

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**).

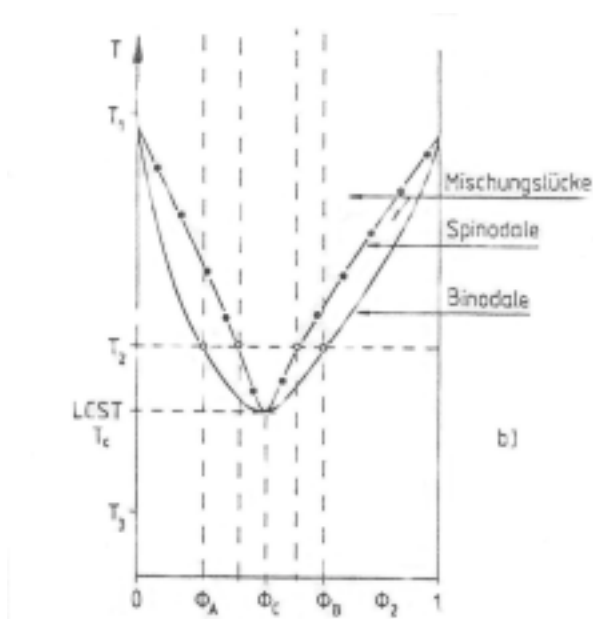


Abb. 3-1: Phasendiagramm (T, ϕ) einer binären Polymermischung [6]

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.

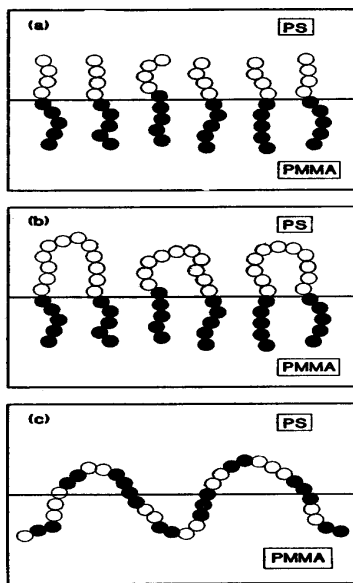


Abb. 3-2: Orientierung unterschiedlicher Verträglichkeitsvermittler an einer Polymerblendphasengrenzfläche: a) Diblockcopolymer, b) Triblockcopolymer und c) Random Copolymer [14].

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. Glastemperatur 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 Fällungsmittelresten • Form des Endproduktes abhängig vom Fällungsvorgang • Polymer meistens mit Monomeren oder Fällungsmittel 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.

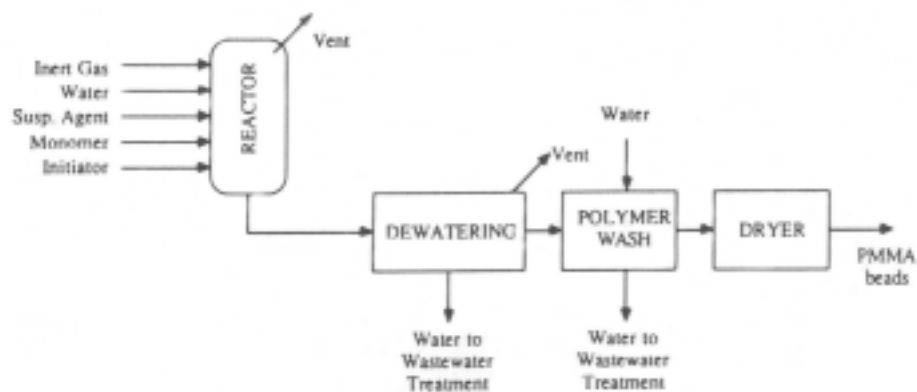


Abb. 3-3: Herstellung von PMMA mit Hilfe eines Suspensionspolymerisationsprozesses [20]

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.