

**„In-situ“-Polymerisation von Methylmethacrylat
in Gegenwart von Poly(n-butylacrylat)
mit Poly(methylmethacrylat-block-n-butylacrylat)
als Verträglichkeitsvermittler**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie
der Universität GH Essen

vorgelegt von
Andreas Strunk-Westermann
aus Lünen

Essen 2000

Vorsitzender : Prof. Dr. P. Rademacher
Erster Gutachter : Prof. Dr. F. Bandermann
Zweiter Gutachter : Prof. Dr. H. Rehage

Tag der mündlichen Prüfung: 24.11.2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1996 bis Oktober 1999 am Institut für Technische Chemie der Universität GH Essen unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. F. Bandermann

angefertigt.

Ihm gilt mein besonderer Dank für die Bereitstellung des Themas, die stete Diskussionsbereitschaft und die Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Weiterhin gilt mein Dank:

Herrn Prof. Dr. H. Rehage für die freundliche Übernahme des Korreferates,

Herrn Dipl. Ing. G. Joppich für die stete Hilfsbereitschaft bei der Lösung verfahrenstechnischer Probleme,

Herrn Dipl. Ing. D. Jacobi für die gewissenhafte Aufnahme der Gelpermeationschromatogramme

und allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern des Instituts für die sehr angenehme Arbeitssphäre sowie den zahlreichen interessanten und hilfreichen Diskussionen. Mein besonderer Dank gilt Herr Dipl. Chem. M. Stenert für seine stete Diskussionsfreude.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

1.	Zusammenfassung	1
2.	Einleitung und Aufgabenstellung	3
3.	Grundlagen	6
3.1	Thermodynamik von Polymerblends	6
3.2	Verträglichkeitsvermittler	12
3.3	Herstellungsverfahren von Polymerblends	14
3.3.1	Allgemeine Verfahren	14
3.3.2	Auswahl eines geeigneten „in-situ“-Polymerisationsverfahrens	15
3.3.3	Die Suspensionspolymerisation	17
3.4	Schlagzähmodifiziertes Poly(styrol) (HIPS)	19
3.5	Stand des Wissens bezüglich PMMA	21
4.	Experimenteller Teil	24
4.1	Herstellung der Verträglichkeitsvermittler	24
4.1.1	Gruppenübertragungspolymerisation (GTP)	24
4.1.2	Reaktionskomponenten und Reaktionsbedingungen	26
4.1.3	Auswertung der Diblockcopolymerenherstellung	27
4.2	„In-situ“-Herstellung der Polymerblends	30
4.2.1	Bedingungen der Herstellung	30
4.2.2	Versuchsdurchführung und verwendete Substanzen	34
4.2.3	Auswertung der Polymerblendherstellung	36

4.3	Morphologische Charakterisierung der Polymerblends	40
4.3.1	Mikroskopie	40
4.3.2	Probenpräparation und Schnittanfertigung	41
4.3.3	Domänengrößenbestimmung	43
4.4	Lösungsmischen	43
4.5	Bestimmung der Charpy-Schlagzähigkeit	44
5.	Ergebnisse	46
5.1	„In-situ“-Polymerisation ohne Verträglichkeitsvermittler	46
5.1.1	Morphologien von Polymerblends mit unterschiedlichen PnBA-Konzentrationen	46
5.1.2	Einfluß der Reaktionstemperatur	49
5.2	„In-situ“-Polymerisation mit Verträglichkeitsvermittler	51
5.2.1	Morphologien von Polymerblends mit unterschiedlichen PnBA-Konzentrationen	51
5.2.2	Einfluß der Diblockcopolymerlänge auf die Polymerblendmorphologie	54
5.2.3	Einfluß der Reaktionstemperatur	55
5.3	Vergleich der Domänengrößenverteilung	58
5.4	Polymerblends durch Lösungsmischen	62
5.5	Vergleich der Charpy-Schlagzähigkeiten	68
6.	Ergebnisdiskussion	78
7.	Ausblick	81
8.	Literatur	82
9.	Anhang	85

Abkürzungsverzeichnis

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymeres
AIBN	Azoisobutyronitril
BA	Butylacrylat
BDMA	N,N-Dimethylbenzylamin
BPO	Dibenzoylperoxid
CMC	Kritische Micellkonzentration
D	Dispersionsindex
DB	Diblockcopolymer
DDSA	Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid (Dodecenylnsuccinic-Anhydrid)
GPC	Gelpermeationschromatographie
GTP	Gruppenübertragungspolymerisation
HIPS	Schlagzähmodifiziertes Poly(styrol)
LCST	Untere kritische Entmischungstemperatur
LM	Lichtmikroskopie
MMA	Methylmethacrylat
M _n	Zahlenmittel der Molmasse
MTS	Methoxy-1-(trimethylsiloxy)-2-methyl-1-propen
M _w	Gewichtsmittel der Molmasse
NBR	Acrylnitril-Butadien-Kautschuk
OsO ₄	Osmiumtetroxid
PAN	Poly(acrylnitril)
PB	Poly(butadien)
PnBA	Poly(n-butylacrylat)
PnBA ^H	Hochmolekulares Poly(n-butylacrylat)
PnBA ^N	Niedermolekulares Poly(n-butylacrylat)
PnBMA	Poly(n-butylmethacrylat)
PC	Poly(carbonat)
PEA	Poly(ethylacrylat)
PEOX	Poly(ethylenoxid)
PET	Poly(ethylenterephthalat)
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
POO	Polymeric oil-in-oil-emulsion
PPOX	Poly(propylenoxid)
PS	Poly(styrol)
PVC	Poly(vinylchlorid)
PVP	Poly(vinylpyrrolidon)
RuO ₄	Rutheniumtetroxid

SAN	Styrol-Acrylnitril-Copolymer
TBABB	Tetrabutylammoniumbibenzoat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
UCST	Obere kritische Entmischungstemperatur

Symbole:

c	Konzentration
$C_{\bar{u}}$	Übertragungskonstante
D	Reaktordurchmesser
d_{50}	mittlerer Teilchendurchmesser
D_R	Rührerdurchmesser
ΔG_{mix}	Freie Mischungsenthalpie
ΔH_{mix}	Mischungsenthalpie
H	Reaktorfüllhöhe
N	Rührerdrehzahl
n_A, n_B	Stoffmenge der entsprechenden Substanzen
n_D^{20}	Brechungsindex bei 20°C
P	Polymerisationsgrad
R	Allgemeine Gaskonstante
ΔS_{mix}	Mischungsentropie
T	Temperatur
t	Polymerisationszeit
T_c	Kritische Temperatur
T_G	Glasübergangstemperatur
V_m	molares Volumen
χ_{AB}	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter zwischen A und B
δ_A, δ_B	Löslichkeitsparameter von A und B
δ_d	Löslichkeitsparameter des Dispersionsterms
δ_p	Löslichkeitsparameter des Polaritätsterms
ϕ_A, ϕ_B	Volumenanteil von A und B
ϕ	Phasenvolumenverhältnis
γ	Grenzflächenspannung
σ	Oberflächenspannung
τ	Grenzflächenenergie

1. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von Polymerblends aus zwei nicht miteinander mischbaren Komponenten in einem „in-situ“-Verfahren. Es ist hinlänglich bekannt, dass das „in-situ“-Verfahren zur Herstellung von Polymerblends, z.B. bei der HIPS-Herstellung durch Kombination einer Substanz- und einer Suspensionspolymerisation, eingesetzt wird. Das in dieser Arbeit untersuchte Polymerblend besteht aus den beiden Komponenten Poly(n-butylacrylat) (PnBA) und Poly(methylmethacrylat) (PMMA). Aus einer Vielzahl möglicher Herstellungsverfahren wurde die Suspensionspolymerisation als geeignetes Verfahren ausgewählt. Neben der Herstellung der Polymerblends stand im Mittelpunkt des Interesses die Überprüfung der Wirkungsweise zugesetzter Verträglichkeitsvermittler. In diesem Fall handelte es sich um Diblockcopolymere, bestehend aus PMMA und PnBA. Im Allgemeinen wirken Verträglichkeitsvermittler derart, dass sie durch Diffusion an die Phasengrenzfläche der beiden nicht mischbaren Polymere gelangen und dort durch Ausrichtung und Verankerung ihrer Blöcke eine Verbesserung der Mischbarkeit bewirken. Diese bessere Mischbarkeit soll sich zum einem in der Ausbildung einer feineren Verteilung des PnBA in der PMMA-Matrix bemerkbar machen und zum anderen in einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften (z.B. der Charpy-Schlagzähigkeit). Die Verträglichkeitsvermittler wurden mit Hilfe der Gruppenübertragungspolymerisation (GTP) synthetisiert, wobei mehrere Diblockcopolymere synthetisiert wurden, die alle ein nahezu symmetrisches Blockverhältnis (PMMA zu PnBA) besaßen und deren Molmassen im Bereich von 20.000 bis 57.000 g mol⁻¹ lagen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich nicht mit dem Einfluß verfahrenstechnischer Parameter auf die entstehende Morphologie des Polymerblends. Dies bedeutet, alle ausgewählten Parameter wie Rührerdrehzahl, Phasenverhältnis Monomer zu Wasser etc. wurden einmal festgelegt und nicht wieder verändert. Des weiteren wurden die Dispergator- und die Initiatorkonzentration bei allen Suspensionsversuchen konstant gehalten, um möglichst wenig Einflüsse von außen auf die Morphologie zu haben. Dagegen wurden Faktoren wie der Einfluß der PnBA-Molmasse oder des PnBA-Anteils auf die sich bildende Morphologie ebenso untersucht wie der Einfluß der Reaktionstemperatur und der Zusatz der Verträglichkeitsvermittler.

Generell läßt sich festhalten, dass die Suspensionspolymerisation zur Herstellung von Polymerblends verwendet werden kann. Eine Wirkung der Verträglichkeitsvermittler im Sinne der Bildung einer feineren Verteilung des PnBA in der PMMA-Matrix konnte nicht festgestellt werden. Im Gegenteil, der Zusatz von Verträglichkeitsvermittlern bewirkte in einigen Fällen die Bildung größerer PnBA-Domänen. Diese größeren Domänen führten im Vergleich zu den Polymerblends ohne Verträglichkeitsvermittler zu einer schlechteren Charpy-Schlagzähigkeit. Des weiteren konnte festgestellt werden, dass

der PnBA-Anteil Einfluß auf die sich ausbildende Morphologie hat. Bei einem PnBA-Anteil von 5 Gew.% bildet sich eine PMMA-Matrix mit PnBA-Domänen aus, wohingegen sich bei einem PnBA-Anteil von 10 Gew.% eine „schwammige“, nicht näher definierbare Morphologie mit PMMA-Domänen ausbildet.

Ein Absenken der Reaktionstemperatur von 80°C, bei der die überwiegende Mehrheit der Versuche durchgeführt wurde, auf 60°C, führte zu einer leicht erhöhten Bildung größerer Domänen.

Der Einfluß der PnBA-Molmasse wurde untersucht, indem ein Polymer mit einer Molmasse von 20.710 g mol⁻¹ eingesetzt wurde. Dabei konnten nur Ergebnisse mit 10 Gew.% PnBA untersucht werden, da aufgrund der Aufarbeitungsprobleme der Suspensionsprodukte bei der Trocknung keine weiteren Versuche durchgeführt wurden.

Vergleicht man die Morphologie der Produkte bei 10 Gew.% PnBA zwischen einer Molmasse von 20.710 und 45.600 g mol⁻¹ miteinander so stellt man deutliche Unterschiede fest. Bei der niedrigeren Molmasse bildet sich eine PMMA-Matrix mit PnBA-Domänen aus wohingegen bei dem höhermolekularen PnBA die Aufarbeitungsprobleme nicht auftraten, dafür aber eine nicht näher definierbare „schwammige“ Morphologie erhalten wurde.

Aufgrund der Aufarbeitungsproblematik wurde bei den meisten der Versuche ein PnBA mit einer Molmasse von 45.600 g mol⁻¹ verwendet. Die Ergebnisse der durchgeführten Charpy-Schlagzähigkeitsuntersuchungen lassen sich gut mit den morphologischen Ergebnissen korrelieren und zeigen deutlich, dass mit einer heterogenen Morphologie auch eine schlechte Charpy-Schlagzähigkeit verbunden ist. Bei den Polymerblends ohne Verträglichkeitsvermittler konnte gezeigt werden, dass eine Charpy-Schlagzähigkeitsverbesserung im Vergleich zum reinem PMMA vorliegt.

2. Einleitung und Aufgabenstellung

In den letzten Jahrzehnten wurde die Entwicklung neuer polymerer Werkstoffe mit maßgeschneiderten technologischen Eigenschaften immer stärker vorangetrieben. Zugänglich sind diese Werkstoffe durch Synthese neuer Monomere mit anschließender Umsetzung zu den entsprechenden Polymeren sowie durch die Entwicklung neuer und Optimierung bestehender Polymerisationsverfahren. Ein weiterer Bereich der Herstellung neuerer Werkstoffe ist das Mischen bekannter, kommerziell hergestellter Standardpolymere wie PMMA, PS, PVC etc.

Im Gegensatz zum Mischen von Standardpolymeren ist die Synthese neuer Monomere sowie die Entwicklung bzw. Optimierung von Polymerisationsverfahren wesentlich kosten- und zeitintensiver.

Die beim Mischen erhaltenen Produkte werden als Polymerblends bezeichnet und können verbesserte mechanische Eigenschaften gegenüber den einzelnen Polymeren aufweisen, da sich hierbei die Eigenschaften des Polymerblends aus der Kombination der Eigenschaften der beteiligten Polymeren ergeben [1].

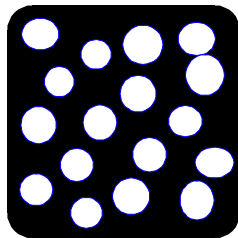
Eine interessante Eigenschaftsveränderung durch die Polymerblendherstellung ist die Schlagzähmodifizierung von Standardthermoplasten wie PS, PMMA und PVC (Hartkomponente) durch Zusatz von Kautschuken oder Acrylaten wie PB oder PnBA (Weichkomponente). Das erste Patent eines kommerziell erhältlichen schlagzähmodifizierten Polymerblend, bestehend aus PVC und NBR, geht auf das Jahr 1942 zurück [2]. Die wohl bekanntesten Beispiele der industriellen Produktion schlagzähmodifizierter Thermoplaste sind die des PS mit PB (HIPS) oder PS mit PAN und PB (ABS), deren Jahresproduktion in der westlichen Welt ca. 4 Mio. Tonnen (Stand 1993) beträgt [1]. Es gibt eine Reihe wichtiger Standardthermoplasten, die heutzutage ein breites Anwendungsspektrum besitzen. Einer dieser Standardthermoplaste ist das PMMA, das in dieser Arbeit Verwendung findet.

Das PMMA besitzt einige interessante Eigenschaften wie Farblosigkeit, Trübungsfreiheit und gute Witterungsbeständigkeit, dagegen ist es aber auch ein sprödes Material mit einer hohen Härte und Steifigkeit.

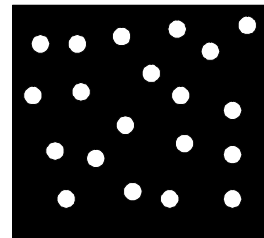
Eine Möglichkeit, das Anwendungsspektrum des PMMA zu erweitern, ist die Herstellung von Polymerblends, wobei die Schlagzähmodifizierung durch die Verwendung einer Weichkomponente im Vordergrund steht. Verschiedene schlagzähmodifizierte PMMA-Polymerblends sind heutzutage kommerziell erhältlich, wie z.B. das unter dem Handelsnamen Plexalloy vertriebene, aus PMMA und ABS bestehende, Polymerblend [3]. Des Weiteren wird von der Röhm GmbH ein Polymerblend, bestehend aus PnBA und PMMA, unter dem Handelsnamen Paraloid EXL 3300, angeboten [4]. Ein weiteres kommerziell erhältliches Polymerblend besteht aus SAN und PMMA [5]. Weiterhin gibt es eine Vielzahl auf der Grundlage von PMMA basierenden Polymerblends wie PVC/PMMA oder PET/PMMA, die von der Röhm GmbH angeboten werden, aber auch

PC/PMMA Polymerblends von Teijin chem. Ltd und PS/PMMA von Dow Chem. Co., die aus zwei Hartkomponenten bestehen [2].

Trotz dieser vorhandenen kommerziell erhältlichen Polymerblendprodukte ist deren Herstellung und Verarbeitung mit einer Reihe von Problemen verbunden, die im Zusammenhang mit deren thermodynamischen Eigenschaften in der Polymermischung stehen. Aufgrund der Thermodynamik ist die überwiegende Mehrzahl an Polymeren nicht oder nur teilweise miteinander mischbar, wobei die molekularen Wechselwirkungen zwischen den an der Mischung beteiligten Polymeren eine bedeutende Rolle spielen, gerade wenn es um Haftungs-, Strukturbildungs- oder Diffusionseigenschaften geht. Diese Tatsache hat zur Folge, dass es nach dem Herstellungsprozeß, vergleichbar einem Öl/Wasser-System, zu einer zeitabhängigen Separation der Polymeren kommen kann. Die so gebildeten Inhomogenitäten haben zur Folge, dass die mechanischen Eigenschaften der Polymerblends verschlechtert werden, da gerade diese von einer möglichst homogenen Verteilung der beteiligten Polymere abhängig sind. Der Entmischung der Polymere läßt sich entgegenwirken, indem entweder eine Modifizierung der chemischen Struktur der beteiligten Polymere erfolgt oder Verträglichkeitsvermittler (molekulare Tenside) zugesetzt werden, die eine Verbesserung der Verteilung bewirken [6]. Der Erfolg einer Modifizierung kann anhand der sich ausbildenden Morphologie der Produkte überprüft werden. Bei einem Polymerblend ohne Modifizierung bilden sich große Bereiche der Weichkomponente in der Matrix der Hartkomponente aus. Bei der Verwendung eines Verträglichkeitsvermittlers verteilt sich die Weichkomponente in der Matrix der Hartkomponente sehr fein, wodurch eine homogenere Morphologie entsteht. Eine Überprüfung der Morphologie ist heutzutage mit den gängigsten mikroskopischen Methoden (Licht- und Phasenkontrastmikroskopie oder TEM) möglich.



Polymerblend aus einer PMMA-Matrix mit PnBA-Domänen ohne Verträglichkeitsvermittler



Polymerblend aus einer PMMA-Matrix mit PnBA-Domänen und Zusatz eines Verträglichkeitsvermittlers

Zu Beginn ist es notwendig, ein geeignetes Verfahren für die Herstellung von Polymerblends auszusuchen. Generell stehen für die Herstellung von Polymerblends unterschiedliche Verfahren zur Auswahl, wobei das Lösungs- und Schmelzmischen sowie die „in-situ“-Herstellung zu den gängigsten Verfahren gehören.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von Polymerblends, bestehend aus PMMA und PnBA, in einem „in-situ“-Verfahren. Zu diesem Zweck kann aus den gängigen Polymerisationsverfahren (Substanz-, Lösungs-, Fällungs- und Suspensionspolymerisation) ein geeignetes ausgesucht werden. Dabei sollte jedoch berücksichtigt werden, dass die erhaltenen Produkte weiteren Untersuchungen unterzogen werden, um die erhaltene Polymerblendmorphologie zu charakterisieren.

Die beiden in dieser Arbeit verwendeten Polymeren PMMA und PnBA sind nicht miteinander mischbar. Beim Mischen beider kommt es zur Bildung großer Domänen des PnBA in der PMMA-Matrix. Um diesem Verhalten entgegen zu wirken, sollen Verträglichkeitsvermittler eingesetzt werden, die eine Verträglichkeitsverbesserung bewirken. Bei den Verträglichkeitsvermittlern handelt es sich in diesem Falle um Diblockcopolymere, die mit Hilfe der Gruppenübertragungspolymerisation (GTP) hergestellt werden sollen. Ziel war es die einzelnen Blocklängen des Diblockcopolymere so zu gestalten, dass diese mit den Molmassen der Homopolymeren übereinstimmen.

Die Wirkungsweise der verwendeten Verträglichkeitsvermittler im Sinne der Bildung einer feineren Verteilung des PnBA in der PMMA-Matrix sollte mit Hilfe mikroskopischer Verfahren überprüft werden. Dazu können Methoden wie die Phasenkontrastmikroskopie oder die Transelektronenmikroskopie (TEM) herangezogen werden.

Aus den erhaltenen mikroskopischen Aufnahmen sollte anschließend eine Domänengrößenverteilung (PnBA-Domänen in der PMMA-Matrix) bestimmt werden. Mit diesen Ergebnissen kann dann der Einfluß des Verträglichkeitsvermittlers auf die PnBA-Domänengröße beurteilt werden. Des weiteren sollte die Auswirkung des Zusatzes des PnBA sowie die Verwendung der Verträglichkeitsvermittler auf die mechanischen Eigenschaften (Charpy-Schlagzähigkeit) der Polymerblends untersucht werden.

Abschließend sollte ein Vergleich der erhaltenen Ergebnisse der Polymerblends, hergestellt im „in-situ“-Verfahren, mit den Ergebnissen von Produkten, hergestellt durch Lösungsmischen, sowohl bezüglich der erhaltenen Morphologie als auch der Charpy-Schlagzähigkeiten erfolgen.

3. Grundlagen

3.1 Thermodynamik von Polymerblends

Als Polymerblend bezeichnet man physikalische Mischungen chemisch unterschiedlicher Polymere, wobei die chemische Verschiedenheit der Polymere deren Nicht- oder Teilmischbarkeit bedingt. Eine Mischbarkeit ist identisch mit der thermodynamischen Löslichkeit, d.h. die beteiligten Komponenten durchdringen einander bis auf die molekulare Ebene hinab [1]. Je stärker die Abweichung von diesem Durchdringungsverhalten ist, um so größer ist die Tendenz zur Nichtmischbarkeit. Jedes Polymerblend kann unter bestimmten Temperatur- und Zusammensetzungsbedingungen mischbar sein, wobei dies für die meisten Polymerblends auf sehr geringe Anteile des einen Polymeren im anderen Polymeren begrenzt ist. Bei Verwendung von hochmolekularen Polymeren ist der mischbare Bereich in vielen Fällen so klein, dass seine Bestimmung nicht erfolgen kann und somit diese Polymerblends als nichtmischbar bezeichnet werden [7].

Thermodynamische Eigenschaften von Polymerblends werden durch die Gleichung der freien Mischungsenthalpie ΔG_{mix} beschrieben (**Gl. 1**). ΔG_{mix} , welches sich aus der Mischungsenthalpie ΔH_{mix} und der Mischungsentropie ΔS_{mix} zusammensetzt, bezieht sich auf einen Vorgang und nicht auf eine Eigenschaft der Mischung. ΔG_{mix} ist abhängig von der Temperatur, der Zusammensetzung des Polymerblends sowie dem Druck. Um eine vollständige Mischbarkeit zu erreichen, muß $\Delta G_{\text{mix}} < 0$ sein, im umgekehrten Fall liegt eine Nichtmischbarkeit vor.

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}} \quad (\text{Gl. 1})$$

Um eine Erklärung zu finden, warum bei einer Mischbarkeit von Polymeren $\Delta G_{\text{mix}} < 0$ sein muß, werden ΔH_{mix} und ΔS_{mix} einer genaueren Betrachtung unterzogen. ΔS_{mix} gibt den Ordnungszustand einer Mischung wieder, wohingegen ΔH_{mix} die Wechselwirkungsmöglichkeiten zwischen chemisch gleichen bzw. chemisch ungleichen Segment- oder Molekülpaaren beschreibt. Eine vollständige Beschreibung des Mischungsvorganges von Polymeren auf molekularer Ebene ist kompliziert, weshalb eine Reihe von Modellen zur Annäherung entwickelt wurden. Das einfachste dieser Modelle, auf das im Folgenden eingegangen wird, ist die 1941 von Flory und Huggins entwickelte Gittertheorie. Um einen Überblick über weitere Modelle zu erhalten, empfiehlt sich das Buch von Utracki [2].

Flory-Huggins-Gittertheorie

Die Gittertheorie geht von einer simplifizierten Betrachtungsweise aus, bei der sich alle Kettenbausteine auf regelmäßig angeordneten Gitterplätzen befinden. Die Größe eines Gitterplatzes ist identisch mit dem Volumen eines Kettenbausteins. Der Ordnungszustand einer Polymermischung (ΔS_{mix}) ergibt sich aus den vorhandenen Anordnungsmöglichkeiten der einzelnen Kettenbausteine auf diesen Gitterplätzen. Diese Anordnungsmöglichkeiten sind durch die Geometrie des Gitters begrenzt, woraus folgt, dass mit steigender Molmasse der Polymere die Anordnungsmöglichkeiten und damit ΔS_{mix} sinkt. Aus dieser Überlegung folgt, dass bei einer Vielzahl von Polymeren aufgrund der hohen Molmasse ΔS_{mix} sehr klein wird. ΔS_{mix} kann für Polymermischungen mit **Gl. 2** berechnet werden.

$$\Delta S_{\text{mix}} = - R (n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B) \quad (\text{Gl. 2})$$

Die Größe ΔH_{mix} beschreibt die Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Polymeren A und B sowie zwischen A und A sowie B und B. $\Delta H_{\text{mix}} > 0$ heißt: die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen A-A oder B-B sind größer als zwischen A-B (gleiches bevorzugt gleiches). Daraus resultiert ein $\Delta G_{\text{mix}} > 0$, womit eine Nichtmischbarkeit der Polymeren vorliegt. Bei $\Delta H_{\text{mix}} < 0$ sind die Wechselwirkungen zwischen A-B stärker als beim reinen Polymer A-A oder B-B. Daraus resultiert ein $\Delta G_{\text{mix}} < 0$ und es kommt zu einer Mischbarkeit der beiden Polymere [7].

ΔH_{mix} kann mathematisch mit Hilfe der **Gl. 3** beschrieben werden, die sowohl eine Abhängigkeit von der Temperatur als auch von den Volumenanteilen der beteiligten Polymere ϕ_A und ϕ_B berücksichtigt. Als Proportionalitätsfaktor wird der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ_{AB} eingeführt, der unabhängig von der Konzentration und abhängig von Druck und Temperatur ist [2].

$$\Delta H_{\text{mix}} = \chi_{AB} \phi_A \phi_B R T (n_A m^*_A + n_B m^*_B) \quad (\text{Gl. 3})$$

Die Kombination von ΔS_{mix} und ΔH_{mix} führt zur Flory-Huggins-Gleichung für ΔG_{mix} , mit der die Mischbarkeit von chemisch unterschiedlichen Polymeren abgeschätzt werden kann (**Gl. 4**).

* Kann berechnet werden über : $m_i = P_{n,i} * (V_{m,i} (\text{Kettenbaustein}) / V_o)$

$$\Delta G_{\text{mix}} = R T [n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B + \chi_{AB} \phi_A \phi_B (n_A m_A + n_B m_B)] \quad (\text{Gl. 4})$$

χ_{AB} kann z.B. aus den von Hildebrand und Scatchard eingeführten Löslichkeitsparametern δ von Polymeren mit **Gl. 5** ermittelt werden. Die Löslichkeitsparameter können experimentell in niedermolekularen Lösungsmitteln bestimmt werden. Mit Hilfe von χ_{AB} ist es möglich, Voraussagen bezüglich einer Mischbarkeit oder Nichtmischbarkeit von Polymerblends durchzuführen.

$$\chi_{AB} = [(\delta_A - \delta_B)^2 / R T] V_m \quad (\text{Gl. 5})$$

Ein Nachteil dieser Theorie ist, dass keine speziellen Wechselwirkungen wie Dipolwechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen der Polymere untereinander berücksichtigt werden. Ein Ansatz zur Verbesserung wurde von Shaw durchgeführt, der diese speziellen Wechselwirkungen durch die Einführung eines Dispersions- δ_d und eines Polaritätsterms δ_p berücksichtigt (**Gl. 6**). Eine Berechnung von χ_{AB} wird durch eine Vielzahl tabellierter Hildebrandscher Löslichkeitsparameter sowie durch vorliegende Werte für den Dispersions- und Polaritätsterm vereinfacht [1, 8, 9].

$$\chi_{AB} = [((\delta_{dA} - \delta_{dB})^2 + (\delta_{pA} - \delta_{pB})^2) / R T] V_m \quad (\text{Gl. 6})$$

Durch Einsetzen von **Gl. 6** in **Gl. 3** ergibt sich ein Ausdruck für ΔH_{mix} (**Gl. 7**), mit dessen Hilfe eine Verhaltensabschätzung von Polymerblends möglich ist.

$$\Delta H_{\text{mix}} = V_m \phi_A \phi_B [(\delta_{dA} - \delta_{dB})^2 + (\delta_{pA} - \delta_{pB})^2] (n_A m_A^* + n_B m_B^*) \quad (\text{Gl. 7})$$

Die Tendenz zur Mischbarkeit eines Polymerblends ist dann am größten, wenn die Werte der Löslichkeitsparameter sehr nahe beieinander liegen. In diesem Fall wird χ_{AB} sehr klein und damit auch ΔH_{mix} , da in der Regel ΔS_{mix} bei Polymeren klein ist. Daraus resultiert $\Delta G_{\text{mix}} < 0$ und somit liegt eine Mischbarkeit der Polymeren vor.

* Kann berechnet werden über : $m_i = P_{n,i} * (V_{m,i} (\text{Kettenbaustein}) / V_o)$

Bei Durchsicht der tabellierten Hildebrandschen Löslichkeitsparameter stellt man fest, dass eine Berechnung von χ_{AB} aufgrund der Vielzahl vorhandener unterschiedlicher Werte recht schwierig ist. In **Tab. 3-1** sind einige Hildebrandsche Löslichkeitsparameter der dieser Arbeit zugrunde liegenden Polymeren PMMA und PnBA dargestellt.

Tab. 3-1: Hildebrandsche Löslichkeitsparameter für PMMA und PnBA [9]

δ (PMMA) [cal cm ⁻³]	δ (PnBA) [cal cm ⁻³]
8,80	8,80
9,08	9,05
9,50	8,50
9,45	9,10
12,84	9,66

Anhand der Kombination verschiedener Löslichkeitsparameter ist sowohl eine völlige Mischbarkeit (Kombination $\delta_{PMMA} = 8,8$ und $\delta_{PnBA} = 8,8$ cal cm⁻³) als auch eine völlige Nichtmischbarkeit (Kombination $\delta_{PMMA} = 12,84$ und $\delta_{PnBA} = 8,5$ cal cm⁻³) möglich. Um eventuell bessere Aussagen bezüglich einer Mischbarkeit oder Nichtmischbarkeit zu erhalten, könnten Dispersions- und Polaritätsanteile, wie von Shaw für Polymermischungen vorgeschlagen, berücksichtigt werden (**Gl. 6**). Dies wurde aber nicht weiter verfolgt, da für das vorliegende Polymerblend aus PMMA und PnBA erste Anhaltspunkte für eine Nichtmischbarkeit aus den experimentellen Befunden von Hughes und Britt zu entnehmen sind. Diese stellten schon 1961 fest, dass bei dem betrachteten Polymerblend eine Nichtmischbarkeit vorliegt [10].

Neben dem Problem der nicht eindeutigen Aussagen bezüglich einer Mischbarkeit oder Nichtmischbarkeit treten bei Anwendung der Hildebrandschen Löslichkeitsparameter vermehrt Probleme auf, die durch eine Erweiterung des Modells bzw. die Verwendung gänzlich neuerer Modelle berücksichtigt werden müssen. Dazu zählen die in der Praxis gefundene Konzentrationsabhängigkeit von χ_{AB} , die Molmassenabhängigkeit der Mischungsentropie sowie die Molmassenunabhängigkeit der Mischungsenthalpie. Ansätze zur Berücksichtigung dieser Abhängigkeiten werden in den erweiterten Theorien behandelt, die hier nicht erläutert werden. Trotz der Vielzahl der entwickelten Theorien ist bis heute noch kein Modell bekannt, das in der Lage ist, Phasengleichgewichte von Polymerblends vollständig zu beschreiben, da das größte Problem dabei die Berücksichtigung der Uneinheitlichkeit der Molmasse ist [2].

Verläßt man an dieser Stelle den Bereich der molekularen Betrachtung und geht zu einer makroskopischen Betrachtung der Mischungsvorgänge über, kann die schon erwähnte Temperaturabhängigkeit von ΔG_{mix} einen entscheidenden Einfluß z.B. auf das Schmelzverhalten eines Polymerblends im Extruder haben. Es ist durch Temperaturerhöhung möglich, eine zuvor vollständig nichtmischbare Polymermischung über den

teilmischbaren in den vollständig mischbaren Zustand zu überführen. Für eine Temperaturerniedrigung gilt der umgekehrte Fall. Damit könnte aus der Temperaturabhängigkeit von ΔG_{mix} ermittelt werden, bei welcher Temperatur z.B. im Extruder mit einer Phasenseparation zu rechnen wäre. In der Praxis ist es jedoch nicht üblich, das Verhalten von Polymerblends in einem ΔG_{mix} vs. ϕ – Diagramm zu betrachten. Vielmehr wird dazu ein Phasendiagramm verwendet, in dem die Temperatur oder der Druck in Abhängigkeit vom Phasenvolumenverhältnis ϕ dargestellt ist. In solch einem Phasendiagramm werden der mischbare und nichtmischbare Bereich eines Polymerblends aufgezeigt. Beide Bereiche werden durch die Binodal- und Spinodalkurve voneinander getrennt, mit dem sich zwischen beiden Kurven befindlichen methastabilen Bereich (**Abb. 3-1**).

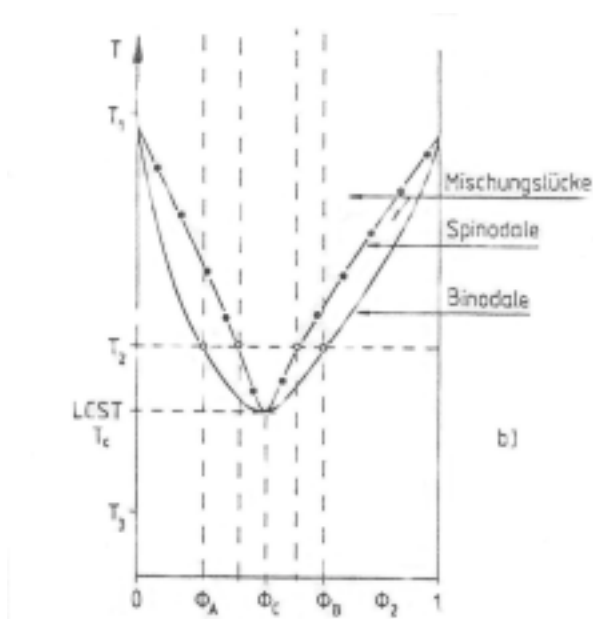


Abb. 3-1: Phasendiagramm (T, ϕ) einer binären Polymermischung [6]

Ausgehend von einer homogenen Mischung wird bei Temperaturerhöhung zuerst die Binodalkurve überschritten und der methastabile Bereich erreicht. Bei weiterer Temperaturerhöhung wird schließlich die Spinodalkurve überschritten, wobei der entmischte Zustand erreicht wird (**Abb. 3-1**). Das Phasendiagramm wird durch eine kritische Entmischungstemperatur T_c , bei der sich Binodal- und Spinodalkurve berühren, charakterisiert. Dabei können Polymermischungen eine untere kritische Entmischungstemperatur (LCST-Verhalten z.B. Mischungen aus PVC/PMMA und PMMA/PEOX) oder eine obere kritische Entmischungstemperatur (UCST z.B. Mischungen aus PS/PB und PB/PPOX) besitzen. Beim LCST-Verhalten ist die Mischung bei niedrigen Temperaturen mischbar und beginnt mit steigender Temperatur in den entmischten Zustand überzugehen, während beim UCST-Verhalten die umgekehrte Situation vorliegt. Bei hohen

Temperaturen liegt eine Mischbarkeit vor, die mit sinkender Temperatur in eine Nichtmischbarkeit übergeht. Bei Zimmertemperatur (25°C) ist die Polymermischung mit dem LCST-Verhalten homogen gemischt, wohingegen die mit dem UCST-Verhalten entmischbar vorliegt. Neben diesen beiden Fällen gibt es auch Polymermischungen, die beide kritische Temperaturen besitzen. Die meisten Polymermischungen weisen jedoch ein LCST-Verhalten auf. Um einen Einfluß auf T_c und damit auf das Mischungsverhalten von Polymeren zu erreichen, muß eine Veränderung der Wechselwirkungen und damit von χ_{AB} zwischen den Polymeren herbeigeführt werden. Diese Veränderung kann durch eine Modifikation der Polymerstruktur erreicht werden, was jedoch sehr aufwendig und kostenintensiv ist.

Aus den thermodynamischen Eigenschaften lassen sich nicht nur Aussagen zur Mischbarkeit sondern auch zur Grenzflächenenergie τ , Grenzflächenspannung γ , Oberflächenspannung σ und zu Strukturbildungsprozessen zwischen den Phasen zweier Polymere machen. Bei Kenntnis von χ_{AB} kann z.B. die Grenzflächenspannung γ einer Polymermischung unter Annahme einer Phasenseparation berechnet werden.

Der thermodynamische Gleichgewichtszustand einer Polymermischung ist aufgrund der niedrigen Eigendiffusionskoeffizienten schwer zu erreichen, wodurch bei den meisten Polymermischungen ein Nichtgleichgewichtszustand vorliegt. Dieser Nichtgleichgewichtszustand wird z.B. bei der Extrusion oder dem Spritzgußverfahren erhalten. Dieser Nichtgleichgewichtszustand bleibt jedoch nicht erhalten. Es kommt zu einer zeitabhängigen Phasenseparation in nichtmischbaren Polymerblends, die sehr langsam verläuft. Ein möglicher Weg, diese in jedem Fall stattfindende Phasenseparation zu beeinflussen, ist der Zusatz von Verträglichkeitsvermittlern (molekulare Tenside), die eine Verlangsamung oder einen eventuellen Stop der Phasenseparation bewirken können [1, 2, 6, 7, 11, 12].

3.2 Verträglichkeitsvermittler

Zur Kompatibilisierung von Polymerblends können unterschiedliche Strategien verfolgt werden wie der Zusatz eines Verträglichkeitsvermittlers, der Zusatz großer Mengen von Kern/Schale-Copolymeren, die sich wie Schlagzähmodifizierer verhalten, oder die „in-situ“-Bildung von Verträglichkeitsvermittlern während der Blendherstellung [13]. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Strategie des Zusatzes von Verträglichkeitsvermittlern.

Da die überwiegende Mehrzahl der Polymerblends aus nicht mischbaren Polymeren besteht, hängen die mechanischen Eigenschaften dieser Polymerblends von der Verteilung der dispergierten Polymerphase ab. Um diesen Eigenschaftsbereich zu erweitern, setzt man Verträglichkeitsvermittler zu, die die Domänengrößenverteilung in dem Polymerblend und damit die mechanischen Eigenschaften beeinflussen. Je feiner dabei die dispergierte Polymerphase im Matrixpolymer verteilt ist, um so besser sollten dessen mechanische Eigenschaften sein. Bei den Verträglichkeitsvermittlern, die auch als molekulare Tenside bezeichnet werden, handelt es sich um Substanzen, die eine Grenzflächenaktivität in heterogenen Polymermischungen zeigen. Sie sind in der Lage, sowohl die Grenzflächenspannung an der Phasengrenze zweier nicht mischbarer Polymere zu reduzieren als auch die Adhäsion zwischen beiden Polymeren zu erhöhen. Für gewöhnlich haben die Verträglichkeitsvermittler eine Blockstruktur, bei der jeder Block mit den entsprechenden Polymerphasen mischbar ist.

Eine gute Effektivität weisen die Verträglichkeitsvermittler (z.B. Diblockcopolymer) dann auf, wenn die Molmassen der einzelnen Blöcke im gleichen oder höheren Molmassenbereich liegen wie die der beteiligten Homopolymere. Des Weiteren liegt bei symmetrischen Verträglichkeitsvermittlern, d.h. beide Blöcke haben gleiche Molmassen, eine bessere Wirkung vor als bei unsymmetrischen. Eine weitere wichtige Größe, die berücksichtigt werden muß, ist die Verschlaufungsmolmasse, die angibt, ab welcher Blocklänge eine Verhakung der Blöcke in den entsprechenden Homopolymerphasen auftritt. Diese Molmasse sollte mindestens überschritten sein, damit der Verträglichkeitsvermittler seine Wirkung entfalten kann.

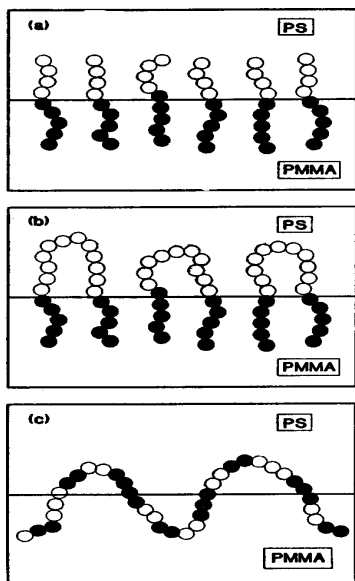


Abb. 3-2: Orientierung unterschiedlicher Verträglichkeitsvermittler an einer Polymerblendphasengrenzfläche: a) Diblockcopolymer, b) Triblockcopolymer und c) Random Copolymer [14].

Als Verträglichkeitsvermittler können Diblock-, Triblock- oder random Copolymere ebenso wie Pfropf- und Sternkopolymere eingesetzt werden (**Abb. 3-2**). Bei Untersuchungen an einer Vielzahl von Polymerblends wurde festgestellt, dass Diblockcopolymere effektiver sind als Pfropf-, Triblock- oder Sternkopolymere. Die Auswahl des geeigneten Verträglichkeitsvermittlers ist häufig eine Frage der Zugänglichkeit. Gute Ergebnisse erzielt man mit Diblockcopolymeren, die aber aufgrund der teuren und nicht effizienten Herstellungsverfahren kaum kommerziell erhältlich, oder wenn erhältlich, dann sehr teuer sind [15].

Beim Einsatz von Diblockcopolymeren kann die Grenzflächenspannung zwischen den Polymerphasen fast auf Null sinken, wodurch sich eine feine Dispersion bildet, die mit dem System Öl/Wasser/Emulgator vergleichbar ist [16]. Die einzelnen Blöcke des Diblockcopolymeren sollten mit den Homopolymeren identisch sein, da sie so durch die Orientierung der einzelnen Blöcke an der Phasengrenze am effizientesten sind.

Die Effektivität der Diblockcopolymeren hängt sowohl von der Molmasse, der Zusammensetzung wie auch von der verwendeten Konzentration ab. Damit der Verträglichkeitsvermittler seine Wirkung entfalten kann, müssen sich die einzelnen Blöcke in den Polymerphasen verhaken. Diese Verhakung ist abhängig von einer Mindestlänge, die als Verschlaufungsmolmasse bezeichnet wird. Die Molmasse der Verträglichkeitsvermittler muß größer sein als diese Verschlaufungsmolmasse, um eine ideale Wirkung zu erzielen [17]. Je weiter die Molmasse eines jeden Blockes oberhalb der Verschlaufungsmolmasse liegt, um so wirkungsvoller sollte der Verträglichkeitsvermittler sein. Unterhalb der Verschlaufungsmolmasse sollte es zu keinerlei Verhakung aufgrund der Kürze der Blöcke kommen.

Die Wirksamkeit der Verträglichkeitsvermittler hängt neben der Molmasse von den zwei Parametern Konzentration und Diffusion ab. Hohe Molmassen bei Verträglichkeitsvermittlern führen zu hohen Viskositäten und verringern die Diffusionsgeschwindigkeit an die Grenzfläche. Die Wirkung ist damit vermindert. Die Konzentration an zugesetzten Verträglichkeitsvermittlern kann nicht willkürlich hoch gewählt werden, da

mit dem Effekt der Micellenbildung zu rechnen ist. Als Maß zur Beurteilung der Micellenbildung dient die kritische Micellkonzentration (CMC), oberhalb derer es zur Micellenbildung kommt. Die sich bildenden Micellen liegen dann bevorzugt in einer der beteiligten Polymerphasen vor, wodurch die Verträglichkeitsvermittler dann nicht mehr zur Grenzfläche wandern können [18]. Auch spielt die maximal mögliche Anlagerung von Verträglichkeitsvermittlern an der Grenzfläche eine Rolle. Es erfolgt nur so lange eine Anlagerung, bis die Grenzfläche mit Verträglichkeitsvermittlern gesättigt ist. Diese Sättigung kann anhand der mechanischen Eigenschaften verfolgt werden. Oberhalb einer bestimmten Konzentration an Verträglichkeitsvermittlern stellt sich eine Unabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Konzentration an Verträglichkeitsvermittlern ein [19].

3.3 Herstellungsverfahren von Polymerblends

3.3.1 Allgemeine Verfahren

Zur Herstellung von Polymerblends bieten sich unterschiedliche Verfahren an, wobei das verwendete Verfahren einen großen Einfluß auf die entstehende Morphologie, d.h. auf die Größe, Form und Verteilung der Phasen hat. Zur Herstellung von Polymerblends bietet sich zum einen das Mischen in der Schmelze durch Verwendung von Knetern, Intensivmischern oder Extrudern an. Die dabei eingesetzten Polymere liegen meistens in Form von Ballen, Granulat oder feinkörnigem Pulver vor. Beim Schmelzmischen werden Polymere über ihre Schmelz- bzw. Glasatemperatur erwärmt und mit Hilfe einer Mischschnecke im Extruder gemischt. An der Austrittsöffnung des Extruders gelangt das geschmolzene Polymerblend in ein Werkzeug wie z.B. einer Breitschlitzdüse zur Herstellung von dünnen Polymerfilmen. Nachteilig beim Schmelzmischen ist die mögliche Entstehung von Polymerradikalen, die die Zersetzung der Polymere während des Mischvorganges hervorrufen, wodurch es zu Vernetzungen im Polymerblend kommen kann. Des weiteren treten Scherkräfte auf, die ebenfalls Einfluß auf die sich ausbildende Morphologie nehmen. Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Polymerblends ist

das Latexmischen, bei dem die einzelnen Polymere in Form von wäßrigen Dispersionen vorliegen, in denen teilweise Zusatzstoffe wie Emulgatoren enthalten sind. Das Polymerblend wird bei diesem Herstellungsprozess durch Koagulation des Latex oder Verdampfen des Dispergiermediums (meistens Wasser) erhalten. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der vorgegebenen Teilchengröße, so dass die Teilchengröße der dispergierten Phase schon vor Beginn der Herstellung feststeht.

Eine weitere Möglichkeit ist das Lösen beider Polymere in einem geeigneten Lösungsmittel (Lösungsmischen). Nach dem Lösen der Polymere wird die Lösung entweder in ein geeignetes Fällungsmittel gegeben und das Polymerblend ausgefällt und getrocknet oder das Lösungsmittel wird verdampft.

Neben diesen Verfahren besteht auch die Möglichkeit, eine „in-situ“-Polymerisation durchzuführen. Ausgangssituation dabei ist ein in einem Monomer gelöstes Polymer wobei anschließend das Monomer polymerisiert wird. Ein aus der Technik bekanntes Beispiel hierfür ist das HIPS, bei dem PB in Styrol gelöst und anschließend das Styrol radikalisch polymerisiert wird. Je nach verwendetem Polymer kann es während der Reaktion zu Pfropfungsreaktionen kommen, wie dies beim HIPS der Fall ist. Beim „in-situ“-Verfahren liegen viele Einflußmöglichkeiten auf die zu erwartende Morphologie vor, wozu die Konzentration des Polymeren, die Molmasse des Polymeren, der Pfropfungsgrad sowie verfahrenstechnische Bedingungen zählen. Nicht bei allen vorgestellten Herstellungsverfahren wird der thermodynamische Gleichgewichtszustand erreicht. Mit Ausnahme des Schmelzmischens und der „in-situ“-Herstellung, bei denen thermodynamische Gleichgewichtszustände vorliegen, wird beim Lösungs- und Latexmischen ein thermodynamischer Nichtgleichgewichtszustand erhalten [1].

3.3.2 Auswahl eines geeigneten „in-situ“-Polymerisationsverfahrens

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der „in-situ“-Polymerisation von MMA in Gegenwart von PnBA, wozu ein geeignetes Standardpolymerisationsverfahren ausgewählt werden mußte.

Zur Auswahl standen Substanz-, Lösungs-, Emulsions-, Fällungs- und Suspensionspolymerisation. Um eine gezielte Auswahl zu treffen, wurden die Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren gegenüber gestellt (**Tab. 3-2**). Die aufgeführten Vor- und Nachteile wurden in Hinblick auf die Blendherstellung ausgewählt, wobei Kriterien wie Reinheit, gute und leichte Aufarbeitung, gute Reaktions- und Wärmekontrolle sowie der Erhalt möglichst großer Teilchen (für spätere Untersuchungen notwendig) zu berücksichtigen waren.

Tab. 3-2: Vor- und Nachteile einzelner Polymerisationsverfahren zur Auswahl eines geeigneten Verfahrens zur „in-situ“-Herstellung von Polymerblends

Verfahren	Vorteile	Nachteile
Substanzpolymerisation	<ul style="list-style-type: none"> • Hohe Reinheit des Produktes 	<ul style="list-style-type: none"> • Schlechte Wärmekontrolle • Monomer- oder Initiatorreste sind sehr schlecht zu entfernen
Lösungspolymerisation	<ul style="list-style-type: none"> • Gute Wärmekontrolle • Leichte Reaktionsbeherrschung • Niedrige Viskosität der Reaktionslösung 	<ul style="list-style-type: none"> • Lösungsmittel muß entfernt werden • Produkt besitzt noch Verunreinigungen
Emulsionspolymerisation	<ul style="list-style-type: none"> • Hohe Molmassen • Gute Wärmekontrolle • Niedrige Viskosität der Reaktionslösung 	<ul style="list-style-type: none"> • Hohe Konzentration an Emulgator • Kleine Teilchendurchmesser (0,1 – 2 µm) • Aufwendige Produktaufarbeitung
Fällungspolymerisation	<ul style="list-style-type: none"> • Gute Wärmekontrolle • Gute Reaktionsbeherrschung 	<ul style="list-style-type: none"> • Befreiung von Fällungsmitteln • Form des Endproduktes abhängig vom Fällungsvorgang • Polymer meistens mit Monomeren oder Fällungsmitteln gequollen • Geringe Produktivität • Abwasserprobleme
Suspensionspolymerisation	<ul style="list-style-type: none"> • Gute Reaktionsbeherrschung • Gute Wärmeabführung • Leichte Produktaufarbeitung • Geringe Verunreinigung der Produkte • Große Teilchendurchmesser (50 – 1500 µm) • Niedrige Viskosität der Reaktionslösung 	<ul style="list-style-type: none"> • Geringe Produktivität • Abwasserprobleme • Polymerablagerungen an der Reaktorwand, dem Rührer usw.

Um möglichst reine Polymerblends mit geringen Reinigungsaufwand zu erhalten, bietet sich die Suspensionspolymerisation an. Bei diesem Verfahren liegt zudem eine gute Wärmeabfuhr vor, wodurch die Reaktion leicht zu kontrollieren ist. Des Weiteren ist der Teilchendurchmesser der Produkte recht groß, wodurch die Möglichkeit zur späteren Bestimmung des morphologischen Aufbaus gegeben sein sollte. Dieser letzte Punkt ist das Hauptkriterium zur Verwendung der Suspensionspolymerisation. Eine Kombination zweier Verfahren wie dies bei der Herstellung von HIPS (Substanz-Suspensionspolymerisation) der Fall ist, wurde nicht in Betracht gezogen.

3.3.3 Die Suspensionspolymerisation

Bei der industriellen Suspensionspolymerisation werden überwiegend diskontinuierliche Rührkessel (ca. 200 m³) mit einem von unten angetriebenen Impellerrührer eingesetzt. Ein kontinuierliches, großtechnisches Suspensionspolymerisationsverfahren ist bis heute noch nicht verwirklicht worden, obwohl schon entsprechende Technikumsanlagen bestehen.

Bei einer Suspensionspolymerisation wird ein in Wasser unlösliches Monomer mit Hilfe eines Dispergators (lösliche organische Tenside wie Poly(vinylpyrrolidon, PVP) und Poly(vinylalkohol) oder unlösliche anorganische Feststoffe wie Hydroxylapatit und Bariumsulfat) durch Rühren in der wässrigen Phase stabilisiert. Die Dispergatorkonzentration, bezogen auf die wässrige Phase, beträgt 0,1 bis 5 Gew.% bei organischen und 0,1 bis 2 Gew.% bei anorganischen Dispergatoren [20]. Der Zusatz eines öllöslichen Initiators, meistens Azo- (z.B. AIBN) oder Peroxidverbindungen (z.B. BPO), startet die Polymerisation innerhalb der durch den Dispergator stabilisierten Monomertropfen. Die verwendeten Initiatoren werden meistens im Bereich von 0,1 bis 1 Gew.%, bezogen auf das Monomer, eingesetzt. Der Reaktionstemperaturbereich bei Suspensionspolymerisationen liegt üblicherweise zwischen 40 und 90°C. Da die Polymerisation nur innerhalb der stabilisierten Tröpfchen abläuft, kann die Suspensionspolymerisation auch als wassergekühlte Substanzpolymerisation betrachtet werden. Entsprechend ist die Kinetik bei der Suspensionspolymerisation vergleichbar der der Substanzpolymerisation. Bei dieser handelt es sich meistens um eine radikalische Reaktion einschließlich des Trommsdorf- und des Glaseffektes. Die entstehenden Produkte sind entweder klare Kugeln (das Polymer ist im Monomeren löslich (Suspensions-Perl-Polymerisation) wie beim PS oder PMMA) oder opake Polymerkugeln unregelmäßiger Form (das Polymer ist im Monomeren unlöslich (Suspensions-Pulver-Polymerisation) wie beim PVC). Die Aufarbeitung der fertigen Produkte ist mit verhältnismäßig geringem Aufwand möglich.

Die erhaltenen Teilchendurchmesser der Produkte liegen im Bereich von 50 bis 2500 μm in Form einer Teilchengrößenverteilung vor. Die Stabilität einer Suspensionspolymerisation sowie die erhaltene Teilchengrößenverteilung des Produktes sind abhängig von den nachfolgend aufgeführten verfahrenstechnischen Parametern [21, 22] :

Rührergeometrie, Rührerdrehzahl N , Bodenabstand des Rührers, Strömungsbrecher, Reaktorfüllhöhe H , Phasenvolumenverhältnis Φ , Verhältnis von Rührerdurchmesser D_R zu Reaktordurchmesser D , Rühr- und Polymerisationszeit t sowie Reaktionstemperatur T

In einer typischen Suspensionspolymerisation werden ein oder mehrere wasserunlösliche Monomere mit öllöslichen Initiatoren in Wasser dispergiert. Durch die Kombination von starkem Rühren und der Verwendung geringer Mengen eines Dispergators kommt es zur Bildung einer stabilen Suspension. Dabei verhindert der Dispergator zunächst die Koaleszenz der sich bildenden Monomertröpfchen und stabilisiert im Verlauf der Reaktion die entstehenden Polymerkugeln. Der gesamte Ablauf kann in drei Stadien eingeteilt werden:

- a) Bildung einer Flüssig-Flüssig-Dispersion, in der das flüssige Monomere in Form kleiner Tropfen in der wäßrigen Phase durch Kombination von Rühren und Zusatz eines Dispergators stabilisiert wird.
- b) Im Verlauf der Reaktion kommt es zu einem Zusammenlaufen der vorliegenden Tropfen durch Zusammenstöße untereinander. Durch den Rührer werden die zusammengelaufenen Tropfen immer wieder auseinander gerissen und bilden fortwährend neue Tropfen. Dieses klebrige Stadium hängt mit der steigenden Viskosität des Reaktionssystems und damit mit dem vorliegendem Umsatz zusammen. Der vorhandene Dispergator bewirkt die Ausbildung eines dünnen Films, der aus Dispergatormolekülen an der Grenzfläche Monomer/Wasser besteht. Durch die Ausbildung dieses Films sind die hochviskosen Kugeln nicht mehr in der Lage beim Zusammenprall zu koagulieren wodurch das Stadium c erreicht wird.
- c) In diesem letzten Stadium sind die Polymerkugeln fest und kleben nicht mehr aneinander. Der Punkt, der überschritten sein muß, damit das Reaktionssystem in einen stabilen Zustand übergehen kann, wird als Teilchenidentifikationspunkt bezeichnet [23, 20].

3.4 Schlagzähmodifiziertes Poly(styrol) (HIPS)

Das in dieser Arbeit betrachtete Polymerblend und dessen Herstellung läßt sich mit dem industriell hergestellten HIPS vergleichen. Bei der Herstellung des HIPS handelt es sich um die Bildung eines kautschukmodifizierten Thermoplasten. Als Polymere dienen PS und PB, wobei das PS aus Styrol in Gegenwart von PB während der Reaktion gebildet wird. Nach Beendigung der Reaktion liegt ein Zweiphasensystem vor, in dem PS die Matrix bildet, in der die Kautschukteilchen (PB) eingelagert sind. Die Herstellung erfolgt durch Polymerisation einer styrolischen Poly(butadien)lösung zunächst in einer Substanzpolymerisation, die nach Erreichen eines bestimmten Umsatzes in eine Suspensionspolymerisation überführt wird. Die vorliegende Morphologie der Kautschukteilchen in der PS-Matrix ist sehr komplex. Die Form und die Größe der Kautschukteilchen sind abhängig von den Herstellungsbedingungen. Die mechanischen Eigenschaften des resultierenden Polymerblends hängen vom verwendeten PB und dessen Größenverteilung in der PS-Matrix ab. In kommerziell erhältlichem HIPS liegt die Größe der Kautschukteilchen im Bereich von 1 bis 10 μm [24, 25].

Teilchenbildung:

Zu Beginn der Reaktion liegt eine styrolische Polybutadienlösung vor, die mit Start der Reaktion in eine öl-in-öl-Emulsion übergeht, die auch als POO-Emulsion (polymeric oil-in-oil-emulsion) bezeichnet wird. Ein kautschukmodifiziertes PS wird generell aus einer 4 bis 10 %igen styrolischen PB-Lösung hergestellt. Dabei liegt während der Reaktion sowohl PB in Styrol als auch PS in Styrol vor, wobei mit steigendem Umsatz der Anteil an PS zu und der von Styrol abnimmt. Dies bedeutet, dass die im Vergleich zum PS zu Beginn im Überschuß vorliegende Komponente PB mit steigendem Umsatz zur Unterschusskomponente wird. Erreichen beide Phasen, PS in Styrol und PB in Styrol, gleiche Volumenanteile tritt ein Phasenumschlag im Reaktionssystem ein [26]. An dieser Stelle wird bei weiterer Reaktion das PS zur Überschuskomponente und das PB zur Unterschuskomponente. Während dieses Wechselvorganges kommt es zur Bildung einer multiplen Emulsion. Ein weiterer Effekt, der während der Reaktion auftritt, ist das Einsetzen von Pfropfungsreaktionen zwischen dem PB und dem PS, durch die es zu einer Stabilisierung der entstehenden Morphologie und damit zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Produktes kommt.

Den Vorgang der Teilchenbildung kann man sich so vorstellen, dass mit steigendem Umsatz eine Bildung von Tropfen unterschiedlicher Größe aus einer Polystyrollösung in der homogenen PB-Lösung stattfindet. Dabei bleiben die kleineren Tropfen zunächst erhalten und die größeren laufen zusammen. Dieser Vorgang erfolgt solange, bis das ganze System aufreißt und die Kohärenz zur Polystyrolphase wechselt. Die kleineren Tröpfchen aus PS in Styrol, die zuvor auch in der kohärenten PB in Styrolphase waren,

verbleiben in dieser Phase. Der Wechsel der Phasenkohärenz spielt sich somit zwischen einer Emulsion aus PS in Styrol in PB und einer PS in Styrolphase ab. Das während der Reaktion gebildete Pfropfcopolymer, bestehend aus PS und PB, dient als Emulgator, der die entstandene öl-in-öl-Emulsion stabilisiert. Die sich bildenden Tropfen sind die Vorstufe für die charakteristische Zellenstruktur der Kautschukteilchen im Endprodukt. Die Bildung einer öl-in-öl-Emulsion erfolgt aufgrund der Inkompatibilität der Polymerkomponenten, weshalb es nach kurzer Zeit schon zu einer Phasenseparation kommt. Eine wichtige Voraussetzung zur Bildung der Kautschukteilchen ist das Rühren der Reaktionsmasse im Umsatzbereich des Styrols bis 40 %. Ohne eine derartige Rührung erfolgt kein Phasenumschlag und die sich bildende Morphologie unterscheidet sich von der mit Rühren. Die Viskosität der Kautschukphase, die wesentlich höher ist als die der Polystyrolphase, spielt hierbei ebenfalls eine Rolle. Unter der Voraussetzung, dass die Reaktionsmasse nicht gerührt wird, ist wegen dieser höheren Viskosität die Geschwindigkeit des Phasenumschlags sehr langsam. Dies wiederum läßt sich durch das Erstarren der Reaktionsmasse noch vor Erreichen des Phasenumschlags erklären. Dabei bildet der Kautschuk die kontinuierliche Phase in Form eines „schwammigen“ Netzwerkes.

Durch den Einsatz eines Rührers kommt es zum Zusammenlaufen und Zerteilen der Kautschukemulsion in der Reaktionsmasse. Ohne Rühren können diese Vorgänge nur durch eine thermische Bewegung erfolgen. Ein gerührtes System befindet sich näher am Gleichgewicht als ein nicht gerührtes [27]. Neben dem Vorgang der Kautschukteilchenbildung sind auch die entstehende Kautschukteilchengröße und deren Größenverteilung wichtig für die mechanischen Eigenschaften des späteren Endproduktes.

Die Teilchengröße nimmt mit steigender Rührgeschwindigkeit ab. Des weiteren hat das Verhältnis der Viskositäten der dispersen zur kohärenten Phase ebenfalls Einfluß auf die Teilchengröße, wobei mit steigender Viskosität eine Zerteilung der Tropfen nicht mehr möglich ist. Es kommt nur noch zu einer Deformation. Eine weitere Einflußgröße ist die Pfropfaktivität. Je stärker diese ist, um so kleiner sind die gebildeten Teilchen. Aber auch Faktoren, die sich auf die Kautschukkomponente beziehen wie die chemische Zusammensetzung, die chemische Struktur und die Molmasse, beeinflussen die Teilchengröße [28].

Neben diesen Betrachtungen ist die entstehende Struktur der Kautschukteilchen ebenfalls interessant, da diese weitestgehend von der Konzentration des eingesetzten Kautschuks abhängt. Die styrolische PB-Lösung wird nach dem Start der Reaktion relativ schnell trübe. Die Viskosität der Lösung steigt mit zunehmendem Umsatz an und endet in einem festen heterogenen opaken Polymer. Zu Beginn der Reaktion existiert nur eine Phase und ein Phasenvolumenverhältnis ist nicht definiert. Am kritischen Punkt, dem Beginn der Phasenseparation, wird eine sehr kleine PS-Phase gebildet, welche die disperse Phase bildet. Während der Reaktion nimmt das Volumen der PS-Phase zu und irgendwann wird ein Punkt erreicht, an dem die PS-Phase zu groß wird, um weiterhin die disperse Phase zu bilden. Dann wird die PB-Phase zu klein, um die Matrix zu bilden, so dass es zu einer Phaseninversion kommt.

3.5 Stand des Wissens bezüglich PMMA

Die ersten Forschungen bezüglich der Acrylsäureester erfolgten von Röhm und gehen auf das Jahr 1901 zurück. Im Laufe der Zeit verstärkte sich das Interesse an der Herstellung von Polymeren aus Methylestern der Methacrylsäure, die zu harten, glasartigen Blöcken polymerisiert wurden und seit 1933 unter dem Handelsnamen Plexiglas kommerziell erhältlich sind. Die Polymere der Methylester der Methacrylsäuren können nach unterschiedlichen Verfahren (Substanz-, Emulsions- und Suspensionspolymerisation) auf Basis einer radikalischen Polymerisation hergestellt werden, wobei hochmolekulare Produkte erhalten werden. Die Substanzpolymerisation (diskontinuierliches Kammerverfahren) sowie die Extrusion aus Formmassen führen zur Bildung von Halbwerkzeugen. In **Tab. 3-3** sind die Eigenschaften des PMMA sowie dessen Verwendung im täglichen Leben aufgeführt. Die zwar harten aber spröden PMMA-Homopolymere können durch Zusatz von Kautschuken mit tiefer T_G zu schlagzähmodifizierten Formmassen verarbeitet werden. Nicht mischbare Polymerblends des PMMA zeigen ein opakes Verhalten [29].

Tab. 3-3: Eigenschaften und Anwendungsgebiete von PMMA [29]

Eigenschaften	<ul style="list-style-type: none"> • hohe Härte, Steifigkeit und Festigkeit • große Formbeständigkeit in der Wärme • beständig gegen schwache Säuren und Laugen sowie gegen unpolare Lösungsmittel • kratzfest, glasklar, mit polierfähigen Oberflächen • spröde
Anwendungen	<ul style="list-style-type: none"> • als Beschläge und Rückstrahler • in Schildern und Modeschmuck • in CDs und Rohren

Mit Hilfe der Suspensionspolymerisation werden industriell Produkte aus Mischpolymerisaten der Poly(methacrylsäureester) untereinander oder mit anderen Polymeren wie PS oder Poly(vinylester) hergestellt. Diese finden Verwendung als Bindemittel in Acrylharzlacken, die in den Bereich der Spezialanwendung gehören, wie z.B. als benzinlösliche Fassaden- und Betonlacke. Kunststoffbeschichtungen für Lebensmittelverpackungen und Heißsiegelfolien (Mischpolymerisate mit PBMA und PEA) werden ebenfalls hergestellt. Die Perlmischpolymerisate des PMMA werden auch zum Verkitten von Glas und Metallen mit Glas eingesetzt. Ein weiteres großes Anwendungsgebiet ist die Dentaltechnik, in der Perlpolymerisate unterschiedlicher Teilchengröße für Kunststoffzähne, Prothesen, Brücken sowie als Reparaturmasse für kariöse Zähne verwendet werden [30]. Die Suspensionspolymerisation besitzt neben dem kontinuierlichen Verfahren zur Herstellung von Formmassen (Substanzpolymerisation) ihre Bedeutung in

der Herstellung von schlagzähmodifizierten Formmassen. Diese schlagzähmodifizierten Kunststoffe werden meistens mit einem 5 – 20%igen Kautschukanteil im Thermoplasten hergestellt. Dazu wird der Kautschuk im verwendeten Monomer gelöst und je nach verwendetem Herstellungsverfahren werden unterschiedliche Produktmorphologien und damit auch unterschiedliche mechanische Eigenschaften erzielt. Bei den kautschukmodifizierten Kunststoffen werden im wesentlichen zwei Herstellungsverfahren betrachtet. Zum einen die „in-situ“-Polymerisation und zum anderen das Schmelzmischen, wobei in der Regel durch die „in-situ“-Polymerisation Polymerblends mit höheren Kerbschlagzähigkeiten erhalten werden als beim Schmelzmischen [31].

Ein Vorteil der Suspensionspolymerisation ist, dass die erhaltenen Produkte nach dem Waschen und Trocknen direkt einer Weiterverarbeitung zugeführt werden können, oder direkt durch Extrusion und Granulierung in eine bestimmte anwendungsspezifische Form gebracht werden können, wie dies in **Abb. 3-3** gezeigt ist.

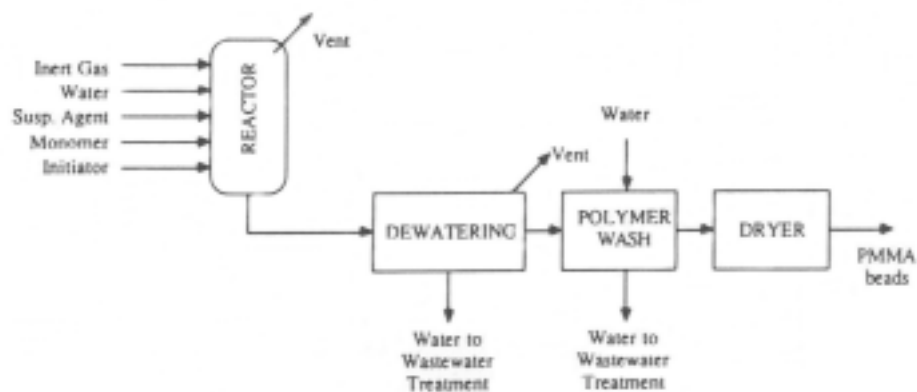


Abb. 3-3: Herstellung von PMMA mit Hilfe eines Suspensionspolymerisationsprozesses [20]

Neben der Herstellung reiner PMMA-Homopolymere oder deren Mischpolymerisaten werden auch Systeme mit einer Kern-Schale-Struktur hergestellt. Die Ausgangssituation ist dabei die Bildung einer Schale aus einem Thermoplasten oder einem Kautschuk, die sich um einen vorhandenen Kern des jeweils anderen Polymeren bildet. Meistens werden Kern-Schale-Systeme durch Emulsionspolymerisation hergestellt. Es gibt Systeme auf der Basis von PMMA und PnBA, die durch sequentielle Emulsionspolymerisation hergestellt werden [32]. Durch Saat-Emulsionspolymerisation lassen sich mehrlagige PMMA-Systeme herstellen, bei denen zuerst eine Saat-Emulsionspolymerisation von MMA unter Bildung eines PMMA-Kerns durchgeführt wird. Daran anschließend wird in einem zweiten Schritt eine PnBA-Schale um den Kern polymerisiert und um diese wiederum eine Schale aus PMMA [33]. Einige Kern-Schale-Systeme mit einem PnBA-

Kern und einer PMMA-Schale sind kommerziell erhältlich und werden unter dem Namen Paraloid EXL 3.300 mit einem Teilchendurchmesser von 330 nm und einer PMMA-Molmasse von $80.000 \text{ g mol}^{-1}$ von Röhm vertrieben [4].

Trotzdem läßt sich festhalten, dass die Suspensionspolymerisation zur „in-situ“-Herstellung von Polymerblends wenig untersucht wurde. Speziell die Wirkung zugesetzter Verträglichkeitsvermittler wurde bis jetzt in diesem Zusammenhang noch nicht untersucht. Erste Anhaltspunkte lassen sich aus der industriellen Herstellung des HIPS ableiten. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass beim HIPS eine Verfahrenskombination (Substanz-, gekoppelt mit einer Suspensionspolymerisation) angewendet wird, bei dem die Verträglichkeitsvermittler nicht zugesetzt sondern während der Reaktion „in-situ“ gebildet werden.

4. Experimenteller Teil

4.1 Herstellung der Verträglichkeitsvermittler

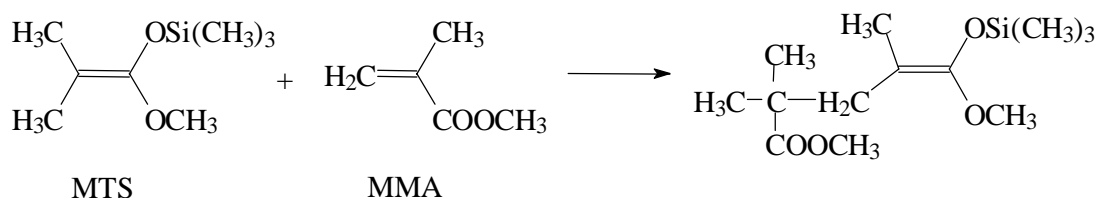
4.1.1 Gruppenübertragungspolymerisation (GTP)

Zu Beginn der Diblockcopolymerherstellung stellte sich die Frage nach einem bevorzugtem Herstellungsverfahren der benötigten Diblockcopolymere (P(MMA-b-nBA)), die als Verträglichkeitsvermittler in der Polymerblendherstellung verwendet werden sollten. Zur Wahl standen die anionische Polymerisation und die GTP. Bei der anionischen Polymerisation ist eine direkte Herstellung des P(MMA-b-nBA) nicht möglich, da zuerst die Herstellung des P(MMA-b-tBA) erfolgen muß, um dieses anschließend einer selektiven Umesterung der t-Butylgruppe zu unterziehen [34]. Diese Umesterung muß vollständig erfolgen, da sonst ein Gemisch zweier Diblockcopolymere entsteht, die mit erheblichen Aufwand getrennt werden müssen. Aufgrund dieser Tatsachen wurde auf die direkte Herstellung mit Hilfe der GTP zurückgegriffen, obwohl bei diesem Verfahren eine Beschränkung bezüglich der Molmasse vorliegt. Erste Untersuchungen zur Herstellung von P(MMA-b-nBA) wurden 1991 von Schmalbrock erfolgreich durchgeführt [35]. Schmalbrock beschäftigte sich sowohl mit der Homopolymerisation von MMA und nBA wie auch mit der Herstellung von P(MMA-b-nBA). Die erhaltenen Molmassen der Diblockcopolymere lagen je nach verwendeten Reaktionskomponenten (Initiator, Katalysator und Lösungsmittel) im Bereich von 15.000 bis 35.000 g mol⁻¹. In dieser Arbeit erfolgte die Herstellung von P(MMA-b-nBA) in Anlehnung der von Schmalbrock eingesetzten Komponenten.

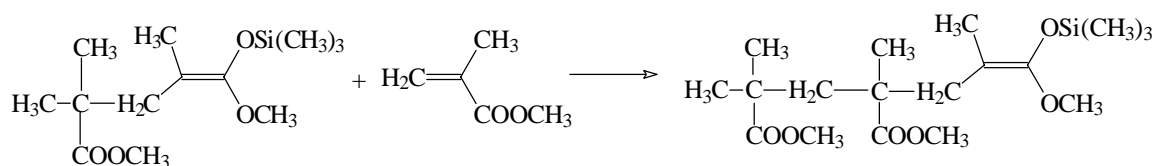
Bei der GTP, die als „lebende Polymerisation“ bezeichnet wird, handelt es sich um ein 1983 von Du Pont de Nemours & Co. veröffentlichtes Polymerisationsverfahren, das sich besonders zur Polymerisation der Acryl- und Methacrylsäurederivate eignet. Durch dieses Polymerisationsverfahren besteht die Möglichkeit, Polymere mit definierten Molmassen und infolge des lebenden Charakters auch Di- und Triblockcopolymere herzustellen. Vergleichbar der anionischen Polymerisation läßt sich bei der GTP der Polymerisationsgrad durch das Verhältnis Monomer- zu Initiatorkonzentration einstellen. Es werden Polymere mit Dispersionsindices von 1,1 bis 1,4 erhalten. Die GTP basiert auf einer Michaeladditionsreaktion von α,β -ungesättigten Estern, Ketonen, Nitrilen oder Amiden mit einem silizium- oder zinnhaltigem Initiator. Diese Reaktion wird durch Lewis-Säuren (z.B. Zinkhalogenide, Bortrifluorid, Aluminiumalkoxide etc.) oder durch die vorwiegend eingesetzten Lewis-Basen (z.B. Tetrabutylammoniumfluorid, Tetraethylammoniumcyanid etc.) katalysiert. Vorwiegend werden Lewis-Basen verwendet, da diese in geringen Konzentrationen eingesetzt werden können. In den letzten Jahren wurden Oxyanionen entwickelt, durch die eine weitere Substanzklasse von basischen Katalysatoren zur Verfügung steht. Diese bestehen meistens aus Salzen der Carbon-

Benzoate bzw. Bibenzoate an. Die Aktivierung der Reaktion richtet sich nach dem verwendeten Katalysator. Die Lewis-Säuren aktivieren das Monomer wohingegen die Lewis-Basen den Initiator aktivieren. Bei dem Initiator handelt es sich hauptsächlich um Silylketenacetale, wobei das am häufigsten eingesetzte das 1-Methoxy-1-(trimethylsiloxy)-2-methyl-1-propen (MTS) ist.

Um eine möglichst gute Kontrolle der exothermen Reaktion zu gewährleisten, findet die Reaktion in Lösung statt, wobei das Lösungsmittel entsprechend dem verwendeten Katalysator z.B. Toluol, Dichlormethan bei Lewis-Säuren oder THF und Acetonitril bei Lewis-Basen ausgewählt wird. Der Reaktionstemperaturbereich liegt üblicherweise zwischen 0 und 50 °C. Die Startreaktion ist nachfolgend am Beispiel MTS und MMA aufgezeigt.

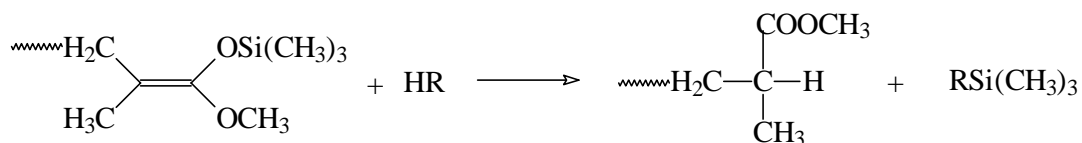


An diese Startreaktion erfolgt nun in der Wachstumsreaktion eine weitere Monomeraddition unter Aufrechterhaltung des lebenden Charakters. Alle wachsenden Polymerketten tragen dabei eine Silylketenacetalfunktion, die jeweils innerhalb der addierenden Monomereinheit neu ausgebildet wird. Das Wachstum ist nachfolgend am Beispiel einer weiteren MMA-Anlagerung aufgezeigt.



Aufgrund des lebenden Charakters liegt kein natürlicher Kettenabbruch vor, so dass nach Verbrauch des Monomeren aktive Ketten vorliegen, die durch erneute Monomerzugabe zu einer Weiterpolymerisation befähigt sind. Diese Tatsache ist ausschlaggebend für eine Herstellung von P(MMA-b-nBA).

Ein Kettenabbruch kann durch vorhandene Verunreinigungen oder dem absichtlichen Zusatz bestimmter Substanzen wie Alkohole oder Wasser, nachfolgend mit HR bezeichnet, erfolgen.



4.1.2 Reaktionskomponenten und Reaktionsbedingungen

Zur Herstellung der gewünschten P(MMA-*b*-nBA)-Diblockcopolymeren als Verträglichkeitsvermittler mußte zunächst überprüft werden, welche Komponenten bei der Herstellung der Polymerblends eingesetzt werden sollten. Eine entscheidende Bedeutung hatte dabei die PnBA-Molmasse, nach der sich in diesem Fall die gesamte P(MMA-*b*-nBA)-Herstellung ausrichtete. Zu Beginn der Arbeit lag nur ein PnBA mit einer Molmasse von 20.710 g mol⁻¹ (Acronal 4F der BASF AG) vor, da die Industrie an einer kommerziellen Herstellung von PnBA-Homopolymeren kein besonderes Interesse hat. Dagegen stehen Produkte in Form von PnBA-Dispersionen, die für die Experimente dieser Arbeit nicht von Interesse waren, ausreichend zur Verfügung. Auf eine eigene Herstellung des PnBA wurde aufgrund von Kapazitätslimits verzichtet. Somit wurde die Herstellung der P(MMA-*b*-nBA)-Diblockcopolymeren auf das vorhandene PnBA mit einer Molmasse von 20.710 g mol⁻¹ ausgerichtet.

Bei Berücksichtigung der Theorie, dass Verträglichkeitsvermittler die beste Wirkung zeigen, wenn ihre Molmassen gleich oder größer sind als die der beteiligten Homopolymere, sollten die P(MMA-*b*-nBA)-Blocklängen ca. 30.000 g mol⁻¹ betragen. Des Weiteren mußte berücksichtigt werden, dass symmetrische P(MMA-*b*-nBA)-Diblockcopolymeren effektiver sind als unsymmetrische, wodurch ein weiteres Ziel der Herstellung definiert war. Außerdem wird bei der Verwendung von Blocklängen oberhalb von 20.000 g mol⁻¹ die jeweilige Verschlaufungsmolmasse der Polymere überschritten und somit eine Verhakung der jeweiligen Blöcke in den entsprechenden Homopolymerphasen gewährleistet.

Bei der Herstellung der P(MMA-*b*-nBA)-Diblockcopolymeren ist die Reihenfolge der Polymerisation mit zuerst MMA und anschließend nBA festgelegt. Sie hängt mit der nicht ausreichenden Aktivität von Polybutylacrylatketten zusammen, wodurch eine Weiterpolymerisation nach Zusatz von MMA nicht einsetzt. Zur Ermittlung der Gesamtreaktionszeit wurden Umsatz-Zeit-Kurven für die Polymerisation des reinen PnBA- und PMMA-Blocks ermittelt (siehe Anhang). Daraus ergab sich eine Reaktionszeit von

60 Minuten für PMMA und 24 Stunden für PnBA, was gut mit den Ergebnissen von Schmalbrock übereinstimmt.

Zu Beginn der Reaktion wurden das Monomer MMA und der Initiator MTS im Lösungsmittel THF vorgelegt und die Reaktion durch Zugabe des Katalysators Tetrabutylammoniumbibenzoat (TBABB) unter Rühren bei 20°C gestartet. Nach Beendigung der Reaktion zum PMMA-Block erfolgte die komplette Zugabe des nBA. 20 Minuten nach dieser Zugabe wurde erneut Katalysator hinzugegeben, um die schwache Polymerisation des nBA aufrecht zu erhalten [36]. 24 Stunden nach Zugabe des nBA wurde die Reaktion durch langsames Fällen der Reaktionslösung unter Rühren in Methanol abgebrochen, wodurch ein feinpulvriges P(MMA-b-nBA)-Diblockcopolymer erhalten wurde, welches anschließend getrocknet wurde. Eine Auflistung aller Reaktionsansätze befindet sich im Anhang.

4.1.3 Auswertung der Diblockcopolymerherstellung

Zur Charakterisierung der vorliegenden P(MMA-b-nBA)-Diblockcopolymeren wurden mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) die Molmassen und mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie die Zusammensetzung ermittelt. Die Zusammensetzung konnte durch das Verhältnis der Signalintensitäten der $-\text{OCH}_3$ -Gruppe des PMMA (1') und der Signalintensität der $-\text{OCH}_2$ -Gruppe des PnBA (1) ermittelt werden (**Abb. 4-1**).

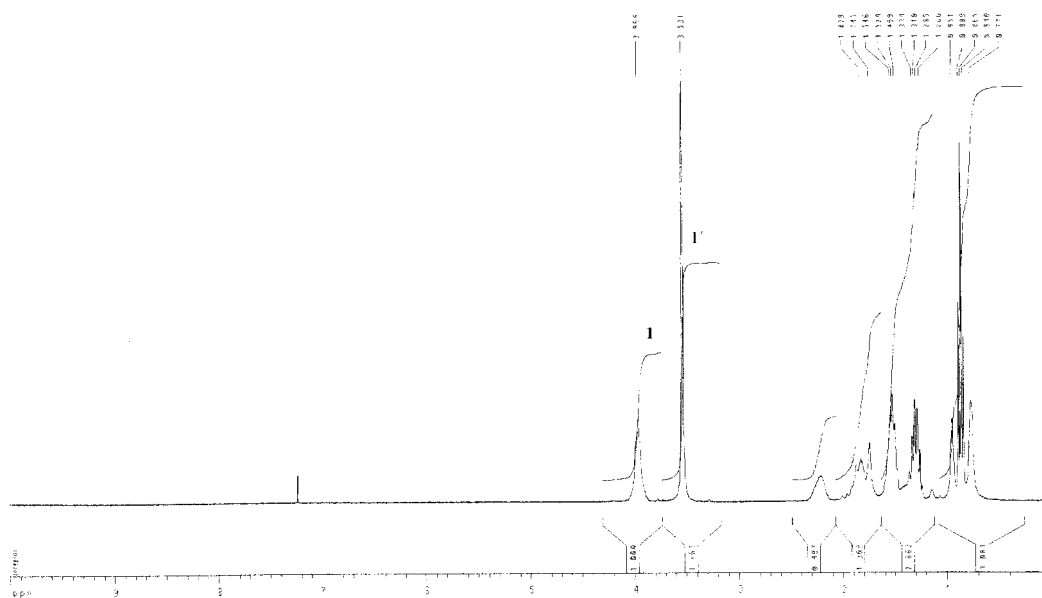


Abb. 4-1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Diblockcopolymeren DB1 gemessen mit einem 300 MHz Spektrometer der Firma Variant (Typ XL-200)

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des P(MMA-*b*-nBA) stimmen gut mit dem Literaturspektrum überein [37]. Der ermittelte Fehler bei der Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bezüglich der Integralintensitäten, die zur Bestimmung der Zusammensetzung benötigt wurden, betrug ca. 2 %. Die durch die GPC ermittelten Molmassen beruhen auf einer Auswertung mit Hilfe der „universellen Kalibrierung“. Bei dieser Ermittlung liegt ein Fehler von ca. 10 % vor. Die aus der GPC und der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erhaltenen Ergebnisse sind in **Tab. 4-1** zusammengefasst. Sowohl aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wie auch aus den GPC-Spektren ist zu entnehmen, dass eindeutig ein Diblockcopolymer entstanden ist. Ansonsten würden im GPC-Spektrum unterschiedliche Signale auftauchen, eins für die Verteilung der PMMA-Molmasse und ein weiteres für die Verteilung der PnBA-Molmasse.

Tab. 4-1: Molmassen und Zusammensetzungen der durch GTP hergestellten Diblockcopolymer

Diblockcopolymer P(MMA- <i>b</i> -nBA)	M_n g mol ⁻¹	M_w g mol ⁻¹	D	P(MMA- <i>b</i> -nBA)	
				Zusammensetzung (PMMA/PnBA) %	
DB1	53.571	64.233	1,20	53/47	
DB2	56.370	70.333	1,25	54/46	
DB3	26.260	30.680	1,19	51/49	
DB4	42.630	45.830	1,08	56/44	
DB5	19.680	23.340	1,19	51/49	
DB6	26.560	34.140	1,29	45/55	
DB7	26.940	41.200	1,53	65/35	

Unter Berücksichtigung der vorliegenden Zusammensetzungen und Molmassen der gesamten Diblockcopolymer können die Molmassen der einzelnen Blöcke berechnet werden (**Tab. 4-2**).

Tab. 4-2: Molmasse der einzelnen Blöcke der P(MMA-b-nBA)-Diblockcopolymeren

Diblockcopolymer P(MMA-b-nBA)	PMMA-Block		PnBA-Block	
	M_n^1 g mol ⁻¹	M_w^2 g mol ⁻¹	M_n^1 g mol ⁻¹	M_w^2 g mol ⁻¹
DB1	28.393	34.044	25.178	30.189
DB2	30.440	37.980	25.930	32.353
DB3	13.393	15.647	12.867	15.033
DB4	23.873	25.665	18.757	20.165
DB5	10.037	11.903	9.643	11.437
DB6	11.952	15.363	14.608	18.777
DB7	17.511	26.780	9.429	14.420

Ausgehend von **Tab. 4-2** lagen damit P(MMA-b-nBA)-Diblockcopolymeren vor, die für die Polymerblendherstellung verwendet werden konnten. Die zu Beginn der Herstellung gestellte Bedingung, dass die Blocklängen oberhalb von 20.000 g mol⁻¹ liegen sollten, ist für das DB1, 2 und 4 erfüllt. Alle anderen DB besitzen Blocklängen unterhalb der Verschlaufungsmolmasse.

Im Verlauf der Arbeit ergab sich die Möglichkeit, ein PnBA mit einer Molmasse von 45.600 g mol⁻¹ (Acronal 4Fvar der BASF AG) einzusetzen, wodurch längere Diblockcopolymeren notwendig wurden. Die Synthesversuche zur Herstellung von P(MMA-b-nBA) mit Blocklängen von ca. 50.000 g mol⁻¹ schlugen jedoch fehl. Aus diesem Grund wurden die zuvor hergestellten und ausgewählten Diblockcopolymeren zur Herstellung der Polymerblends mit beiden Ausgangsstoffen (Acronal 4F (20710 g mol⁻¹) und Acronal 4Fvar (45600 g mol⁻¹)) eingesetzt. Beim Einsatz des Acronal 4Fvar sind zwar die einzelnen Blocklängen des Verträglichkeitsvermittlers kürzer als die der eingesetzten Homopolymere und somit die Forderung nach gleichen Blocklängen nicht ganz erfüllt. Ob dies eine Wirkung zeigt bleibt zu überprüfen, da die Blocklängen immer noch oberhalb der Verschlaufungsmolmassen liegen.

¹: Berechnet über $M_n(\text{Block}) = M_n(\text{Copolymer}) / 100 \cdot x(\text{Block})$

²: Berechnet über $M_w(\text{Block}) = M_w(\text{Copolymer}) / 100 \cdot x(\text{Block})$

x: Prozentualer Anteil des jeweiligen Blocks aus dem ¹H-NMR-Spektrum.

4.2 „In-situ“-Herstellung der Polymerblends

4.2.1 Bedingungen der Herstellung

Bei der Herstellung der Polymerblends aus PMMA und PnBA mit Hilfe der Suspensionspolymerisation sollte der Einfluß verfahrenstechnischer Parameter weitestgehend ausgeschlossen werden. Zu diesem Zweck wurden Bedingungen ausgewählt, die bei allen Versuchen möglichst konstant gehalten wurden. Es sollte eine Einflußnahme auf die Produkteigenschaften wie Teilchengröße und -verteilung ebenso ausgeschlossen werden wie Einflüsse auf die sich bildende Morphologie des Polymerblends. Die entsprechend ausgewählten Parameter sind der **Tab. 4-3** zu entnehmen.

Tab. 4-3: Verfahrenstechnische Bedingungen zur Polymerblendherstellung

Parameter	Wert	Parameter	Wert
V_{wasser}	450 ml	D_R	50 mm
V_{MMA}	150 ml	H	110 mm
Φ	0,33	D	89,5 mm
Rührer	Blattrührer	H/D	1,23
N^*	260 U min^{-1}	D_R/D	0,56

Die Suspensionspolymerisationen wurden in einem 1 L Glasreaktor der Firma Büchi, **Abb. 4-2** mit den in **Tab. 4-3** aufgeführten Daten durchgeführt. Die Zugabe des Monomers erfolgte nicht bei laufendem Rührer sondern durch Überschichtung der wäßrigen Dispergatorphase und anschließendem Start des Rührers.

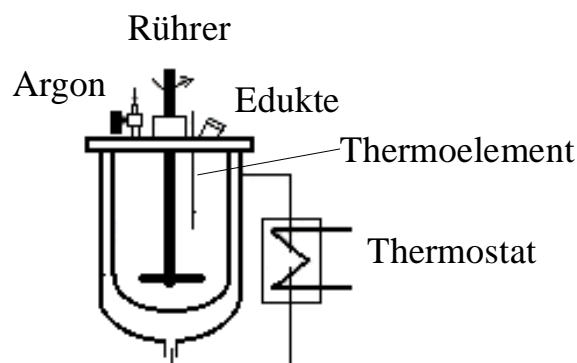


Abb. 4-2: Zur Suspensionspolymerisation verwendeter 1 L Glasreaktor der Firma Büchi

* Willkürlich ausgewählt

Bei der Suspensionspolymerisation werden monomerlösliche Initiatoren eingesetzt, von denen eine Vielzahl zur Verfügung stehen. Die Wahl fiel, in Anlehnung an Arbeiten von Hopf und Wunderlich, auf den Peroxidinitiator BPO. Es wurden Reaktionstemperaturen von 60 und 80°C ausgewählt [36, 38].

Nach Aussagen von Jung können bei Verwendung von Peroxidinitiatoren Sekundärreaktionen durch die als Zerfallsprodukte entstehenden Oxide auftreten, die ihrerseits zur Vernetzung des Produktes führen [39]. Aufgrund der Tatsache, dass keine Vernetzung der hergestellten PMMA-Homopolymere festzustellen war, stand einer Verwendung des BPO nichts im Wege. Die BPO-Konzentration wurde auf 0,5 Gew.% (bezogen auf das Monomere MMA) festgelegt und lag damit im üblicherweise verwendeten Bereich von 0,1 bis 1 Gew.% [21]. Zur Stabilisierung des Monomers in der wäßrigen Phase werden Dispergatoren eingesetzt, bei denen es sich um organische Tenside oder anorganische Feststoffe handelt. Als Auswahlkriterium wurde eine möglichst gute Entfernbarkeit sowie eine möglichst geringe Konzentration an Dispergator festgelegt. Diese Tatsachen begünstigen, dass das entstehende Polymerblend eine geringe Verunreinigung mit Tensid aufweist.

Erste Suspensionsversuche wurden mit dem Dispergatorsystem Hydroxylappatit (anorganischer Feststoff) und Polyvinylpyrrolidon (PVP, organisches Tensid) in Anlehnung an Versuche von Wolters durchgeführt [40]. Mit diesem Dispergatorsystem wurden bei einer minimalen Gesamtdispergatorkonzentration von 1 g L^{-1} (bezogen auf die wäßrige Phase) stabile Suspensionen erhalten. Eine weitere Optimierung wurde durch die Verwendung von reinem PVP erzielt, da sich so die Dispergatorkonzentration auf $0,3 \text{ g L}^{-1}$ (0,07 Gew.% bezogen auf die wäßrige Phase) verringern ließ. Außerdem wurde so eine weitere Komponente (Hydroxylappatit) aus dem Reaktionssystem entfernt. Alle späteren Polymerisationen wurden mit PVP als Dispergator durchgeführt. Ein Nachteil der organischen Tenside ist die zur Stabilisierung der Teilchen ausgebildete Aufpfropfung auf der Teilchenoberfläche, die sich bei der späteren Aufarbeitung nicht entfernen lassen. Auf der anderen Seite ist die Konzentration des Dispergators so gering (0,1 Gew.% bezogen auf das MMA), dass diese keine Rolle bei der Produktqualität spielt.

Die Dispergatorkonzentration hat einen Einfluß auf den mittleren Teilchendurchmesser der entstehenden Suspensionskugeln. Mit sinkender Dispergatorkonzentration stellt sich eine Zunahme des Teilchendurchmessers ein, was auch in Vorversuchen beobachtet wurde. Der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} nahm von $360 \mu\text{m}$ bei Verwendung von 1 g L^{-1} PVP auf $600 \mu\text{m}$ bei $0,3 \text{ g L}^{-1}$ PVP zu. Alle anderen Reaktionsbedingungen wurden konstant gehalten. Daraus folgt, dass bei Verwendung von $0,3 \text{ g L}^{-1}$ PVP bei den späteren Polymerblendprodukten mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von ca. $600 \mu\text{m}$ erwartet werden konnten. Diese Teilchendurchmesser sollten groß genug sein, um weitere Untersuchungen an den Kugeln durchführen zu können.

In diesem Zusammenhang stellte sich die Frage, ob das verwendete Tensid bei den späteren Versuchen die Rolle einer zusätzlichen Verträglichkeitsvermittlung übernehmen kann. Unter dem Aspekt, dass der Dispergator mit 0,1 Gew.% und der Verträglich

keitsvermittler im Bereich von 1 bis 5 Gew.% eingesetzt wurde, ergab sich ein 10 bis 50facher Überschuß an Verträglichkeitsvermittler. Aufgrund dieses Überschusses kann ein bei den erhaltenen Polymerblends beobachteter Effekt bezüglich der Morphologieänderung eindeutig auf den Verträglichkeitsvermittler und nicht auf den Dispergator zurückgeführt werden. Neben dem benötigten Dispergator wurde immer ein Regler zum Einstellen der Molmasse eingesetzt.

Der Regler wird benötigt, damit die Molmassen der Homopolymere des Polymerblends im gleichen Größenordnungsbereich liegen. Regler sind meistens Schwefelverbindungen wie die Mercaptane (Dodecyl- oder n-Butylmercaptan), die aufgrund ihrer hohen Übertragungskonstanten C_{ii} , die das Verhältnis der Übertragungsgeschwindigkeits- zur Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten charakterisiert, die Molmasse des entstehenden Produktes herabsetzen. Bei der Polymerblendherstellung mit Hilfe der Suspensionspolymerisation wird der Regler zum Einstellen der PMMA-Molmasse benötigt. Das PnBA wurde in MMA gelöst und anschließend nach Zusatz des Reglers, des Verträglichkeitsvermittlers und des Initiators die Polymerisation des MMA gestartet. Ziel war es, am Ende der Reaktion ein Polymerblend, bestehend aus PMMA und PnBA ungefähr gleicher Molmassen, zu erhalten. Als Regler wurde das n-Dodecylmercaptan eingesetzt, mit dem alle gewünschten Molmassen eingestellt werden konnten.

Um die benötigte Reglerkonzentration zu ermitteln, wurden Vorversuche zum Einstellen unterschiedlicher Molmassen durchgeführt. Diese Versuche (**Tab. 4-4**) wurden in dem 1 L Glasreaktor der Firma Büchi mit den nachfolgenden konstanten Parametern durchgeführt:

Reaktionstemperatur: 80°C; Reaktionszeit: 7 Stunden; Rührerdrehzahl: 260 U min⁻¹; Rührer: Blattrührer; V (H₂O): 450 ml; V (MMA): 150 ml; Dispergatorkonzentration: 2 g L⁻¹ bezogen auf die wäßrige Phase; Initiatorkonzentration: 0,019 mol L⁻¹ bezogen auf das Monomer

Tab. 4-4: Einfluß der Reglerkonzentration auf die PMMA-Molmasse

Versuch	M _n g mol ⁻¹	M _w g mol ⁻¹	D	Umsatz %	c (Regler) mol L ⁻¹
1	547.300	824.200	1,5	86	0
2	111.000	219.000	1,9	88	0,01
3	60.950	114.900	1,8	88	0,02
4*	24.770	46.970	1,9	85	0,03

* Hierbei wurde nur PVP als Dispergator eingesetzt

Die Abhängigkeit der Molmasse von der Reglerkonzentration hat sich erwartungsgemäß bestätigt. Um für das PnBA^N (Acronal 4F) ein entsprechendes PMMA zu erhalten, ist eine Reglerkonzentration von 0,03 mol L⁻¹ notwendig. Eine Molmasse von 50.000 g mol⁻¹ für das PnBA^H (Acronal 4Fvar) kann mit einer Konzentration von 0,02 mol L⁻¹ erhalten werden. **Tab. 4-5** zeigt die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Tab. 4-5: Schwankungen der PMMA-Molmasse bei konstanten Reaktionsbedingungen bei der Suspensionspolymerisation

Versuch	c (Regler) mol L ⁻¹	M _n g mol ⁻¹	M _w g mol ⁻¹	D
5	0,03	30.300	57.910	1,91
6	0,03	28.289	51.662	1,83
7	0,03	24.766	46.966	1,90

Tab. 4-5 ist zu entnehmen, dass bei konstanten Reaktionsbedingungen die PMMA-Molmasse im ungünstigsten Fall bis zu 18 % schwanken kann. Dabei darf diese Abweichung aber nicht nur auf den Versuch selber bezogen werden sondern es müssen Abweichungen und Schwankungen bei der Bestimmung der Molmasse mittels GPC, die bis zu 10 % betragen kann, berücksichtigt werden. Trotzdem kann von einer guten Reproduzierbarkeit der PMMA-Molmasseneinstellung ausgegangen werden.

4.2.2 Versuchsdurchführung und verwendete Substanzen

Aus den in Abschnitt 4.2.1 aufgeführten Gründen ergaben sich die in **Tab. 4-6** zusammengetragenen Bedingungen zur Herstellung der gewünschten Polymerblends.

Tab.4-6: Bedingungen zur Herstellung der Polymerblends

Reaktionstemperatur	60 und 80°C
Reaktionszeit	24 und 7 Stunden
Rührerdrehzahl	260 U min ⁻¹
Rührerart	Blattrührer
c (BPO)	0,019 mol L ⁻¹
c* (PVP)	0,3 g L ⁻¹
c (Regler)	0,02 – 0,03 mol L ⁻¹
V_{Wasser}	450 ml
V_{MMA}	150 ml

Zur Herstellung der Polymerblends wurden ein PnBA^N (Acronal 4F der BASF AG) sowie ein PnBA^H (Acronal 4Var der BASF AG) eingesetzt, um einen eventuellen Einfluß der Molmasse auf die entstehende Morphologie zu untersuchen. Von den zur Verfügung stehenden Verträglichkeitsvermittlern wurden DB1 bis DB4 eingesetzt. Der Anteil an Verträglichkeitsvermittlern betrug 5 Gew.%, bezogen auf das gesamte Polymer. Dies bedeutet, dass der PnBA- und PMMA-Anteil zusammen 100 % betragen und 5 % DB, bezogen auf diese 100 % Gesamtpolymer, hinzugegeben wurden. Dies wiederum bedeutet, dass z.B. die Angabe (85/10/5) für 85 % PMMA, 10 % PnBA und 5 % DB steht. Daraus ergibt sich ein Polymerverhältnis PMMA zu PnBA von 90 % PMMA und 10 % PnBA. Diese letztere Angabe ist auch in den **Tab. 4-7 bis 4-13** zu finden. Der Anteil an Verträglichkeitsvermittler orientiert sich an den üblicherweise in der Literatur verwendeten Werte. Die Verträglichkeitsvermittler DB1 bis DB4 wurden ausgewählt, da diese alle nahezu symmetrische Blocklängen besitzen und die Blocklängen sowohl oberhalb (DB1 und DB2) als auch unterhalb (DB3) oder nahe (DB4) der Verschlaufungsmolmasse von PMMA und PnBA lagen. Somit müßten sich, wenn der Einfluß der Verschlaufungsmolmasse bei dieser Herstellungsart (Suspensionspolymerisation) zum Tragen kommt, Unterschiede in der resultierenden Produktmorphologie und den mechanischen Eigenschaften der Produkte zeigen. Die Herstellung der Polymerblends beschränkte sich auf Polymerblends mit einem PnBA-Anteil von 5 und 10 Gew.%. Diese PnBA-Anteile wurden in Anlehnung an die Herstellung des HIPS ausgewählt, bei dem der PB-Anteil zwischen 4 und 10 Gew.% variiert [41, 42, 43].

* Bezogen auf die wäßrige Phase

Bei der Suspensionspolymerisation wurden 24 Stunden vor Reaktionsbeginn das PnBA und die entsprechend ausgewählte Menge an Verträglichkeitsvermittler unter Rühren in MMA gelöst. Diese Lösung wurde anschließend zu einer wäßrigen 60 bzw. 80 °C heißen PVP-Lösung gegeben, die sich im Reaktor befand. Die Zugabe erfolgte ohne Rühren durch Überschichtung beider Lösungen. Nachdem die gesamte Lösung im Reaktor eine Temperatur von 60 bzw. 80 °C erreicht hatte wurde der zuvor in wenigen Millilitern MMA gelöste Initiator (BPO) zugesetzt und der Rührer gestartet. Während des Rührens konnte die Ausbildung stabilisierter Tropfen beobachtet werden. Nach einer Reaktionszeit von 7 (80 °C) bzw. 24 (60 °C) Stunden wurde die Reaktionslösung unter Rühren auf 30 °C abgekühlt und anschließend das Produkt durch Abdekantieren des Wassers und mehrmaliges Nachwaschen mit Wasser und Methanol erhalten. Dieses Produkt war opak, was auf die Unverträglichkeit beider Polymere zurückzuführen ist. Die Trocknung erfolgte für 14 Tage bei 70 °C im Vakuumtrockenschrank, um restliches, nicht umgesetztes MMA aus den Kugeln zu entfernen. Zur Überprüfung möglicher Veränderungen während des Trocknungsvorganges wurde ein Teil der Probe zunächst bei 25 °C und der andere bei 70 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Von den jeweiligen Proben wurden die Molmassen mit Hilfe der GPC bestimmt, dabei ergab sich keinerlei Veränderung bezüglich des M_w -Wertes der Proben, so dass von keiner Veränderung während des Trocknungsprozesses ausgegangen werden konnte.

4.2.3 Auswertung der Polymerblendherstellung

Alle Versuche wurden nach dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen Verfahren durchgeführt. In **Tab. 4-7** sind die Ergebnisse der Polymerblendherstellung für einen PnBA-Anteil von 10 Gew.% bei Verwendung des DB4 als Verträglichkeitsvermittler bei 80°C aufgeführt wobei das PnBA^N eingesetzt wurde.

Tab. 4-7: Ergebnisse der Polymerblendherstellung mit einem PnBA^N-Anteil von 10 Gew.% bei 80°C ohne und mit Verträglichkeitsvermittler (DB4). Zur Einstellung der Molmassen wurde eine Reglerkonzentration von 0,048 mol L⁻¹ verwendet.

Versuch	Polymerblend			PMMA			
	PnBA Gew.%	DB Gew.%	Umsatz %	M _n g mol ⁻¹	M _w g mol ⁻¹	D	M _n [*] g mol ⁻¹
8	10	0	80	27.088	45.567	1,68	27.797
9	09	0	85	24.516	41.702	1,70	24.892
10	10	5	83	30.614	48.598	1,59	31.072

Aus **Tab.4-7** ist zu entnehmen, dass die Einstellung des Polymerverhältnisses erfolgreich war. Die erhaltenen Dispersionsindices lagen alle in dem für die radikalische Reaktion üblichen Bereich von 1,5 bis 2,0, und die erhaltenen PMMA-Molmassen lagen im Bereich der PnBA-Molmasse. Die vorliegenden Polymerblends sind nach einer Trocknungszeit von 14 Tagen bei 40°C im Vakuumtrockenschrank noch mit ca. 5 % MMA behaftet. Die Trocknungstemperatur konnte jedoch nicht höher gewählt werden, da es bei höheren Temperaturen zu einem Zusammenklumpen der Kugeln kam. Dadurch war es unmöglich, diese Produkte weiter zu untersuchen. Da diese Problematik jedesmal bei Verwendung des PnBA^N auftrat, wurde deshalb das PnBA^H verwendet. Aufgrund der höheren Molmasse und der damit verbundenen höheren Viskosität des PnBA^H sollten sich bei der späteren Produktaufarbeitung (Trocknung) weniger Probleme ergeben. Mit diesem PnBA^H wurden zunächst Versuche mit einem Anteil von 10 Gew.% durchgeführt, wobei in verschiedenen Versuchen sowohl die Reaktionstemperatur als auch der Verträglichkeitsvermittleranteil variiert wurden. Als Verträglichkeitsvermittler dienten DB1, DB2 und DB3.

In **Tab. 4-8** sind die Ergebnisse der Versuche mit dem Verträglichkeitsvermittler DB1 bei einer Reaktionstemperatur von 80°C aufgeführt und in **Tab. 4-9** die Versuche bei gleicher Temperatur und dem Verträglichkeitsvermittler DB3. In **Tab. 4-10** liegen die Ergebnisse mit dem Verträglichkeitsvermittler DB2 bei einer Reaktionstemperatur von 60°C vor.

Tab. 4-8: Ergebnisse der Polymerblendherstellung mit einem PnBA^H-Anteil von 10 Gew.% bei 80°C mit und ohne Verträglichkeitsvermittler (DB1). Zur Einstellung der Molmassen wurde eine Reglerkonzentration von 0,02 mol L⁻¹ verwendet.

* Die Molmasse des PMMA wurde über
 $M_n(\text{Blend}) = x * M_n(\text{PMMA}) + y * M_n(\text{PnBA}) + z * M_n(\text{DB})$ berechnet
 x, y und z sind die prozentualen Anteile

Versuch	Polymerblend			PMMA			
	PnBA Gew.%	DB Gew.%	Umsatz %	M_n g mol^{-1}	M_w g mol^{-1}	D	M_n^* g mol^{-1}
11	10	0	80	56.426	92.039	1,63	57.629
12	12	1	85	49.124	79.242	1,61	49.559
13	11	1	75	44.029	72.877	1,66	43.724
14	10	5	78	46.708	88.894	1,90	46.435

Tab. 4-9: Ergebnisse der Polymerblendherstellung mit einem PnBA^H-Anteil von 10 Gew.% bei 80°C mit und ohne Verträglichkeitsvermittler (DB3). Zur Einstellung der Molmassen wurde eine Reglerkonzentration von 0,02 mol L⁻¹ verwendet.

Versuch	Polymerblend			PMMA			
	PnBA Gew.%	DB Gew.%	Umsatz %	M_n g mol^{-1}	M_w g mol^{-1}	D	M_n^* g mol^{-1}
15	10	1	86	48.417	88.409	1,83	48.982
16	11	5	78	53.942	93.331	1,73	56.682

Tab. 4-10: Ergebnisse der Polymerblendherstellung mit einem PnBA^H-Anteil von ca. 10 Gew.% bei 60°C mit und ohne Verträglichkeitsvermittler (DB3). Zur Einstellung der Molmassen wurde eine Reglerkonzentration von 0,02 mol L⁻¹ verwendet.

Versuch	Polymerblend			PMMA			
	PnBA Gew.%	DB Gew.%	Umsatz %	M_n g mol^{-1}	M_w g mol^{-1}	D	M_n^* g mol^{-1}
17	10	0	75	65.358	111.180	1,70	67.553
18	9	5	77	51.468	81.874	1,59	53.548

Den **Tab. 4-8** und **4-9** ist zu entnehmen, dass die erhaltenen Polymerverhältnisse mit den theoretisch geforderten übereinstimmen und dies mit guter Reproduzierbarkeit. Die Dispersionsindizes liegen im Bereich der üblicherweise für eine radikalische Polymerisation erwartet wird, und des Weiteren liegen die PMMA-Molmassen alle im Bereich der PnBA-Molmassen.

* Die Molmasse des PMMA wurde über
 $M_n(\text{Blend}) = x * M_n(\text{PMMA}) + y * M_n(\text{PnBA}) + z * M_n(\text{DB})$ berechnet
 x, y und z sind die prozentualen Anteile

Alle Produkte wiesen noch Reste von MMA im Bereich von 2 bis 5 % auf, obwohl eine Trocknung über 14 Tage bei einer Temperatur von 70°C im Vakuumtrockenschrank erfolgte. Da sich die MMA-Reste in den kompakten Kugeln der Suspensionspolymerisation befinden, ist es nicht überraschend, dass das Heraustreiben des restlichen MMA aufgrund der erschwerten Diffusion sehr langsam verläuft.

Alle soeben gemachten Aussagen lassen sich auch auf die Versuchsergebnisse bei einer Reaktionstemperatur von 60°C übertragen (**Tab. 4-10**).

Für spätere Vergleiche mit dem HIPS-System schlossen sich an die Versuche mit einem PnBA-Anteil von 10 Gew.% die Versuche mit einem Anteil von 5 Gew.% (bei Verwendung eines PnBA^H und einer Reaktionstemperatur von 80 und 60°C) an. Als Verträglichkeitsvermittler dienten dabei DB1 und DB3. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den **Tab. 4-11** bis **4-13** dargestellt.

Tab. 4-11 zeigt die Ergebnisse für ein PnBA^H-Anteil von 5 bis 7 Gew.%, 80°C und DB3 als Verträglichkeitsvermittler, **Tab. 4-12** mit DB1 als Verträglichkeitsvermittler.

Tab. 4-11: Ergebnisse der Polymerblendherstellung mit einem PnBA^H-Anteil von 5 bis 7 Gew.% bei 80°C mit und ohne Verträglichkeitsvermittler (DB3). Zur Einstellung der Molmassen wurde eine Reglerkonzentration von 0,02 mol L⁻¹ verwendet.

Versuch	Polymerblend			PMMA			
	PnBA Gew.%	DB Gew.%	Umsatz %	M _n g mol ⁻¹	M _w g mol ⁻¹	D	M _n [*] g mol ⁻¹
19	7	0	80	50.684	83.907	1,66	51.067
20	6	0	85	53.363	94.173	1,76	53.859
21	6	1	81	56.167	91.239	1,62	57.170
22	5	5	75	53.797	90.825	1,69	55.782

Tab. 4-12: Ergebnis der Polymerblendherstellung mit einem PnBA^H-Anteil von 5 Gew.% bei 80°C ,mit und ohne Verträglichkeitsvermittler (DB1). Zur Einstellung der Molmassen wurde eine Reglerkonzentration von 0,02 mol L⁻¹ verwendet.

Versuch	Polymerblend			PMMA			
	PnBA Gew.%	DB Gew.%	Umsatz %	M _n g mol ⁻¹	M _w g mol ⁻¹	D	M _n [*] g mol ⁻¹
23	5	5	76	56.706	91.907	1,62	57.497

* Die Molmasse des PMMA wurde über $M_n(\text{Blend}) = x * M_n(\text{PMMA}) + y * M_n(\text{PnBA}) + z * M_n(\text{DB})$ berechnet. x, y und z sind die prozentualen Anteile

Auch hier liegt eine gute Übereinstimmung zwischen dem theoretischen Verhältnis von PnBA zu PMMA und dem praktisch erhaltenen vor. Die PMMA-Molmasse liegt im Bereich der eingesetzten PnBA-Molmasse. Die Produkte sind mit einem MMA-Rest von 2 bis 5 % behaftet. Die Aufbereitung der Produkte ließ sich im Vergleich zu den Produkten mit einem PnBA-Anteil von 10 Gew.% und der Verwendung des PnBA^N wesentlich einfacher durchführen. Es kam zu keinem Zusammenkleben der Kugeln während des Trocknungsvorgangs wodurch Kugeln erhalten wurden, die für weitere Untersuchungen verwendet werden konnten. Neben den Versuchen bei 80°C wurden auch Versuche bei einer Reaktionstemperatur von 60°C mit einem PnBA^H-Anteil von ca. 6 Gew.% und dem Verträglichkeitsvermittler DB1 durchgeführt (**Tab. 4-13**).

Tab. 4-13: Ergebnisse der Polymerblendherstellung mit einem PnBA^H-Anteil von ca. 6 Gew.% bei 60°C mit und ohne Verträglichkeitsvermittler (DB1). Zur Einstellung der Molmassen wurde eine Reglerkonzentration von 0,02 mol L⁻¹ verwendet.

Versuch	Polymerblend			PMMA			
	PnBA Gew.%	DB Gew.%	Umsatz %	M _n g mol ⁻¹	M _w g mol ⁻¹	D	M _n [*] g mol ⁻¹
24	7	0	80	67.503	112.990	1,67	69.152
25	6	5	83	59.753	108.860	1,82	61.054

Auch hier liegen die theoretischen und praktischen Polymerverhältnisse gut beieinander, wobei die PMMA-Molmasse etwas höher ist als die des verwendeten PnBA^H. Die Aufarbeitung und Trocknung der Produkte erfolgte wie bei allen anderen Produkten bei 70°C im Vakuumtrockenschrank.

Zusammenfassend läßt sich sagen, dass die Herstellung der Polymerblends, bestehend aus PMMA und PnBA unterschiedlicher Zusammensetzung, erfolgreich bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt werden konnte. Die erhaltenen PMMA-Molmassen lagen alle im Bereich der jeweils eingesetzten PnBA-Molmasse. Die Polymerblends mit der PnBA^N-Komponente waren schwerer aufzuarbeiten als die mit der PnBA^H-Komponente. Alle Produkte enthielten durchschnittlich einen MMA-Rest von 2 bis 5 %, der trotz einer Trocknungszeit von 14 Tagen im Vakuumtrockenschrank bei 70°C nicht weiter reduziert werden konnte. Eine Erhöhung der Trocknungstemperatur wurde nicht durchgeführt, um nicht zu nah an die Glasübergangstemperatur des PMMA (T_g = 105°C [44]) zu gelangen, wodurch eventuell eine Beeinflussung der Morphologie des Polymerblends eintreten könnte.

* Die Molmasse des PMMA wurde über
 $M_n(\text{Blend}) = x * M_n(\text{PMMA}) + y * M_n(\text{PnBA}) + z * M_n(\text{DB})$ berechnet
 x, y und z sind die prozentualen Anteile

4.3 Morphologische Charakterisierung der Polymerblends

4.3.1 Mikroskopie

Zur Betrachtung von Polymerblendmorphologien sowie der Bestimmung von Domänengrößen eingelagerter Weichkomponenten (Kautschuke) in der Matrix einer Hartkomponente (Thermoplaste) mit Hilfe der Mikroskopie benötigt man ein mikroskopisches Auflösungsvermögen im Bereich von 0,5 bis 10 μm . Dazu bieten sich die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, 0,1 bis 5 μm) und die Lichtmikroskopie (LM, 0,5 bis 10 μm) an. Bei der Lichtmikroskopie bietet sich speziell die Phasenkontrastmikroskopie an, wenn beide Polymeren unterschiedliche Brechungsindizes aufweisen. Dabei erscheint die Komponente mit dem höheren Brechungsindex (PMMA : $n_D^{25} = 1,488$ [45]) dunkel und die mit dem niedrigeren Brechungsindex (PnBA : $n_D^{25} = 1,474$ [45]) hell. Somit sollte sich die Morphologie eines Polymerblends aus PMMA und PnBA im Phasenkontrastmikroskop gut erkennen lassen.

Die Betrachtung der Morphologie der Polymerblends wurde mit dem Olympus System Mikroskop CX 40, ausgestattet zur Verwendung als Phasenkontrast-, Dunkelfeld- und Hellfeldmikroskop, durchgeführt. Es wurden Vergrößerungen von 40, 100, 200, 400 und 1.000fach erreicht. Die Bildaufnahmen wurden mit Hilfe des Olympus OM System Sc 35 bei automatischer Belichtung mit einem Pan F 36 exp Film durchgeführt.

Für die TEM-Aufnahmen wurden 50 nm dicke Schnitte angefertigt, die zuvor an der Schnittfläche durch Zusatz von RuO_4 behandelt worden waren, wodurch es beim PnBA zu einer Elektronendichteveränderung kam. Durch diese Behandlung ist eine Unterscheidbarkeit beider Komponenten am TEM möglich, wobei PnBA dunkel und PMMA hell erscheint. Die Auswahl von RuO_4 wurde durch die Tatsache begünstigt, dass RuO_4 nur das PnBA kontrastiert, nicht aber das PMMA.

4.3.2 Probenpräparation und Schnitthanfertigung

Zur Bestimmung von Morphologien der einzelnen „in-situ“-Produkte mußten von den Suspensionskugeln Schnitte angefertigt werden, damit die Morphologie im Inneren der Kugel sichtbar wird. Anhand dieser Schnitte konnte dann eine Beurteilung der Morphologie erfolgen. Bei den anzufertigenden Schnitten handelte es sich um Mikrotomschnitte mit einer Dicke von 100 bis 1.000 nm. Bevor jedoch diese Schnitte angefertigt werden konnten, mußte das Probenmaterial, welches 14 Tage bei 70 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet wurde, speziell eingebettet werden, um die Kugeln für das Schneiden zu fixieren. Die Einbettung erfolgte mit Araldite CY 212 der Firma Agar Scientific, bei dem es sich um ein gängiges Einbettungsmaterial für derartige Anwendungen handelt. Das Araldite CY 212 besteht aus einem Epoxidharz, das mit Dodecylbernsteinsäureanhydrid (DDSA) und N,N-Dimethylbenzyl-amin (BDMA) vermischt ist und anschließend zum einzubettenden Material gegeben wird. Zum Einbetten der Proben wurde der von der Firma Agar Scientific vorgeschlagene Ansatz

Araldite CY 212	: 23 g
DDSA	: 22 g
BDMA	: 1,2 g

verwendet. Folgend der Beschreibung der Firma Agar Scientific wurden die einzelnen Komponenten (Araldid CY 212, DDSA und BDMA) getrennt auf 60°C erwärmt und anschließend vermischt. Diese Mischung wurde mit dem Probenmaterial in spezielle Einbettungsgießformen der Firma Plano gegeben. Je nach Größe der Kugeln wurden ca. 10 – 15 Kugeln in die Einbettungsform gegeben, mit dem Einbettungsmaterial vermischt und anschließend über Nacht bei 60°C ausgehärtet. Die ausgehärteten Probekörper konnten ohne Probleme den Formen entnommen werden und mit Hilfe eines Ultramikrotom, dem Ultracut UCT der Firma Leica, geschnitten werden. Zum Schneiden der so eingebetteten Proben wurden jeweils frisch gebrochene Glasmesser verwendet, wobei Schnitte mit einer Dicke von 100 bis 1.000 nm erhalten wurden. Bei diesen Schnittdicken ist gewährleistet, dass eine Auflösung der Morphologie im Phasenkontrastmikroskop möglich ist. 10 bis 20 Schnitte wurden jeweils aus der Mitte der eingebetteten Kugeln angefertigt. Neben der Vielzahl an Schnitten aus einer Kugel wurden auch Schnitte verschiedener Kugeln eines jeden Versuches angefertigt, um eine Reproduzierbarkeit der vorliegenden Ergebnisse innerhalb eines Versuches zu untersuchen.

Bei der Anfertigung der Schnitte ergab sich die Problematik, dass durch das Schneiden am Ultramikrotom bei Zimmertemperatur teilweise ein Herauslösen der Weichkomponente (PnBA) aus dem harten Matrixmaterial (PMMA) beobachtet wurde. Dies zeigen **Abb. 4-3** und **4-4**, bei denen es sich um Aufnahmen der Morphologie der Probe des Versuchs 3 (90/5/5(DB1)) bei einem 50 und 1.000 nm dicken Schnitt handelt.

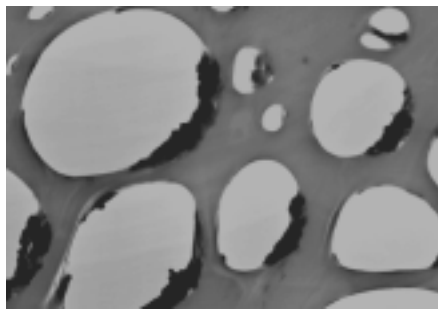


Abb. 4-3: TEM-Aufnahme der Morphologie des Versuchs 23 (90/5/5) (Schnittdicke: 50 nm, 5 Gew.% DB1, Vergrößerung: 3.000fach)

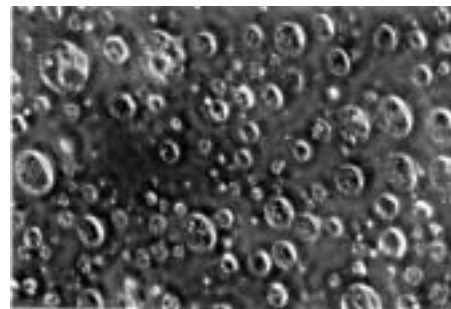


Abb. 4-4: Phasenkontrastaufnahme des Versuchs 23 (90/5/5) (Schnittdicke: 1.000 nm, 5 Gew.% DB1, Vergrößerung: 1.000fach)

In **Abb. 4-3** ist die TEM-Aufnahme eines 50 nm dicken Schnitts abgebildet. Dieser Schnitt wurde bei Zimmertemperatur angefertigt und zur Kontrastierung mit RuO_4 behandelt. Deutlich sind nur am Rand der PnBA^{H} -Domäne dunkle kontrastiertere Reste des PnBA^{H} zu erkennen. Der größte PnBA^{H} -Anteil ist durch das Schneiden herausgetrennt worden, wodurch "Löcher" entstanden. Wurden dickere Schnitte dieser Probe angefertigt (**Abb. 4-4**) war zu erkennen, dass der Schnitt keine "Löcher" aufwies. Das Herauslösen des PnBA^{H} beim Schneiden sollte sich durch die Anfertigung von Tieftemperaturschnitten bei Temperaturen unterhalb von -60°C an einem Kryoultramikrotom verhindern lassen. Die Anwendung der Tieftemperaturschneidetechnik hat den Vorteil, dass das PnBA^{H} , welches eine T_g von -55°C [44] besitzt, bei tieferen Temperaturen hart wird und damit besser zu bearbeiten ist. Bei Zimmertemperatur hingegen ist das PnBA^{H} weich und löst sich bei der Schnitthanfertigung aus der Probe. Das Matrixmaterial (PMMA) hat dagegen eine T_g von 105°C und ist bei Zimmertemperatur hart, wodurch es sich gut schneiden läßt. Da ein Kryoultramikrotom nicht zur Verfügung stand, wurde die Anfertigung von Tieftemperaturschnitten an einem Kyromikrotom versucht. An diesem Gerät der Firma Leica ist es unter optimalen Bedingungen möglich, 1.000 nm dicke Schnitte mit Hilfe eines Metallmessers anzufertigen. Die besten Schnitte, die erhalten wurden, besaßen jedoch eine Dicke von 5.000 nm und waren für weitere mikroskopische Untersuchungen unbrauchbar. Eine andere Möglichkeit, um defektfreie Schnitte anzufertigen, ist die Härtung der Probe, was an der Schnittfläche durch Zusatz von RuO_4 , welches auch zum Kontrastieren verwendet wird, erfolgen kann. Die Härtung eines eingebetteten Probenmaterials wurde an der Schnittfläche des Versuchs 11 ausprobiert. Dazu wurde die Schnittfläche in einem geschlossenen Gefäß mit wenig RuO_4 für 5 Tage bei $+4^\circ\text{C}$ im Kühlschrank aufbewahrt. Diese Durchführung erfolgte in Anlehnung an Untersuchungen bei Polymerblends aus PS, bei denen OsO_4 als Härtungsmittel eingesetzt wurde [46]. Die so bearbeitete Probe zeigte jedoch keinerlei Verbesserung bezüglich ihrer Schneidbarkeit, die Weichkomponente löste sich weiterhin beim

Schneiden heraus, so dass diese Methode nicht weiter angewendet wurde. Aus diesem Grund wurden nur noch Schnitte an einem Ultramikrotom bei Zimmertemperatur angefertigt und die löchrige Struktur in Kauf genommen.

4.3.3 Domänengrößenbestimmung

Die Ermittlung der Domänengrößenverteilung erfolgte durch Ausmessen der vorliegenden Domänen mit Hilfe eines Lineals. Dazu wurden jeweils Bilder von Morphologien einzelner Schnitte mit Schnittdicken von 500 nm bei 1.000facher Vergrößerung verwendet. Die Größenbestimmung erfolgte derart, dass 50 Domänen von allen auf einem Bild der Größe 9 x 13 cm vorhandenen Domänen ausgesucht und vermessen wurden. Da das Ausmessen mit einem Lineal keine fehlerfreie Methode darstellt, können die erhaltenen Daten nur zur Abschätzung einer Domänengrößenverteilung herangezogen werden.

4.4 Lösungsmischen

Neben der Herstellung von Polymerblends mit Hilfe des „in-situ“-Verfahrens (Suspensionspolymerisation) ist eine weitere Möglichkeit das Lösungsmischen. Bei diesem Verfahren werden die beteiligten Polymere in einem gemeinsamen Lösungsmittel gelöst und anschließend das Lösungsmittel verdampft oder die Polymeren aus einem gemeinsam Lösungsmittel ausfällt. Die Herstellung dünner Filme erfolgte mit einem im Eigenbau von M. Stenert entwickelten Spin-Coating-Verfahren. Bei diesem Verfahren wird ein Tropfen der Polymerlösung auf einen mit hoher Geschwindigkeit rotierenden Objektträger mittig plaziert. Durch die rotierende Bewegung kommt es zur Verteilung des

Flüssigkeitstropfens in Form eines dünnen Films auf dem Objektträger. Während dieser Verteilung verdampft das Lösungsmittel unter Bildung eines dünnen Polymerfilms. Als Drehgeschwindigkeit des Objektträgers wurden 1.700 U min^{-1} ausgewählt, da hierbei die besten Ergebnisse erzielt wurden. Bei der Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels standen THF, Toluol, Methylenchlorid und Xylol zur Verfügung. Alle Lösungsmittel wurden ausprobiert, wobei sich herausstellte, dass, obwohl die Polymere in allen Lösungsmitteln löslich waren, mit Xylol die besten filmbildenden Eigenschaften erhalten wurden. Als weiteres Problem stellte sich die geeignete Lösungskonzentration heraus, die ebenfalls maßgeblich an den filmbildenden Eigenschaften beteiligt ist. Es wurden verschieden konzentrierte Lösungen im Bereich von einer 2%igen bis hin zu einer 12%igen xylolischen Lösung hergestellt. Beste Ergebnisse erzielte eine 8%ige Polymerlösung* bei einem PnBA-Anteil von 10 Gew.% ohne und mit Zusatz von 5 Gew.% Verträglichkeitsvermittler (DB 1). Im Gegensatz dazu wurde bei einem PnBA-Anteil von 5 Gew.% mit und ohne Zusatz von Verträglichkeitsvermittler (DB1) eine 10%ige xylolische Lösung benötigt, um Filme zu erhalten.

Bei diesen Lösungsverfahren wurde das PnBA^H (Acronal 4Fvar der BASF AG) und ein PMMA mit einer Molmasse von $52.270 \text{ g mol}^{-1}$ (Lucryl der BASF AG) eingesetzt.

Diese Versuche wurden zum einen durchgeführt, um die Wirkung der vorliegenden Verträglichkeitsvermittler in Lösung zu testen und zum anderen, um einen Vergleich der bei dem „in-situ“-Verfahren erhaltenen Morphologien mit den durch das Lösungsmischen erhaltenen durchführen zu können.

5.4 Bestimmung der Charpy-Schlagzähigkeit

Aus der Vielzahl von möglichen mechanischen Eigenschaftsbestimmungen wurde die Schlagzähigkeitsbestimmung ausgewählt. Unter der Schlagzähigkeit wird die Arbeit verstanden, die benötigt wird, um bei einem Probekörper einen Bruch hervorzurufen. Bei allen Untersuchungen zur Schlagzähigkeit handelt es sich um Hochgeschwindigkeitsversuche, die dazu dienen, das Zähigkeitsverhalten von Werkstoffen bei schnellen Deformationsvorgängen zu beschreiben. Die gängigsten Normprüfverfahren können dabei in zwei Gruppen eingeteilt werden: die Pendelschlag- und die Fallbolzenversuche. Die an den hergestellten Proben durchgeführten Schlagzähigkeitsversuche beziehen sich

* Die Berechnung erfolgte über (w/V) , wobei w die Masse an Polymer und V das Lösungsmittelvolumen ist

auf die Pendelschlagversuche, bei denen ein Pendel mit bekanntem Energiegehalt auf einen definierten Probekörper trifft. Bei dieser Art von Versuchen wird zwischen dem Izod-Pendelversuch, der Dynstat-Schlagzähigkeit und der Charpy-Schlagzähigkeit unterschieden. Beim Izod-Pendelversuch trifft das Pendel im tiefsten Punkt seiner Schwingung auf einen einseitig eingespannten Probekörper, wobei sich die Schlagzähigkeit aus der Differenz der Pendelhöhe zu Beginn und nach dem Schlag unter Berücksichtigung der Pendelmasse ergibt. Im Gegensatz dazu wird das Verfahren der Dynstat-Schlagzähigkeit bevorzugt bei kleinen Probekörper angewendet, die ebenfalls einseitig eingespannt werden. Bei der Charpy-Schlagzähigkeit, die auch an den untersuchten Proben gemessen wurde, wird ein entsprechender Probekörper aus den Proben angefertigt, der zwischen zwei Aufleger gelegt und vom Pendel genau in der Mitte getroffen wird (DIN 53453) [47].

Durch den Vergleich der erhaltenen Charpy-Schlagzähigkeiten sollte überprüft werden, inwieweit der Zusatz von Verträglichkeitsvermittlern eine Änderung der Schlagzähigkeit bewirkt. Des weiteren sollte ein Vergleich der Charpy-Schlagzähigkeit des reinen PMMA mit denen der Polymerblends zeigen, ob eine Weichmachung des PMMA durch PnBA zu besseren Ergebnissen führt.

Die Herstellung der entsprechenden Probekörper erfolgte durch Aufschmelzen von Polymerpulver in vorgefertigten Aluminiumformen. Um das Pulver zu erhalten, wurden die Suspensionskugeln gemahlen. Die Menge an Polymerblend betrug bei allen Probekörpern 4 g. Die definierte Probenmenge wurde in die Aluminiumformen gepreßt und die Aluminiumformen locker verschlossen, um ein Zusammensacken und gutes Verteilen des Materials während des Aufschmelzvorgangs bei 220°C im Vakuumtrockenschrank zu ermöglichen. Die locker verschlossenen Probenbehälter wurden für 60 Minuten im Vakuumtrockenschrank bei 220°C erwärmt, anschließend fest verschlossen und erneut für 30 Minuten in den Vakuumtrockenschrank bei 220°C gelagert. Nach diesen 30 Minuten wurde die Probe dem Vakuumtrockenschrank entnommen und 45 Minuten bei Zimmertemperatur zum Abkühlen gelagert. Anschließend wurde an diesem Probekörpern die Charpy-Schlagzähigkeit bestimmt.

5. Ergebnisse

5.1 „In-situ“-Polymerisationen ohne Verträglichkeitsvermittler

5.1.1 Morphologien von Polymerblends mit unterschiedlichen PnBA-Konzentrationen

Alle Polymerisationsversuche sind zur Sicherstellung der Reproduzierbarkeit in mindestens zweifacher Ausführung durchgeführt worden. Zur Beurteilung der entstandenen Polymerblendmorphologien wurden Mikrotomschnitte von willkürlich ausgewählten Kugeln angefertigt, deren aussagekräftigste Aufnahmen ausgewählt und abgebildet wurden. Die Anteile der Polymere PMMA, PnBA und der Diblockcopolymeren am Gesamtpolymer werden im folgendem mit z.B. 90/10/0 angegeben. Zur Unterscheidung der nieder- oder hochmolekularen PnBA-Komponente wird die Bezeichnung PnBA^N für das PnBA mit einer Molmasse von 20.710 g mol⁻¹ und PnBA^H für das PnBA mit einer Molmasse von 45.600 g mol⁻¹ verwendet.

In den **Abb. 5-1** und **Abb. 5-2** sind die Morphologien der Polymerblends, hergestellt aus Suspensionspolymerisationen mit einem PnBA^N-Anteil von 10 Gew.% bei 80°C, zu erkennen. Es handelt sich um Phasenkontrastaufnahmen von 500 nm dicken Mikrotomschnitten bei einer 400fachen Vergrößerung.

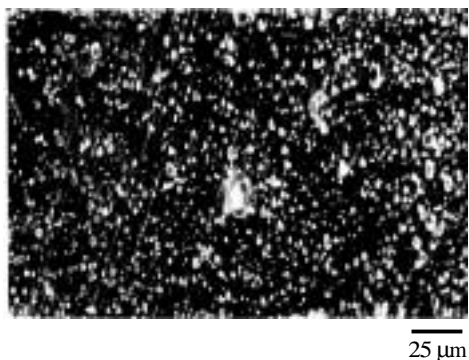


Abb. 5-1: Phasenkontrastaufnahme der Morphologie des Versuches 8 (90/10/0) mit PnBA^N, Schnittdicke: 500 nm, Vergrößerung: 400fach

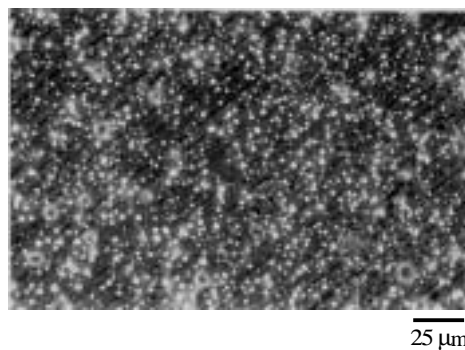


Abb. 5-2: Phasenkontrastaufnahme der Morphologie des Versuches 9 (91/9/0) mit PnBA^N, Schnittdicke: 500 nm, Vergrößerung: 400fach

Die erhaltenen Morphologien resultieren aus den Produkten separat durchgeführter Suspensionspolymerisationen, verbunden mit allen möglichen Einflüssen, die während der Herstellung auftreten können. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache liegt eine gute Reproduzierbarkeit der Versuche vor. Aus beiden Abbildungen ist zu entnehmen, dass eine homogene Verteilung des PnBA^N in der PMMA-Matrix erfolgt ist.

Im Phasenkontrastmikroskop erscheint das PMMA dunkel und das PnBA^N hell. Diese Tatsache begründet sich auf den unterschiedlichen Brechungsindices der beiden Polymeren.

Neben kleinen durchgehend weißen PnBA^N-Domänen sieht man auch dunkle Bereiche, die nur von einem hellen Kranz PnBA^N umgeben sind. Diese dunklen Bereiche sind Löcher im Polymerblendschnitt, aus denen bei der Schnittpäparation die Weichkomponente PnBA^N herausgelöst wurde. Dies trat vornehmlich bei größeren PnBA^N-Domänen auf. Besonders gut sichtbar ist dieses in den TEM-Aufnahmen (siehe **Abb. 4.3**).

Neben der Reproduzierbarkeit sollte auch überprüft werden, wie sich die Morphologien von Kugel zu Kugel innerhalb eines Versuches unterscheiden. Dazu wurden willkürlich Suspensionskugeln aus einem Versuch ausgewählt und aufgearbeitet. Bei den Aufnahmen in **Abb. 5-3** und **5-4** handelt es sich um 500 nm dicke Mikrotomschnitte bei einer 1.000fachen Vergrößerung im Phasenkontrastmikroskop.

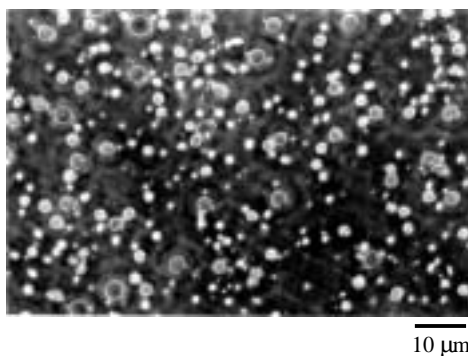


Abb. 5-3: Phasenkontrastaufnahme der Morphologie des Versuches 9 (91/9/0) mit PnBA^N, Kugel 1, Schnittdicke: 500 nm, Vergrößerung: 1.000fach

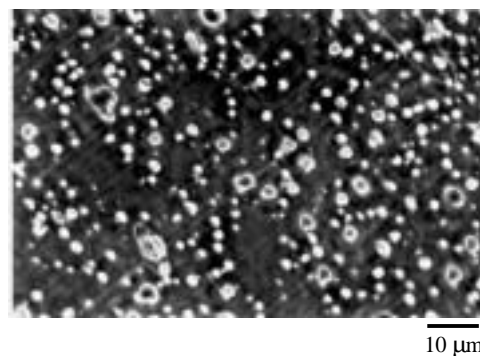


Abb. 5-4: Phasenkontrastaufnahme der Morphologie des Versuches 9 (91/9/0) mit PnBA^N, Kugel 2, Schnittdicke: 500 nm, Vergrößerung: 1.000fach

Beide Aufnahmen zeigen gleiche Morphologien, so dass von einer homogenen Reaktionsmasse innerhalb eines Versuches und damit innerhalb der vorliegenden Kugeln ausgegangen werden kann.

Eine andere Morphologie (**Abb. 5-5**) zeigt sich dagegen bei den Polymerblends, die unter gleichen Bedingungen mit 10 Gew.% PnBA^H hergestellt wurden.

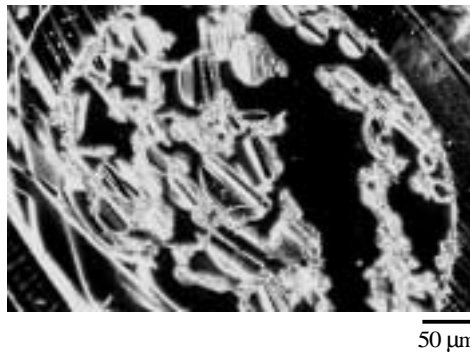


Abb. 5-5: Phasenkontrastaufnahme der Morphologie des Versuches 11 (90/10/0) mit PnBA^H, Schnittdicke: 500 nm, Vergrößerung: 200fach

Bei diesen Polymerblends ist keine dunkle PMMA-Matrix mit eingelagerten hellen PnBA^H-Domänen entstanden, vielmehr zeigt der Schnitt große helle PnBA-Bereiche, die mit großen schwarzen Löchern durchsetzt sind.

Die Matrix wies eine so geringe Festigkeit auf, dass bei der Schnitthanfertigung ein „zerbröseln“ des Materials auftrat, wodurch generell (bis auf diesen einzigen abgebildeten Schnitt) keine Schnitthanfertigung möglich war. Dadurch sind genauere Aussagen über mögliche Polymerverteilungen bei diesen Versuchsbedingungen nicht möglich.

Beide gezeigten Versuche unterscheiden sich allein in der Molmasse des verwendeten PnBA. In beiden Polymerblends ist der Anteil des PnBA mit 10 Gew.% gleich. Anscheinend verhindert die höhere Viskosität des PnBA^H eine gleichmäßige Verteilung innerhalb der PMMA-Matrix bei 10 Gew.% PnBA^H, woraus auch die geringe Stabilität resultiert. Wenn der Anteil der PnBA^H-Komponente im Polymerblend auf 5 % reduziert wird ergeben sich die bekannten und in **Abb. 5-6** und **5-7** gezeigten Morphologien

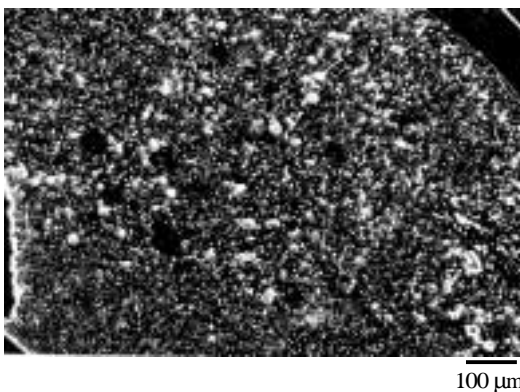


Abb. 5-6: Phasenkontrastaufnahme der Morphologie des Versuches 19 (93/7/0) mit PnBA^H, Schnittdicke: 500 nm, Vergrößerung: 100fach

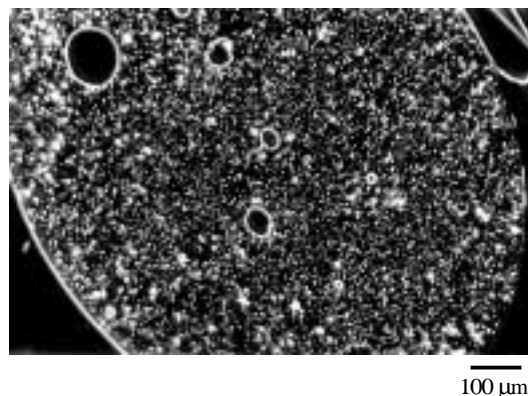


Abb.5-7: Phasenkontrastaufnahme der Morphologie des Versuches 20 (94/6/0) mit PnBA^H, Schnittdicke: 500 nm, Vergrößerung: 100fach

Hier ist wieder deutlich die dunkle PMMA-Matrix mit hell eingelagertem PnBA^H zu erkennen. Unter Berücksichtigung möglicher Einflüsse während der Versuche wie Schwankungen der Rührerdrehzahl, Temperaturschwankungen usw. läßt sich anhand der vorliegenden Ergebnisse festhalten, dass der Versuchsaufbau und –ablauf geeignet erscheint, reproduzierbare Ergebnisse bei der Herstellung von Polymerblends mit Hilfe der Suspensionspolymerisation zu erhalten. Bei 5 Gew.% PnBA^H ergeben sich Polymerblends mit einer dunklen PMMA-Matrix, in die fein verteilt PnBA eingelagert ist, welches hell erscheint. Die Verwendung des höhermolekularen PnBA^H mit 10 Gew.% führt zu Polymerblendmorphologien, die nicht mit den üblichen Verteilungen (PnBA-Domänen in einer PMMA-Matrix) verglichen werden können.

5.1.2 Einfluß der Reaktionstemperatur

Eine Annahme bei den Polymerisationsversuchen war, dass sich die Polymerblend-Morphologie aufgrund von Diffusionsvorgängen durch die Temperatur beeinflussen läßt. Daher wurden Polymerisationsversuche bei 80°C als Standardtemperatur und 60°C als Vergleichstemperatur durchgeführt. In **Abb. 5-8** und **5-9** sind die Aufnahmen der Polymerblendmorphologien aus Polymerisationen mit beiden Reaktionstemperaturen abgebildet.

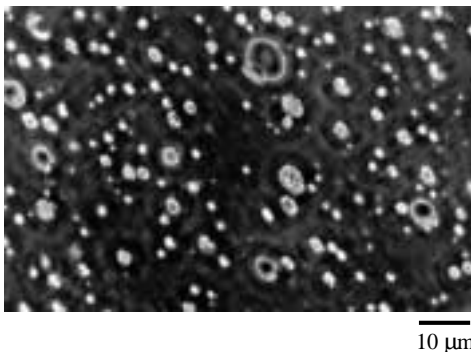


Abb. 5-8: Phasenkontrastaufnahme der Morphologie des Versuches 20 (94/6/0) mit PnBA^H, Schnittdicke: 500 nm, Vergrößerung 1.000fach, $T = 80^{\circ}\text{C}$

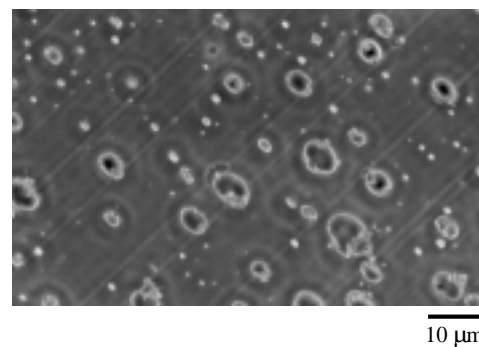


Abb. 5-9: Phasenkontrastaufnahme der Morphologie des Versuches 24 (93/7/0) mit PnBA^H, Schnittdicke: 500 nm, Vergrößerung 1.000fach, $T = 60^{\circ}\text{C}$

Der Vergleich beider Aufnahmen zeigt, dass mit Verringerung der Reaktionstemperatur größere PnBA^H-Domänen gebildet werden. Dies bestätigt die Annahme, dass die Polymerblendmorphologie durch Diffusion der Polymeranteile bestimmt und damit über die Temperatur beeinflusst werden kann. Der Vergleich der Domänengrößenverteilung (**siehe Kap. 5.4**) bestätigt den visuellen Eindruck. Im Vergleich zu den Produkten aus Versuchen bei 60°C enthalten die Produkte aus Versuchen bei 80°C mehr kleinere Domänen. Hierbei muß ebenfalls berücksichtigt werden, dass durch die Verringerung der Reaktionstemperatur eine Verlängerung der Reaktionszeit einhergeht, so dass die Reaktionskomponenten wesentlich mehr Zeit zur Bildung der Morphologie haben.

5.2 „In-situ“-Polymerisationen mit Verträglichkeitsvermittler

5.2.1 Morphologien von Polymerblends mit unterschiedlichen PnBA-Konzentrationen

Um dem Einfluß von Verträglichkeitsvermittlern auf die Polymerblendstruktur zu untersuchen wurden Versuche, wie in **Kap. 5.1** beschrieben, mit Zusatz von Verträglichkeitsvermittlern durchgeführt. Die Standardreaktionstemperatur betrug 80°C. Die Anteile der einzelnen Polymere PMMA, PnBA und Verträglichkeitsvermittler im Polymerblend werden mit z.B. 85/10/5 angegeben. Für dieses Beispiel ergibt sich ein Verhältnis der Komponenten PMMA und PnBA von 90/10, bezogen auf die Summe beider Anteile ohne Berücksichtigung des Verträglichkeitsvermittler.

In **Abb. 5-10** ist ein Polymerblend mit PnBA^N ohne Verträglichkeitsvermittler, in **Abb. 5-11** mit Verträglichkeitsvermittler dargestellt.

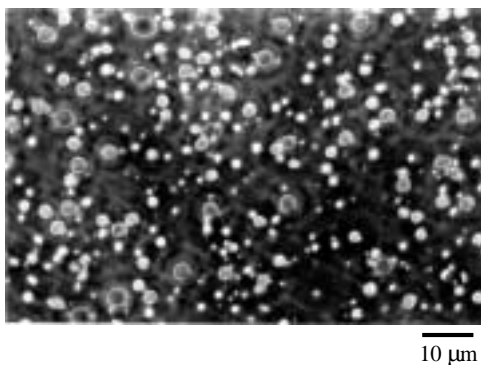


Abb. 5-10: Phasenkontrastaufnahme der Morphologie des Versuches 9 (91/9/0) mit PnBA^N, Schnittdicke: 500 nm, Vergrößerung: 1.000fach

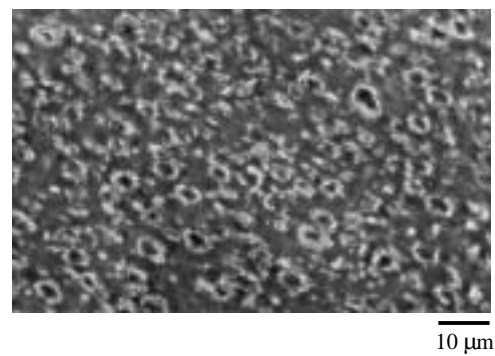
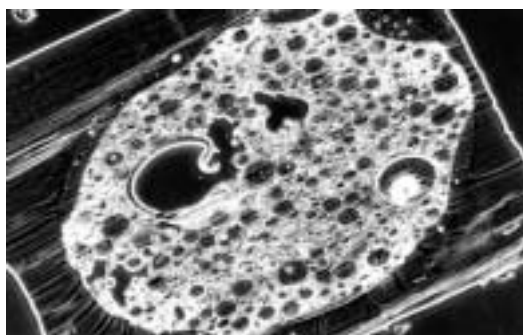


Abb. 5-11: Phasenkontrastaufnahme der Morphologie des Versuches 10 (85/10/5) mit PnBA^N, Schnittdicke: 500 nm, Vergrößerung: 1000fach; DB 4

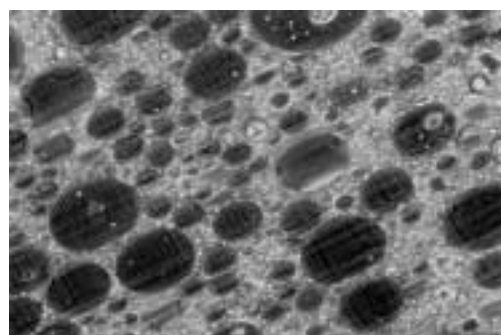
Zwischen den beiden erhaltenen Morphologien ohne und mit Verträglichkeitsvermittler liegt ein Unterschied vor. Das anders aussehende, eher deformierte Erscheinungsbild der PnBA^N-Domänen in **Abb. 5-11** ist jedoch eher auf Schwierigkeiten bei der Produktaufarbeitung sowie der Schnittpäparation zurückzuführen als das eine Aussage über die Wirkung des Verträglichkeitsvermittlers möglich wäre. Aufgrund dieser Problematik ist eine Aussage bezüglich der erhaltenen Morphologie reine Spekulation. Inwieweit eventuell ein Unterschied im mechanischen Verhalten vorliegt wird im **Kap. 5.5** untersucht.

Ganz andere Strukturen zeigen Aufnahmen von Polymerblends mit 10 Gew.% der höhermolekularen PnBA^H-Komponente (**Abb 5-12**). In **Abb. 5-13** ist ein vergrößerter Ausschnitt des gleichen Schnittes abgebildet.



100 μm

Abb. 5-12: Phasenkontrastaufnahme der Morphologie des Versuches 16 (84/11/5) mit PnBA^H, Schnittdicke: 200 nm, Vergrößerung: 100fach, DB 3

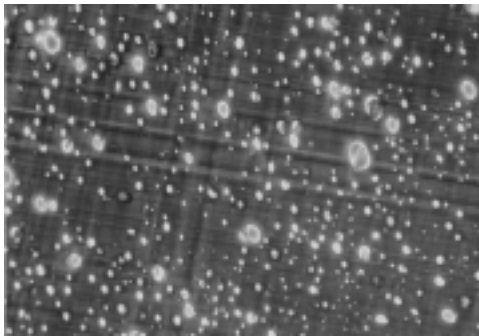


25 μm

Abb. 5-13: Phasenkontrastaufnahme der Morphologie des Versuches 16 (84/11/5) mit PnBA^H, Schnittdicke: 200 nm, Vergrößerung: 400fach, DB3

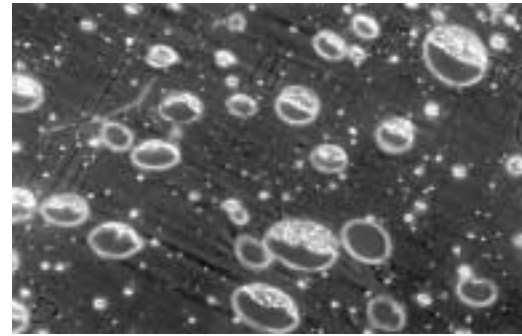
Im Vergleich zum Polymerblend ohne Verträglichkeitsvermittler (Versuch 11 (**Abb. 5-5**)) konnte bei Versuch 16 mit Verträglichkeitsvermittler eine guter Schnitt angefertigt werden. Dies spricht für eine verbesserte Stabilität des Polymerblends durch den Zusatz des Verträglichkeitsvermittlers. Die Ausschnittvergrößerung (**Abb. 5-13**) zeigt, dass im Polymerblend nicht die übliche PMMA-Matrix mit eingelagerten PnBA-Domänen vorliegt. Vielmehr hat sich eine nicht näher beschreibbare, „schwammartige“ Matrix mit eingelagerten PMMA-Domänen gebildet. Ähnliche Strukturen sind vom HIPS-System bekannt, wenn die Reaktionsmasse nicht gerührt wird.

Wird die gleiche PnBA^H-Komponente mit nur 5 Gew.% und Verträglichkeitsvermittler versetzt, zeigen sich wieder die bekannten und erwarteten, in **Abb. 5-15** wiedergegebenen, Strukturen. Das Polymerblend zeigt eine dunkle PMMA-Matrix mit eingelagerten PnBA^H-Domänen, was der Polymerblendmorphologie gleicht, die ohne Verträglichkeitsvermittler erzielt wird (**Abb. 5-14**). Die PnBA^H-Domänen im Polymerblend mit Verträglichkeitsvermittler sind aber wesentlich größer als ohne Verträglichkeitsvermittler, was bei der Schnittpräparation dazu führte, dass das weiche PnBA^H durch den Schneidprozeß herausgelöst wurde. Deutlich sind die verbliebenen Reste des PnBA^H an den Domänenrändern und die entstandenen Löcher zu erkennen. Demnach läßt sich hier eine Domänenverkleinerung durch den Zusatz des Verträglichkeitsvermittlers nicht beobachten.



25 μm

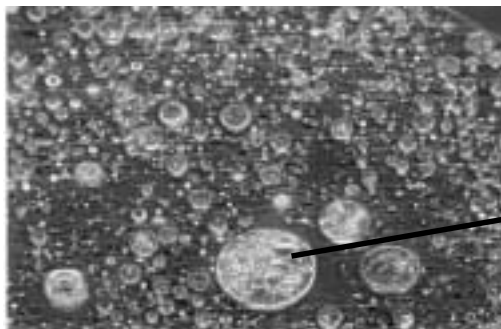
Abb. 5-14: Phasenkontrastaufnahme der Morphologie des Versuches 19 (95/5/0) mit PnBA^H, Schnittdicke: 200 nm, Vergrößerung 400fach



25 μm

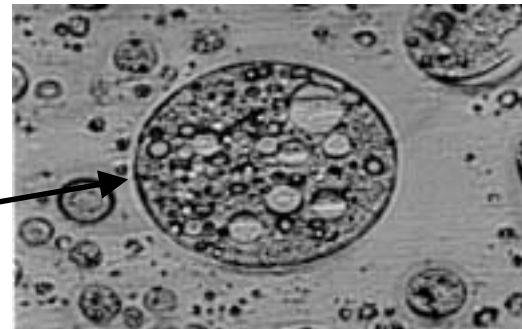
Abb. 5-15: Phasenkontrastaufnahme der Morphologie des Versuches 22 (90/5/5) mit PnBA^H, Schnittdicke: 200 nm, Vergrößerung 400fach, DB3

Aus dem Schnitt eines anderen Polymerblends mit den gleichen Polymeranteilen (**Abb. 5-16**) wurde eine große PnBA^H-Domäne erhalten, die durch die Schnittpreparation nicht beeinträchtigt worden ist. Eine vergrößerte Abbildung dieser Domäne (**Abb. 5-17**) zeigt, dass diese nicht aus reinem PnBA^H besteht, sondern weitere Unterstrukturen aufweist.



25 μm

Abb. 5-16: Phasenkontrastaufnahme der Morphologie des Versuches 23 (90/5/5) mit PnBA^H, Schnittdicke: 1.000 nm, Vergrößerung 400fach, DB 1



10 μm

Abb. 5-17: Phasenkontrastaufnahme der Morphologie (mit umgekehrtem Kontrast) des Versuches 23 (90/5/5) mit PnBA^H, Schnittdicke: 1.000 nm, Vergrößerung 1.000fach, DB 1

Durch den umgekehrten Kontrast erscheint hier PMMA hell und PnBA^H dunkel. Innerhalb der einzelnen Domäne zeigen sich neben PnBA^H- auch eingelagerte PMMA-Domänen. Da die Bildung dieser Domänenform nicht bei Polymerblends ohne Verträglich-

lichkeitsvermittler beobachtet wurde kann dieses Ergebnis nur auf eine Wirkung des Verträglichkeitsvermittlers zurückgeführt werden. Es liegt die Vermutung nahe, dass der Verträglichkeitsvermittler nicht eine PnBA^H-Domänenverkleinerung, sondern eine Vergrößerung bewirkt. Da der Verträglichkeitsvermittler während der Polymerblendherstellung durch MMA solvatisiert vorliegt, könnte es durch die Anlagerung an die Phasengrenze PMMA / PnBA^H zu einer Einschleusung des MMA kommen, was eine Vergrößerung der Domänen zur Folge hat. Dieses sollte dementsprechend auch eine Auswirkung auf die Charpy-Schlagzähigkeit dieser Produkte (siehe **Kap. 5.5**) haben.

5.2.2 Einfluß der Diblocklänge auf die Polymerblendmorphologie

Für diesen Vergleich wurden zwei Verträglichkeitsvermittler mit unterschiedlichen Molmassen verwendet. Die Molmasse der einzelnen Blöcke im Verträglichkeitsvermittler DB1 lagen oberhalb der Verschlaufungsmolmassen von PMMA und PnBA. Im Verträglichkeitsvermittler DB3 lag die Molmasse der einzelnen Blöcke unterhalb der jeweiligen Verschlaufungsmolmassen. **Abb. 5-18** (Versuch 23) und **Abb. 5-19** (Versuch 22) zeigen die resultierenden Morphologien.

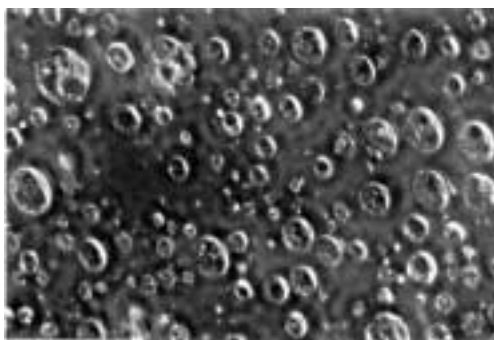


Abb. 5-18: Phasenkontrastaufnahme der Morphologie des Versuches 23 (90/5/5) mit PnBA^H, Schnittdicke: 500 nm; Vergrößerung 1.000fach; DB 1

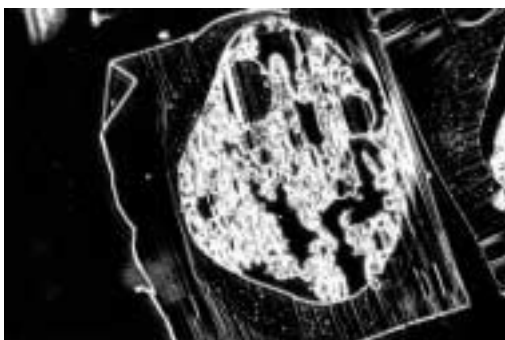


Abb. 5-19: Phasenkontrastaufnahme der Morphologie des Versuches 22 (90/5/5) mit PnBA^H, Schnittdicke: 500 nm; Vergrößerung 1.000fach; DB 3

Hier zeigt sich, dass ein Verträglichkeitsvermittler mit höherer Molmasse als der Verschlaufungsmolmasse eine homogenere Verteilung gleich großer PnBA^H- Domänen in der PMMA-Matrix bewirkt, als der Verträglichkeitsvermittler mit einer niedrigeren Molmasse, der die Bildung von wenigen großen Domänen verursacht. Dieses Verhalten stimmt recht gut mit theoretischen Ansätzen zum Verhalten von Verträglichkeitsvermittlern überein. Diese Theorien besagen, dass Molmassen oberhalb der Verschlaufungsmolmassen zu einer wesentlich besseren Verhakung der einzelnen Blöcke in den entsprechenden Homopolymerphasen führen und somit die Bildung kleinerer PnBA^H- Domänen fördern.

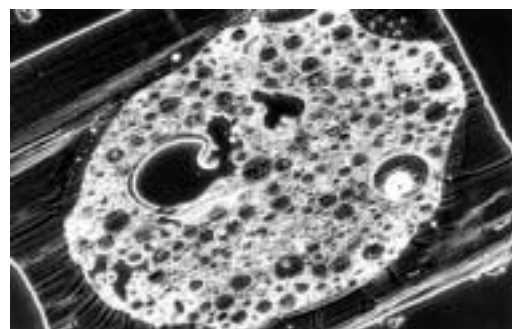
5.2.3 Einfluß der Reaktionstemperatur

Wie sich schon bei den Polymerblends ohne Verträglichkeitsvermittler eine Abhängigkeit der Polymerblendmorphologie von der Temperatur gezeigt hat, spielt die Polymerisationstemperatur auch bei den Polymerblends mit Verträglichkeitsvermittler eine Rolle. In **Abb. 5-20** und **Abb. 5-12** sind die Schnitte der Polymerblends mit 5 Gew.% der PnBA^H-Komponente bei 60°C und 80°C gegenübergestellt.



100 μm

Abb. 5-20: Phasenkontrastaufnahme der Morphologie des Versuches 18 (86/9/5) mit PnBA^H, Schnittdicke: 100 nm; Vergrößerung 100fach; DB 2; T=60°C



100 μm

Abb. 5-12: Phasenkontrastaufnahme der Morphologie des Versuches 16 (84/11/5), Schnittdicke: 200 nm; Vergrößerung 100fach; DB 3; T = 80°C

Bei dem Polymerblend, das bei 80°C polymerisiert wurde, zeigt sich eine Vermischung beider Komponenten, wobei nicht von einer PMMA-Matrix und PnBA^H-Domänen gesprochen werden kann, sondern die schon erwähnte „schwammartige“ Matrixstruktur vorliegt. Das Polymerblend, hergestellt bei einer Reaktionstemperatur von 60°C, bildet analog zu den Versuchen ohne Verträglichkeitsvermittler eine instabile Matrix, die beim Anfertigen der Mikrotomschnitte zerstört wird und keine weitere Schnittpräparation zuläßt. Beide Morphologien lassen keine Schlußfolgerung bezüglich des Einflusses des Verträglichkeitsvermittlers auf die Domänengrößenverteilung zu. Vielmehr werden beide Polymerblendstrukturen stark durch Diffusionsvorgänge und damit durch die Temperatur beeinflusst. Obwohl bei 60°C eine Reaktionszeit von 24 h vorlag konnte bei der geringen Reaktionstemperatur aufgrund der geringeren kinetischen Energie der Polymermoleküle keine Stabilisierung des Polymerblends durch Diffusion und damit durch Verteilung der Komponenten eintreten. Nur die Erhöhung der Reaktionstemperatur ermöglicht eine feinere Verteilung und damit eine Stabilisierung.

Bei Verringerung des PnBA^H-Anteils auf 5 Gew.% im Polymerblend kann die Wirkung der Verträglichkeitsvermittler wieder besser beobachtet werden, da die Morphologie in diesen Polymerblends wieder durch eine schwarze PMMA-Matrix mit eingelagerten PnBA^H-Domänen gekennzeichnet ist. In **Abb. 5-18** und **Abb. 5-21** sind beide Polymerblendmorphologien bei unterschiedlichen Temperaturen abgebildet.

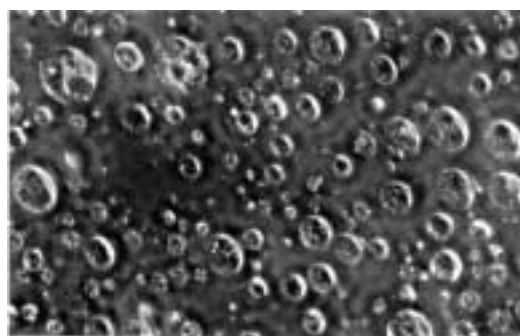


Abb. 5-18: Phasenkontrastaufnahme der Morphologie des Versuches 23 (90/5/5) mit PnBA^H, Schnittdicke: 500 nm; Vergrößerung 1.000fach; DB 1, T = 80°C

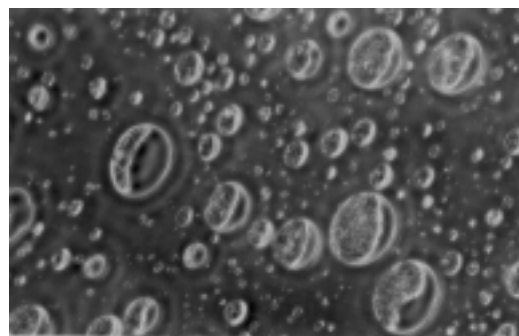


Abb. 5-21: Phasenkontrastaufnahme der Morphologie des Versuches 25 (89/6/5) mit PnBA^H, Schnittdicke: 500 nm; Vergrößerung 1.000fach; DB 1, T = 60°C

Man könnte hier eine gleichbleibende oder feinere Verteilung der PnBA^H-Komponente bei 60°C erwarten, denn während der 3fach längeren Reaktionszeit bei 60°C steigt der Umsatz und damit die Viskosität der Mischung langsamer an, so dass eher ein stabiles Gleichgewicht gebildet werden kann als bei 80°C, bei der die Reaktionszeit nur 8 h beträgt und der Umsatz und die Viskosität schneller ansteigen. Tatsächlich zeigt sich aber auch hier eine Vergrößerung der PnBA^H-Domänen mit Verringerung der Reaktionstemperatur. Gleichzeitig muß hier davon ausgegangen werden, dass sich in beiden Polymerblends die einzelnen Domänen aus Unterstrukturen mit eingelagertem PMMA zusammensetzten (**siehe Kap. 5.2.1**). Dies verdeutlicht, dass der Strukturbildungsprozeß wesentlich stärker durch diffusionsbedingte Verteilungen geprägt ist und somit über die Temperatur beeinflusst werden kann, als dass die Wirkung eines Verträglichkeitsvermittlers im Vordergrund steht.

5.3 Vergleich der Domänengrößenverteilung

Um den visuellen Eindruck der Phasenkontrastaufnahmen zu bestätigen erfolgte von allen Phasenkontrastaufnahmen eine Domänengrößenbestimmung, indem 50 Domänen ausgewählt und vermessen wurden.

In **Abb. 5-22** sind die Domänengrößenverteilungen der Versuche 20, 22 und 23 dargestellt. Alle Versuche wurden bei 80°C mit einem PnBA^H-Anteil von 5 Gew.% mit und ohne Verträglichkeitsvermittler durchgeführt.

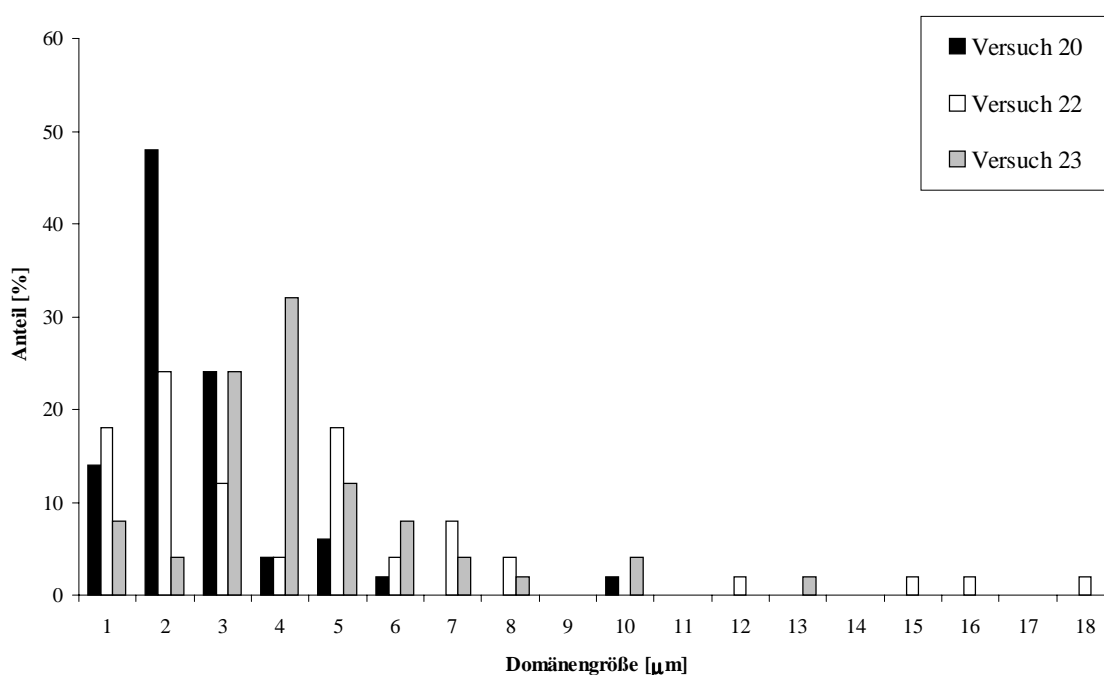


Abb. 5-22: PnBA^H-Domänengrößenverteilung der Versuche ohne (Versuch 20 (94/6/0)) und mit Verträglichkeitsvermittler (Versuch 22 (90/5/5), DB 3) und Versuch 23 (90/5/5), DB 1) mit einem PnBA^H-Anteil von 5 Gew.% bei 80°C

Ohne Verträglichkeitsvermittler (Versuch 20) besitzen fast 50 % aller PnBA^H-Domänen eine Größe von 2 μm mit einer recht engen Verteilung. Im Gegensatz dazu haben bei den Versuchen mit Verträglichkeitsvermittler (Versuch 22 und 23) nur ca. 25 % aller PnBA^H-Domänen eine Größe von 2 μm . Der Großteil der Domänen ist größer als 2 μm , zudem sind die Verteilungen breiter. Somit bestätigt sich durch die Bestimmung der Domänengrößenverteilung, dass ein Zusatz von Verträglichkeitsvermittler nicht zu einer Verringerung der Domänengröße geführt hat, sondern sich unter Zusatz der Verträglichkeitsvermittler aus verschiedenen Gründen größere Domänen gebildet haben. In

Abb. 5-23 sind die Domänengrößenverteilungen für die Versuche bei 60°C mit und ohne Verträglichkeitsvermittler dargestellt.

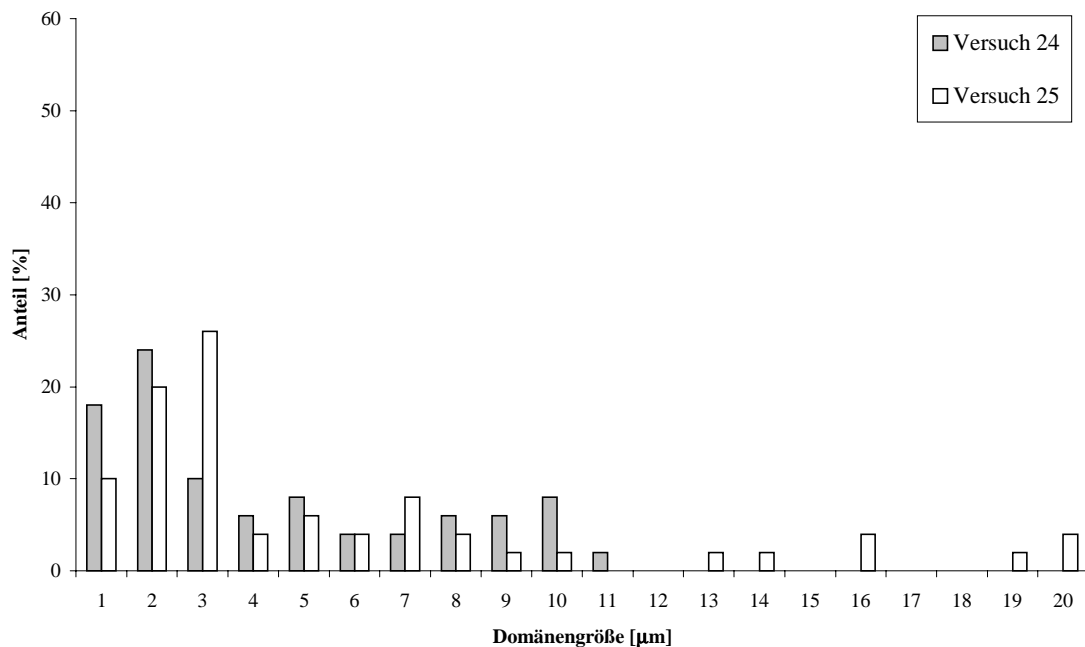


Abb. 5-23: PnBA^H-Domänengrößenverteilung der Versuche ohne (Versuch 24 (93/7/0)) und mit Verträglichkeitsvermittler (Versuch 25 (89/6/5), DB 1) mit einem PnBA^H-Anteil von 5 Gew.% bei 60°C

Auch bei 60°C erfolgt eine Verschiebung der PnBA^H-Domänen von 1-2 µm ohne Verträglichkeitsvermittler zu 3 µm mit Verträglichkeitsvermittler. Beide Verteilungen sind relativ breit. Im Vergleich zu den Polymerblends bei 80°C sind die Domänengrößenverteilungen der Polymerblends bei 60°C breiter.

In **Abb. 5-24** ist die Domänengrößenverteilung für Polymerblends mit und ohne Verträglichkeitsvermittler mit einem PnBA^N-Anteil von 10 Gew.% bei 80°C dargestellt.

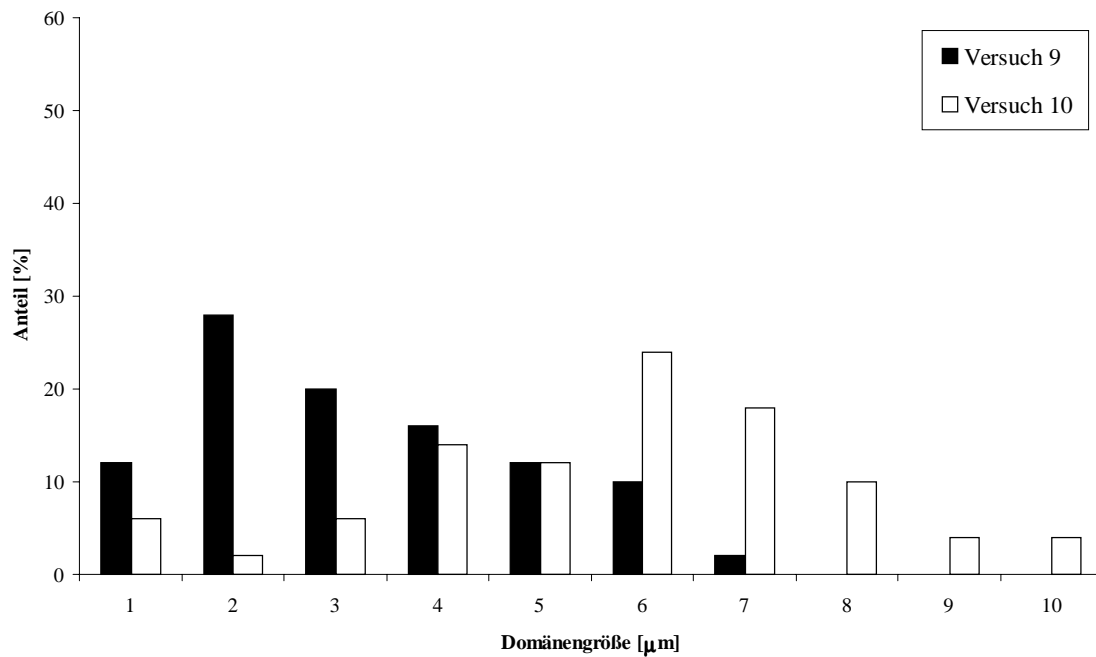


Abb. 5-24: PnBA^N-Domänengrößenverteilung der Versuche 9 (91/9/0) und Versuch 10 (85/10/5) mit DB4 und einem PnBA^N-Anteil von 10 Gew.% bei 80°C

In **Abb. 5-24** ist zu erkennen, dass der Zusatz des Verträglichkeitsvermittlers ebenfalls zu einer Verschiebung der PnBA^N-Domänengrößenverteilung führt. Der Anteil an PnBA^N-Domänen $\leq 5 \mu\text{m}$ beträgt ohne Verträglichkeitsvermittler ca. 85 % und mit Verträglichkeitsvermittler nur noch 40 %. Außerdem hat sich das Maximum der Verteilungskurve zu größeren PnBA^N-Domänen hin verschoben.

Damit spiegeln die PnBA-Domänengrößenverteilungen den visuellen Eindruck der Morphologieaufnahmen der vorangegangenen Kapitel wieder.

In **Abb. 5.25** ist der Vergleich der Domänengrößenverteilung der Polymerblends mit und ohne Verträglichkeitsvermittler bei 60°C und 80°C dargestellt.

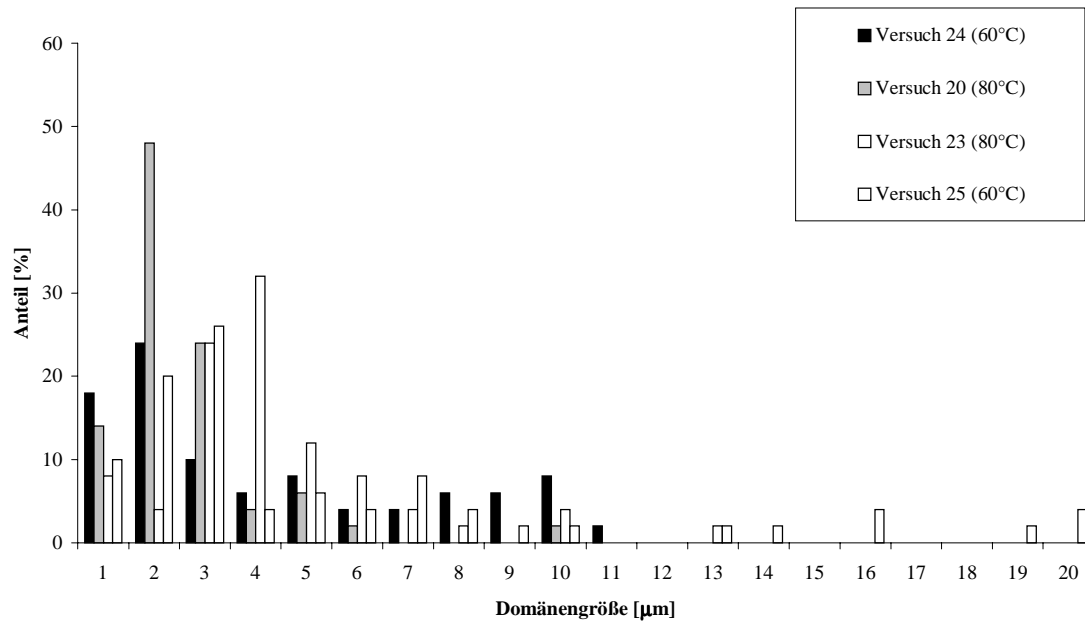


Abb. 5-25: PnBA^H-Domänengrößenverteilung der Versuche ohne (Versuch 20 (94/6/0) und Versuch 24 (93/7/0)) und mit Verträglichkeitsvermittler (Versuch 23 (90/5/5) mit DB 1 und Versuch 25 (89/6/5) mit DB1) mit PnBA^H bei 80 und 60°C

Bei den Polymerblends ohne Verträglichkeitsvermittler wird mit sinkender Temperatur die Verteilung der PnBA^H-Domänen breiter, wobei der Hauptanteil der Domänen im Bereich von 3-4 µm liegt. Im Vergleich dazu besitzen 50 % der Domänen bei 80°C eine Größe von 2 µm. Bei Zusatz von Verträglichkeitsvermittlern zeigt sich die gleiche Temperaturabhängigkeit der Domänenverteilung. Bei 60°C liegt ein Maximum bei 3 µm Domänen vor wohingegen bei 80°C eine breite Verteilung bis zu 20 µm großen Domänen vorliegt.

5.4 Polymerblends durch Lösungsmischen

Bei diesen Versuchen wurden PnBA^H und PMMA in Xylol gelöst und durch Rühren vermischt. Aus diesen Lösungen wurden mit Hilfe des Spin-Coating-Verfahrens dünne Filme erhalten, die direkt zur mikroskopischen Auswertung eingesetzt werden konnten. Die Morphologien der erhaltenen Filme sind in den **Abb. 5-26** und **5-27** für einen PnBA^H-Anteil von 10 Gew.%, hergestellt aus einer 8%igen Xylollösung, als Phasenkontrastaufnahmen dargestellt.

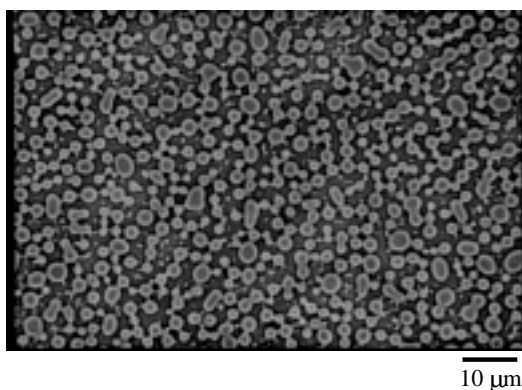


Abb. 5-26: Ergebnis des Spin-Coating-Verfahrens ohne Verträglichkeitsvermittler (1.700 U min⁻¹, 8%ige Xylollösung, PnBA^H-Anteil: 10 Gew.%, Vergrößerung: 1.000fach)

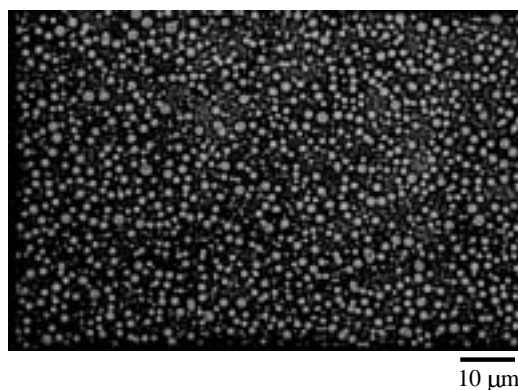


Abb. 5-27: Ergebnis des Spin-Coating-Verfahrens mit Verträglichkeitsvermittler (1.700 U min⁻¹, 8%ige Xylollösung, PnBA^H-Anteil: 10 Gew.%, DB1: 5 Gew.%, Vergrößerung: 1.000fach)

Den **Abb. 5-26** und **5-27**, in denen die PMMA-Matrix dunkel und die PnBA^H-Domänen hell erscheinen, ist eine deutliche Wirkung des Verträglichkeitsvermittlers (DB1) bezüglich einer Verringerung der PnBA^H-Domänengröße zu entnehmen. Aufgrund dieser Ergebnisse kann bei einem PnBA^H-Anteil von 10 Gew.% von einer guten Wirkung des eingesetzten Verträglichkeitsvermittlers (DB1) ausgegangen werden.

Beim Lösungsmischen mit einem PnBA^H-Anteil von 5 Gew.% war es nur möglich Phasenkontrastaufnahmen mit einer 400fachen Vergrößerung zu erhalten, da bei einer weiteren Vergrößerung die Aufnahmen unscharf wurden. Die erhaltenen Morphologien sind in den **Abb. 5-28** und **5-29** dargestellt.

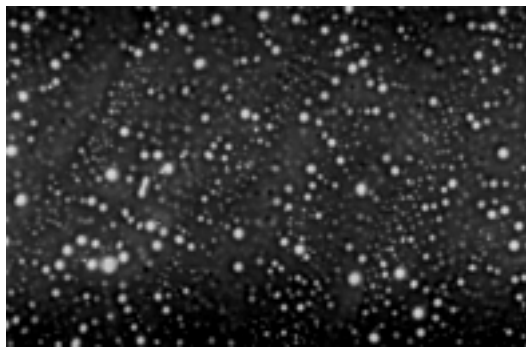


Abb. 5-28: Ergebnis des Spin-Coating-Verfahrens ohne Verträglichkeitsvermittler (1.700 U min^{-1} , 12%ige Xylollösung; PnBA^H-Anteil von 5 Gew.%; Vergrößerung: 400fach)

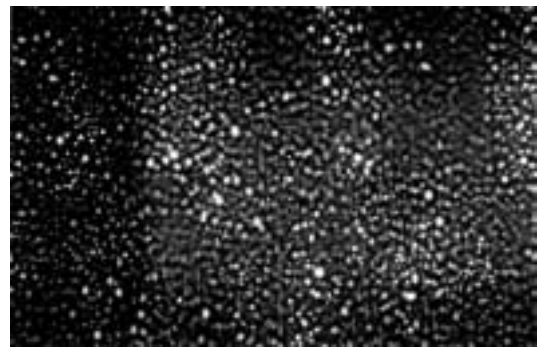


Abb. 5-29: Ergebnis des Spin-Coating-Verfahrens mit Verträglichkeitsvermittler (1.700 U min^{-1} ; 12%ige Xylollösung; PnBA^H-Anteil: 5Gew.%; DB1: 5 Gew.%; Vergrößerung: 400fach)

Hier deutet sich ebenfalls eine Wirkung des Verträglichkeitsvermittlers (DB1) an, wobei die Bildung einer feineren Dispersion stattfindet.

Aus den vorliegenden Morphologien der **Abb. 5-26** bis **5-29** wurde eine Domänengrößenverteilung ermittelt, indem 50 Domänen herausgesucht und vermessen wurden. Dabei mußten die unterschiedlichen Vergrößerungen der Aufnahmen berücksichtigt werden. In **Abb. 5-30** ist der prozentuale Anteil der einzelnen Domänengrößen bei einem PnBA^H-Anteil von 10 Gew.% ohne und mit Verträglichkeitsvermittler dargestellt.

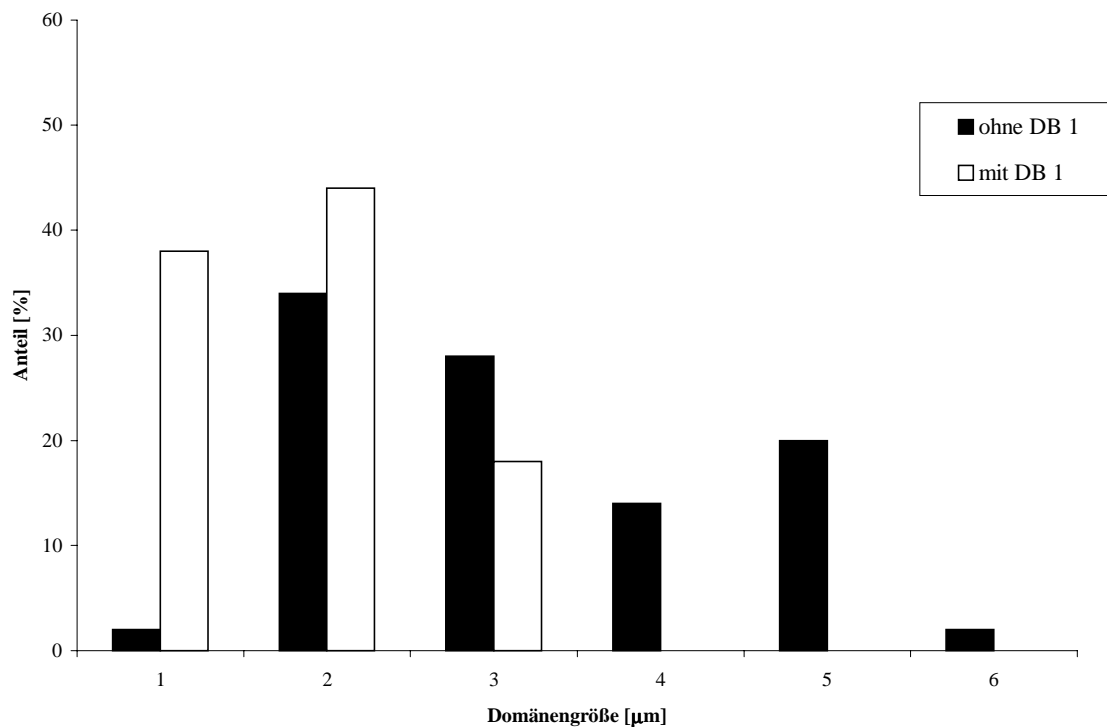


Abb. 5-30: $PnBA^H$ -Domänengrößenverteilung durch Lösungsmischen in Xylol mit und ohne Verträglichkeitsvermittler (DB1), $PnBA^H$ -Anteil 10 Gew.%

Der Domänengrößenverteilung ist zu entnehmen, dass ein Zusatz des Verträglichkeitsvermittlers (DB1) zur Bildung eines höheren Anteils an kleinen Domänen führt. Mit Verträglichkeitsvermittler sind 80% aller Domänen $\leq 3 \mu\text{m}$. Im Vergleich dazu werden ohne Verträglichkeitsvermittler auch größere Domänen gebildet, wodurch insgesamt die Verteilung breiter wird. Der Anteil an Domänen $\leq 3 \mu\text{m}$ beträgt dort ca. 40%. Somit läßt sich die erwartete Wirkung des Verträglichkeitsvermittlers auch bei der Domänengrößenverteilung wiederfinden. In **Abb. 5-31** ist die Domänengrößenverteilung für ein $PnBA^H$ -Anteil von 5 Gew.% ohne und mit Verträglichkeitsvermittler (DB1) dargestellt.

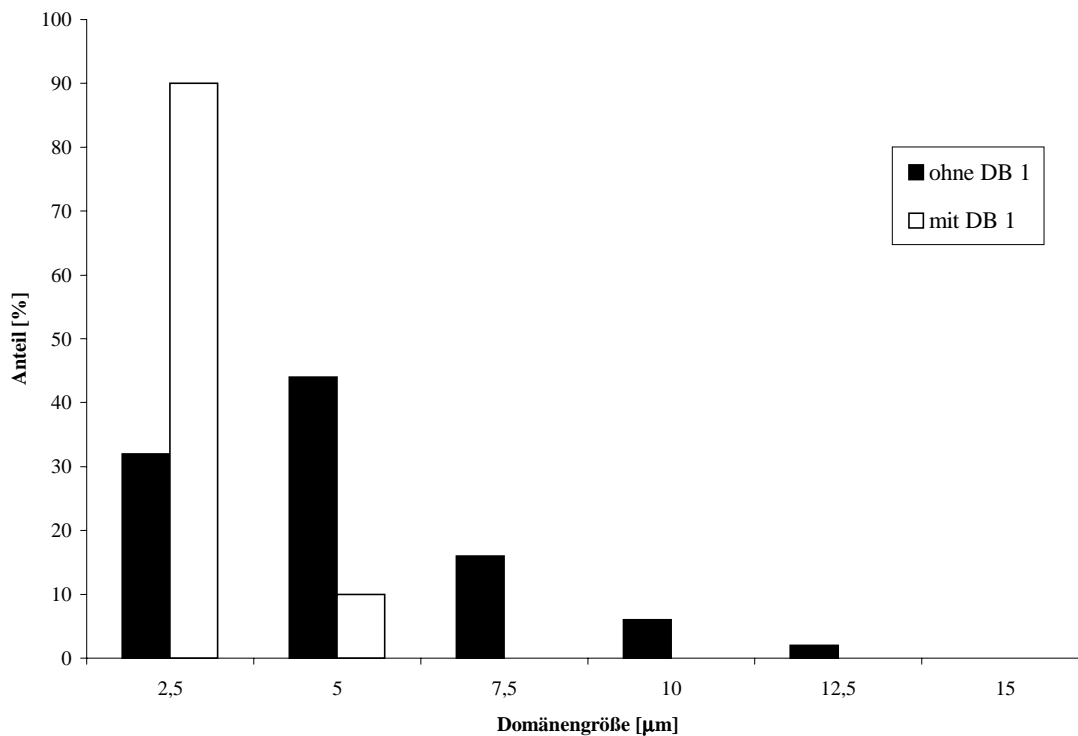
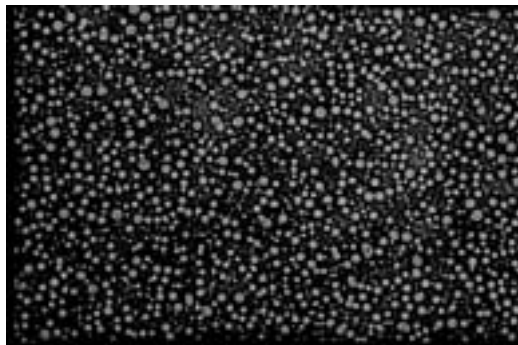


Abb. 5-31: PnBA^H-Domänengrößenverteilung durch Lösungsmischen in Xylol mit und ohne Verträglichkeitsvermittler (DB1), PnBA^H-Anteil 5 Gew.%.

Auch hier ist die Domänengrößenverteilung mit Zusatz von Verträglichkeitsvermittler wesentlich enger als ohne. Mit Verträglichkeitsvermittler besitzen 90 % aller PnBA^H-Domänen eine Größe $\leq 2,5 \mu\text{m}$. Auch bei einem PnBA^H-Anteil von 5 Gew.% kann daher von einer Wirkung des Verträglichkeitsvermittlers gesprochen werden.

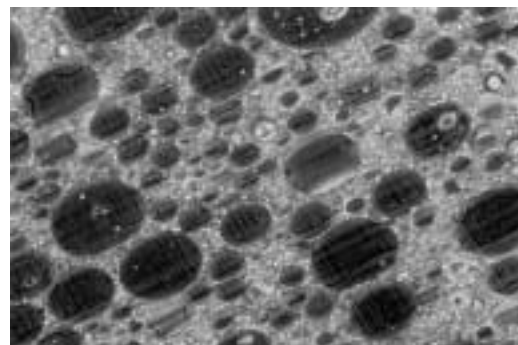
Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, dass der verwendete Verträglichkeitsvermittler beim Lösungsmischen seine Wirksamkeit entfaltet und zur Bildung einer feineren Verteilung der PnBA^H-Komponente in der PMMA-Matrix führt. Diese Wirkung konnte für beide, bei der Polymerblendherstellung mit Hilfe der Suspensionspolymerisation interessanten PnBA-Anteile von 5 und 10 Gew.%, bestätigt werden. Der Verträglichkeitsvermittler wurde, wie in der Suspensionspolymerisation, in einem Anteil von 5 Gew.% bezogen auf das Gesamtpolymer eingesetzt. Somit wurde zum einen die Wirkung des hergestellten Verträglichkeitsvermittlers bewiesen und zum anderen die Möglichkeit geschaffen, einen Vergleich der erhaltenen Morphologien und der Domänengrößenverteilung zwischen den Produkten des Lösungsmischen und der „in-situ“-Herstellung durchzuführen.

Nachfolgend sind die Morphologien der Polymerblends mit Verträglichkeitsvermittler, hergestellt durch das Spin-Coating-Verfahren und der „in-situ“-Herstellung für einen PnBA^H-Anteil von 10 (**Abb. 5-27** und **5-13**) und 5 Gew.% (**Abb. 5-29** und **5-18**) gegenüber gestellt.



10 μm

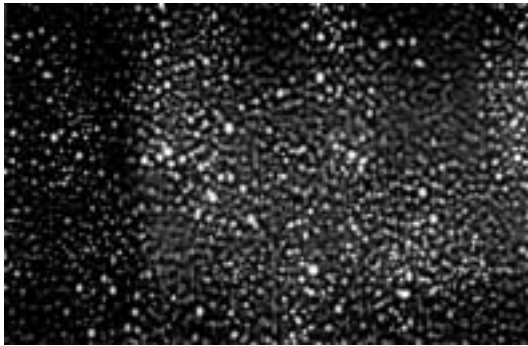
Abb. 5-27: Ergebnis des Spin-Coating-Verfahrens (1.700 U min⁻¹, 8%ige Xylollösung, PnBA^H-Anteil 10 Gew.%, DB 1: 5 Gew.%, Vergrößerung 1.000 fach)



25 μm

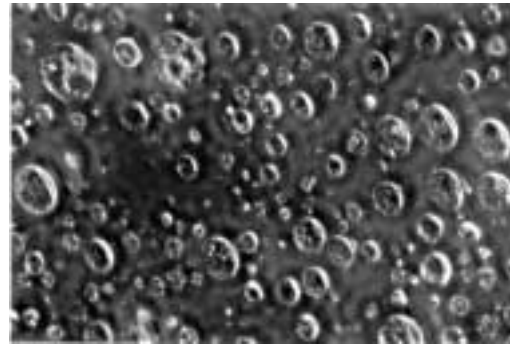
Abb. 5-13: Phasenkontrastaufnahme der Morphologie des Versuches 16 (84/11/5) mit PnBA^H, Schmittdicke: 200 nm; Vergrößerung 400fach; DB 3; T = 80°C

Anhand des Vergleichs der **Abb. 5-27** und **5-13** ist ein deutlicher Unterschied in den Morphologien zu erkennen. Die Morphologie des Lösungsmischens (**Abb. 5-27**) weist eine deutliche PMMA-Matrix mit feinverteiltem PnBA^H auf. Bei der Morphologie des „in-situ“-Produktes hingegen zeigt sich eine ganz andere, nicht näher definierbare Matrix, die sowohl aus PMMA wie auch PnBA^H besteht, in der sich wiederum PMMA-Domänen befinden. Hier zeigt das Herstellungsverfahren deutliche Unterschiede bezüglich der erhaltenen Morphologien. In den **Abb. 5-29** und **5-18** sind die Morphologien für ein PnBA^H-Anteil von 5 Gew.% gegenüber gestellt.



25 μm

Abb. 5-29: Ergebnis des Spin-Coating-Verfahrens (1.700 U min⁻¹; 12%ige Xylollösung; PnBA^H: 5 Gew.%; DB 1: 5 Gew.%; Vergrößerung 400fach)



10 μm

Abb. 5-18: Phasenkontrastaufnahme der Morphologie des Versuches 23 (90/5/5) mit PnBA^H, Schnittdicke: 500 nm, Vergrößerung 1.000fach; DB 1: 5 Gew.%; T = 80°C

Bei dem Produkt des Lösungsverfahrens liegt eine wesentlich feinere Verteilung vor als bei dem „in-situ“-Produkt. Somit ist auch hier deutlich zu erkennen, dass eine Wirkung der Verträglichkeitsvermittler im Hinblick auf die Bildung einer feineren Verteilung des PnBA^H in der PMMA-Matrix nur bei dem Lösungsverfahren gegeben ist und nicht beim „in-situ“-Verfahren.

5.5 Charpy-Schlagzähigkeiten der Polymerblends

In **Tab. 5-1** sind die Charpy-Schlagzähigkeiten zusammengefaßt, die für alle relevanten Versuche mit und ohne Verträglichkeitsvermittler sowie den Polymerblends durch Lösungsmischen aus dem Meßwert und der Probenkörperdicke berechnet worden sind (siehe Anhang).

Tab. 5-1: Charpy-Schlagzähigkeiten der einzelnen Polymerblends sowie der reinen PMMA-Proben

<i>Versuch</i>	<i>PMMA/PnBA/DB Verhältnis [%]</i>	<i>PnBA [g mol⁻¹]</i>	<i>Mittelwert (aus 3 Messungen) [kJ m⁻²]</i>
3 (80°C)	reines PMMA	-----	3,31
4 (80°C)	reines PMMA	-----	2,11
9 (80°C)	91/9/0	20.710 g mol ⁻¹	1,85
10 (80°C)	85/10/5 (DB 4)	20.710 g mol ⁻¹	5,71
11 (80°C)	90/10/0	45.600 g mol ⁻¹	3,75
14 (80°C)	85/10/5 (DB 1)	45.600 g mol ⁻¹	3,33
17 (60°C)	90/10/0	45.600 g mol ⁻¹	3,39
19 (80°C)	93/7/0	45.600 g mol ⁻¹	6,58
20 (80°C)	94/6/0	45.600 g mol ⁻¹	7,85
22 (80°C)	90/5/5 (DB3)	45.600 g mol ⁻¹	3,40
23 (80°C)	90/5/5 (DB 1)	45.600 g mol ⁻¹	2,37
24 (60°C)	93/7/0	45.600 g mol ⁻¹	4,11
25 (60°C)	89/6/5 (DB 1)	45.600 g mol ⁻¹	3,57

Von den Versuchen 8, 12, 13, 16 und 18 konnten keine Probestäbchen erhalten werden, da sich diese nicht aus den Aluminiumformen ohne Zerstörung entfernen ließen. Bei der überwiegenden Mehrzahl der Proben wurde eine Dreifachbestimmung der Charpy-Schlagzähigkeit durchgeführt, was bei den auftretenden Schwankungen zwischen den einzelnen Meßwerten als sinnvoll erachtet wurde. Der Fehler betrug teilweise bis zu 60%. Die so erhaltenen Mittelwerte wurden miteinander verglichen, um Aussagen bezüglich eines Einflusses der Verträglichkeitsvermittler, der Reaktionstemperatur (Blendbildungs-temperatur) oder des Herstellungsverfahrens auf die Charpy-Schlagzähigkeit zu erhalten. Des weiteren wurde der Einfluß des PnBA^H und PnBA^N untersucht, indem reines PMMA (hergestellt durch Suspensionspolymerisation) mit Polymerblends ohne Verträglichkeitsvermittler verglichen wurde um zu sehen, inwieweit eine Schlagzähigkeitsbeeinflussung durch den Zusatz des PnBA eintritt. Neben diesen Untersuchungen wurde auch die Reproduzierbarkeit der Charpy-Schlagzähigkeiten anhand zweier Polymerblends identischer Zusammensetzung untersucht (Versuche 19 und 20). Dabei ergab sich eine Abweichung der Charpy-Schlagzähigkeiten von

von ca. 15 % (**Tab. 5-1**). Somit läßt sich auch anhand der Charpy-Schlagzähigkeiten die Reproduzierbarkeit des Herstellungsverfahrens der Meßstäbchen und der Polymerblendherstellung bestätigen.

Zunächst werden die Ergebnisse für einen PnBA^H-Anteil von 5 Gew.% bei 80°C ohne und mit Verträglichkeitsvermittler (DB1 und DB3) miteinander und mit der Charpy-Schlagzähigkeit für reines PMMA mit einer Molmasse von 60.950 g mol⁻¹ (Versuch 3) verglichen (**Abb. 5-32**).

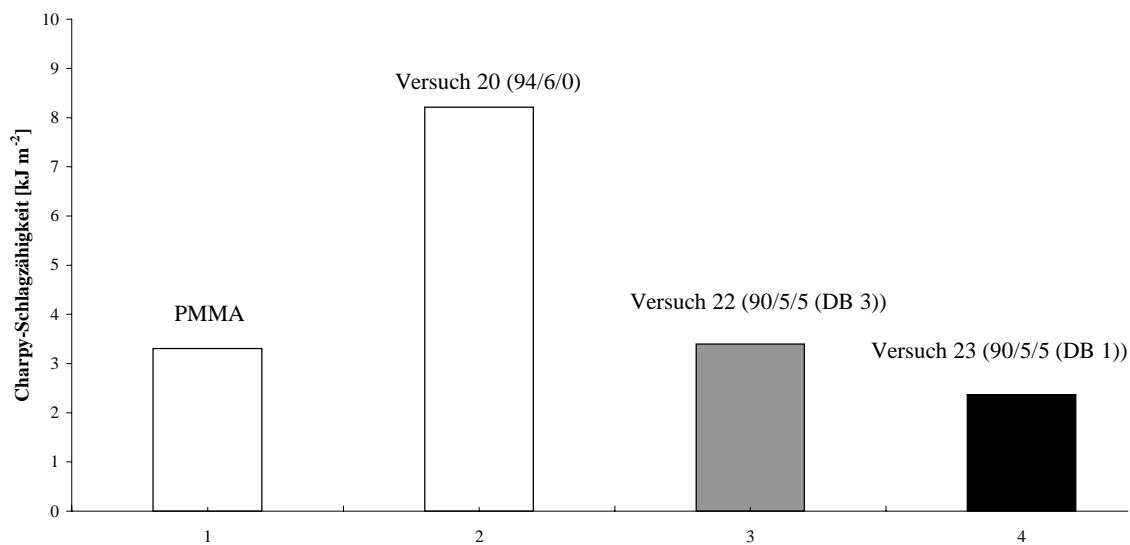


Abb. 5-32: Charpy-Schlagzähigkeit der Polymerblends ohne (Versuch 20, (94/6/0)) und mit Verträglichkeitsvermittler (DB1 und DB3) (Versuch 22 (90/5/5) und Versuch 23 (90/5/5)) bei einem PnBA^H-Anteil von 5 Gew.% bei 80°C. Die Molmasse des reinen PMMA betrug 60.950 g mol⁻¹.

Abb. 5-32 ist zu entnehmen, dass der Zusatz des PnBA^H zu einer Schlagzähigkeitsverbesserung führt, wie dies zu erwarten war. Im Gegensatz dazu bewirkt ein weiterer Zusatz von Verträglichkeitsvermittlern eine Abnahme der Charpy-Schlagzähigkeit, wobei Werte im Bereich von reinem PMMA erhalten wurden. Somit bewirkt der Zusatz von Verträglichkeitsvermittlern eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften bei Polymerblends mit einem PnBA^H-Anteil von 5 Gew.%. Diese Ergebnisse korrelieren gut mit den erhaltenen Aufnahmen der Morphologien dieser Polymerblends. Durch Zusatz von Verträglichkeitsvermittlern kommt es zur Bildung größerer Domänen, die eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften bewirkt. Dabei liegt auch eine Unabhängigkeit vom verwendeten Verträglichkeitsvermittler vor, so dass die Diblockcopolymerlänge keine so entscheidende Rolle zu spielen scheint. Neben dem Einfluß des Verträglichkeitsvermittlers auf die mechanischen Eigenschaften wurde auch der Einfluß

der Reaktionstemperatur auf die mechanischen Eigenschaften, an Proben mit einem PnBA^H-Anteil von 7 und 10 Gew.%, untersucht (**Abb. 5-33**).

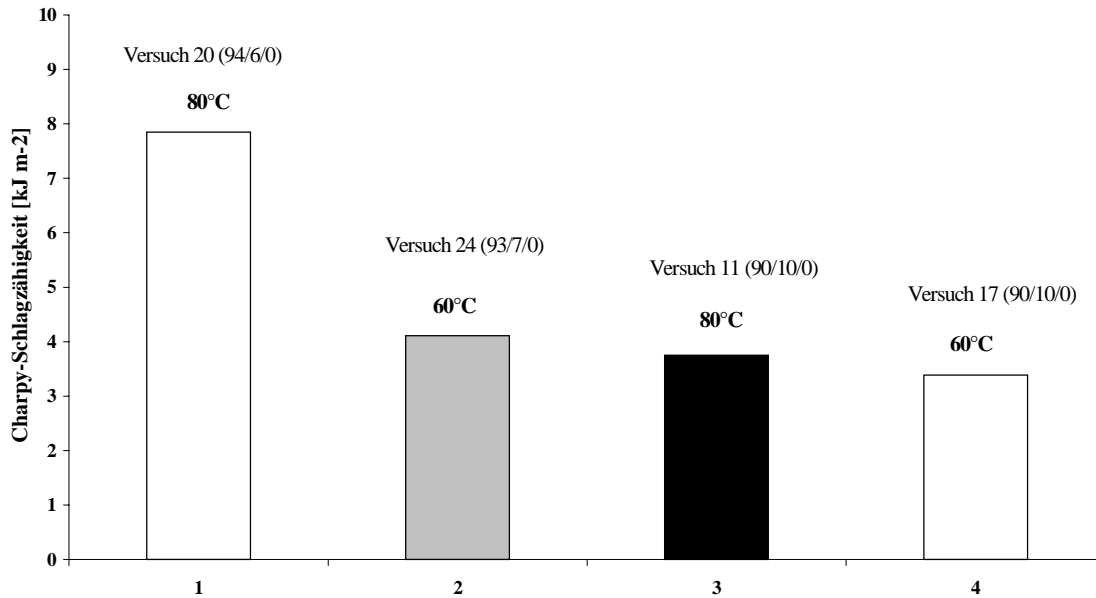


Abb. 5-33: Charpy-Schlagzähigkeiten der Polymerblends ohne Verträglichkeitsvermittler bei zwei verschiedenen Reaktionstemperaturen (Versuch 24 und 17 bei 60°C und Versuch 20 und 11 bei 80°C) sowie einem PnBA^H-Anteil von 7 und 10 Gew%.

In **Abb. 5-33** ist deutlich zu sehen, dass bei einem PnBA^H-Anteil von 7 Gew.% die Charpy-Schlagzähigkeit mit sinkender Temperatur abnimmt wohingegen bei 10 Gew.% kaum eine Veränderung eintritt. Es ist außerdem zu erkennen, dass die Charpy-Schlagzähigkeitsdaten bei einem PnBA^H-Anteil von 10 Gew.% schlechter sind als die bei 7 Gew.% und dies bei beiden Temperaturen. Auch an diesen Ergebnissen spiegelt sich die erhaltene Morphologie der einzelnen Polymerblends wieder. Bei einem 95/5-Verhältnis von PMMA zu PnBA^H führte die Reduzierung der Reaktionstemperatur zur Bildung größerer PnBA^H-Domänen, was zu einer Verschlechterung der Charpy-Schlagzähigkeit führt (Zunahme der Instabilität). Bei den Polymerblends mit einem 90/10-Verhältnis zeigte sich zwischen beiden Reaktionstemperaturen kein Unterschied, was ebenfalls auf die Morphologie dieser Polymerblends zurückzuführen ist. Das die 90/10-Produkte niedrigere Werte besitzen als die 95/5-Produkte ist auch verständlich, da

bei den 90/10-Produkten eine “schwammige”, instabile Morphologie vorliegt und bei den 95/5-Produkten eine stabilere PMMA-Matrix mit PnBA^H-Domänen.

Neben den Charpy-Schlagzähigkeitsuntersuchungen an Produkten mit 7 Gew.% PnBA^H wurden auch Untersuchungen an Polymerblends mit 10 Gew.% PnBA^H sowohl ohne als auch mit Verträglichkeitsvermittler durchgeführt (**Abb. 5-34**).

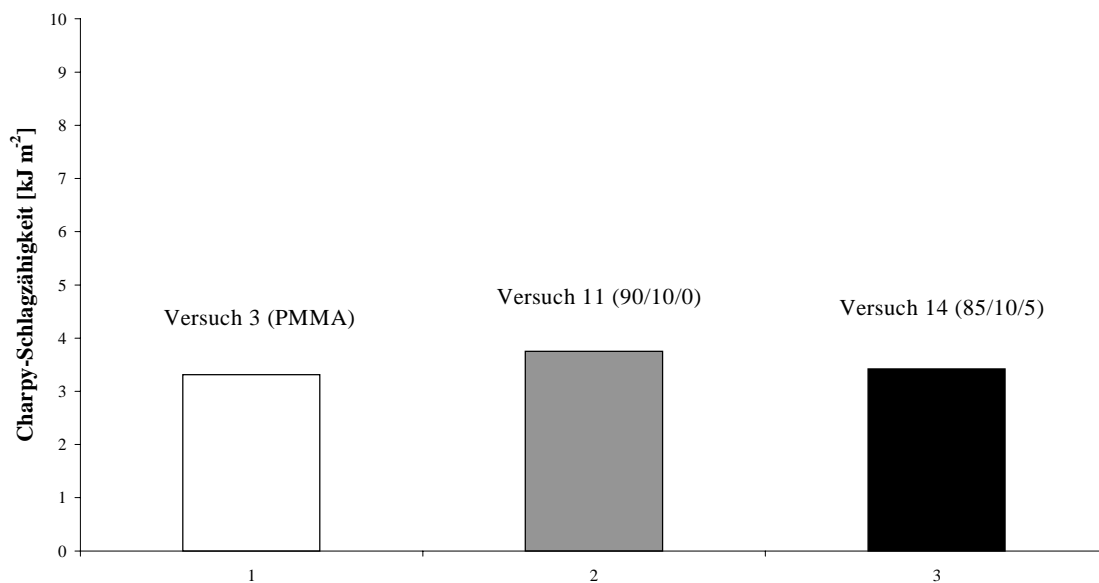


Abb. 5-34: Charpy-Schlagzähigkeiten für reines PMMA (Versuch 3) im Vergleich zu den Charpy-Schlagzähigkeiten der Polymerblends ohne (Versuch 11) und mit (Versuch 14) Verträglichkeitsvermittler bei einem PnBA^H-Anteil von 10 Gew.% bei 80°C.

Der Vergleich der Charpy-Schlagzähigkeit des reinen PMMA mit der der Polymerblends zeigt keine großen Unterschiede. Somit scheint der Zusatz des PnBA^H (10 Gew.%) keinen Einfluß auf die Charpy-Schlagzähigkeit zu haben. Dieses Ergebnis kann wiederum auf die “schwammige” Morphologie zurückgeführt werden.

Ein Vergleich der erhaltenen Charpy-Schlagzähigkeiten für die Versuche mit einem PnBA^H-Anteil von 5 Gew.% (Versuch 20 und 23) mit denen die einen Anteil von 10 Gew.% (Versuch 11 und 14) aufweisen liefert die in **Abb. 5-35** dargestellten Ergebnisse.

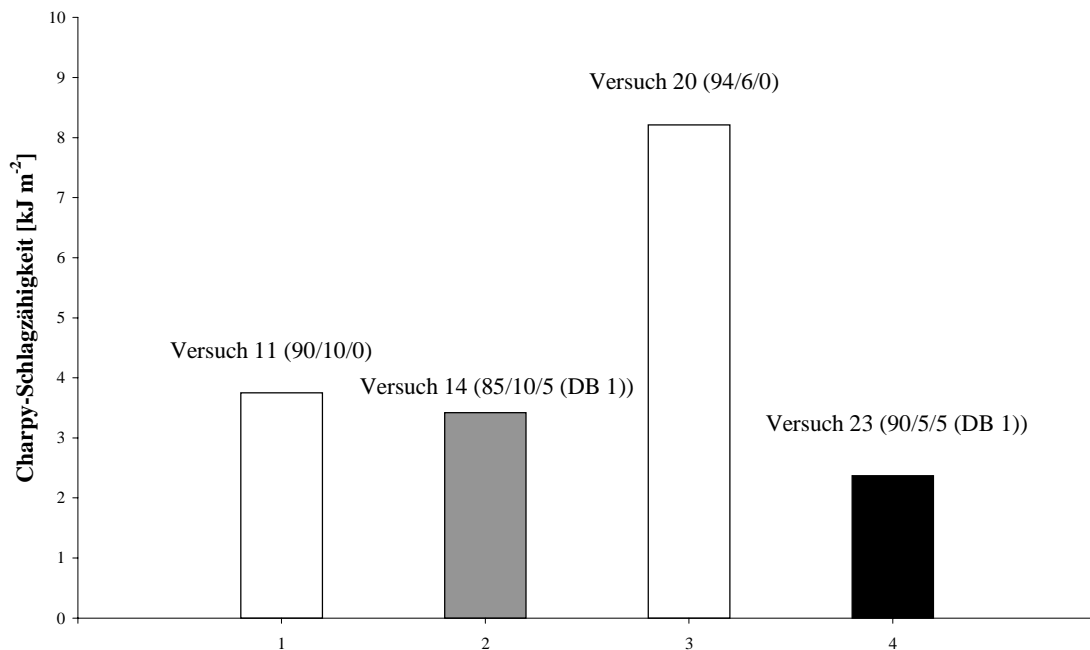


Abb. 5-35: Vergleich der Charpy-Schlagzähigkeiten bei einem PnBA^H-Anteil von 5 und 10 Gew.% ohne (Versuch 11 und 20) und mit (Versuch 14 und 23) Verträglichkeitsvermittler bei 80°C.

Auch **Abb. 5-35** verdeutlicht noch einmal, dass die Charpy-Schlagzähigkeit der Polymerblends mit einem PnBA^H-Anteil von 5 Gew.% höher sind als die mit 10 Gew.%. Gleichzeitig verschlechtert sich die Charpy-Schlagzähigkeit in beiden Fällen durch den Zusatz von Verträglichkeitsvermittlern.

Des Weiteren wurden Charpy-Schlagzähigkeiten an Polymerblends mit einem PnBA^N-Anteil von 10 Gew.% ohne und mit Verträglichkeitsvermittler bestimmt. Auch diese Resultate wurden wiederum mit der Charpy-Schlagzähigkeit eines reinen PMMA (hergestellt durch Suspensionspolymerisation) mit einer Molmasse von 24.766 g mol⁻¹ (Versuch 4) verglichen (**Abb. 5-36**).

Der Vergleich mit dem reinen PMMA erfolgte immer mit PMMA-Produkten, deren Molmasse vergleichbar der PMMA-Molmasse der Polymerblends war. Des Weiteren wurden immer Produkte verwendet die ebenfalls durch Suspensionspolymerisation hergestellt wurden, um den Einfluß des Herstellungsverfahrens auf die Resultate der Charpy-Schlagzähigkeiten auszuschließen.

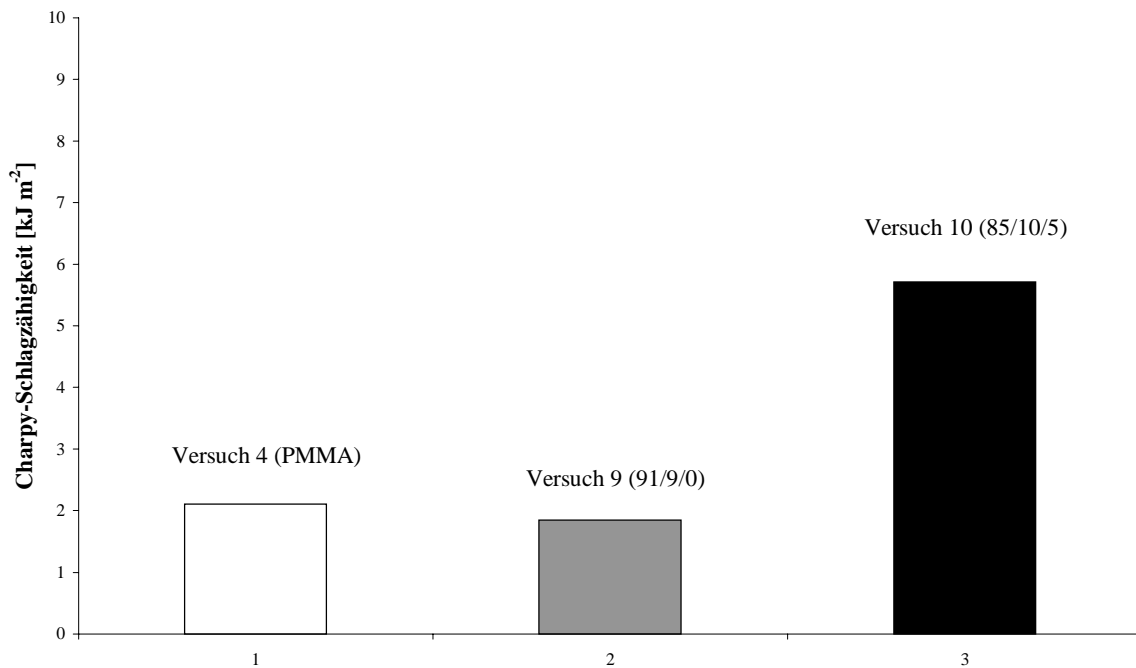


Abb. 5-36: Charpy-Schlagzähigkeit von reinem PMMA (Versuch 4) im Vergleich zu denen der Polymerblends mit (Versuch 10) und ohne (Versuch 9) Verträglichkeitsvermittler bei einem PnBA-Anteil von 10 Gew.% bei 80°C.

Abb. 5-36 ist zu entnehmen, dass das Polymerblend ohne Verträglichkeitsvermittler eine Charpy-Schlagzähigkeit vergleichbar der des reinen PMMA besitzt. Somit hat bei Verwendung des PnBA^N dessen Zusatz keinen Einfluß auf die Charpy-Schlagzähigkeit. Bei Zusatz des Verträglichkeitsvermittlers (DB4) jedoch kommt es zu einer deutlichen Verbesserung der Charpy-Schlagzähigkeit im Vergleich zum reinen PMMA (Versuch 4). Dieses Ergebnis läßt sich nicht durch die vorliegende Morphologie erklären. Ein Ansatz wäre, dass es bei Zusatz des Verträglichkeitsvermittlers zu einer Stabilisierung der Morphologie, also der PnBA^N-Domänen, in der PMMA-Matrix gekommen ist.

Außerdem wurde der Einfluß der PnBA-Molmasse bei einem PnBA-Anteil von 10 Gew.% auf die Charpy-Schlagzähigkeit untersucht, wobei ebenfalls der Einfluß des Verträglichkeitsvermittlers untersucht wurde (**Abb. 5-37**).

In **Abb. 5-37** sieht man, dass ohne Verträglichkeitsvermittler bei Verwendung von PnBA^N die Charpy-Schlagzähigkeit um die Hälfte niedriger liegt als bei Verwendung von PnBA^H. Dieser Effekt kehrt sich bei Zusatz des Verträglichkeitsvermittlers um. Auch hier spiegeln sich die unterschiedlichen Morphologien im Verhalten der Charpy-Schlagzähigkeiten wieder.

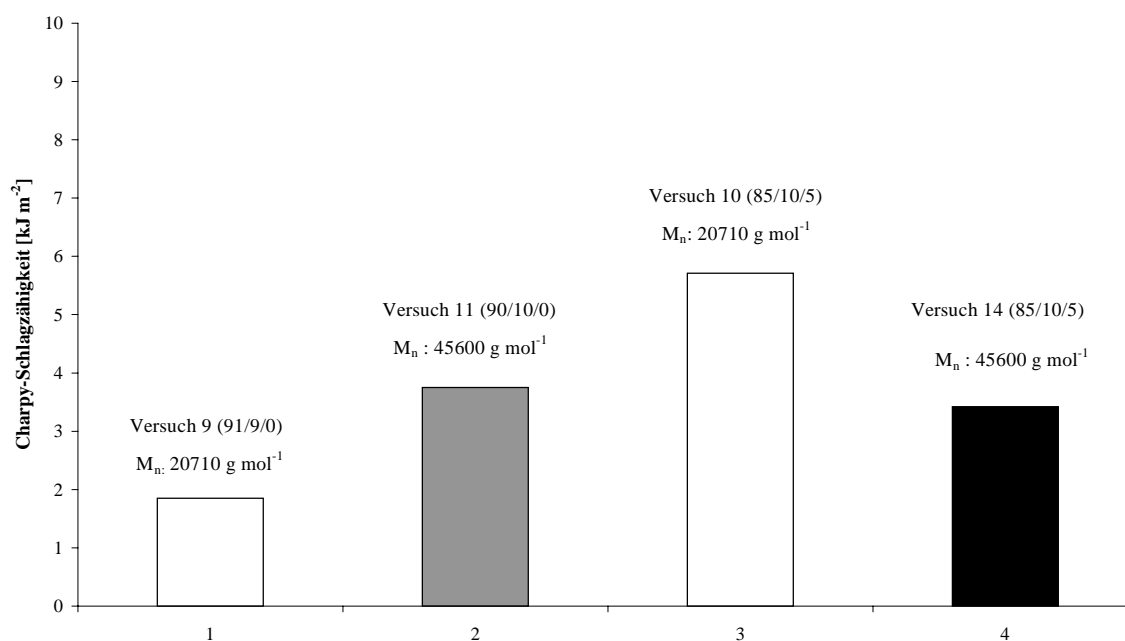


Abb. 5-37: Vergleich der Charpy-Schlagzähigkeiten für das PnBA^N (Molmasse: 20.710 g mol⁻¹) und PnBA^H (Molmasse: 45.600 g mol⁻¹) für ein PnBA-Anteil von jeweils 10 Gew.% mit (Versuch 10 und 14) und ohne (Versuch 9 und 11) Verträglichkeitsvermittler bei 80°C.

Allgemein läßt sich festhalten, dass bei den Pendelschlagversuchen nach Charpy vereinzelt Fehler bis zu 60% auftraten, weshalb Mehrfachmessungen (mindestens 3 Messungen) durchgeführt wurden. Diese Schwankungen sind unter anderem auf vorliegende Inhomogenitäten in den angefertigten Meßstäbchen zurückzuführen.

Die Resultate der Versuche mit einem PnBA^H-Anteil von 5 Gew.% zeigten im Vergleich zu reinem PMMA eine Verbesserung der Charpy-Schlagzähigkeit, wie dies durch den Zusatz einer Weichkomponente (PnBA) erwartet wird. Der Zusatz von Verträglichkeitsvermittlern hingegen bewirkt eine Abnahme der Charpy-Schlagzähigkeit und liegt teilweise unter dem Wert des reinen PMMA. Dieses Ergebnis ist unabhängig vom verwendeten Verträglichkeitsvermittler, und könnte auf die vorliegende Morphologie zurückgeführt werden. In dieser Morphologie liegen große PnBA^H-Domänen vor, die dazu führen, dass die Schlagenergie nicht so gut im Produkt verteilt werden kann, als wenn viele kleine Domänen vorliegen würden.

Des weiteren wurde der Einfluß der Reaktionstemperatur (Polymerblendbildungstemperatur) auf die Charpy-Schlagzähigkeit bei verschiedenen PnBA^H-Anteilen untersucht. Dabei wurden nur Versuche ohne Verträglichkeitsvermittler miteinander verglichen, wobei sich herausstellte, dass die Reaktionstemperatur bei einem PnBA^H-Anteil von 10 Gew.% keinen Einfluß auf die Charpy-Schlagzähigkeit hat. Dieses könnte wiederum auf der "schwammigen" Morphologie, die anscheinend keinerlei mechanische Festigkeit besitzt, beruhen. Bei einem PnBA^H-Anteil von 5 Gew.%

sieht dieses Bild etwas anders aus, dort kommt es bei Verringerung der Reaktionstemperatur zu einer Verringerung der Charpy-Schlagzähigkeit. Dieses kann auf die Bildung größerer PnBA^H-Domänen bei niedrigerer Reaktionstemperatur und damit verbundener längerer Reaktionszeit zurückgeführt werden.

Die Charpy-Schlagzähigkeiten der Polymerblends mit einem PnBA^N-Anteil von 10 Gew.% ohne und mit Verträglichkeitsvermittler zeigten im Vergleich zu reinem PMMA eine nur geringfügige Änderung der Charpy-Schlagzähigkeit. Somit kann bei diesem PnBA^N-Anteil sowohl ohne als auch mit Verträglichkeitsvermittler von keinerlei Wirkung des Verträglichkeitsvermittlers ausgegangen werden. Die Ergebnisse der Versuche mit der PnBA^N-Komponente führten zu einem etwas anderen Ergebnis. Dort bewirkte der Zusatz von Verträglichkeitsvermittlern eine bedeutende Verbesserung der Charpy-Schlagzähigkeit im Vergleich zu reinem PMMA. Das Polymerblend ohne Verträglichkeitsvermittler zeigte keinerlei Verbesserung der Charpy-Schlagzähigkeit durch den Zusatz des PnBA^N. Auch hier bestätigt sich die Abhängigkeit von der vorliegenden Morphologie. Die gute Verteilung des PnBA^N in der PMMA-Matrix mit Zusatz von Verträglichkeitsvermittlern bewirkt eine deutliche Verbesserung der Schlagzähigkeit, da der Verträglichkeitsvermittler anscheinend zu einer Stabilisierung der Morphologie führt.

Als letzten Punkt soll der Einfluß des Herstellungsverfahrens auf die Charpy-Schlagzähigkeit der erhaltenen Produkte untersucht werden. Dazu werden die Produkte, die durch einen Lösungs-Fällungsvorgang und durch eine „in-situ“-Herstellung erhalten wurden, verwendet. In **Tab. 5-2** sind die Charpy-Schlagzähigkeiten der jeweiligen Produkte aufgelistet.

Tab. 5-2: Vergleich der Charpy-Schlagzähigkeiten der Lösungs-Fällungsprodukte mit denen der „in-situ“-Produkte

Versuch	PMMA/PnBA/DB [%]	PMMA/PnBA [%]	Mittelwert [kJ m ⁻²]
20	94/6/0	94/6	7,9
23	90/5/5 (DB 1)	93/7	2,4
THF-Lösung	94/6/0	94/6	6,3
THF-Lösung	91/4/5 (DB 1)	95/5	8,6

Die Proben des Lösungs-Fällungsvorganges wurden angefertigt, indem die Polymeren PMMA ($M_n : 52.270 \text{ g mol}^{-1}$) und PnBA^H ($M_n : 45.600 \text{ g mol}^{-1}$) in einem gemeinsamen Lösungsmittel (THF) gelöst (2 Tage unter Lichtausschluß gerührt) und anschließend unter Rühren langsam in Methanol ausgefällt wurden. Das erhaltene Polymerblendpulver wurde getrocknet und anschließend entsprechend der Vorschrift in **Kap. 4.5** zu den entsprechenden Meßstäbchen verarbeitet. Die Lösungsprodukte wurden mit einem PnBA^H-Anteil von 5 Gew.% sowohl ohne als auch mit Verträglichkeitsvermittler (DB1) hergestellt. Von diesen Stäbchen wurde die Charpy-Schlagzähigkeit bestimmt. Die erhaltenen Charpy-Schlagzähigkeiten dieser Produkte wurden mit denen der „in-situ“-Produkte der Versuche 20 (ohne Verträglichkeitsvermittler) und 23 (mit Verträglichkeitsvermittler) verglichen (**Abb. 5-38**).

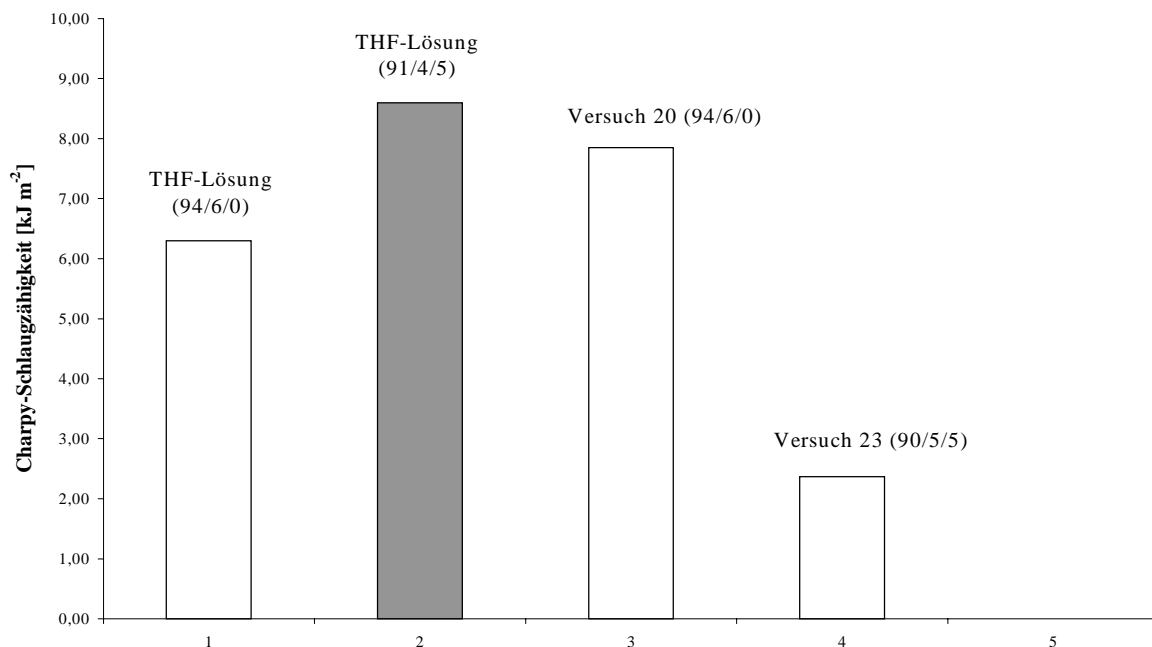


Abb. 5-38: Vergleich der Charpy-Schlagzähigkeiten der durch das Lösungs-Fällungsverfahren hergestellten Polymerblends mit denen durch das „in-situ“-Verfahren (Versuch 20 und 23) hergestellten Polymerblends bei einem PnBA^H-Anteil von 6 Gew.%.

Abb. 5-38 ist zu entnehmen, dass das Polymerblend ohne Verträglichkeitsvermittler, hergestellt nach dem Lösungs-Fällungsverfahren, eine fast genauso hohe Charpy-Schlagzähigkeit aufweist wie das durch das „in-situ“-Verfahren hergestellte Produkt. Ein Zusatz an Verträglichkeitsvermittlern bewirkt beim Lösungs-Fällungsverfahren eine Verbesserung der Charpy-Schlagzähigkeit, wohingegen bei den „in-situ“-Produkten eine Verschlechterung eintritt. Somit bestätigt sich bei diesem Vergleich wiederum, dass das ausgewählte Herstellungsverfahren (Suspensionspolymerisation)

nicht die gewünschte Wirkungsweise der zugesetzten Verträglichkeitsvermittler unterstützt. Im Lösungs-Fällungsverfahren scheint diese Unterstützung vorzuliegen, was sich anhand der Morphologie und der Charpy-Schlagzähigkeiten beweisen läßt.

Dies wiederum bedeutet auch, dass das Herstellungsverfahren Einfluß auf die Blendmorphologie und damit auch auf die resultierende Charpy-Schlagzähigkeit hat. Aufgrund der recht feinen Verteilung im Lösungs-Fällungsverfahren sollte man beim Produkt mit Verträglichkeitsvermittler erwarten, dass die resultierende Charpy-Schlagzähigkeit höher ist als die der "in-situ"-Produkte ohne Verträglichkeitsvermittler. Hierbei muß aber auch der Einfluß der Meßstäbchenpräparation, d.h. eventuelle Blasen einschüsse usw. während der Herstellung berücksichtigt werden.

6. Ergebnisdiskussion

Die in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Untersuchungen zur Polymerblend Herstellung haben gezeigt, dass eine „in-situ“-Polymerisation zur Herstellung von Polymerblends aus PMMA und PnBA generell möglich ist. Dabei wird MMA in Gegenwart von PnBA in einer Suspensionspolymerisation polymerisiert. Der wesentliche Vorteil der Suspensionspolymerisation als „in-situ“-Verfahren liegt in der einfachen Aufarbeitung der erhaltenen Produkte, die aufgrund der wenigen beteiligten Reaktionskomponenten eine hohe Reinheit aufweisen.

Das Ziel, eine möglichst homogene Verteilung der Weichkomponente PnBA in der Hartkomponente PMMA durch Zusatz von Verträglichkeitsvermittlern zu erzielen, konnte nicht erreicht werden. Die Wirkungsweise des Verträglichkeitsvermittlers wurde entsprechend der bekannten Dispergatorwirkung bei einem Öl/Wasser-Gemisch angenommen, bei dem sich der Dispergator in Richtung der Öl/Wasser-Phasengrenzfläche orientiert und so eine feine, stabile Verteilung der einen Phase in der anderen ermöglicht.

Zur Erklärung der sich bildenden „schwammartigen“ Morphologie mit eingelagerten großen Domänen kann der in dieser Arbeit durchgeführte Herstellungsprozess mit dem der HIPS-Herstellung verglichen werden. Zu Beginn der Reaktion liegt PnBA in MMA gelöst vor, unabhängig davon, ob Verträglichkeitsvermittler zugegen sind oder nicht. Nach dem Start der Reaktion kommt es zur Bildung geringer Mengen an PMMA, das als disperse Phase vorliegt. Im Laufe der Reaktion nimmt der Anteil der PMMA-Phase zu, bis an einem bestimmten Punkt dieser Anteil zu groß wird, um die disperse Phase zu bilden. An diesem Punkt ist die PnBA-Phase zu klein, um die Matrix zu bilden. Es kommt zu einem Phasenumschlag und damit zu einer Phasenumkehr. Während des Phasenumschlages bleiben vorhandenes MMA und schon gebildetes PMMA innerhalb des PnBA eingeschlossen. Aufgrund der steigenden Viskosität sind das eingeschlossene PMMA und MMA nicht mehr in der Lage, aus dem PnBA hinaus zu diffundieren. Diese Einschränkung der Diffusion führt letztendlich zur Bildung von Unterstrukturen, die anhand einer Phasenkontrastaufnahme (**Abb. 5-17**) dokumentiert werden konnte.

Der entscheidende Unterschied bei der Herstellung des PMMA/PnBA-Polymerblends zur HIPS-Herstellung liegt in der Tatsache begründet, dass beim HIPS eine Verfahrenskombination aus Substanz- und Suspensionspolymerisation verwendet wird. Dabei wird Polybutadien (PB) in Styrol dispergiert, wobei die Verteilung des PB in Styrol von der über den Rührer eingetragenen Energie abhängig ist. Wird durch Zusatz von Initiator die Polymerisation des Styrols zu Polystyrol (PS) gestartet polymerisiert dieses um die PB-Domänen herum. Die Verteilung des PB in der S/PS-Matrix wird dadurch nicht beeinflusst, sondern durch einsetzende Propfpolymerisation sogar noch stabilisiert. Wird dagegen bei der HIPS-Herstellung auf ein Rühren verzichtet, kommtes zur Bildung

einer kontinuierlichen Kautschukphase (Polybutadien) mit einer dispersen PS-Phase, wobei ein „schwammiges“, interpenetrierendes Netzwerk entsteht und nicht eine PS-Matrix mit dispersverteiltem PB [28].

Bei dem untersuchten Herstellungsverfahren mit Hilfe der Suspensionspolymerisation werden dagegen in einer wäßrigen Trägerphase Tropfen aus PnBA und MMA dispergiert. Auch hier hängt die Tropfengröße von der eingetragenen Rührerenergie ab. Wird jedoch durch Initiatorzugabe die Polymerisation von MMA zu PMMA gestartet erfolgt diese Reaktion ausschließlich innerhalb der Tropfen, auf die der Rührer keinen Einfluß hat. Die sich bildende Morphologie wird allein durch Diffusionsvorgänge bestimmt und führt zu ähnlichen Strukturen wie beim nicht gerührten HIPS-System; zu einer „schwammartigen“ Struktur mit Domänen, die eine Unterstruktur aufweisen.

Die gebildeten Unterstrukturen innerhalb einer Domäne treten gerade dann auf, wenn Verträglichkeitsvermittler bei der Polymerisation verwendet wurden. Dies läßt sich ebenfalls anhand der diffusionsgesteuerten Verteilung innerhalb der dispergierten MMA / PnBA-Tropfen erklären. Zu Beginn der Reaktion liegt innerhalb der Tropfen MMA als Lösungsmittel vor, in dem PnBA mit dem Verträglichkeitsvermittler gelöst ist. In diesem Stadium kann man von einer freien Beweglichkeit aller Reaktionskomponenten ausgehen, die dazu führt, dass PnBA in Knäuelform von MMA-Molekülen solvatisiert vorliegt. Da das MMA ein gutes Lösungsmittel für PnBA darstellt, kommt es zu einer Aufweitung der PnBA-Knäuel und damit verbunden zu einer Einlagerung von MMA-Molekülen innerhalb dieser PnBA-Knäuel. Gleichzeitig lagert sich aufgrund von Wechselwirkungen der Verträglichkeitsvermittler mit seinem PnBA-Block an das freie PnBA-Molekül an. Der PMMA-Block des Verträglichkeitsvermittlers richtet sich, mit MMA-Molekülen solvatisiert, zur MMA-Phase aus. Dadurch kommt es zu einer Ansammlung von MMA-Molekülen in der Nähe von PnBA-Knäueln. Wird diese Ausgangslösung durch eine radikalische Reaktion polymerisiert, setzt die Bildung von PMMA ein, wodurch es zu einem Anstieg der Viskosität der Reaktionslösung kommt. Die Reaktion kommt zu einem Punkt, an dem die Viskosität so hoch ist, dass eine Diffusion von PnBA-Ketten oder Verträglichkeitsvermittlern nur noch unendlich langsam möglich ist. Die Kinetik der MMA-Polymerisation innerhalb der Kugeln entspricht der Kinetik einer radikalischen Substanzpolymerisation. Ab einem bestimmten Umsatz an MMA ist mit dem Einsetzen des Gel-Effektes zu rechnen, der die Reaktionsgeschwindigkeit und somit den Umsatz und die Viskosität sehr schnell zunehmen läßt. Das in den PnBA-Bereichen eingelagerte MMA kann nicht mehr hindurchdiffundieren und polymerisiert dort. Durch den angelagerten Verträglichkeitsvermittler ist der „eingeschleppte“ MMA-Anteil so groß, dass er eigene Domänen bildet, die sichtbar als PMMA-Unterdomänen in einer PnBA-Domäne erscheinen. Bei Polymerisationen ohne Verträglichkeitsvermittler beschränkt sich der "mitgeschleppte" MMA-Anteil auf die Solvathülle der PnBA-Moleküle und ist damit so gering, dass keine eigenen Unterdomänen gebildet werden. Es wäre interessant, den exakten Aufenthaltsort der Verträglichkeits-

vermittler bestimmen zu können, was aber technisch nicht möglich ist, da die Blöcke des Diblockcopolymeren identisch sind mit den beteiligten Homopolymeren. Ein Kontrastieren mit geeigneten Reagenzien zur Anfertigung von TEM-Aufnahmen würde keine Unterscheidung zwischen Homopolymer und den entsprechenden Blöcken des Diblockcopolymeren ermöglichen.

Im Vergleich zu den „in-situ“-Produkten, bei denen keine Domänenverkleinerung durch den Verträglichkeitsvermittler beobachtet wurde, zeigt sich beim Lösungsmischen, dass ein Zusatz von Verträglichkeitsvermittlern eine Reduzierung der Domänengröße bewirkt. Beim Lösungsmischen werden fertige Polymere in einem Lösungsmittel gelöst und danach ausgefällt. Durch den Fällungsvorgang kommt es zu einer sehr intensiven Vermischung der Polymeren und des Verträglichkeitsvermittlers, da diese aus einer homogenen Lösung ausgefällt werden. Durch diesen Vorgang kommt es zu einer feinen Verteilung der PnBA-Komponente in der PMMA-Matrix. Dies zeigt, dass die Verträglichkeitsvermittler generell in der gewünschten Weise wirken, in der „in-situ“-Herstellung aber diese Wirkung nicht entfalten können. Somit kann ausgeschlossen werden, dass die fehlende Wirkung der Verträglichkeitsvermittler in einer Suspensionspolymerisation auf ein Nichtwirken der Verträglichkeitsvermittler selber deuten würde, z.B. durch zu geringe Blocklängen.

Betrachtet man abschließend die Ergebnisse der Schlagzähigkeitsuntersuchungen nach der Charpy-Methode so kommt man zu dem Schluß, dass für „in-situ“-Polymerblends nur unwesentlich bessere Werte erhalten werden als bei reinem PMMA gleicher Molmasse. Bei Zusatz von Verträglichkeitsvermittler kommt es zu keiner Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und teilweise sogar zu Verschlechterungen, was auf die vorliegende „schwammige“ Morphologie (**Abb. 5-13**) zurückgeführt werden kann, die anscheinend zu keinerlei mechanischer Festigkeit führt. Je größer die Domänen werden, desto schlechter sind die mechanischen Eigenschaften. Je kleiner die Domänen desto bessere mechanische Eigenschaften liegen vor. Dies zeigen die Versuche aus dem Lösungsmischen, wo der Verträglichkeitsvermittler eine feinere Verteilung der PnBA-Komponente erzielt.

7. Ausblick

Bei der Herstellung der Polymerblends aus PMMA mit PnBA zeigt diese Arbeit, dass die Verwendung der Verträglichkeitsvermittler in einer Suspensionspolymerisation nicht die erwartete Wirkung zeigt. Die Nichtwirksamkeit liegt dabei an dem Polymerisationsverfahren und nicht am Verträglichkeitsvermittler selbst. Wenn an diesem Polymerisationsverfahren festgehalten werden soll, könnten durch eine Veränderung der verfahrenstechnischen Parameter Änderungen in den Polymerblendstrukturen erzielt werden, was in dieser Arbeit ausgeschlossen wurde, indem die verfahrenstechnischen Parameter konstant gehalten wurden. Eine Verbesserung bedarf in diesem Zusammenhang auf jeden Fall die Anfertigung der Mikrotomschnitte, um bessere Aussagen über die Blendmorphologien machen zu können. Es wäre sinnvoll, von allen zur Verfügung stehenden Polymerblends stets Tieftemperaturschnitte an einem Ultrakryomikrotom anzufertigen.

Eine andere Möglichkeit wäre die Auswahl eines anderen Polymerisationsverfahrens, bei dem während der Reaktion die Verteilung der Polymere nicht auf Diffusionsvorgänge beschränkt bleibt, sondern die Wirkung der Verträglichkeitsvermittler durch verfahrenstechnische Aspekte unterstützt werden kann. Ideal wären Verfahrenskombination, wie sie zur Herstellung von HIPS angewendet werden. Dabei bietet sich die Kombination von Substanz- und Suspensionpolymerisation an, wobei das Rühren der Reaktionsmischung in der Substanzpolymerisation gerade dazu führt, dass die Verträglichkeitsvermittler ihre Wirkung entfalten könnten.

Neben einer Verfahrenskombination käme auch ein anderes Polymerisationsverfahren in Frage, bei dem z.B. der Reaktionsraum verkleinert wird. Eine Verkleinerung des Reaktionsraumes führt von großen Suspensionskugeln (bis zu 2 mm Durchmesser) zu kleineren wie z.B. einer Mini- und Mikroemulsionspolymerisation ($< 1\mu\text{m}$ Durchmesser), wodurch auf einen Zusatz von Verträglichkeitsvermittlern verzichtet werden könnte. Nachteil bei diesen Verfahren könnte jedoch der hohe Anteil an Emulgator sein, der zu einer „Verunreinigung“ des Polymerblends führt.

Generell läßt sich sagen, dass eine Änderung der Verfahrensbedingungen bestehender Polymerisationen einfacher und kostengünstiger durchzuführen ist, als dass Polymere durch neue Reaktionsverfahren entwickelt werden.

8. Literatur

- [1] K.H. Ott, L. Morbitzer in: Kunststoff Handbuch 3/2 Technische Polymer-Blends, **1993**, S.1
- [2] L.A. Utracki, A. Lezek, Polymer Alloys and Blends, Hanser Publishers, **1989**, S. 29 ff
- [3] H. Saechtling, Kunststoff Taschenbuch, Hanser Verlag, **1992**, S. 318 ff
- [4] M. Lu, D.R. Paul, *Polymer*, Vol.37, **1996**, S. 125 ff
- [5] W. Wunderlich, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 244, **1997**, S. 135 ff
- [6] J.H. Wendorff in: Kunststofftechnik: Aufarbeiten von Polymerblends, VDI Verlag, **1989**, S. 11 ff
- [7] S. Datta, D.J. Lohse, Polymeric Compatibilizers, Hanser Publishers, **1996**, S. 3 ff
- [8] D.W. van Krevelen, Properties of Polymers, Chapter 7: Cohesive Properties and Solubility, S. 189 ff
- [9] E.A. Grulke in: Polymer Handbook, Wiley & Sons, V. Physical Constants of some Important Polymers, **1989**, VII / 519 ff
- [10] L.G. Hughes, G. Britt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1961**, Vol. V, No. 15, S. 337 ff
- [11] D.J. Walsh in: Comprehensive Polymer Science, Pergamon Press, Vol. 2: Polymer Properties, Chapter 5: Polymer Blends, **1989**, S. 135 ff
- [12] D.R. Paul, J.W. Barlow, H. Keskkula in: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering: Polymer Blends, Wiley & Sons, **1989**, Vol. 12, S. 399 ff
- [13] A. Ajji, L.A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **1996**, Vol. 36, No. 12, S. 1574 ff
- [14] R. Kulasekere, H. Kaiser, J.F. Ankner, *Macromolecules*, **1996**, 29, S. 5493 ff
- [15] J. Folkes, P.S. Hope in: Polymer Blends and Alloys, Chapman and Hal: Compatibilisation and reactive blending, **1993**, S. 46ff

-
- [16] R. Israel, D. Jasnow, A. Balazs, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 102 (20), S. 8149 ff
- [17] C. Creaton, E. Kramer, *Macromolecules*, **1992**, 25, S. 3075 ff
- [18] C. Auschra., R. Stadler., *Polymer*, **1993**, Vol. 34, No. 10, S. 2081 ff
- [19] C. Koning, M. van Duin, C. Pagnouille, R. Jerome, *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, Vol. 23, S. 707 ff
- [20] H.G. Yuan, G. Kalfas, W.H. Ray, *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **1991**, 31(2&3), S. 215 ff
- [21] H. Gerrens in: Dechema-Kurs: Polymerisationstechnik, *Teil III*, **1992**, S. 58 ff
- [22] H.G. Elias, *Makromoleküle*, Band 1, Hüthig & Wepf Verlag, **1990**
- [23] Stoye, Freitag, *Lackharze: Chemie, Eigenschaften und Anwendung*, Hanser Verlag, **1994**, S. 292 ff
- [24] M.E. Soderquist, R.P. Dion, in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering: High Impact Polystyren*, Wiley & Sons, **1989**, Vol. 16, S. 88 ff
- [25] Graham, F. Freeguard, *Br. Polym. J.*, **1974**, 6, S. 205 ff
- [26] J.L. Amos, *Polym. Eng. Sci.*, **1974**, Vol. 14, No.1, S. 1 ff
- [27] H. Keskkula, G.E. Molau, *J. Polym. Sci. Part A-1*, **1966**, Vol. 4, S. 1595 ff
- [28] H. Willersinn, *Die Makromolekulare Chemie*, **1967**, 101, S. 296 ff
- [29] H. Dominghaus, *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, VDI Verlag, **1992**
- [30] D. Jung, E. Penzel, F. Wenzel in: *Ullmann`s Enzyklopädie der technischen Chemie: Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen*, Band 19, **1980**, S. 1 ff
- [31] H. G. Elias, *Makromoleküle*, Band 2, Hüthig & Wepf Verlag, **1990**
- [32] C. He, M. Donald, F. Butler, *Macromolecules*, **1998**, 31, S. 158 ff
- [33] Pavlinec, Lazar, *J. Macromolecular Sci.*, **1994**
- [34] Wang, R. Jerome, P. Teyssie, *J. Phys. org. chem.*, **1995**, Vol. 8, S. 208 ff

- [35] U. Schmalbrock, *Dissertation*, Universität G.H. Essen, **1991**
- [36] H. Hopf, H. Lüssi, E. Hammer, *Die Makromolekulare Chemie*, **1965**, 82, S. 175 ff
- [37] I. Woothikankkhan, R.P. Burford, R.P. Chaplin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1996**, Vol. 62, S. 835 ff
- [38] W. Wunderlich in: Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie: Homopolymerisation bzw. Copolymerisation, Band E 20: Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, **1987**, S. 1144 ff
- [39] D. Jung, E. Penzel in: Ullman`s Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 19, **1980**, S. 14
- [40] D. Wolters, *Dissertation*, Universität G.H. Essen, **1996**
- [41] J.D. Moore, *Polymer*, **1971**, 12, S. 478 ff
- [42] G.F. Freeguard, *Polymer*, **1972**, Vol. 13, S. 366 ff
- [43] A. Echte, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **1977**, 58/59, S. 175 ff
- [44] B.B. Kine, R.W. Novak in: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering: Acrylic and Methacrylic Ester Polymers, Wiley & Sons, **1989**, Vol.1, S. 234 ff
- [45] E. Penzel in: Ullmann`s Encyclopedia of Industrial Chemistry: Polyacrylates, Vol. A 21, VCH-Verlag, **1992**, S. 157 ff
- [46] S.Y. Hobbs, *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, **1980**, C 19 (2), S. 222 ff
- [47] R. Janda, *Kunststoffverbundsysteme: Grundlagen, Anwendung, Verarbeitung, Prüfung*, VCH-Verlag, **1990**

9. Anhang

Chemikalien

Methylmethacrylat (MMA)

Das von der Degussa AG bezogene MMA wurde über CaH_2 getrocknet und anschließend im Vakuum destilliert und unter Schutzgas bis zur Verwendung aufbewahrt.

n-Butylacrylat (nBA)

Das n-Butylacrylat wurde von der BASF AG zur Verfügung gestellt. Die Reinigung erfolgte ebenfalls durch Trocknen über CaH_2 und anschließende Destillation im Vakuum und Aufbewahrung unter Schutzgas.

Tetrahydrofuran (THF)

Das THF wurde über CaH_2 getrocknet und vor dem Einsatz destilliert.

Xylol

Das Xylol wurde von der Firma Fluka als p.a. Ware bezogen und direkt verwendet.

Polyvinylpyrrolidon K90 (PVP)

Das PVP wurde von der Firma Fluka bezogen und direkt verwendet.

Dibenzoylperoxid (BPO)

Das BPO wurde von der Firma Fluka bezogen und ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt.

Dodecylmercaptan

Das Dodecylmercaptan wurde von der Firma Fluka bezogen und wurde ohne weitere Reinigung direkt verwendet.

Araldite CY212

Das Araldite wurde bei der Firma Plano bezogen.

Polymere**Polymethylmethacrylat (PMMA)**

Das PMMA (Lucryl: $M_n = 52.270 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w = 87.807 \text{ g mol}^{-1}$, $D = 1,68$) wurde von der BASF AG zur Verfügung gestellt und lag als Granulat vor.

Poly(*n*-butylacrylat) (PnBA)

Das unter dem Handelsnamen Acronal 4F erhältliche PnBA ($M_n = 20.710 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w = 82.580 \text{ g mol}^{-1}$ und $D = 4$) wurde von der BASF AG zur Verfügung gestellt. Neben diesem Produkt standen noch zwei weitere zur Verfügung, das Acronal 4Fvar1 ($M_n = 45.600 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w = 123.600 \text{ g mol}^{-1}$ und $D = 2,7$), sowie das Acronal 4var2 ($M_n = 50.900 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w = 147.400 \text{ g mol}^{-1}$ und $D = 2,9$) welche ebenfalls von der BASF AG zur Verfügung gestellt wurden.

Geräte:

¹H-NMR-Spektrum

Die ¹H-NMR-Spektren wurden an einem 300 MHz Gerät der Firma Varian (Typ XL-200) aufgenommen.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Detektor : Knauer Differentialrefraktometer / Viscometer

Eluent : Chloroform p.a

Temperatur : 30°C

P : 5 bis 10 MPa (normal) und 16 MPa maximal

Säulen : MZ SDplus, 1816263, 5 µm, 300/8 mm, 1,4 MPa,
linear 100 – 2.000000 (g mol⁻¹)

MZ SDplus, 1816264, 5 µm, 300/8 mm, 1,4 MPa,
linear 100 – 2.000000 (g mol⁻¹)

MZ SDplus, 1816265, 5 µm, 300/8 mm, 1,4 MPa,
linear 100 – 2.000000 (g mol⁻¹)

Theoretische Bodenzahl (Tangentenmethode / Basislinie) : N = 61.500 (/1000 mm)
(DIN 55672) : N = 68.200 (/1000 mm)

Kalibrierungen

Universelle Kalibrierung:

Die Kalibrierungsfunktion ist erstellt aus 49 Substanzen, davon 3 im Oligomerbereich. Die restlichen 46 sind Polymerstandards aus Poly(styrol), Poly(methylmethacrylat), Poly(butadien) und Poly(isopren).

Klassische Kalibrierung:

PB, PI, PS, PMMA, PMA, PBA, PVAc

Auswertung erfolgt mit Hilfe eines Computers und entsprechenden Softwareprogrammen.

Mikroskop

Zur Bestimmung der Morphologien der Suspensionsprodukte (Polymerblends) wurde ein Olympus System Mikroskop CX 40 verwendet. Dieses konnte als Phasenkontrast-, Dunkelfeld- und Hellfeldmikroskop verwendet werden. Es standen folgende Olympus Objektive zur Verfügung: Ach: 4x, 10x, 20x, 40x und 100x. Als Okular wurde ein CWH 10x verwendet. Aufgrund dieser Konstellation ergaben sich Vergrößerungen von 40, 100, 200, 400 und 1.000fach. Das Mikroskop war mit einer Kamera vom Typ Olympus OM System Sc 35 ausgestattet. Es wurde eine automatische Belichtungszeit ausgewählt und ein Iso 50 / 18° PanF 36exp Film verwendet. Mit dieser Ausrüstung war es möglich, bei 1.000facher Vergrößerung eine Auflösung bis zu 1 µm zu erhalten (1.000fache Vergrößerung: 1 cm = 10 µm).

Ultramikrotom

Die Schnitte bei Zimmertemperatur wurden an dem Ultramikrotom UCT der Firma Leica angefertigt.

Umsatz-Zeit-Kurven von PMMA und PnBA bei der GTP

Hier sind beispielhaft die Umsatz-Zeit-Kurven von PMMA und PnBA dargestellt, die bei der GTP erhalten wurden.

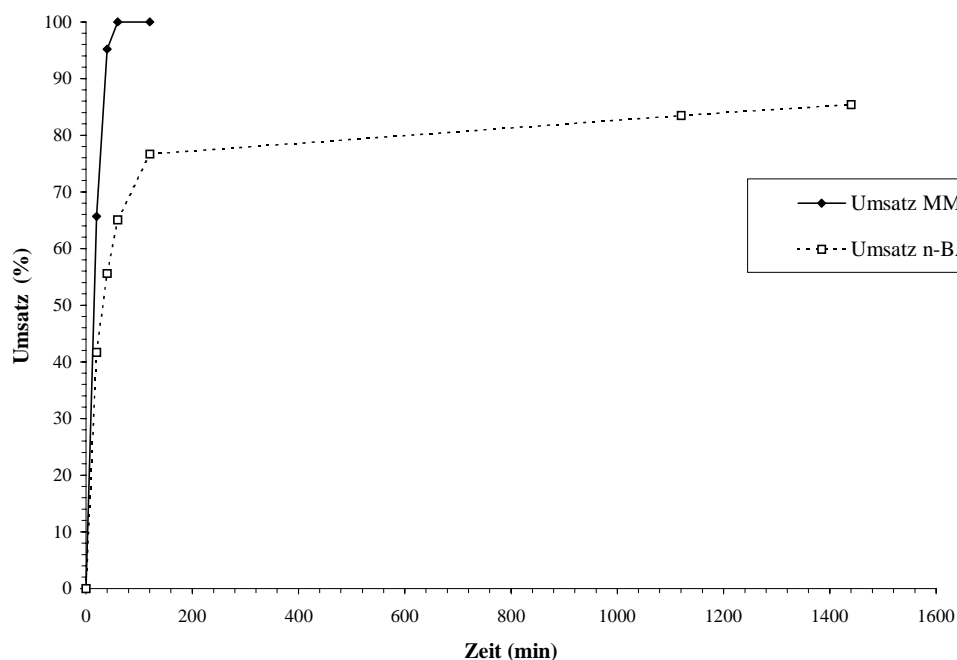


Abb. A-1: Umsatz-Zeit-Kurve von PMMA und PnBA bei der GTP

Den Kurven ist zu entnehmen, dass eine Reaktionszeit von 60 Minuten bei der Herstellung des PMMA-Blocks ausreicht, um einen 100%igen Umsatz zu erreichen. Im Gegensatz dazu wird beim PnBA-Block eine Reaktionszeit von 24 Stunden benötigt um einen Umsatz von mindestens 80 % zu erhalten. Diese Ergebnisse sind noch einmal in der **Tab. A-1** dargestellt. Es wurde nachfolgend aufgeführter Reaktionsansatz verwendet:

c (nBA)	=	1,79 mol L ⁻¹
c (MMA)	=	1,79 mol L ⁻¹
c (TBABB)	=	5,95 * 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹
c (MTS)	=	5,95 * 10 ⁻³ mol L ⁻¹
V (THF)	=	210 ml

Tab. A-1: Umsatz-Zeit-Daten der PMMA- und PnBA-Herstellung mit Hilfe der GTP

Zeit [min]	Umsatz (MMA) [%]	Umsatz (nBA) [%]
0	0	0
20	65,7	41,7
40	95,2	55,6
60	99,97	65,1
120	100	76,7
1120	-	83,5
1440	-	85,4

Reaktionsansätze zur Herstellung der Polymerblends

Nachfolgend werden die Reaktionsansätze aufgeführt, die bei der Suspensionspolymerisation verwendet wurden. Dabei sind folgende Werte, die konstant gehalten wurden, nicht aufgeführt: V (MMA) = 150 ml und V (Wasser) = 450 ml.

Tab. A-2: Reaktionsansätze zur Polymerblendherstellung

Versuch	Polymerverhältnis	c (Dodecylmercaptan) [mol L ⁻¹]	c (PVP) [g L ⁻¹] *	c (BPO) [mol L ⁻¹]	m (PnBA) [g]	m (DB) [g]	T [°C]
1	PMMA	-	2,00*	0,020	-	-	80
2	PMMA	0,010	2,00*	0,020	-	-	80
3	PMMA	0,021	2,00	0,020	-	-	80
4	PMMA	0,031	0,31	0,020	-	-	80
5	PMMA	0,031	1,01	0,020	-	-	80
6	PMMA	0,031	0,50	0,020	-	-	80
7	PMMA	0,031	0,31	0,019	-	-	80
8	90/10/0	0,048	0,29	0,019	7,46	-	80
9	91/9/0	0,048	0,30	0,019	7,42	-	80
10	85/10/5	0,048	0,30	0,019	7,28	7,13	80
11	90/10/0	0,020	0,34	0,019	14,4	-	80
12	87/12/1	0,025	2,00*	0,020	14,9	1,62	80
13	88/11/1	0,022	0,30	0,020	7,22	1,65	80
14	85/10/5	0,020	0,33	0,019	15,2	7,86	80
15	89/10/1	0,022	0,30	0,020	14,3	1,55	80
16	84/11/5	0,020	0,31	0,019	14,49	7,81	80
17	90/10/0	0,020	0,30	0,019	14,1	-	60
18	86/9/5	0,020	0,32	0,020	7,05	7,41	60
19	93/7/0	0,025	0,30	0,019	7,13	-	80
20	94/6/0	0,020	0,33	0,020	7,15	-	80
21	93/6/1	0,020	0,30	0,019	7,08	1,48	80
22	90/5/5	0,020	0,34	0,020	7,13	7,48	80
23	90/5/5	0,020	0,31	0,019	7,54	7,55	80
24	93/7/0	0,020	0,30	0,019	8,19	-	60
25	89/6/5	0,020	0,30	0,019	7,44	7,57	60

* Hierbei setzt sich die Dispergatorkonzentration zu gleichen Anteilen aus PVP und Hydroxylapatit zusammen

Bestimmung der Charpy-Schlagzähigkeiten

Nachfolgend werden die bei der Messung der Schlagzähigkeit nach der Charpy-Methode erhaltenen Meßwerte sowie die ermittelten Stäbchendicken, die zur Berechnung der Charpy-Schlagzähigkeiten benötigt wurden, aufgeführt. Die Charpy-Schlagzähigkeit wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$(\text{Meßwert/Stäbchendicke}) * 100 = \text{Charpy-Schlagzähigkeit [J]}$$

Meßwerte:

Tab. A-3: Erhaltene Meßwerte bei der Charpy-Schlagzähigkeitsmessung

Versuch	Polymerverhältnis	1.Messung [J]	2.Messung [J]	3.Messung [J]	4.Messung [J]
3	PMMA	0,322	0,157	0,124	-
4	PMMA	0,103	0,076	0,094	-
9	91/9/0	0,04	0,085	0,07	-
10	85/10/5(DB 4)	0,088	0,236	0,243	-
11	90/10/0	0,112	0,161	0,157	-
14	85/10/5(DB 1)	0,134	0,144	0,147	-
17	90/10/0	0,138	0,144	-	-
19	93/7/0	0,425	0,164	0,210	0,318
20	94/6/0	0,326	0,359	0,330	-
22	90/5/5(DB 3)	0,128	0,154	0,141	0,151
23	90/5/5(DB 1)	0,106	0,100	0,091	-
24	93/7/0	0,154	0,192	0,171	-
25	89/6/5(DB 1)	0,154	0,151	0,134	-
THF	94/6/0	0,265	0,26	0,263	-
THF	89/6/5(DB 1)	0,36	0,358	0,356	-

Stäbchendicken

Die Stäbchendicken wurden mit Hilfe einer elektronischen Schieblehre ermittelt.

Tab.A-4: Dicke der Meßstäbchen zur Bestimmung der Charpy-Schlagzähigkeiten

Versuch	Polymerver- hältnis	1.Messung [mm]	2.Messung [mm]	3.Messung [mm]	4.Messung [mm]
3	PMMA	4,23	4,24	4,24	-
4	PMMA	4,30	4,36	4,31	-
9	91/9/0	4,16	4,20	4,18	-
10	85/10/5(DB 4)	4,28	4,18	4,21	-
11	90/10/0	3,90	4,21	4,28	-
14	90/10/5(DB 1)	4,23	4,13	4,40	-
17	90/10/0	4,20	4,13	-	-
19	93/7/0	4,21	4,29	4,34	4,21
20	94/6/0	4,22	4,18	4,18	-
22	90/5/5(DB 3)	4,22	4,20	4,20	4,25
23	90/5/5(DB 1)	4,26	4,15	4,11	-
24	93/7/0	4,26	4,18	4,15	-
25	89/6/5(DB 1)	4,29	4,26	4,27	-
THF	94/6/0	4,20	4,13	4,17	-
THF	89/6/5(DB 1)	4,18	4,16	4,14	-

Tab. A-5: Reaktionsansätze zur Herstellung der Diblockcopolymeren mit Hilfe der GTP

DB	c (MMA) [mol L ⁻¹]	c (n-BA) [mol L ⁻¹]	c (MTS) [mol L ⁻¹]	c (TBABB) [mol L ⁻¹]	P _{theo} (DB)	Mn ^{*theo} (DB) [g mol ⁻¹]	T [°C]	t 1.Block [min]	t 2.Block [min]	V (THF) [ml]	Mn _{prak} (DB) [g mol ⁻¹]	Mn ¹ _{prak} PMMA [g mol ⁻¹]	Mn _{prak} PnBA [g mol ⁻¹]	Umsatz n-BA [%]
1	2,00	2,00	6,64 10 ⁻³	6,64 10 ⁻⁵	602	68.875	20	60	1.440	113	53.571	28.393	25.178	80
2	2,00	2,00	7,50 10 ⁻³	6,80 10 ⁻⁵	534	61.092	20	60	1.440	113	56.370	30.440	25.930	83
3	1,33	1,33	0,01	6,80 10 ⁻⁵	266	30.432	20	60	2.880	135	26.260	13.393	12.867	84
4	1,33	1,33	6,00 10 ⁻³	6,80 10 ⁻⁵	444	50.796	20	60	2.880	135	42.630	23.873	18.757	76
5	1,34	1,34	0,0133	6,82 10 ⁻⁵	202	23.110	20	60	2.880	37,4	19.680	10.037	9.643	78
6	0,80	1,33	7,80 10 ⁻³	6,80 10 ⁻⁵	273	32.319	20	60	1.440	150	26.560	11.952	14.608	73
7	1,33	1,33	7,00 10 ⁻³	7,26 10 ⁻⁵	380	43.474	20	60	1.440	24,6	26.940	17.511	9.429	40

* Hierbei ist zu berücksichtigen, dass dieser Wert nicht erreicht werden kann, da der PnBA-Block keinen 100%igen Umsatz liefert
 1 Der MMA-Umsatz betrug immer 100 %

Referent : Prof. Dr. F. Bandermann
Korreferent : Prof. Dr. H. Rehage

„Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln durchgeführt habe“.

Andreas Strunk-Westermann

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name : Andreas Strunk-Westermann, geb. Strunk
Anschrift : Rotenbühlerweg 50
66123 Saarbrücken

Geburtsdatum : 22.07.1968
Geburtsort : 44536 Lünen
Staatsangehörigkeit : Deutsch
Familienstand : Verheiratet

Schulausbildung

1975 – 1979 : Grundschule Lünen
1979 – 1985 : Realschule Lünen
1988 – 1989 : Fachoberschule 1 für Technik, Bochum
Abschluß: Fachhochschulreife

Berufsausbildung

1985 – 1988 : Berufsfachschule 1 für Technik, Bochum
Abschluß: Chemisch-Technischer Assistent

Hochschulausbildung

10/89 – 09/91 : Grundstudium Chemische Ingenieurwissenschaften
10/91 – 01/93 : Grundstudium Chemie mit Vordiplom
02/93 – 09/95 : Hauptstudium Chemie
11/95 – 07/96 : Diplomarbeit
Thema: Radikalische Lösungscoolymerisation von Butadien mit Acrylnitril (in Chlorbenzol unter nicht-azeotropischen Bedingungen)
Abschluß: Diplom-Chemiker

07/96 :
10/96 – 09/99 : Dissertation am Institut für Technische Chemie der Universität GH Essen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. F. Bander mann
Thema: „In-situ“-Polymerisation von Methylmethacrylat in Gegenwart von Poly(n-butylacrylat) mit Poly(methylmethacrylat-block-n-butylacrylat) als Verträglichkeitsvermittler

10/96 – 09/99 : Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F. Bander mann, Technische Chemie, UGH Essen

seit 10/99 : Industrietätigkeit bei der Fa. Tresphaphan GmbH, Neunkirchen