigkeiten der Polymerkomponenten. Abbildung 9 zeigt typische Ergebnisse für das IPN aus Polyurethan und Epoxidpolymeren.

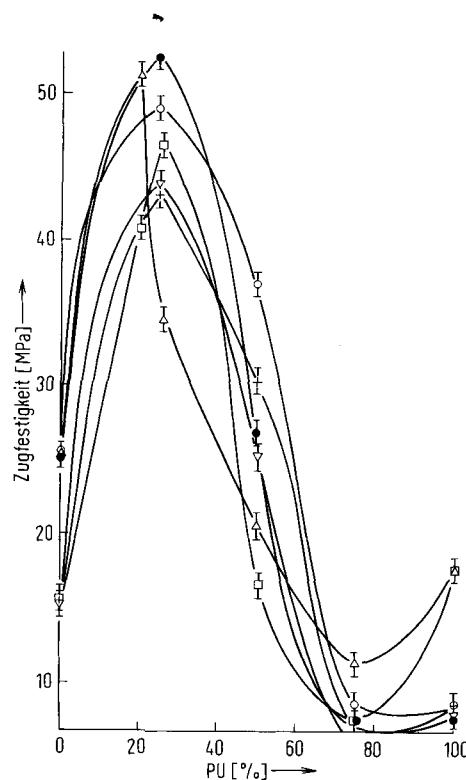


Abb. 9. Zusammenhang zwischen Zugfestigkeit und Zusammensetzung für mehrere IPN-Systeme aus Polyurethanen (PU) und Epoxidpolymeren.

In vielen Fällen traten auch Minima auf. Die Maxima wurden darauf zurückgeführt, daß die Vernetzungsdichte aufgrund der Durchdringung zunimmt; bekanntlich durchläuft die Zugfestigkeit eines vernetzten Polymers mit zunehmender Vernetzungsdichte ein Maximum. Die Minima sollten auf die anfängliche Schwächung der starken Wasserstoffbrückenbindungen im Polyurethan – bedingt durch die gegenseitige Durchdringung mit dem zweiten Polymer –, zurückgehen. Als weitere mögliche Ursache für die Festigkeits-Maxima wurde eine Vernetzung zwischen den beiden Polymeren diskutiert; sie könnte bei diesen IPN-Systemen durchaus auftreten. Im Fall der IPN-Systeme mit Polyacrylat könnte man eine Reaktion zwischen dem Melamin-Formaldehyd-Harz und den Hydroxylendgruppen des Polyurethan-Kettenverlängerers annehmen. Bei den IPN-Systemen mit ungesättigten Polyester ist eine Reaktion zwischen den Isocyanatendgruppen des Präpolymers und den endständigen Hydroxyl- oder Carboxylgruppen des Polyesters sicherlich möglich. Einige der untersuchten Epoxidpolymere enthalten seitenständige Hydroxylgruppen, die mit den Isocyanatgruppierungen reagieren könnten. Zusätzlich könnte sich auch die Epoxidgruppe selbst mit dem Isocyanat umsetzen. Die Autoren nahmen jedoch an, daß diese „intermolekulare Reaktion“ unter den angewendeten Härtungsbedingungen (Katalysator, Temperatur usw.) nur minimal sein sollte. IR-Untersuchungen scheinen diese Annahme zu untermauern<sup>[16, 17]</sup>. Andere verbesserte Eigenschaften waren die thermische Beständigkeit (laut thermogravimetrischer Analyse) und die Schlagzähigkeit.

Sperling et al.<sup>[46]</sup> stellten nach der Simultan-Methode IPN-Systeme aus Epoxid- und *n*-Butylacrylat-Polymeren her. Es resultiert eine Zweiphasen-Morphologie, wobei die Domänen des dispergierten Elastomers (Poly(*n*-butylacrylat)) in der Größenordnung von 0.1–0.2 µm liegen. Hierbei hängen die Dimensionen der dispergierten Phase und die molekulare Durchmischung (gegenseitige Durchdringung) der beiden Netzwerke von den relativen Polymerisationsgeschwindigkeiten oder von der Gelierungszeit ab. Die Domänen waren um so kleiner, d.h. die gegenseitige Durchdringung war um so größer, je besser die Bedingung der Gleichzeitigkeit erfüllt war. Die größte Verfestigung der Epoxidkomponente wird eher durch sphärische als durch längliche Elastomerbereiche erzielt, wenn die Domänengröße unterhalb des Optimums liegt.

#### 4. Polymernetzwerke mit gegenseitiger Durchdringung in Latex-Form

Ein weiterer Typ von latexartigen IPN-Systemen sind die von Sperling et al. hergestellten halbverträglichen IPN-Systeme<sup>[47–50]</sup>. Sie unterscheiden sich im Aufbau von den Systemen, die wir synthetisiert und in Abschnitt 3 besprochen haben<sup>[6, 15, 17, 35, 37]</sup>. Für die Synthese dieser Systeme wird zunächst eine Samenlatex des vernetzten Polymers A bereitet. Nach Zusatz des Monomers B und des Vernetzungsgens wird ein zweites Mal in Emulsion polymerisiert. Filme werden entweder durch Koagulation oder durch Trocknung der IPN-Latex hergestellt. Zu den zahlreichen untersuchten Polymerkombinationen zählen Poly(vinylchlorid)/Poly(butadien-acrylnitril)<sup>[49]</sup> und eine Vielzahl von Methacryl/Acryl-Kombinationen, z.B. Poly(ethylmethacrylat)/Poly(*n*-butylacrylat)<sup>[50]</sup>. Für diese IPN-Systeme sind verbreiterte Glasübergänge cha-

rakteristisch, die in manchen Fällen den gesamten Bereich zwischen den  $T_g$ -Werten der beiden Polymerkomponenten umfassen. Wie schon in Abschnitt 2 erwähnt, weist dieses Verhalten auf eine unvollständige Verträglichkeit hin, also auf eine wesentlich geringere Phasentrennung zwischen den beiden Polymeren. Eine vollständige Phasenmischung bedeutet das aber nicht, denn in diesem Fall wäre nur ein scharfer Glasübergang zu beobachten. Für die Morphologie wurde eine Kern-Mantel-Struktur angenommen<sup>[51]</sup>, bei der sich das Polymer B im Kern des Polymers A allmählich vom Zentrum des Latexteilchens in Richtung zur Oberfläche hin anreichert.

Diese IPN-Systeme könnten sich wegen ihres verbreiterten Glasübergangs als lärm- und schwingungsdämpfende Überzüge eignen. Im Gebiet der Glasumwandlung durchläuft der mechanische Dämpfungs- oder Verlustfaktor  $\tan \delta$  (bestimmt durch dynamisch-mechanische Relaxationsmessungen) ein Maximum. Das Interesse an den hier beschriebenen IPN-Systemen ist darauf zurückzuführen, daß sich ihre Glasumwandlung über ein weites Temperaturintervall erstreckt. Die Anwendung als Dämpfungsmaßmaterial wäre damit nicht wie bei üblichen Polymeren auf ein enges Temperaturgebiet beschränkt.

#### 5. Simultan hergestellte, unverträgliche Polyurethan-Netzwerke mit gegenseitiger Durchdringung

Vor kurzem haben wir eine Reihe von IPN-Systemen, die ein Polyurethan als Elastomerkomponente enthalten, nach der Simultan-Methode synthetisiert<sup>[20, 22, 44, 45, 52, 53]</sup>. Für diese Systeme ist eine Heterophasen-Morphologie charakteristisch (ähnlich wie bei den Latex-IPN-Systemen<sup>[6, 15, 17, 34, 35]</sup>), im Gegensatz zur Einphasen-Morphologie der in Abschnitt 4 beschriebenen Systeme<sup>[8, 16–19, 43]</sup>. Chemische Unterschiede zwischen diesen beiden Typen von simultan hergestellten IPN-Systemen (SIN-Systemen) bestehen in der Natur und im Vernetzungsmechanismus des glasartigen Polymers. Für die SIN-Systeme mit Heterophasen-Morphologie wurden zwei Polymere als Glaskomponenten gewählt: Polystyrol und Poly(methylmethacrylat), die mit Divinylbenzol bzw. dem Tri(methacrylsäureester)des 3-Hydroxymethyl-1,5-pentandiols vernetzt sind. Die Unterschiede der Löslichkeitparameter als Maß für die Verträglichkeit zwischen diesen Polymeren und dem Polyurethan sind größer als die entsprechenden Werte bei den verträglichen SIN-Systemen. Ferner haben die Polymere in diesen SIN-Systemen im Gegensatz zu den oben erwähnten Polymeren auch praktisch keine Möglichkeit, miteinander zu reagieren. Jede intermolekulare Umsetzung oder Ppropfungsreaktion zwischen den Polymerkomponenten würde ihre Verträglichkeit erhöhen.

SIN-Systeme aus Polyurethan und Poly(methylmethacrylat) weisen eine geringere Phasentrennung auf als Systeme mit Polystyrol, was man bereits aufgrund der Löslichkeitparameter erwarten kann. Das beweisen die relative Verschiebung der Glastemperatur (gemessen durch dynamisch-mechanische Untersuchungen und Calorimetrie) und elektronenmikroskopische Aufnahmen (Abb. 10 und 11). Die dispergierten Domänen sind bei den IPN-Systemen mit Poly(methylmethacrylat) (Abb. 11) wesentlich kleiner als bei den Systemen mit Polystyrol (Abb. 10). Gegenseitige Durchdringung sollte an den Phasengrenzen auftreten.

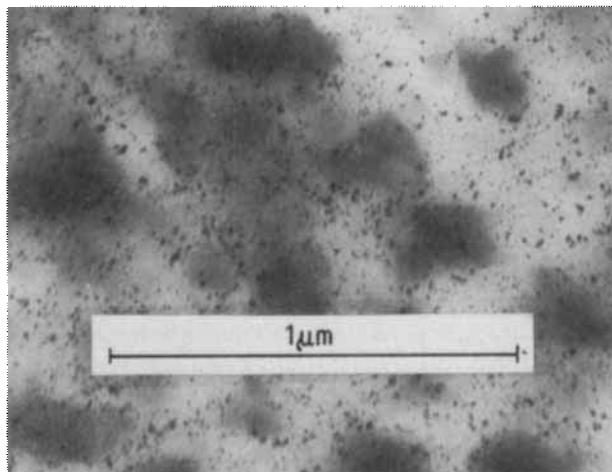


Abb. 10. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines simultan hergestellten Netzwerks mit gegenseitiger Durchdringung aus Polyurethan/Polystyrol im Mischungsverhältnis 75:25.

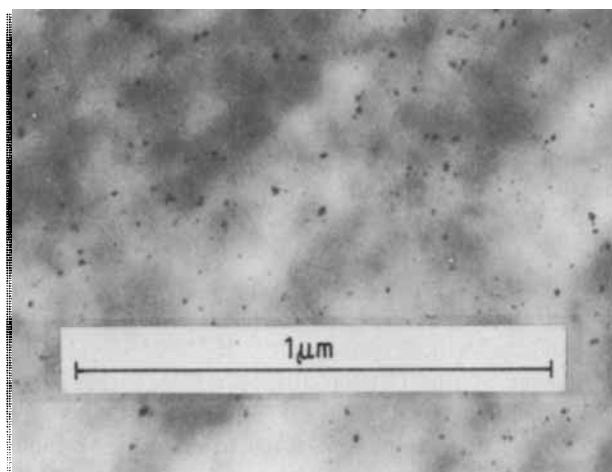


Abb. 11. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines simultan hergestellten Netzwerks mit gegenseitiger Durchdringung aus Polyurethan/Poly(methylmethacrylat) im Mischungsverhältnis 75:25.

Die Auswirkungen der gegenseitigen Durchdringung auf die Morphologie und die Eigenschaften wurden aus den folgenden Untersuchungen abgeleitet. Aus IPN-Ansätzen wurden Pseudo-IPN-Systeme (d. h. Systeme, in denen nur eine Komponente vernetzt ist) und Mischungen linearer Polymere hergestellt, indem die Zugabe des jeweiligen Vernetzungsgens unterlassen wurde. Elektronenmikroskopische Aufnahmen und auch das Glasübergangsverhalten zeigen, daß in diesen Systemen eine wesentlich stärkere Phasentrennung auftritt. Daraus ergibt sich, daß die permanente gegenseitige Durchdringung die Phasentrennung dadurch verringert, daß die Domänen der dispergierten Phase kleiner werden. Pseudo-IPN-Systeme und Mischungen linearer Polymere können die Phasentrennung nicht einschränken, da keine topologischen Hinderungen bestehen. Die Polymere können sich einfach „entwirren“ und die Phasen können sich trennen, ohne daß kovalente Bindungen gelöst werden. Die Eigenschaften der fertigen Polymersysteme spiegeln ebenfalls dieses Verhalten wider: Bei den IPN-Systemen ist die Zugfestigkeit signifikant erhöht, und zwar sehr viel mehr als bei Pseudo-IPN-Systemen oder Mischungen linearer Polymere. Dieses Phänomen läßt sich nicht durch die erhöhte Vernetzungsdichte erklären, sondern durch die gegenseitige Verstärkung zwischen Glas und Elastomer. Die

gegenseitige Durchdringung führt zu einer Verringerung der Domänengröße und ermöglicht eine Adhäsion zwischen den Phasen; hierdurch nimmt die Verstärkung zu.

Die durch hydrostatische Messungen bestimmte Dichte dieser IPN-Systeme<sup>[45]</sup> ist – wahrscheinlich aufgrund einer partiellen Vermischung der beiden beteiligten Netzwerke – erhöht. Diese Zunahme der Dichte steht im Einklang mit einer Hypothese von *Kwei*<sup>[54]</sup> über das spezifische Volumen paarweise kombinierter verträglicher Polymere.

## 6. Gegenwärtige Untersuchungen

*Sperling* et al. arbeiten zur Zeit intensiv an Netzwerken mit gegenseitiger Durchdringung, die auf Ricinusöl basieren<sup>[55, 56]</sup> oder aus Poly(styrol-butadien)/Polystyrol bestehen<sup>[57, 58]</sup>.

Die zuletzt genannten IPN-Systeme wurden nach der sequentiellen Methode hergestellt, wobei das vorgelegte Polymer A und der Vernetzungsgrad variiert wurden. Auch Pseudo-IPN-Systeme wurden synthetisiert. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, daß das vorgelegte Polymer A die „kontinuierlichere“ Phase bildet und dazu tendiert, die Morphologie zu bestimmen. Das Polymer B bildet eine Zellstruktur, bei der die Zellgröße hauptsächlich vom Vernetzungsgrad des Polymers A abhängt. Ein höherer Vernetzungsgrad führt zu einer feineren Struktur. Die größte Struktur weisen die Pseudo-IPN-Systeme auf, was auch wir<sup>[44]</sup> fanden. Die gegenseitige Durchdringung beeinflußt also die Morphologie und kann unverträgliche Polymere „verträglicher“ machen.

Auch die mechanischen Eigenschaften dieser Polymere wurden untersucht<sup>[58]</sup>. Hierbei ergaben sich, im Einklang mit elektronenmikroskopischen Befunden, zwei getrennte Glasübergänge. Diese IPN-Systeme haben erhöhte Zugfestigkeit und Schlagzähigkeit und entsprechen damit den von uns nach der Simultan-Methode hergestellten IPN-Systemen<sup>[20, 22]</sup>. Die erhöhte Stabilität scheint hauptsächlich auf die Bildung von Mikrorissen unter Schlageinwirkung zurückzugehen. Optimale Zähigkeitswerte erhält man, wenn das Polymer A einen mittleren Vernetzungsgrad aufweist.

Die anderen IPN-Systeme bestehen aus Polyurethan (auf der Basis von Ricinusöl) und Polystyrol oder Poly(methylmethacrylat). Auch sie werden nach der sequentiellen Methode synthetisiert, wobei die Polyurethane mit dem Vinylmonomer gequollen werden. Diese IPN-Systeme wurden entwickelt, um ein schlagzähes Material zu bekommen, bei dem die starren Vinylpolymere durch das „gummiartige“ Polyurethan zäh gemacht werden. Man geht hier also wie bei den simultan hergestellten Systemen mit Heterophasenstruktur vor (siehe Abschnitt 3). Für diese IPN-Systeme ist charakteristisch, daß ihre Elastomerphase nicht auf einem Erdölprodukt basiert, was angesichts der derzeitigen Energieknappheit besonders wichtig ist. Das Ricinusöl ließ sich über die Doppelbindungen mit Schwefel polymerisieren oder mit Diisocyanaten zu einem Polyurethan umsetzen. Das Polymer wurde mit dem Vinylmonomer unter Zugabe von Katalysator und Vernetzungsgens gequollen; anschließend wurde das Monomer polymerisiert. Ein Problem bilden allerdings die Pfsropfungsreaktionen, die zweifellos in größerem Ausmaß auftreten; denn Rizinusöl kann als ungesättigtes Material von den Radikalen angegriffen werden, die während der Vinylpolymerisation entstehen. Die Autoren meinen jedoch, daß die Durchdringung die Pfsropfung

übersteigt. Elektronenmikroskopisch ist eine Zweiphasen-Morphologie zu erkennen. Die Größe der Domänen liegt zwischen 30 und 50 nm. Wird der Gehalt an Ricinusöl erhöht oder die Vernetzungsdichte verringert, so vergrößern sich die Domänen der dispergierten Polystyrolphase. Messungen mit dem Torsionspendel ergeben für die beiden Polymerkomponenten getrennte Glastemperaturen. Die Materialien sind alle klar und zäh. Je nach Zusammensetzung werden verstärkte Elastomere oder schlagzähe Kunststoffe erhalten.

Von unserer Arbeitsgruppe werden zur Zeit mehrere Wege verfolgt. Um die Bildungsweise für die Einphasen-Morphologie der in Abschnitt 5 beschriebenen simultan erzeugten IPN-Systeme aus Polyurethan/Polyacrylat aufzuklären, wurden aus den gleichen Komponenten Pseudo-IPN-Systeme und Mischungen linearer Polymere hergestellt<sup>[59]</sup>. Zusätzlich wurde ein dem oben beschriebenen sehr ähnliches Polyacrylat synthetisiert und radikalisch vernetzt. Auf diese Weise werden die Möglichkeiten zu Ppropfungsreaktionen ausgeschaltet. In allen Fällen wurde mit der Differentialcalorimetrie eine Heterophasen-Morphologie gefunden; außerdem traten zwei Glasübergänge auf, die den  $T_g$ -Werten der Polymerkomponenten entsprechen. Die  $T_g$ -Werte sind zueinander verschoben – ein Hinweis auf eine gewisse gegenseitige Durchdringung (wahrscheinlich an den Phasengrenzen). Dies legt die Vermutung nahe, daß bei den früheren IPN-Systemen Ppropfungsreaktionen stattgefunden haben und daß diese Reaktionen die Verträglichkeit der Polymere entscheidend vergrößern.

Untersuchungen über den Einfluß der Polymerisationskinetik auf die Morphologie ergaben, daß die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit die gegenseitige Durchdringung verstärkt. Ein Maximum wird erreicht, wenn beide Polymere die gleiche Gelierungszeit haben; dies stimmt mit den Ergebnissen von Sperling<sup>[57]</sup> überein und ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit die Zeit für die Phasentrennung verkürzt. Die Präpolymerenmischung bildet eine einzige Phase, da die Molekulargewichte niedrig genug sind, um eine vollständige Mischbarkeit zuzulassen. Bei Kettenverlängerung und Vernetzung der Polymere tritt eine Phasentrennung wegen deren thermodynamischer Unverträglichkeit auf. Diese Phasentrennung ist natürlich diffusionskontrolliert und erfordert daher Zeit. Werden nun die Härtungsreaktionen beschleunigt, so steht für die Diffusion und die anschließende Phasentrennung weniger Zeit zur Verfügung. Bei vollständig vernetzten Polymerkomponenten kann wegen der topologischen Hinderungen keine weitere Phasentrennung eintreten, d. h. eine „Entwirrung“ der Ketten ist ohne Aufbrechen kovalenter Bindungen nicht möglich. Mithin sollte man erwarten, daß eine weitergehende Vernetzung zu geringerer Phasentrennung führt. Bei den IPN-Systemen tritt eine bedeutende Erhöhung der Zugfestigkeit auf, nicht jedoch bei den Pseudo-IPN-Systemen oder den Mischungen linearer Polymere. Dies spiegelt die bessere Durchmischung wider, die bei den Polymernetzwerken mit vollständiger gegenseitiger Durchdringung (Vernetzung beider Polymere) wahrscheinlich vorliegt.

Unser Arbeitskreis beschäftigt sich auch mit den Oberflächen-, Adhäsions- und Durchlässigkeitseigenschaften von simultan hergestellten IPN-Systemen aus Polyurethanen und Epoxidpolymeren<sup>[60]</sup>. Auch diese Systeme haben eine Einphasen-Morphologie, wie eine Analyse der Glasumwandlung ergibt. Sie zeigen wesentlich verbesserte Adhäsionseigenschaften, z. B. erhöhte Scher- und Abziehfestigkeit (Abb. 12 und 13).

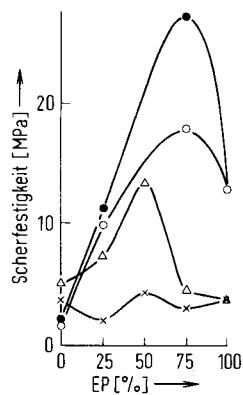


Abb. 12. Scherfestigkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für ein IPN-System aus Polyurethan/Epoxidpolymer (EP).

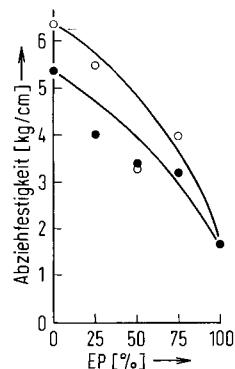


Abb. 13. Abziehfestigkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für ein IPN-System aus Polyurethan/Epoxidpolymer (EP).

Bei diesen Kenngrößen treten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung Maxima auf, die mit den Maxima in den Festigkeitskurven übereinstimmen (Abb. 14). Die kritische Oberflä-

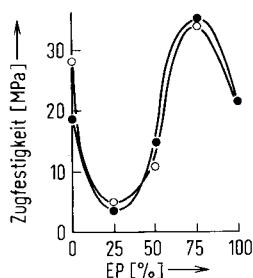


Abb. 14. Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für ein IPN-System aus Polyurethan/Epoxidpolymer (EP).

chenspannung (berechnet aus den Kontaktwinkeln mit verschiedenen Flüssigkeiten) weist bei denselben Zusammensetzungen Minima auf (Abb. 15). Dies ist mit den Ergebnissen der Adhäsionsmessungen insofern in Einklang, als niedrigere kritische Oberflächenspannungen eine höhere Benetzbarkeit anzeigen. Zusammen mit den Ergebnissen der Zugfestigkeitsuntersuchungen folgt hieraus, daß geringe Abzieh- und Scherfestigkeiten sowohl auf Adhäsions- wie auf Kohäsionserscheinungen zurückzuführen sind. Die Durchlässigkeitseigenschaften wurden durch Bestimmung der Wasserdampf-

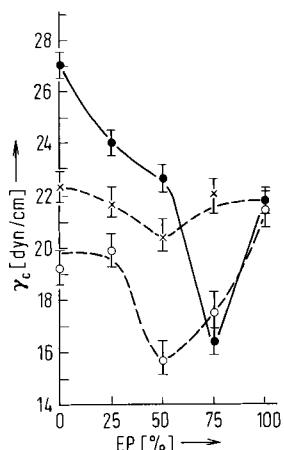


Abb. 15. Kritische Oberflächenspannung  $\gamma_c$  in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für ein IPN-System aus Polyurethan/Epoxidpolymer (EP).

durchlässigkeit von Überzügen aus simultan hergestellten IPN-Systemen überprüft (Abb. 16). Diese Ergebnisse deuten

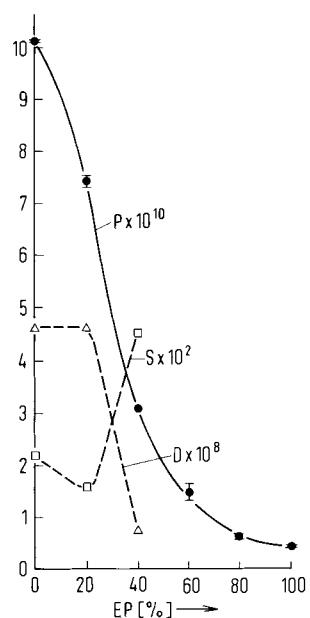


Abb. 16. Zur Wasserdampfdurchlässigkeit eines IPN-Systems aus Polyurethan/Epoxidpolymer (EP).  $P$  = Permeabilitätskoeffizient [ $\text{g} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot (\text{cm Hg})$ ];  $S$  = Löslichkeitskoeffizient [ $\text{g}/\text{cm}^3 \cdot (\text{cm Hg})$ ];  $D$  = Diffusionskoeffizient [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ].

auf eine Einphasen-Morphologie hin, was mit dem Verhalten dieser Systeme bei der Glasumwandlung übereinstimmt.

Schließlich haben wir ein Acrylpolymer gefunden, das außerordentlich gut mit Polyurethanen verträglich ist. Zur Zeit stellen wir damit IPN- und Pseudo-IPN-Systeme sowie Mischungen linearer Polymere her.

Ein weiterer Arbeitskreis hat kürzlich mit Untersuchungen über IPN-Systeme begonnen<sup>[61]</sup>. Von ihm wurden IPN-Systeme aus einem Polyurethan und Polystyrol nach der sequentiellen Methode hergestellt; diese Systeme ähneln von der Chemie her unseren simultan erzeugten IPN-Systemen<sup>[20]</sup>. Bei diesen Untersuchungen wurde erstmals ein dritter Glaspunkt (gemessen durch Gaschromatographie) zwischen den Glaspunkten der beiden Komponenten gefunden. Dies deutet auf die Existenz von drei Phasen hin: den beiden Polymerkomponenten und einem Gebiet gegenseitiger Durchdringung. Dieses Gebiet ist offensichtlich genügend stabil, um einen eigenen Glaspunkt

zu besitzen. Basierend auf der Bestimmung des Retentionsvolumens bei der Gaschromatographie, wobei das IPN-System als Säulenmaterial diente, wurde eine thermodynamische Methode zur Ermittlung der Netzwerkdichte (ein Maß für die gegenseitige Durchdringung) dieses IPN-Systems entwickelt. Zum ersten Mal wurden theoretische Berechnungen über die Verträglichkeit der Polymerkomponenten durchgeführt.

## 7. Ungelöste Probleme und zukünftige Untersuchungen

In welchem Ausmaß findet tatsächlich eine gegenseitige Durchdringung statt? Bei allen bisherigen Untersuchungen wurde angenommen, daß eine Einphasen-Morphologie mit gegenseitiger Durchdringung der Polymere verbunden ist, d. h. mit einer Verknäuelung der Ketten der beiden Polymere ähnlich wie bei Homopolymeren. Dies muß aber nicht notwendigerweise der Fall sein. Wir brauchen eine Technik, mit der die Ketten „sichtbar“ gemacht werden können. Die Elektronenmikroskopie ist für Polymere noch nicht empfindlich genug. Catenane oder verzweigte Makrocyclen, wie sie in der Natur als cyclische DNA vorkommen, sind elektronenmikroskopisch sichtbar gemacht worden<sup>[62]</sup>. Ein derartiger Beweis ist bei IPN-Systemen noch nicht gelungen.

Ein weiteres Problem sind Propulsionsreaktionen zwischen den Polymeren. Bis jetzt hat man sich erst einmal bemüht nachzuweisen, daß zwischen den Polymeren keine kovalenten Bindungen auftreten<sup>[14]</sup>. Eine echte topologische gegenseitige Durchdringung ist nur möglich, wenn keine kovalente Bindungen zwischen den Polymeren existieren. In den meisten bisherigen Arbeiten wurde versucht, die Propulsions durch Wahl geeigneter Polymere und Vernetzungsreaktionen auf ein Minimum zu verringern. Jedoch ist noch nicht direkt bewiesen worden, daß keine Propulsions stattfindet.

Alle bisherigen IPN-Systeme waren Zweikomponentensysteme. Von Multikomponentensystemen sollte man erwarten, daß sie eine sehr komplexe Morphologie aufweisen und äußerst interessante Studienobjekte mit faszinierenden physikalischen Eigenschaften sind.

Eine bisher noch nicht untersuchte Methode zur Herstellung von IPN-Systemen besteht darin, beide Polymere aus einem einzigen Substrat wachsen zu lassen und anschließend die Bindungen zwischen ihnen zu spalten. Hierdurch würde sicher gestellt, daß die Ketten beider Polymere während der Polymerisation eng benachbart sind, und es würde die Möglichkeit zur gegenseitigen Durchdringung vergrößert. Eine derartige Reaktionstechnik hat sich für die Synthese von verzweigten Makrocyclen oder Catenanen bewährt<sup>[63, 64]</sup>.

Polymere sind außer als Kunstharze, Elastomere und Überzüge auch in anderer Form anwendbar, z. B. als Schäume. Die von Frisch in noch nicht abgeschlossenen Arbeiten hergestellten Schäume mit IPN-Struktur zeigen ausgezeichnete Eigenschaften<sup>[65]</sup>. Diese Verbindungen könnten dazu dienen, bei steifen Polyurethanschäumen die Entflammbarkeit zu verringern, die das größte Hindernis für ihre breite Verwendung als Isoliermaterialien bildet. Die meisten Methoden zur Verringerung der Entflammbarkeit verschlechtern die physikalischen und mechanischen Eigenschaften dieser Schäume ganz beträchtlich. Es könnten wahrscheinlich IPN-Schäume hergestellt werden, in denen das eine Polymer das Basisnetzwerk bildet und das andere flamm- und rauchhemmende Elemente enthält, z. B. Phosphor und Halogene. Man könnte sich vorstellen,

len, daß hierbei keine so großen Opfer bezüglich der anderen Eigenschaften gebracht werden müßten.

Außerdem sind weitere Untersuchungen über die Durchlässigkeit von IPN-Systemen vonnöten. Derartige Messungen könnten ein äußerst nützliches Hilfsmittel zur Bestimmung der Topologie der Netzwerke sein. Über die Durchlässigkeit zusammengesetzter Strukturen ist nur sehr wenig bekannt.

Schließlich wäre noch die theoretische Behandlung der Probleme zu erwähnen – zweifellos die schwierigste Aufgabe. Statistisch-mechanische Berechnungen könnten sich als recht nützlich erweisen. Solche Berechnungen sind für Catenane durchgeführt worden<sup>[91]</sup>; eine Ausweitung auf Polymere sollte möglich sein. Hierbei muß man natürlich das Problem der Verträglichkeit und das Problem der Statistik berücksichtigen. Das Problem der Verträglichkeit ist allerdings noch nicht einmal für einfache Polymermischungen gelöst; für IPN-Systeme sollte es bei weitem komplizierter sein. Ist dieses Problem einmal gelöst, könnten Morphologie und Eigenschaften von IPN-Systemen beliebiger Polymerenpaare vorhergesagt werden.

Eingegangen am 31. Januar 1977 [A 197]

Übersetzt von Dr. V. Rossbach und Dipl.-Chem. F. P. Schmitz, Aachen

- [1] B. D. Gesner in H. F. Mark, N. G. Gaylord, N. Bikales: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Wiley-Interscience, New York 1969, Bd. 10, S. 708.
- [2] M. S. Thompson: *Gum Plastics*. Reinhold, New York 1958.
- [3] H. Keskkula: *Polymer Modification of Rubbers and Plastics*. Wiley-Interscience, New York 1967.
- [4] P. F. Bruins: *Polyblends and Composites*. Wiley-Interscience, New York 1970.
- [5] P. J. Flory: *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell Univ. Press, Ithaca, New York 1953.
- [6] M. Matsuo, T. K. Kwei, D. Klempner, H. L. Frisch, *Polym. Eng. Sci.* 10, 327 (1970).
- [7] L. H. Sperling, D. A. Thomas II, V. Huelck, *Macromolecules* 5, 340 (1972).
- [8] K. C. Frisch, D. Klempner, S. Migdal, H. L. Frisch, H. Ghiradella, *Polym. Eng. Sci.* 14, 76 (1974).
- [9] H. L. Frisch, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3789 (1961).
- [10] H. L. Frisch, D. Klempner, *Adv. Macromol. Chem.* 2, 149 (1970).
- [11] P. J. Flory, *Chem. Rev.* 35, 51 (1944).
- [12] S. Prager, H. L. Frisch, *J. Chem. Phys.* 46, 1475 (1967).
- [13] A. J. Curtius, M. J. Covitch, D. A. Thomas, L. H. Sperling, *Polym. Eng. Sci.* 12, 101 (1972).
- [14] D. Klempner, H. L. Frisch, K. C. Frisch, *J. Polym. Sci. A-2* 8, 921 (1970).
- [15] D. Klempner, H. L. Frisch, K. C. Frisch, *J. Elastoplastics* 3, 2 (1971).
- [16] K. C. Frisch, D. Klempner, S. Migdal, H. L. Frisch, *J. Polym. Sci. A-1* 12, 885 (1974).
- [17] K. C. Frisch, D. Klempner, S. Migdal, H. L. Frisch, *J. Appl. Polym. Sci.* 19, 1893 (1975).
- [18] K. C. Frisch, D. Klempner, S. K. Mukherjee, H. L. Frisch, *J. Appl. Polym. Sci.* 18, 689 (1974).
- [19] K. C. Frisch, D. Klempner, T. Antczak, H. L. Frisch, *J. Appl. Polym. Sci.* 18, 683 (1974).
- [20] S. C. Kim, D. Klempner, K. C. Frisch, H. L. Frisch, H. Ghiradella, *Polym. Eng. Sci.* 15, 339 (1975).
- [21] D. Klempner, K. C. Frisch, *Adv. Urethan Sci. Technol.* 3, 14 (1974).
- [22] S. C. Kim, D. Klempner, K. C. Frisch, H. L. Frisch, *J. Appl. Polym. Sci.*, im Druck.
- [22a] D. Klempner, noch unveröffentlicht.
- [23] Übersichtsaufsatzt: K. C. Frisch, D. Klempner, H. L. Frisch, H. Ghiradella in L. H. Sperling: *Recent Advances in Polymer Blends, Grafts, and Blocks*. Plenum Press, New York 1974.
- [24] L. H. Sperling, *Macromol. Revs.*, im Druck.
- [25] J. J. P. Staudinger, H. M. Hutchinson, US-Pat. 2539376 und US-Pat. 2539377 (1951).
- [26] G. S. Solt, *Brit. Pat.* 728508 (1955).
- [27] J. R. Millar, *J. Chem. Soc.* 1960, 1311.
- [28] K. Shibayama, *Kobunshi Kagaku* 19, 219 (1962); 20, 221 (1963); Zairyō 12, 362 (1963).
- [29] K. Shibayama, Y. Suzuki, *Kobunshi Kagaku* 23, 24 (1966).
- [30] K. Shibayama, M. Kodama, *Kobunshi Kagaku* 24, 104 (1967).
- [31] H. A. Clark, US-Pat. 3527942 (1976).
- [32] D. Klempner, K. C. Frisch, H. L. Frisch, *J. Elastoplastics* 5, 196 (1973).
- [33] L. H. Sperling in L. H. Sperling: *Recent Advances in Polymer Blends, Grafts, and Blocks*. Plenum Press, New York 1974; *Adv. Chem. Ser.* 154 (1976); L. H. Sperling, K. B. Ferguson, *Macromolecules* 8, 691 (1975); L. H. Sperling, K. B. Ferguson, J. A. Manson, E. M. Corwin, D. L. Siegfried, *ibid.* 9, 743 (1976).
- [34] H. L. Frisch, D. Klempner, K. C. Frisch, *J. Polym. Sci. B* 7, 775 (1969).
- [35] D. Klempner, H. L. Frisch, *J. Polym. Sci. B* 8, 525 (1970).
- [36] K. Kato, *Polym. Eng. Sci.* 7, 38 (1967).
- [37] L. H. Sperling, D. W. Friedman, *J. Polym. Sci. A-2* 7, 425 (1969).
- [38] L. H. Sperling, D. W. Taylor, M. L. Kirkpatrick, H. F. George, D. R. Bardman, *J. Appl. Polym. Sci.* 14, 73 (1970).
- [39] L. H. Sperling, H. F. George, V. Huelck, D. A. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.* 14, 2815 (1970).
- [40] L. H. Sperling, V. Huelck, D. A. Thomas in S. Newman, A. J. Chompp: *Polymer Networks: Structure and Mechanical Properties*. Plenum Press, New York 1971.
- [41] V. Huelck, D. A. Thomas, L. H. Sperling, *Macromolecules* 5, 340, 349 (1972).
- [42] H. L. Frisch, K. C. Frisch, D. Klempner, *Polym. Eng. Sci.* 14, 646 (1974).
- [43] K. C. Frisch, D. Klempner, S. Migdal, H. L. Frisch, H. Ghiradella, *Polym. Eng. Sci.* 14, 76 (1974).
- [44] S. C. Kim, D. Klempner, K. C. Frisch, H. L. Frisch, W. Radigan, *Macromolecules* 9, 258 (1976).
- [45] S. C. Kim, D. Klempner, K. C. Frisch, H. L. Frisch, *Macromolecules* 9, 263 (1976).
- [46] R. E. Touhaent, D. A. Thomas, L. H. Sperling, *J. Polym. Sci. C* 46, 175 (1974).
- [47] L. H. Sperling, Tai-Won Chiu, R. G. Gramlich, D. A. Thomas, *J. Paint Technol.* 46, 47 (1974); L. H. Sperling, D. A. Thomas, US-Pat. 3833404 (1974).
- [48] L. H. Sperling, Tai-Won Chiu, D. A. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.* 17, 2443 (1973).
- [49] L. H. Sperling, D. A. Thomas, J. E. Lorenz, E. J. Nagel, *J. Appl. Polym. Sci.* 19, 2225 (1975).
- [50] J. A. Grates, D. A. Thomas, E. C. Hickey, L. H. Sperling, *J. Appl. Polym. Sci.* 19, 1731 (1975).
- [51] M. R. Grancio, D. J. Williams, *J. Polym. Sci. A-1* 8, 2617 (1970).
- [52] S. C. Kim, D. Klempner, K. C. Frisch, H. L. Frisch, *J. Polym. Sci. A-2*, im Druck.
- [53] S. C. Kim, D. Klempner, K. C. Frisch, H. L. Frisch, *J. Polym. Sci.*, im Druck.
- [54] T. K. Kwei, T. Nishi, R. F. Roberts, *Macromolecules* 7, 667 (1974).
- [55] L. H. Sperling, J. A. Manson, G. M. Yeneva, A. Conde, N. Devia, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 16, 604 (1976).
- [56] G. M. Yeneva, J. A. Manson, J. Pulido, L. H. Sperling, A. Conde, N. Devia-Manjorres, *Coatings Plastics Prepr.* 36, 637 (1976).
- [57] A. A. Donatelli, L. H. Sperling, D. A. Thomas, *Macromolecules* 9, 671 (1976).
- [58] A. A. Donatelli, L. H. Sperling, D. A. Thomas, *Macromolecules* 9, 676 (1976).
- [59] H. K. Yoon, D. Klempner, K. C. Frisch, H. L. Frisch, *Coatings Plastics Prepr.* 36, 631 (1976); in S. S. Labana: *Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers*. Plenum Press, New York, im Druck.
- [60] H. L. Frisch, J. Cifariatti, R. Palma, R. Schwartz, R. Foreman, H. K. Yoon, D. Klempner, K. C. Frisch, *Coatings Plastics Prepr.*, im Druck.
- [61] Y. Lipatov, *J. Polym. Sci.*, im Druck.
- [62] B. Hudson, J. Vinograd, *Nature* 216, 647 (1967).
- [63] G. Schill, A. Lüttringhaus, *Angew. Chem.* 76, 567 (1964); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3, 546 (1964).
- [64] A. Lüttringhaus, G. Isele, *Angew. Chem.* 79, 945 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6, 956 (1967).
- [65] H. L. Frisch, noch unveröffentlicht.