

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

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

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

Abkürzungsverzeichnis

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

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

Symbole:

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

1. Zusammenfassung

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

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

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

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

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

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

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

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

2. Einleitung und Aufgabenstellung

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

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

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

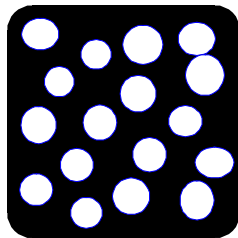
Eine interessante Eigenschaftsveränderung durch die Polymerblendherstellung ist die Schlagzähmodifizierung von Standardthermoplasten wie PS, PMMA und PVC (Hartkomponente) durch Zusatz von Kautschuken oder Acrylaten wie PB oder PnBA (Weichkomponente). Das erste Patent eines kommerziell erhältlichen schlagzähmodifizierten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

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

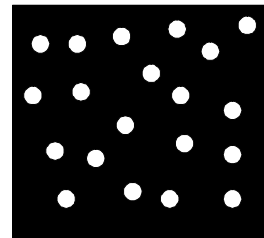
Eine Möglichkeit, das Anwendungsspektrum des PMMA zu erweitern, ist die Herstellung von Polymerblends, wobei die Schlagzähmodifizierung durch die Verwendung einer Weichkomponente im Vordergrund steht. Verschiedene schlagzähmodifizierte PMMA-Polymerblends sind heutzutage kommerziell erhältlich, wie z.B.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

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

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



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



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

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

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

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

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

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

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