

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 bildene 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**