

4. Experimenteller Teil

4.1 Herstellung der Verträglichkeitsvermittler

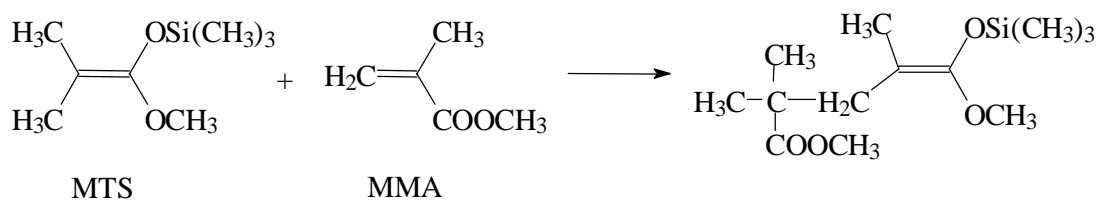
4.1.1 Gruppenübertragungspolymerisation (GTP)

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.

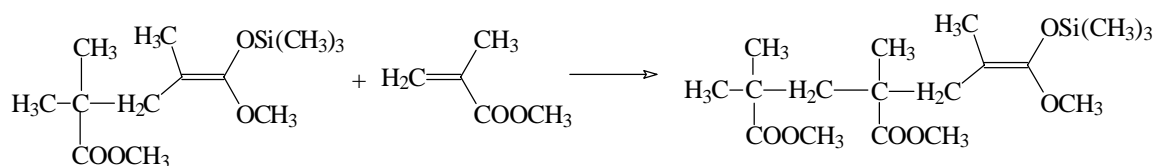
Bei der GTP, die als „lebende Polymerisation“ bezeichnet wird, handelt es sich um ein 1983 von Du Pont de Nemours & Co. veröffentlichtes Polymerisationsverfahren, das sich besonders zur Polymerisation der Acryl- und Methacrylsäurederivate eignet. Durch dieses Polymerisationsverfahren besteht die Möglichkeit, 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.

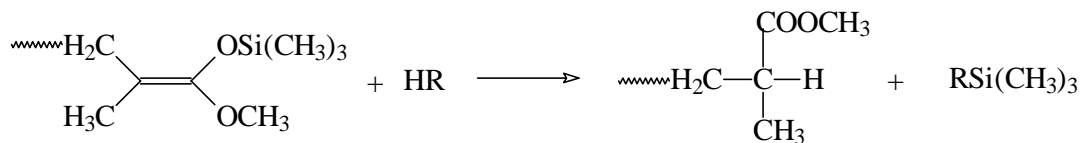


An diese Startreaktion erfolgt nun in der Wachstumsreaktion eine weitere Monomeraddition unter Aufrechterhaltung des lebenden Charakters. Alle wachsenden Polymerketten tragen dabei eine Silylketenacetalfunktion, die jeweils innerhalb der addierenden Monomereinheit neu ausgebildet wird. Das Wachstum ist 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 $20.710 \text{ g mol}^{-1}$ (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 $20.710 \text{ g mol}^{-1}$ 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. $30.000 \text{ g mol}^{-1}$ 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 $20.000 \text{ g mol}^{-1}$ 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 Fällern 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**).

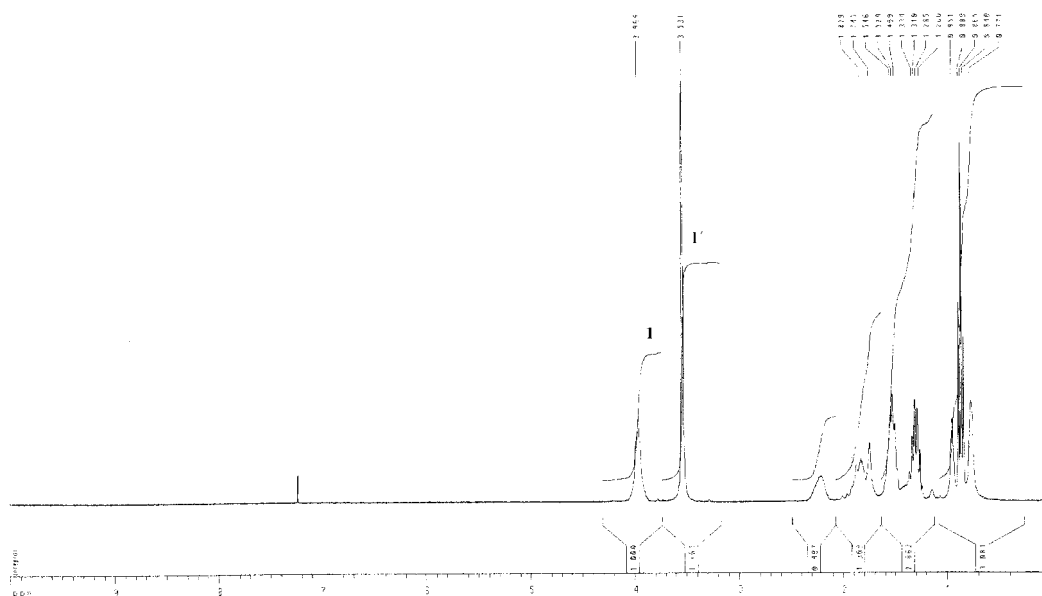


Abb. 4-1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Diblockcopolymeren DB1 gemessen mit einem 300 MHz Spektrometer der Firma Variant (Typ XL-200)

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.

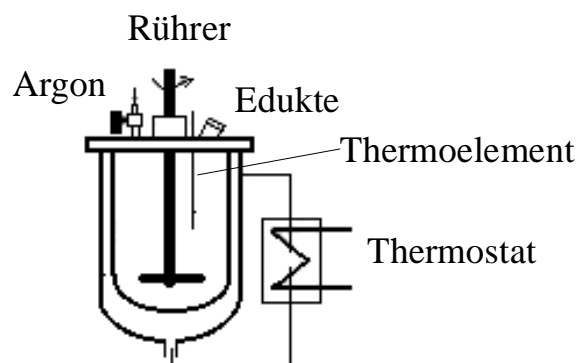


Abb. 4-2: Zur Suspensionspolymerisation verwendeter 1 L Glasreaktor der Firma Büchi

* 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.

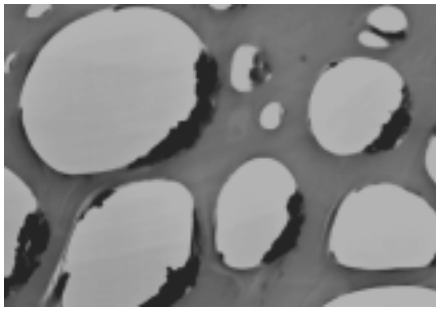


Abb. 4-3: TEM-Aufnahme der Morphologie des Versuchs 23 (90/5/5) (Schnittdicke: 50 nm, 5 Gew.% DB1, Vergrößerung: 3.000fach)

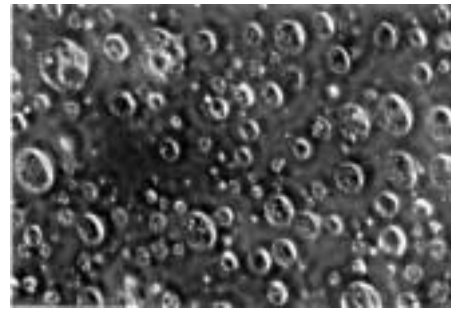


Abb. 4-4: Phasenkontrastaufnahme des Versuchs 23 (90/5/5) (Schnittdicke: 1.000 nm, 5 Gew.% DB1, Vergrößerung: 1.000fach)

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 kontrastierte 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.