

# Darstellung und Charakterisierung von Nanokompositen auf Basis von Polyacrylaten

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades  
Doktorin der Naturwissenschaften  
- Dr. rer. nat. -  
genehmigte Dissertation

von  
Dipl.-Chem. Nina Eggers  
geboren am 01.03.1984 in Schlüchtern

2013

Referent: Prof. Dr. Robert H. Schuster

Korreferent: Prof. Dr. Peter Behrens

Tag der Promotion: 15.03.2013

*Unser Kopf ist rund, damit das Denken die Richtung wechseln kann.*

Francis Picabia



## Kurzzusammenfassung

Polymere Nanofüllstoffe stellen eine Erweiterung zu bestehenden Systemen aus Ruß oder Kieselsäure in Elastomerbauteilen dar und liefern die Möglichkeit, über den chemischen Aufbau und die Anbindung an die Kautschukmatrix Verbesserungen in den Eigenschaften zu erzielen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit der Darstellung und Charakterisierung von Nanokompositen auf Basis von Polyacrylaten. Sowohl die Synthese von polymeren Nanopartikeln als auch die Einarbeitung in die Polymermatrix zur Darstellung von neuartigen Nanokompositen werden betrachtet.

Die polymeren Nanopartikel werden über eine Modifizierung des Verfahrens der Emulsionspolymerisation hergestellt. Zum einen werden Polyacrylatpartikel mit einstellbarer Härte synthetisiert. Hierfür wird ein vernetzendes Comonomer verwendet und das resultierende Polymerisationsverhalten betrachtet. Zudem werden zweiphasige, polymere Nanopartikel hergestellt, deren Strukturen sich im Kern und in der Schale unterscheiden. Die zusätzliche Dispersion von Schichtsilikaten in polymeren Nanopartikeln liefert neuartige Hybrid-Nanopartikel, die Eigenschaften des organischen Füllstoffs mit denen des anorganischen kombinieren. Durch die systematische Untersuchung der Prozess- und Syntheseparameter gelingt es, Arbeitsfenster zu definieren, die es ermöglichen, die Partikelgröße und den Aufbau der Partikel gezielt einzustellen. Die chemischen und thermischen Eigenschaften der Nanopartikel werden untersucht, sowie deren verstärkenden Eigenschaften in einer polaren Kautschukmatrix aufgezeigt. Die neuen Nanopartikel bewirken eine mechanische Verstärkung bei deutlich niedrigerem spezifischen Gewicht.

Des Weiteren werden Nanokomposite über eine *in-situ*-Einarbeitung von Montmorillonit bei der Polymersynthese hergestellt. Komposite mit einer homogenen Dispersion von Schichtsilikaten können so erzielt werden. Thermisch und mechanisch stabilere Polymersysteme sind die Folge.

Stichworte: vernetzende Emulsionscopolymerisation, Polymere Nanopartikel, Nanokomposite



## Abstract

Polymeric nanofillers are an extension of current carbon black or silica filler systems commonly used in elastomer compounds to provide property improvements through the chemical structure and various interactions with the rubber matrix.

The present work is concerned with the synthesis and characterization of high performance nanocomposites based on polyacrylates. Both the synthesis and incorporation of the polymeric nanoparticles into the polymer matrix are investigated for the preparation of novel nanocomposites.

The polymeric nanoparticles were prepared by a modification of standard emulsion polymerization techniques. Firstly, polyacrylate particles of controlled hardness values were synthesized. For this, a crosslinking comonomer was used and the resulting polymerization behaviour was studied. Secondly, two-phase polymeric nanoparticles were produced, which had different architectures in the core and in the shell. The additional dispersion of layered silicates within the polymeric nanoparticles provided novel hybrid nanoparticles which combined the properties of the organic filler with those of the inorganic fillers. Through the systematic study of the synthesis and process parameters it was possible to define working windows which allowed the adjustment of both the size and structure of the particles selectively. The chemical and thermal properties of the nanoparticles were investigated and their reinforcing properties in a polar rubber matrix was shown. The new nanoparticles caused mechanical reinforcement at significantly lower specific weight compared to conventional filler systems.

Furthermore nanocomposites can be produced via an *in-situ* incorporation of montmorillonite during the polymer synthesis. Composites with a homogeneous dispersion of layered silicates can therefore be obtained. This method of filler dispersion results in polymer composites with improved thermal and mechanical properties.

Key Words: crosslinking emulsion copolymerization, polymeric nanoparticles, nanocomposites





# DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON NANOKOMPOSITEN AUF BASIS VON POLYACRYLATEN

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Zielsetzung und Lösungsansatz</b>	<b>5</b>
<b>3. Stand des Wissens</b>	<b>9</b>
<b>3.1 Nanotechnologie</b>	<b>9</b>
3.1.1 Nanomaterialien	9
3.1.2 Eigenschaften und Anwendungen	11
3.1.3 Herstellung	14
<b>3.2 Polymere Nanopartikel</b>	<b>19</b>
3.2.1 Historische Entwicklung	19
3.2.2 Eigenschaften	19
3.2.3 Herstellung	20
3.2.4 Anwendung	25
<b>3.3 Emulsionspolymerisation</b>	<b>26</b>
3.3.1 Einführung	26
3.3.2 Emulsion	27
3.3.3 Verfahren	32
3.3.4 Radikalische Polymerisation	39
3.3.5 Copolymerisation	43
3.3.6 Steuerung Partikelgröße und -verteilung	45
<b>3.4 Kautschuke</b>	<b>56</b>
3.4.1 Naturkautschuk	56
3.4.2 Synthetikautschuk	58
3.4.3 Struktur- Eigenschaftsbeziehungen	60
3.4.4 Verfahren	62
3.4.5 Mechanismen	63
3.4.6 Acrylatkautschuk (ACM)	67
<b>3.5 Vernetzung von Kautschuken</b>	<b>72</b>
3.5.1 Schwefelvernetzung	73
3.5.2 Peroxidvernetzung	73
3.5.3 Photovernetzung	75
3.5.4 Spezielle Vernetzung	75

<b>3.6 Füllstoffe</b>	<b>76</b>
3.6.1 Ruße	77
3.6.2 Kieselsäuren	79
3.6.3 Nanofüllstoffe	81
3.6.4 Schichtsilikate	81
<b>3.7 Polymere Nanokomposite</b>	<b>86</b>
3.7.1 Anwendungen	86
3.7.2 Eigenschaften	87
3.7.3 Nanokomposite mit Schichtsilikaten	89
<b>4. Relevante Methoden zur Charakterisierung</b>	<b>93</b>
4.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)	93
4.2 Thermogravimetrische Analyse (TGA)	94
4.3 Ubbelohde-Viskosimetrie	94
4.4 Dynamische Lichtstreuung (DLS)	98
4.5 Relaxationszeitmessungen	98
<b>5. Experimentelle Durchführung</b>	<b>101</b>
<b>5.1 Allgemeine Versuchsvorschrift</b>	<b>101</b>
<b>5.2 Varianten</b>	<b>102</b>
5.2.1 Methode der Saatpolymerisation	102
5.2.2 Core- /Shell-Emulsionspolymerisation	102
<b>5.3 Darstellung von Schichtsilikat-Nanokompositen</b>	<b>102</b>
5.3.1 Darstellung von OMMT	103
5.3.2 Darstellung von PEA-(co-TA)/OMMT	103
5.3.3 Darstellung von PEA/MMT über Synthese und Walze	103
<b>6. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>105</b>
<b>6.1 Parameteruntersuchungen</b>	<b>105</b>
6.1.1 Prozessparameter	105
6.1.2 Syntheseparameter	106
<b>6.2 Darstellung von linearem Polyethylacrylat</b>	<b>107</b>
6.2.1 Temperatureinfluss	108
6.2.2 Reaktionszeit	109
6.2.3 Reaktionsumsatz	113
6.2.4 Charakterisierung	115

<b>6.3</b>	<b>Darstellung von polymeren Nanopartikeln</b>	<b>115</b>
6.3.1	Homopolymerisation Triacrylat	116
6.3.2	Variation Vernetzerkonzentration	116
6.3.3	Untersuchungen zur Reinheit der Produkte	126
6.3.4	Rührgeschwindigkeit	127
6.3.5	Flottenverhältnis	128
6.3.6	Initiatorkonzentration	128
6.3.7	Emulgatorkonzentration	129
<b>6.4</b>	<b>Core/Shell-Synthese</b>	<b>130</b>
6.4.1	Variation TA-Gehalt im Kern	131
6.4.2	Variation der Polymerisations-/ Zutropfzeit	132
6.4.3	Partikelmorphologie	132
6.4.4	Vergleich mit der konventionellen Methode	134
<b>6.5</b>	<b>Polymere Nanokomposite mit polymeren Nanopartikeln</b>	<b>137</b>
6.5.1	Mischungsherstellung	137
6.5.2	Mikroskopische Untersuchungen	138
6.5.3	Mechanisch-dynamische Eigenschaften	140
<b>6.6</b>	<b>Polymere Nanokomposite mit Schichtsilikaten</b>	<b>145</b>
6.6.1	Darstellung von PEA/MMT	145
6.6.2	Einsatz von Acrylsäure als Comonomer	149
6.6.3	Darstellung der Zwischenstufe OMMT	156
6.6.4	Darstellung von PEA/OMMT	157
6.6.5	Vergleichende Untersuchungen der Systeme PEA/OMMT und PEA/MMT	160
<b>6.7</b>	<b>Hybridmaterialien</b>	<b>162</b>
6.7.1	Einflüsse von Reaktionspartnern	162
6.7.2	Hybrid-Nanokomposite	164
<b>7.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>169</b>
<b>8.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>171</b>
<b>9.</b>	<b>Anhang</b>	<b>181</b>
9.1	Abkürzungen und Symbole	181
9.2	Verwendete Chemikalien	183
9.3	Durchführung Synthese	184
9.4	Durchführung Analysenmethoden	186



### 1. Einleitung

Nanotechnologie ist heutzutage eine etablierte Wissenschaft, die aus vielen Bereichen nicht mehr wegzudenken ist. Die Entwicklung der Nanotechnologie geht bereits auf die Forschungen zur Kolloidchemie zu Beginn des 20. Jahrhunderts durch Richard Zsigmondy und Wolfgang Ostwald zurück, wenn auch noch nicht unter diesem Namen [Woyke, (1)]. Populär wurde der Begriff Nanotechnologie Mitte der 80er Jahre des letzten Jahrhunderts u.a. durch die Möglichkeit, Materialien nun im Nanobereich abbilden zu können und durch K. E. Drexler. Er sprach davon, komplexe Maschinen im Nanometermaßstab herzustellen zu wollen.

Eingesetzt werden Nanomaterialien schon seit Jahrhunderten, beispielsweise in alten Kirchenfenstern. Die dunkelrote Färbung kommt durch eingearbeitete Goldpartikel mit Durchmesser von etwa 15 nm zustande [Krug, (2)]. Heutzutage werden Nanomaterialien verwendet, um modifizierte Oberflächen auf Lacken herzustellen oder kratzfeste Schichten auf Kunststoffe aufzubringen. Verbunden mit der geringen Dimension können Materialien hergestellt werden, die zu verbesserten Energieausbeuten beispielsweise in der Solartechnik oder zu höheren Speicherkapazitäten in Akkumulatoren führen [Schmid, (3)]. Computerchips können auf Grund des Fortschritts durch die Nanotechnologie in immer kleiner werdenden Maßstäben produziert werden. Bildschirme erhalten immer höhere Auflösungen bei gleichzeitig verbesserter Farbbrillanz und verringertem Energieverbrauch. Dies sind nur einige Beispiele für die Bedeutung der Nanotechnologie. Auch in der Kautschukbranche spielen Nanomaterialien z.B. als Nanofüllstoffe eine bedeutende Rolle. So liegen heutzutage hohe Ansprüche an thermische und mechanische Beständigkeiten von Elastomersystemen vor. Die Optimierung dieser Systeme ist daher von entscheidender Bedeutung und sehr komplex. Für gezielte Eigenschaften von gefüllten Elastomersystemen tritt neben der Polymerauswahl eine chemische Modifizierung von bereits bestehenden Füllstoffen bzw. die Entwicklung von neuartigen Systemen immer stärker in den Vordergrund.

Die Kieselsäure stellt in vielen Anwendungen zwar bereits einen Vorteil gegenüber dem Industrieruß dar, z.B. in PKW-Reifen in Europa findet sich verstärkt Kieselsäure als Füllstoff wieder. Durch Silanisierungen im Mischprozess können hydrophile Kieselsäuren für hydrophobe Kautschuke kompatibel gemacht und so eine gute Anbindung erreicht werden. Jedoch liegen auch diesem System Herausforderungen zu Grunde, da Kieselsäuren z.B. eine starke Tendenz zu reagglomerieren zeigen.

Als eine Weiterentwicklung von neuartigen Systemen ist daher die Herstellung von neuartigen Nanofüllstoffen zu nennen, deren Eigenschaften wie z.B. Härte, Polarität, Größe und chemische Struktur gezielt eingestellt werden können. Mit Hilfe dieser Füllstoffsysteme ist es möglich, innovative Polymersysteme mit hoher Füllstoff/Polymer-Grenzfläche bei gleichzeitig guter Phasenbindung herzustellen und somit eine hohe Verstärkung zu erreichen.

Für Anwendungen ist es häufig interessant, die Eigenschaften von verschiedenen Materialien zu kombinieren. Hier soll daher die Vielfalt aufgezeigt werden, die eine Füllstoffsynthese aus polymerem Material ergibt. Neuartige Nanofüllstoffe können sowohl komplett aus Polymeren bestehen oder aus einer Kombination von anorganischem und organischem Material, den sog. Hybridmaterialien.

So können z.B. magnetische Eigenschaften von Naomaterialien mit denen von Polymeren kombiniert werden. Dies erfolgt über die Herstellung von zweiphasigen Systemen, sog. „Core/Shell“-Produkten. Der Kern bestimmt dabei das Anwendungsgebiet. Katalytisch wirkende Metalle können durch eine dünne Polymerschicht z.B. geschützt werden. Vielmehr besteht die Funktion der Schale jedoch darin, den funktionellen Kern zu stabilisieren und mit der Polymermatrix kompatibel zu machen. Die Eigenschaftsänderungen, die die Nanomaterialien (Pigmente, Metalloxide, leitende Materialien) als Füllstoff bewirken, können über die Füllstoffmodifizierung und daraus resultierend einer homogenen Dispersion in der Matrix noch verstärkt werden.

Generell können Eigenschaftskombinationen zweier oder mehrerer Polymere über das Mischen und somit der Herstellung von sog. „Polymerblends“ erfolgen. Hierbei kommt es auf Verträglichkeiten, Ausbildung von Phasen und Mischverfahren an. Interessant wird die Fragestellung, wenn Eigenschaften von zwei Polymeren miteinander kombiniert werden sollen,

diese aber nicht miteinander verträglich oder aber deren Copolymerisationsparameter ungünstig sind. Hierfür eignet sich das Verfahren der „Core/Shell-Synthese“. Über die Herstellung von zweiphasigen Polymeren im Nanometerbereich können zwei Polymere dennoch miteinander kombiniert werden und zu einer Kombination von Eigenschaften wie z.B. gleichzeitiger Temperatur - und Ölbeständigkeit führen [Lu, (4)].

Die Synthese von polymeren Füllstoffen liefert die Möglichkeit, Eigenschaften gezielt einstellen zu können. Die Partikelmorphologie ist in einem breiten Spektrum steuerbar und Eigenschaften von polymeren Nanopartikeln wie die  $T_g$  oder das Dämpfungsverhalten können maßgeschneidert werden.

Vernetzte Nanopartikel können mit definierter Größe, Härte und chemischer Struktur hergestellt werden. Gegenüber konventionellen Füllstoffen besitzen polymere Nanopartikel eine stark verminderte Dichte. Nanokomposite mit vermindertem spezifischen Gewicht sind möglich. Bei polymeren Nanopartikeln sind daher im Gegensatz zu Kieselsäuren und Rußen viele Variationen möglich.

Thermoplastische Nanopartikel werden bereits seit den 80er Jahren des 20. Jahrhunderts erforscht und z.B. in Bauteilen mit verminderter Spritzquellung oder zur Schlagzähmachung von Kunststoffen verwendet.

Im Gegensatz zu thermoplastischen Nanopartikeln ist die Darstellung von elastischen, polymeren Nanopartikeln bisher noch wenig erforscht. Der Einsatz von höherfunktionellen Comonomeren liefert die Möglichkeit, gezielt formstabile Nanomaterialien herzustellen, die jedoch noch elastische Eigenschaften besitzen. In der Literatur werden nur wenige Arbeiten beschrieben, die sich mit Polyacrylaten als polymerem Füllstoff beschäftigen, deren Härte und chemische Struktur durch den Einsatz von multifunktionellem Monomer gezielt gesteuert werden können. Die vorliegende Arbeit soll daher eine Erweiterung auf dem Gebiet der Nanopartikelsynthese mit elastischen Eigenschaften darstellen.

Nanopartikel auf Acrylatbasis werden über eine vernetzende Copolymerisation mittels Emulsionspolymerisation von Ethylacrylat (EA) und trifunktionellem Acrylat (TA) hergestellt. Um den Einfluss von verschiedenen Prozessparametern bestimmen zu können, werden morphologische und thermische Untersuchungen an den Nanopartikeln durchgeführt. Gezielte Anwen-

dungsmöglichkeiten dieser Materialien benötigen ein genaues Verständnis der ablaufenden Prozesse und daher ist eine gezielte und detaillierte Untersuchung von Faktoren wie z.B. des Copolymerisationsverhaltens, der Emulgatorkonzentration, der Monomierzusammensetzung und des Initiierungssystems notwendig.

Insgesamt ergibt sich ein breites Spektrum an Variationsmöglichkeiten bei der Synthese von polymeren Nanomaterialien auf Acrylatbasis mittels Emulsionspolymerisation und somit ein noch viel größeres Gebiet für Anwendungsmöglichkeiten.



### 2. Zielsetzung und Lösungsansatz

Das Ziel besteht in der Entwicklung von innovativen Materialkonzepten, mit deren Hilfe bei Elastomerwerkstoffen eine Leistungssteigerung hinsichtlich ihrer Verschleißfestigkeit und Ölbeständigkeit erreicht werden kann.

In der vorliegenden Arbeit stellt die Synthese von polymeren Nanopartikeln in einem definierten Größenbereich und mit einstellbaren Morphologien den Schwerpunkt dar. Ziel ist es, elastische polymere Nanopartikel herzustellen, die gradiert unterschiedliche Härten besitzen und zusätzlich iso-dimensional und formstabil sind. Als Verfahren soll daher die vernetzende Emulsionscopolymerisation etabliert werden. Hierzu werden Prozess- und Syntheseparameter untersucht und deren Einflüsse auf die Partikelmorphologie charakterisiert. Auf der Basis dieses Verfahrens soll im ersten Teil der Arbeit der Einsatz von höherfunktionellen Monomeren erfolgen, um eine Formstabilität der Partikel zu erreichen. Hier gilt es, den Einfluss der Monomere auf das Polymerisationssystem zu erarbeiten. Eine bedeutende Größe stellt hierbei die Mindestkonzentration an vernetzendem Comonomer dar, mit der ein Übergang von Kautschuk zu Polymerpartikeln erreicht werden kann.

Die in dieser Arbeit synthetisierten polymeren Nanopartikel werden auf der Basis von ölbeständigen Polyacrylaten hergestellt. Als Basismonomer wird Ethylacrylat verwendet. Dieses besitzt eine höhere Polarität als Styrol. Verarbeitungen in polaren, ölbeständigen Kautschuken sind somit möglich. Auch Polymere des Typs Polymethylmethacrylat (PMMA) besitzen eine entsprechende Polarität, gäben jedoch nicht die Möglichkeit, elastische Nanopartikel herzustellen. Die Bandbreite zur Einstellung von Härten unter Verwendung eines zusätzlichen höherfunktionellen Monomers ist mittels Ethylacrylat somit größer. Iso-dimensionale Partikel im Nanometerbereich werden über eine vernetzende Emulsionscopolymerisation durch den Einsatz eines höherfunktionellen Triacrylats hergestellt (*in-situ*-Vernetzung). Die Synthese von linearem Polyethylacrylat dient zunächst als Vorarbeit, um Syntheseinflüsse abschätzen zu können.

Im zweiten Teil der Arbeit sollen über eine weitere Funktionalisierung zweiphasige, polymere Nanopartikel hergestellt werden, deren elastischen Kerne sich von den harten, stark vernetzten Schalen unterscheiden. Ziel ist dabei, die Partikel stärker zu separieren, die Elastizität jedoch beizubehalten. Diese Veränderung der Partikelmorphologie soll über die Anwendung der Core/Shell-Synthese als Herstellungsverfahren erreicht werden. Dazu sollen geringvernetzte Saatpolymere hergestellt werden, auf deren Oberfläche stärker vernetztes Polymer gepfropft wird. Hier gilt es, das Parameterfenster so zu wählen, dass monodisperse und zudem monostrukturierte Partikel gebildet werden, die eine gleichmäßige Veränderung der Partikeleigenschaften bewirken.

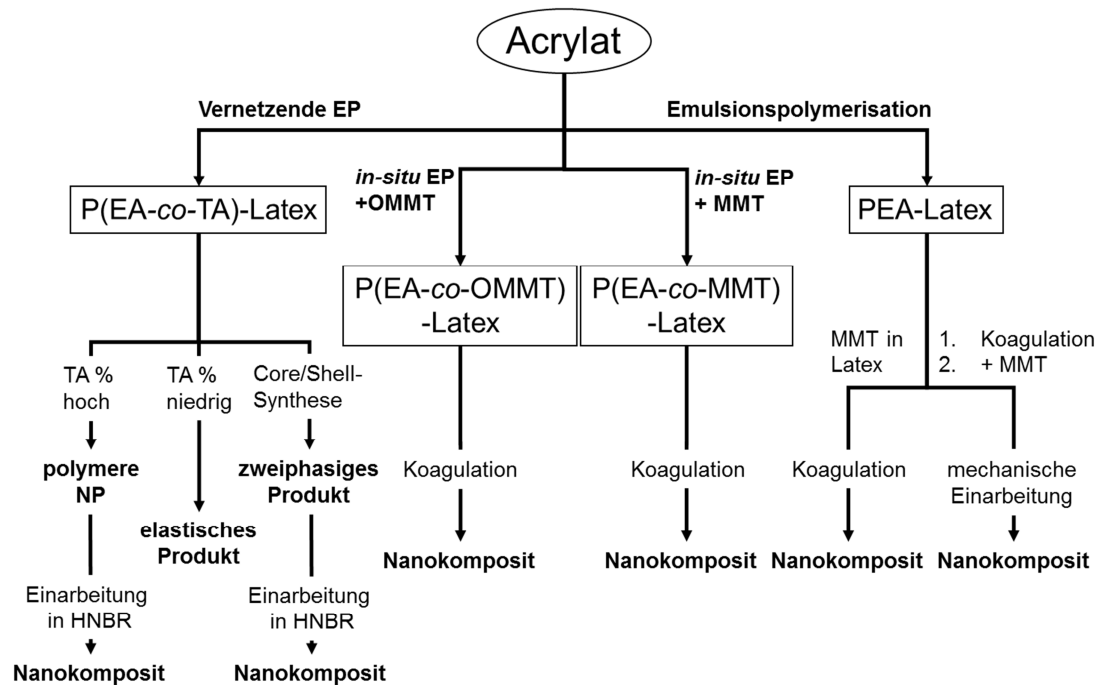
Im dritten Teil der Arbeit besteht das Bestreben darin, auf chemischem Wege neue, elastische Komposite herzustellen, deren Polarität und Phasigkeit über die Partikelsynthese im Vergleich zu den konventionellen Füllstoffen Ruß und Kieselsäure gezielt eingestellt werden können. Neben der Synthese und Charakterisierung von polymeren Nanopartikeln sollen diese daher in Kautschuke eingearbeitet werden. Die Wirkungen von einphasigen und zweiphasigen Partikeln bezüglich ihrer Anbindung an die Polymermatrix sollen untersucht und die Verstärkungseffekte dieser neuen Nanokomposite aufgezeigt werden. Eine gute Anbindung und Dispersion der polaren Partikel soll über die Einarbeitung in eine polare Kautschukmatrix wie HNBR erreicht werden. Hier gilt es, geeignete Vulkanisate für Charakterisierungen herzustellen und diese schließlich mit Rußsystemen zu vergleichen.

Ferner sollen Nanokomposite mit makroskopischer Dispersion von anorganischen Füllstoffen mit dem Ziel hergestellt werden, verbesserte (thermische) Eigenschaften gegenüber dem reinen Polymer zu erreichen. Hierfür sollen Schichtsilikate verwendet und in Polyethylacrylat als polare Kautschukmatrix eingearbeitet werden. Eine gute und gleichmäßige Dispersion des Schichtsilikates wird dabei angestrebt. In Verfolgung dieses Ziels soll in der vorliegenden Arbeit das Verfahren der *in-situ*-Emulsionspolymerisation verwendet und unterschiedliche Synthesemethoden zur Einarbeitung von Schichtsilikaten miteinander verglichen werden. Der Einsatz von natürlich vorkommendem Schichtsilikat fordert zudem die Verwendung von Modifizierern, um Kompatibilitäten zwischen Polymermatrix und Füllstoff zu erreichen. Im Rahmen der Nanokomposite mit anorganischen Füllstoffen werden zusätzlich die Verwendung von Acrylsäure als weiteres Comonomer und der Einsatz von Puffer auf die

Dispersion von Schichtsilikat in der Kautschukmatrix untersucht. Dafür sollen die experimentellen Bedingungen zunächst geklärt werden.

Hybrid-Nanokomposite, bestehend aus polymeren Nanopartikeln und Schichtsilikaten, eingearbeitet in HNBR, sollen abschließend synthetisiert und charakterisiert werden. Diese neuartigen Hybridmaterialien, sollen über die *in-situ*-Polymersynthese hergestellt werden. Das Einbauverhalten wird in Anwesenheit der jeweiligen anderen Substanz untersucht.

Eine zusammenfassende Übersicht zur Darstellung von polymeren Nanopartikeln und verschiedener Nanokomposite liefert Schema 1 mit den jeweiligen Syntheserouten.



Schema 1: Schema der Arbeit zur Darstellung von Nanokompositen auf Polyacrylatbasis, EP = Emulsionspolymerisation, EA = Ethylacrylat, TA = Triacrylat, MMT = Montmorillonit, OMMT = organisch modifiziertes Montmorillonit



### 3. Stand des Wissens

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen, die für die Darstellung und Charakterisierung von Nanokompositen auf Basis von Polyacrylaten wesentlich sind, erläutert und mit dem heutigen Wissensstand in Zusammenhang gebracht. Nach einer Einführung in die Thematik der Nanotechnologie werden die Eigenschaften und Anwendungen von Nanomaterialien besprochen, sowie deren Herstellungsmöglichkeiten aufgezeigt. Im Speziellen werden polymere Nanopartikel als eine Form von Nanomaterialien behandelt. Im zweiten Teil werden neben den Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Kautschuken die Komposite mit modernen Nanofüllstoffen besprochen, sowie deren Eigenschaftsänderungen bei entsprechender Herstellung aufgezeigt.

#### 3.1 Nanotechnologie

Der Begriff Nanotechnologie beschreibt das interdisziplinäre Zusammenspiel von Gebieten wie der Physik, der Chemie, den Materialwissenschaften, der Biologie und den Ingenieurwissenschaften in Bezug auf die Herstellung, die Charakterisierung und die gezielte Veränderung von artifiziellen Objekten im Nanometerbereich [Schmid, (3)]. Ziel ist dabei die Herstellung von Materialien mit neuen oder verbesserten Eigenschaften wie z.B. der Erhöhung von Festigkeiten, elektrischer und thermischer Leitfähigkeiten, Elastizität, Abriebbeständigkeiten oder die Änderungen von optischen Eigenschaften.

##### 3.1.1 Nanomaterialien

Eine große Anzahl an Objekten ist bekannt, die in der Literatur als Nanomaterialien bezeichnet werden. Hinzu kommen Unterschiede im Aufbau und den damit verbundenen Anwendungsmöglichkeiten. Im Folgenden sollen daher die Nanomaterialien zunächst klassifiziert werden, bevor deren Eigenschaften und Anwendungen besprochen werden.

##### *Dimensionen*

Im wissenschaftlichen Kontext bezeichnet die Angabe „nano“ zunächst nur die Größenordnung von  $10^{-9}$  und kann sich auf ein Volumen, eine Gewichtsangabe oder auf eine Zeiteinheit beziehen. In der Nanotechnologie wird der Begriff „nano“ größtenteils auf die Dimension von Strukturen bezogen. Eine einheitliche Definition des Begriffs „Nanopartikel“ gibt es hingegen nicht.

Als Nanopartikel werden gebräuchlicher Weise Objekte bezeichnet, die in mindestens zwei Dimensionen eine Ausdehnung von kleiner 100 nm besitzen. Nanoröhrchen oder -fasern wären somit laut dieser Definition zu den Partikeln zu zählen. Die bisherige Definition ist für die vorliegende Arbeit somit nicht ausreichend. Zur weiteren Unterscheidung wird daher eine Kombination von Dimension und Form der Objekte herangezogen.

**Formen**

Als Formen von Nanomaterialien sind sphärische Partikel, Fasern, Röhren und Plättchen bekannt (Abb. 1). Bei Materialien, die in ausschließlich eine Raumrichtung nanoskalige Dimensionen aufweisen, handelt es sich um sog. Nanoplättchen. Objekte mit einer Ausdehnung von kleiner 100 nm in zwei Dimensionen werden als Nanoröhren oder Nanofasern bezeichnet. Materialien, die eine annähernd gleichmäßige Ausdehnung in alle drei Raumrichtungen besitzen, die zudem unterhalb von 100 nm liegt, weisen eine partikuläre Form auf. Nur solche Formen werden in der vorliegenden Arbeit als Nanopartikel bezeichnet. Sie erfüllen in drei Dimensionen die Definition „nano“, besitzen ein geringes Aspektverhältnis und sind annähernd isodimensional.

Dimensionen unter 100 nm	Form
3	
2	
1	

Abb. 1: Formen von Nanomaterialien

Allen drei Gruppen von Formen ist gemein, dass sie ein besonders großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen aufweisen, aus dem optisch oder mechanisch veränderte Eigenschaften resultieren, die diese Mate-

rialien heutzutage für technische Anwendungen so interessant machen.

**Gruppen**

Neben der Gruppierung nach Form werden Nanomaterialien in ihrer chemischen Zusammensetzung unterschieden. Sie werden in anorganische bzw. organische Nanomaterialien eingeordnet und können sowohl natürlich vorkommen, als dass sie vor allem auch auf synthetische Weise hergestellt werden (Tab. 1).

Tab. 1: Einteilung und Beispiele für natürlich vorkommende und synthetische Nanomaterialien

	Gruppen	natürliche	synthetische
anorganische	Metalle		Au, Ag, Fe, Co
	Halbleitermaterialien		CdTe, Si
	Metalloxide/ Keramiken	Spinelle	SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZnO, ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Silikate	Schichtsilikate Gerüstsilikate	Anionische Schichtsilika- te (LDHs)
		Hydrotalkit Faujasit	Zeolithe
organische	Kohlenstoffe	Graphit	Fullerene, CNTs, Indust- rieruße
	kohlenstoffhaltige		Polymere Nanopartikel

Zu den anorganischen Nanomaterialien sind Metalle, Halbleitermaterialien, Metalloxide, (Alumo-) Silikate wie Schichtsilikate (Bsp. Smektite) und Gerüstsilikate (Zeolithe) zu zählen. Organische Nanomaterialien bestehen entweder größtenteils aus Kohlenstoff wie Graphit (natürlich vorkommend), Industrierußen, Fullerenen, Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) oder aus Polymeren wie Polystyrolen oder Polyacrylaten [Raab, (5)].

### 3.1.2 Eigenschaften und Anwendungen

Aus dem hohen Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis von Nanomaterialien resultieren die besonderen Eigenschaften, die sie von den Eigenschaften eines makroskopischen Festkörpers mit der gleichen chemischen Zusammensetzung unterscheiden [Schmid, (3)]. Oberflächenatome oder Atomgruppen erhalten intuitive Wechselwirkungen zum benachbarten Medium, geänderte Kristallstrukturen u.a. liegen vor. Das Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis nimmt mit abnehmendem Durchmesser zu.

Ein Nanopartikel beispielsweise setzt sich aus wenigen bis mehreren tausend Atomen zusammen. Ein bedeutender Anteil der Atome befindet sich an der Partikeloberfläche. Abb. 2 zeigt ein Beispiel für das Verhältnis von Atomen im Inneren und auf der Oberfläche von Nanopartikeln bei Änderung der Partikelgröße.

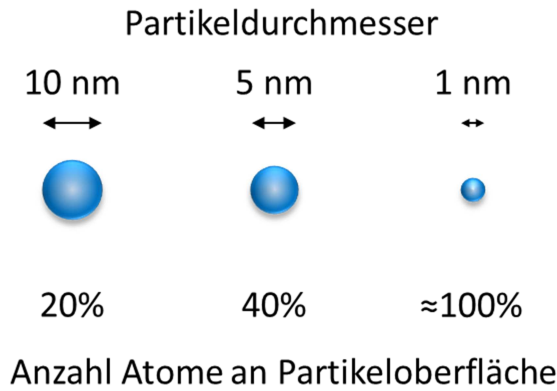


Abb. 2: Anzahl an Oberflächenatomen bei Erniedrigung der Partikelgröße [Raab, (5)]

Bei einem Partikel, das einen Durchmesser von 10 nm besitzt, befinden sich ca. 20 % der gesamten Atome an der Oberfläche. Bei Partikeln mit 5 nm Durchmesser sind bereits 40 % aller Atome Oberflächenatome. Nahezu alle Atome

befinden sich an der Oberfläche, wenn das Partikel nur noch ein Nanometer groß ist. Die Oberflächenatome bestimmen dann die Eigenschaften des Materials.

Die Partikelgröße selbst und die große Anzahl an Oberflächenatomen bei Nanomaterialien bilden die Grundlage für die Werkstoffentwicklung neuer Materialien und eine Reihe von Anwendungen.

Metallische Nanopartikel werden in erste Linie in der Katalyse eingesetzt. Beispielsweise finden Gold-Nanopartikel in der Kontrolle von Autoabgasen Anwendung (Oxidation von Kohlenstoffmonoxid [Haruta, (6)], Reduktion von Stickoxiden [Ueda, (7)]). Metallische Nanopartikel aus Silber werden in der Textilverarbeitung, bei Wundverbänden oder im Zahnersatz [Voigt, (8)] auf Grund ihrer antimikrobiellen Wirkung eingesetzt [Chen, (9)]. Des Weiteren werden metallische Nanomaterialien mit dem Ziel entwickelt, neue Transistoren herzustellen, deren Einsatz höhere Flexibilität verspricht. Transistoren auf Nanoebene erlauben eine kleinere Bauweise bzw. mehr Transistoren auf einem Chip und schnellere Umschaltungen bei gleichzeitig geringerem Energieverlust [Schmid, (3)]. Auch die Anwendung von Ferriten als superparamagnetische Nanopartikel in Dämpfungselementen, die über ein externes magnetisches Feld gezielt gesteuert werden können, stellt ein vielversprechendes Anwendungsgebiet für metallische Nanopartikel dar [Ma, (10)].

Quanteneffekte führen zu veränderten optischen Eigenschaften wie Transparenz, Absorption, Lumineszenz und Streuung durch Änderung der Partikelgröße. Diese Möglichkeit wird bei sog. „Quantum Dots“ verwendet. Quantum Dots setzen sich aus wenigen bis ca. 1000 Atomen zusammen, sie absorbieren spezifisch Licht einer bestimmten Wellenlänge und reemittieren es in einer anderen Farbe. Quantum Dots sind mit großer Helligkeit herstellbar und in einem breiten Emissionsspektrum regelbar [Chakraborty, (11)]. Halb-



leitende, nanokristalline Quantum Dots werden alternativ zu organischen Farbstoffen eingesetzt. Die Bandlücke kann über den Partikeldurchmesser (stufenlos) variiert werden. Einsätze als LEDs, in Infrarotdetektoren, als Photovoltaikzellen und als elektronische Transistoren sind beispielsweise möglich [Amelia, (12)]. Halbleitende Nanokristalle wie Cadmiumtellurit (CdTe), Cadmiumselenid (CdSe) und Galliumarsenid (GaAs) kommen auf Grund ihrer optischen Eigenschaften in der Labordiagnostik und medizinischen Diagnostik zum Einsatz [Raab, (5), Amelia, (12)].

Bereits in größerem Maßstab werden die nanoskaligen Metalloxide Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) und Zinkoxid (ZnO) in Kosmetika, Farben und Lacken verwendet [Raab, (5)]. TiO<sub>2</sub> wird z.B. in Sonnencremes eingesetzt, um die UV-Durchlässigkeit zu verringern oder in Wandfarbe, für beständigeres Weiß. Nanopulver von Zirkon (ZrO<sub>2</sub>) und Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) kommen als Bestandteile in Keramiken vor, um die Härte und die Bruchfestigkeit zu verbessern. Zudem erniedrigen Nanopartikel die Schmelztemperatur und somit die Temperaturen, die beim „Brennen“ benötigt werden. Beim Aushärten schrumpfen die Materialien weniger [Burghardt, (13)].

In Form von nanoporösen Materialien kommen Nanomaterialien in der Filtration und Katalyse zum Einsatz. Herauszufilternden Substanzen lagern sich verstärkt an der hohen spezifischen Oberfläche an [Lyon, (14)]. Zudem ist die Polarität der eingesetzten Materialien gut einstellbar. Sie eignen sich daher zur chromatographischen Trennung von Gemischen. Auch werden mit Hilfe von exakter Partikelgrößeneinstellung neue Katalysatoren mit hoher Selektivität entwickelt [Raab, (5)]. Zeolithe wie Faujasit (natürlich vorkommend) oder Sodalith gehören zur Gruppe der Gerüstsilikate und bestehen aus AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>- und SiO<sub>4</sub>-Tetraedern [Cundy, (15)]. Die chemische Zusammensetzung des Zeoliths A ist in Abb. 3 exemplarisch dargestellt.



**Abb. 3: Chemische Zusammensetzung von Zeolith A**

Durch den Aufbau mit β-Käfigen und einer ReO<sub>3</sub>-Struktur ergeben sich Systeme mit Poren und Kanälen im Nanometerbereich. Zeolithe dienen daher dem Ionenaustausch (Bsp.: Wasserenthärtung durch Austausch von Ca<sup>2+</sup>- und Na<sup>+</sup>-Ionen), als Molekularsiebe, Trockenmittel oder in der selektiven Katalyse (z.B. bei der Auftrennung von linearen und Iso- Alkanen) [Hölderich, (16), Huheey, (17)].

CNTs zeichnen sich durch eine besonders hohe Zugfestigkeit aus und sind je nach Struktur leitend oder halbleitend [Kim, (18)]. Neben den CNTs werden auch polymere Nanopartikel [Funke, (19)] und Nanoplättchen wie Schichtsilikate als verstärkende Füllstoffe eingesetzt. Sie erhöhen den Spannungsmodul bei niedrigerem spezifischem Gewicht und erhöhen Barriereigenschaften und thermische Stabilitäten [Klafke de Azeredo, (20), Giannelis, (21)]

Einkapselungen von Rußen als Hybridpartikel mittels Miniemulsion in ein Gemisch aus Styrol und Butylmethacrylat beschreiben Tiarks *et al.* [(22) und (23)]. Dabei liegt das Bestreben in der Synthese von möglichst kleinen und separierten Partikeln. Anwendung finden diese eingekapselten Rußpartikel beispielsweise in Druckfarben. Stetig steigende Anforderungen an das Auflösungsvermögen liefern den Hintergrund für diese Arbeiten. Nanokapseln, als eine Form von zweiphasigen Nanopartikeln, werden in den Arbeiten von Tiarks ebenfalls hergestellt und finden bereits Anwendung bei der Verkapselung von Pestiziden und der gezielten Medikamentenfreisetzung.

Die gegebene Aufzählung macht deutlich, wie vielfältig die Strukturen und daher auch Einsatzgebiete von Nanomaterialien sein können.

### 3.1.3 Herstellung

Die Herstellungsmöglichkeiten von Nanomaterialien werden in diesem Kapitel lediglich übersichtsartig dargestellt. Die genauere Beschreibung der Synthesen von polymeren Nanopartikeln und von Rußen und Kieselsäuren erfolgt in den jeweiligen Kapiteln (Kap. 3.2.3, S.20 und ab Kap. 3.6.1, S.76ff).

Zur Synthese von Nanomaterialien werden zwei Herangehensweisen beschrieben, die sog. „Top-Down-“ und „Bottom-Up“-Verfahren.

#### *Top-Down-Verfahren*

Die „Top-Down“-Verfahren (von oben nach unten) beruhen auf einem mechanisch-physikalischen Herstellungsansatz und umfassen das Mahlen und die Laserablation (Abb. 4).

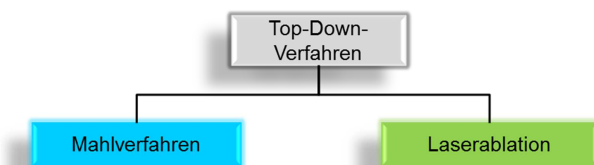


Abb. 4: Beispiele für Top-Down-Verfahren

Im Mahlverfahren werden Mikropartikel oder Agglomerate durch mechanischen Eintrag zu Nanopartikeln gemahlen. Gerade bei metallischen und keramischen Materialien kommt diese Herstellungsart zum Einsatz. Bei Polymeren eignet sich diese Methode nur für Thermoplaste

und stark vernetzte Materialien mit einer  $T_g$  oberhalb der Mahltemperatur und einem daraus resultierenden Spröbruchverhalten. Abhängig von Energieeintrag, Mahlgeschwindigkeit und -zeit werden Partikel mit unterschiedlicher Größe erhalten. Nur über spezielle Einstellungen von Prozessparametern und unter hohem Energieeintrag ist die Herstellung von Partikeln im Nanometerbereich möglich. Agglomerationen bei Stoßprozessen führen zu einer Limitierung der Partikelgröße im Mikrometerbereich. Häufig tritt eine breite Partikelgrößenverteilung auf und nur ein bestimmter Anteil liegt in der Größenordnung von kleiner einem Mikrometer [Sommer, (24)]. Das Mahlen stellt somit kein zuverlässiges Verfahren zur Herstellung von Nanopartikeln dar.

Die Laserablation erfolgt ebenfalls nach einem Top-Down-Verfahren. Der Begriff „Ablation“ bezeichnet die Abtragung von Material durch eine Energiequelle, wie hier durch einen Laser. Das Material wird von der Oberfläche einer zu behandelnden Substanz durch Beschuss mit gepulster Laserstrahlung abgetragen. Das Verfahren ermöglicht neben dem präzisen Bohren und Schneiden von Materialien wie Gläsern, Kristallen, Polymeren und Metallen das Abtragen von Nanopartikeln. Hauptsächlich findet dieses Verfahren bei der Herstellung von kolloidalen Metall-Dispersionen Einsatz. Generell eignet sich das Verfahren der Laserablation aber auch zur Herstellung von organischen Nanopartikeln wie Phthalocyaninen und deren Derivaten [Masuara, (25)]. Phthalocyanine sind organische Farbstoffe, die eine hohe thermische Stabilität besitzen. Durch einen Beschuss von „Bulk“-Material mit einem Excimer-Laser in einem Lösungsmittel werden Partikel im Nanometerbereich abgetragen [Glaessens, (26)]. CNTs werden u.a. über das technische Verfahren der Laserablation im Lichtbogen hergestellt [O’Connell, (27)]. Ein Komposit aus Graphit und ca. 1 at% Metallkatalysator (Co/Ni) wird bei 1200 °C unter Druck und He- oder Ar-Atmosphäre mit Laserpulsen in einer Quarzröhre verdampft und auf einem Kühlfinger kondensiert.

### ***Bottom-Up-Verfahren***

Die zweite Herangehensweise zur Synthese von Nanomaterialien sind die bereits erwähnten „Bottom-Up“-Verfahren (von unten nach oben). Diese erfolgen nach einem chemisch-physikalischem Ansatz und beschreiben den gezielten Aufbau komplexerer Strukturen aus Atomen oder Molekülen [Raab, (28)]. Eine Kontrolle der Partikelgröße und Form sowie der Partikelgrößenverteilung ist dadurch möglich. Es werden Bottom-Up-Verfahren in flüssiger Phase und in der Gasphase unterschieden. Abb. 5 gibt eine Übersicht an Synthesemöglichkeiten nach dem Bottom-Up-Prinzip.

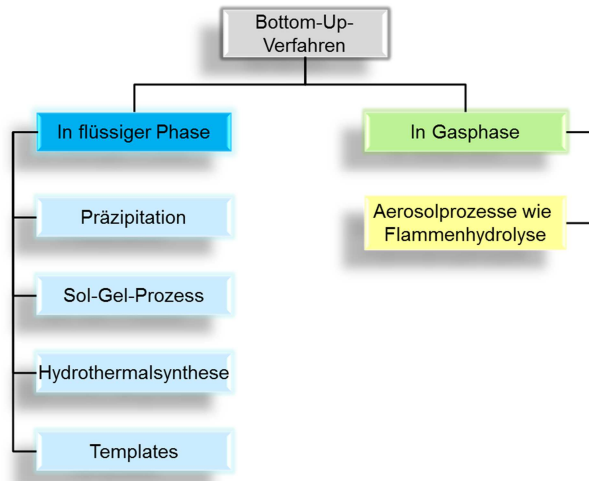


Abb. 5: Verfahren zur Herstellung von Nanomaterialien nach dem Bottom-Up-Prinzip [Raab, (28)]

Die Herstellung von Nanopartikeln in flüssiger Phase erfolgt z.B. nach dem Verfahren der Präzipitation, dem Ausfällen von Precursor-Verbindungen (Vorläuferverbindungen wie Metallsalzen in Lösung) durch Zugabe eines Fällungsmittels. Metalloxide, nichttoxische und

metallische Nanopartikel können auf diese Weise hergestellt werden. Die Reaktionskinetik bestimmt dabei Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung. Neben Temperatur, Druck und pH-Wert der Lösung spielen auch die Konzentration der Ausgangsstoffe und die Reihenfolge der Zugabe eine Rolle für Form und Größe der Partikel.

Ein weiteres Verfahren nach dem Bottom-Up-Prinzip in flüssiger Phase ist der Sol-Gel-Prozess. Sole sind kolloidale Dispersionen von Partikeln oder Makromolekülen in einem Größenbereich von 1-100 nm. Die Wechselwirkungen untereinander sind auf Grund von elektrostatischer Stabilisierung in Lösung gering [Schmidt, (29)]. Die Umsetzung von einem Sol in ein dreidimensionales Netzwerk von Nanopartikeln (Gel) wird als Sol-Gel-Prozess bezeichnet. Bei diesem Prozess handelt es sich um ein nasschemisches Verfahren zur Herstellung von porösen Nanomaterialien, oxidischen Nanopartikeln und von keramisch nanostrukturierter Polymeren und Beschichtungen. Ein gängiges Verfahren ist die Umsetzung von Siliziumalkoholaten zu gefällter Kieselsäure. Die Gele werden basen- oder säurekatalysiert durch Hydrolyse und anschließende Kondensationsreaktionen ausgebildet. Das Verfahren wird bei der Besprechung der Kieselsäureproduktion (Kap. 3.6.2, S. 79) noch genauer behandelt. Je nach Behandlungsschritt und Aufarbeitungsform können so Pulver, Fasern, Keramiken oder Beschichtungen hergestellt werden. Auch die Verwendung von nanoporösen Gelen für Verbundwerkstoffe ist möglich.

Das Verfahren der Hydrothermalsynthese kommt großteils bei der Herstellung von Zeolithen zum Einsatz. Synthetische Alumosilikate werden in Autoklaven bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck hergestellt [Cundy, (15)]. Bei der Synthese können je nach Ausgangssubstanzen und Prozessbe-

dingungen Strukturen mit unterschiedlichen und gleichförmigen Holrräumen hergestellt werden. Als Ausgangssubstanzen dienen Aluminiumhydroxid und amorphes Siliciumdioxid. Letzteres wird über den Sol-Gel-Prozess hergestellt und dient als reaktive SiO<sub>2</sub>-Quelle. Abb. 6 zeigt die allgemeine Syntheseroute für Zeolithe nach dem Hydrothermalverfahren.

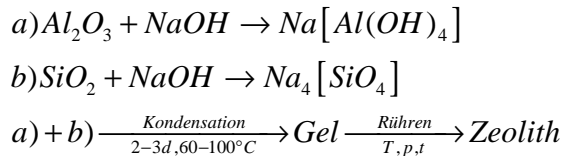


Abb. 6: Allg. Beschreibung der Synthese von Zeolithen nach dem Hydrothermalverfahren

Die Ko-Kondensationsreaktion der beiden Reaktanden Natriumaluminat und „Wasserglas“ führt bei einer Reaktion von 2-3 Tagen und einer Temperatur von 60-100 °C zu einem Gel, das bei weiterem Rühren und unter Druck tetraedrische Gerüstsilikate bildet. Je nach Reaktionsbedingungen werden unterschiedlich stabile Systeme nach der Ostwald'schen Stufenregel gebildet. Eine Synthese verläuft vom instabilsten zum thermodynamisch stabilsten Produkt.

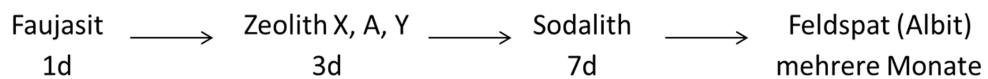


Abb. 7: Synthese von unterschiedlich stabilen Zeolithen nach dem Hydrothermalverfahren

Die Anwendungen als Ionenaustauscher, Katalysatoren oder Molekularsiebe beruhen auf der Größe der Poren/Kanäle und damit auf der selektiven Aufnahme von Molekülen. Die Porengröße kann gezielt durch den Einsatz von strukturdirigierenden Agenzien (Kationen in den Zwischenräumen) eingestellt werden [Wei, (30)].

Beim Elektrosponning werden elektrostatische Kräfte im Hochspannungsfeld ausgenutzt, um Polymere in Lösung zu Nanofasern zu verarbeiten. Über die Auswahl an geeigneten Prozess- und Stoffparametern ist eine Herstellung von endlos langen Fasern mit Durchmessern von unter 100 nm möglich. Eingesetzt werden mittels Elektrosponning hergestellte Nanofasern neben der medizinischen Anwendung der Gewebezüchtung und Wundheilung [Dersch (31), Deitzel, (32)] in der Filter- und Umwelttechnik [Burger, (33)], und als Templates zur Synthese von Nanoröhrchen.

Der Begriff „Templates“ bei der Aufzählung von Synthesen in flüssiger Phase nach dem Bottom-Up-Prinzip bezieht sich zum einen auf die Herstellung

von hohlen Nanostrukturen wie Röhren oder Kapseln. Zur Herstellung von Röhren werden beispielsweise Fasern verwendet. Bei Kapseln werden in der Polymersynthese ölige Substanzen eingeschlossen [Tiarks, (22)]. Die Templates dienen dem strukturellen Aufbau und werden in einem weiteren Schritt wieder herausgelöst (durch Calcination oder Lösen in speziellen Lösungsmitteln) [Dersch, (31)]. So können höherstrukturierte Nanomaterialien erhalten werden, die beispielsweise beim Medikamententransport Anwendung finden [Tiarks, (22)]. Neben öligen Substanzen dienen auch kolloidale Goldpartikel als Templates, um hohle Polymerstrukturen zu bilden [Marinakos, (34)]. Des Weiteren werden unter dem Begriff Template auch Polymerisationen in Emulsion geführt. Die Mizellen, die in den Emulsionen vorliegen, geben dabei die Dimension und Form der sich bildenden polymeren Nanopartikel oder Hybridsysteme vor. Diese Form des Bottom-Up-Prinzips wird in der vorliegenden Arbeit als Synthesestrategie verwendet, um polymere Nanopartikel herzustellen.

Herstellungsprozesse in der Gasphase werden großtechnisch verstärkt eingesetzt, um Nanomaterialien in Pulverform oder in Form von dünnen Schichten herzustellen. Im ersten Schritt der Synthese wird ein Dampf des Produktmaterials auf chemische oder physikalische Weise erzeugt. Homogene Keimbildung tritt auf. Im nachfolgenden Schritt wachsen diese Keime über chemische Reaktionen, Kondensationen oder durch Koagulationsvorgänge zu Partikeln. Beispiele sind Verfahren in Flammen-, Plasma-, Laser- und Heißwandreaktoren [Raab, (28)].

Als ein Beispiel sei das Aerosil-Verfahren genannt, das bei der Kieselsäure-Herstellung noch detaillierter besprochen werden wird (Kap. 3.6.2). Die Herstellung von Pyrogener Kieselsäure über das Flammenhydrolyseverfahren führt zur Ausbildung von Primärpartikeln mit Durchmessern von ca. 15 nm. Diese lagern sich anschließend zu Aggregaten zusammen. [Röthemeyer, (35)]. Die Zersetzung von flüssigem  $\text{SiCl}_4$  erfolgt in der Knallgasflamme (Sauerstoff-Wasserstoff-Gemisch). Es bilden sich dabei besonders reine Siliziumdioxide.

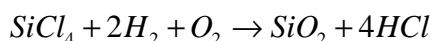


Abb. 8: Synthese von Kieselsäure nach dem Aerosil-Verfahren in der Knallgasflamme

CNT's werden über elektrische Bogenentladung [O'Connell, (27)] und verschiedene katalytische Gasphasenabscheidungen (CCVDs) hergestellt [Saito, (36), Arepalli, (37), Jones (38)].

## 3.2 Polymere Nanopartikel

Nachdem zunächst allgemeine Herstellungsmethoden und Anwendungsgebiete für Nanomaterialien und Nanopartikel vorgestellt wurden, wird nun auf die gezielte Synthese von polymeren Nanopartikeln und deren Struktur-Eigenschaftsbeziehungen eingegangen.

### 3.2.1 Historische Entwicklung

Polymerpartikel wurden seit Beginn der Kautschuksynthese (1909) bei der Herstellung von linearem Kautschuk als Nebenprodukt gefunden. Die Bildung war zunächst unbeabsichtigt und unerwünscht. Sie kam durch Kettenübertragungsreaktionen zustande. W. O. Baker [1949, (39)] untersuchte die Literatur der 30er und 40er Jahre zum Thema synthetischer Kautschuke und fand, dass während der Synthese unlösliche, quellbare Nebenprodukte entstanden. Er bezeichnete sie als "neue Moleküle" und vermutete, dass diese beim Verfahren der Emulsionspolymerisation hergestellt werden und die Eigenschaften des Kautschuks verändern. Seitdem der Mechanismus der Partikelbildung (sog. Gel) bekannt ist, kann dieser auch bewusst zur Bildung von verzweigten oder vernetzten Polymeren eingesetzt werden. Seit Ende der siebziger Jahre stieg das Interesse zur gezielten Herstellung von polymeren Nanopartikeln mit steigenden Anwendungsmöglichkeiten stark an. Dies zeigt sich in der steigenden Anzahl an Publikationen seit den siebziger Jahren (Abb. 9).

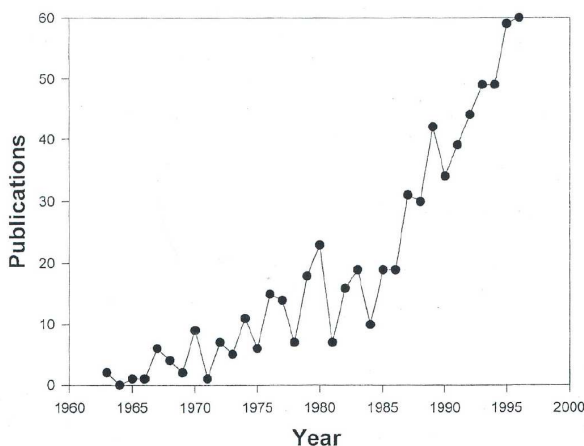


Abb. 9: Entwicklung der Synthese von polymeren Nanopartikeln in Form von Veröffentlichungen [aus (40)]

Polymere Nanopartikel werden beispielsweise als Füllstoff-Material bei der Herstellung von schlagzähen Kunststoffen, bei der Herstellung von Formteilen mit geringerer Spritzquellung oder in Anstrichfarben verwendet. Ausführlichere Angaben zu den An-

wendungsmöglichkeiten erfolgen in Kap. 3.2.4.

### 3.2.2 Eigenschaften

Polymere Nanopartikel (polym. NP) sind nach oben gegebener Definition (S. 10) iso-dimensional, gehören zu den organischen Nanomaterialien und bestehen aus einer oder mehreren polymeren Phasen. Erfolgt die Synthese

dieser Nanopartikel aus Polymeren mit einer hohen Glasübergangstemperatur ( $T_g$  oberhalb der Gebrauchstemperatur), zeichnen sie sich durch eine hohe Härte, verbunden mit geringer Elastizität, aus. Durch die Verwendung der Partikel unterhalb der  $T_g$  sind diese auch gleichzeitig formstabil. Werden Polymere mit niedriger  $T_g$  (kleiner Gebrauchstemperatur) verwendet, ergeben sich weiche, kautschukelastische Partikel. Bei einer Verarbeitung (Deformation) würden diese durch ein Abgleiten der Ketten ihre Form verlieren. Durch eine Vernetzung von polymeren Nanopartikeln mit niedriger Glas-temperatur können jedoch ebenfalls formstabile und gleichzeitig elastische Partikel bei Gebrauchstemperatur erhalten werden [Srivastava, (41)]. Die Herstellungsmöglichkeit von formstabilen, elastischen polymeren Nanopartikeln mittels chemischer Vernetzung eröffnet ein breites Feld an Anwendungsmöglichkeiten (s. Kap. 3.2.4).

Polymere Nanopartikel sind, sofern sie nicht intermolekular vernetzt sind, ebenso wie lineare Polymere in bestimmten Medien löslich. Durch die Vernetzung in den Mizellen wird eine Quellbarkeit erreicht. Auf Grund der geringen Partikelgröße ergeben sich kolloidale, transparente Lösungen, die je nach Konzentration und Partikeldurchmesser unterschiedliche Viskositäten besitzen.

### 3.2.3 Herstellung

Zur Synthese von polymeren Nanopartikeln mit unterschiedlichen Morphologien und Anwendungsmöglichkeiten werden in diesem Kapitel Synthesestrategien beschrieben und deren Vorteile bzw. Grenzen aufgezeigt. Insgesamt werden fünf Strukturen erläutert und es wird gezeigt, welche Synthesemethode die jeweils am besten geeignete für welche Produkte ist. Abb. 10 zeigt übersichtsartig die Möglichkeiten zur Herstellung von Polymerpartikeln.

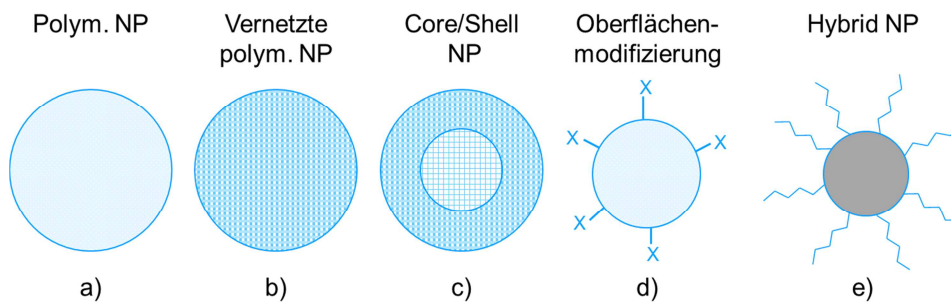


Abb. 10: Möglichkeiten der Herstellung von Polymerpartikeln, a) unvernetztes Partikel, formstabil nur, wenn  $T_g > T_{\text{Gebrauch}}$ , b) *in-situ* vernetztes Polymerpartikel, c) zweiphasiges Partikel über Steuerung des Vernetzungsgrades im Kern und in der Schale, d) Änderung der Oberfläche durch Modifizierung mit funktionellen Gruppen, e) Herstellung von Hybridpartikeln durch Modifizierung der Oberfläche von anorganischen Materialien mit Polymeren



- a) Ein unvernetztes, polymeres Nanopartikel kann formstabil aus Thermoplasten hergestellt werden.
- b) Durch *in-situ*-Vernetzung entstehen formstabile polymere Nanopartikel, unabhängig von der  $T_g$  und der Gebrauchstemperatur.
- c) Zweiphasige polymere Nanopartikel mit Kern/Schale-Struktur werden über eine zweistufige Synthese mit einer Saatpolymerisation hergestellt.
- d) Die Partikeloberfläche kann im Anschluss gezielt modifiziert werden (für Polaritätsunterschiede oder zum Aufbringen von reaktiven Gruppen).
- e) Anorganische Nanopartikel können in der Synthese von polymeren Materialien eingeschlossen werden. So können Hybridpartikel mit Eigenschaftskombinationen von Polymeren und beispielsweise magnetischen Eigenschaften von Eisen hergestellt werden.

### *Emulsionspolymerisation*

Über das Bottom-Up-Verfahren der Emulsionspolymerisation können polymere Nanopartikel mit steuerbarer Größe und enger Partikelgrößenverteilung nach den Verfahren a) – c) hergestellt werden. Die wesentlichen Vorteile gegenüber anderen Polymerisationsverfahren liegen in der guten Reaktionskontrolle durch entsprechende Abführung der Reaktionswärme über das Medium (meist Wasser) und in der geringen Viskosität des Reaktionsgemischs [O dian, (42)]. Die Viskosität ist bei diesem Verfahren nahezu unabhängig vom Molekulargewicht und Polymerisationsgrad, da es während der Synthese bei ausreichender Stabilisierung nicht zu Verhakungen kommt. Polymere mit hohem Molekulargewicht und Systeme mit hohen Feststoffkonzentrationen können so über die Emulsionspolymerisation hergestellt werden [Ulbricht, (43)]. Zudem ist die Emulsionspolymerisation vielseitig anwendbar, da sich fast alle Kautschuke darüber herstellen lassen. Neben der großen Anzahl an umsetzbaren Monomeren besteht zudem die Möglichkeit der Co- und Terpolymerisation. Kautschuke wie Poly(styrol-co-butadien)-Kautschuk (SBR) und Poly(nitril-co-butadien)-Kautschuk (NBR) können so hergestellt werden. Die Möglichkeit der Copolymerisation mit höherfunktionellen Monomeren erlaubt zudem die Synthese von polymeren Nanopartikeln mit variabel einstellbarem Vernetzungsgrad (Abb. 10 b)).

Des Weiteren zeichnet sich die Emulsionspolymerisation dadurch aus, dass im Anschluss an die Synthese weitere Funktionalisierungen möglich sind, wie sie unter d) gezeigt werden. Beispielsweise sind Polaritätsänderungen durch Aufpfropfen von funktionalen Gruppen (z.B. Silanisierung) an der

Partikeloberfläche möglich oder die Einführung von reaktiven Gruppen (Epoxide, Brom), die bei der Verarbeitung mit der Matrix für eine gute Phasenbindung sorgen [Chern, (44), Früh, (45), Bischoff, (46)]. Lindsay *et al.* [(47)] z.B. beschreiben die Einführung von Epoxidgruppen direkt über eine Copolymerisation mit Glycidylmethacrylat. Nach erfolgter Polymerisation befinden sich Epoxidgruppen in den Seitenketten des Polymers. Diese Epoxidgruppen können im Schritt der Oberflächenmodifizierung beispielsweise mit Aminen umgesetzt werden.

### *Vernetzende Emulsionscopolymerisation*

Die vernetzende Emulsionscopolymerisation stellt eine Variante der Emulsionspolymerisation dar und liefert Partikel nach dem Schema b) und c). Bei geeigneten Prozess- und Syntheseparametern werden iso-dimensionale, vernetzte Partikel im Nanometerbereich hergestellt, die unabhängig von ihrer  $T_g$  durch die Vernetzung formstabil sind. Allgemein stellt eine Vernetzungsreaktion eine Möglichkeit zur Vergrößerung des Polymerisationsgrades dar. Gleichzeitig wird darüber die Kautschukelastizität fixiert und ein dreidimensionales, elastisches Netzwerk gebildet. Im speziellen Fall, wie hier, können auch polymere Nanopartikel durch eine Vernetzung hergestellt und deren Form fixiert werden [Ulbricht, (43)]. Die Synthese kann bei entsprechender Einsatzmenge von höherfunktionellem Monomer zu elastischen oder harten polymeren Nanopartikeln führen.

Mitte der 70er Jahre des 20. Jahrhunderts veröffentlichten mehrere Arbeitsgruppen [Obrecht, (48), Hoffmann (49), Kast, (50)] die ersten Arbeiten zur gezielten Herstellung thermoplastischer Partikel durch Einsatz höherfunktioneller Monomere wie 1,4-Divinylbenzol (1,4-DVB). Diese erfolgten sowohl in Suspension als auch in Emulsion. Über das Verfahren der vernetzenden Emulsionscopolymerisation konnten thermoplastische Partikel schließlich auch in einer Größenordnung von Nanopartikeln hergestellt werden. Weitere, thermoplastische Nanopartikel folgten in den nächsten Jahren. So werden Produkte aus ungesättigten Polyestern über die Umsetzung mit Styrol zu Polyesterharzen [Yu, (51), 1982], Polystyrolsulfonate [Kato, (52), 1983], Polyamide [Walker, 1988], Polyvinylchloride [Candau, 1987], Polycarbonate oder die Umsetzung von PMMA mit Methacryloyl-Hydroxylaminen beschrieben.

In der Folge wurden dann auch erste elastische Nanopartikel hergestellt. Da elastische Materialien eine Glasübergangstemperatur unterhalb der Gebrauchstemperatur bzw. Verarbeitungstemperatur besitzen, würde ihre Form bei der Aufarbeitung verloren gehen. Durch die Bildung eines form-

stabilen Netzwerkes wird diesem Formverlust entgegengewirkt. Über die Variation der Vernetzermenge ist eine Einstellung von Elastizität und Härte möglich.

Das Verfahren der vernetzenden Copolymerisation in Emulsion findet z.B. in den Arbeiten von Bischoff (46) und Müller (53) Anwendung. Dort wird die gezielte Synthese von verschiedenen stark vernetzten Polystyrol- Nanopartikeln mittels vernetzender Copolymerisation mit 1,4-Divinylbenzol untersucht, wie sie bereits bei Obrecht beschrieben wurde. Neben den Copolymerisaten konnten Homopolymere aus 1,4-DVB synthetisiert werden, deren Partikelgrößen im Vergleich zu Polystyrol-Partikeln deutlich verringert waren [Obrecht, (48)]. Dies spricht für eine noch kompaktere Struktur des Homopolymers.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich die Emulsionspolymerisation bzw. die Variante der vernetzenden Emulsionscopolymerisation als vielfältiges Verfahren zur Nanopartikelsynthese eignet.

### ***Suspensionspolymerisation***

Die Suspensionspolymerisation gehört wie die Emulsionspolymerisation zu den Bottom-Up-Verfahren in flüssiger Phase. Sie wird in heterogener Phase durchgeführt, d.h. das Monomer ist im Lösungsmittel unlöslich und wird durch Schutzkolloide wie Polyvinylalkohol, Gelatine oder Methylcellulose stabilisiert [Elias, (54)]. Das verwendete Lösungsmittel dient der Abführung der Reaktionswärme. Als Radikalbildner werden im Monomer lösliche Initiatoren wie z.B. Dibenzoylperoxid (DBO) verwendet. Die Polymerisation findet in den Monomertröpfchen statt [Tieke, (55)]. Diese besitzen in Suspension eine Dimension von größer als einem Mikrometer. Die Größenordnung ist somit nicht ausreichend, um Nanopartikel herstellen zu können. Das Verfahren der Suspensionspolymerisation ermöglicht jedoch ebenfalls die Synthese von *in-situ*-vernetzten polymeren Partikeln, wie sie in Abb. 10 unter Methode b) beschrieben werden. Die Polymerpartikel werden ebenfalls während der Synthese durch Einsatz von höherfunktionellen Molekülen wie z.B. 1,3-Divinylbenzol intramolekular vernetzt. Großtechnisch wird das Verfahren der Suspensionspolymerisation vor allem für Thermoplaste wie PVC, PS, PVAc und PMMA verwendet. Es werden Partikel mit einer Größe von 15-300  $\mu\text{m}$  gebildet [Fessmann, (56)].

### ***Vernetzende Lösungspolymerisation***

Als drittes Verfahren nach dem Bottom-Up-Prinzip der Polymerisation in Lösung sei hier noch die vernetzende, anionische Polymerisation von unge-

sättigten Monomeren mit höherfunktionellen Monomeren in Lösung genannt, die ebenfalls zu Nanopartikeln führen kann. Die Synthese gelingt jedoch nur bei sehr starker Verdünnung, um Vernetzungen unter den Partikeln (interpartikulär) zu vermindern. Die Einstellung von chemisch einheitlichem Material ist schwieriger zu realisieren als bei Emulsionspolymerisaten, da die räumliche Abgrenzung fehlt. Während die Reaktionen des Radikals (Abb. 11) mit a und b zu einer weiteren Vernetzungsstelle innerhalb eines Partikels führen (intramolekulare Vernetzung), ergeben Reaktionen über Mechanismus c Verknüpfungen zwischen zwei Partikeln (intermolekulare Vernetzung). Die entstehenden Partikel sind auf Grund der geringfügig auftretenden Vernetzung unter den Partikeln größer und von uneinheitlicher Gestalt. Die Trennung der Reaktionsorte ist nicht so klar wie bei der Emulsionspolymerisation. Treten intermolekulare Vernetzungen zahlreicher auf, entstehen unlösliche Makrogele.

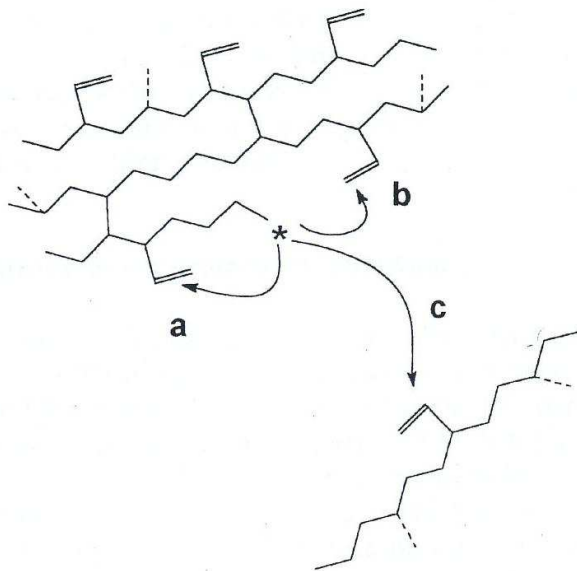


Abb. 11: Mechanismen der intra- und intermolekularen Vernetzung in Lösung [aus Funke, (40)]

Die ersten Untersuchungen zur intramolekularen Vernetzung in Lösung erfolgten Ende der 70er Jahre [Hiller, (57), Arbogast, (58)]. Copolymerisationen mit Ethylenglycoldimethacrylat (EGDMA) in Lösung [Straehle, (59)] führten zu Produkten mit einem recht geringen Grad an intramolekularer Vernetzung. Weitere Untersuchungen von

Straehle *et al.* [(60)] erfolgten zum Einsatz von EGDMA und den damit verbundenen Copolymerisaten des Typs P(S-co-EGDMA) sowohl in Lösung als auch in Masse. Die daraus hergestellten Partikel besitzen eine lockerere Netzwerkstruktur als die vergleichbaren Produkte mit DVB. Eine geringere Vernetzung wird erreicht. Durch die höhere Flexibilität der zweiten Vinyl-Doppelbindung nach dem Einbau in die Hauptkette treten vermehrt intramolekulare Ringschlüsse auf. Diese gehen nicht in die Vernetzungsdichte ein. Da zudem keine Resonanzstabilisierung vorliegt, besitzen beim EGDMA beide Doppelbindungen die gleiche Reaktivität. Insgesamt werden unabhängig vom Verfahren mit EGDMA elastischere Partikel bei vergleichbarer eingesetzter Menge erzielt als mit DVB.

Die untergeordnete Rolle der Lösungspolymerisation zur Partikelsynthese kommt darüber zustande, dass Partikel, ohne interpartikuläre Netzwerke zu bilden, recht schwierig zu erreichen sind und die Arbeit bei hohen Verdünnungen unwirtschaftlich ist.

### *Click-Chemie*

Aktuell beschreiben Nair *et al.* [2012, (61)] die sogenannte „Click-Chemie“ zur direkten Synthese von Netzwerken aus makromolekularen Monomeren mittels Michael-Addition. Dabei werden tetrafunktionelle Thiol-Verbindungen mit diversen höherfunktionellen Acrylaten umgesetzt und so gering verzweigte Netzwerke erhalten. Die durch Überschuss an eingesetzten Acrylaten vorhandenen Restdoppelbindungen können in einem zweiten Schritt, der Photovernetzung, zu weiteren Vernetzungsstellen führen. Über diese Methode der Polymerisation können genau definierte Netzwerke mit einstellbarem Vernetzungsgrad gebildet werden.

### *Elektrospinning*

Über das Verfahren des Elektrospinnings werden industriell hauptsächlich Nanofasern hergestellt. Jedoch eignet sich dieser Prozess auch zur Herstellung von sog. „Beads“. Sind die Instabilitäten im Prozess des Elektrospinnings zu groß, reißen die sich bildenden Fasern ab. Elektrospray tritt auf und es werden feinste Tröpfchen der Polymerlösung auf Trägermaterialien abgeschieden. Nach Verdampfen des Lösungsmittels ergeben sich annähernd isodimensionale Polymerpartikel im Nanometerbereich. Beim eigentlichen Prozess der Faserbildung ist dieser Vorgang unerwünscht.

### **3.2.4 Anwendung**

Erste großtechnische Anwendungen von *in-situ*-vernetzten Polymerpartikeln erfolgten für vorvernetzte Chloropren-Typen (CR). Durch Verblendung von unvernetztem CR-Latex mit Gelpartikeln konnten Mischungen mit guter Verarbeitbarkeit hergestellt werden. Diese zeichneten sich neben guten mechanischen Eigenschaften durch eine verminderte Spritzquellung aus und das Haupteinsatzgebiet waren extrudierte Artikel wie Dichtungsprofile für Fenster, Türen und Scheibenwischer [Obrecht, (62)].

Nanopartikel mit geringer Menge an höherfunktionellem Monomer und einer niedrigen  $T_g$  (etwa  $< 0\text{ °C}$ ) sind noch elastisch und werden z.B. bei der Schlagzähmachung als elastische Domänen in Thermoplasten verwendet. Dafür werden relativ große und nur gering vernetzte Partikel hergestellt, um die Elastizität von Kunststoffen zu erhöhen. Huff [ (63)] beschreibt die Synthese von schlagzähem Polystyrol durch den Einbau von Chlorbutyl-

Partikeln, auf die zusätzlich eine Polystyrol-Schicht aufgepfropft wurde. Die Synthese des Polystyrols erfolgt anschließend in Anwesenheit der vernetzten und modifizierten Chlorbutyl-Partikel in Suspension. Ein Polystyrol mit einer großen Grenzfläche zur elastischen Domäne wird erhalten. Neben der Schlagzähigkeit besitzen diese Produkte zudem noch eine verbesserte Alterungsbeständigkeit bezogen auf Sauerstoff und Ozon. Empirische Untersuchungen [Bucknall, (64)] ergaben eine Partikelgröße von etwa 200-400 nm, um eine optimale Schlagzähmachung z.B. von PVC oder Polystyrol zu erhalten (HIPS - High impact polystyrol). Stark vernetzte Nanopartikel hingegen sind harte bis spröde Materialien. Sie können als polymere Füllstoffe zur Verstärkung in Kautschukmischungen eingesetzt werden [Bouvier-Fontes, (65), Früh (45)]. Z. B. wurde der Einsatz von vernetzten polymeren Nanopartikeln auf Styrol- und Butadien-Basis mit polaren Hydroxylgruppen als weiteres Additiv für Reifenlaufflächen von Obrecht untersucht [ (66)]. Eine gleichzeitige Verbesserung von Nassrutschverhalten und Rollwiderstand durch Einsatz dieser Nanopartikel als zusätzliches Füllmaterial werden dort beschrieben.

Vernetzte Acrylatpolymere werden über radikalische Polymerisationen hergestellt und u.a. in der Medizin und Pharmazie eingesetzt. Die sich bildenden Polymerfilme besitzen eine höhere Härte. Durch die Vernetzung wird die Kettenbeweglichkeit eingeschränkt. Die Produkte besitzen eine höhere Beständigkeit gegenüber Lösungsmitteln, Chemikalien und Detergenzien. Einsätze in Farben und Lacken oder als Superabsorber (unter Verwendung von Acrylsäure als Comonomer) und in Ionenaustauscherharzen sind die Folge [Zhu, (67)].

### **3.3 Emulsionspolymerisation**

Das Verfahren der Emulsionspolymerisation eignet sich, wie vorhergehend gezeigt, als Methode zur gezielten Synthese von Nanopartikeln mit definierter Größe und Partikelgrößenverteilung. Daher erfolgt in diesem Kapitel eine genauere Beschreibung der Emulsionspolymerisation.

#### **3.3.1 Einführung**

Eine Polyreaktion beschreibt die Darstellung von polymeren Substanzen aus niedermolekularen Verbindungen. Bei der Polymerisation in Emulsion wird ein hydrophobes Monomer in einem polaren Lösungsmittel (im Normalfall Wasser) zu einem hydrophoben Polymer umgesetzt. Dabei wird aus einer

Monomeremulsion eine Polymerdispersion hergestellt, deren Größenordnung je nach Prozessbedingungen bei etwa 10 bis 500 nm liegt. Es können lineare, verzweigte oder vernetzte Polymere gebildet werden.

Die Vorteile der Emulsionspolymerisation wurden bereits unter Kap. 3.2.3 (S.21) beschrieben. Durch den Einsatz von Emulgatoren und Koagulationsmitteln wie Salzen oder Lösungsmitteln kann es bei unzureichender Aufreinigung zu Rückständen im Polymer kommen. Dies kann sich nachteilig auf die Produkteigenschaften auswirken [Ulbricht, (43)]. Emulgatorrückstände wirken als Trennmittel und vermindern unter Umständen die Haftung vom Polymer an Haftoberflächen. Eine aufwändige Aufreinigung ist bei Produkten von Emulsionspolymerisationen daher notwendig, wenn diese nicht in Latexform eingesetzt werden. Eine Alternative stellt das Verfahren der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation (Kap. 3.3.3, S. 32) dar, wenn hohe Reinheiten gefordert sind.

### **3.3.2 Emulsion**

In einer Emulsion liegen zwei nicht miteinander mischbare Flüssigkeiten vor, die durch Energieeintrag und/oder Hilfsmittel fein und tröpfchenförmig ineinander verteilt werden. Da eine Stabilisierung durch Energieeintrag, wie z.B. starkes Rühren oder Schütteln, nicht langfristig gelingt und eine sofortige Entmischung auftritt, wird meist auf sog. Emulgatoren zurückgegriffen. Emulgatoren erleichtern die Emulsionsbildung, indem sie die Oberflächenspannung herabsetzen. Sie wirken stabilisierend und sind fähig zur Mizellenbildung. Bei ausreichend großer Menge und Wirkungsweise können Emulgatoren zwei nicht miteinander mischbare Flüssigkeiten dauerhaft ineinander verteilen. Es wird von stabilen Emulsionen gesprochen [z.B. Chern (44)]. In den häufigsten Anwendungsfällen handelt es sich bei Emulsionen um sog. Öl-in-Wasser-(O/W) Emulsionen. Die Grenzflächenspannung einer O/W -Grenzfläche ohne Emulgator beträgt ca. 25 mN/m. Durch Zugabe von Emulgatoren sinkt die Grenzflächenspannung auf Werte von ca. 3 - 5 mN/ m oder weniger ab [BASF-Bericht, (68)]

#### ***Emulgatoren***

Emulgatoren sind amphiphile (Makro-)Moleküle, d.h. sie sind in beiden Phasen löslich. Emulgatoren besitzen oftmals einen langkettigen, unpolaren Anteil, der aus Kohlenwasserstoffketten mit van-der-Waals-Kräften besteht. Zudem besitzen Emulgatoren kurze, polare Kopfgruppen, die starke elektrostatische Wechselwirkungen hervorrufen. Insgesamt gibt es drei Arten von Emulgatoren: die über ihre ionische Struktur wirkenden kationischen und

anionischen Emulgatoren und die nicht-ionischen Emulgatoren, die über sterische Effekte stabilisierend wirken. In Abb. 12 sind beispielhaft drei gängige Emulgatoren dargestellt.

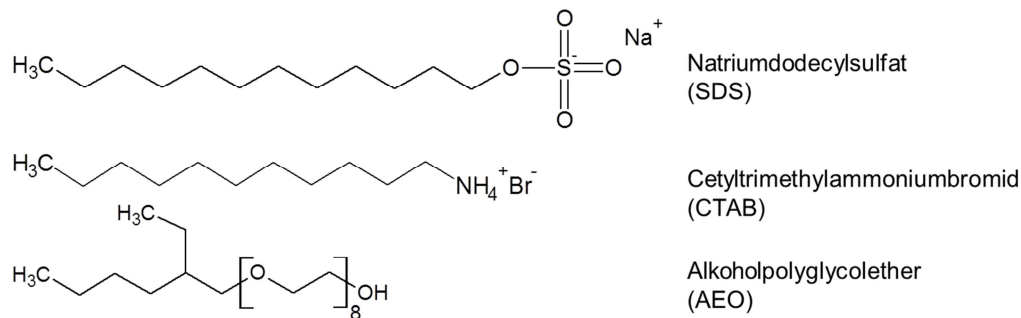


Abb. 12: Beispiele für Arten von Emulgatortypen

### Stabilität

Bei Ausbildung einer Emulsion mit geringer Tröpfchengröße entsteht eine große Grenzfläche zwischen zwei Phasen. Eine Stabilisierung des Systems ist notwendig, da die Oberflächenspannung stark ansteigt. Ohne zusätzliche Stabilisierung ist dieses System nicht stabil. Generell gilt, je kleiner der Tröpfchendurchmesser, desto höher ist deren Krümmung an der Oberfläche und desto höher ist die resultierende Oberflächenspannung. Das System wird thermodynamisch ungünstiger. Beschreiben lässt sich dieser Sachverhalt mit der Young-Laplace-Gleichung, die den entstehenden Druck  $p$  in den Tröpfchen in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung  $\gamma$  und dem Teilchenradius  $r$  angibt [Landfester, (69)]:

$$p = \frac{2\gamma}{r} \quad \text{Formel (1)}$$

Werden dem System nicht entsprechende Stabilisatoren zugefügt, wirkt dem Druckanstieg bei Verringerung der Teilchengröße die sog. Ostwald-Reifung entgegen [Lifshitz, (70)].

$$\langle r \rangle^2 = \frac{64\gamma c_\infty v^2 k_s}{81RT} t \quad \text{Formel (2)}$$

( $\langle r \rangle$ ) = mittlerer Radius aller Partikel,  $\gamma$  = Oberflächenspannung,  $c_\infty$  = Löslichkeit,  $v$  = molares Volumen,  $R$  = ideale Gaskonstante,  $T$  = absolute Temperatur,  $t$  = Zeit)

Bei der Ostwald-Reifung kommt es zur Bildung von größeren Teilchen auf Kosten von kleineren. Letztere lösen sich auf bzw. werden an der Oberfläche von größeren Partikeln angelagert. Thermodynamisch stabilere Systeme



werden gebildet. Die Grenzflächenspannung wird durch die Reifung verringert. Bedingt dadurch werden die Phasengrenzfläche und das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis vermindert. Es entstehen zahlenmäßig weniger Partikel mit im Mittel größeren Partikeldurchmessern. Dieser Reifungsprozess wird auch als Koaleszenz bezeichnet. Als vorteilhaft hat sich erwiesen, kleine und große Emulgatormoleküle miteinander zu kombinieren. Kleine Moleküle belegen eine neu geschaffene Oberfläche schneller und können neue Dimensionen an dispergierter Phase kurzfristig stabilisieren. Größere Emulgatoren adsorbieren zwar langsamer an der Oberfläche, sind aber auch stärker angebunden. Eine höhere Langzeitstabilität der Emulsion ist die Folge [BASF-Bericht, (68)].

Abb. 13 zeigt schematisch die Möglichkeiten zur Destabilisierung von Emulsionen. Nähern sich einzelne Partikel einander an, kann Agglomeration die Folge sein, wenn die Stabilisierung der einzelnen Partikel nicht ausreichend ist. Beim zweiten Prozess handelt es sich um die bereits oben beschriebene Ostwald-Reifung in Form von Koaleszenz. Beide Prozesse führen zu einer Destabilisierung des Systems. Die Folgen sind eine „Aufrahmung“ der dispergierten Phase oder dass die Emulsion sogar komplett bricht. Eine Phasentrennung tritt auf.

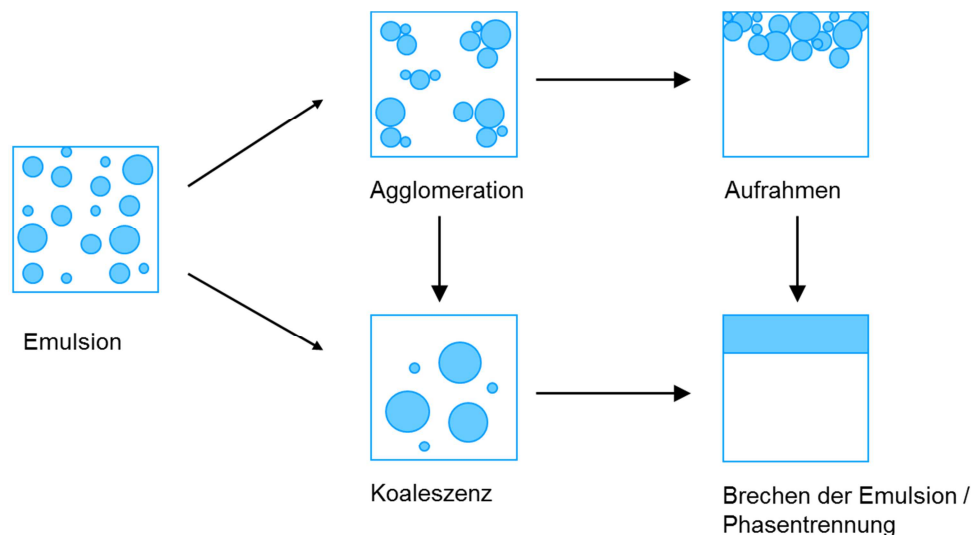


Abb. 13: Destabilisierungsarten einer Emulsion

Um die Neigung zur Koaleszenz zu verringern und die Tröpfchen zu stabilisieren, werden daher Emulgatoren mit ausreichender Stabilisierungswirkung eingesetzt. Unterschieden werden zwei Wirkungsweisen der Stabilisierung, die elektrostatische Stabilisierung und die sterische Stabilisierung.

### Arten von Stabilisierung

Bei der elektrostatischen Stabilisierung wird der ionische Charakter der Emulgatormoleküle ausgenutzt. Nähern sich zwei gleichartige Teilchen einander an, stoßen sich deren gleichartigen Oberflächenladungen ab. Eine potentielle Energiebarriere wird aufgebaut, die ein weiteres Annähern der Partikel verhindert. Auf der anderen Seite wirken aber auch anziehende Kräfte auf die Teilchen, die sog. London-van-der-Waals-Kräfte. Beide beschriebenen Kräfte wirken gegensätzlich. Bei Annäherung zweier Teilchen kommt es daher zur Ausbildung einer resultierenden Energiebarriere, wie sie Abb. 14 zeigt.

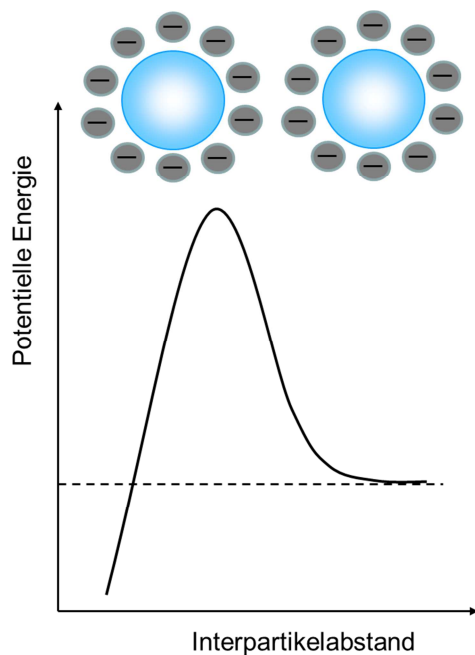


Abb. 14: elektrostatische Stabilisierung von Mizellen. Darstellung der Entwicklung der potentiellen Energie mit Änderung des Interpartikelabstandes

Je höher die elektrostatische Abstoßungskraft durch die Emulgatormoleküle auf der Partikeloberfläche ist, desto höher ist auch die Stabilität des Systems bei Einsatz von ionischen Emulgatoren. Die Energiebarriere ist größer und die Partikel erreichen nicht den Interpartikelabstand, bei dem die attraktiven Wechselwirkungen überwiegen.

Bei der sterischen Stabilisierung lagern sich oberflächenaktive Polymere (nicht-ionische Emulgatoren) an der Oberfläche der sich bildenden Partikel an. Ein Durchdringen der einzelnen Polymerpartikel bzw. ein Zusammenfließen wird auf sterische Weise verhindert (Abb. 15).

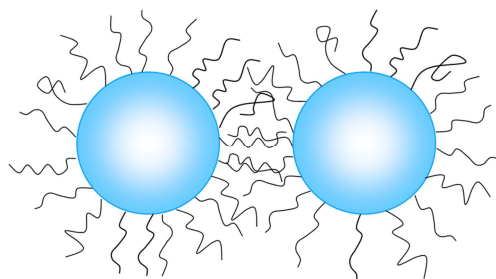


Abb. 15: sterische Stabilisierung von Mizellen

Der minimale Abstand wird über die Größe der Emulgatormoleküle geregelt. Nicht-ionische Tenside müssen dabei hinreichend hydrophob sein, um an der hydrophoben Partikeloberfläche adsorbieren zu können, damit ein effektiver Schutz vor Flokkulation (dem Regagrieren von dispergierten Partikeln) gewährt wird. Zudem müssen die adsorbierten Makromoleküle eine relativ dicke, hydrophile Schicht um die Partikel bilden, um als sterisches Hindernis zu fungieren [Chern, (44)].

Ein Einsatz von ausschließlich nicht-ionischen Emulgatoren ist eher unüblich, denn höhere Stabilitäten werden bereits bei kleineren eingesetzten Mengen an ionischen Emulgatoren erreicht. Vorteile der sterischen Stabilisierung sind jedoch die langfristige Stabilisierung und die hohe Stabilität gegenüber pH-Wertänderungen [Odian, (42)]. Durch einen kombinierten Einsatz von ionischen und nicht-ionischen Emulgatoren können häufig synergistische Effekte beobachtet werden [Chern, (44)]. Bei plötzlichen Änderungen im System (beispielsweise das Einwirken von höheren Scherkräften) können kleine ionische Emulgatormoleküle schneller auf die neu geschaffene Oberfläche reagieren. Nicht-ionische Emulgatoren bewähren sich bei langen Lagerzeiten.

Die resultierende potentielle Energie ist die Summe aus den oben vorgestellten Kräften:

- der elektrostatischen Abstoßung
- der sterischen Abstoßung
- der Anziehung durch die London-van-der-Waals-Kräfte

Kolloidal dispergierte Partikel flocken aus, wenn der Term der London-van-der-Waals-Kräfte dominierend gegenüber denen der sterischen und der elektrostatischen Stabilisierung wird. Die Beiträge der verschiedenen Wechselwirkungen fasst Formel (3) nach der sog. DLVO-Theorie (benannt nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek) zusammen.

$$\Delta G = \Delta G_{\text{vanderWaals}} + \Delta G_{\text{elektrostatisch}} + \Delta G_{\text{sterisch}} \quad \text{Formel (3)}$$

Bei der Aufarbeitung eines Latex wird die Destabilisierung des Systems bewusst über den Schritt der Koagulation (dem Ausfällen des Polymers) bewirkt. Dies geschieht bei einem Nichtelektrolyt (Fällungsmittel wie beispielsweise Methanol) dadurch, dass es die Solvathülle verdrängt. Durch den Einsatz von Salzen als Fällungsmittel wird die elektrostatische Stabilisierung gebrochen.

Um eine interpartikuläre Vernetzung im Anschluss an die Polymerisation zu vermeiden, werden dem System Radikalfänger (Inhibitoren) zugefügt und die Reaktion dadurch abgebrochen. Die Destabilisierung des Systems bei Koagulation soll lediglich zu losen Agglomeraten führen, die bei Redispersierung bzw. Verarbeitung der Partikel wieder gelöst werden können.

### 3.3.3 Verfahren

Voraussetzung für eine Emulsionspolymerisation ist eine hinreichend hohe Stabilität der Emulsion. Im Folgenden wird nun das Verfahren zur Polymer-synthese beschrieben.

#### *Mizellenbildung*

Bei der Polymersynthese mittels Emulsionspolymerisation findet die eigentliche Reaktion in sogenannten Mizellen statt. Dabei handelt es sich um Aggregate von Emulgatormolekülen, die sich, je nach Konzentration und verwendetem Hydrophil/Hydrophob-System, in verschiedenen Formen wie Stäbchen, Kugeln oder Ellipsoiden anordnen können. Abb. 16 zeigt beispielhaft eine mit Monomer gequollene, sphärische Mizelle.

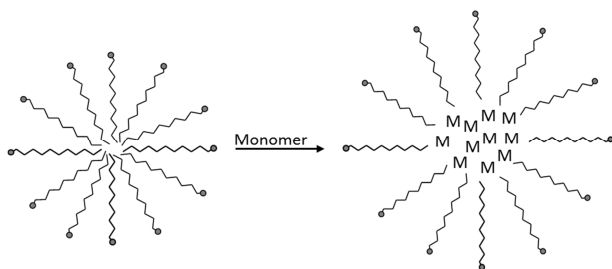


Abb. 16: Bildung von mit Monomer gefüllten Mizellen

Bei einer Öl- in -Wasser- Emulsion lagern sich die langen Alkanketten des Amphiphils im Inneren der Mizellen an. Die polaren Endgruppen ragen in die wässrige Phase.

Das hydrophobe Monomer wird in der Mizelle eingebunden und eine Dispersion von zwei nicht ineinander mischbaren Flüssigkeiten wird gebildet. Erst oberhalb einer bestimmten Emulgatorkonzentration, der sogenannten kritischen Mizellenbildungskonzentration (CMC), werden solche Aggregate ausgebildet. Eine Übersicht zu weiteren Bestandteilen eines Systems für eine Emulsionspolymerisation gibt Abb. 17.

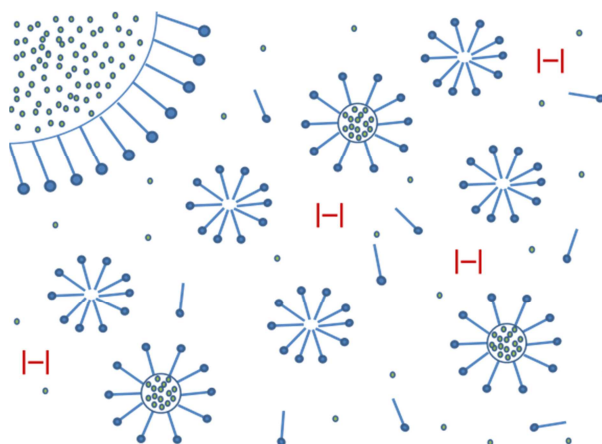


Abb. 17: Bestandteile für eine Emulsionspolymerisation

Bei der konventionellen Emulsionspolymerisation befindet sich ein überwiegender Teil des Monomers in den sog. Monomertröpfchen. Diese dienen als Reservoir für weiteres Monomer im Polymerisationsprozess. Zu geringen

Teilen ist das Monomer wasserlöslich. In der wässrigen Phase liegen zudem noch Initiator-moleküle und einzelne Emulgatormoleküle vor. Eine mit Monomer gefüllte Mizelle hat einen Durchmesser von etwa 5-10 nm. Latexpartikel besitzen nach der Reaktion etwa einen Durchmesser von 50-

500 nm. Die Monomertröpfchen liegen bei einer Größenordnung von ca. 1-10  $\mu\text{m}$  und kommen zahlenmäßig mehrere Größenordnungen seltener in Emulsion vor. Diverse Untersuchungen zeigen, dass unter gängigen Reaktionsbedingungen eine Polymerisation in den Tröpfchen vernachlässigbar ist und die Polymerisation fast ausschließlich in den mit Monomer gefüllten Mizellen stattfindet. [O dian, (42)]. Die Gesamtoberfläche der Monomertröpfchen ist im Vergleich zu der der Mizellen viel geringer und die Wahrscheinlichkeit, dass ein in der wässrigen Phase gebildetes Radikal in ein solches Monomertröpfchen eindringt, ist somit viel geringer. Bei der Polymerisation in Emulsion wird (im Gegensatz zur Suspensionspolymerisation) ein wasserlöslicher Initiator eingesetzt. Nach dessen temperaturbedingten Zerfall bilden sich zunächst Oligomerradikale mit im Wasser gelöstem Monomer. Ab einer bestimmten Kettenlänge sind die gebildeten Oligomerradikale dann hinreichend hydrophob und treten in monomergefüllte Mizellen ein und starten dort die eigentliche Polymerisation. Auf diese Weise bilden sich Latexpartikel. Abb. 18 zeigt die Umwandlung von einer mit Monomer gefüllten Mizelle in ein Latexpartikel.

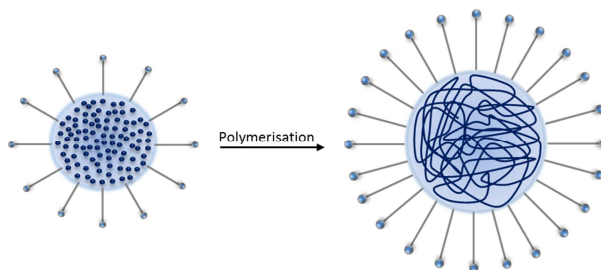


Abb. 18: Bildung eines Latexpartikels

Verbrauchtes Monomer wird auf Grund des Konzentrationsgradienten aus den Monomertröpfchen über die wässrige Phase nachgeliefert. Beim An-

wachsen der Latexpartikel werden zudem weitere Emulgatormoleküle benötigt. Diese werden ebenfalls über die wässrige Phase nachgeliefert, so dass das System mit der Zeit an unpolymerisierten Mizellen und Monomertröpfchen verarmt [Ulbricht, (43)]. Eine Adsorption von zusätzlichen Emulgatormolekülen auf der Partikeloberfläche erhöht die Partikeloberflächenladungsdichte. Genauere Betrachtungen zum Reaktionsverlauf und sich bildenden Latexteilchen liefert das nachfolgende Kapitel.

### ***Kinetische Betrachtungen***

Zur qualitativen Beschreibung des Reaktionsverlaufs nach Harkins [ (71)] wird die Polymerisation einer Emulsion in drei Phasen unterteilt. In Abb. 19 sind schematisch die Entwicklung von Oberflächenspannung, der Teilchenzahl und der Polymerisationsgeschwindigkeit dargestellt.

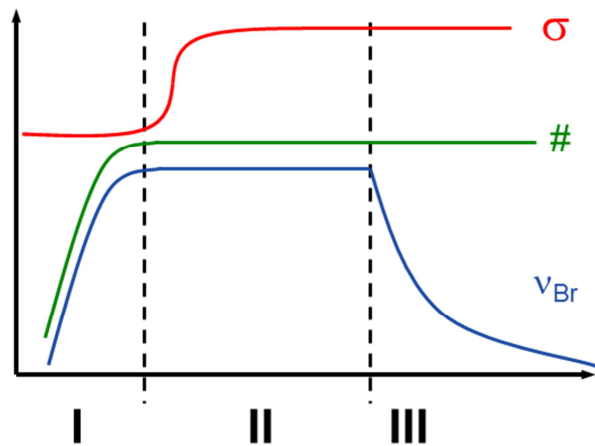


Abb. 19: Schematische Darstellung der zeitlichen Änderung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ( $v_{Br}$ ), der Teilchenanzahl  $\#$  und der Oberflächenspannung ( $\sigma$ ) bei der Emulsionspolymerisation.

In Phase eins, dem Teilchenbildungsprozess, nimmt die Zahl der Teilchen mit dem Reaktionsfortschritt zu, ebenso die Polymerisationsgeschwindigkeit. Die Oberflächenspannung ist gering. In der zweiten Phase, dem Teil-

chenwachstum, bleibt die Zahl der Latexteilchen konstant, ebenso die Polymerisationsgeschwindigkeit. Mizellen, in denen sich kein Monomer befindet, werden auf Kosten des Teilchenwachstums verbraucht, da für die größer werdenden Latexpartikel weiterer Emulgator benötigt wird. Die Monomerkonzentration in den Latexteilchen bleibt annähernd konstant, da permanent Monomer aus den Monomertröpfchen über die wässrige Phase nachgeliefert wird. Folglich nimmt die Zahl an Monomertröpfchen ab. Die Oberflächenspannung steigt zunächst schnell an und geht dann in ein Plateau über. Phase drei, die Monomerverarmungsphase, charakterisiert, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nun stark abnimmt. Nur noch in den Latexteilchen vorhandenes Monomer wird polymerisiert. Die Monomertröpfchen sind komplett aufgebraucht worden. Die Entwicklung des Monomerumsatzes ist zur Übersicht in Tab. 2 noch einmal dargestellt.

Tab. 2: Zusammenfassung Monomerumsatz

Einteilung	Veränderung des Umsatzes
Phase I :	Polymerisation des in den Mizellen vorhandenen Monomers (Umsatz ca. 10-20 %)
Phase II :	Polymerisation des nachgelieferten Monomers in den Mizellen (konstanter Verbrauch, bis zu einem Umsatz von ca. 60 %)
Phase III :	Polymerisation des restlichen Monomers in den Mizellen (System verarmt an Monomer)

Betrachtungen nach Smith und Ewart [ (72)] folgen dem qualitativen Ansatz von Harkins und liefern eine quantitative Betrachtungsweise des Polymerisationssystems mit Angaben zur Anzahl von Polymerpartikeln  $N_P$  und der mittleren Anzahl an Radikalen  $\bar{n}$  pro Polymerpartikel. Als Grundlage für die Theorie dient die Kinetik der freien radikalischen Kettenpolymerisation mit der zeitlichen Änderung der Monomerkonzentration. Für die Bruttoreakti-

onsgeschwindigkeit ergibt sich zunächst eine Abhängigkeit sowohl von der Monomerkonzentration als auch von der Konzentration an freien Radikalen pro Polymerpartikel:

$$v_{Br} = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [M]_p \cdot [R^*]_p \quad \text{Formel (4)}$$

wobei  $k_p$  die Geschwindigkeitskonstante,  $[M]_p$  die Konzentration von Monomer und  $[R^*]_p$  die Radikalkonzentration in den Polymerpartikeln sind.

Vereinfachungen zur Beschreibung des Prozesses beruhen auf den Annahmen, dass die Löslichkeit des Monomers in der wässrigen Phase vernachlässigbar ist, die Emulgatorkonzentration oberhalb der CMC liegt und dass die Bildung von Radikalen ausschließlich in der wässrigen Phase stattfindet. Der Eintritt eines zweiten Radikals in eine Mizelle führt zum Kettenabbruch und für Betrachtungen des Grenzfalls, dass ein Austritt von Radikalen ausgeschlossen wird, ergibt sich für die mittlere Anzahl an freien Radikalen  $\bar{n}$  pro Partikel der Wert  $\frac{1}{2}$ .

Die Abhängigkeit der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit  $v_{Br}$  von Monomer- und Radikalkonzentration vereinfacht sich daher zu folgendem Ausdruck:

$$v_{Br} = k_p \left( \frac{[M]_p N_p}{2 \cdot N_A} \right) \quad \text{Formel (5)}$$

mit  $N_p$ , der Anzahl an gebildeten Polymerpartikeln und  $N_A$ , der Avogadro-Konstante.

Die für die Beschreibung der Polymerisation interessante Größe ist die pro Volumeneinheit Wasser gebildete Menge an Polymer pro Zeiteinheit.

Um den Polymerisationsgrad  $P_n$  der Polymerpartikel zu bestimmen, wird das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeit  $v_p$  in den Partikeln  $v_p = k_p [M]_p$  zur Eintrittsgeschwindigkeit  $\rho$  der Radikale in ein Partikel angegeben mit:

$$P_n = \frac{k_p [M]_p}{\rho} \quad \text{Formel (6)}$$

Werden sämtliche Primärradikale umgesetzt, gilt für  $\rho$ :

$$\rho = \frac{v_R}{N_P} \quad \text{Formel (7)}$$

mit  $v_R$  als Bildungsgeschwindigkeit der Primärradikale in einem  $\text{cm}^3$  Emulsion. Daraus ergibt sich für den Polymerisationsgrad:

$$P_n = \frac{k_P \cdot N_P}{v_R \cdot N_A} [M]_E \quad \text{Formel (8)}$$

$[M]_E$  = Monomerkonzentration pro  $\text{cm}^3$  Latexteilchen

Der Polymerisationsgrad ist somit im Unterschied zur Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit  $v_{Br}$  unmittelbar mit der Startgeschwindigkeit verknüpft.

Die Zahl  $N_P$  der gebildeten Latexteilchen ist von der Zahl der in die Mizelle eindringenden Primärradikale und damit auch von der Emulgatorkonzentration abhängig. Nach Smith-Ewart ergibt sich hierfür:

$$N_P = k \left( \frac{\rho}{\mu} \right)^{0,4} (\alpha[E])^{0,6} \quad \text{Formel (9)}$$

Wobei gilt:  $k$  = konstant.

$\mu$  ist die Wachstumsgeschwindigkeit des Latexteilchens. Diese ist proportional zur Wachstumsgeschwindigkeit der Oligomerradikale, zur Eintrittsgeschwindigkeit der Radikale in die Latexteilchen und somit auch zur Startgeschwindigkeit.  $\alpha$  bezeichnet die Oberfläche, die von einem Gramm Emulgator bedeckt wird (in  $\text{cm}^2$ ).  $[E]$  ist die Emulgatorkonzentration in  $\text{mol}/\text{cm}^3$ . Nach Smith und Ewart folgt, dass für die Teilchenzahl  $N_P$  daher gelten muss:

$$N_P \sim [I]^{0,4} [E]^{0,6} \quad \text{Formel (10)}$$

Praktisch bedeutet dies, dass durch Erhöhung sowohl der Initiator- als auch der Emulgatorkonzentration die Zahl der gebildeten Polymerpartikel erhöht werden kann. Damit einher geht eine Verminderung des Partikeldurchmessers.

Die zahlreichen Annahmen und Vereinfachungen, die hier getroffen wurden, gelten jedoch nur für klassische Emulsionspolymerisationssysteme wie das von Styrol, Kaliumperoxodisulfat (KPS) und einem Emulgator mit niedriger CMC. Von daher gibt es zahlreiche Ergänzungen und Vorschläge für reale



Systeme in der Literatur [Ugelstad, (73), Tauer, (74)]. Auch dies zeigt, wie komplex, aber auch vielfältig der Polymerisationsprozess in Emulsion ist.

Neuere Untersuchungen beispielsweise von Chern [ (44)] beschäftigen sich mit der Partikelbildung zu verschiedenen Zeitpunkten der Prozessführung und damit mit weiteren, konkurrierenden Keimbildungsmechanismen. Übereinstimmend mit der Theorie von Smith und Ewart fand er, dass die Gesamtzahl der in Intervall I gebildeten Nukleotide mit der entsprechenden Potenz proportional zur Initiatorkonzentration und zur Emulgatorkonzentration ist, wenn stark hydrophobe Monomere eingesetzt werden und die Emulgatorkonzentration oberhalb der CMC liegt.

Er untersuchte zwei weitere Mechanismen, die unter bestimmten Bedingungen zu konkurrierenden Keimbildungen führen und die Charakteristika der Produkte verändern können: die homogene Keimbildung und die Keimbildung durch Polymerisation von Monomertröpfchen. Bei den dazu durchgeführten Untersuchungen wurden vorwiegend Systeme betrachtet, die niedrige Emulgatorkonzentrationen ( $[E] < CMC$ ) besitzen und Monomere enthalten, die eine höhere Löslichkeit in Wasser besitzen (Bsp: Vinylacetat).

Die homogene Kernbildung bezeichnet einen Prozess, der in Konkurrenz zum Eindringen eines Oligomerradikals in eine Mizelle bei Erreichen einer bestimmten, kritischen Kettenlänge steht. Ursächlich hierfür ist die strukturelle Ähnlichkeit des Oligomerradikals mit einem Emulgatormolekül. Beispielhaft ist ein solches gebildetes Radikal aus KPS und Acrylatmonomer in Abb. 20 dargestellt.

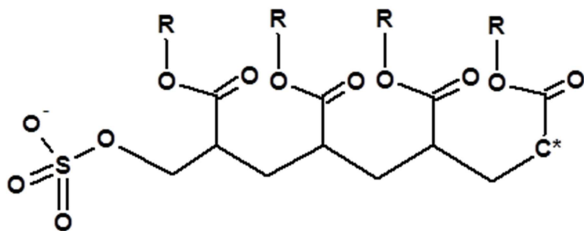


Abb. 20: Bildung von Oligomerradikalen in der wässrigen Phase, Bsp. mit Acrylaten

Die strukturelle Ähnlichkeit mit einem Emulgatormolekül wie SDS wird z.B. bei der emulgatorfreien Emulsions-

polymerisation ausgenutzt (s. S. 38). Die strukturelle Ähnlichkeit dieser Oligomerradikale ist für den Konkurrenzmechanismus der Partikelbildung verantwortlich. Lagern sich mehrere dieser nun in Wasser unlöslichen Oligomerradikale ähnlich wie Emulgatoren zusammen, bilden sich mizellare Objekte, die eine geringere Stabilität besitzen. Mit der Flokkulation während der Synthese geht eine Verminderung der Öl-Wasser-Grenzfläche einher. Ein Anteil von Koagulat während der Synthese ist daher oftmals die Folge.

Gerade beim Einsatz von Monomeren mit höherer Löslichkeit in Wasser wird dieses Phänomen beobachtet [Chern, (44)].

Untersuchungen von Chern zur Löslichkeit der Monomere zeigen, dass je höher die Löslichkeit vom Monomer in Wasser ist, desto geringer die Wahrscheinlichkeit ist, dass ein oligomeres Radikal mit einer kritischen Kettenlänge in eine mit Monomer gequollene Mizelle eindringt und eine Partikelbildung startet. Denn je höher wasserlöslich das Monomer ist, desto größer ist die kritische Kettenlänge für ein Oligomerradikal, bevor es hinreichend hydrophob ist, um in eine Mizelle einzudringen (vgl. Styrol: 5 Monomere, Vinylacetat: 50 Monomere) [Chern, (44)]. Die Wahrscheinlichkeit, dass es vorher zu einer homogenen Partikelbildung kommt, steigt somit.

Die Polymerisation von Monomertröpfchen stellt die dritte Form der Keimbildung dar. Alle drei Partikelbildungsinitiationen laufen in einer Reaktion mit Emulgatorkonzentrationen oberhalb der CMC nebeneinander ab [Hansen, (75)]. Sie konkurrieren um das in der wässrigen Phase gebildete oligomere Radikal. Bei idealen Systemen nach Smith und Ewart wird nur von der mizellaren Partikelbildung ausgegangen, da die beiden weiteren Initiierungen stark unterdrückt sind. Je stärker die Systeme von den idealen Bedingungen abweichen, desto höher werden die Wahrscheinlichkeiten für die konkurrierenden Partikelbildungsprozesse.

### *Emulgatorfreie Emulsionspolymerisation*

Bei bestimmten Anwendungen, wie z.B. bei der Anforderung von hohen Beständigkeiten gegenüber Wasser oder bei hohen Anforderungen an die Haftungseigenschaften ist es wichtig, dass keinerlei Reste an Emulgator mehr im Produkt vorhanden sind. In einigen Fällen kann es daher sinnvoller sein, das Verfahren der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation anzuwenden, das im Folgenden kurz beschrieben werden soll.

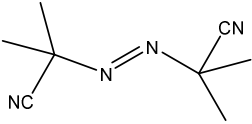
Bei der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation wird eine Stabilisierung der Emulsion über den Einsatz von Persulfaten erreicht. Diese Persulfate besitzen neben der Funktion der Initiierung der radikalischen Polymerisation somit auch die Funktion der elektrostatischen Stabilisierung (s. Abb. 20). Die negativ geladenen Sulfat-Endgruppen von oligomeren Radikalen lagern sich an den Oberflächen der Partikelbildung an. Dieser Mechanismus findet in geringem Umfang auch bei der konventionellen Emulsionspolymerisation statt, wie in den Arbeiten von Chern gezeigt werden konnte (s. vorangegangener Abschnitt). Bei der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation erfolgt die Partikelbildung ausschließlich über diesen Mechanismus. Eine geringe

Menge an funktionalem Monomer wie Acryl- oder Methacrylsäure (< 5 Gew%) kann bei der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation eingebaut werden, um die Stabilität der Emulsion zusätzlich zu erhöhen. Bei entsprechenden pH-Werten (> 5, eingestellt durch die Verwendung von Puffern) befindet sich ein großer Anteil an ionisierten Monomereinheiten in der Nähe der Oberfläche [Chern, (44)]. Die verstärkte Ladungsdichte an der Oberfläche der sich bildenden Partikel führt zudem zu einer Reduzierung der Partikelgröße. Diese ist im Vergleich zur Emulsion mit Emulgator jedoch noch stark erhöht. Nachteilig ist auch, dass eine geringe Flokkulation kaum zu vermeiden ist. Jedoch besitzen die gebildeten Partikel eine sehr geringe Polydispersität und zudem eine exzellente Beständigkeit gegenüber Wasser und damit exzellente Haftungseigenschaften.

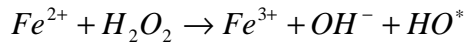
### 3.3.4 Radikalische Polymerisation

Eine Emulsionspolymerisation wird in vielen Fällen radikalisch bei erhöhten Temperaturen initiiert. Dabei werden ausschließlich Initiatoren verwendet, aus deren Zerfall polymerisationsauslösende Radikale hervorgehen [Elias, (76)]. Generell werden drei Klassen an Initiator-Typen unterschieden: die wasserlöslichen Initiatoren, die öllöslichen Initiatoren und Redoxsysteme. Tab. 3 gibt eine Übersicht mit Beispielen von gängigen Initiatoren.

Tab. 3: Unterteilung von Initiatoren für die radikalische Emulsionspolymerisation

Initiatorotyp	Beispiel	Strukturformel
wasserlöslich	Kaliumperoxodisulfat (KPS)	$2\text{K}^+ \left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{S}-\text{O} \\ \parallel \qquad \parallel \\ \text{O} \qquad \qquad \text{O} \end{array} \right]^{2-}$
öllöslich	Azobisisobutyronitril (AIBN)	
	Dibenzoylperoxid (DBO)	
Redoxsysteme	Fe-Chloride mit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	

Mit Hilfe von Redoxsystemen können Polymerisationsreaktionen bei tieferen Temperaturen durchgeführt werden. Die Wirkungsweise erfolgt über eine Absenkung der Aktivierungsenergie. Initiatorradikale werden schneller gebildet, da das Peroxid zusätzlich zur Temperatur einer Reduktion unterzogen wird. Verwendet werden häufig Systeme aus einem Peroxid und einem Salz wie Fe<sup>2+</sup>-Chlorid als Reduktionsmittel. So entstehen Fe(III)-Ionen, Hydroxid und Peroxoradikale.



Formel (11)

### Initiatorzerfall

Der Initiatorzerfall findet temperaturbedingt oder strahleninduziert statt, ist der Polymerisation vorgelagert und gleichzeitig auch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (Abb. 21).

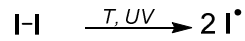


Abb. 21: Initiatorzerfall

Die Bildung von Radikalen erfordert zunächst eine hohe Aktivierungsenergie ( $E_A$ ). Für jede Monomeranlagerung an das Radikal ist nachfolgend eine geringere Aktivierungsenergie notwendig und das Kettenwachstum verläuft schneller (Abb. 22).

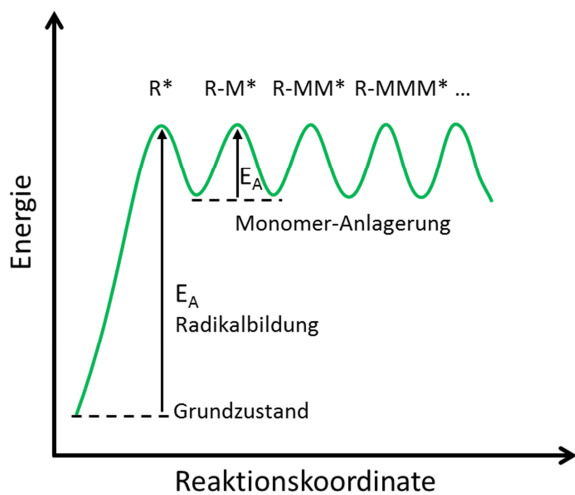


Abb. 22: Bildungsenergien von Radikal und Kettenwachstum

Als Beispiel besitzt der Zerfall von KPS bei 70 °C in Wasser eine Aktivierungsenergie von 140 kJ/mol. Die Halbwertszeit des Initiators beträgt bei dieser Temperatur 11,9 Stunden. Die Lebensdauer der gebildeten Radikale hingegen beträgt nur Millisekunden [Elias, (76)].

Nach der Bildung von Radikalen sind bei der Polymerisation drei Schritte zu unterscheiden, während derer hochreaktive Zwischenprodukte gebildet und umgesetzt werden: der Kettenstart, der Kettenwachstum und die Abbruchreaktion.

### Kettenstart

Die Addition eines Radikals an ein Monomer wird als Kettenstart der radikalischen Polymerisation bezeichnet. Dabei geht die Radikalfunktion vom Radikal auf das Monomer über.

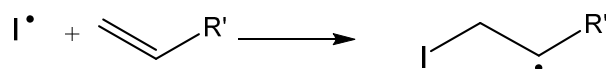


Abb. 23: Kettenstart

### *Kettenwachstum*

Weitere Monomere werden in der Folge an die wachsende Kette angelagert. Der Polymerisationsgrad und die Molmasse steigen an. Dies wird als Kettenwachstum bezeichnet. Die Radikalfunktion wird fortlaufend an das Kettenende übertragen.

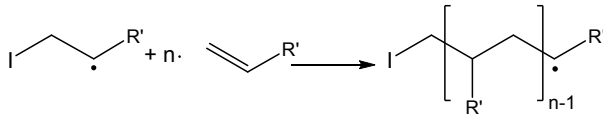


Abb. 24: Mechanismus des Kettenwachstums

### *Kettenabbruch*

Für einen Kettenabbruch können zwei Mechanismen verantwortlich sein. Zum einen kann es zu einer Rekombination zweier Radikale kommen, die zu einer Erhöhung/ Verdoppelung der Molmasse führt.

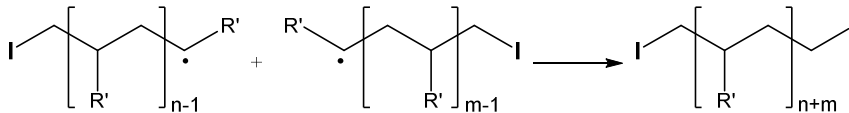


Abb. 25: Kettenabbruch durch Rekombination

Zum anderen sind Disproportionierungsreaktionen möglich. Ein H-Atom in  $\beta$ -Position des reaktiven Kettenendes wird abstrahiert und ein ungesättigtes Kettenende wird gebildet.

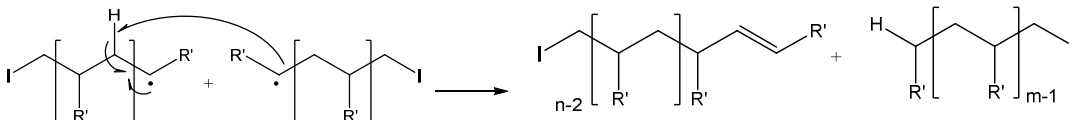


Abb. 26: Disproportionierung als Form des Kettenabbruchs

In beiden Fällen geht die Reaktivität verloren und es kommt zu einzelnen Kettenabbrüchen. Durch Zugabe von Reglern (Chain-Transfer-Agents) während der Synthese oder Inhibitoren im Anschluss der Polymerisation kann der Kettenabbruch bewusst bewirkt werden.

### *Kettenübertragungsreaktionen und Langkettenverzweigungen*

Unter dem Begriff Kettenübertragungsreaktionen werden Reaktionen verstanden, bei denen die radikalische Funktion des Endes einer wachsenden Polymerkette auf ein anderes Molekül (hier HX) unter Austausch durch ein Atom (meist ein H-Atom) übertragen wird [Lechner, (77)].

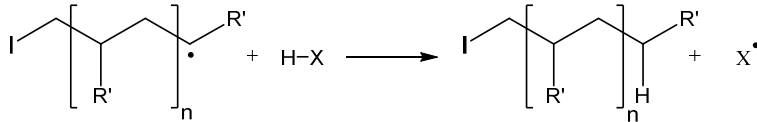


Abb. 27: Mechanismus der Kettenübertragungsreaktion

Ein Fortschreiten des Kettenwachstums wird dadurch verhindert und der Polymerisationsgrad wird begrenzt. Zum Einsatz kommen solche Kettenübertragungsagenten (Chain-Transfer-Agents, CTAs) bei der radikalischen Polymerisation, wenn geringere Molmassen erreicht werden sollen ohne an der Kinetik der Reaktion etwas zu verändern. Gängige Agenten sind n-Butylmercaptan und n-Dodecylmercaptan.

Werden radikalische Polymerisationen zu hohen Umsätzen gefahren, können diese Kettenübertragungsreaktionen auch als Nebenreaktionen ohne den Einsatz solcher Agenten auftreten. Wird die Radikalfunktion auf eine bereits bestehende Polymerkette übertragen, bilden sich Verzweigungen von linearen Polymerketten. Diese Verzweigung wachsen solange an, bis es zum Kettenabbruch oder zu einer weiteren Übertragung kommt. Dies geschieht im Mittel in der gleichen Größenordnung wie die Bildung der Hauptketten und führt somit zu sog. Langkettenverzweigungen [Ulbricht, (6)]. Treten diese Langkettenverzweigungen zahlreicher auf, werden wie bei der Lösungspolymerisation (S. 23) intermolekulare Verknüpfungen gebildet und es kommt zu einer Vernetzung des Materials. Ab einer bestimmten Konzentration an Vernetzungsstellen bildet sich ein dreidimensionales Netzwerk aus. Der Gelpunkt wird erreicht und ein unlösliches Makrogel entsteht. Das Knüpfen dieses Netzwerkes wird als Vergelung bezeichnet.

Kettenübertragungsreaktionen auch ohne Kettenübertragungsagenten treten verstärkt auf, wenn bei hohen Temperaturen polymerisiert wird und viele einzelne Polymerketten vorliegen, sprich bei höheren Umsätzen. Im speziellen Fall der Emulsionspolymerisation finden sämtliche Verzweigungen innerhalb des definierten Raumes einer Mizelle statt und es können sich auf diese Weise verzweigte, sphärische Polymerpartikel ohne den Einsatz von vernetzenden Materialien bei höheren Umsätzen bilden.

### *Nachvernetzung*

Neben der *in-situ*-Vernetzung und der Kettenübertragungsreaktion können Latices auch einer nachträglichen Vernetzung unterzogen werden. Werden Latices mit bekannter Mikrostruktur und Partikelgröße verwendet, können diese durch nachträgliche Umsetzung, beispielsweise mit einem Peroxid, vernetzt werden. Polymere Nanopartikel mit einer vorgegebenen, definierten

Partikelgröße werden so gezielt hergestellt. Die Umsetzung des Latices erfolgt dabei und unter Druck im Autoklav, um bei Zersetzungstemperaturen der Peroxide im wässrigen System arbeiten zu können. Früh, Bischoff und Müller [ (45), (46), (53)] beschreiben diese Möglichkeit für BR- und NBR-Latices.

### 3.3.5 Copolymerisation

Homopolymere bestehen aus einer Sorte von Monomeren. Die chemische Zusammensetzung der konstitutiven Einheiten der Kettensegmente ist identisch. Copolymere bestehen aus zwei oder mehreren Sorten von Monomeren und werden entsprechend als Bi-, Tri- oder Quartärpolymere bezeichnet [Tieke, (55)]. Die konstitutiven Einheiten einzelner Kettensegmente können sich dabei unterscheiden. Durch den Anteil an Comonomer und dessen Verteilung in den Kettensegmenten werden die Eigenschaften des Copolymers bestimmt. Die Methode der Copolymerisation dient folglich zur Modifizierung von Polymeren. So können die Verarbeitbarkeit, die Elastizität oder die Polarität verändert werden. Weitere Veränderungen der thermischen Stabilität und der Schlagfestigkeit sind möglich [Ulbricht, (43)]. Von daher ist eine steuerbare Herstellung von Copolymeren essentiell. Die Copolymerisation eignet sich zudem als Methode zur systematischen Untersuchung der Zusammenhänge von Struktur und Eigenschaften

Die Herstellung von Blockpolymeren, in denen längere Segmente von einzelnen Monomerarten vorkommen, erfolgt über die Stufenwachstumssynthese von Präpolymeren mit definierten Endgruppen oder durch eine „lebende“ anionische Polymerisation. Die reaktiven Kettenenden bleiben bis zu einem definierten Abbruch erhalten. So kann durch den Wechsel an Monomer nach erfolgtem Umsatz von Komponente A ein Kettensegment ausschließlich aus Monomer B gebildet werden. Verschiedene Domänen z.B. von Styrol-Butadien-Styrol-Einheiten werden dabei ausgebildet. Der Mechanismus der Blockcopolymerbildung ist gerade bei unverträglichen Monomeren und für Anwendungen als thermoplastische Elastomere von Interesse, soll hier aber nicht weiter besprochen werden [Ulbricht, (43)].

#### *Reaktivitäten*

Die Zusammensetzung im Copolymer ist bei der radikalischen Polymerisation häufig anders als die Zusammensetzung in der Monomerphase. Dies liegt an unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Wachstumsschritte bedingt durch verschiedene Reaktivitäten der Monomere. Deshalb geht es hier nun

darum, den Sachverhalt der Reaktivität von Monomeren und von deren Radikalen zu beschreiben.

Eine Monomerart kann bevorzugt mit sich selbst reagieren. Es bilden sich so Homopolymere bzw. Polymere mit längeren Sequenzen an einem Monomer. Reagieren Radikale des Typs  $M_1$  bevorzugt mit dem anderen Monomer, ergeben sich alternierende Polymere (... $M_1$ - $M_2$ - $M_1$ - $M_2$ ...). Die Bildung von statistischen Copolymeren erfolgt, wenn Monomere keine bevorzugten Reaktionen eingehen.

### Copolymerisationsparameter

Der Sachverhalt der Copolymerisation lässt sich mit Hilfe der Copolymerisationsparameter  $r_1$  und  $r_2$  beschreiben. Diese stellen für jedes Monomerpaar eine charakteristische Größe dar. Sie beschreiben die Reaktionsfähigkeit zweier Monomere mit einem Kettenradikal. Diese Reaktionsfähigkeit ist Abhängig von der Stabilität des sich bildenden Radikals, der sterischen Hinderung und der Polarität der Monomere. Unter Berücksichtigung der genannten Einflüsse ergeben sich für die Copolymerisation von zwei Monomeren bestimmte Einbaumuster, die mittels der  $r$ -Werte angegeben und abgeschätzt werden können. Werden die Monomeranteile im Copolymer gegen die Zusammensetzung in der Monomermischung aufgetragen, ergeben sich sogenannte Copolymerisationsdiagramme ( Abb. 28) [Lechner, (77)]. Diese geben den Einbau zweier Monomere  $M_1$  und  $M_2$  folgendermaßen an:

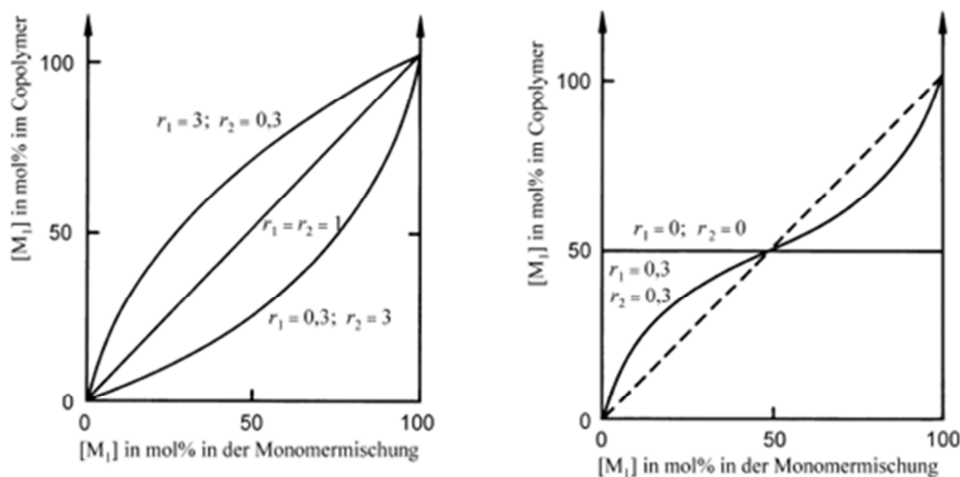


Abb. 28 a) und b): Darstellung von Copolymerisationsdiagrammen [aus Lechner, (77)]

Addieren die gebildeten Radikale beide Monomere mit gleicher Wahrscheinlichkeit ( $r_1=r_2=1$ ), stimmt die Zusammensetzung des Produkts zu jedem Zeitpunkt der Synthese mit der Monomermischungszusammensetzung



überein. Dieser Sachverhalt wird als ideale Copolymerisation bezeichnet und durch eine Diagonale im Diagramm wiedergegeben (Abb. 28 a)).

Wenn gilt:  $r_1 > 1$  und  $r_2 < 1$  ist das Radikal  $M_1^*$  um den Betrag reaktiver als das Radikal  $M_2^*$ . Das Copolymerisationsdiagramm zeigt eine nach oben gewölbte symmetrische Kurve zur Diagonalen, d.h. es befindet sich mehr  $M_1$  im Copolymer als in der Monomerphase. Die Verteilung ist jedoch statistisch.

Bei einem bevorzugten Einbau des fremden Monomers ist das Produkt  $r_1 \cdot r_2$  kleiner 1 und es besteht eine Tendenz zum alternierenden Einbau der Monomere in die Kette. Es ergibt sich ein S-förmiger Kurvenverlauf und die Zusammensetzungskurve schneidet die Diagonale des Copolymerisationsdiagramms im sogenannten Azeotrop-Punkt (Abb. 28 b)).

Je mehr sich das Produkt der Parameter dem Wert 1 nähert, desto stärker geht die alternierende in eine statistische Anordnung über. Umgekehrt gilt: je mehr sich das Produkt  $r_1 \cdot r_2$  dem Wert Null nähert, desto höher ist die Tendenz, ein streng alternierendes Produkt zu bilden. Beim Sonderfall, wenn das Produkt  $r_1 = r_2 = 0$  ergibt, würden die beiden Monomere  $M_1$  und  $M_2$  für sich alleine nicht polymerisieren. Eine Reaktion findet nur in Gegenwart des anderen Monomers statt. Im Diagramm ergibt sich eine Parallele zur Abszisse, da unabhängig vom Monomermischungsverhältnis immer dieselbe Anordnung im Polymer vorliegt. Je weiter die Monomerzusammensetzung von 50 mol% verschieden ist, desto weniger Produkt/ Polymer wird gebildet. Beispiel für eine solche Reaktion ist das Monomerpaar Stilben ( $r_1 = 0,03$ ) und Maleinsäureanhydrid ( $r_2 = 0,03$ ) [Ulbricht, (43)].

### 3.3.6 Steuerung Partikelgröße und -verteilung

Die Größe und Homogenität von Partikeln, die während der Polymerisation gebildet werden, hängt von zahlreichen Faktoren (Prozess- und Syntheseparametern) ab, die im Folgenden erläutert werden sollen.

Sowohl in flüssiger Form (Tröpfchen) als auch in fester, kolloidal dispergierter Form (Partikel) ändert sich auf Grund von Diffusions- und Fission/Fusion-Prozessen die Größe von Tröpfchen/Partikeln. Die Partikelgröße kann somit bei Kenntnis der Prozesse gezielt beeinflusst werden. Einer dieser Prozesse ist der bereits von der Stabilität von Emulsionen bekannte Diffusionsprozess (s. S. 32). Monomer wird während der Synthese über die kontinuierliche Phase nachgeliefert und die Latexpartikel wachsen mit der Zeit an. Beim zweiten ablaufenden Prozess handelt es sich um den sog. Fission/Fusion-Prozess. Partikel/ Tröpfchen zerschlagen bei hinreichend großem

Energieeintrag kurzfristig zu kleineren Tröpfchen. Ist dieser zu gering oder nur von kurzer Dauer, kann erneute Koaleszenz auftreten. Größere Partikel werden gebildet. Bei gleichbleibendem Energieeintrag wird eine Gleichgewichtseinstellung mit einheitlicher Größenverteilung erreicht. Neben der Stabilisierung mittels Emulgatoren spielt somit der Energieeintrag (z.B. starkes Rühren oder der Einsatz von Ultraschall) eine entscheidende Rolle für die Größe von Partikeln. Tendenziell gilt: je höher die Scherrate, desto eher liegen kleinere und damit zahlreichere Partikel vor. Die Dimension der Partikel nimmt mit steigender Rührgeschwindigkeit ab.

### *Arten von Emulsionen*

Die unter Kap. 3.3.3 erläuterte Emulsionspolymerisation wird in der Literatur als konventionelle Emulsion oder Makroemulsion beschrieben. Ein thermodynamisch instabiles System entsteht. Durch Zusatz von oberflächenaktiven Substanzen wird die Stabilität erhöht. Es ergibt sich insgesamt eine recht breite Größenverteilung mit Partikeln im Bereich von 100 nm bis mehrere  $\mu\text{m}$ . Konventionelle Emulsionen besitzen häufig nur eine kurze Haltbarkeit.

Eine weitere Form der Emulsion stellt die in der Literatur bezeichnete Miniemulsion dar. Sie eignet sich zur Herstellung von Latices mit hohem Feststoffgehalt und wird dann verwendet, wenn hydrophobe Substanzen oder Feststoffe (Hybridpartikel) einpolymerisiert werden sollen [Landfester, (69)]. Miniemulsionen werden durch Zusatz einer hydrophoben Substanz zur Monomerphase und über hohen Energieeintrag wie Ultraschall erreicht. Es werden kinetisch stabile Emulsionen gebildet. Mizellen werden in der Regel nicht ausgebildet, da die Emulgatorkonzentration unterhalb der kritischen Mizellenbildungskonzentration liegt. Die zusätzlich eingesetzten Hydrophobe (meist langkettige Alkane) sind nicht amphiphil und verteilen sich ausschließlich homogen im Monomertröpfchen. Die Ostwaldreifung wird unterdrückt, die Diffusion von Monomer durch die kontinuierliche Phase wird verhindert. Die gebildeten Monomertröpfchen wachsen somit auch während der Polymerisation nicht an und können als einzelne Nanoreaktoren angesehen werden. Die Größe der Partikel und deren Größenverteilung hängen stark vom Energieeintrag zu Beginn der Partikelbildung ab.

Um kleine und einheitliche Nanopartikel herstellen zu können, eignet sich das Verfahren der Mikroemulsionspolymerisation. Dabei handelt es sich um eine thermodynamisch stabile, kolloidale Dispersion mit einer Dimension von ca. 10 bis 100 nm [El-Asser, (78), Capek, (79), Candau (80)]. Sie wird erreicht, wenn hohe Emulgatorkonzentrationen und stark hydrophobe Mo-

nomere mit einem öllöslichen Initiator umgesetzt werden, so dass keine Monomertröpfchen vorliegen und Polymerisationen ausschließlich in den mit Monomer gefüllten Mizellen stattfinden. Häufig ist noch der Einsatz eines Cotensids notwendig. Dabei handelt es sich meist um Alkohole mit mittlerer Kettenlänge, die zwar oberflächenaktiv sind und somit die Oberflächenspannung zusätzlich herabsetzen, die jedoch selbst keine mizellaren Aggregate bilden [Landfester (69), Ruckenstein, (81)]. Mikroemulsionen besitzen daher niedrigere Grenzflächenspannungen zwischen den Phasen als beispielsweise Makroemulsionen und erscheinen auf Grund der geringen Partikelgröße transparent bis bläulich schimmernd. Die Dimension der gebildeten Partikel ist kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts. Sie ist insgesamt kleiner als bei der Makroemulsion und die Partikelgrößenverteilung ist enger.

Abb. 29 gibt eine Übersicht der verschiedenen Polymerisationssysteme. Je nach Anwendung und Anforderungsprofil kommen heutzutage diese unterschiedlichen Arten von Emulsionen bzw. Suspensionen zum Einsatz.

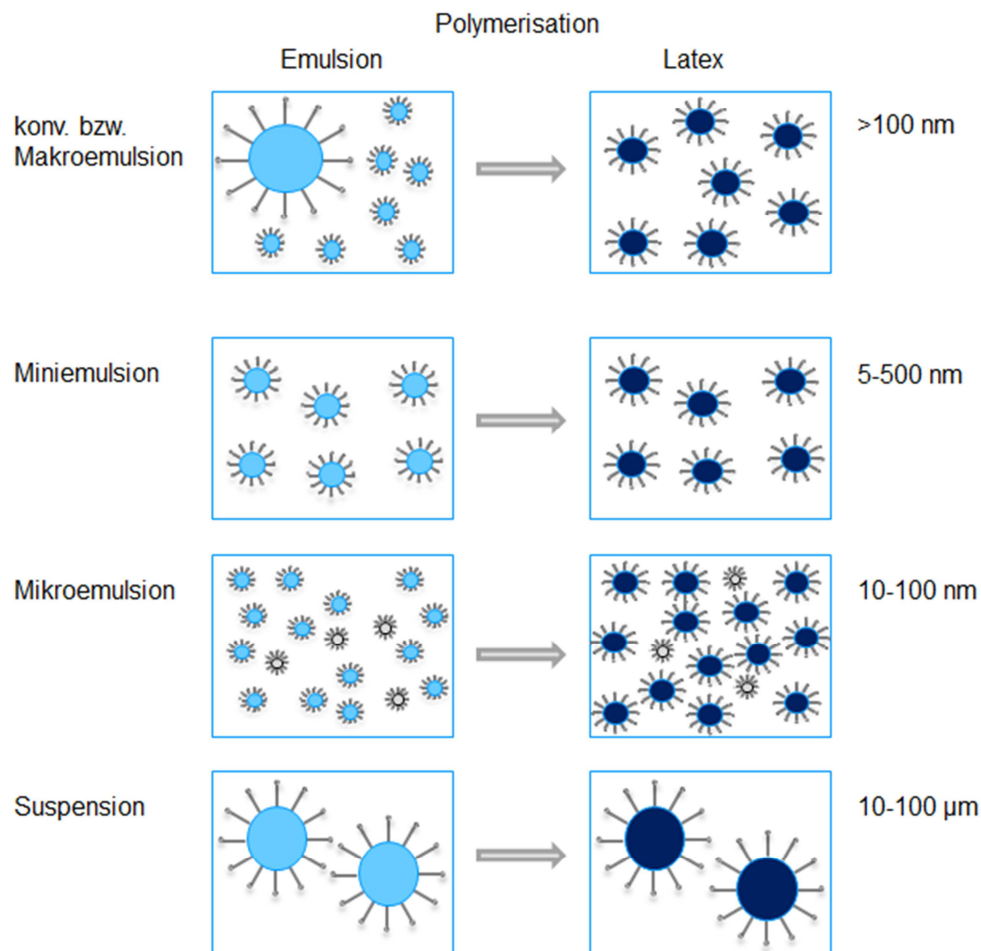


Abb. 29: Arten von Polymerisationssystemen [nach Landfester (69)]

Arbeitsgruppen um Capek [ (79)] und Fonseca [ (82)] haben die Systeme Makro- und Mikroemulsion vergleichend untersucht. Unter Kap. 3.3.3 (S. 33) wurde die Kinetik der konventionellen Emulsionspolymerisation (Makroemulsion) mit den drei Intervallen der Monomerumsetzung und Reaktionsgeschwindigkeit beschrieben. Im Gegensatz hierzu liegen bei der Mikroemulsion keine Monomertröpfchen vor, die Reaktionsrate liegt viel höher.

### *Prozessführung*

Wie bereits in Kap. 3.3.5 gezeigt, ergeben sich auf Grund von unterschiedlichen Reaktivitätsverhältnissen bei der Co- bzw. Terpolymerisation von Monomeren Unterschiede in der Durchführung der Polymerisation. Zum Beispiel ist das ständige „Zufüttern“ einer Monomerart notwendig, wenn diese ansonsten nicht bevorzugt eingebaut wird. Übereinstimmende Untersuchungen von El-Asser [ (78)], Saunders [ (83)], Schoonbrood [ (84)] und Senff [ (85)] zeigen zudem, dass eine semikontinuierlich betriebene Emulsionspolymerisation zu homogener vernetzten Partikeln führt als die Durchführung in einem Batchreaktor. Die zeitlich versetzte Monomerzufuhr führt zu einem gleichmäßigeren Einbau von Monomer und vernetzendem Comonomer.

Für unvernetzte Systeme und Homopolymere kann der Zusammenhang der einheitlicheren Partikelbildung ebenfalls gefunden werden. Xu *et al.* [ (86)] z.B. beschreiben das Phänomen, dass je länger die Zutropfzeit des Hauptteils an Monomer beträgt, desto einheitlichere Partikel erhalten werden können. In dieser Versuchsreihe wurden 5 g Monomer emulgiert, die Polymerisation begonnen und im Anschluss daran weiteres Monomer (25 g) über unterschiedliche Zugabezeiten hinzugegeben.

### *Core/Shell-Synthese*

Bei Core/Shell-Nanopartikeln wird die Technik der Saatpolymerisation in Emulsion verwendet. Zunächst werden einheitliche Saatpolymere in kurzen Reaktionszeiten hergestellt. Im zweiten Syntheseschritt findet eine Polymerisation um diese Saatpartikel statt. Die Durchführung erfolgt häufig semikontinuierlich. Es entstehen sphärische Partikel in gleicher oder ähnlicher Größenordnung wie die bisher besprochenen polymeren Nanopartikel, jedoch mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung in der Schale und im Kern [Schärtl, (87)]. Die Core/Shell-Synthese liefert z.B. den Vorteil, dass sie Eigenschaften von Monomeren kombiniert, die ansonsten nicht miteinander polymerisiert werden können. Es ergeben sich Strukturen und Verhalten ähnlich wie bei Blends. Die Kerne können aber auch für entsprechende Anwendungsgebiete ausgewählt und eine Schale um den funktionalen Kern zur

Stabilisierung aufgebracht werden oder aber um diesen kompatibler für bestimmte Anwendungen zu machen.

Lu [ (4)] beschreibt die Synthese von Core/Shell-Partikeln aus Vinylacetat und einem Epoxid-Gruppen haltigen Monomer (Glycidylmethacrylat) in der Schale. Dieses Material kann im Anschluss aminisch vernetzt werden. Auch hier führt die Erhöhung der Emulgatorkonzentration bei der Herstellung des Saatpolymers zu einer Verringerung der Partikelgröße und einer Verminderung der Partikelgrößenverteilung.

Über den Einsatz von geringen Mengen an Acrylsäure bei der Polymerisation der Schale kann neben der Polaritätserhöhung und einer höheren Hydrophilie eine erhöhte Stabilität durch zusätzliche Oberflächenladungen erreicht werden. Dies ist vor allem dann von Interesse, wenn die Partikel zur Agglomeration neigen [Chern, (44)].

Lee [ (88)] beschreibt die Synthese von Core/Shell-Partikeln aus den Monomeren Styrol (St) und Methylmethacrylat (MMA) als Thermoplasten und EA als elastischer Phase. Die Synthese gelingt sowohl mit Styrol als Monomer im Kern als auch in der Schale. Ziel ist es, zwei Polymere mit unterschiedlichen  $T_g$ s zu kombinieren und für Anstrichfarben zu verwenden oder deren verschiedene pH-Sensibilität auszunutzen.

### *Nanokapseln*

Neben zweiphasigen Partikeln können über das Verfahren der Saatpolymerisation auch sogenannte Nanokapseln hergestellt werden. Diese stellen eine Spezialform der Core/Shell-Partikel dar. Es handelt es sich folglich ebenfalls um sphärische Strukturen mit einem Durchmesser von  $<1\mu\text{m}$ . Bei entsprechender Aufarbeitung wird der Kern jedoch herausgelöst und es bilden sich hohle Strukturen. Hergestellt werden können Nanokapseln über Polymerisation eines oder mehrerer Monomere, in denen eine lipophile Substanz gelöst wird. Diese ist mit dem Monomer mischbar, mit dem Polymer jedoch nicht. Während der Polymerisation kommt es daher zu einer Phasenseparation und die lipophile Substanz lagert sich im Inneren der Kapseln an (Abb. 30).

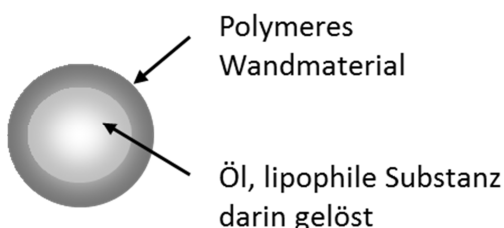


Abb. 30: Aufbau von Nanokapseln

Im Anschluss an die Synthese kann der Kern über geeignete Verfahren herausgelöst werden, z.B. werden getrocknete Nanokapseln in organischen Lösungsmitteln redispergiert

und anschließend der Kapselinhalt über Quellung ausgetauscht. Solche Nanokapseln finden beispielsweise bereits im Medikamententransport Anwendung.

### ***Oberflächenmodifizierung***

Eine Oberflächenmodifizierung nach erfolgter Polymerisation stellt eine weitere Möglichkeit dar, polymere Nanopartikel gezielt zu verändern und wurde als Methode d) in Abb. 10 vorgestellt. Z. B. können durch polymeranaloge Reaktionen funktionelle Gruppen auf die Partikeloberfläche aufgebracht werden, um höhere Stabilitäten der Emulsionen zu erreichen (Einführung von zusätzlichen sterischen Effekten durch Abstandshalter) oder aber von reaktiven Gruppen wie Carboxyl- oder Epoxid-Gruppen, um bessere Wechselwirkungen oder sogar kovalente Anbindungen an Matrices zu erzielen. Die Arbeiten von Früh [ (45)] und Seitz [ (89)] beschreiben neben einer möglichen intramolekularen Vernetzung die nachträgliche Einführung von Epoxid-Gruppen an der Oberfläche von 1,4-DVB-Nanopartikeln durch Verwendung von m-Chlorperbenzoesäure, um die Polarität der Partikel zu erhöhen.

Interesse gefunden haben auch sogenannte Hybridpartikel, wie sie unter Abb. 10 e) beschrieben wurden. Eigenschaftskombinationen von anorganischen Partikeln wie Kieselsäuren oder magnetischen Partikeln mit denen organischer Polymere werden darüber erwartet. Wang *et al.* [ (90)] beispielsweise zeigen die Herstellung von einer Polymerschicht aus Poly(n-butylacrylat-co-acrylsäure) P(BA-co-AA) als Schale um modifizierte Kieselsäurepartikel mit definierter Struktur und Größe in einem semi-kontinuierlichen Emulsionspolymerisationsprozess. Dabei werden sowohl die Haftungseigenschaften für den Einsatz als druckempfindliche Klebstoffe als auch thermische Eigenschaften der Komposite verbessert.

### ***Reaktionstemperatur***

Eine weitere Einflussgröße auf die Partikelgröße ist die Reaktionstemperatur. Diese hängt zunächst von der Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators ab. Generell bewirkt eine Temperaturerhöhung, dass gleichzeitig mehr Radikale gebildet werden und es liegen zu Beginn der Synthese mehr Reaktionsorte gleichzeitig vor. Zudem besitzt das Monomer bei höheren Temperaturen eine größere Löslichkeit im Wasser. So wird die Polymerisationsrate durch eine Temperaturerhöhung erhöht und Umsätze werden zu früheren Zeitpunkten erreicht, wie sie z.B. auch in den Arbeiten von Hong [ (91)] beschrieben werden (Abb. 31).

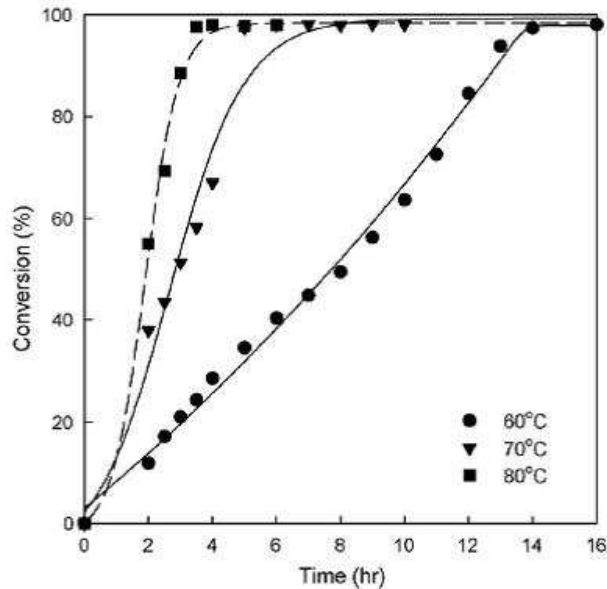


Abb. 31: Umsatzentwicklung in einem semikontinuierlichen Emulsions-Prozess nach Hong [ (91)] für unterschiedliche Temperaturen

Mit der Erhöhung der Temperatur gehen oftmals auch eine Verminderung von Partikelgröße und Molekulargewicht einher. Dies kann dadurch erklärt werden, dass bei höheren Temperaturen die Disproportionierungsreaktion im Gegensatz zu Rekombinationsreaktionen verstärkt auftritt. Insgesamt kommt

es dadurch zu einer Initiierung von zahlenmäßig mehr Partikeln, denen dadurch relativ gesehen weniger Monomer zur Verfügung steht.

### *Flottenverhältnis*

Miyata und Funke [ (92)] betrachten den Einfluss des Flottenverhältnisses (Verhältnis von Monomer zu Wasser) für ein Mikroemulsionssystem bestehend aus MMA und vernetzendem Comonomer, das gleichzeitig oberflächenaktiv ist (ungesättigte Polyester). Gebildet werden intramolekular vernetzte Partikel mit Molmassen von  $>10^7$  g/mol (bestimmt mittels Kleinwinkel-Lichtstreuung). Die Untersuchungen zeigen, dass mit steigendem Flottenverhältnis (geringerer Anteil an Monomer im System) die Tendenz steigt, ausschließlich vernetzte Partikel zu bilden, die jedoch niedrigere Molmassen besitzen. Durch Erhöhung des Wasseranteils im System von 5:1 auf 50:1 sinkt die Molmasse von  $1,65 \cdot 10^7$  auf  $7,9 \cdot 10^6$  g/mol mit Abnahme der der intrinsischen Viskosität des Systems.

### *Emulgatorkonzentration*

Nach der Theorie von Smith und Ewart entstehen zahlreichere und kleinere Partikel mit Erhöhung der Konzentration an Emulgator (s. S.36). Nomura *et al.* [ (93)] bestätigen den Zusammenhang der Verminderung der Partikelgröße mit Erhöhung der Emulgatorkonzentration. In Abb. 32 ist dieser Zusammenhang (bestimmt mittels DLS) gezeigt [aus Funke, (91)].

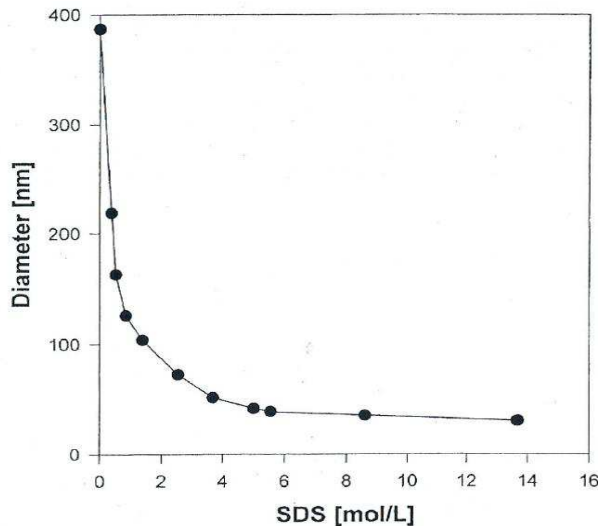


Abb. 32: Änderung der Partikelgröße mit steigender Emulgatorkonzentration [aus (40)]

Mit steigender Konzentration an Emulgator (hier SDS) nimmt der mittlere Partikeldurchmesser ab. Für niedrigere Konzentrationen ist der Effekt größer. Ab einer Konzentration von etwa 5 mol/l ist ein minimaler Wert für die mittlere Partikelgröße von ca. 40 nm erreicht.

Für das System Methylacrylat (MA), Octadecyltrimethylammoniumbromid (OTAB) mit Peroxodisulfat als Initiator fanden Xu *et al.* folgende Zusammenhänge, wenn die Durchführung unter „starved conditions“ erfolgte (Abb. 33).

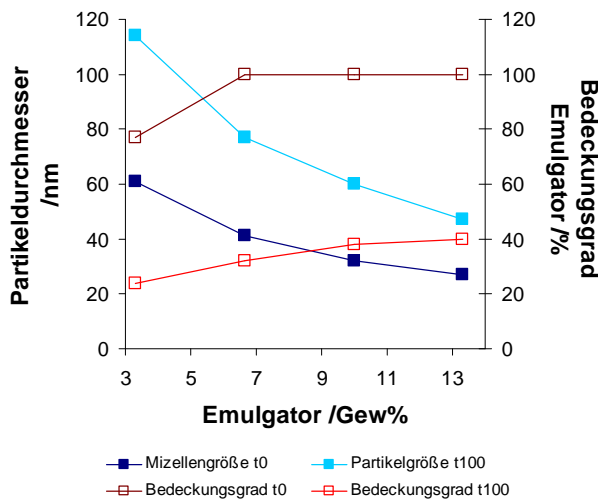


Abb. 33: Entwicklung der Partikelgröße und des Bedeckungsgrades an Emulgator bei Erhöhung der Konzentration an Emulgator, Ergebnisse aus Xu [ (94)]

Mit steigender Emulgatorkonzentration nimmt die Partikelgröße ab. Kleinere Partikel werden gebildet, da bereits die Mizellengrößen vor der Reaktion (zum Zeitpunkt t0) vermindert werden. Durch die Polymerisation steigen die Partikeldurchmesser an. Der Bedeckungsgrad an Emulgator verringert sich dadurch. Ab einer Emulgatorkonzentration von ca. 7 Gew% wird eine Bedeckung von 100 % erreicht. Jede weitere Konzentrationserhöhung führt zur Bildung von leeren Mizellen bzw. Aggregaten.

Der Bedeckungsgrad an Emulgator verringert sich dadurch. Ab einer Emulgatorkonzentration von ca. 7 Gew% wird eine Bedeckung von 100 % erreicht. Jede weitere Konzentrationserhöhung führt zur Bildung von leeren Mizellen bzw. Aggregaten.

### Initiatorkonzentration

Wird eine höhere Konzentration an Initiator im System eingesetzt, entstehen Polymere mit niedrigerer Molmasse. Mehrere mit Monomer gefüllte Mizellen werden gleichzeitig initiiert. Es entstehen in einem gewissen Konzentrationsbereich zahlenmäßig mehr und zudem kleinere Partikel. Abb. 34 zeigt



exemplarisch die Abnahme der Partikelgröße als Funktion der Initiatorkonzentration für Polymerisationen in Mikroemulsion. [Antonetti, (95)]

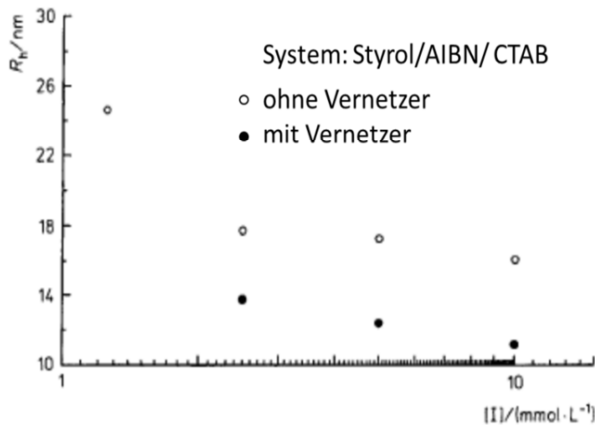


Abb. 34: Änderung der Partikelgröße mit der Initiatorkonzentration, unter Einsatz von Vernetzer [aus Antonietti, (95)]

Für niedrige Initiatorkonzentrationen ergeben sich Unterschiede in der Partikelgröße. Mit Zunahme der Konzentration wird dieser Effekt geringer. Eine Begrenzung der Partikelgröße zu kleineren Partikelgrößen wird erreicht.

### Verwendung Vernetzer

In Abb. 34 ist ebenfalls die Änderung der Partikelgröße mit Einsatz eines Vernetzers dargestellt. Die Werte für vernetzte Partikel liegen jeweils niedriger bei gleicher Initiatorkonzentration. Generell führt eine Erhöhung der Vernetzungsdichte zu kleineren, kompakteren Partikeln mit einer höheren Dichte, wie sie auch bei Obrecht *et al.* [(96)] beschrieben wird.

In den Arbeiten von Bolle [(97)], Funke [(40)], Kast [(50)] und Spang [(98)] wurde übereinstimmend festgestellt, dass sich durch die Vernetzung einzelner Partikel Unterschiede zur klassischen Kinetik einer Emulsionspolymerisation ergeben. Z. B. wird die Diffusion von weiterem Monomer durch die vernetzte Struktur der sich bildenden Polymerpartikel erschwert. Die Vernetzungsstellen in der Polymermatrix vermindern auch schon bei geringen Konzentrationen die Möglichkeit, dass Polymerketten aneinander vorbeigleiten können. Die Wachstumsrate wird dadurch vermindert. Bei der vernetzenden Polymerisation liegen daher länger mit Monomer gefüllte Mizellen vor und die Wahrscheinlichkeit, dass ein Radikal in die Mizelle dringt, steigt [Hill, (99)]. Somit entstehen bei der vernetzenden Emulsionspolymerisation kleinere und zahlreichere Partikel als bei der ursprünglichen Polymerisation bei vergleichbaren Bedingungen. Auf Grund der unterdrückten Monomerdiffusion steigt aber auch die Wahrscheinlichkeit, dass Monomertröpfchen polymerisieren. Dies erklärt auch die Tatsache des häufig auftretenden Effekts des höheren Koagulatanteils bei der Herstellung, wie sie z. B. von Obrecht [(48)] und Bolle [(97)] beobachtet wurde.

Zum Mechanismus der Vernetzung von höherfunktionellen Monomeren wurde zunächst die Theorie der Netzwerkbildung nach Flory [ (100)] und Stockmayer [ (101)] aus den 40er Jahren herangezogen. Diese beschreibt den Vergelungsprozess von linearen Polymeren auf Grund von Langkettenverzweigungen und Kettenübertragungsreaktionen. In Abb. 35 ist der Mechanismus nach der Theorie für den Einsatz mit höherfunktionellen Monomeren gezeigt.

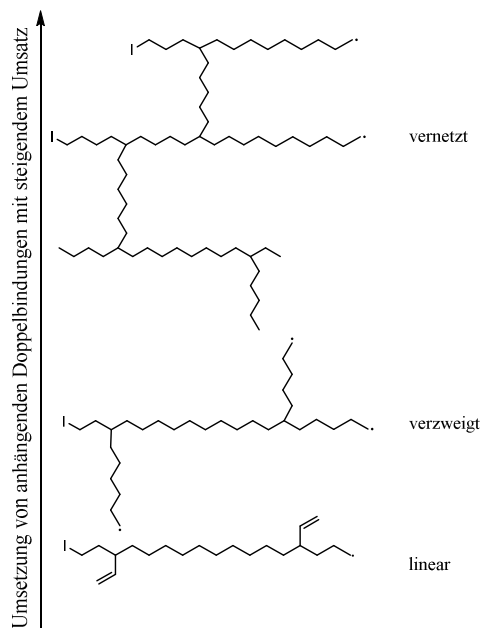


Abb. 35: schematische Darstellung der Vernetzungsreaktion mit höherfunktionellem Monomer nach Flory [ (100)] und Stockmayer [ (101)]

Zunächst erfolgt der statistische Einbau von höherfunktionellen Monomeren nur über eine Doppelbindung in die Hauptkette. Die zweite Doppelbindung befindet sich in Vinyl-Position zur linearen Hauptkette. Mit steigendem Umsatz steigt die Wahrscheinlichkeit, dass ein zweites Radikal die anhängende Doppelbindung umsetzt. Es kommt zu einer Verzweigung der Hauptkette. Bei hohen Umsätzen ergibt sich dann schließlich eine vernetzende Struktur. Der Gelpunkt ist erreicht und Makrogele werden gebildet.

In einem „neueren“ Ansatz von Kast und Funke [1979, (102)] wird gezeigt, dass schon bei geringen Umsätzen Vernetzungen auftreten. Dies wird auf eine Knäuelbildung der Polymerketten schon bei niedrigen Polymerisationsgraden zurückgeführt. Eine intramolekulare Vernetzung wird dadurch wahrscheinlicher als weitere Monomeranlagerungen in der Nähe des Radikals (s. Abb. 36).

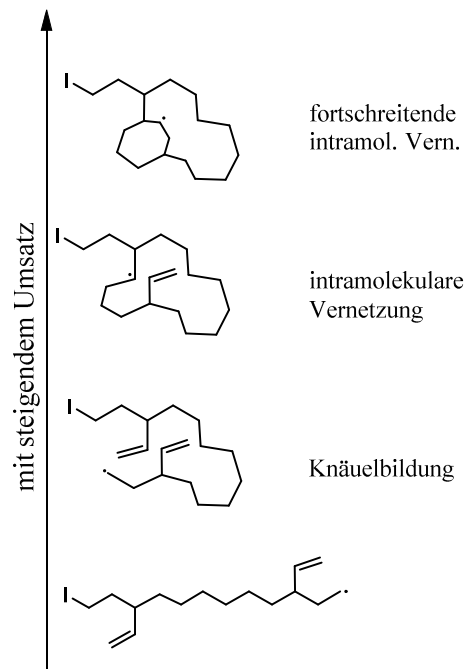


Abb. 36: Mechanismus des Einbaus von höherfunktionalen Monomeren nach Kast und Funke [ (102)]

Als Folge daraus wird der Gelpunkt zu höheren Umsätzen verschoben, da vermehrt intramolekulare Cyclisierungen auftreten. Zudem resultiert eine inhomogene Netzwerkstruktur aus dieser Theorie bzw. wird darüber erklärt. Intermolekulare Vernetzungen erfolgen erst bei hohen Umsätzen und ein makroskopisches Gel wird gebildet.

Liegen diese Vernetzungen in einem definierten Raum wie einer Mizelle vor, entstehen polymere Partikel, deren Struktur

durch die intramolekular gebildeten Netzknoten fixiert wird.

### Monomerart

Wird ein relativ hydrophobes Monomer eingesetzt und die Emulgatorkonzentration liegt oberhalb der CMC, ist eine Keimbildung in den Mizellen wahrscheinlicher als eine homogene Partikelbildung (Nukleation) in wässriger Phase. Eine homogene Partikelbildung in wässriger Phase tritt hingegen vermehrt auf, wenn relativ hydrophile Monomere wie z.B. MMA, MA, VA verwendet werden oder wenn keine monomergefüllten Mizellen vorliegen (wenn die Konzentration an Emulgator  $<$  CMC ist) [Chern, (44)].

### Zusammenfassung

Die in dem vorausgegangenen Kapitel vorgestellten Einflüsse zur Partikelgrößeneinstellung und zur Herstellung von polymeren Nanopartikeln mit einheitlicher Partikelmorphologie werden im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit auf ihre Auswirkungen hin überprüft und mit den Beschreibungen in der hier angegebenen Literatur vergleichend diskutiert.

### 3.4 Kautschuke

Im Kapitel über Kautschuke werden zunächst wesentliche Eigenschaften von Polymeren aufgezeigt. Im Anschluss folgen die Charakteristika von Naturkautschuk, so wie die Herstellung von Synthesekautschuken im Allgemeinen und die Herstellung von Polyacrylaten im Speziellen.

Kautschuk ist ein Polymer, dessen Glasübergangstemperatur unterhalb der Gebrauchstemperatur liegt. Ab einer kritischen, polymerspezifischen Molmasse bzw. Kettenlänge kommt es zu Verhakungen und Verschlaufungen mit- und untereinander. Das Auftreten von Verschlaufungen und Verhakungen ist der Grund für eine überproportionale Erhöhung der Viskosität mit ansteigender Molmasse. So wird experimentell für Polymere, deren Molmasse deutlich kleiner ist als diese kritische Molmasse, ein linearer Zusammenhang zwischen Molmasse und Viskosität gefunden. Für Polymere, deren Molmasse deutlich größer ist als die kritische Molmasse, wird der Zusammenhang zwischen Molmasse und Viskosität durch ein Potenzgesetz beschreibbar, wobei der Exponent experimentell zu ca. 3,4 bestimmt wurde. D.h. bei diesen höheren Molmassen verursacht eine Verdoppelung des Molekulargewichtes einen mehr als zehnfachen Anstieg der Viskosität (s. auch Kap. 4.3, S. 94ff für Polymere in Lösung).

Die Konstitution eines Polymers oder Makromoleküls gibt Auskunft über die Art und die Anordnung der Grundbausteine und die dadurch bedingte Molekularstruktur. Polymere, die die gleiche Sorte an Grundbausteinen in der jeweils gleichen Anzahl besitzen, können eine verschiedenartige Konstitution besitzen [Lechner, (77)]. Die Grundbausteine können entweder zu linearen Ketten oder zu Molekülen mit einer komplizierten Verzweigungsstruktur verknüpft sein. Ist das Polymer aus zwei oder mehr Sorten von Grundbausteinen aufgebaut, können diese zusätzlich statistisch oder regelmäßig innerhalb der Molekülkette angeordnet sein. Dies führt zu einer Vielzahl von Polymeren, die zwar aus identischen Monomeren aufgebaut sind, durch die unterschiedliche Anordnung und Abfolge der Monomere aber teilweise deutlich unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Somit werden die Eigenschaften von Polymeren nicht nur durch die Art der Monomere, sondern auch durch deren Anzahl, Anordnung und Abfolge bestimmt.

#### 3.4.1 Naturkautschuk

Als Naturkautschuk (NR) wird Poly(isopren)kautschuk bezeichnet, der aus der Pflanze *Hevea brasiliensis* (Gattung der Euphorbiaceae) gewonnen wird. Die Biosynthese des Naturkautschuks ist eine enzymatische Stufenwachstumsreaktion. Der Grundbaustein für die Synthese von Polyisopren ist Iso-

pentenyl-Pyrophosphat [Röthemeyer, (35)], das über den Abbau von Zucker erhalten wird. Polykondensationsreaktionen führen zu einem Polymer mit einem sehr hohen Anteil an cis-Polyisopren.

Beim Latex des Naturkautschuks, der direkt aus der Pflanze gewonnen wird, handelt es sich im Wesentlichen um eine Dispersion von 1,4-cis-Polyisopren in Wasser (30-40 Gew.%). Neben dem Polymer liegen noch weitere Bestandteile wie Harze, Proteine, Fettsäuren und anorganische Salze vor. Eine genauere Zusammensetzung liefert Tab. 4.

Tab. 4: Bestandteile von Naturkautschuk [ (35)]

Substanz	Anteil / %
cis-Polyisopren	33
Harze	1-2,5
Proteine & Phosphorproteine	1-1,5
Fettsäuren	<1 (Asche)
Kohlenhydrate	1 (Zucker)
anorganische Salze	

In dem natürlichen System des NR werden die Latexpartikel durch Proteine stabilisiert. Unter Einfluss von Luft kann es jedoch leicht zum Abbau der Proteine durch Bakterien und deren Enzymen kommen, mit der Folge, dass die Latexteilchen koagulieren. NR- Latex muss daher zusätzlich durch Ammoniak oder bestimmte Phenolate stabilisiert werden, wenn er in Latexform Anwendung finden und/ oder eine gewisse Stabilität aufweisen soll [Röthemeyer, (35)].

Ursprünglich kommt die *Hevea brasiliensis* aus dem Regenwald des Amazonas. Gute Klimabedingungen werden allgemein bis 15 Breitengrade nördlich und südlich vom Äquator erreicht, da dort Temperaturen von 25-30°C und eine hohe Luftfeuchtigkeit von mindestens 2.000 mm Niederschlag/ Jahr vorliegen. Mittlerweile wird die Pflanze gerade im südostasiatischen Bereich im großen Maßstab angebaut (Typen SMR, SVR). Der durchschnittliche Gewinn eines Plantagenbaumes liegt bei bis zu 2 kg Kautschuk pro Jahr. Den Großteil des angewendeten NR macht der Festkautschuk aus [Röthemeyer, (35)].

Naturkautschuk zeigt eine hohe Tendenz zur Dehnungskristallisation, da er durch den hohen Gehalt an 1,4-cis Polyisopren einen hohen stereoregulären Aufbau besitzt. Dehnungskristallisation beschreibt allgemein eine Selbstverfestigung von Polymeren unter hohen Dehnungen wie sie z.B. bei der Verarbeitung auf Walzen oder in Extrudern auftreten. Kann ein Polymer kristalli-

sieren, so kann eine Kristallisation auch unter Dehnung auftreten. Auf Grund der hohen Stereoregularität von Naturkautschuk tritt dieses Phänomen hier auf. Ein Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit wird bei  $-20\text{ °C}$  beobachtet. Werden Polymerketten gedehnt, so erhöht sich die Ordnung bzw. wird die Entropie verringert. Damit reduziert sich die freie Enthalpie des Systems mit steigender Dehnung. Dies führt dazu, dass die Kristallisationstemperatur zu höheren Temperaturen verschoben wird [Flory, (100)]. Übersteigt die Kristallisationstemperatur die Gebrauchstemperatur so tritt spontane Kristallisation in Dehnungsrichtung auf. Rissen, die bei Dehnung entstehen, wirkt damit ein höherer Widerstand entgegen und die Weiterreißfestigkeit wird erhöht. Die Eigenschaften des Naturkautschuks wie hohe Festigkeiten und hoher Weiterreißwiderstand können damit durch das Phänomen der Dehnungskristallisation erklärt werden. Synthetikautschuke, die die Fähigkeit auf Grund weniger stark ausgeprägter Stereoregularität nicht besitzen, sind damit in allen bruchmechanischen Eigenschaften ihrem natürlichen Pendant unterlegen. Aus diesem Grund wird NR weiterhin bei der Herstellung von LKW-Reifen, sowie bei speziellen Formartikeln und in Schuhen verwendet.

### 3.4.2 Synthetikautschuk

Synthetikautschuke können auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzungen und Strukturen weitere Anforderungen wie Hochtemperatur-, Lösungsmittel- und Ozonbeständigkeit an elastomere Bauteile erfüllen. Im Folgenden werden daher Strukturen mit resultierenden Eigenschaften in Zusammenhang gebracht, sowie die Verfahren und Mechanismen zur Herstellung von Synthetikautschuken erläutert.

#### *Historie*

Die Entwicklung von Synthetikautschuken wurde zu Beginn des 20. Jahrhunderts vorangetrieben. Gerade die stark marktabhängige Lage bezüglich Vorkommen und Preis von Naturkautschuk, die Entwicklung des Automobils zu Beginn des Jahrhunderts und die Einfuhrblockaden von Naturkautschuk nach Deutschland im Ersten Weltkrieg führten zu einer verstärkten Forschung auf dem Gebiet der Polymersynthese. Zudem waren die Eigenschaften des Naturkautschuks in Anforderungsbereichen wie z.B. der Temperaturbeständigkeit nicht mehr ausreichend. Dem Chemiker F. Hofmann gelang bereits 1909 die Herstellung von Kautschuk aus Methylisopren, was in einem ersten Patent mündete [Röthemeyer, (35)]. In den Jahren 1927 bis 1929 gelang den Arbeitsgruppen um W. Bock (Butadien / Styrol), W. H. Carothers (Chloropren) und H. Kleiner (Butadien / Acrylnitril) die Synthese der ersten Kautschuke via Emulsionspolymerisation. Für die Anwendung als

Latex-Farben wurden erste Emulsionsprodukte aus SBR-Copolymeren und Polyvinylacetat in den späten 40er Jahren des 20. Jahrhunderts entwickelt [Chern, (44)]. Mittlerweile werden zahlreiche Basispolymere und Modifizierungen synthetisiert, die Anforderungen wie Ölbeständigkeit bei hohen Temperaturen gerecht werden zu können.

### *Nomenklatur*

Im Folgenden werden die Kautschukklassen vorgestellt. Die Bezeichnungen von Kautschukklassen (nach DIN/ISO-Norm 1629) richten sich in erster Linie nach dem Rückgrat des Kautschuks. Polymere mit ungesättigten Hauptketten erhalten die Endung „R“. Kautschuktypen, wie beispielsweise auch der ACM, die eine vollständig gesättigte Hauptkette besitzen, enden mit „M“. Eine Übersicht und weitere Klassifizierungen liefert Tab. 5. Beispiele für Kurzzeichen sind mit angegeben. Die einzelnen Kautschukbezeichnungen werden bei der Beschreibung der Polymersynthese noch genauer erläutert.

**Tab. 5: Klassifizierung der Kautschuke entsprechend der DIN/ISO-Norm 1629**

Klassifizierung	Chemischer Aufbau	Beispiele
R	Kautschuke mit ungesättigten Kohlenwasserstoffketten (Dien-Kautschuke)	IR, BR
M	Kautschuke mit gesättigten Kohlenwasserstoffketten (Polymethylenketten)	ACM, EPDM
O	Kautschuke mit einer C-O Bindung in der Hauptkette	ECO
Q	Silikonkautschuke	MQ
U	Polyurethankautschuke	AU
T	Kautschuke mit Schwefel in der Hauptkette	TM

Neben der Klassifizierung der Kautschuke durch die Endbuchstaben werden den Kurzzeichen bei Bedarf noch Bezeichnungen (Buchstaben) vorgesetzt, deren Bedeutung Tab. 6 wiedergibt.

**Tab. 6: Zusätze zur weiteren Klassifizierung von Kautschuken**

Buchstabe	Bedeutung
X	carboxyliert
C oder B	chloriert oder bromiert
E	Emulsionspolymerisat
L (S)	Lösungs- (Solution-) polymerisat
OE	ölverstreckt

### 3.4.3 Struktur- Eigenschaftsbeziehungen

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Elastomers werden durch die chemische Zusammensetzung, die Struktur des gebildeten Netzwerks und durch die Struktur der Kettensegmente zwischen den Netzknoten bestimmt. Die resultierenden Eigenschaften hängen hauptsächlich von der Konstitution, der Konfiguration und von Seitengruppeneffekten ab [Dinges, (103)].

#### *Konstitution*

Ausgangsmoleküle für ungesättigte Polymere sind Diene des Typs Isopren und Butadien. Aus ihnen ergeben sich Kautschuke wie Polybutadien (BR) und Polyisopren (IR) nach folgenden Verknüpfungsmustern (Tab. 7).

Tab. 7: Struktur von Dien-Synthesekautschuken

Monomer- einheit	Struktur	Konstitution	Struktur	Polymer
Butadien		1,4- Polybutadien		1,4-BR
Isopren		1,4- Polyisopren		1,4-IR (1,4-NR)
		1,2- Polyisopren		1,2-IR
		3,4- Polyisopren		3,4-IR

#### *Konfiguration*

Neben der Angabe von Konstitutionen, sprich der Knüpfung von Butadien- oder Isopren-Einheiten, ist die Konfiguration der Doppelbindungen von Bedeutung. Die Substituenten an Doppelbindungen können entweder in *trans*- oder in *cis*-Konfiguration zueinander stehen. Ein hoher *cis*-Anteil zeichnet sich beispielsweise für die Kristallisationstendenz von Polymeren wie IR, NR oder CR verantwortlich.

#### *Aufbau der Hauptkette*

Wichtige Eigenschaften wie die Beständigkeit gegenüber Temperatur, Sauerstoff oder Ozon, sowie gegenüber Medien, erhalten Kautschuke über den



strukturellen Aufbau der Hauptkette. Die thermische Stabilität eines Polymers wird über Kettensegmente mit hohen Bindungsenergien in der Hauptkette erreicht. So besitzt die Si-O-Bindung des Silikonkautschuks mit 370 kJ/mol die größte Bindungsenergie im Grundgerüst, gefolgt von C-C-Bindungen [Dinges, (103)]. Das schlechtere thermische Verhalten von Doppelbindungen lässt sich über die niedrigere Bindungsenergie der  $\pi$ -Bindung und eine somit höhere Reaktivität erklären. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Beständigkeit der Hauptkette gegenüber Medien wie Wasser, Sauerstoff und Lösungsmitteln. Funktionelle Gruppen wie Carbonyl-Gruppen befinden sich nicht im Rückgrat des Polymers, da diese anfälliger für oxidative Alterungen sind und somit die thermische Stabilität verringern würden. Tertiäre Kohlenstoffatome sind ebenfalls anfälliger für Alterungsprozesse als sekundäre.

### *Seitenruppeneffekte*

Copolymerisationsreaktionen mit Acrylnitril oder Styrol führen zu Produkten mit verbesserter Ölbeständigkeit. Poly(butadien-co-acrylnitril)-kautschuk (NBR) und Poly(butadien-co-styrol)-kautschuk (SBR) besitzen jedoch ähnliche Beständigkeiten gegenüber Temperatur und Sauerstoff wie das Homopolymer BR. Diese Eigenschaften ändern sich durch die Einführung von polaren Gruppen nicht wesentlich. Voluminöse Seitengruppen bewirken eine Erhöhung der  $T_g$ , da die Rotation der Hauptketten erschwert wird. Das statistische Copolymer SBR besitzt beispielsweise eine um ca. 40-60 °C erhöhte  $T_g$  gegenüber dem Homopolymer BR (-100 °C bei hohem cis-Anteil). Polystyrol hat eine  $T_g$  von ca. 100 °C. Bei flexiblen, recht kleinen Substituenten steigt die Flexibilität zur Bindungsrotation wieder an. Ebenso senken Verzweigungen die Packungsdichte, ein höheres freies Volumen wird erreicht und es ergeben sich Polymere mit niedrigerer  $T_g$ .

Polare Substituenten in den Seitengruppen wie -CN, -F, -COOH oder -Cl haben Einflüsse auf die  $T_g$  und das Quellverhalten in verschiedenen Medien. Die stärkeren Dipol-Wechselwirkungen führen zu einer Behinderung der Bindungsrotation und führen somit zu einer Erhöhung der  $T_g$ . Die Erhöhung der Polarität führt aber auch zu höheren Beständigkeiten gegenüber unpolaren Medien wie Kohlenwasserstoffen und Ölen (Bezeichnung als ölfeste Gummitypen) [Dinges, (103)].

### *Kristallisationsfähigkeit*

Bei unvernetzten und unverzweigten Polymeren handelt es sich häufig um teilkristalline Materialien. Durch komplette oder auch teilweise Kristallisation eines Polymers wird dessen Kettenbeweglichkeit eingeschränkt. Das

Material verliert an Elastizität und die Härte steigt an [Dinges, (103)]. Die Kristallisation unter Dehnung führt zu einem starken Anstieg der Spannungswerte bei gegebener Deformation. Es kommt zur Selbstverfestigung des Materials.

#### **3.4.4 Verfahren**

Zur Synthese von Kautschuken eignen sich im Wesentlichen zwei Verfahren: die Emulsionspolymerisation und die Lösungspolymerisation. Beide Verfahren werden nun vorgestellt.

##### *Emulsionspolymerisation*

Viele Synthesekautschuke werden über die Emulsionspolymerisation erhalten. Vor allem für die Umsetzung von Dienen wie Butadien und Isopren in der Kautschuksynthese hat sich das Verfahren der Emulsionspolymerisation bewährt. Aber auch vinyliche Verbindungen wie Acrylate oder Styrol sind so umsetzbar. So werden beispielsweise Kautschuke wie CR, FKM, ACM, E-BR und Copolymerisate wie E-SBR und E-NBR in Emulsion hergestellt. Es ist das mengenmäßig am meisten eingesetzte Verfahren zur Kautschuksynthese. Jedoch können hierüber lediglich Kautschuke mit radikalischem Mechanismus erzeugt werden, da meist im wässrigen System polymerisiert wird und Katalysatoren von ionischen Mechanismen wasserempfindlich sind. Für ionische Polymerisationsmechanismen wird daher die Lösungspolymerisation verwendet [O dian, (42)].

##### *Lösungspolymerisation*

Das Verfahren der Lösungspolymerisation wird vor allem dann verwendet, wenn Polymere über ionischen Mechanismus hergestellt werden sollen. Ein Einsatz von wasserempfindlichen Katalysatoren ist bei diesem Verfahren möglich [Szwarc, (104)]. Dies beinhaltet Kettenwachstums- und Stufenwachstumsreaktionen. Polymere mit einheitlicherer Molmassenverteilung und einheitlicherer Struktur können so hergestellt werden. Durch den Einsatz von geeigneten Katalysatoren können zudem hohe Stereoisomerien erreicht werden. Die Polymerisation in einem unpolaren Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel mit Butyllithium (BuLi) als Initiator führt z.B. hauptsächlich zu einer 1,4-Addition von Butadien. Die Mikrostruktur im Allgemeinen ist über die ionische Lösungspolymerisation besser regulierbar. Bei der Copolymerisation von Butadien und Styrol erfolgt die Verteilung der Styroleinheiten beispielsweise entweder statistisch oder in Blocksequenzen, je nach Zugabe der Monomere (z.B. eine sequenzielle Zugabe). Zudem kann eine große Anzahl an funktionellen Endgruppen in das Polymer eingebracht werden. Es finden keine Kettenübertragungsreaktionen, auch nicht bei höhe-

ren Umsätzen, statt, so dass lineare Polymere ohne Gelanteil hergestellt werden können.

Ein weiterer Vorteil der Lösungspolymerisation gegenüber der Emulsionspolymerisation ist die Reinheit des Produktes, da keine Emulgatoren oder Koagulationsagentien eingesetzt werden. Im Anschluss an die Reaktion muss jedoch das Lösungsmittel abgetrennt werden. Dies ist sowohl finanziell als auch umwelttechnisch nachteilig. Zudem können bei diesem Verfahren nur recht niedrige Feststoffkonzentrationen realisiert werden. Bei sehr hohen Molmassen (und damit verbunden einem recht starken Anstieg der Viskosität) liegt dieser in industriellen Anlagen häufig nur bei 5 Gewichts%.

#### **3.4.5 Mechanismen**

Synthesekautschuke können, wie bei den Herstellungsverfahren erwähnt, über mehrere Mechanismen hergestellt werden. Im folgenden Abschnitt wird auf diese Mechanismen eingegangen.

##### *Anionische Polymerisation*

Bei einer Polymerisation in nicht-wässriger Lösung ist der Einsatz von wasserempfindlichen Katalysatoren möglich. Dies wird beim anionischen Mechanismus ausgenutzt. Die Entwicklung des allgemeinen Verfahrens für lineare Polymere mit genau bekannter Struktur über einen anionischen Mechanismus in Lösung erfolgte bereits Mitte der 50er Jahre des letzten Jahrhunderts durch Szwarc und Mitarbeiter [ (105)]. Für eine Synthese kommen lediglich Monomere mit hohen elektronenziehenden Substituenten in Frage, die einen Angriff der anionischen Spezies auf die geschwächte Doppelbindung begünstigen. Da die Synthese über anionische Polymerisation auf Grund hoher Reinheitsanforderungen sehr aufwändig ist, kommt sie nur bei Monomeren zum Einsatz, die über die bisher beschriebenen Mechanismen nicht umgesetzt werden können. In Abb. 37 ist der Mechanismus der anionischen Polymerisation schematisch dargestellt.

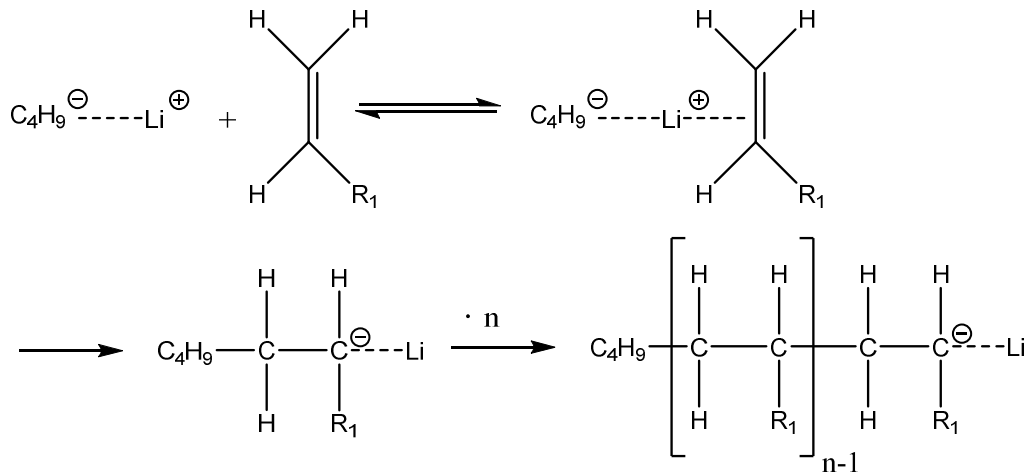


Abb. 37: Schematische Darstellung des anionischen Mechanismus der Polymerisation

Zunächst erfolgt die Koordination des Butyllithiums an die durch elektronenziehenden Substituenten geschwächte Doppelbindung. Die negative Ladung wird ähnlich wie beim radikalischen Mechanismus an das Kettenende übertragen. Ein Reaktionsabbruch erfolgt über die gezielte Zugabe von Stoppnern. Abbrüche wie bei der radikalischen Polymerisation durch Rekombinationen oder Disproportionierungen treten bei diesem Mechanismus nicht auf [Elias, (76)].

### *Koordinative Katalyse*

Die koordinative Polymerisation unter Einsatz von Ziegler-Natta-Katalysatoren und der Bildung von Metallkomplexen, stellt eine weitere Möglichkeit zur Umsetzung von Olefinen dar. Über dieses Verfahren werden Polymere wie Bsp. Li-Br und Nd-BR mit hohen Stereoisomerien erreicht. Die ersten Arbeiten zu Polybutadienen, die mittels Ziegler-Natta-Katalyse hergestellt wurden, erfolgten bereits Mitte der 50er Jahre des letzten Jahrhunderts und gehen auf ein Patent von Phillips Petroleum zurück [ (106)]. Abb. 38 zeigt die Synthese von *cis*-Br mittels eines Metallkatalysators.

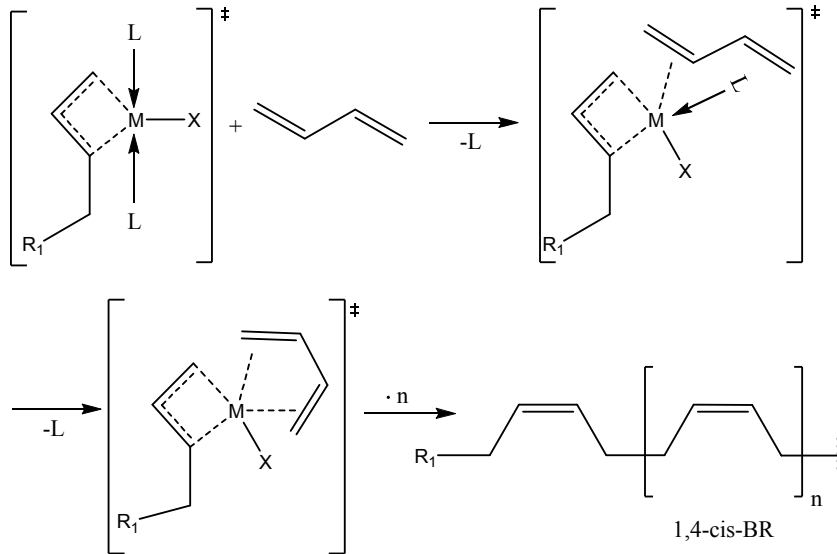


Abb. 38: Mechanismus der koordinativen anionischen Katalyse

Die Koordination des Diens erfolgt unter gleichzeitiger Abspaltung von Liganden. Die energetisch günstigste Form des Übergangszustandes führt zur Koordination des Diens in *cis*-Konformation.

### Kationische Polymerisation

Die Umsetzung von ungesättigten Verbindungen nach dem kationischen Polymerisationsmechanismus erfolgt meist über den Einsatz von Lewis-Säuren wie  $AlCl_3$  oder  $BF_3$ . Spuren von Wasser initiieren die Protonierung des Olefins. Abb. 39 zeigt schematisch den vorliegenden Mechanismus [Lechner, (77)].

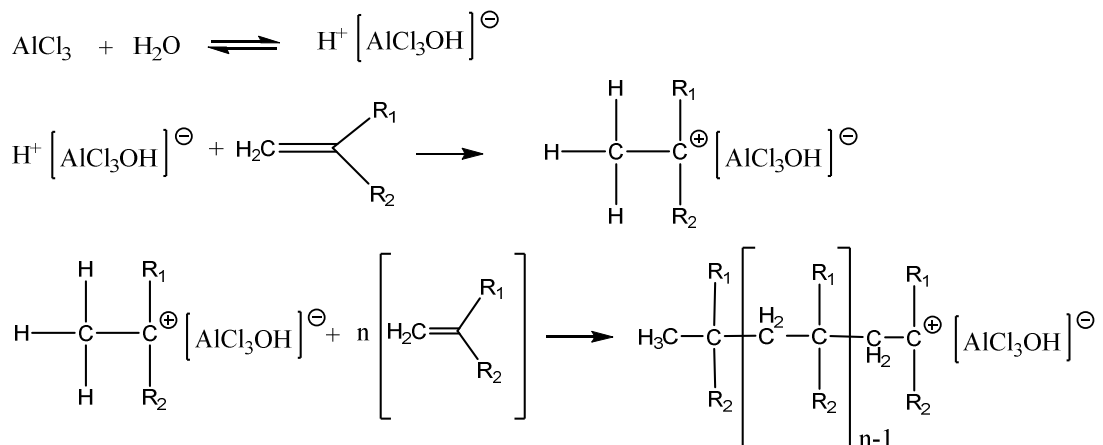


Abb. 39: Schematische Darstellung des kationischen Polymerisationsmechanismus

### *Metathese*

Als weitere Polymerisationsmethode sei noch die ringöffnende Polymerisation (Metathese, ROMP) erwähnt, bei der cyclische Olefine mit Hilfe von Übergangsmetall-Katalysatoren (Bsp.: Grubbs) polymerisiert werden. So lassen sich beispielsweise Polynorbornene herstellen. Bei den Monomeren handelt es sich um Bicyklen. Die ROMP-Reaktion führt zu einem ungesättigten Polymer mit einem Ring in der Hauptkette. Die Molmasse des gebildeten Produkts ist mit 3000kg/mol sehr hoch. Die Glasübergangstemperatur liegt bei +37 °C. Je nach Verarbeitung können Polynorbornene daher als Elastomere oder Thermoplaste behandelt werden [Ullmann's Encyclopedia, (107)].

Neben den bisher beschriebenen Kettenwachstumsreaktionen sind auch Synthesen über Stufenwachstumsreaktionen (Polyadditionen und Polykondensationen) möglich. Beispielsweise werden über die Mechanismen der Polyaddition und Polykondensation Polyurethane (PU, Polyaddition von Diisocyanaten mit Diolen) und Silikonkautschuke (Q) hergestellt, sollen hier jedoch nicht weiter behandelt werden.

### *Polymeranaloge Reaktionen*

Polymeranaloge Reaktionen kommen vor allem bei der gezielten Modifizierung von Kautschuktypen zur Anwendung. Halobutylkautschuke (Cl-IIR oder B-IIR) wurden z.B. schon zum ersten Mal in den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts durch Halogenierung von Poly(isobutylen-isopren)-kautschuk (IIR) hergestellt (R. F. Morrissey, Goodrich), um diesen besser mit NR und BR verblenden zu können. Des Weiteren handelt es sich bei der Hydrierung von NBR zu HNBR auch um eine Modifizierung eines bestehenden Kautschuks. Die teilweise bzw. vollständige Hydrierung führt zu besseren Alterungsbeständigkeiten, da selektiv reaktive Doppelbindungen der Hauptkette entfernt werden [Ullmann's Encyclopedia, (107)].

Polymeranaloge Reaktionen können auch zur gezielten Herstellung von Polymeren verwendet werden, wenn diese über andere Verfahren nicht herstellbar sind. Ein Beispiel hierfür ist die Synthese von Polyvinylalkohol [Ulbricht, (43)]. Polyvinylalkohol ist nicht direkt herstellbar, da die Keto-Enol-Tautomerie eine Polymerisation der nicht bevorzugt gebildeten Vinylverbindung (Enol-Form) behindert (Abb. 40).

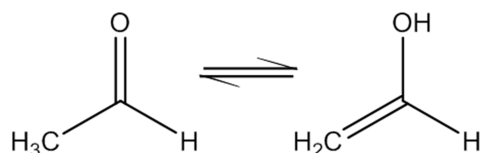


Abb. 40: Keto-Enol-Tautomerie von Vinylalkohol

Die Polymerisation erfolgt daher zunächst über Derivate des Vinylalkohols wie z.B. das Acetat. Anschlie-

ßend wird über Hydrolyse in einer polymeranalogen Umsetzung das Polymer Polyvinylalkohol hergestellt (Abb. 41).

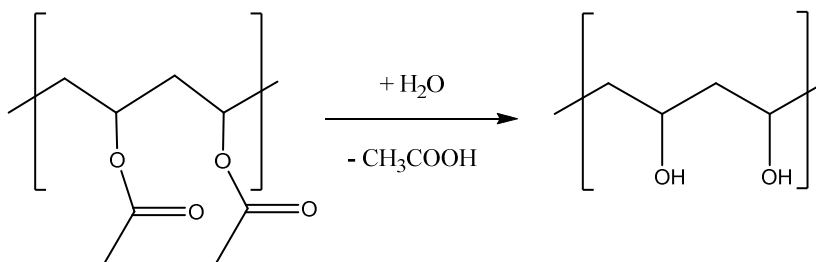


Abb. 41: Darstellung von Polyvinylalkohol über eine polymeranaloge Reaktion von Polyvinylacetat zum Alkohol

Bei der Carbonisierung von Polyacrylnitril (PAN)-Fasern findet eine polymeranaloge intramolekulare Cyclisierungsreaktion statt. Zunächst werden Kohlenstofffasern erzeugt, die durch langsames Erwärmen und anschließender Dehydrierung unter Inertgas zu 5- und 6-Ringen reagieren. Zwischen zwei linearen Ketten cyclisieren die Kohlenstoffatome unter Abspaltung eines Großteils des Stickstoffs und es ergeben sich leiterartige Gebilde [Ulbricht, (43), Wangenheim, (108)]. Auf diese Weise werden Fasern mit graphitähnlicher Struktur gebildet.

### 3.4.6 Acrylatkautschuk (ACM)

In der vorliegenden Arbeit wird Acrylatkautschuk über die Synthese der Emulsionspolymerisation hergestellt. Deshalb soll dieser Kautschuktyp hier noch einmal im Speziellen behandelt werden.

Acrylatkautschuk (ACM) wurde 1947 von der B. F. Goodrich Hycar PA eingeführt [Stramer, (109)]. Die physikalischen Eigenschaften von Vulkanisaten waren zunächst nur mäßig. ACM besitzt jedoch eine gute Ölbeständigkeit bei gleichzeitig guter Temperatur- und Ozonbeständigkeit und ist dem Polychloropren- und Nitrilbutadienkautschuk überlegen. Die steigenden Anforderungen an elastomere Bauteile im Bereich des Automobils bedingten die Entwicklung dieses neuen Kautschuktyps. Die ersten Versuche zur ACM-Synthese gehen auf O. Röhm zu Beginn des 20. Jahrhunderts zurück [Strassburg, (110)]. Bestimmte Typen besitzen eine Gebrauchstemperatur von  $>170\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### *Herstellung*

Der industrielle Acrylatkautschuk (ACM) gehört zur Klasse der Kautschukspezialitäten. Die Herstellung beläuft sich weltweit auf unter 10.000 t/a. Acrylate können sowohl radikalisch als auch anionisch polymerisiert werden [Röthemeyer, (35)]. Hauptsächlich erfolgt die Synthese über das Verfahren

der Emulsionspolymerisation mit radikalischem Mechanismus. Als Initiatoren werden Peroxide, Persulfate oder Azoverbindungen verwendet. Als Emulgatoren dienen langkettige Alkylsulfonate. Beide Gruppen wurden bereits bei der Emulsionspolymerisation (Kap. 3.3, S. 26 und S. 39) besprochen.

### Struktur und Eigenschaften

Bei der Palette an Monomereinheiten für Acrylatkautschuk handelt es sich um Derivate der Acrylsäure (Acrylsäurealkylester oder Acrylsäurealkoxyalkylester). Den Acrylatkautschuk zeichnet allgemein eine hohe thermische Stabilität auf Grund der gesättigten Hauptkette aus (Abb. 42). Hier liegt der ACM in etwa auf einer Stufe mit HNBR und wird nur noch von den Fluorkautschuken übertroffen.

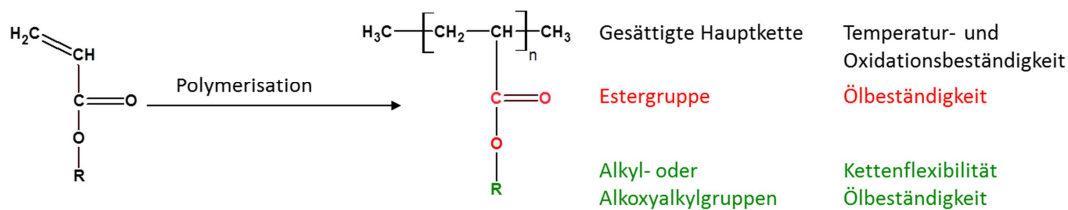


Abb. 42: Struktur-Eigenschaftsbeziehung für Polyacrylate

Des Weiteren weisen Acrylatkautschuke wegen der Kohlenwasserstoff-Hauptkette mit sekundären C-Atomen eine gute Sauerstoff- und Ozonbeständigkeit auf. Die polaren Ester-Seitenketten bewirken zudem eine gute Ölbeständigkeit. Je nach Rest an der Esterbindung kann eine weitere Verbesserung der Ölbeständigkeit oder aber eine verbesserte Kettenflexibilität erreicht werden, welche mit dem Absenken der Glas temperatur einhergeht. Eine verbesserte Öl- bzw. Quellbeständigkeit wird z.B. durch den Einsatz von hohen Teilen an Ethylacrylat (EA) als Monomer in der Synthese erreicht. Weitere, gängige Monomere bei der Herstellung von ACM sind Butylacrylat (BA) und z.B. Methoxyethylacrylat (MOEA) als Acrylsäurealkoxyalkylester (Abb. 43).

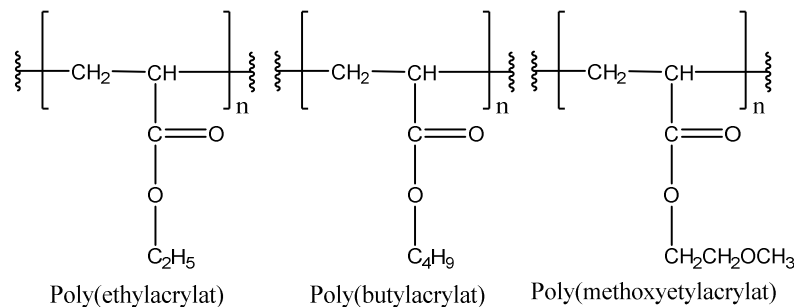


Abb. 43: In ACM industriell eingesetzte Acrylat-Monomere



EA bewirkt eine hervorragende Hitzestabilität und gute Ölbeständigkeit. Abstriche müssen jedoch bei der schlechten Kälteflexibilität gemacht werden. Das Homopolymer aus EA besitzt eine Glasübergangstemperatur von ca. -15 °C. Für Produkte mit niedrigerer  $T_g$  wird BA mit einer  $T_g$  von ca. -45 °C als Copolymer hinzugefügt [Hofmann, (111)]. Dessen Hitzebeständigkeit und Ölbeständigkeit sind jedoch nachteilig gegenüber denen des EA. Tab. 8 gibt eine Übersicht der Eigenschaften bezogen auf das jeweilige Homopolymer. Die Alkoxyethylacrylate stellen da einen Kompromiss aus den verschiedenen Eigenschaften dar, so dass in der Praxis je nach Anwendungsbereich eine Kombination zweier oder mehrerer Monomere durch Copolymerisation verwendet werden, um gezielt Eigenschaften nach Anforderungsprofilen einstellen zu können [Spelta, (112)].

Tab. 8: Übersicht der Eigenschaften der jeweiligen Homopolymere aus EA, BA und MOEA

Monomer	Hitzebeständigkeit	Kälteflexibilität	Ölbeständigkeit
EA	++	-	+
BA	+	++	+ -
MOEA	+ -	+	+

Abb. 44 zeigt das Quellverhalten der Homopolymere in unpolarem Lösungsmittel (ASTM-Öl Nr. 3) im Zusammenhang mit der Glasübergangstemperatur.

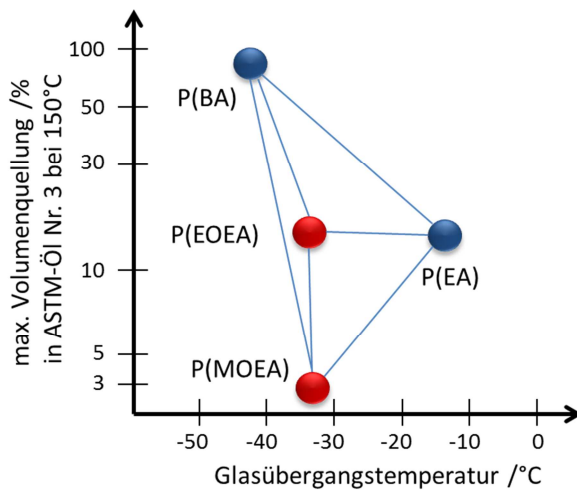


Abb. 44: Zusammenhang Quellungsverhalten und Glasübergangstemperatur bei der Auswahl von Comonomerzusammensetzungen

Je länger der Alkylrest an der Esthergruppe, desto höher ist die Quellung. Das Homopolymer von MOEA zeigt somit die besten Ölbeständigkeiten bei guter Kälteflexibilität. Die Nachteile liegen in der eher schlechten Hitzebeständigkeit von P(MOEA). Der Einsatz dieses Monomers liegt daher meist im niedrigen Prozentbereich.

### Vernetzung

Auf Grund der beschriebenen strukturellen Eigenschaften sind viele Polyacrylat-Copolymere für den Einsatz im Motorraum mit Kontakt zu Mineralöl geeignet. Insgesamt ergeben sich jedoch Schwierigkeiten bei der Verarbei-

tung des Materials. Neben der starken Klebrigkeit lassen sich Acrylatkautschuke, so wie sie bisher beschrieben wurden, schwer vernetzen. Eine Schwefelvulkanisation ist wegen der gesättigten Hauptkette nicht möglich. Eine peroxidische Vernetzung führt zu Vulkanisaten mit schlechten mechanischen Eigenschaften, da nur geringe Vernetzungsdichten erreicht werden. Ähnlich wie bei der Synthese von CR oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) werden reaktive, vulkanisationsfähige Comonomere (sog. Cure-sites) während der Synthese mit in das Polymer eingebracht [Röthemyer, (35)]. Beim ACM werden den bisher beschriebenen Co- bzw. Terpolymeren daher geringe Mengen an Vernetzungsbausteinen wie z.B. 2-Chlorvinylether als reaktive Spezies zugesetzt (1-5 mol%). Abb. 45 zeigt die Struktur eines Copolymers aus den Monomeren Ethylacrylat und 2-Chlorvinylether.

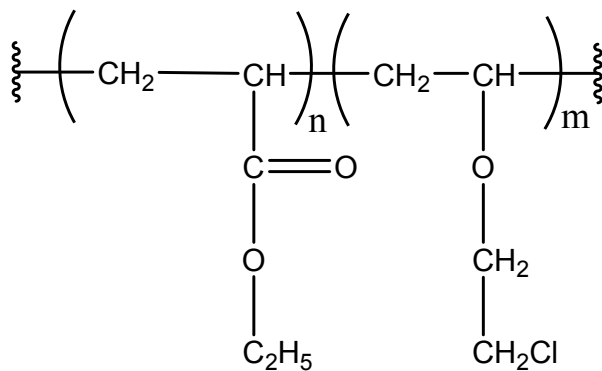


Abb. 45: Copolymerisat mit 2-Chlorvinylether als reaktiver Spezies

Heutzutage gibt es eine Reihe weiterer Comonomere, die als vernetzungsaktive Stelle dienen. In der Praxis haben sich Vernetzungsbausteine mit Chlor-, Hydroxyl-, Carboxyl-, Acetyl- und Epoxy-Funktionalitäten

bewährt [Hoffmann, (49), Stramer, (109), Spelta, (112)]. Abb. 46 zeigt eine Auswahl an vernetzungsaktiven Stellen.

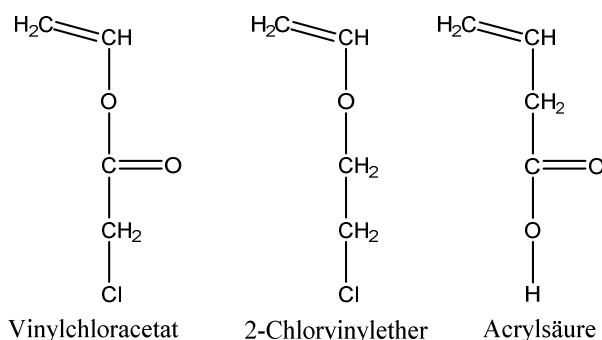


Abb. 46: Auswahl an vernetzungsaktiven Comonomeren

In der Arbeit von Stramer [(109)] werden die zahlreichen Monomere zum Einbau in einer Übersicht gut beschrieben. Mit der großen Vielfalt an einsetzbaren Comonomeren geht eben-

falls eine Vielzahl von Vernetzungssystemen einher. Das Vulkanisationsverhalten von Polyethylacrylat wurde 1947 mit als erstes untersucht. Damals setzte man z.B. Natriummetasilikatpentahydrat in Kombination mit Bleiglätte ein. Im Gegensatz zu anderen Monomeren (Bsp. BA) lässt sich PEA ohne geeignete Comonomere nicht wirksam peroxidisch vulkanisieren. Nach zahlreichen weiteren Entwicklungen wie Vernetzungen mit Thioharnstoffen

oder methoxymethylierten Melaminen für die Vernetzung von carboxylhaltigen Copolymeren wird heutzutage an vielen Stellen auf die diaminische Vulkanisation zurückgegriffen. Aktuell werden ACMs, die vulkanisationsaktive Monomere enthalten, mit Hexamethyldiamincarbamat (HMDC) vernetzt. Die Freisetzung des Diamins erfolgt dabei erst bei Vulkanisationstemperaturen. Das Risiko des „anscorchens“ von Acrylatkautschuken kann darüber vermindert werden. Jedoch wird vielfach im Anschluss an die Vulkanisation noch für mehrere Stunden getempert (niedermolekulare Reaktionsbestandteile werden abgetrennt), um Eigenschaftsverbesserungen zu erzielen. Die Vernetzung von ACM im Allgemeinen erfolgt somit in einer zweistufigen Vulkanisation und ist nicht ganz trivial.

### Einordnung ACM

Abb. 47 gibt eine Übersicht der in den vorausgegangenen Kapiteln wesentlichen diskutierten Kautschuktypen. Naturkautschuk besitzt auf Grund der ungesättigten Hauptkette nur eine geringe Beständigkeit gegenüber höheren Temperaturen. Die geringe Polarität des Naturkautschuks führt zudem zu einem Ausfall des Materials, wenn dieses in Kontakt mit Mineralöl kommt. Der Einsatz von Naturkautschuk, besonders im Reifen, beruht auf der hohen Elastizität, den damit verbundenen guten Festigkeiten und einem hohen Weiterreißwiderstand.

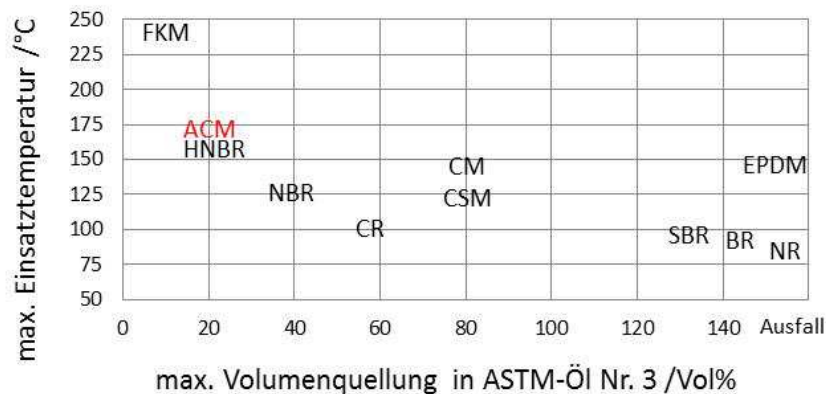


Abb. 47: Temperatur- und Quellverhalten ausgewählter Kautschuktypen

Mit einer steigenden Polarität des Kautschuks nimmt die Ölquellung ab. CR besitzt eine ähnliche Beständigkeit gegen Wärme. Die Ölquellung zeigt sich jedoch deutlich vermindert. Für eine höhere Temperaturbeständigkeit ist im Wesentlichen eine gesättigte Hauptkette notwendig. Die Hydrierung von NBR zu HNBR führt daher zu einer deutlichen Steigerung der Temperaturbeständigkeit. Im Vergleich zu den anderen Kautschuken zeigt ACM auf Grund seiner Struktur sehr gute Ölbeständigkeiten bei gleichzeitig sehr guter

Temperaturresistenz. Diese Zusammenfassung verdeutlicht noch einmal, warum ACM als Material im heißen Motorinnenraum bei Kontakt zu Mineralöl geeignet ist.

### SyntheselateX

Synthetische Latices können auf zwei Arten hergestellt werden; zum einen über das Verfahren der Emulsionspolymerisation (Kap. 3.3, S. 26) und zum anderen über die Umarbeitung von Polymerlösungen, den sog. Sekundärlatices oder Sekundärdispersionen (Abb. 48).

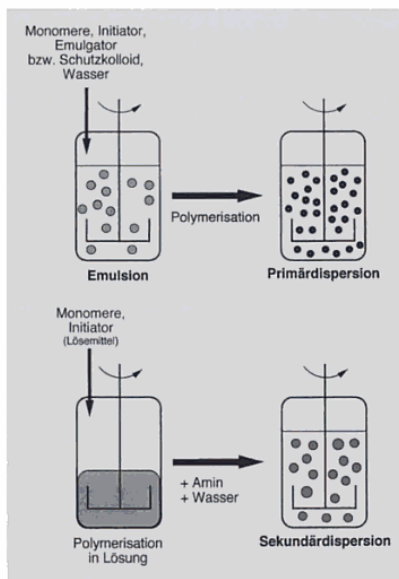


Abb. 48: Vereinfachte schematische Darstellung der Herstellung von Primär- und Sekundärlatices [aus Müller, (113)]

Bei letzterem Verfahren sind Produkte mit niedrigeren Molmassen die Folge. Diese Variante ist zudem recht aufwändig und findet fast ausschließlich bei Polymeren Anwendung, die über das Verfahren der Emulsionspolymerisation nicht zugänglich sind [Schlarb, (114)]. Jedoch können über das Verfahren der Sekundärdispersionen emulgatorfreie Acrylat-Polymerdispersionen hergestellt werden, die beispielsweise in Bindemitteln für Korrosionsschutzbeschichtungen und bei Autolacken

Verwendung finden [Müller, (113)].

### 3.5 Vernetzung von Kautschuken

Durch die Vernetzung von Kautschuken wird deren Formbeständigkeit gesichert, indem Fließprozesse unterbunden werden. Es entstehen Elastomere mit einer höheren Elastizität. Im unvernetzten Zustand liegen geringe zwischenmolekulare Kräfte (van der Waals Kräfte und evtl. Wasserstoffbrückenbindungen) vor. Durch das Verfahren der Vernetzung werden kovalente Verknüpfungsstellen gebildet, die ein schnelles Rückstellen der Makromoleküle in die ursprüngliche Lage nach Einwirken einer äußeren Kraft bewirken. Der Vernetzungsgrad stellt dabei eine wichtige Größe dar. So wirkt er sich unmittelbar auf den Elastizitätsmodul und die maximal mögliche Deformation aus. Ein zu hoher Vernetzungsgrad bewirkt die Bildung von harten Stoffen (Hartgummi) und die Kautschukelastizität geht weitestgehend verloren. Die gängigste Vernetzungsart stellt die als Vulkanisation bezeich-

nete Schwefelbrückenbildung bei Temperaturen von über 140 °C dar. Weitere Beispiele für Vernetzungsarten sind die peroxidische Vernetzung und die ionogene (reversible) Vernetzung. Diese werden im Anschluss behandelt. Netzbrücken können aus gleichen oder anderen Grundbausteinen wie die Ausgangsmoleküle bestehen und durch unterschiedliche Mechanismen erzeugt werden. Bei der Schwefelvernetzung bestehen die Netzbrücken aus verschieden langen Ketten an Schwefel-Atomen.

### 3.5.1 Schwefelvernetzung

Die Schwefelvernetzung ist großtechnisch die bedeutendste Form der Netzbildung und macht in etwa 80 % des Gesamtumsatzes aus. Dabei können jedoch nur Polymere umgesetzt werden, die ungesättigte Hauptketten besitzen. Bei der Bildung von Netzknoten werden C-S-Bindungen durch Einbau von niedermolekularem Schwefel ausgebildet.

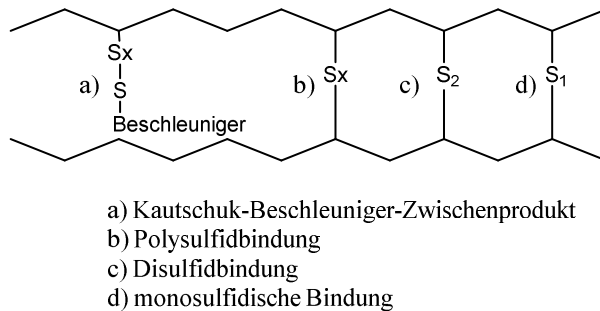


Abb. 49: Arten der C-S<sub>x</sub>-C-Bindungen in einem Schwefel-Vulkanisat [ (115)]

Die Bindungen bestehen aus S<sub>x</sub>-, S<sub>2</sub>- und S<sub>1</sub>-Brücken. Welche Form der Brücken sich bevorzugt bildet, hängt von den Vernetzungsbedingungen (Menge an Vernetzungssystem und Vulkanisationsgeschwindigkeit durch Einsatz von Beschleunigern) ab [Röthemeyer, (35), Lechner, (77)]. Längere Schwefelketten haben den Vorteil, dass sie zu elastischeren Materialien führen. Auf Grund der niedrigeren Bindungsenergien von S-S- (266 kJ/mol) und C-S-Bindungen (272 kJ/mol) im Vergleich zu C-C-Bindungen (350 kJ/mol) kommt es bei Beanspruchung von schwefelvernetzten Materialien zur Spaltung der S-S- bzw. C-S-Bindungen [Dinges, (103)]. Diese können jedoch im Gegensatz zu C-C-Bindungen an anderer Stelle wieder neu gebildet werden. Schwefelvernetzte Materialien zeigen daher höhere Zugfestigkeiten als vergleichbare, peroxidisch vernetzte Polymere.

### 3.5.2 Peroxidvernetzung

Bei der peroxidischen Vernetzung werden Netzbrücken durch C-C-Bindungsknüpfungen erreicht. Die Peroxidvernetzung kann im Gegensatz zur Schwefelvernetzung auch bei gesättigten Polymeren eingesetzt werden.

Daher kommen Peroxide hauptsächlich bei der Vernetzung von EP(D)M, EVM, Silikonkautschuken, Polyurethanen und HNBR zum Einsatz.

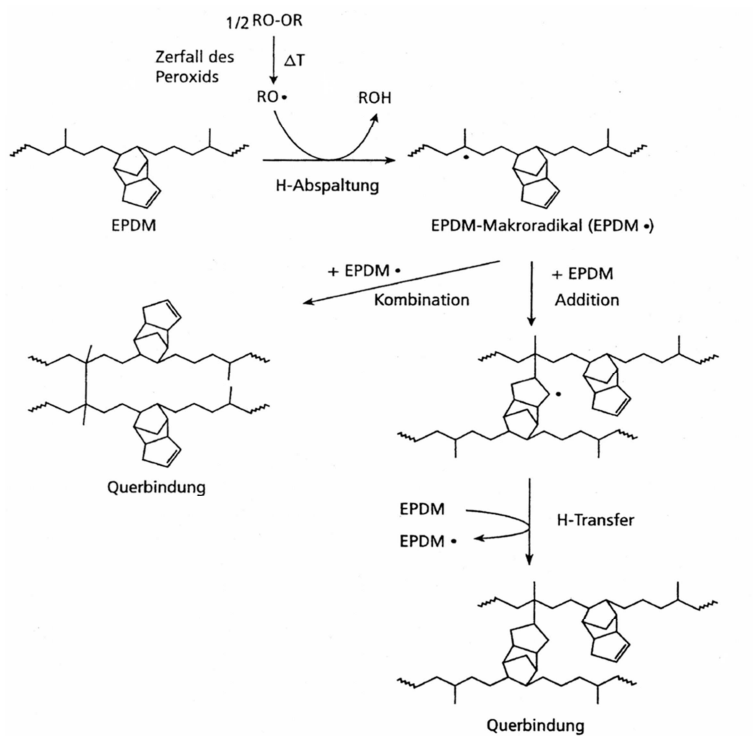


Abb. 50: Mechanismus der Peroxidvernetzung am Beispiel von EPDM [v. Duin, (116)]

Der Mechanismus der peroxidischen Vernetzung verläuft dabei ähnlich wie bei der radikalischen Polymerisation. Temperatur- oder strahleninduziert zerfallen die Peroxide in Peroxo-Radikale. Durch Übertragung der Radikal-Funktion auf Polymerketten durch Protonen-Abstraktion wird eine C-C-Bindungsknüpfung erreicht, sofern keine Rekombinations- oder Disproportionierungsreaktionen ablaufen. Bei gesättigten Polymeren ergibt sich eine Vernetzungsausbeute von 1. Durch Zusätze von Dimethacrylaten oder Triallylisocyanurat (TAIC) als Aktivatoren kann die Ausbeute noch gesteigert werden.

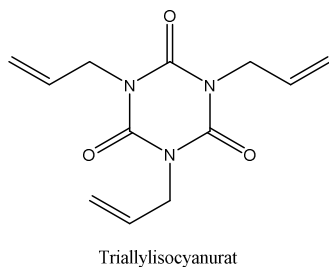


Abb. 51: Strukturformel des Triallylisocyanurats zur Erhöhung der Vernetzungsausbeute bei der peroxidischen Vernetzung von Polymeren

Tendenziell sind peroxidische Vernetzungen auf Grund von kurzen Inkubationszeiten schwerer händelbar.

Die aktivierte Vernetzung mit TAIC und einem aliphatischen Peroxid (2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)-hexan) wurde auch in der vorliegenden Arbeit verwendet, um vollständig hydrierten HNBR (Therban 3904) zu vulkanisieren.

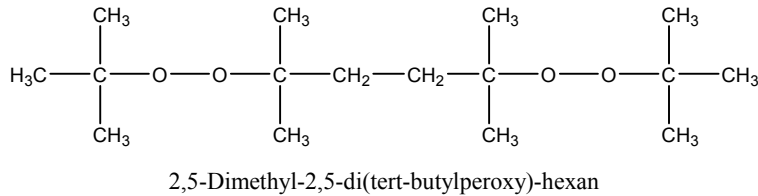


Abb. 52: Strukturformel des aliphatischen Peroxids 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)-hexan

### 3.5.3 Photovernetzung

Das in der vernetzenden Polymerisation eingesetzte Triacrylat kann auch in einer nachträglichen Photovernetzung umgesetzt werden, sofern noch Restdoppelbindungen vorliegen. Für andere höherfunktionelle Acrylate wird diese Möglichkeit bewusst genutzt, um Netzwerke herzustellen, die gezielt auf zwei Stufen fixiert werden können [Nair, (61)].

### 3.5.4 Spezielle Vernetzung

Bei der diaminischen Vernetzung werden wie bei der Schwefelvulkanisation Vernetzungsbrücken über zusätzliche Moleküle eingebracht. So werden Diamine (oder auch Disulfide und Diisocyanate) bei der Vulkanisation von Chloropren (CR) oder Epichlorhydrin-Kautschuken (ECO) eingesetzt, da diese Chlor-Funktionen als vernetzungsaktive Agenzien enthalten, über die eine Umsetzung erreicht werden kann. Die Form der diaminischen Vernetzungsreaktion wird großtechnisch auch bei der Vulkanisation von Acrylatkautschuken eingesetzt (s. Kap. 3.4.6).

Der Begriff Ionogene Vernetzung beschreibt eine Ausbildung von nebenvalenten Bindungen. Diese sind thermoreversibel und werden z.B. gebildet, wenn ungesättigte Säuren wie Acrylsäure als Co- bzw. Terpolymer eingesetzt werden. Durch Neutralisation der Carboxylgruppen werden ionogene Bindungen (salzartige Vernetzungsstellen) zwischen den Makromolekülen ausgebildet [Lechner, (77), Dinges, (103)]. Ionomere zeigen bei Raumtemperatur Verhalten wie Duromere, bei höheren Temperaturen thermoplastisches Verhalten, da die ionogene Fixierung vermindert wird. Ionomere können daher auch wie Thermoplasten verarbeitet werden [Ulbricht, (43)]. Ionogene Bindungen können unter Beanspruchung gelöst und an anderer Stelle wieder neu geknüpft werden. Dadurch können ähnlich wie beim Schwefel Spannungsspitzen abgebaut werden. Ionomere besitzen hohe Zugfestigkeiten. Jedoch liegt auch eine hohe bleibende Dehnung vor. Der Einsatz im Kautschukbereich ist daher begrenzt.

### 3.6 Füllstoffe

Ursprünglich wurden Füllstoffe lediglich eingesetzt, um den teureren Naturkautschuk zu strecken und eine preisgünstigere Herstellung von Elastomeren zu gewährleisten. Durch die Entdeckung der verstärkenden Wirkung von Ruß auf den Abrieb von Naturkautschuk (durch S. C. Mote 1904), wurde der Weg eröffnet, mit Hilfe von nanoskaligen Füllstoffen das Materialverhalten von Elastomeren systematisch zu verändern [Röthemeyer, (35)]. Kautschuke alleine erfüllen nicht die Anforderungen an das Material; auch nicht im vulkanisierten Zustand. Nicht nur das verwendete Polymer, sondern im hohen Maße auch die eingesetzten Arten und Mengen von Zusatzstoffen wie Füllstoffe, Verarbeitungshilfsmittel und Alterungsschutzmittel bestimmen das Eigenschaftsbild von technischen Kautschukmischungen und deren Vulkanisaten. Füllstoffe werden nach ihren Einflüssen auf Eigenschaften in nicht-verstärkende (inaktive) und verstärkende (aktive) Füllstoffen unterschieden.

Der Begriff der Verstärkung bezeichnet allgemein die nutzbringende Eigenschaftsänderung, die mit dem Einsatz von Füllstoffen erreicht werden kann. Somit bezieht sich das Phänomen Verstärkung nicht auf eine definierte physikalisch-mechanische Eigenschaft, sondern eben auf Eigenschaften wie die Erhöhung von Spannungswerten, die Verbesserung von Brucheigenschaften, verminderte Abriebwerte, verminderte Medienquellung oder die Erhöhung der Lebensdauer. Je nach Anwendungsanforderungen kann der Begriff der verstärkenden Wirkung unterschiedlich definiert werden.

Der wesentliche Unterschied zwischen den als aktiv und inaktiv bezeichneten Füllstoffen ist die mittlere Partikel- bzw. Aggregatgröße und die chemisch-physikalische Beschaffenheit der Oberfläche, die in einer Oberflächenaktivität des Füllstoffs angegeben werden kann. Diese ist ein Maß für die Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Kautschukmatrix. Als „bound rubber“ wird der Teil des Kautschuks bezeichnet, der über physikalische oder chemische Kräfte (Physi- und Chemisorption) an die Oberfläche des Füllstoffs gebunden ist und auch durch geeignetes Lösungsmittel bei der Extraktion nicht entfernt werden kann. Je größer diese Kontaktfläche, desto mehr Kautschuk wird gebunden. Als dritter Faktor kommt die Struktur der Teilchen hinzu. Als Struktur wird die räumliche Gestalt chemisch miteinander verknüpfter Primärpartikel bezeichnet [Müller, (53)]. Dieser Faktor bezieht sich auf die Form und Größenverteilung von Aggregaten (irreversible Zusammenlagerung von Primärteilchen) und Agglomeraten (reversible Zu-



sammenlagerung von Aggregaten) und dem damit verbundenen Leervolumen.

Inaktive Füllstoffe wie Kreide, Talk, Kaolin oder Glasplättchen bestehen aus vergleichsweise großen Partikeln ( $\geq 1\mu\text{m}$ ), die auch beim mechanischen Mischen nicht zerkleinert (dispergiert) werden können. Sie werden in der kautschuk-verarbeitenden Industrie eingesetzt, um die Härte zu erhöhen, die Verarbeitbarkeit zu verbessern und Kosten der Produkte zu senken [Röthemeyer, (35)].

Aktive Füllstoffe haben eine hohe spezifische Oberfläche bzw. eine kleine Aggregatgröße und eine erhöhte Oberflächenaktivität, d.h. eine größere Anzahl von energiereichen Adsorptionsplätzen auf der Oberfläche [Schröder, (117)]. Zur Gruppe der aktiven Füllstoffe gehören im Wesentlichen Ruße und Kieselsäuren. Ruß und Kieselsäure sind sphärische, verstärkende Füllstoffe, die den größten Anteil bei den Füllstoffen ausmachen. Sie erhöhen die Reißfestigkeit und vermindern die Abriebbeständigkeit. Zudem wird das Material für andere Substanzen undurchlässiger. Die Ermüdungsbeständigkeit nimmt zu. Gegenläufig ist jedoch die Verschlechterung im Modul und in der Bruchdehnung. Generell gilt, je besser dispergiert und je kleiner die Partikel bzw. Aggregate sind, desto höher ist der zu erwartende Verstärkungseffekt bei gleicher Füllstoffmenge [Schmidt, (29)]. Die spezifische Oberfläche des Füllstoffs stellt die wichtigste Kenngröße für Verstärkungseffekte dar. [Röthemeyer, (35)]

Neben der Unterscheidung von inaktiven und aktiven Füllstoffen werden diese noch in synthetische und natürlich vorkommende Füllstoffe unterteilt. Nachfolgend werden zunächst die gängigen Füllstoffe behandelt und im Speziellen anschließend das natürlich vorkommende Schichtsilikat Montmorillonit als Füllstoff mit Barriere- und Anisotropieeigenschaften.

### 3.6.1 Ruße

Unter dem Begriff Ruße, genauer Industrieruße, werden kohlenstoffhaltige Partikel verstanden, die unter kontrollierten Bedingungen gezielt erzeugt werden und deren physikalischer und chemischer Aufbau definiert ist.

#### *Morphologie*

Verstärkende Ruße bestehen zu etwa 98 % aus feinteiligem Kohlenstoff. Weitere Bestandteile können Sauerstoff, Schwefel, Wasserstoff, Eisen und Silizium sein. Die annähernd kugelförmigen Primärteilchen mit einem

Durchmesser von 5–500 nm liegen meist in Aggregaten (100–1000 nm) vor. Das Ausmaß dieser Aggregation wird als Rußstruktur bezeichnet (Abb. 53).

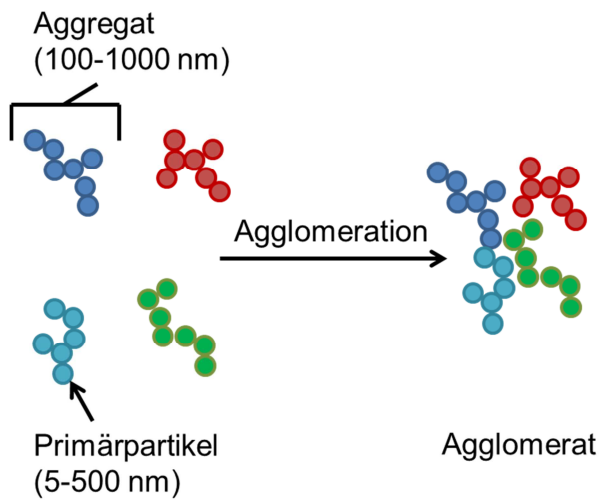


Abb. 53: Schematische Darstellung der Bildung von Rußagglomeraten

Die einzelnen Kohlenstoffatome liegen in einer dem Graphit ähnlichen Anordnung von Kohlenstoff-Sechsringschichten vor. Diese Schichten sind jedoch gegeneinander verdreht und verschoben. Es bilden sich annähernd iso-dimensionale Primärpartikel im Nanometerbereich

[Röthemeyer, (35)].

Untersuchungen von Studebaker an Rußen zeigen eine Größenabhängigkeit der Verstärkungseffekte [ (118)]. Mit abnehmender Partikelgröße des Rußes steigt die Zugfestigkeit bei vergleichbaren Strukturen und Oberflächenaktivitäten. Ist der Ruß höher strukturiert, nehmen die Spannungswerte bei geringen Deformationen, die Mooney-Werte und die Elastizität zu. Der Schrumpf bei der Extrusion nimmt ab.

### Herstellung

Ruß kann zum einen durch unvollständige Verbrennung organischer Verbindungen und zum anderen durch thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen gewonnen werden. Über 95 % der in der Industrie eingesetzten Ruße werden heutzutage über das sog. Furnace-Rußverfahren hergestellt. Dabei handelt es sich um ein kontinuierliches Herstellungsverfahren, bei dem gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe umgesetzt werden [Röthemeyer, (35)]. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen in der großen Flexibilität und in der höheren Wirtschaftlichkeit gegenüber anderen Prozessen. Produktmengen von etwa 2000 kg/h werden erreicht.

Beim Flammrußverfahren handelt es sich um das älteste Verfahren zur Gewinnung von Ruß. Der flüssige oder geschmolzene Rohstoff wird unter Luft- und Wärmezufuhr verdampft und verbrennt teilweise. Der größte Teil wird in Ruß überführt und anschließend in Zyklonen oder Filtern abgeschieden. Relativ große Primärteilchen mit Durchmessern von 60–200 nm werden gebildet.

Das Channelrußverfahren beschreibt die Herstellung von Ruß aus Erdgas. Es ist ein historisches, da unwirtschaftliches Verfahren, welches in den 70 Jahren eingestellt wurde. Ruße mit Partikeldurchmessern von 10-30 nm und einer hohen Verstärkungswirkung konnten darüber hergestellt werden.

Das Mitte der dreißiger Jahre entwickelte Gasrußverfahren ist dem Channelrußverfahren ähnlich. Als Rohstoffe dienen allerdings Steinkohleteerdestillate.

Beim Thermalrußverfahren werden Kohlenwasserstoffe wie Acetylen oder Erdgas unter Luftausschluss thermisch gespalten und es entstehen Ruß und Wasserstoff. Die Thermalrußanlage arbeitet diskontinuierlich mit zwei Reaktoren. Jeweils im Fünf-Minutentakt wird der eine Reaktor mit einer Erdgas-Luftflamme aufgeheizt, während der andere Reaktor mit reinem Erdgas (unter Ausschluss von Luft) beschickt wird. Die Partikelgrößen sind wesentlich höher als beim Furnace- oder Channelrußverfahren und liegen bei 150-500 nm. Die verstärkenden Eigenschaften sind daher eher gering.

### *Produktion und Anwendung*

Jährlich werden etwa 8 Mio Tonnen an Ruß industriell hergestellt. 90 % dieser Industrieruße werden in der Elastomerverarbeitung als Füllstoff verwendet. Ca. 2/3 davon fallen auf die Reifenindustrie. Das weitere Drittel wird für technische Gummiartikel verwendet. Die restlichen 10 % werden bei der Herstellung von Lacken, Druckfarben und Farben eingesetzt [Röthemeyer, (35)].

### **3.6.2 Kieselsäuren**

Kieselsäuren wurden während des Zweiten Weltkrieges mit dem Ziel entwickelt, den Ruß zu ersetzen. Sie zeichnen sich durch eine höhere Wechselwirkung mit dem Kautschuk aus, da bei geeigneten Systemen kovalente Bindungen zwischen dem Füllstoff und dem Polymer ausgebildet werden können. Dies führt zu einer stärkeren Immobilisierung des Kautschuks (bound rubber).

### *Morphologie*

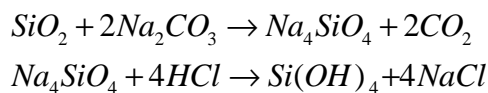
Das SiO<sub>2</sub> der Kieselsäure liegt in amorpher Form vor. Kieselsäuren besitzen eine dem Ruß ähnliche Morphologie mit Aggregaten von Primärteilchen. Sie sind entweder kettenförmig aneinander gereiht, verzweigt oder in Form von Clustern aufgebaut. Eine mit den Rußen vergleichbare kettenförmige Struktur der Aggregate besitzt die pyrogene Kieselsäure. Diese besteht aus amorphem SiO<sub>2</sub>-Pulver mit Durchmessern der Primärteilchen von 5-50 nm. Auch diese lagern sich zu Aggregaten und Agglomeraten zusammen. Die spezifi-

sche Oberfläche von pyrogenen Kieselsäuren beträgt 130-400 m<sup>2</sup>/ mg. Die Oberfläche ist wesentlich größer als bei gefällten Kieselsäuren und es befinden sich weniger Hydroxylgruppen an der Oberfläche der Partikel. Jedoch besitzen pyrogene Kieselsäuren eine so hohe Fluidität bei geringer Schüttdichte, dass sie in Festkautschuke nur schwer einzumischen sind. Sie werden daher vornehmlich in Silikonkautschuken zur Verstärkung verwendet [Röthemeyer, (35)].

### **Herstellung**

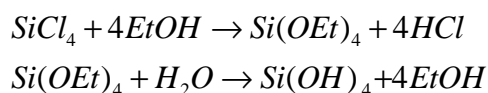
Kieselsäuren können in flüssiger Phase durch Fällungsreaktionen oder in der Gasphase über thermische Verfahren hergestellt werden, wie sie schon bei der generellen Synthese von Nanomaterialien beschrieben wurden (Kap. 3.1.3, S. 14).

Aktive Kieselsäure wird über saure Fällung von Wasserglas („Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>“) gewonnen. Das auf diese Weise hergestellte amorphe Siliziumdioxid wird als gefällte Kieselsäure bezeichnet.



**Abb. 54:** Herstellung von gefällter Kieselsäure

Die Herstellung von Kieselsäure mittels Stöber-Synthese erfolgt über ein zweistufiges Verfahren. Zunächst werden Siliziumalkoholate durch die Umsetzung von SiCl<sub>4</sub> mit Ethanol erhalten. Eine anschließende Hydrolyse und Polykondensationsreaktion von Tetraethoxyorthosilikat (TEOS) liefert monodisperse Kieselsäure [Stöber, (119)].



**Abb. 55:** Kieselsäure-Herstellung nach der Stöber-Synthese

Durch Flammhydrolyse im Knallgasgemisch entsteht pyrogene Kieselsäure nach dem sog. Aerosil-Prozess. Der bei der Verbrennung von Knallgas entstehende Wasserdampf zersetzt Silane oder SiCl<sub>4</sub> zu SiO<sub>2</sub>.

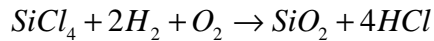


Abb. 56: Herstellung pyrogener Kieselsäure nach dem Aerosil-Prozess

### ***Produktion und Anwendung***

Zu etwa 70 % werden synthetisierte Kieselsäuren in der Kautschukindustrie eingesetzt. Die restlichen 30 % dienen der Anwendung bei der Chromatographie, als Trockenmittel oder als Adsorptionsmittel und Abrasiv. Hergestellte Aerogele werden bei der Wärmedämmung eingesetzt, da sie eine geringe Wärmeleitfähigkeit aufweisen [Hüsing, (120)].

### **3.6.3 Nanofüllstoffe**

Seit ca. 20 Jahren steigt das Interesse an einer neuen Generation von Nanofüllstoffen an. Diese modernen, aktiven Nanofüllstoffe treten in Konkurrenz zu den konventionellen Füllstoffen wie Rußen und Kieselsäuren [Kim, (18)]. Bei modernen Nanofüllstoffen handelt es sich im Wesentlichen um Materialien wie Schichtsilikate, Kohlenstoffnanoröhrchen (CNTs), Kohlenstoffnanofasern (CNFs), exfoliertes Graphit u.a.. Diese Nanofüllstoffe zeichnen sich durch charakteristische Eigenschaftsänderungen aus. Vorteile sind dabei die hohe spezifische Oberfläche, ein hohes Aspektverhältnis und dem damit verbunden Einsatz von nur geringen Mengen. Schon bei niedrigen Konzentrationen entstehen große Polymer-Füllstoffwechselwirkungen. Jedoch ist die Tendenz der Primärpartikel zu reaggregieren sehr hoch. Häufig liegen Partikelverbunde von wenigen bis mehreren hundert Teilchen vor. Die spezifische Oberfläche wird durch Anlagerungen von mehreren Partikeln verringert und die verstärkende Wirkung der Nanopartikel nimmt in der Regel mit dem Grad an Aggregation ab. Das Bestreben liegt somit in der separierten/individuellen Dispersion von Nanofüllstoffen in einer Polymermatrix. Aktive, moderne Nanofüllstoffe ändern z.B. die optischen Eigenschaften, erhöhen die Oberflächeneigenschaften, mechanische Eigenschaften und die Lebensdauer.

Als ein Beispiel der neuen Generation von Nanofüllstoffen wird im Folgenden das Schichtsilikat im Allgemeinen und das Montmorillonit als Vertreter der 2:1 Phyllosilikate im Spezielleren behandelt.

### **3.6.4 Schichtsilikate**

Schichtsilikate als Nanomaterialien gehören zur Gruppe der Nanoplättchen. Sie sind in einer Dimension, der Schichtdicke, im nanoskaligen Bereich. Bei den Schichtsilikaten liegt neben der hohen reaktiven Oberfläche ein großes Aspektverhältnis vor. Das Aspektverhältnis beschreibt dabei das Verhältnis

von mittlerer Dicke zur mittleren Länge der einzelnen Plättchen. Schichtsilikatplättchen besitzen eine Länge von 500-1000 nm. Die mittlere Dicke beträgt 1 nm. Somit ergibt sich ein Aspektverhältnis von 500-2000 [Kim, (18)]. Dies unterscheidet die Schichtsilikate von iso-dimensionalen, sphärischen Partikeln, die ein Aspektverhältnis von annähernd eins besitzen.

### *Anwendungen*

Im Allgemeinen sind Schichtsilikate für industrielle Anwendungen interessant, da es sich um günstige und in der Natur reichhaltig vorkommende Mineralien handelt. Das toxikologische Profil gilt als unbedenklich und das Material ist für große Mengen und Ansätze anwendbar. Schichtsilikate werden als Füllstoffe in der Papierindustrie, als Pigmente und Puder eingesetzt. Kaolinit z.B. dient als Weißpigment bei der Herstellung von weißer Keramik und wird daher auch als „Porzellanerde“ bezeichnet. Im folgenden Kapitel wird genauer auf die Struktur und die Eigenschaften von Schichtsilikaten eingegangen.

Werden Schichtsilikate als Füllstoff verwendet, entstehen u.a. gasundurchlässigere Systeme. Um ein möglichst hohes verstärkendes Potential bzw. eine hohe Barrierefunktion der Silikate zu erhalten, ist eine nahezu vollständige Dispersion bzw. Exfolierung der Plättchen in einer Polymermatrix zu erreichen. Von einer vollständigen Exfolierung ist die Rede, wenn einzelne Plättchen vollkommen unabhängig voneinander im Raum orientiert sind. Der Zustand der Exfolierung bezeichnet somit eine Unterform der Dispersion.

### *Struktur und Eigenschaften*

Schichtsilikate (engl. Clays) sind Salze der Kieselsäure mit dichten Tetraedernetzwerkstrukturen und gehören zur großen Gruppe der Silikate. Diese werden nach ihrer Struktur in Insel-, Gruppen-, Ring-, Ketten-, Band-, Schicht- und Gerüstsilikate unterschieden [Galimberti, (121)]. Schichtsilikate (oder Phyllosilikate) bestehen aus Schichten (Taktoiden) von Siliziumdioxid-Verbindungen, die über Eckenverknüpfungen zweidimensional unendlich aufgebaut sind.

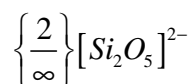


Abb. 57: Allgemeine Formel für Schichtsilikate

Zahlreiche Mineralien kommen in der Natur vor. Als bekannte Vertreter sind zu nennen:

- Serpentin
- Kaolin
- Talk
- Pyrophyllit
- Muskovit und
- Montmorillonit

Neben dem Hauptbestandteil Schichtsilikat können in den Mineralien Verunreinigungen wie Carbonate, Cristobalit, Feldspäte, Quartz und weitere Mineralien vorliegen. Im Folgenden wird jedoch das Schichtsilikat mit seinen Eigenschaften als reine Substanz betrachtet. Unterschieden werden zudem sog. Zweischicht- und Dreischichtsilikate mit verschiedenem Aufbau von Schichtpaketen. Zweischichtsilikate sind aus jeweils einer Tetraeder- und einer Oktaederschicht aufgebaut. Bei Dreischichtsilikaten befindet sich eine Oktaederschicht zwischen zwei Tetraederschichten. Die Ecken eines Tetraeders bzw. Oktaeders werden jeweils von den Sauerstoffatomen besetzt. Die entsprechenden Kationen befinden sich in den Tetraeder- bzw. Oktaederlücken. Abb. 58 zeigt ein jeweiliges Schichtpaket.

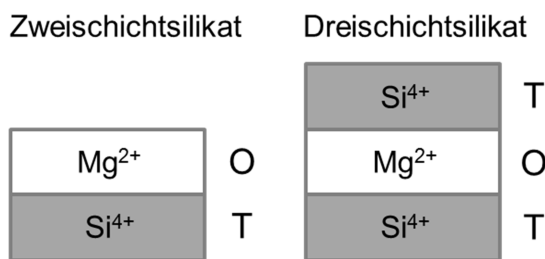


Abb. 58: Struktur von Schichtsilikaten

Ferner werden Schichtsilikate auf Grund von Schichtladungen in drei Gruppen eingeteilt: Systeme mit positiv geladenen Schichten, bei denen sich Anionen in den Zwischenschichten befinden, Systeme mit neutralen Schichten und Systeme mit negativ geladenen Schichten. Letztere entstehen durch den partiellen Austausch von  $Si^{4+}$ -Kationen durch  $Al^{3+}$ -Kationen oder von  $Al^{3+}$ -Kationen durch  $Mg^{2+}$ -Kationen im Gerüst. Kompensierende Kationen befinden sich zum Ladungsausgleich zwischen den Schichten. Man spricht von einem ladungsgekoppelten isomorphen Ersatz. In neutralen Schichtsilikaten findet ein solcher ladungsgekoppelter isomorpher Ersatz nicht statt. Kaolin ist ein Beispiel für ein derartiges Mineral. Zu den wichtigsten Vertretern der positiv geladenen Schichtsilikate gehören das natürlich vorkommende Mineral Hydrotalkit und die synthetischen LDHs.

Zur Gruppe der Aluminosilikate mit negativen Ladungen in den Schichten gehört z.B. das Mineral Montmorillonit. Abb. 59 zeigt dessen chemische Zusammensetzung.

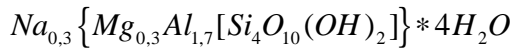


Abb. 59: Summenformel des Minerals Montmorillonit (MMT)

Bei MMT handelt es sich um ein Dreischichtsilikat mit niedriger Schichtladung aus der Gruppe der Smectite/ Tonmineralien. Der Ladungsausgleich erfolgt durch Einlagerung von Natrium-Kationen. Abb. 60 zeigt den strukturellen Aufbau dieses Minerals.

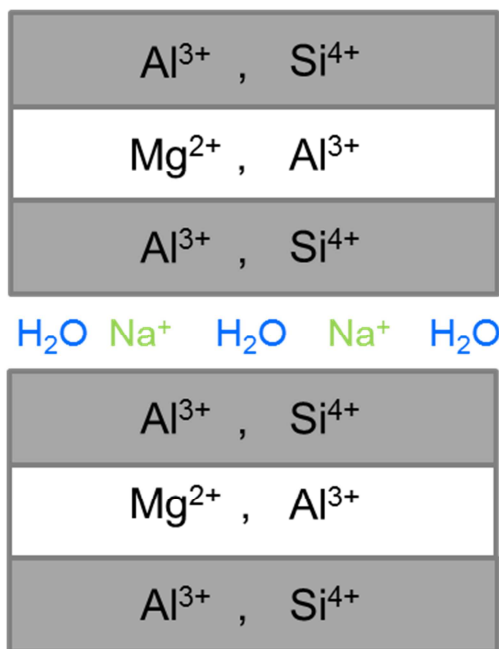


Abb. 60: Schematische Darstellung der Struktur von Tonmineralien mit ladungsgekoppeltem isomorphem Ersatz

Die Kräfte innerhalb der Schichten bestehen aus starken ionischen und kovalenten Bindungen, während die Kräfte senkrecht zu den Schichten schwächer sind und aus van-der-Waals-Wechselwirkungen bestehen. Schichtsilikate sind daher generell weich, blättrig und parallel zu den Schichten leicht spaltbar. Der strukturelle Aufbau von Montmorillonit (MMT) ist in Abb. 61 dargestellt.

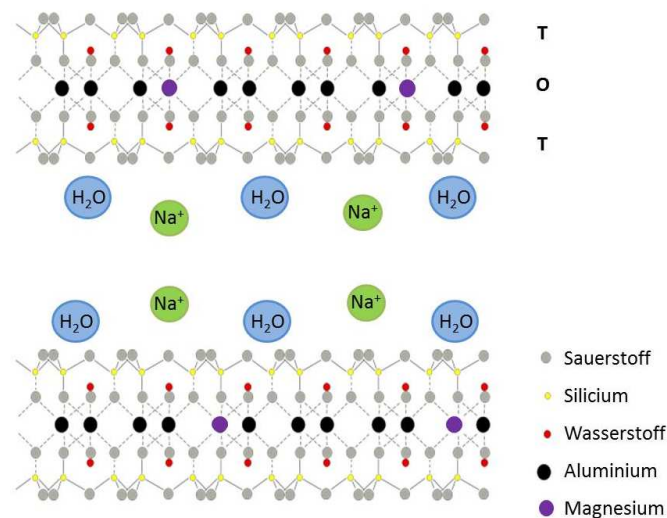


Abb. 61: struktureller Aufbau von MMT [Trepte, (122)]



Zu einem geringen Anteil wird Aluminium in den Oktaederlücken durch Magnesium ersetzt. Zwischen zwei TOT-Schichten befinden sich daher neben Wasser  $\text{Na}^+$ -Kationen für den Ladungsausgleich. Die zum Ladungsausgleich eingelagerten Kationen in den Zwischenschichten können relativ leicht entfernt bzw. ausgetauscht werden. Auf dieser Tatsache beruht auch das Verfahren der Modifizierung von Schichtsilikaten, um beispielsweise Polaritäten zu ändern und/oder Schichtaufweitungen zu erreichen. Einzelne Schichten der Silikate besitzen jedoch die Tendenz zu agglomerieren. Hohe Konzentrationen und hohe ionische Stärken (Konzentration an gelösten Salzen) führen ebenso zu vermehrter Aggregation wie die Anwesenheit von Emulgatoren und organischen (hydrophoben) Polymeren. Neben dem Ausschluss bzw. der Verminderung dieser Faktoren spielen ferner thermodynamische Bedingungen eine Rolle. Um eine möglichst gute Exfolierung der Schichten zu erhalten, müssen Druck, Temperatur und der pH-Wert beachtet werden.

Die Füllstoffe Glimmer oder Talkum gehören ebenfalls zur Klasse der Schichtsilikate. Sie werden bereits seit vielen Jahren verwendet, um Kosten von Elastomerbauteilen zu senken und Eigenschaften wie Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit oder Isolier- und Dämpfungseigenschaften zu verbessern [Chen, (123)]. Ihre verstärkenden Eigenschaften sind jedoch eher gering und sie werden daher zu den inaktiven Füllstoffen gezählt. Um z.B. die Polymer-Füllstoffwechselwirkungen von Glimmern zu erhöhen, wurden in der Vergangenheit die Schichten mit Titan, chlorierten Paraffinen und Kupplungsagenzien wie Silanen behandelt [Garton, (124), Favis, (125)]. Aber auch diese Modifizierungen reichen nicht aus, um aktive, verstärkende Füllstoffe zu erhalten.

Utracki *et al.* [ (126)] untersuchten verschiedene Schichtsilikate auf ihre verstärkenden mechanischen und thermischen Eigenschaften. Diese Untersuchungen zeigen die größten Eigenschaftsveränderungen im Spannungsverhalten und in Temperaturbeständigkeiten für Nanokomposite mit MMT als Füllstoff im Vergleich zu Glimmern, und weiteren Vertretern der Smectite (Saponit und Hektorit) (s. Tab. 9).

Tab. 9: Eigenschaften von Nanokompositen mit verschiedenen Schichtsilikaten [Utracki, (126)]

Property	Unit	NCH/MMT	NCHM/mica	NCHP/saponite	NCHH/hectorite	Nylon 6	
Clay							
Tensile strength	23 °C	MPa	97.2	93.1	84.7	89.5	68.6
	120 °C		32.3	30.2	29.0	26.4	26.6
Elongation	23 °C	%	7.3	7.2	>100	>100	>100
Tensile modulus	23 °C	GPa	1.87	2.02	1.59	1.65	1.11
	120 °C		0.61	0.52	0.29	0.29	0.19
Heat distortion temperature		°C	152	145	107	93	65
Heat of fusion		J · g <sup>-1</sup>	61.1	57.2	51.5	48.4	70.9
Heat of fusion		J · g <sup>-1</sup> nylon	63.6	59.6	53.4	50.4	70.9

In der vorliegenden Arbeit wird daher das Dreischichtsilikat Montmorillonit verwendet. MMT besitzt eine Dichte von 2,3 – 3,0 g/cm<sup>3</sup> mit einer Molmasse pro Zelleneinheit von 540,5 g/ mol. Die Mohs-Härte beträgt 1,5 bis 2,0. In Wasser kommt es zu einer 30fachen Volumenquellung des Minerals. Es ist dabei weich und seifenartig.

### 3.7 Polymere Nanokomposite

Polymere Nanokomposite sind zwei- oder mehrphasige Materialien, bei denen mindestens eine Phase mit einer Dimension unterhalb 100 nm in eine Polymermatrix eingelagert ist. Somit können alle Thermoplasten und Kautschuke, in die Nanofüllstoffe (sowohl organische als auch anorganische) eingebracht werden, als polymere Nanokomposite verstanden werden. Weitere Nanokomposite aus Metall-Keramik-Verbunden oder auf vollständig anorganischer Basis fallen nicht in diese Kategorie. Sie seien der Vollständigkeit halber nur erwähnt.

#### 3.7.1 Anwendungen

Bei Kompositmaterialien, deren Matrix aus Polymeren besteht, können die Verarbeitungsmöglichkeiten dieser genutzt werden, z. B. die Auflackierbarkeit, Elastizität oder thermoplastische Formgebung. Mit organischen, polymeren Füllstoffen hergestellte Nanokomposite können z.B. mit dem Ziel synthetisiert werden, hochtransparente Komposite zu erhalten, deren festkörperphysikalischen Eigenschaften durch die Nanopartikel ins Komposit übertragen werden. Des Weiteren kann die hohe Härte keramischer Partikel für transparente Schichten mit höherer Abriebbeständigkeit ausgenutzt werden. Bei Werkstoffen mit magnetischen Nanofüllstoffen treten auf Grund der Größeneffekte die Eigenschaften von single-domain-Phasen in den Vordergrund, da Superparamagnetismus erreicht werden kann und somit z.B. schaltbare Materialien mit kontrolliert einstellbaren Dämpfungseigenschaften

ten hergestellt werden können [Pinnavaia, (127)]. Diese Aufzählung gibt nur einen kleinen Einblick in die Möglichkeiten der Anwendungen von polymeren Nanokompositen.

### 3.7.2 Eigenschaften

Materialien, in denen die Füllstoffe größere Dimensionen besitzen, wie z.B. Kreide, Talk, Kaolin oder Glas- und Kohlefasern werden zur Unterscheidung im Folgenden als konventionelle Komposite bezeichnet. Die Füllstoffkonzentrationen von Glasfasern, Talk oder Kreide liegen bei konventionellen Kompositen gewöhnlich bei 20-40 Gew% [Okada, (128)]. Diese Komposite werden häufig durch mechanisches Mischen auf der Walze oder im Innenmischer hergestellt. Auf Grund der relativ hohen Partikelgröße treten die speziellen Eigenschaften der Oberfläche kaum in Erscheinung. Die Komposite zeichnen sich durch eine geringe Grenzfläche und schwache Wechselwirkungen zwischen Polymer und Füllstoff aus. Die resultierenden Eigenschaften werden im Wesentlichen durch die Polymermatrix und die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen bestimmt.

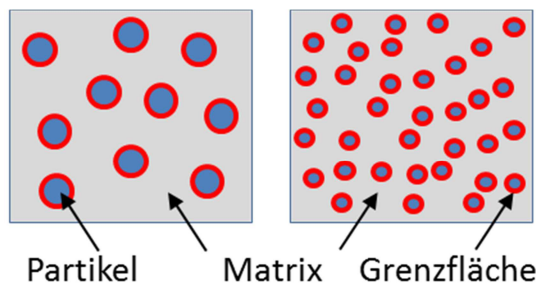


Abb. 62: Vergrößerung der Grenzfläche mit Abnahme der Partikelgröße

In Nanokompositen sind Füllstoffgrade von nur wenigen Gew % notwendig, um Effekte bei den mechanischen und thermischen Eigenschaften zu erreichen oder

höhere Barriereigenschaften zu erzielen. Das Einbringen von 2 Gew% eines Schichtsilikates in Nylon bringt z.B. eine Verdoppelung in den Spannungswerten und eine erhöhte Temperaturbeständigkeit ohne dabei Einbußen in der Schlagfestigkeit des Polymers in Kauf nehmen zu müssen [Vaia, (129)].

Eine Erhöhung der Grenzfläche zwischen Polymer und Füllstoff wird durch gute Dispersion und Distribution erreicht. Ziel ist es, möglichst kleine und auf molekularer Ebene verteilte Nanomaterialien in die Matrix einzubringen, um eine möglichst gute und großflächige Phasenbindung zu erreichen. Als Vorbild diente ein Produkt aus Nylon, das mit 5 Gew% Aramid-Fasern mit einem Durchmesser von 30 nm versetzt wurde und zu

Bei der Messung von mechanisch-dynamischen Eigenschaften mittels RPA werden Probekörper zyklisch, sinoidal deformiert und der Speicher- und Verlustmodul amplitudenabhängig bestimmt [Dick, (130)]. Ungefüllte Mischungen weisen keine, gering gefüllte, mit separierten Füllstoffpartikeln,

weisen kaum eine Abhängigkeit der dynamischen Eigenschaften von der Deformation auf. Liegt ein System mit einem Füllstoffnetzwerk vor (Volumenanteil des Füllstoffs liegt oberhalb der Perkolationschwelle), findet ein Abbau dieses Füllstoffnetzwerkes mit steigenden Deformationen statt und der Speichermodul zeigt eine starke Abnahme bis  $\Delta G'_\infty$  [Vilgis, (131)]. Dieses Phänomen wird als sog. Payne-Effekt bezeichnet [Waring, (132)].

Die Effekte, die zu einer Erhöhung im Speichermodul führen, sind in Abb. 63 qualitativ dargestellt. Der polymerspezifische Beitrag ist unabhängig von der Stärke der Deformation. Liegen Verzweigungen des Polymers vor, ergeben sich abweichende Interaktionen vom Polymernetzwerk mit dem Füllstoff beim Amplitudensweep.

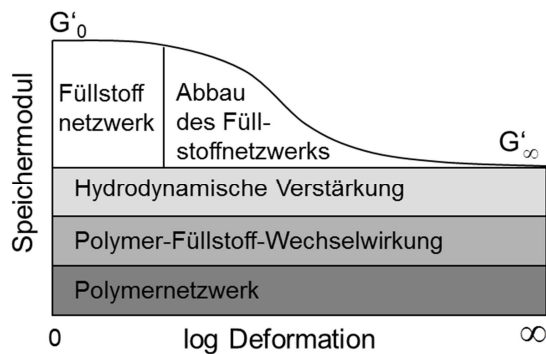


Abb. 63: Schematische Darstellung der Beiträge zum dynamischen Speichermodul in Abhängigkeit von der Deformation

Die Speichermoduldifferenz  $\Delta G'$  stellt eine wichtige Größe zur Mischungscharakterisierung dar und gibt den deformationsabhängigen Beitrag des Füllstoffnetzwerkes von hoher und niedriger Differenz an.

$$\Delta G' = G'_0 - G'_\infty$$

Formel (12)

Füllstoff besitzt nach Einstein einen multiplikativen Einfluss auf den Speichermodul, da zusätzlich zu den reinen Polymer- und Füllstoff-Füllstoff-Einflüssen eine hydrodynamische Verstärkung auftritt. Unter dem Begriff der hydrodynamischen Verstärkung wird die physikalische oder chemische Bindung der Polymermatrix an der Füllstoffoberfläche verstanden. Dieser Teil des Kautschuks wird auch als „bound rubber“ bezeichnet und liefert Kenntnisse über die Stärke der Wechselwirkung von Polymer und Füllstoff. Die hydrodynamische Verstärkung bewirkt eine Änderung der elastischen Eigenschaften auf makroskopischer Ebene. Bei kleinen Amplituden bleibt das Füllstoff-Netzwerk erhalten, der Verlustmodul ist niedrig.  $G'$  ist bei kleinen Amplituden eine sensitive Größe. Treten Lagerungseffekte auf, kann es bei derselben Probe zu Abweichungen kommen, wenn diese zu unterschiedlichen Zeitpunkten vermessen wird. Gerade bei kieselsäuregefüllten Mischungen kommt es innerhalb kürzester Zeit zur Flokkulation und Agglomerate bilden sich, die eine Erhöhung des Speichermoduls bei niedrigen

Amplituden bewirken. Bei kleinen Amplituden nimmt der Speichermodul mit steigendem Füllgrad und Agglomeratbildung exponentiell zu.

### 3.7.3 Nanokomposite mit Schichtsilikaten

Komposite mit Schichtsilikaten sind Verbunde von anorganischen Materialien mit einer Polymermatrix. Je nach Dispersionsgrad des Füllstoffs wird von konventionellem Komposit oder Nanokomposit gesprochen. Konventionelle Komposite zeichnen sich häufig durch eine höhere Steifigkeit aus. Polymer-Schichtsilikat Nanokomposite werden über die molekulare Verteilung von Schichtsilikaten im Polymer erreicht, wie Abb. 64 verdeutlicht.

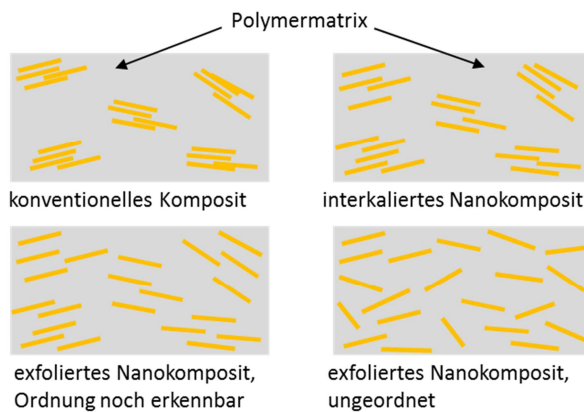


Abb. 64: Dispersion von Schichtsilikat in einer Polymermatrix

Die Dispersion der einzelnen Schichten ist entscheidend für die Erhöhung der Kontaktfläche zwischen Schichtsilikat und Polymer. [Usuki, (133)] Ohne spezielle Behandlung liegen Stapel von 20-200 nm Dicke vor [Kim, (18)]. Der Abstand zwischen den einzelnen Plättchen beträgt im unmodifizierten Zustand etwa 1 nm. Somit ergeben sich Stapel von im Mittel etwa 100 Plättchen. Werden die Schichtsilikatplättchen voneinander unabhängig (ungeordnet) und homogen verteilt, ist die sich bildende Grenzfläche besonders groß und hohe Wechselwirkungen zwischen Nanofüllstoff und Polymermatrix können erwartet werden. Polymer-Schichtsilikat-Nanokomposite weisen verbesserte mechanische Eigenschaften und eine verminderte (Gas-)Durchlässigkeit im Vergleich zu den konventionellen Kompositen auf. Die ersten Arbeiten zu diesen Materialien erfolgten 1985 zur Herstellung von Nylon-6-MMT-Hybridmaterialien (früherer Begriff für Nanokomposite) durch die Toyota Group [Utracki, (134), Pinnavaia, (127)].

Ende der 80er Jahre des letzten Jahrhunderts stieg dann das Interesse an Nanokompositen an, die mittels Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam und modifiziertem Montmorillonit hergestellt werden konnten [Fukushima, (135)]. Ebenso eignen sich reaktive Epoxide für die Synthese von Nanokompositen [Lan, (136), LeBaron, (137)]. Vorläufer zur Herstellung der ersten elastischen Nanokomposite mit Schichtsilikaten waren Produkte von Nylon-

6, die mit Glasfasern verstärkt wurden und in der Autoindustrie bereits eingesetzt wurden [Utracki, (134)].

Auf Grund der Fülle an mittlerweile synthetisierten Nanokompositen mit unterschiedlich gut dispergiertem Nanofüllstoff, gibt folgendes Kapitel zu den Herstellungsmethoden eine Übersicht der heutzutage durchführbaren Synthesen.

### ***Herstellungsmethoden***

Synthesestrategien für die Herstellung von Nanokompositen mit Nanofüllstoffen unterschiedlicher Formen sollen aufgezeigt werden. Der Schwerpunkt liegt jedoch auf der Einarbeitung von Schichtsilikaten als Füllstoff, da bei diesen die Überwindung der Kräfte zwischen den Schichten eine besondere Herausforderung darstellt.

- a) Mechanisches Einmischen in der Polymerschmelze (Dry method)
- b) Suspension des Füllstoffs in einer Polymerlösung, anschließendes Verdampfen des Lösungsmittels
- c) Suspension des Füllstoffs in einer Emulsion, anschließende Koagulation
- d) *In-situ*- Bildung des Füllstoffs in einer Polymermatrix
- e) *In-situ*- Polymerisation des Füllstoffs im Monomer

Methode a stellt einen generellen Zugang zu polymeren Nanokompositen dar. Die Darstellung erfolgt über das Einmischen von Füllstoffen in der Polymerschmelze, beispielsweise im Extruder. Dabei sollten idealerweise Bedingungen vorliegen, die es ermöglichen, dass die Kräfte zwischen den einzelnen Füllstoff-Partikeln unterbunden bzw. minimiert werden und der Füllstoff gleichmäßig in der Schmelze verteilt vorliegt. Durch Abkühlen wird eine gewisse Verteilung des Füllstoffs erreicht und eine Reaggregation muss unterdrückt werden.

Methoden b: und c): In Lösung ist das Diffusions- und Migrationsverhalten generell besser als im festen Zustand. Viele lineare Polymere gelangen zwischen die Silikatschichten, wenn das Polymer gelöst vorliegt.

Methode d): Die direkte Synthese des Füllstoffs in einer bestehenden Matrix kann z.B. für Schichtsilikate des Typs Hektorit erreicht werden [Lagaly, (138)]. Generell ergibt sich das Problem, dass die Synthesen bei sehr hohen Temperaturen ablaufen müssen und so Zersetzungen des Polymers auftreten. *In-situ* herstellbare Nanokomposite mit Hektorit werden über die Um-

setzung von Gelen erreicht, die Siliziumdioxid, Magnesiumhydroxid, Lithiumfluorid und Polymere wie Polyvinylalkohol oder Polyacrylnitril (polare Polymere) enthalten.

Methode e) Die *in-situ*-Polymerisation in Emulsion oder Lösung von entsprechenden Monomeren in Anwesenheit des Schichtsilikates liefert eine vielversprechende Methode zur Intercalation und der damit verbundenen Anbindung des Füllstoffes an die Matrix.

Methode e) wird in der vorliegenden Arbeit vordergründig verwendet.

Natürlich vorkommendes Schichtsilikat ist hydrophil. Für den Einsatz in Nanokompositen ist daher erst eine Verträglichkeit mit dem hydrophoben Polymer herzustellen. Die einfachste Möglichkeit, um Schichtsilikat hydrophober zu machen, stellt der Kationenaustausch zwischen den Schichten dar. [Lagaly, (138)] Häufig werden hierzu Alkylammonium-Ionen wie Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) als organophile Modifizierer verwendet. Eine große Palette an Kationen mit unterschiedlich langen Alkylketten und Geometrien liegen vor. Da durch den Schritt der Modifizierung auch bereits eine gewisse, erste Aufweitung der Zwischenschichten auftritt, kann durch die Wahl eines geeigneten Modifizierers dieser Zustand verbessert werden.





## 4. Relevante Methoden zur Charakterisierung

In diesem Abschnitt werden ausgewählte Methoden zur Charakterisierung von polymeren Nanopartikeln und Nanokompositen vorgestellt. Die genaue Beschreibung der Durchführungen sämtlicher Untersuchungen erfolgt im Anhang unter Kap. 9.4.

### 4.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Bei der Differential Scanning Calorimetry handelt es sich um eine kalorimetrische Methode, durch die direkte Umwandlungswärmen erfasst werden können. Daher findet die DSC Anwendung, um charakteristische Eigenschaften wie die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ), Schmelzbereiche und den Kristallisationsgrad von Polymeren als Funktion der Temperatur (oder Zeit) zu bestimmen. Während der Messung wird die zu untersuchende Probe gemeinsam mit einer Referenz auf einer leitenden Scheibe im Inneren eines Ofens bei gleichmäßiger Heizrate aufgeheizt, so dass bei symmetrischer Anordnung konstante Wärmeströme zur Probe und zur Referenz fließen. Durch thermodynamische Vorgänge in der Probe entsteht zunächst eine Änderung der Temperaturdifferenz  $\Delta T_{PR}$  zwischen Ofen und Probe. Somit kommt es zu einer Änderung des vom Ofen in die Probe fließenden Wärmestroms. Wird nun ständig die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz gemessen, ergibt diese ein direktes Maß für die Änderung des Wärmestroms  $\Delta\Phi_{OP}$  vom Ofen zur Probe [Hemminger, (139)]

$$\Delta\Phi_{OP}(t) = \Phi_r(t) = -K \cdot \Delta T_{PR}(t) \quad \text{Formel (13)}$$

$K$  stellt keine Konstante dar, sondern einen von der Temperatur und Proben- und Versuchsparametern abhängigen Proportionalitätsfaktor.  $\Phi_r$  bezeichnet den von der Probe aufgenommenen Reaktionswärmestrom und ist im Idealfall gleich der Wärmestromänderung.

Bei der Glasumwandlung handelt es sich in thermodynamischer Hinsicht um eine Umwandlung zweiter Ordnung, so dass sich nur Eigenschaften wie die Wärmekapazität  $c_p$  oder der thermische Expansionskoeffizient  $\alpha$  sprunghaft ändern. Die  $T_g$  wird in diesem Fall darüber bestimmt, dass die Wärmekapazität  $c_p$  als Funktion der Temperatur aufgezeichnet wird.

## 4.2 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) [DIN 51 006, (140)] kann zur Bestimmung von Zusammensetzungen und Probenbestandteilen herangezogen werden, sowie Auskunft über die thermische oder oxidative Beständigkeit eines Materials und dessen Feuchtigkeit geben. Hierbei werden Gewichtsänderungen einer Substanz in kontrollierter Atmosphäre (meist Stickstoff oder synthetische Luft) als Funktion der Temperatur oder der Zeit aufgetragen. Auch die Reaktion z.B. mit Gasen kann mittels TGA gezeigt werden. Der Temperaturbereich liegt zwischen Raumtemperatur und 1200 °C. Masseänderungen treten dann auf, wenn bei Reaktionen von Probenbestandteilen flüchtige Komponenten auftreten, die mit dem Gasstrom abgetragen werden.

Die TGA kommt industriell zum Beispiel bei der Qualitätskontrolle von Ruß, Gasen und Öl oder in der Automobilindustrie zum Einsatz, um Zusammensetzungen und thermische Materialbeständigkeiten zu überprüfen. Die Stufenhöhen sind dabei proportional zum Anteil der Additive [Hemminger, (139)].

## 4.3 Ubbelohde-Viskosimetrie

Die Ubbelohde-Viskosimetrie ist eine Absolutmethode zur Bestimmung von Viskositäten und Molmassen über das Verfahren der Kapillarviskosimetrie. Das Prinzip der Messung und die theoretischen Grundlagen zu Polymeren in Lösung werden nachfolgend ausführlicher beschrieben.

Mehr als bei anderen Stoffen spielen bei Polymeren die Fließeigenschaften eine wichtige Rolle [Gruber, (141)]. Lösungen von makromolekularen Stoffen zeichnen sich durch ihre hohen Viskositäten aus. Spezielle Fließeigenschaften liegen vor. Da die Viskosität unmittelbar mit der Molekülgröße des gelösten Polymers korreliert und zudem eine leicht zu bestimmende Größe darstellt, eignet sie sich auch gut zur physikalischen Charakterisierung von Polymeren.

Allgemein wird die Viskosität  $\eta$  als spezifischer, innerer Fließwiderstand betrachtet, der in einer strömenden Flüssigkeit überwunden werden muss.

Zur Betrachtung der Viskosität von Polymerlösungen werden zwei Grenzfälle unterschieden: verdünnte und konzentrierte Lösungen. In beiden Fällen liegen die Moleküle nicht in gestreckter Form als Kette, sondern eher als Knäuel vor, da die Molekülketten flexibel in ihrer Bewegung sind und ver-

schiedene Konformationen einnehmen können. Diese zufälligen Faltungen können über den Aspekt der Entropiezunahme in einem freien System erklärt werden. Die Gesamtform, die sich aus der thermischen Bewegung der Segmente ergibt, lässt sich als Kugel beschreiben (Abb. 65).



Abb. 65: Hydrodynamisch wirksames Volumen eines Knäuelmoleküls

Das hydrodynamisch wirksame Volumen, das ein solches Knäuel beansprucht, ist somit wesentlich größer als das unmittelbare Eigenvolumen der Molekülkette. Die hydrodynamisch wirksame Dichte hingegen ist sehr gering. Der große Einfluss auf die Viskosität einer Polymerlösung kann darüber erklärt werden. Je größer die Kettenlänge, desto größer ist das eingenommene Volumen und desto geringer ist die Dichte des Knäuels. Diese viskositätserhöhende Wirkung des Polymers kann durch die spezifische Viskosität  $\eta_{sp}$  in folgender Weise ausgedrückt werden [Tieke, (142)]:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_{rel} - 1 \quad \text{Formel (14)}$$

$\eta_0$  und  $t_0$  beziehen sich dabei auf Messwerte des reinen Lösungsmittels bei Ubbelohde-Viskosimetrie Messungen.  $\eta$  und  $t$  auf die Daten des Polymers in demselben Lösungsmittel.  $\eta_{rel}$  bezeichnet die relative Viskosität und wird definiert über:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho \cdot t}{\rho_0 \cdot t_0} \quad \text{Formel (15)}$$

$\rho$  = Dichte der Polymerlösung,  $\rho_0$  = Dichte des reinen Lösungsmittels

Für verdünnte Lösungen gilt annähernd  $\rho \approx \rho_0$ , sodass sich  $\eta_{rel}$  einfach aus dem Verhältnis  $\frac{t}{t_0}$  ergibt.

Bei Betrachtung von konzentrierten Lösungen kommt der Effekt hinzu, dass sich die gelösten Teilchen gegenseitig beim Fließen behindern. Die Knäuelmoleküle durchdringen sich und es kann zu Verschlaufungen und Verknotungen unter den Knäulen kommen. Durch das hohe hydrodynamisch wirksame Volumen eines Knäuels liegen die Durchdringungen bereits bei relativ geringen Konzentrationen vor. Im Bereich höherer Polymerkonzentra-

tionen oder -molmassen in Lösung steigt die Viskosität als Folge dieser Verhakungen sowohl mit der Konzentration als auch mit steigender Molmasse stark an (Abb. 66) (ca. 3,4-fach im Vergleich zum Anstieg niedrigerer Konzentrationen).

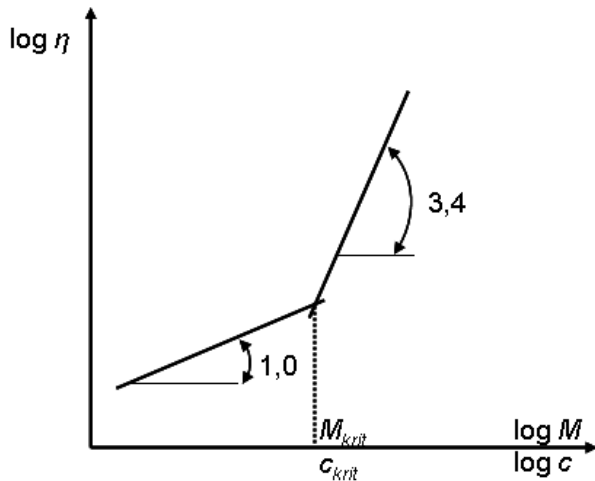


Abb. 66: Molmassen- und Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität im verdünnten und konzentrierten Bereich

Es liegt ein Verhängungsnetzwerk vor. Die Konzentration, beziehungsweise die Molmasse, bei der das Verhängungsnetzwerk in Erscheinung tritt, wird als kritische Konzentration ( $c_{krit}$ ) beziehungsweise kritische Molmasse ( $M_{krit}$ ) bezeichnet [Elias,

(76)].

Diese Angaben von Viskositäten sind für die Molmassenbestimmung nach dem Ubbelohde-Verfahren von Bedeutung. So ergibt sich für die reduzierte Viskosität  $\eta_{red}$  folgender Ausdruck als eine weitere Form der Viskositätsangabe:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0 \cdot c}$$

Formel (16)

$c$  = Polymerkonzentration

Deren Grenzwert für unendlich verdünnte Polymerlösungen wird als Grenzviskositätszahl  $[\eta]$  bezeichnet und kann durch graphische Verfahren zum Beispiel nach Huggins (Abb. 67) oder Schulz-Blaschke bestimmt werden.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 \cdot c$$

Formel (17)

mit  $K_H$  = Huggins-Konstante

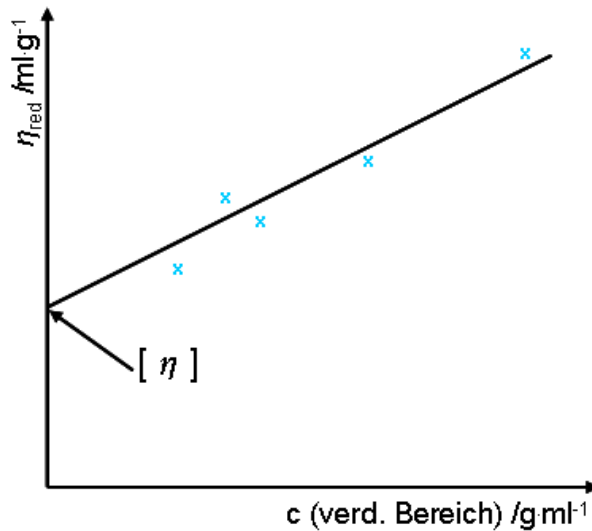


Abb. 67: Lineare Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten Viskosität im stark verdünnten Bereich; Auftragung von  $\eta_{red}$  gegen die Konzentration an Polymer in Lösung zur Ermittlung der Grenzviskositätszahl  $[\eta]$  nach graphischem Verfahren von Huggins

$[\eta]$  ist frei von interpartikulären Einflüssen und somit ein Maß für die Molekülgröße. Die Bestimmung von Molmassen unbekannter Polymere erfolgt über die semiempirische Mark-Houwink-Gleichung.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = K_M \cdot M^a$$

Formel (18)

Die Konstanten  $K_M$  und  $a$  hängen von der Art des Polymers, von der Wahl des Lösungsmittels und von der Temperatur ab. Sie können über eine Eichung mit Proben bekannter Molmasse ermittelt werden. Abb. 68 zeigt eine solche Eichkurve, aus der nach dem Prinzip der Ubbelohde-Viskosimetrie auch Molmassen unbekannter Proben bestimmt werden können, wenn die Grenzviskositätszahl zuvor gemessen worden ist [Tieke, (142)].

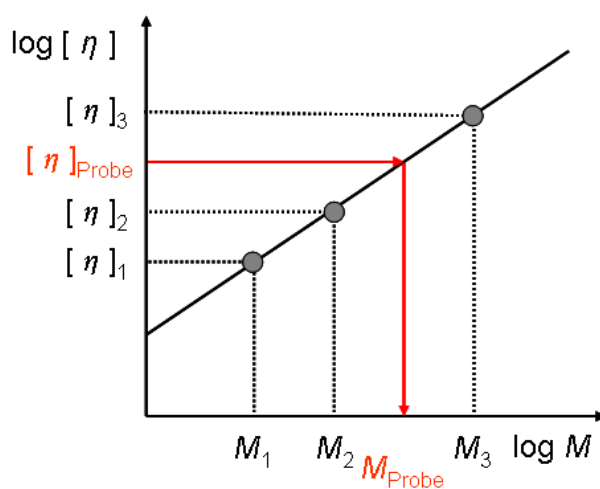


Abb. 68: Eichkurve für die viskosimetrische Molmassenbestimmung

#### 4.4 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Dynamische Lichtstreuung (DLS oder auch quasielastische Streuung, Photonen-Kreuzkorrelations-Spektroskopie) ist eine Methode zur Bestimmung von Partikelgrößen in Lösung. Sie wird in der Kolloid- und Polymeranalytik verwendet, um Partikelgrößen und Partikelgrößenverteilungen in einem Bereich von 1-2000 nm zu bestimmen. Dem Messprinzip zugrunde liegt der sog. Dopplereffekt. Dabei wird das Streulicht eines Lasers nach elastischen Stößen mit den zu untersuchenden Partikeln detektiert und korreliert. So können Informationen über die Geschwindigkeiten, mit denen sich die Teilchen bewegen, erhalten werden. Über die zeitliche und quantitative Erfassung der Brown'schen Molekularbewegung kann unmittelbar der hydrodynamische Radius  $R_h$  für sphärische Partikel mittels Stokes-Einstein-Beziehung aus dem Diffusionskoeffizienten  $D$  berechnet werden.

$$D \sim \frac{T}{\eta_{LM} d} \quad \text{Formel (19)}$$

mit  $T$  = Temperatur,  $\eta_{LM}$  = Viskosität des Lösungsmittels und  $d$  der Teilchengröße

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta_{LM} D} \quad \text{Formel (20)}$$

mit  $k_B$  = Boltzmann-Konstante

Der Aufbau einer solchen Messapparatur besteht aus einem Laser, einer Fokussierung, einer Messzelleneinheit, einer Detektoreinheit und einem System, das die eingehenden Signale verarbeitet (Korrelator und Rechner).

#### 4.5 Relaxationszeitmessungen

$^1\text{H}$ -Relaxationszeitmessungen können u.a. der Bestimmung von Kettenbeweglichkeiten im Polymer dienen. Relaxationen sind Prozesse, bei denen ausgelenkte Spins ins Gleichgewicht zurückkehren, wenn die äußere Kraft entfernt wird. Diesen Prozessen liegen unterschiedliche Mechanismen zu Grunde und werden durch verschiedene Relaxationszeiten angegeben. So ist es möglich, die Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  mittels  $^1\text{H}$ -Relaxationszeitmessungen orts aufgelöst und quantitativ zu bestimmen [Kuhn, (143)]. Bei der  $^1\text{H}$ -NMR-Relaxation bewirken inter- und intramolekulare Dipole magnetische Wechselwirkungen von Protonen und geben bei Polymeren Auskunft

über die thermische molekulare Beweglichkeit der Wasserstoffatome in den Kohlenwasserstoffketten von Netzwerken [Fratricova, (144)].

Es wird zwischen Spin-Gitter-( $T_1$ ) und Spin-Spin -( $T_2$ ) Relaxation unterschieden. Die  $T_1$ -Relaxation beschreibt die Rückkehr der Kernspins vom angeregten Zustand in den Gleichgewichtszustand in Längsrichtung zum Magnetfeld unter Abgabe von Energie. Die  $T_2$ -Relaxationszeit ist die Zeitkonstante des exponentiellen Anfalls der transversalen Magnetisierung nach Ausschalten des äußeren Magnetfeldes. Der Abfall der transversalen Magnetisierung in einem Polymernetzwerk wird dabei durch drei Komponenten beeinflusst: Kettensegmente, die sich in einem Netzwerk befinden, freie Kettenenden und niedermolekularen Bestandteilen wie Lösungsmittel oder unumgesetztes Monomer.

Auf Grund dieser Annahmen ergibt sich der Abfall an transversaler Magnetisierung zu:

$$M(t) = A \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_2} - \frac{qM_2 t^2}{2}\right) + B \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad \text{Formel (21)}$$

Eine Kette zwischen zwei Netzknoten kann nur anisotrop relaxieren. Ein Teil  $q$  des zweiten Moments  $M_2$  bleibt erhalten und korreliert mit der Dynamik von vernetzten Kettensegmenten. Darüber können neben Kettenbeweglichkeiten auch Kettenabstände zwischen zwei Netzknoten und somit Dichten von Netzwerken bestimmt werden.

Gemessen wird ca. 100 °C oberhalb der Glasübergangstemperatur, um Relaxationsprozesse darstellen zu können.





### 5. Experimentelle Durchführung

In der Literatur werden, wie beim Stand des Wissens erörtert, verschiedene Prozessführungen beschrieben, um Emulsionspolymerisationen durchzuführen. In einer ersten Untersuchung wurden Polymerisationen im Batch durchgeführt. Das Monomer(gemisch) wird dabei in einer Emulgatorlösung vorgelegt und der Initiator bei unterschiedlichen Temperaturen und mit verschiedener Dosierung hinzugegeben. Die Zugabezeit der Initiatorlösung wurde von einer Minute bis eine Stunde variiert und die Temperaturentwicklung des Systems beobachtet. In einer zweiten Untersuchung wurde eine Präemulsion bestehend aus Emulgator, geringer Menge an Monomer und Initiator in Wasser hergestellt. Die Zugabe der restlichen Menge an Monomer erfolgte in einem Zeitraum von 3,5 h. Hierbei wurde das Prinzip der „starved conditions“ in einem semikontinuierlichen Prozess verfolgt.

Nach diesen ersten Untersuchungen und einer eingehenden Literaturrecherche wurde sich zunächst für das Verfahren der konventionellen Emulsionspolymerisation z.B. nach Xu [ (94)] entschieden. Die Durchführung einer Emulsionspolymerisation erfolgte daher nach folgender allgemeiner Synthesvorschrift.

#### 5.1 Allgemeine Versuchsvorschrift

Für die Durchführung sämtlicher Synthesen wurden EA als umzusetzendes Monomer, SDS als Emulgator, KPS als Initiator und deionisiertes Wasser in variablen Mengen verwendet. Weitere Zusätze waren gegebenenfalls die Comonomere Butylacrylat und Triacrylat oder anorganisches Material (O)MMT. Die Reaktionen wurden in einem Reaktorgefäß mit Temperiervorrichtung unter kräftigem Rühren und Stickstoffspülung durchgeführt, indem zunächst eine Emulsion aus Monomer und Emulgator gebildet wurde. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Initiatorlösung hinzugegeben und die Reaktion bis zu bestimmten Reaktionszeiten umgesetzt. Mittels Inhibitor (Hydrochinon) wurde die Reaktion beendet und der Latex entsprechend in Methanol als Koagulationsmittel aufgearbeitet.

## 5.2 Varianten

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde auf das Verfahren der Präemulsion mit dem Zweck zurückgegriffen, höherstrukturierte Polymerpartikel zu synthetisieren. Zur Herstellung von Kern/Schale-Partikeln eignet sich der semikontinuierliche Prozess der Saatpolymerisation nach folgender Vorschrift.

### 5.2.1 Methode der Saatpolymerisation

In einer ersten Stufe wurde PEA mit einem niedrigem Polymerisationsgrad und vielen Reaktionsorten hergestellt. Dies wurde über eine halbstündige Polymerisation von geringen Monomer- und Vernetzeranteilen bei hohen Emulgatorkonzentrationen erreicht. In einer zweiten Stufe erfolgte nur noch das Wachstum der bestehenden Latexpartikel, indem die restliche Menge an Monomer(-gemisch) innerhalb einer bestimmten Zeit hinzugetropft wurde.

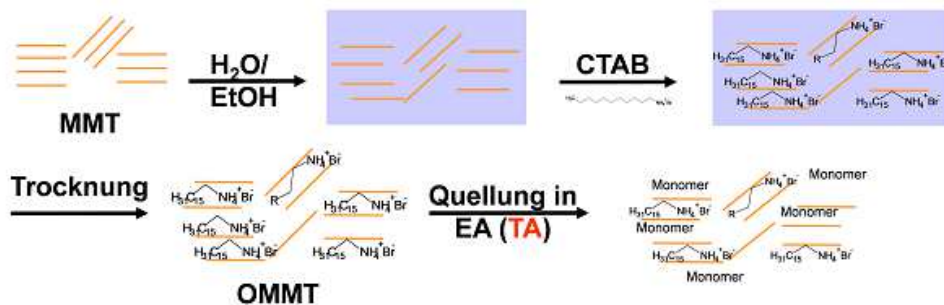
### 5.2.2 Core-/Shell-Emulsionspolymerisation

Das Spezielle bei der Core-/Shell-Emulsionspolymerisation ist in diesem Fall, dass die Schale aus einem höherfunktionellem Triacrylat besteht und eine stark vernetzte Schale aufgebaut werden kann. Es handelt sich bei dieser Variante ebenfalls um eine zweistufige Synthese. Der erste Schritt erfolgte analog der oben beschriebenen allgemeinen Synthesevorschrift durch eine Polymerisationszeit von zwei Stunden. Im zweiten Schritt wurde eine Schale ausschließlich aus trifunktionellem Monomer hergestellt. Die Zugabe von TA und zusätzlicher KPS-Lösung erfolgte dabei über verschieden lange Zeiten. Im Anschluss an die Zugabe wurde für eine weitere Stunde polymerisiert. Die Gesamtzeit betrug somit bei dieser Reaktionsführung bis zu 5 h.

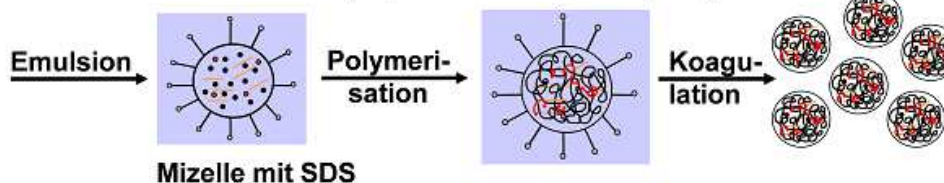
## 5.3 Darstellung von Schichtsilikat-Nanokompositen

Zusätzlich zur Polymerisation von EA (und TA) erfolgte ein (*in-situ*) Einbau von organisch modifiziertem Schichtsilikat (OMMT) durch Zugabe einer im Vorfeld hergestellten, isolierten Zwischenstufe nach folgendem Schema 2:

**Stufe 1: organische Modifizierung von Montmorillonit (MMT) mit einem 4° Ammoniumion (CTAB)**



**Stufe 2: *in-situ*-Emulsionspolymerisation von Ethylacrylat mit OMMT**



Schema 2: Syntheseroute für die Herstellung von Schichtsilikat-Nanokompositen und Hybrid-Nanopartikeln

**5.3.1 Darstellung von OMMT**

Zur Darstellung von OMMT wurde das Verfahren z.B. nach Sivudu [ (145)] verwendet. MMT und der Modifizierer (CTAB) wurde zunächst jeweils suspendiert und anschließend durch langsames Zutropfen der CTAB-Lösung in MMT<sub>(1)</sub> zusammengefügt. Nach abgeschlossener Modifizierung wurde der gebildete Feststoff abfiltriert und getrocknet.

**5.3.2 Darstellung von PEA-(co-TA)/OMMT**

Die isolierte Zwischenstufe OMMT wurde in der weiteren Synthese in einer entsprechenden Menge im Monomer(-gemisch) EA/TA suspendiert und die Suspension ins Reaktionssystem gegeben. Die eigentliche Polymerisation erfolgt nach oben angegebener Versuchsvorschrift (5.1). Als weitere Reaktionsbestandteile wurden in einzelnen Versuchen Acrylsäure in variablen Mengen und  $NaHCO_3$  als Puffer verwendet.

**5.3.3 Darstellung von PEA/MMT über Synthese und Walze**

Des Weiteren wurden zu Vergleichszwecken Synthesen mit reinem MMT in einer Emulsionspolymerisation durchgeführt. Hierzu wurde das MMT als weiterer Reaktionsbestandteil vor Beginn der Polymerisation mit in das System gegeben. Vergleichende Untersuchungen mit eingebautem, originärem und mechanisch eingearbeitetem Schichtsilikat wurden anschließend vorgenommen.



### 6. Ergebnisse und Diskussion

Die relevante Literatur zur Synthese von Polymeren und polymeren Nanopartikeln wurde im Kapitel „Stand des Wissens“ diskutiert und die Vielzahl an Synthesemöglichkeiten aufgezeigt. Einige Prozess- und Syntheseparameter, die einen Einfluss auf die Produktbeschaffenheit besitzen, wurden dort bereits benannt und diskutiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden nicht alle Parameter mit der gleichen Intensität bearbeitet, sondern Schwerpunkte wurden gesetzt. In der Folge sollen die Untersuchungen hierzu dargestellt werden.

#### 6.1 Parameteruntersuchungen

Zunächst soll eine Übersicht der in dieser Arbeit untersuchten Prozess- und Syntheseparameter gegeben und deren Variationsbereich aufgezeigt werden. Einzelne Ergebnisse werden in den jeweiligen Kapiteln zu linearem Polyacrylat, den polymeren Nanopartikeln und den Nanokompositen erläutert.

##### 6.1.1 Prozessparameter

In die Kategorie der Prozessparameter können die Größen Flottenverhältnis (Verhältnis von Monomer zu Wasser), Reaktionstemperatur und die Rührgeschwindigkeit (als relative Größe zur Größe des Ansatzes) eingeordnet werden. Tab. 10 gibt eine Übersicht dieser Parameter mit den jeweiligen Variationsbereichen. Sämtliche, in schwarz dargestellte, Werte geben die im Anschluss für weiterführende Untersuchungen festgelegten Größen an.

Tab. 10: Übersicht der untersuchten Prozessparameter

Basis	Flotten- verhältnis	Tempe- ratur	Rührge- schwindigkeit	Reaktor- größe
EA	1:1			
EA	1:2			
EA	1:5			
EA	1:5	60°C		
EA	1:5	65°C		
EA	1:5	70°C		
EA	1:5	65°C	1000 rpm	
EA	1:5	65°C	1300 rpm	
EA	1:5	65°C	1800 rpm	
EA	1:5	65°C	-	100 ml
EA	1:5	65°C	1000 rpm	250 ml
EA	1:5	65°C	1300 rpm	500 ml

In der vorliegenden Arbeit wurden zur Synthese insgesamt vier Methoden verwendet: die sog. Batch-Emulsionspolymerisation, die zur Herstellung von linearem PEA und von Copolymeren des Typs PEA-co-TA verwendet wird, die Präemulsion, die zu einer kontrollierten Partikelgröße führt, das Core/Shell-Verfahren, das zur Synthese von zweiphasigen Partikeln eingesetzt wird und die sog. *in-situ*-Emulsions(co)polymerisation. Für verschiedene Produkte und bei unterschiedlichen Fragestellungen wurden diese Methoden angewandt, die in Tab. 11 zusammengefasst sind.

Tab. 11: Übersicht der Synthesemethoden

Basis	Synthesemethode	Zweck
EA	Batch	Copolymerisation mit Triacrylat
EA	Präemulsion	Kontrollierte Partikelgröße
EA	Core/Shell	Höherstrukturierte Partikel
EA	<i>in-situ</i> -EP	Polymere Nanokomposite mit Schichtsilikat

### 6.1.2 Syntheseparameter

Auf Grundlage der oben aufgeführten Prozessparameteruntersuchungen wurden weiterhin Größen wie Reaktionszeit, Emulgator- und Initiatorkonzentration, Vernetzermenge und -art variiert. Ziel war die Synthese von Partikeln mit kontrollierter Partikelgröße und mit einheitlicher Partikelmorphologie. Eine Übersicht hierzu gibt Tab. 12.

Tab. 12: Übersicht der untersuchten Syntheseparameter bei festgelegten Prozessgrößen Teil I

Basis	Reaktionszeit	Emulgatorkonzentration	Vernetzerart	Vernetzermenge	Initiatorkonzentration
Batch	1h				
EP	3h				
von EA	24h				
	3h	5 - 50 Gew%			
	3h	15 Gew%	Triacrylat		
	3h	15 Gew%	Diacrylat		
	3h	15 Gew%	TA	0 -100 mol%	
	3h	15 Gew%	TA	1,2 mol%	1x - 6x [I] *
PTA bei 80°C	4h	15 Gew%			8x [I]
div. Koagulanzen					

\*[I] = 1,25mg KPS pro 1g Monomer

Im Verlaufe der Arbeit wurde neben dem Einsatz der Monomere Ethylacrylat und Triacrylat auch der von Butylacrylat, Acrylsäure und eines Diacrylats untersucht. Die Verwendung von Butylacrylat galt der Erweiterung des Elastizitätsbereichs. Acrylsäure besitzt eine höhere Polarität als EA und damit verbunden eine höhere Wasserlöslichkeit. Der Einsatz von AA wurde zudem bei den anorganischen Nanokompositen zur Dispersion von Schichtsilikaten in Kombination mit NaHCO<sub>3</sub> als Puffer untersucht. Für die Nanokomposite wurden sowohl Schichtsilikate in originärer als auch in modifizierter Form (wie unter Kap. 5.3 beschrieben) verwendet.

Tab. 13: Übersicht der untersuchten Syntheseparameter bei festgelegten Prozessgrößen Teil II

Basis	[E]	[I]	[TA]	Weitere Zusätze
Batch	7 Gew%	[I]		Pentanol
von	7 Gew%	2x [I]		Butylacrylat
EA	8-15 Gew%	4x [I]		Acrylsäure
	10 Gew%	4x [I]		Puffer
	10 Gew%	4x [I]	0-10 mol%	OMMT
	10 Gew%	4x [I]		MMT

## 6.2 Darstellung von linearem Polyethylacrylat

In den nachfolgenden Abschnitten erfolgt nun die Diskussion der Ergebnisse zu den einzelnen Parametern und deren Auswirkungen auf die Produktbeschaffenheit. Zu Beginn werden nur Systeme betrachtet, die aus Homopolymeren von Ethylacrylat bestehen. So werden Synthesebedingungen festgelegt, die in der Folge für die Synthese von polymeren Nanopartikeln von

Bedeutung sind. Eine entsprechende Charakterisierung liefert Aussagen über die Mikrostruktur von Polyethylacrylat. Einige Parameter wurden ausschließlich für vernetzte Systeme untersucht und werden daher erst an entsprechenden Stellen diskutiert.

Die Synthesen von linearem Polyethylacrylat und sämtlichen weiteren Produkten erfolgten in verschiedenen Versuchsanordnungen. Zunächst wurden Reaktionen im Kolben und Ölbad durchgeführt. Im weiteren Verlauf erfolgten die Synthesen dann in einem Glassystem mit Temperiermantel und angeschlossenem Thermostaten („*ecoclave*“, Abb. 69).



Abb. 69: Reaktor „*ecoclave*“ der Firma Büchi

Durch die Verwendung des Reaktorsystems „*ecoclave*“ der Firma Büchi konnte die Reaktionsführung und damit die Reproduzierbarkeit der Polymer-synthese im Vergleich zu der im Reaktionskolben deutlich verbessert werden. Die Prozessführung im Reaktorsystem erweist sich als besser regulierbar und erlaubt es, die entstehende Reaktionswärme besser abzuführen. Ein leistungsfähiger Thermostat sorgt bei Reaktionsbeginn für eine möglichst schnelle

und exakte Regulierung mit Abweichungen von 0,1 °C. Es ergeben sich somit reproduzierbarere Ergebnisse.

### 6.2.1 Temperatureinfluss

Bei 70 °C beträgt die Halbwertszeit von Kaliumperoxodisulfat (KPS) in Wasser 11,9 h [ (77)]. Für niedrigere Temperaturen liegen keine Literaturangaben vor. Zur Untersuchung der niedrigsten Prozesstemperatur, die zur Synthese von Polyethylacrylat unter Einsatz des Initiators KPS führt, wurden Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen (40-80 °C) durchgeführt. Synthesen unterhalb von 60 °C führen zu keinem Produkt innerhalb von drei Stunden. Ab einer Temperatur von 62 °C findet ein nennenswerter Initiatorzerfall statt. Der Beginn der Polymerisation erfolgt ca. 20 Minuten nach Erreichen



der Synthesetemperatur. In der Folge wurde daher bei Temperaturen von 65 °C (für die Nanokomposit-Herstellung bei 70 °C) synthetisiert. Diese Untersuchungen stimmen gut mit den Ergebnissen bzw. Synthesevorschriften in der gängigen Literatur [Amalvy, (146), Arzamendi, (147), Masa, (148)] überein. Generell gilt, je höher die Temperatur, desto schneller und zahlreicher ist der Initiatorzerfall und mehrere mit Monomer gefüllte Mizellen werden gleichzeitig initiiert. Dieser Sachverhalt zeigt sich z.B. in den Untersuchungen von Hong *et al.* [ (91)]. Abb. 70 gibt den Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Entwicklung der Partikelgröße und auf die Molmasse in einem Temperaturbereich von 60-80 °C für das System S, BA, MAA und einem amphiphilen Macromonomer als polymerisierende Comonomere unter Verwendung von Chain-Transfer-Agents in einer Emulsionspolymerisation mit KPS als Initiator wieder.

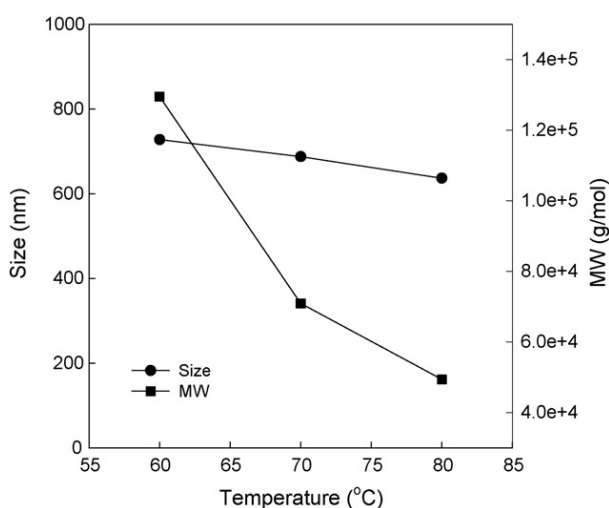


Abb. 70: Änderung der Partikelgröße und der Molmasse mit ansteigender Temperatur, aus Hong [ (91)]

Insgesamt kommt es durch Temperaturerhöhung zu einer Initiierung von zahlenmäßig mehr Partikeln, denen dadurch relativ gesehen weniger Monomer zur Verfügung steht.

### 6.2.2 Reaktionszeit

Neben der Reaktionstemperatur von 65 bis 85 °C wird in der Literatur eine Polymerisationszeit von drei bis acht Stunden beschrieben [Srivastava, (41), Amalvy, (146), Capek, (149)]. Der Effekt der Polymerisationszeit auf die Molmasse und die Molmassenverteilung wurde mittels Ubbelohde-Viskosimetrie (A 9.4.7) und GPC (A 9.4.3) vergleichend untersucht und wird im Folgenden vorgestellt.

#### *Ubbelohde-Viskosimetrie*

Gemessen werden bei der Ubbelohde-Viskosimetrie die intrinsische und die inhärente Viskosität. Abb. 71 zeigt die inhärente Viskosität für zwei lineare Polyethylacrylate mit unterschiedlicher Emulgatorkonzentration und industriellen ACM als Referenz über die Reaktionszeit.

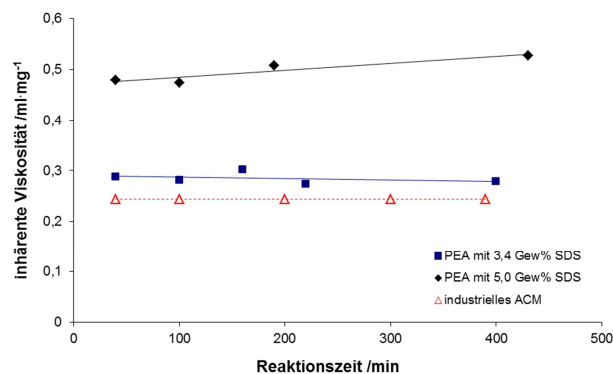


Abb. 71: Änderung der inhärenten Viskosität mit der Reaktionszeit, bestimmt mittels Ubbelohde-Viskosimetrie

Für die Synthese von industriellem Acrylatkautschuk ist die Reaktionszeit nicht bekannt. Bei den in dieser Arbeit gewählten Synthesebedingungen liegen die Viskositäten beider Produkte

oberhalb der vom Vergleichsmaterial. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass entweder höhere Molmassen bei Produkten durch die hier gewählte Synthese vorliegen oder die Lösungsbedingungen verschieden sind. Bei industriellem ACM handelt es sich um ein Terpolymer, dessen Polarität verschieden ist und deshalb dessen Wechselwirkungen mit dem verwendeten Lösungsmittel anders sein können. Die Viskosität und somit auch die Molmasse für das Produkt mit einer Emulgatorkonzentration von 5 Gew% liegt signifikant höher als die für das Vergleichsprodukt. Nur für die Probe mit der höheren Viskosität nimmt der Wert mit der Reaktionszeit zu. Dies kann neben der Erhöhung der Molmasse an sich aber auch ein Hinweis auf eine Veränderung der Makrostruktur des Polymers (Bsp. Langkettenverzweigungen) sein, wie sie unter Kap. 3.3.4 (S. 41) beschrieben wurden. Polymere, die nicht in Knäuelform vorliegen, ergeben höhere Retentionszeiten bei der Kapillarviskosimetrie. Für vergleichbare Viskositäten müssen daher die Polymere eine ähnliche Konformation im gleichen Lösungsmittel einnehmen. Zur Fehlerabschätzung bzw. Genauigkeit der Messmethode sind weitere folgende Aspekte von Bedeutung:

Der Fehler der Messmethode selbst ist gering ( $\pm 0,5\%$ ). Neben dem systematischen Fehler, der für sämtliche Proben gleichzuhalten versucht wurde, ergibt sich für die Probenpräparation der am höchsten zu bemessene Einfluss. Die Ausgangskonzentration wird darüber ermittelt, dass eine definierte Menge an Polymer in einem Lösungsmittel (hier THF) gelöst wird. Für die Messungen sind klare Polymerlösungen erforderlich. Die Proben werden daher vorher filtriert oder zentrifugiert. Beide Methoden führen zu einer zeitlichen Verdampfung des Lösungsmittels. Zudem werden unlösliche Bestandteile abgetrennt. Liegen Verunreinigungen oder unlösliche Anteile im Polymer vor, werden diese vor der Messung abgetrennt. Somit werden scheinbar höher konzentrierte Polymerlösungen gemessen als bei reinen, linearen Polymeren.

### GPC-Untersuchungen

Die gleichen Produkte wie bei den Ubbelohde-Untersuchungen wurden mittels GPC vermessen. Die Messungen wurden mit Polystyrolstandards durchgeführt. Daher handelt es sich bei dieser Methode um keine Absolutmethode. Die angegebenen Werte für die Molmassen sind relativ zueinander zu sehen. Ein relativer Vergleich unter den einzelnen Proben ist zudem nur möglich, wenn ähnliche Strukturen und Polaritäten vorliegen. Abb. 72 zeigt die Werte für die mittlere, zahlengewichtete Molmasse.

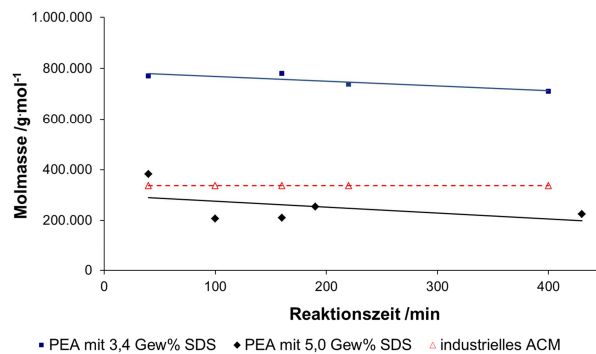


Abb. 72: GPC-Messungen von linearen Polyethylacrylaten

Da keine Reaktionszeit für ind. ACM bekannt ist, wird der ermittelte Wert von 340.000 g/mol erneut als konstanter Wert angegeben. Die Molmassen der Produkte liegen in etwa bei 250.000 bzw. 800.000 g/mol. Für

beide Produkte kann ein leichter Trend für eine Abnahme der Molmasse mit der Reaktionszeit beobachtet werden. Diese scheinbare Verminderung der Molmasse mit steigender Reaktionszeit kann über die zunehmende Bildung von Nebenprodukten erklärt werden. Mit steigendem Polymerisationsgrad steigt die Wahrscheinlichkeit von Langkettenverzweigungen und von Vernetzung an. Entweder werden diese im Vorfeld durch Filtration abgetrennt, so dass der höhermolekulare Anteil nicht mitgemessen wird oder die partikulären Polymere werden auf Grund ihres geringeren hydrodynamischen Volumens (da kompaktere Struktur) langsamer eluiert als lineare Polymerketten mit vergleichbarer Kettenlänge und tragen somit zum niedermolekularen Anteil bei. Hierfür spricht auch die Tatsache, dass die Probe mit der höheren Viskosität bei der Ubbelohde-Viskosimetrie niedrigere relative Molmassen bei der GPC-Messung aufweist. Um die Molmassen an sich miteinander vergleichen zu können, wurde die empirische Mark-Houwink-Gleichung herangezogen.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = K_M \cdot M^a$$

Formel (18)

Die Berechnungen der Molmassen über die Mark-Houwink-Gleichung werden mit K- und  $\alpha$ -Werten aus der Literatur berechnet. Da keine Werte direkt für Polyethylacrylat in THF bei 30 °C (Messbedingungen) vorliegen, werden

Näherungen vorgenommen. Verglichen werden Ergebnisse mit den Literaturwerten der Monomeren Methylacrylat [Buback, (150)] und Butylacrylat [Hutchinson, (151)] in THF bei 30 °C, sowie die Wahl eines ähnlich polaren Lösungsmittels wie Ethylacetat [Sumitomo, (152)]. Die Umstellung der Mark-Houwink-Beziehung zur Berechnung der Molmasse lautet:

$$M = \sqrt[\alpha]{\frac{[\eta]}{K}} \quad \text{Formel (22)}$$

Verwendet werden die intrinsische Viskosität, ermittelt über Ubbelohde, und folgende Konstanten, die der angegebenen Literatur entnommen wurden (Tab. 14).

Tab. 14: Verwendete K und  $\alpha$ -Werte zur Bestimmung der Molmasse von linearen Polyethylacrylaten

Monomer	Lösungsmittel	Mess-temperatur	$K / \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^\alpha}{\text{g}^{(1+\alpha)}}$	$\alpha$ Dimensionslos	Quelle	Beispiel-ergebnis Molmasse g/mol
MA	THF	30°C	0,0168	0,696	[ (150)]	1.059.000
BA	THF	30°C	0,0122	0,700	[ (151)]	1.545.000
EA	Ethylacetat	30°C	0,0260	0,660	[ (152)]	1.165.000

Für nachfolgende, vergleichende Untersuchungen wurden die Ergebnisse der Berechnungen mit den Werten von MA verwendet. Werden nun die Ergebnisse für die Molmassen der beiden Methoden miteinander verglichen, ergibt sich folgendes Bild (Abb. 73).

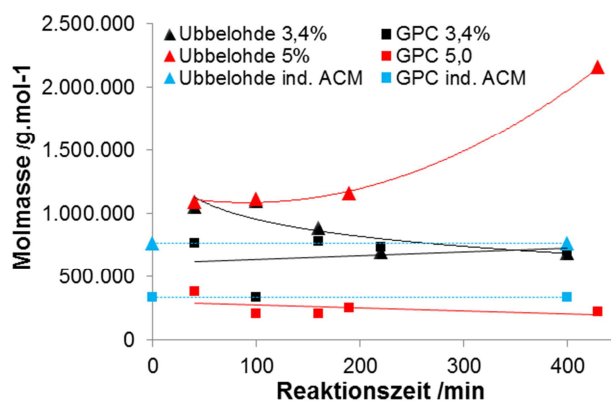


Abb. 73: Vergleich der Ergebnisse zur Molmassenbestimmung von Ubbelohde- und GPC-Messungen

Die Messergebnisse von PEA mit 3,4 Gew% SDS liegen in einer ähnlichen Größenordnung vor. Die starken Abweichungen bei der Probe mit 5 Gew% SDS lassen sich nur über eine Veränderung der Makrostruktur

des Polymers bei der Synthese erklären.

Abb. 74 zeigt GPC-Messungen von weiteren linearen Polyethylacrylaten, die sich lediglich in ihren Reaktionszeiten unterscheiden. Dargestellt sind Molmassenverteilungen für Proben mit 30 min Reaktionszeit bis 300 min.

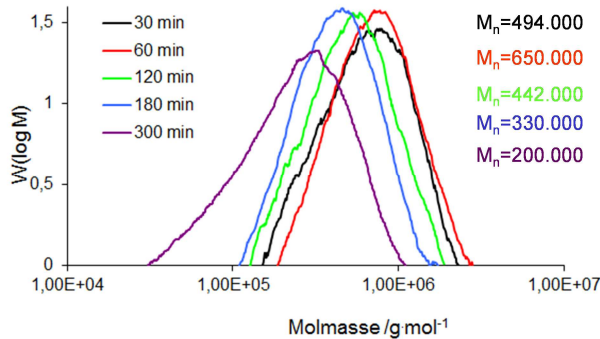


Abb. 74: Reaktionszeit-abhängige GPC-Messungen von linearem PEA

Für geringe Reaktionszeiten erfolgt zunächst eine Erhöhung der mittleren zahlengewichteten Molmasse bei ähnlichem Polydispersionsgrad. Ab einer Reaktionszeit von 120 min findet eine

Verschiebung zu niedrigeren Molmassen statt. Bei Polymerisationszeiten von 300 min kann zudem eine Verbreiterung der Polydispersität beobachtet werden. Diese Ergebnisse können zunächst so verstanden werden, dass Polymere mit niedrigeren Molmassen bei höheren Reaktionszeiten gebildet werden bzw. bevorzugt Depolymerisationsreaktionen stattfinden. Jedoch kann auch hier von einem Einfluss der Veränderung der Polymerstruktur ausgegangen werden. Polymerketten, deren Kettenlänge linear anwächst, eluieren schneller als niedermolekulare. Die kompaktere Struktur von verzweigtem Polymer führt zu höheren Elutionszeiten und somit einer vermeintlich niedrigeren Molmasse.

Die Kontrolle der Polymersynthese und das Vermeiden von Verzweigungen bei der Herstellung von linearem Polyethylacrylat ist ein entscheidender Faktor bei der Einstellung von bestimmten Charakteristiken des Polymers, ist aber nicht Hauptaugenmerk der vorliegenden Arbeit, da in den weiteren Arbeiten eine Ausbildung von partikulären Strukturen durch Einsatz von vernetzenden Comonomeren erwünscht ist. Der Einsatz von z.B. Chain-Transfer-Agents zur Regulierung der Molmasse wurde daher nicht untersucht.

### 6.2.3 Reaktionsumsatz

Über die bisher durchgeführten Reaktionszeitmessungen konnte noch keine eindeutige Aussage über eine optimale Polymerisationszeit gemacht werden. Für die Entwicklung des Umsatzes mit der Reaktionszeit wurden Umsatzbestimmungen auch bei niedrigen Polymerisationszeiten vorgenommen. Das Umsatz-Zeit-Verhalten für die Homopolymerisation von Ethylacrylat ist in Abb. 75 dargestellt. Zudem wurden die relative Molmasse mittels GPC und Glasumwandlungstemperaturen mittels DSC bestimmt.

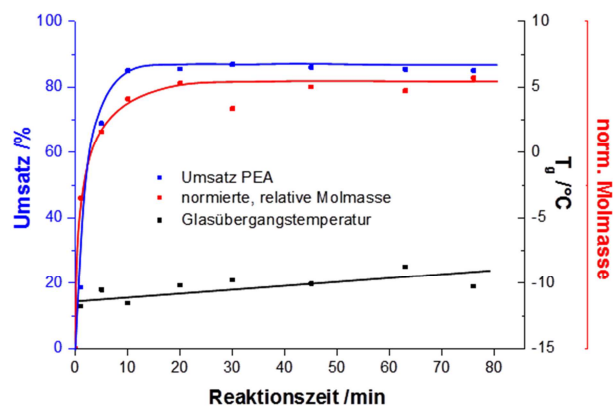


Abb. 75: Umsatz-Zeit-Bestimmung für PEA-Homopolymer, Vergleich der normierten, relativen Molmasse und der Entwicklung der  $T_g$

Die Ermittlung des Umsatzes erfolgte gravimetrisch und beruht auf Doppelbestimmungen. Direkt nach der Initiierungsphase (verbunden mit einem kurzzeitigen Temperaturanstieg)

wurde mit der Probenahme begonnen und der Zeitpunkt als „Null“ bezeichnet. Vorherige Probenahmen ergaben keinerlei Koagulatanteil. So wird bereits bei kurzen Reaktionszeiten von zehn Minuten ein Umsatz von 87 % erreicht. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu vielen Angaben in der Literatur, die eine Polymerisationszeit von mindestens drei Stunden angeben [Srivastava, (41), Amalvy, (146), Capek, (149)]. Auf Grund der sonst längeren Polymerisationszeiten, wurde für weitere drei Stunden polymerisiert. Ein weiterer Umsatzanstieg konnte jedoch nicht beobachtet werden. Für den Polymeranteil im Latex ergeben sich konstante Werte. Bei weiteren Polymerisationssystemen (mit Comonomeren und weiteren Zusätzen) werden in der Folge mehrere Messpunkte im Bereich der ersten Minuten ermittelt, um die Vermutung zu bestätigen, dass die Polymerisation von Ethylacrylaten bereits nach viel kürzeren Reaktionszeiten als in der Literatur angegeben hohe Umsätze erzielt. In Abb. 75 ist weiter die relative Molmassenentwicklung dargestellt. Diese deutet ebenfalls auf eine hauptsächliche Polymerisationsphase in den ersten zehn Minuten hin. Die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen mit dem Reaktionsfortschritt zeigt hingegen keinen weiteren Trend. Die Glasübergangstemperaturen der jeweiligen Proben streuen und liegen im Fehlerbereich der Messapparatur ( $\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

In der Literatur werden aber auch kürzere Reaktionszeiten für bestimmte Systeme beschrieben. Capek *et al.* zeigen in ihren Untersuchungen an Mikroemulsionen für die Copolymerisation von BA und Acrylnitril (AN), dass Umsätze von 70-90 % bereits nach ca. 30 min erreicht werden können (Abb. 76).

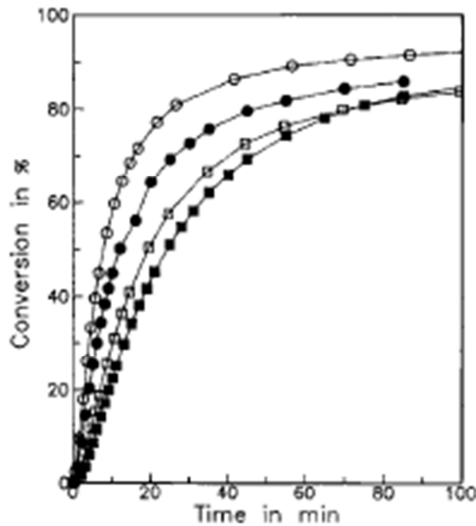


Abb. 76: aus Capek [ (79)], Umsatzverhalten für das Copolymerisationssystem BA, AN

Sie fanden zudem heraus, dass die Größe der Mizellen einen Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit hat. Je kleiner die Mizellengröße (in einer Mikroemulsion ca. 5-50 nm), desto schneller wird ein hoher Umsatz erreicht [Capek, (79)].

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen die hohen Polymerisationsraten des Ethylacrylates bei den gewählten Synthesebedingungen.

#### 6.2.4 Charakterisierung

Die im Labor hergestellten linearen Acrylatkautschuke (PEA und PBA) haben eine Glasumwandlungstemperatur ( $T_g$ ), die über die Struktur des Monomeren vorgegeben ist. Im Vergleich zu industriell hergestelltem ACM mit einer  $T_g$  von ca. -24 bis -26 °C, je nach Monomerenverhältnis (Ethyl-, Butyl- und Methoxyethylacrylat), besitzt das reine PEA eine  $T_g$  von -12 °C und PBA eine  $T_g$  von -42 °C. Beide Werte liegen etwas höher als Literaturwerte (-15 °C und -45,5 °C [Brandrup, (153)]), können jedoch über die Messbedingungen erklärt werden. Gemessen wurde mit einer Aufheizrate von 20 °C/min (s. A 9.4.1), um deutlichere Glasstufen zu erhalten. Bei vielen Literaturangaben wird mit 10 °C/min aufgeheizt. Die Glasstufe der jeweiligen Produkte ist dabei etwas verbreitert und zudem um einen Betrag von etwa 1-3 °C niedriger.

### 6.3 Darstellung von polymeren Nanopartikeln

Nach den Untersuchungen zu linearen Polyethylacrylaten wurden Polymer-synthesen über eine vernetzende Copolymerisation durchgeführt, um polymere Nanopartikel herzustellen. Dies erfolgte mit dem höherfunktionellen Monomer Trimethylolpropan(triethoxylat)-triacrylat (kurz: Triacrylat, TA). Abb. 77 zeigt die Strukturformel des hauptsächlich verwendeten Comonomers. Zudem wurde (in Einzelversuchen) das Diacrylat (EGDMA) verwendet. Untersuchungen von Misiun [ (154)] zeigen eine geringere Vernetzungseffizienz für letzteres Comonomer, so dass in der Folge nur noch das Triacrylat verwendet wurde.

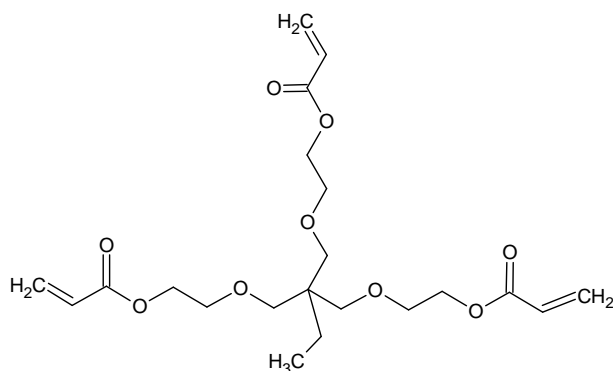


Abb. 77: Trimethylolpropan(triethoxylat)-triacrylat (Triacrylat, TA)

Beim Triacrylat handelt es sich um einen Glycolether mit jeweils einer Acrylat-Gruppe an den drei Kettenenden. Die Löslichkeit in Wasser liegt bei 37 mg/l (bei 25 °C) und somit deutlich unter der von EA (15 g/l) [GESTIS-Datenbank, (155)]. Das Monomer ist hinreichend hydrophob, um sich in den Mizellen der Emulsion anzulagern. Durch die Glycol-Einheiten kann zudem von einer gewissen Grenzflächenaktivität ausgegangen werden. Triacrylat besitzt einen schwach amphiphilen Charakter. Insgesamt gilt es, die Änderungen im Polymerisationsverhalten und in den Produkteigenschaften durch Verwendung des vernetzenden Comonomers zu ermitteln.

### 6.3.1 Homopolymerisation Triacrylat

In einer ersten Untersuchung wurde festgestellt, dass Triacrylat zur Polymerisation mit den eigenen Monomeren fähig ist. Diese Überprüfung der Fähigkeit zur Homopolymerisation erfolgte unter abgeänderten Reaktionsbedingungen. So waren höhere Prozesstemperaturen und Initiatorkonzentrationen notwendig, um eine Polymerisation zu erreichen. Bei 80 °C und einer Konzentration von 10 mg KPS/1 g Monomer wurde für drei Stunden polymerisiert. Als Resultat wurde ein sprödes, hartes Material erhalten, das im Lösungsmittel nicht mehr löslich ist. Es tritt eine Quellung auf. Folglich wurden Triacrylat-Monomere nicht ausschließlich in Form von linearen Ketten mit anhängenden Vinyl-Gruppen eingebaut, sondern auch die zweite bzw. dritte Vinyl-Gruppe wird in die Polymerisation mit eingebunden. Es entsteht ein vernetztes Material. Es konnte zudem gezeigt werden, dass die Reaktivität der einzelnen Acrylatgruppen im Triacrylat hinreichend groß ist, um durch ein Initiator-Radikal initiiert zu werden. Auch die Reaktivität der gebildeten Radikale ist hinreichend hoch, um mit weiterem TA-Monomer zu reagieren.

### 6.3.2 Variation Vernetzerkonzentration

In der Folge wurden Copolymerisationen mit unterschiedlichem Verhältnis vom monofunktionellen Monomer Ethylacrylat zu trifunktionellem Monomer Triacrylat durchgeführt. Die Variation des Vernetzeranteils stellt die wichtigste Größe dar, mit der die Partikelmorphologie verändert werden



kann und wird im Folgenden anhand von diversen Messungen untersucht. Die Basis für sämtliche Synthesen ist die diskontinuierliche Emulsionspolymerisation (konventionelle Methode) bei einer Prozesstemperatur von 65 °C und einer Reaktionsdauer von drei Stunden. Methanol wurde als Koagulationsmittel ohne weitere Zusätze verwendet.

### *Infrarotspektroskopie*

Eine Möglichkeit zur ersten qualitativen Aussage über den Einbau von Triacrylat in die hergestellten Copolymerisate stellt die IR-Messung dar. FT-IR-Untersuchungen (in ATR) wurden an Copolymerisaten mit hohem TA-Anteil im Vergleich zu reinem PEA durchgeführt und die Intensitätsverhältnisse über die Carbonyl-Bande normiert (Abb. 78).

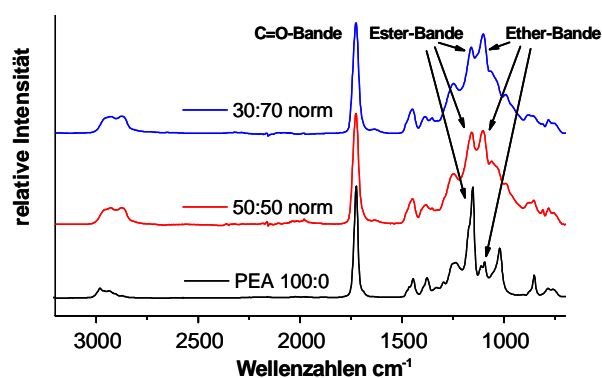


Abb. 78: IR-Untersuchungen von Produkten mit unterschiedlichem Vernetzergehalt

Verglichen wird das Verhältnis von der Ester-Bande zur Ether-Bande. Letztere wird über den Einbau von TA in das Copolymer eingebracht. Mit steigendem Vernetzeranteil verschiebt

sich das Verhältnis der beiden Banden zur Ether-Bande hin. Dies spricht für einen steigenden Einbau des Triacrylates bei Erhöhung der Konzentration im Monomergemisch bei ansonsten gleichbleibenden Reaktionsbedingungen.

Im Bereich von 1500 - 1700 cm<sup>-1</sup> liegen Banden der Valenzschwingung für unkonjugierte Doppelbindungen. Diese sind für das Homopolymer PEA nicht vorhanden. Bei Copolymeren mit entsprechender Vernetzermenge deuten Banden von geringer Intensität im Bereich um 1600 cm<sup>-1</sup> jedoch auf noch vorhandene freie Doppelbindungen des Triacrylates hin, die in der Polymerisation nicht umgesetzt wurden und als anhängende Doppelbindungen im Polymerpartikel vorliegen. Eine qualitative Aussage über den Einbau von TA in das Copolymer ist somit über IR-Untersuchungen möglich.

### *DSC-Messungen*

Für einen weiteren Hinweis auf den Einbau von TA wurden DSC-Messungen für die Copolymere PEA-co-TA und PBA-co-TA durchgeführt. Die Änderungen des T<sub>g</sub>s mit steigendem Vernetzergehalt wurden unter-

sucht. Abb. 79 zeigt die Ergebnisse für Copolymere mit 1,2 bis 10 mol% TA im Ausgangsgemisch mit EA.

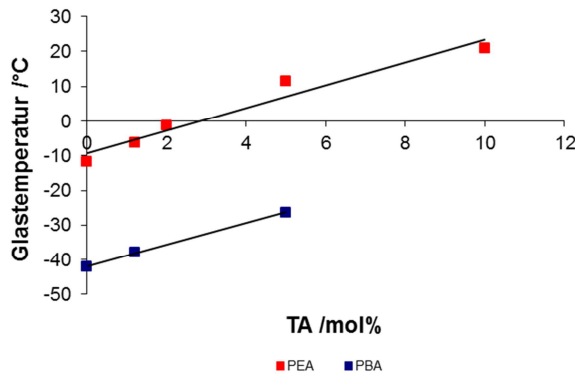


Abb. 79: Glasktemperatur in Abhängigkeit vom verwendetem Monomer und der Vernetzermenge, bestimmt mittels DSC für PEA und PBA

Mit steigendem Anteil an vernetzendem Comonomer steigt die Glasübergangstemperatur linear an. Eine höhere Netzstellendichte bewirkt kürzere Einheiten zwischen zwei Netzknoten. Die Ket-

tenflexibilität wird dabei gemindert und eine analoge Netzwerkstruktur wird bei entsprechenden TA-Anteilen gebildet. Mit dieser Untersuchung kann somit gezeigt werden, dass ein Einbau des TAs erfolgt. Zudem kann über den linearen Zusammenhang berechnet werden, wieviel Vernetzer zur Einstellung einer bestimmten T<sub>g</sub> notwendig ist. Dies gelingt über folgende Formel:

$$T_g = T_{g_{PEA}} + a \cdot c(TA) \quad \text{Formel (23)}$$

Insgesamt kann eine Steigung von 3,0 für das System PEA-co-TA ermittelt werden. Das gleiche lineare Einbauverhalten zeigt sich auch für das Monomer BA. Hier wurden zwei Copolymere mit Vernetzergehalten von 1,2 und 5,0 mol% hergestellt. Durch Copolymerisationen mit gleicher Triacrylat-Konzentration wie beim EA ergeben sich für Copolymere mit BA Polymere, deren T<sub>g</sub> um ca. 30 °C niedriger liegt. Die Elastizität der Materialien kann somit für Copolymere mit BA über einen größeren Bereich variiert werden. Auf Grund der besseren Ölbeständigkeit des EAs wird in der Folge jedoch ausschließlich mit diesem Monomer copolymerisiert.

Neben der T<sub>g</sub>-Erhöhung kann für Produkte mit höherem TA-Anteil zudem eine Verbreiterung der Glasstufe beobachtet werden (Abb. 80).

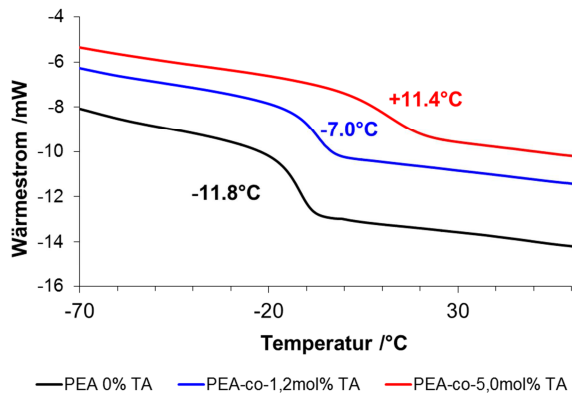


Abb. 80: Glasübergangsbereich von Produkten mit 0 bis 5 mol% TA-Anteil

Inhomogenes Material wird bei der Copolymerisation mit relativ geringen Konzentrationen an vernetzendem Comonomer gebildet. Gewisse Anteile des Materials sind stärker vernetzt als andere Bereiche und besitzen daher eine höhere  $T_g$ . In einige Mizellen ist hingegen nur wenig TA eingebaut. Dies führt zu einer Verbreiterung der Glasstufe.

Die Copolymerisation von Ethylacrylat und Triacrylat wurde in der Folge in einem größeren Bereich variiert. Abb. 81 zeigt das Copolymerisationsdiagramm von EA und TA mit den jeweiligen  $T_g$ s der Homopolymere und der Copolymere mit steigendem Vernetzeranteil. Aufgetragen wird die Entwicklung der Glasübergangstemperatur gegen den Molenbruch des vernetzenden Comonomers TA.

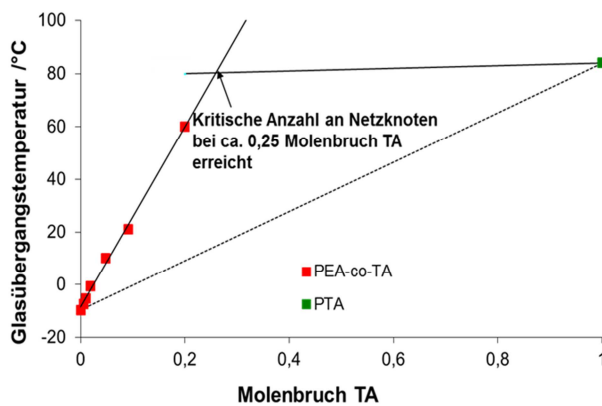


Abb. 81:  $T_g$ -Beziehung von Copolymerisaten aus Ethylacrylat und Triacrylat

Sowohl Gordon und Taylor (1952) als auch Fox und Flory (1956) fanden auf Grund von empirischen Untersuchungen einen linearen Zusammenhang zwischen den  $T_g$ s zweier Homopolymere bei der statistischen Copolymerisation. Dieser

Zusammenhang kann auf folgende Weisen dargestellt werden:

$$T_g = \Phi_1 \cdot T_{g,1} + (1 - \Phi_1) \cdot T_{g,2} \tag{Formel (24)}$$

mit  $\Phi_1$  als Gewichtsanteil von Comonomer 1 in einer Monomermischung und:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\Phi_1}{T_{g,1}} + \frac{1 - \Phi_1}{T_{g,2}} \tag{Formel (25)}$$

Zwar kann ein linearer Zusammenhang gefunden werden, doch der Anstieg der  $T_g$  ist im Verhältnis zur Comonomerkonzentration viel größer. Dies lässt sich darüber erklären, dass keine linearen Polymere gebildet werden und es

zu einer zusätzlichen Ausbildung von Netzknoten im Material kommt. Das Homopolymer PTA besitzt unter den hiesigen Bedingungen eine  $T_g$  von  $84\text{ }^\circ\text{C}$ . Der Schnittpunkt der beiden dargestellten Geraden liegt bei etwa 0,25 Molenbruch an TA. An diesem Punkt ist das Material so stark versteift, dass eine weitere Zugabe von TA im Ausgangsgemisch zu keiner weiteren  $T_g$ -Erhöhung führt. Eine kritische Anzahl an Netzknoten ist erreicht und das Material kann nicht weiter versteift werden.

### Relaxationszeitmessungen

Die Ausbildung von Netzknoten und die Versteifung des Materials wurden über Relaxationszeitmessungen überprüft. Relaxationszeitmessungen dienen u.a. der Bestimmung von Kettenbeweglichkeiten im Polymer. Sowohl der Einfluss von Füllstoffen als auch der von Vernetzungen kann darüber quantifiziert werden. Die bei der Erhöhung des Vernetzeranteils zu vermutende Abnahme in der Kettenbeweglichkeit konnte mit Hilfe von  $^1\text{H-NMR}$ -Relaxationszeitmessungen bestätigt werden (Abb. 82).

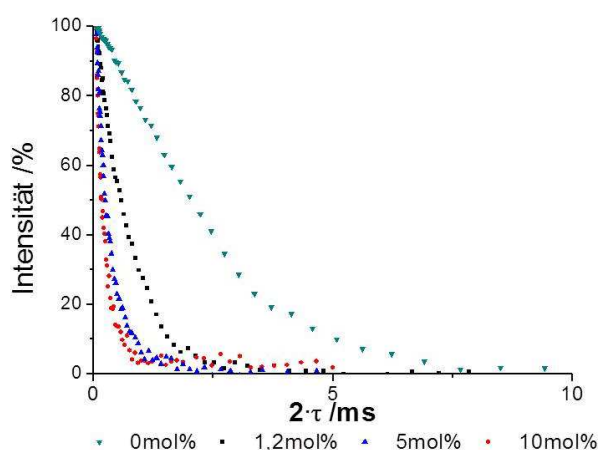


Abb. 82: Relaxationszeitmessungen von PEA-co-TA mit unterschiedlichem Vernetzergehalt

Als Referenz dient das unvernetzte Homopolymer PEA. Die  $T_2$ -Relaxationszeit des Homopolymers ist am höchsten. Zudem liegt ein Gaußanteil vor, der die Elastizität der Probe unter Beweis stellt. Bereits bei 1,2 mol% Vernetzer liegen nur noch exponentielle Kurven ohne Gaußanteil vor. Die  $T_2$ -Relaxationszeit und damit die Kettenbeweglichkeit nehmen mit der Vernetzerkonzentration ab (Abb. 83).

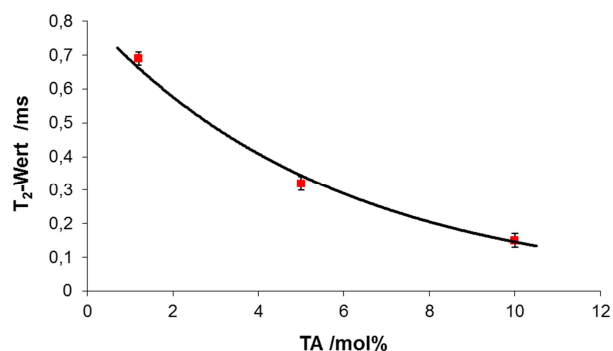


Abb. 83:  $T_2$ -Werte für Proben mit unterschiedlichem Vernetzergehalt

Dies spricht für einen Verlust an Elastizität und somit für eine höhere Steifigkeit der Proben. Die  $T_2$ -Relaxationszeit-Messung korreliert somit mit der Erhöhung der Vernetzermenge im Ausgangsgemisch und mit der sich erhöhenden Glasumwandlungstemperatur der Proben.

### *Morphologie*

Zur Überprüfung der Ausbildung und der Dimensionen von partikulären Strukturen bei entsprechenden Vernetzerkonzentrationen wurden mikroskopische Methoden verwendet. Um Aussagen zur Morphologie der Materialien treffen zu können, wurden TEM- und REM-Aufnahmen vorgenommen. Abb. 84 zeigt die TEM-Aufnahme eines Dünnschnittes von einem Produkt, das 2 mol% TA enthält.

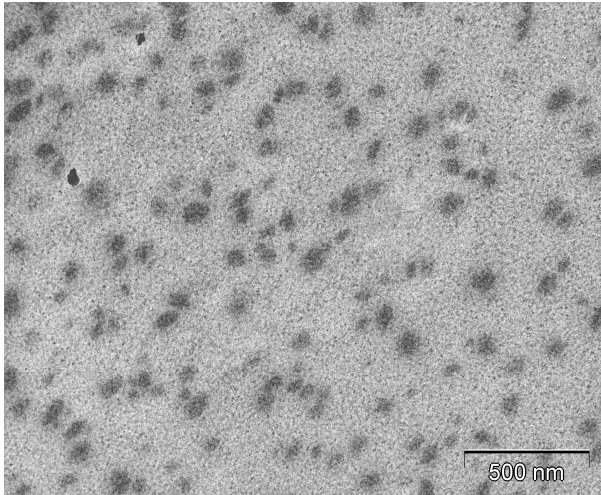


Abb. 84: TEM-Aufnahme einer Probe P(EA-co-2,0%TA)

Die dunkleren, sphärischen Bereiche stellen (höher)vernetztes Polyacrylat dar, die hellere Phase geringer vernetztes. Der Übergang zu Polymerpartikeln ist bei dieser Konzentration an vernetzendem Comonomer nur teilweise erfolgt. Dieses Ergebnis bestätigt

die Vermutungen zu den DSC-Messungen und erklärt die Verbreiterung in der Glasstufe. Die Dimension der bereits gebildeten Partikel liegt deutlich unterhalb von 100 nm und gibt den ersten Hinweis auf die erfolgreiche Bildung von polymeren Nanopartikeln mittels vernetzender Emulsionscopolymerisation.

Des Weiteren wurden REM-Aufnahmen von Copolymeren gemacht, die in THF redispergiert und auf Silizium-Waver aufgetropft wurden. Abb. 85 zeigt eine Probe mit 1,2 mol% TA und unterschiedlich konzentrierten THF-Lösungen.

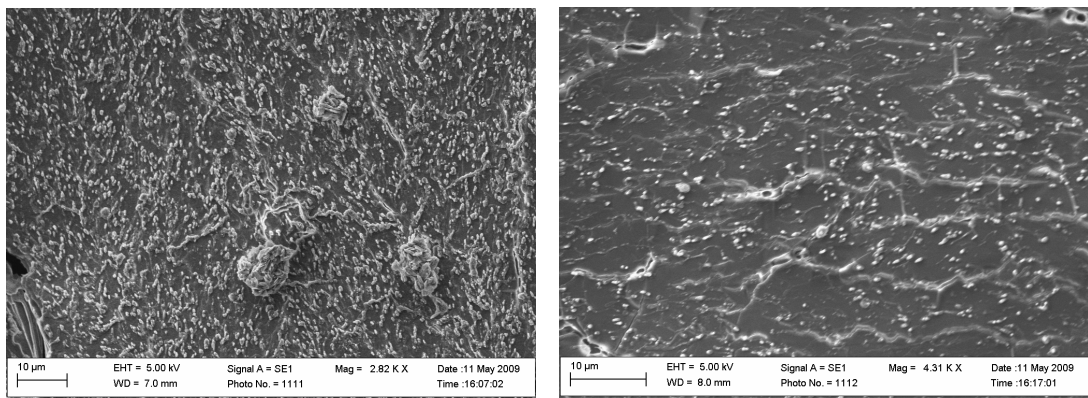


Abb. 85a und b: REM-Aufnahmen einer Probe mit 1,2 mol% TA bei unterschiedlichen Konzentrationen an THF-Lösungen

Einzelne, separierte Partikel sind bei beiden Konzentrationen zu erkennen. Abb. 85 a zeigt die höher konzentrierte Probe. Die Partikel besitzen eine große Streuung in ihrer Partikelgröße. Zudem liegen größere Agglomerate (Abb. 85 a) in einem Bereich von mehreren Mikrometern und Polymerfilme von nicht- oder nur geringvernetztem PEA (Abb. 85 b) vor. Bei höherer Auflösung treten starke Aufladungseffekte auf. Eine Bestimmung der Partikelgröße mittels REM ist daher schwierig.

Im weiteren Verlauf erfolgten Untersuchungen an einem Copolymer mit höheren Vernetzerkonzentrationen (10 mol% TA). Die Probenpräparation erfolgte auf die gleiche Weise, jedoch bei stärkerer Verdünnung (Abb. 86 a und b).

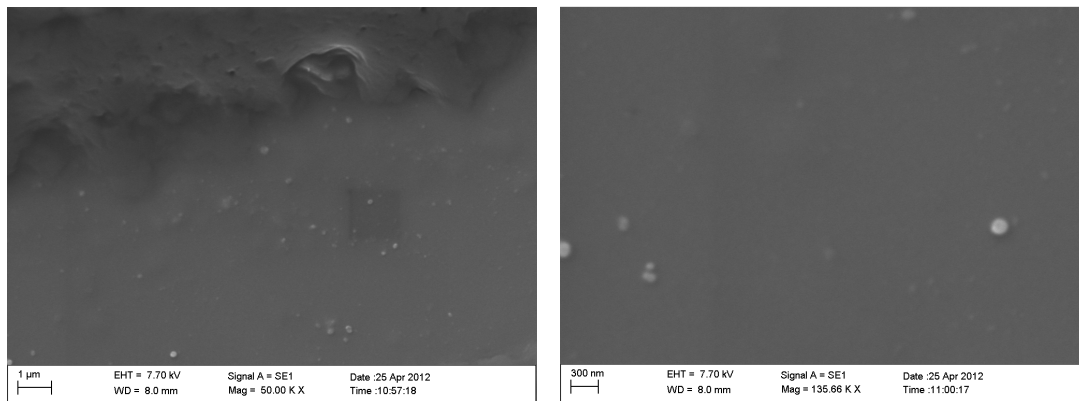


Abb. 86 a und b: REM-Aufnahmen von PEA-co-10mol%TA

Hier wurden Polymerpartikel beobachtet, die in ihrer Partikelgröße einheitlicher sind. Bei der maximal möglichen Auflösung (135.000fach) sind Partikel zu erkennen die im Bereich von  $<100$  nm liegen (Abb. 86 b). Eine weitere Vergrößerung der kleineren Partikel war nicht möglich. Die REM-Aufnahmen geben somit Hinweise auf eine partikuläre Struktur der Materialien auch nach der Aufarbeitung von Emulsionen. Die Auflösung reicht bei dieser Präparationsform und den Messbedingungen jedoch nicht aus, um Partikelgrößen bestimmen zu können.

### *Partikelgröße*

Zur weiteren Absicherung der Partikelgröße wurden DLS-Messungen an Emulsionen durchgeführt. Partikel mit einem hydrodynamischen Radius von 40 bis 120 nm können unter verschiedenen Synthesebedingungen erhalten werden. Die Änderung der mittleren Partikelgröße mit steigendem Vernetzergehalt für die Versuchsreihe zum TA-Einfluss ist in Abb. 87 dargestellt.

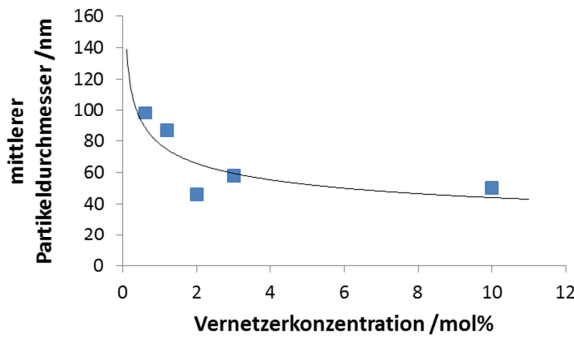


Abb. 87: mittlere Partikeldurchmesser für Produkte mit steigendem Vernetzergehalt, bestimmt mittels DLS, 15 Gew% SDS im 250 ml Ansatz,  $[I] = 1x$

Im Bereich niedriger Vernetzerkonzentration geht eine Erhöhung des Vernetzeranteils mit einer Abnahme der mittleren Partikelgröße einher. Dieser

Effekt wird für höhere Konzentrationen geringer. Kompakte, sphärische Partikel werden schon bei Konzentrationen von ca. 5mol% gebildet und mit weiterer Erhöhung des Vernetzergehaltes ändert sich die Partikelmorphologie nur noch geringfügig.

Das Homopolymer PTA hat einen mittleren Partikeldurchmesser von 68 nm bei leicht verbreitertem Polydispersitätsindex (1,2 im Vgl. zu 1,06-1,10). Der etwas höhere Partikeldurchmesser lässt sich über das starre Gerüst erklären, das bei der Homopolymerisation gebildet wird. Flexible Monomere, die zur Ausbildung von kompakteren Strukturen führen, fehlen. Größere Partikel mit einem starrerem Gerüst sind die Folge.

Abb. 88 zeigt exemplarisch die Partikelgrößenverteilung einer Probe mit 10 mol% Vernetzermomomer. Die Untersuchung derselben Probe bei verschiedenen Konzentrationen liefert reproduzierbare Ergebnisse.

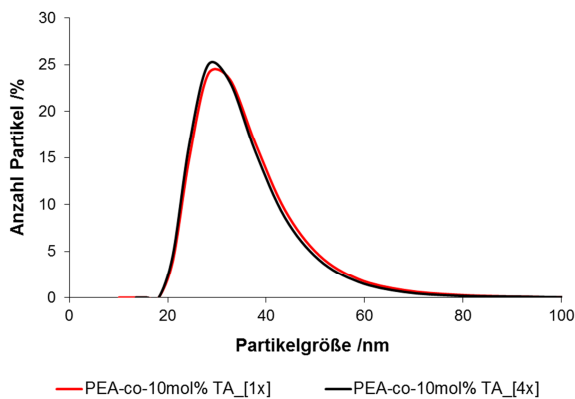


Abb. 88: Über DLS ermittelte zahlengewichtete Partikelgrößenverteilung der Probe PEA-co-10mol% TA von verschiedenen konzentrierten Proben

Die Verdünnung der Dispersion mit einem Feststoffgehalt von etwa 20 Gew% auf 1: 250 bzw. 1:1000 ergibt hinreichend hohe Zählraten bei Vernachlässigung von weiteren Streueffekten. Die

Position des Lasers wird dabei so eingestellt, dass keine Mehrfachstreuungseffekte auftreten.

Mittels TEM wurde der Latex mit 10 mol% TA ebenfalls untersucht. Hierzu wurde die verdünnte Dispersion lediglich auf ein Kupfer-Grid aufgetropft. Abb. 89 zeigt TEM-Aufnahmen bei zwei Vergrößerungen.

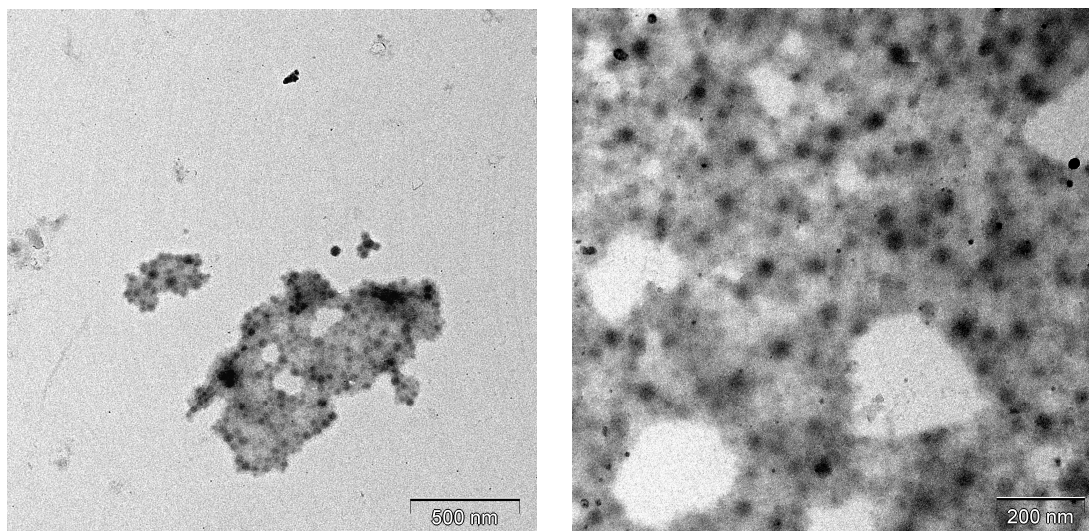


Abb. 89 a und b: TEM-Aufnahmen einer Probe PEA-co-10mol%TA aus Emulsion

Partikuläre Strukturen deutlich unterhalb eines Durchmessers von 100 nm sind zu erkennen. Zur Quantitativen Bestimmung der Partikelgröße wurden insgesamt ca. 1100 Partikel ausgezählt. Abb. 90 zeigt die Statistik zur Auszählung dieser Probe. Es ergibt sich ein mittlerer Partikeldurchmesser von  $37 \pm 5$  nm.

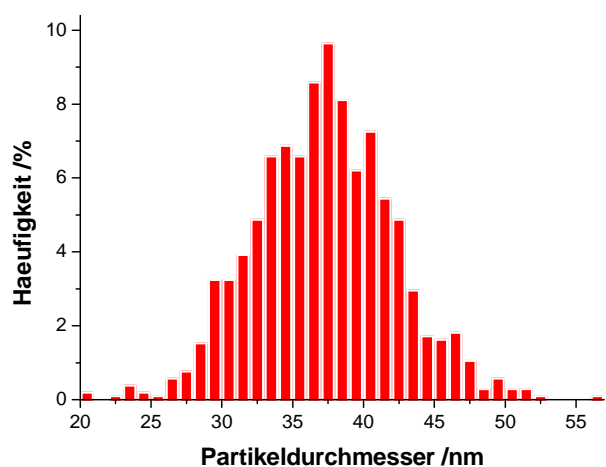


Abb. 90: Auswertung von TEM-Bildern zur Bestimmung der Partikelgröße von PEA-co-10mol%TA

Dieser Wert liegt geringfügig unterhalb von dem der DLS-Messung (50 nm). Bei den DLS-Werten wird jeweils der hydrodynamische Durchmesser angegeben. Betrachtet werden daher Partikel inklusive Solvathüllen, die um einzelne Partikel ausgebildet sind. Beide Methoden liefern somit vergleichbare Werte für die Partikelgröße.

Die Größe der Partikel kann nach Einarbeitung in HNBR-Kautschuk ebenfalls bestätigt werden, wird jedoch erst unter Kap. 6.5.2 behandelt.

### Reaktionsumsatz

Wie für das System des Homopolymers PEA bereits gezeigt, wurden gravimetrische Messungen zur Umsatzbestimmung durchgeführt. Die Frage war, ob durch die Verwendung des vernetzenden Comonomers TA eine Ände-



rung im Reaktionsverhalten auftreten würde. Abb. 91 zeigt die Umsatzentwicklung des Systems mit 5 mol% TA-Comonomer.

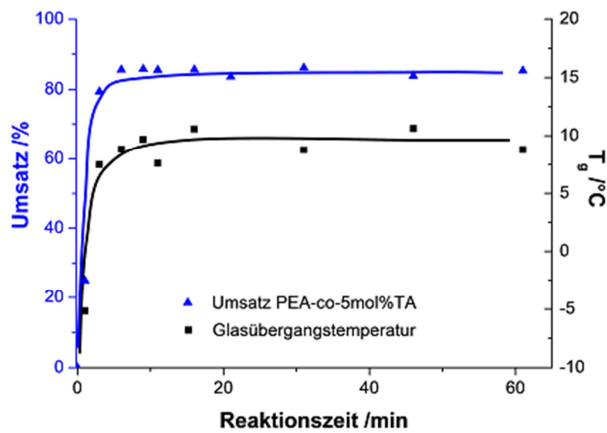


Abb. 91: Umsatzentwicklung für das System 5 mol% TA, 15 Gew% SDS, 500 ml Ansatz

Ebenso wie für das Homopolymer ergeben sich kurze Reaktionszeiten in denen ein Umsatzanstieg beobachtet werden kann. Bereits nach fünf Minuten ist ein Umsatz von ca. 86 % erreicht, der sich mit der Reaktionsdauer

nicht mehr ändert. Das Verhalten ist somit dem der Homopolymerisation ähnlich. Neben dem Umsatz ist auch die Glasübergangstemperatur für die jeweiligen Proben dargestellt. Nur bei einer Reaktionszeit von zwei Minuten konnte eine  $T_g$  von  $-5\text{ °C}$  gemessen werden. Bereits bei vier Minuten Reaktionszeit liegt eine  $T_g$  von  $+8\text{ °C}$  vor, was dem Endwert entspricht. Daraus lässt sich zum einen schlussfolgern bzw. bestätigen, dass deutlich kürzere Reaktionszeiten vorliegen als in der Literatur angegeben und zum anderen, dass der Einbau von TA bereits bei niedrigen Umsätzen erfolgt und zu intrapartikulären Vernetzungen führt. Dieser Sachverhalt wurde bereits in der Theorie von Kast und Funke (S. 55) beschrieben und kann durch die vorliegenden Untersuchungen bestätigt werden. Eine verlangsamen Polymerisationsgeschwindigkeit durch Bildung von Vernetzungsstellen und somit einer erschwerten Monomerdiffusion konnte hingegen nicht festgestellt werden.

Versuche mittels Polymerisation in Masse wurden durchgeführt, um den Einfluss von TA als vernetzendes Material zu untersuchen. Hierzu wurden 5 g EA (TA)- Ansätze mit monomerlöslichem Initiator (AIBN) hergestellt und im Ölbad erwärmt. Mit steigendem TA- Anteil (0, 1, 10 mol%) steigt auch die Temperatur, bei der die Polymerisation beginnt. Alle drei Reaktionen verlaufen jedoch ähnlich stark (innerhalb weniger Sekunden starke Hitze- und Rauchentwicklung). Das Monomer polymerisiert in allen drei Fällen komplett, kein Rückstand ist zu erkennen und die Auswaage beträgt im Mittel 4,8 g.

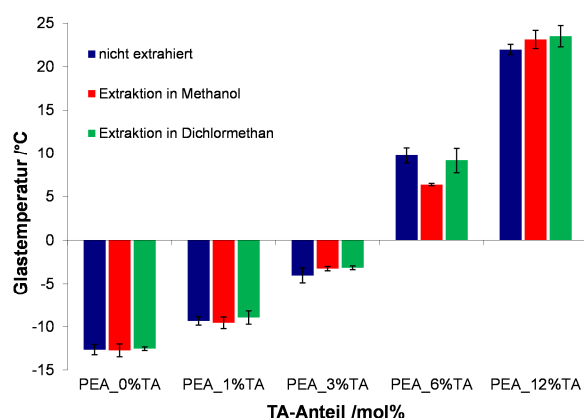
### Zusammenfassung der Ergebnisse

Sämtliche gezeigten Untersuchungen zur Variation der Vernetzerkonzentration zeigen, dass TA gezielt in das Copolymer eingebaut werden kann. Zudem ergeben Copolymere mit moderatem Vernetzergehalt Latices mit hohen

Langzeitstabilitäten. Dieser Effekt lässt sich über die Grenzflächenaktivität des Comonomers erklären, so dass neben der elektrostatischen noch eine sterische Stabilisierung vorliegt. Während der Synthese wird außerdem kein Koagulatanteil beobachtet. Das Comonomer TA ist hinreichend hydrophob, um ausschließlich in den Mizellen zu polymerisieren. Der ähnliche Umsatz wie beim PEA bestätigt dies. Generell lässt sich schlussfolgern, dass der Einsatz bestimmter Konzentrationen des hier beschriebenen Vernetzers TA es ermöglicht, die Elastizität bzw. die Härte der polymeren Nanopartikel zu variieren und gradiert einstellen zu können. Sämtliche weitere Prozess- und Syntheseparameter sind auf dieser Grundlage untersucht worden. Dies wird in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

### 6.3.3 Untersuchungen zur Reinheit der Produkte

Um den Einfluss von möglichen Reaktionsrückständen auf die Produkteigenschaften und Ergebnisse von Untersuchungen abschätzen zu können, wurden Extraktionsuntersuchungen durchgeführt. Mit jeweils fünf Produkten (0, 1, 3, 6 und 12 mol% TA im Ausgangsgemisch) wurden Soxhlet-Extraktionen in Dichlormethan (DCM) und Methanol (MeOH) als jeweiligem Extraktionsmittel durchgeführt. Der nicht extrahierte Rückstand (das Gel) wurde mittels DSC untersucht (Abb. 92). Die Fehler für die Standardabweichung sind angegeben und wurden aus jeweils drei Messungen ermittelt.



chung sind angegeben und wurden aus jeweils drei Messungen ermittelt.

Abb. 92: Extraktionsuntersuchungen von verschieden stark vernetzten Copolymeren mittels  $T_g$ -Bestimmung

Zunächst kann auch bei dieser Untersuchung erneut die Linearität der  $T_g$ -Änderung mit steigendem Vernetzergehalt bis

12 mol% (im Monomergemisch) gezeigt werden. Die  $T_g$  der Probe mit 3 mol% TA steigt im Vergleich zu einer Probe mit 1 mol% TA beispielsweise um ca. 6°C (Steigung 3).

Auf Grund der Extraktionsuntersuchungen kann zudem gezeigt werden, dass entweder die Produkte im Vorfeld hinreichend gereinigt worden sind oder, dass eventuell vorhandene Syntheserückstände und/oder Oligomere zu keiner systematischen Änderung der Glasübergangstemperatur führen. Sämtliche Unterschiede in der  $T_g$  liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Nur bei

der Probe mit 6 mol% TA kommt es zu Abweichungen. Diese sind jedoch nicht systematisch für die jeweiligen Extraktionsmittel DCM und MeOH.

IR-Untersuchungen an den Extrakten zeigen für Produkte von 0-3 mol% TA einen Anteil an Polymer in Lösung. Mit steigendem TA steigt auch die Intensität der Bande für die Doppelbindung. Ab 6 mol% TA liegt der Anteil an gelöstem Polymer unterhalb der Messgrenze. Dies lässt Rückschlüsse darauf zu, dass kein unvernetztes Homopolymer als Nebenprodukt bei der Reaktion gebildet wurde.

### 6.3.4 Rührgeschwindigkeit

Der Effekt der Rührgeschwindigkeit wurde an Systemen mit 10 mol% TA und 15 Gew% SDS im 500 ml Gefäß untersucht. Durch Erhöhung der Rührgeschwindigkeit von 1000 rpm auf 1800 rpm ergibt sich eine leichte Verringerung des mittleren Partikeldurchmessers von 60 auf 45 nm bei DLS-Messungen unter ansonsten gleichen Bedingungen (Abb. 93).

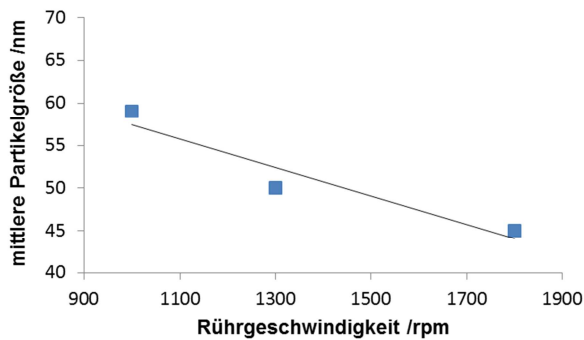


Abb. 93: Änderung der Partikelgröße mit steigender Rührgeschwindigkeit für das System 10 mol% TA, 15 Gew% SDS bei einem 500 ml Ansatz

Die gemittelten Partikelgrößenverteilungen der Proben bei 1300 rpm und 1800 rpm sind in Abb. 94 dargestellt. Die intensitätsgewichteten mittleren Partikeldurchmesser betragen 50 und 45 nm. TEM-Messungen für diese beiden Proben ergeben mittlere Partikeldurchmesser von  $37 \pm 5$  nm und  $35 \pm 6$  nm. Die Ergebnisse stimmen somit gut überein.

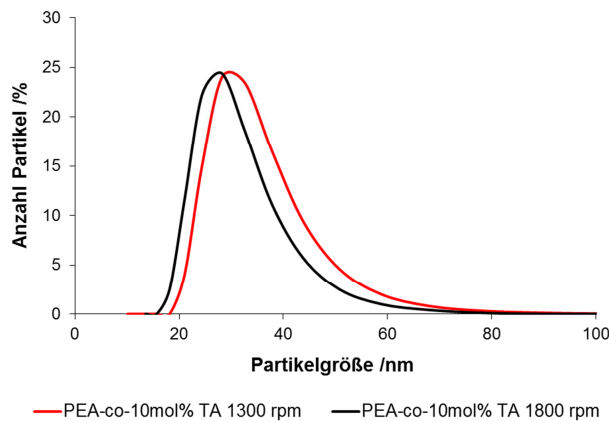


Abb. 94: Partikelgrößenverteilung bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten

Es kann gezeigt werden, dass nahezu einheitliche Partikel mit einem Polydispersitätsindex von jeweils 1,10 hergestellt werden können. Der in Abb. 94 gezeigte Größenunterschied wird ausschließlich durch die Rührgeschwindigkeit verursacht.

### 6.3.5 Flottenverhältnis

Mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Relaxationszeitmessungen wurde der Effekt des Flottenverhältnisses untersucht. Bei ansonsten gleichbleibenden Synthesebedingungen ergibt sich für Produkte mit jeweils 1,2 mol% TA im Ausgangsgemisch ein unterschiedlicher Kurvenverlauf. Bei höherem Monomeranteil im System (40 Gew% Monomer/80 Gew% Wasser) liegt eine  $T_2$ -Kurve vor, bei dem System mit 1:5 (20/100) wird eine bifunktionelle  $T_2$ -Kurve registriert, die sich aus  $T_{21}$ - und  $T_{22}$ -Kurven ergibt (Abb. 95).

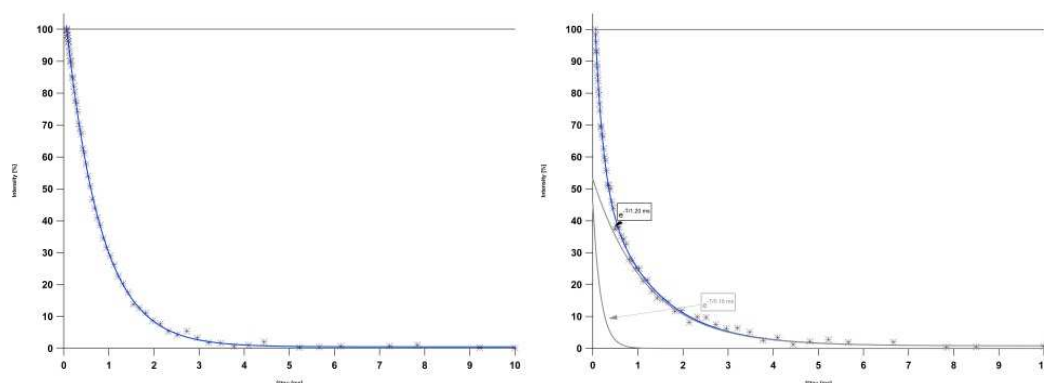


Abb. 95: 1,2 mol% Vernetzer, Flottenverhältnis a) 40/80 und b) 20/100

Der  $T_{22}$ -Wert beschreibt dabei den Anteil an kürzeren Kettensegmenten und Seitengruppen oder Restmonomergehalten, also den Teil, der eine höhere Flexibilität besitzt. Der  $T_{21}$ -Wert hingegen gibt den Anteil an längeren und unflexibleren Kettensegmenten an, sprich den Teil, der sich zwischen zwei Netzknoten befindet.

### 6.3.6 Initiatorkonzentration

DLS-Ergebnisse von synthetisierten Produkten zeigen, dass eine Erhöhung der Initiatorkonzentration bis zu einer gewissen Konzentration zu einer Verminderung der Partikelgröße führt. Variiert wurde die Konzentration von KPS in einem Bereich von 1,25 [I] bis 7,5 mg KPS (6x[I]) bezogen auf 1 g Monomer im Ausgangsgemisch (Abb. 96).

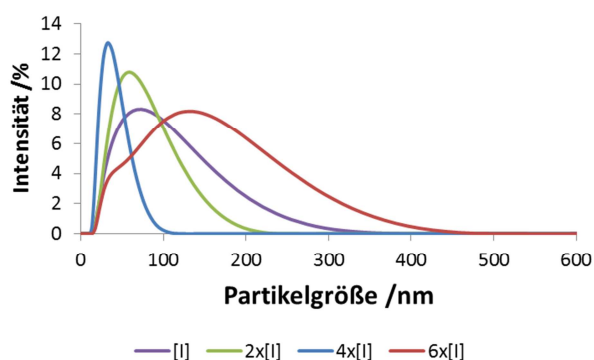


Abb. 96: Abhängigkeit der Partikelgröße von der Initiatorkonzentration für das System PEA-co-1,2%TA mit 19 Gew% SDS und KPS-Lösung

Die mittlere Partikelgröße für die geringste Initiatorkonzentration liegt bei 79 nm. Produkte mit einer vierfachen Initiatorkonzentration zeigen die größte

Abnahme der mittleren Partikelgröße bei gleichzeitiger Verminderung der Polydispersität. Bei der sechsfachen Konzentration ergibt sich ein anderes Bild. Vorstellbar ist bei der hohen Konzentration an Initiator, dass vermehrt Nukleationen in der wässrigen Phase auftreten, da die Oligoradikale nicht mehr bevorzugt in die Mizellen eindringen, sondern mizellare Objekte in der wässrigen Phase bilden, deren Diameter größer ist.

In der Literatur wird zumeist auch eine Abnahme der Partikelgröße mit Erhöhung der Initiatorkonzentration (allerdings für unvernetzte Systeme) beschrieben. Durch mehr gebildete Radikale kommt es zu einer gleichzeitigen Initiierung von mehreren Mizellen. Die Folge sind mehr Partikel mit niedrigeren Molmassen. Dieser Effekt verhält sich somit ähnlich wie es für die Reaktionstemperatur gezeigt werden konnte. Hong hingegen fanden z.B. eine optimale Initiatorkonzentration für monodisperse Partikel bei eher niedrigeren Konzentrationen (Abb. 97).

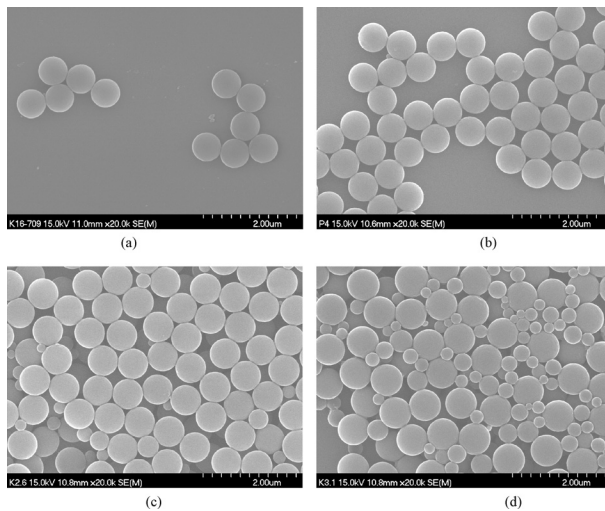


Abb. 97: Aus Hong [ (91)], REM-Aufnahmen von Terpolymeren aus BA, MAA und einem Macromonomer, Variation der Initiatorkonzentration von (a) 1.6 Gew%, (b) 2.1 Gew%, (c) 2.6 Gew% bis (d) 3.1 Gew%. Bildung von sigmoidalen Verteilungen bei höheren Initiatorkonzentrationen.

Zwar liegen bei höheren Initiatorkonzentrationen zahlenmäßig mehr Partikel vor, doch ab einer Konzentration von 2,6 Gew% treten uneinheitlichere Partikelgrößen auf. Dieser Effekt ver-

stärkt sich für höhere Konzentrationen noch. Zu späteren Zeitpunkten der Polymerisation finden weitere Partikel nucleationen statt. Das Produkt wird somit uneinheitlicher. Dieser Sachverhalt stimmt mit den eigenen Untersuchungen überein. In Folge dieser Untersuchungen wurde die Konzentration des Initiators für sämtliche weitere Synthesen auf 5 mg KPS/1 g Monomer festgelegt.

### 6.3.7 Emulgatorkonzentration

Mittels DLS wurde ebenfalls der Effekt der Emulgatorkonzentration auf den Partikeldurchmesser untersucht (Abb. 98).

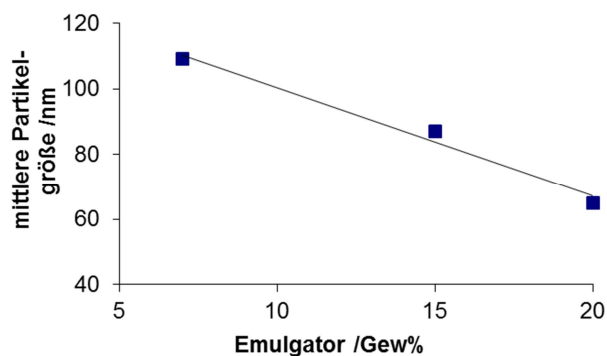


Abb. 98: Abnahme der Partikelgröße mit steigendem Emulgatorgehalt für das System mit 1,2 mol% TA, 800 rpm und [I]

Mit Erhöhung der Konzentration an Emulgator ergibt sich eine Verminderung der Partikelgröße von 110 auf 65 nm im hier untersuchten Bereich. Der Effekt wurde bereits unter Kap. 3.3.6

(S. 52) für unvernetzte Systeme diskutiert und konnte in dieser Arbeit auch für Proben mit einem Vernetzeranteil (1,2 mol% TA) bestätigt werden.

### 6.4 Core/Shell-Synthese

Im vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, dass der Einbau von Triacrylat als vernetzendes Comonomer über die vorgestellten Parameter gezielt gesteuert werden kann. Polymere Nanopartikel mit gradiert einstellbarer Härte und  $T_g$  wurden entwickelt. In diesem Teil der Arbeit geht es darum, zweiphasige polymere Nanopartikel herzustellen, die über unterschiedliche Vernetzungsgrade im Kern und in der Schale verfügen. Eine Schale mit hohem Vernetzungsgrad soll für eine stärkere Separierung der Partikel sorgen. Ziel ist es, sphärische Partikel zu synthetisieren, die eine definierte Partikeloberfläche besitzen. Der Kern des Systems soll dabei noch elastisch sein und wird daher in einem Bereich von 1,2 bis 5 mol% TA-Anteil variiert.

Zur Synthese von Core/Shell-Partikeln wird in der vorliegenden Arbeit die Methode der Emulsionspolymerisation dahingehend verändert, dass zunächst Saatpolymere bei kürzeren Reaktionszeiten vorgelegt werden und in einem zweiten Schritt eine zweite Polymerphase auf die bereits bestehenden Partikel aufgebracht wird. Dieses Verfahren der Saatpolymerisation wurde bereits unter Kap. 3.3.6, S. 48 beschrieben und als geeignetes Verfahren zur Herstellung von zweiphasigen polymeren Nanopartikeln vorgestellt.

Variiert wurde der TA-Anteil im Kern. Die Schale wurde komplett aus vernetzendem Comonomer oder einem Gemisch mit geringen Anteilen an EA synthetisiert. Variiert wurden zudem die unterschiedlichen Zugabezeiten und -geschwindigkeiten der jeweiligen Stufen.

### 6.4.1 Variation TA-Gehalt im Kern

DSC-Messungen ergeben für bestimmte Synthesebedingungen zwei deutlich verschiedene  $T_g$ s für die jeweiligen Produkte. Dies stellt eine Veränderung zu den bisherigen Copolymeren dar. Produkte, die in einer Einstufen-Synthese mit 2mol% Vernetzer hergestellt werden, besitzen zum Vergleich eine  $T_g$  von ca.  $-4$  bis  $-1$  °C (je nach Synthesebedingungen). Copolymere des Typs PEA-co-2mol%TA/C-S hingegen besitzen eine  $T_g$  von  $-1$  °C und eine bei  $+24$  °C (Abb. 99). Dies spricht für die Ausbildung von zweiphasigen Partikeln. Der Trend der  $T_g$ -Erhöhung bei Erhöhung der TA-Konzentration im Kern kann auch für diese Produktgruppe gezeigt werden.

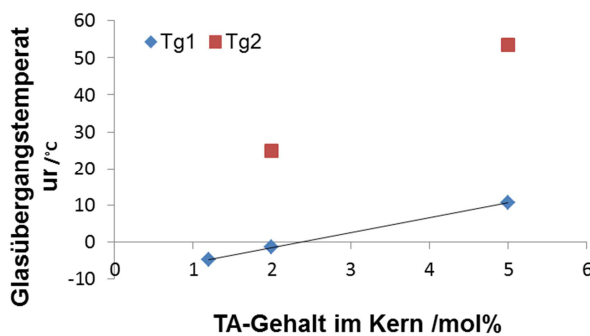


Abb. 99: Entwicklung der Glasübergangstemperatur bei Variation der Vernetzermenge im Kern für Core/Shell-Produkte

Bei vielen Systemen konnte jedoch nur eine Glasübergangstemperatur bestimmt werden. Durch Erhöhung der eingesetzten Menge von TA für die Schale ergeben sich Produkte mit höherer  $T_g$ . Wird der Schale zusätzlich zum Triacrylat Ethylacrylat zugesetzt, ergibt sich ein Produkt mit niedrigerer  $T_g$  (Abb. 100).

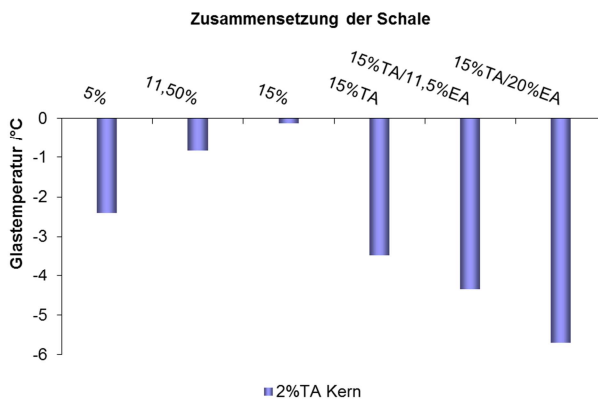


Abb. 100: Einfluss der Schalenzusammensetzung auf die  $T_g$  von Core/Shell-Produkten

Bei der Synthese der Schale findet ebenfalls eine Copolymerisation statt, wenn beide Monomerarten im zweiten Syntheseschritt zugesetzt werden. Über die verwendete, zweistufige Synthese gelingt folglich die Darstellung von zweiphasigen, polymeren Nanopartikeln mit unterschiedlichem Vernetzungsgrad im Kern und in der Schale. Wegen des Ziels, eine definiertere Abgrenzung der einzelnen Partikel zu erhalten, wurde der höhere Vernetzungsgrad jeweils in der Schale angestrebt. Vorstellbar ist jedoch auch die Synthese in der Weise: harter Kern mit elastischer Schale.

Lee [ (88)] z.B. beschreibt die Synthese von Core/Shell-Partikeln aus den Monomeren Styrol (St) und Methylmethacrylat (MMA) als thermoplastische

Phase und EA als elastische Phase. Die Synthese gelingt sowohl mit Styrol als Monomer im Kern als auch in der Schale. Ziel in der Arbeit war es, zwei Polymere mit unterschiedlichen  $T_g$ s zu kombinieren und für Anstrichfarben zu verwenden oder deren verschiedene pH-Sensibilität auszunutzen.

Eine Vielzahl an Syntheseoptionen ergibt sich aus der Core/Shell-Synthese für die Herstellung von zweiphasigen, polymeren Nanopartikeln.

### 6.4.2 Variation der Polymerisations-/ Zutropfzeit

Als weitere Effekte bei der Synthese wurden die Gesamtpolymerisationszeit und die Zugabezeit für die jeweiligen Stufen untersucht.

Es konnte festgestellt werden, dass je länger die Zugabezeit der zweiten Synthesestufe betrug, desto deutlicher konnten zwei Glasübergangstemperaturen bestimmt werden. Die zweite Glasstufe liegt jedoch deutlich unterhalb der des Homopolymers TA. Bei längeren Zugabezeiten findet daher keine vermehrte Bildung von Homopolymeren aus Triacrylat statt.

Eine Verlängerung der Gesamtpolymerisationszeit bei der Core-/Shell Synthese führt zu Produkten mit niedrigerer  $T_g$ . Dies findet sich zum einen für die Synthese des Kerns bei der Saatpolymerisation als auch bei einer Verlängerung der Zutropfzeit und somit der Polymerisation der Schale.

### 6.4.3 Partikelmorphologie

Eingehende Untersuchungen an Core-/Shell-Proben, die durch Ultraschall in Wasser redispersiert wurden, zeigen bei höherer Auflösung eine relativ dicke Schale und Partikel, die bei der Synthese zusammengewachsen sind und daher ein höheres Aspektverhältnis haben (Abb. 101 a)).

Die Tatsache, dass sich eine Schale um mehrere Kerne bildet, findet sich für eine weitere Probe auch aus Emulsion (Abb. 101 b)).



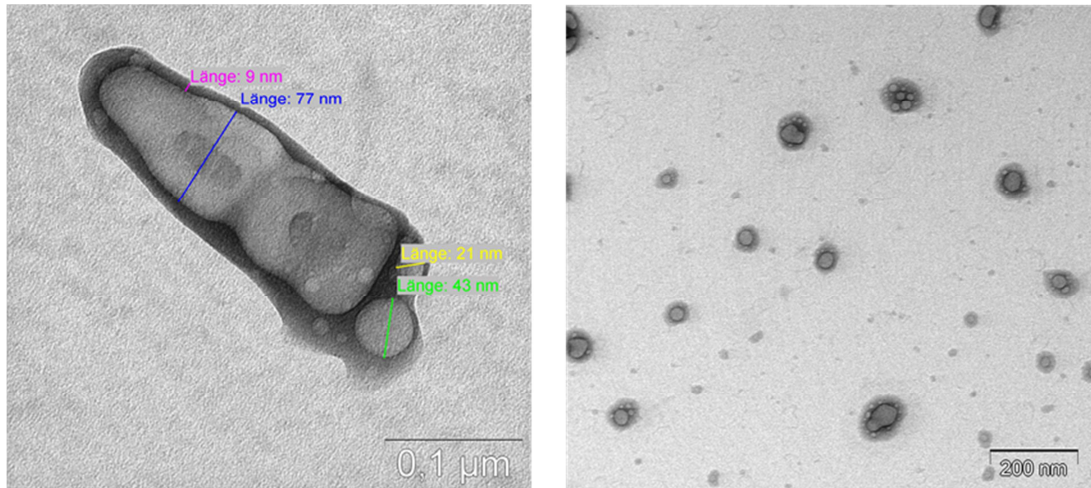


Abb. 101 a) und b): TEM-Aufnahmen von Core-/Shell Proben a) Probe im festen Zustand auf Grid aufgetragen und b) stark verdünnte Redisperision in THF von PEA-co-TA mit 2mol%TA im Kern und TA-Schale

Bei beiden Proben wird deutlich, dass bei den vorliegenden Synthesebedingungen über die Gesamtheit der Produkte nicht wie vermutet eine Schale um jeden einzelnen Kern gebildet wird, sondern es mehrfach dazu kommt, dass eine TA-Schale um mehrere Kerne herum wächst. Diese Beobachtung spiegelt sich auch in entsprechenden DLS-Ergebnissen wieder. Abb. 102 zeigt zunächst die Auswertung für die unter Abb. 101 b) dargestellte Probe über die Gewichtung mittels Intensität.

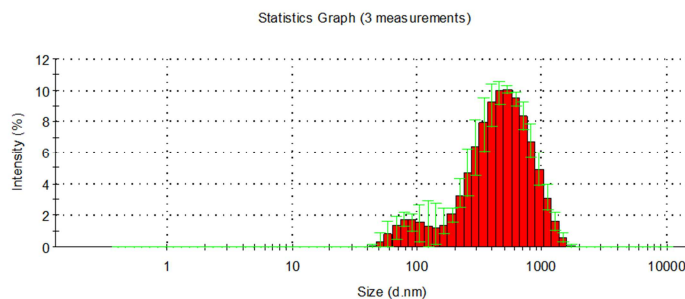


Abb. 102: Darstellung der intensitätsgewichteten mittleren Partikelgröße für die Probe PEA-co-2mol%TA-CS, bestimmt mittels DLS mit einer mittleren Partikelgröße von 347 nm

Bei der Auswertung nach intensitätsgewichteter Mittelung gehen größere Partikel auf Grund der höheren Streuung mit einem höheren Faktor ein. Ein Partikel, das um den Faktor zehn größer ist, geht z.B. mit einer  $10^6$  fachen Intensität in die Auswertung mit ein. Bei der zahlengewichteten Mittelung wird dieser Faktor hingegen berücksichtigt. Eine ideale, einheitliche Probe würde die gleichen Werte für die Intensität und die Anzahl ergeben. Da hier jedoch uneinheitliche Proben untersucht werden, werden die Partikelgrößen und Partikelgrößenverteilungen über die Zahlengewichtung ermittelt. Abb. 103 zeigt die Verteilung für dieselbe Probe.

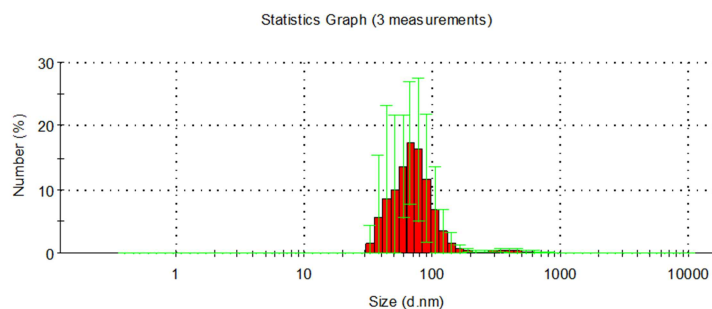


Abb. 103: Darstellung der zahlengewichteten mittleren Partikelgröße für dieselbe Probe, 95 nm

Eine deutliche Verschiebung zu niedrigeren Partikelgrößen hin kann beobachtet werden. Auch hier ist die Verteilung recht breit, was die Ergebnisse der TEM-Aufnahme bestätigt. Zudem liegt ein gewisser Anteil an Partikeln vor, deren Diameter 400 nm und größer beträgt.

Auf Grund gemachter Beobachtungen gilt es daher, die Synthesebedingungen so zu optimieren, dass Schalen nur um einzelne Partikel gebildet werden. Zunächst wurde die Syntheseart dahingehend geändert, dass die zweite Stufe in einem Schritt durchgeführt wurde, d.h. die Initiatorlösung und die zweite Menge TA wurde unmittelbar nach der zweistündigen Kernbildung hinzugefügt und nicht mehr über zwei Stunden kontinuierlich hinzugegossen. Die DLS-Ergebnisse zeigen, dass sich die Partikelgrößenverteilung zwar verringert hat, jedoch zeigen TEM-Untersuchungen keine Kern/Schale-Struktur mehr wie bei der zuvor synthetisierten Probe. Vielmehr bildet sich ein Gemisch an geringvernetzten Partikeln und PTA-Partikeln, die durch eine sekundäre Nukleation bei Zugabe der gesamten Menge an TA entstanden sind. Zur Herstellung von Core/Shell-Partikeln ist daher wichtig, dass Bedingungen der „starved conditions“ eingehalten werden, da ansonsten der Mechanismus der Schalenbildung nicht begünstigt wird. Es gilt, das Monomer für den zweiten Syntheseschritt kontrolliert über lange Zeiten hinzuzugeben. Diesen Sachverhalt fanden auch Lu *et al.* [ (4)], die den Zeitfaktor der Zutropfzeit untersucht haben. Das Monomer für die Schale wurde über einen bestimmten Zeitraum (30 bis 240 min ) tropfenweise hinzugegeben. Je länger diese Zeit betrug, desto kleinere mittlere Partikeldurchmesser konnten erhalten werden. Ferner fanden Lu *et al.*, dass eine Emulgatorkonzentration moderat oberhalb der CMC zu Core/Shell-Partikeln mit der einheitlichsten Struktur führt.

#### 6.4.4 Vergleich mit der konventionellen Methode

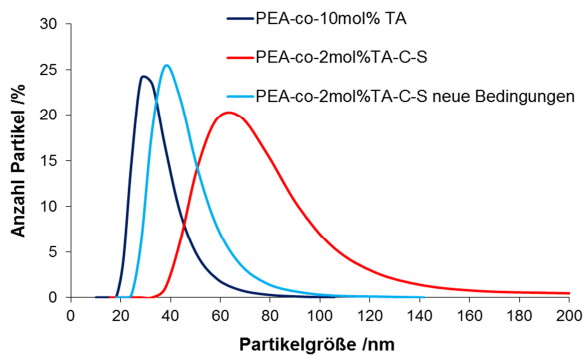
Neben den morphologischen Untersuchungen, wurden Core/Shell-Produkte mit den einphasigen Partikeln aus der konventionellen Herstellung vergli-

chen. Hierzu wurden Proben über Dynamische Lichtstreuung und Transmissionselektronenmikroskopie vergleichend untersucht. Tab. 15 gibt zunächst eine Übersicht der in diesem Kapitel untersuchten Proben.

**Tab. 15: Übersicht der hergestellten Proben zur Überprüfung der Synthesemethode**

Probenbezeichnung	Synthesebedingungen	Ergebnis DLS intensitätsgew.	Ergebnis TEM
PEA-co-10mol%TA	E-15, 10TA, 3h	50 nm	37 ± 5 nm
PEA-co-2mol%TA-CS	E-15, C: 2TA, S: TA, 5h	347 nm	28nm (breit)
PEA-co-2mol%TA-CS	E-15, C: 2TA, S: TA, 5h neue Bedingungen	63 nm	-

Abb. 104 zeigt die entsprechenden Kurven der DLS-Messungen von den Proben.



**Abb. 104: Partikelgrößen- und Verteilungsbestimmung mittels DLS**

Das Kern-Schale-Produkt mit einem Kern aus 2 mol% TA und einer Schale aus reinem TA zeigt eine andere Partikelgrößenverteilung als PEA-co-10mol%TA. Das Maximum befindet sich zwar bei ca. 65 nm. Die Partikel-

größenverteilung ist jedoch stark verbreitert. Es ergibt sich daher ein mittlerer Partikeldurchmesser von 347 nm. Die TEM-Untersuchungen der Core/Shell-Probe mit langen Zutropfzeiten zeigen, dass einzelne Partikel die gleiche Dimension besitzen wie die Proben nach konventioneller Methode, jedoch mit der gewünschten zweiphasigen Struktur. Abb. 105 zeigt ein Agglomerat von sphärischen und gut separierten Core/Shell-Partikeln mit einer Dimension von < 30 nm. Dieses Agglomerat zeigt einen Teil derselben Probe wie Abb. 101 b).

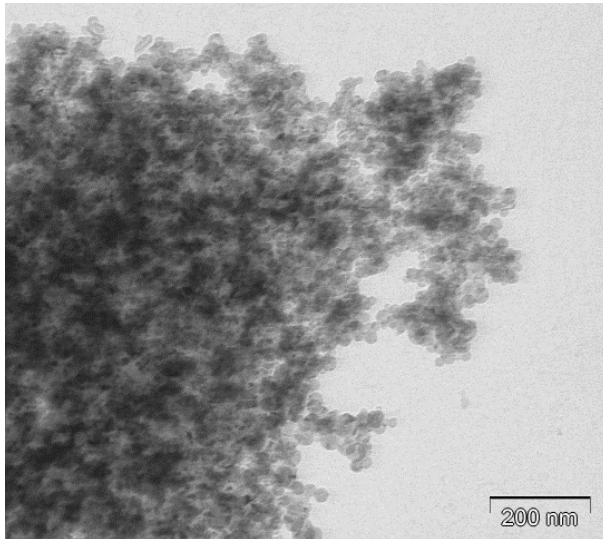


Abb. 105: TEM-Aufnahme eines mittels Core/Shell-Synthese hergestellten Produktes mit 2 mol% TA im Kern und einer Schale aus reinem TA

Abb. 106 zeigt die dazugehörige Statistik. Ausgewertet wurden etwa 500 Partikel in einem Bereich von 15 bis 45 nm.

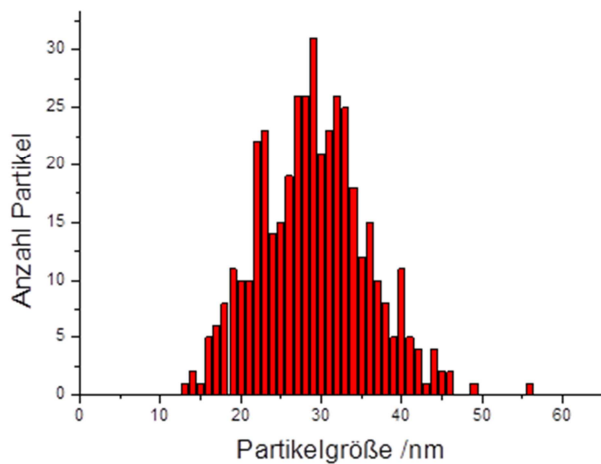


Abb. 106: Statistische Auswertung der Partikelgröße derselben Probe mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 28 nm.

Für die Core/Shell-Probe nach den neuen Synthesebedingungen (schnelle Zugabe des Monomers im zweiten Schritt) konnte zwar eine Verminderung der Partikelgröße in der Gesamtheit erreicht werden, jedoch liegen keine bzw. kaum noch

Kern/Schale-Morphologien der Partikel vor.

Zusammenfassend kann daher festgestellt werden, dass eine Verlängerung der Zutropfzeit zu einheitlicheren Partikeln führt. Die Bedingungen der „starved conditions“ verbessern die Ausbildung von Kern/Schale-Strukturen. Dies spiegelt sich auch in den Werten für die Glastemperaturen wieder. Hier konnten Doppel- $T_g$ s nur für Systeme mit langen Polymerisationszeiten festgestellt werden, bei denen die Schalenbildung über drei Stunden erfolgte.

Allgemein lässt sich festhalten, dass sich durch den zweiten Syntheseschritt unter bestimmten Bedingungen mindestens drei Arten von Partikeln ergeben können:

- Partikel, die aus 5-6 Kernpartikeln bestehen, um die sich eine Schale gebildet hat
- Sekundärpartikel aus reinem TA, zu einem späteren Zeitpunkt in der Synthese gebildet
- gut separierte Partikel aus einem Kern und einer Schale in der gleichen Dimension wie Produkte der konventionellen Methode

Die ersten beiden Punkte gilt es durch geeignete Synthesemethoden zu unterdrücken bzw. zu minimieren. Eine Erhöhung des Energieeintrags und eine hohe Stabilität des Emulgatorsystems würden die Stabilität einzelner Core/Shell-Partikel zudem verbessern

### **6.5 Polymere Nanokomposite mit polymeren Nanopartikeln**

Polymere Nanokomposite wurden hergestellt, indem polymere Nanopartikel mechanisch in HNBR als polare Kautschukmatrix eingemischt wurden. Im Folgenden werden die Ergebnisse zu den Mischversuchen und den verwendeten Prüfmethode vorgestellt.

#### **6.5.1 Mischungsherstellung**

Sämtliche im Verlauf des Kapitels über polymere Nanokomposite untersuchten Mischungen wurden mit Therban 3904 im Innenmischer angefertigt. Der verwendete Kautschuk besitzt einen Acrylnitril-Gehalt von 39 mol% bei mittlerer Viskosität und vollständiger Hydrierung. Eine Vernetzung über Peroxide wurde daher ausgewählt. Verwendet wurde ein aliphatisches Peroxid (2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)-hexan), da in ersten Versuchen mit dem aromatischen Peroxid Dicumylperoxid Vulkanisate mit Lufteinschlüssen erhalten wurden. Zur Steigerung der Vernetzungseffizienz wurde zudem Triallylisocyanurat im Vernetzungssystem verwendet. Als weiterer Mischungszusatz wurde CaO beigelegt. Dieses dient dem Abfangen von eventuell noch vorhandenem Restwassergehalt. Über die Rezepturen, wie sie in Tab. 16 dargestellt sind, konnten homogene und blasenfreie Prüfplatten vulkanisiert werden, an denen Zug/Dehnungs-Untersuchungen durchgeführt worden sind.

Tab. 16: Rezepturen zur Mischungsherstellung von Nanokompositen mit PEA-co-10mol%TA und Ruß

HNBR pur		HNBR_50phr polym. NP		HNBR_50phr N990		HNBR_25phr_25phr	
Substanz	Menge /phr	Substanz	Menge /phr	Substanz	Menge /phr	Substanz	Menge /phr
Therban 3904	150	Therban 3904	100	Therban 3904	100	Therban 3904	100
polym. NP	0	polym. NP	50	polym. NP	0	polym. NP	25
N990	0	N990	0	N990	50	N990	25
CaO	4	CaO	4	CaO	4	CaO	4
Peroxan	3	Peroxan	3	Peroxan	3	Peroxan	3
TAIC	3	TAIC	3	TAIC	3	TAIC	3
Summe	160	Summe	160	Summe	160	Summe	160

Die jeweiligen Einwaagen der Rezepturen erfolgten in phr (parts per hundred rubber). Hergestellt wurden Mischungen mit jeweils 50 phr Füllstoff. Verglichen wurden zunächst 50 phr polymere Nanopartikel des Typs PEA-co-10mol%TA (in der Folge abgekürzt als polym. NP) mit der entsprechenden Menge an Ruß N990. Eine Kombination von jeweils 25 phr Ruß und 25 phr polymeren Partikeln wurde ebenfalls hergestellt. Die gleichen Rezepturen wurden für Core/Shell-Proben mit 2 mol%TA im Kern und einer Schale, bestehend aus reinem TA, verwendet.

Zunächst erfolgten die Mischungen mit N990. Später wurden Mischungen mit dem Standardruß N550 für HNBR-Kautschuke angefertigt. An den Rohmischungen wurden amplitudenabhängige Messungen des Speicher- und Verlustmoduls vorgenommen. An den Vulkanisaten wurden Zug-/Dehnungs-Messungen durchgeführt.

### 6.5.2 Mikroskopische Untersuchungen

Die hergestellten Vulkanisate mit PEA-co-10mol%TA wurden auf ihre Mischgüte hin mittels TEM untersucht. Zudem sollte die Partikelmorphologie überprüft werden. Hierfür wurde ein Nanokomposit mit lediglich 5 phr Füllstoffanteil (ca. 3 Vol%) hergestellt. TEM-Aufnahmen dieses Produktes zeigen die Abbildungen Abb. 107 und Abb. 108 bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

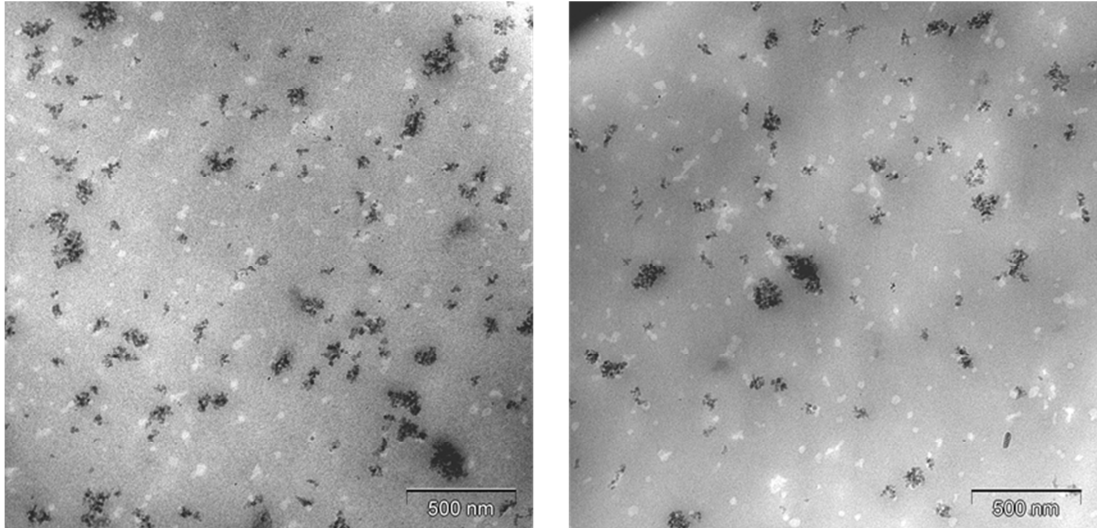


Abb. 107: TEM-Aufnahmen eines Nanokomposits mit 5 phr an polymeren Nanopartikeln des Typs PEA-co-10mol%TA

Dargestellt sind Nanokomposite mit ausschließlich polymerem Füllstoff. Unterschiede in den Kontrasten kommen durch Elektronendichte-Unterschiede zustande. Die graue Phase stellt die Polymermatrix HNBR dar. Bei den dunkleren Agglomeraten handelt es sich um den Säurefänger CaO. Dieser lagert sich bevorzugt in der hellen Phase an. Die helle Phase stellt die synthetisierten, sphärischen Nanopartikel dar. Diese liegen vereinzelt und separiert vor. Agglomerate von nur wenigen Partikeln sind zu erkennen. Die Füllstoffverteilung ist sehr homogen.

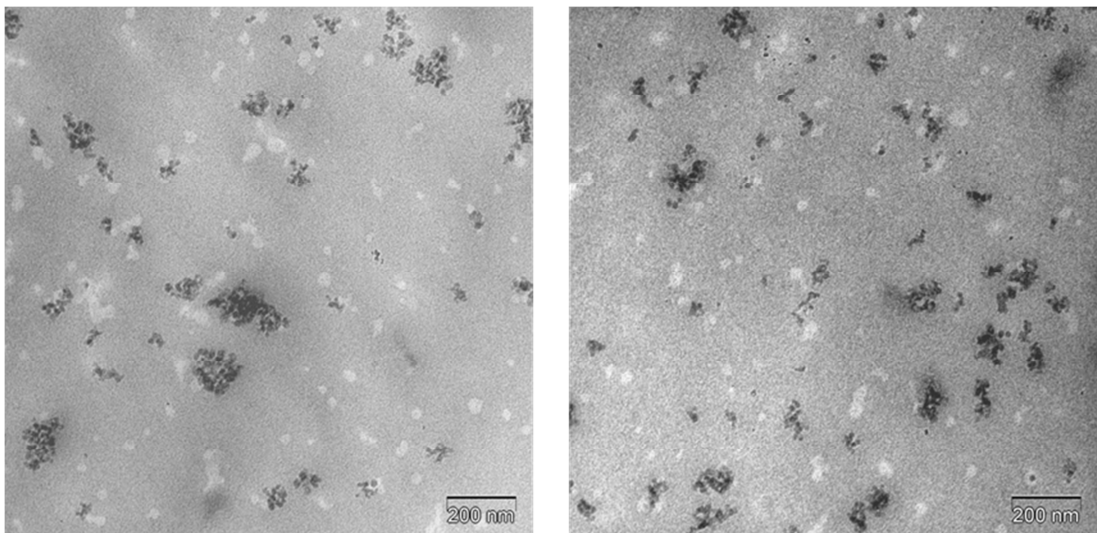


Abb. 108: TEM-Aufnahmen des Nanokomposits mit 5 phr an polymeren Nanopartikeln des Typs PEA-co-10mol%TA bei stärkerer Vergrößerung

Bei stärkerer Vergrößerung wird die iso-Dimensionalität des polymeren Füllstoffs noch einmal deutlicher. Die Partikelgrößen von einzelnen Partikeln konnten mit  $28 \pm 4$  nm bestimmt werden. Dieser Wert liegt im Vergleich zu

dem aus den vorangegangenen TEM-Messungen aus Emulsion noch etwas niedriger (vgl.  $37 \pm 6$  nm). Dies lässt sich über die stärkere Abgrenzung der Partikel in der Polymermatrix erklären. Es liegt eine schärfere Phasengrenzfläche vor und die Bestimmung der Partikelgröße ist eindeutiger.

Abb. 109 zeigt das polymere Nanokomposit mit einem Füllstoffanteil von 50 phr. Die polymeren Füllstoffe besitzen eine deutlich geringere Dichte als Ruß ( $1,84 \text{ g/cm}^3$ ) und die Dichte wird mit etwa  $1,0 \text{ g/cm}^3$  angenommen. Daraus ergibt sich ein Füllstoff-Volumenanteil von ca. 33 Vol%.

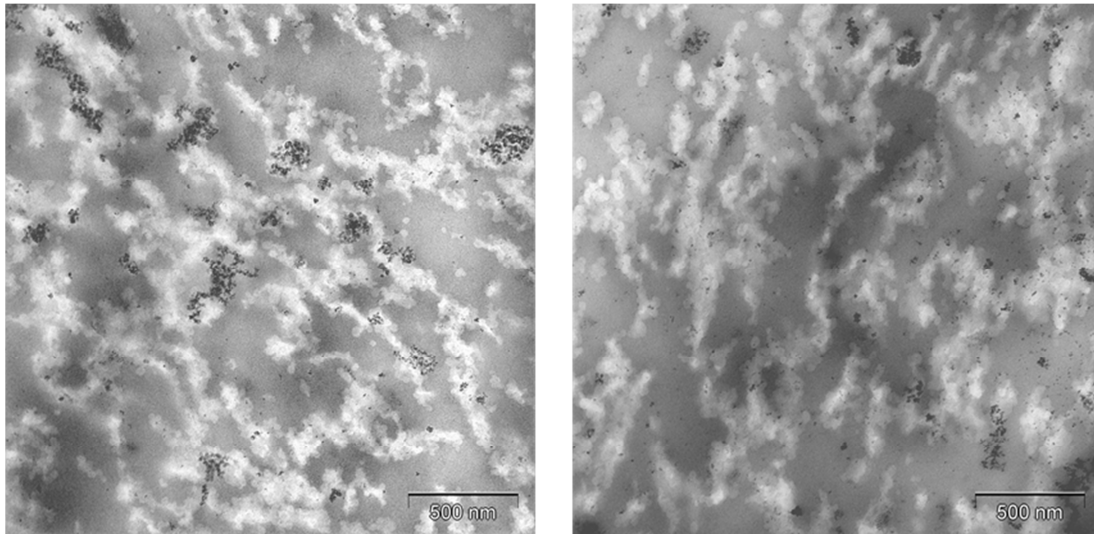


Abb. 109 a) und b): Nanokomposit bestehend aus HNBR und polymerem Füllstoff mit einem Füllstoffanteil von ca. 33 Vol%

Die helleren Domänen liegen nun zahlreicher vor und bilden ein Netzwerk aus. Dabei handelt es sich jedoch nur um lockere Aggregate, die durch mechanischen Eintrag zerstört werden können. Dies bestätigt Abb. 107, da hier lediglich eine Verdünnung der höherkonzentrierten Probe vorgenommen wurde. Die Verträglichkeit vom polymeren Füllstoff und der polaren Kautschukmatrix scheint gegeben.

### 6.5.3 Mechanisch-dynamische Eigenschaften

In diesem Kapitel werden sämtliche Untersuchungen zu mechanisch-dynamischen Eigenschaften zusammengefasst, die an den Mischungen mit polymeren Nanopartikeln und Core/Shell-Produkten durchgeführt wurden. Zunächst wird das Vernetzungsverhalten der Mischungen beschrieben.

#### *Vulkametrie*

Über die Drehmomentmessung der Vulkametrie wird der zeitliche Verlauf der Vernetzung verfolgt. Die Aufnahme einer Vulkameterkurve hat daher zum einen den Zweck, den zeitlichen Verlauf des Vulkanisationsprozesses



darzustellen. Abb. 110 und Abb. 111 zeigen die jeweiligen Vulkameterkurven für die Mischungen mit PEA-co-10mol% TA und den Core/Shell-Produkten. Zum anderen können Aussagen zur Inkubationszeit des Vernetzungssystems und somit zur Handhabung bei der Vulkanisation getroffen werden. Da hier peroxidisch vernetzt wird, liegen in allen Fällen niedrige Inkubationszeiten von wenigen Sekunden vor. Des Weiteren kann über die Drehmomentdifferenz  $S'_{\max} - S'_{\min}$  eine Aussage über die hydrodynamische Verstärkung des Füllstoffsystems getroffen werden. Je höher die Differenz, desto größer ist die verstärkende Wirkung des Füllstoffs.

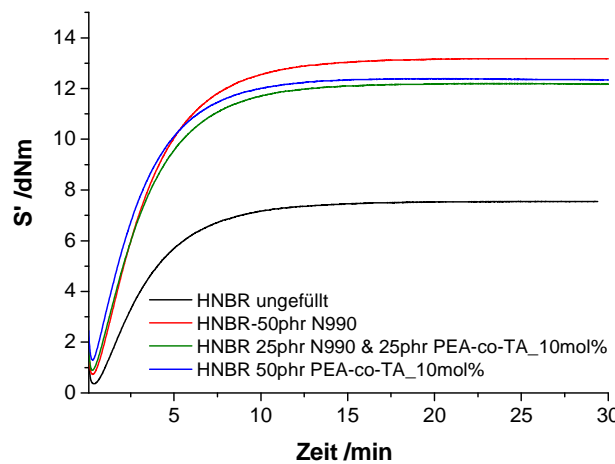


Abb. 110: Vulkameterkurven für das System mit PEA-co-10mol% TA

Für das einphasige System mit 10 mol% TA ergeben sich sehr ähnliche Kurvenverläufe. Der Anstieg im Drehmoment ist im Vergleich für das reine Rußsystem am höchsten. Der Anstieg im Drehmoment erfolgt für das reine polymere Nanokomposit

minimal schneller, erreicht jedoch das Plateau bei niedrigerem Drehmomentwert.

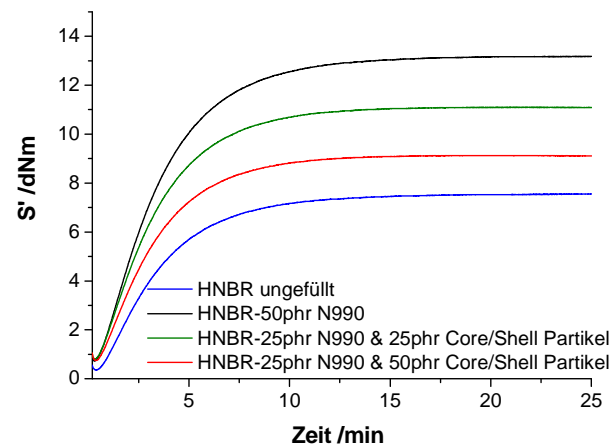


Abb. 111: Vulkameterkurven für das System mit PEA-co-2mol% TA Core/Shell

Für das zweiphasige System mit Core/Shell-Partikeln ergeben sich deutlichere Unterschiede in  $\Delta S$ . Entweder wird die Vernetzungseffizienz durch die eingesetzten Partikel vermindert oder die hydrodynamische Verstärkung der Core/Shell-Partikel ist

geringer.

Ferner können Aussagen über das Abbauverhalten gemacht werden [Ryzko, (156)]. Nach Erreichen des Plateaus, was für ein fertig ausgebildetes Netzwerk spricht, können für andere Systeme entweder eine sog. Reversion oder aber ein langsam weiter ansteigendes Drehmoment beobachtet werden („Marching Modulus“). Eine Reversion spricht für bereits auftretende Ketenspaltungen, die eine Verringerung der erforderlichen Kraft bei Scherde-

formationen bewirkt. Die Vulkanisationskurve fällt wieder ab. Beim Marching Modulus führt bei zunehmender thermischer Alterung eine weitere Erhöhung der Vernetzung zu einer Versteifung des Materials [Röthemeyer, (35)]. Beide Phänomene können bei den vorliegenden Proben nicht gefunden werden. Der HNBR ist in diesem Bereich thermisch stabil und die Vernetzung ist bei Erreichen des Plateaus abgeschlossen.

Bei entsprechender Auswertung können ebenfalls Aussagen über die Geschwindigkeit von Vernetzungen und Aktivierungsenergien getroffen werden. Diese Methode wird hier jedoch nicht angewandt.

Häufig wird der Wert bei  $t_{90}$  als Zeitpunkt gewählt, um Aussagen zur Vulkanisationsdauer zu treffen. Der  $t_{90}$ -Wert gibt den Wert an, bei dem 90% der Drehmomentdifferenz  $S'_{\max}-S'_{\min}$  erreicht worden ist. Bei der Vulkanisation wird dieser Wert bzw. diese Zeit verwendet, um die Vulkanisationsdauer festzulegen. Bei den vorliegenden Mischungen liegt der  $t_{90}$ -Wert zwischen 6 und 8 Minuten, so dass die Vulkanisation der 2 mm Prüfplatten bei 180 °C für 8-10 min erfolgte, denn pro 1 mm Probendicke wird die Vulkanisationszeit um eine weitere Minute erhöht.

### Zug-/Dehnungsverhalten

An den vulkanisierten Prüfplatten wurden im Anschluss Zug-/Dehnungsmessungen durchgeführt, um den Einfluss der jeweiligen Füllstoffe beurteilen zu können. Die Änderungen in den Modul-Werten des Nanokomposits mit PEA-co-10mol% TA-Partikeln sind in Abb. 112 dargestellt.

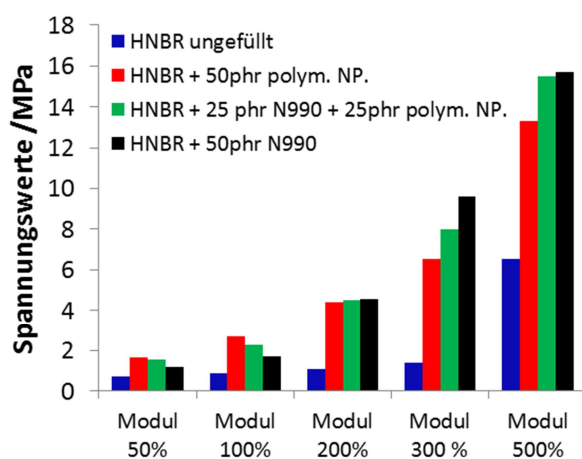


Abb. 112: Spannungswerte bei bestimmten Moduln des Nanokomposits mit PEA-co-10mol% TA-Partikeln

Der Vergleich mit Rußmischungen zeigt zwei interessante Bereiche mit gegensätzlichem Verhalten. Im Bereich von niedrigen Deformationen liegen die Spannungswerte für die polymeren Füllstoffe über denen des Rußes. Dies spricht für eine gute Anbin-

dung des polymeren Füllstoffs an die Kautschukmatrix und bestätigt die morphologischen Untersuchungen, die eine gute Verträglichkeit von Polymermatrix und Füllstoff zeigen. Erst bei Dehnungen von > 200 % steigen die

Spannungswerte für den Ruß stärker an. Die Reißdehnung ist bei sämtlichen Proben ähnlich und liegt bei ca. 550 %.

Abb. 113 zeigt einen Ausschnitt aus den jeweiligen Zugspannungskurven bei kleinen Deformationen.

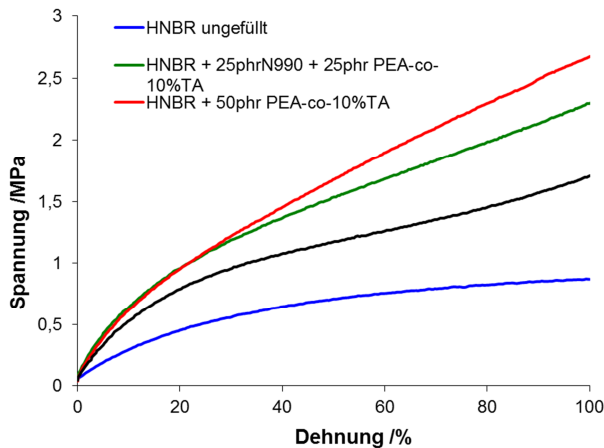


Abb. 113: Zug/Dehnungsverhalten der Nanokomposite mit PEA-co-10mol% TA-Nanopartikeln bei kleinen Deformationen

Der Anstieg in den Spannungswerten ist für das System mit reinen polymeren Nanopartikeln im Bereich kleiner Deformationen am höchsten.

Die Nanokomposite mit Core/Shell-Partikeln ergeben ein etwas anderes Bild.

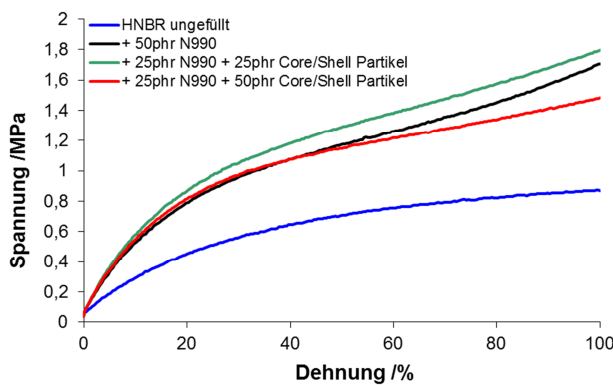


Abb. 114: Zug/Dehnungsverhalten der Nanokomposite mit Core/Shell-Nanopartikeln bei kleinen Deformationen

Zwar liegen bei kleinen Deformationen die Spannungswerte für alle drei Produkte bei einem ähnlichen Wert (Abb. 114), jedoch ergeben sich niedrigere Spannungswerte über den gesamten Deformationsbereich (Abb. 115).

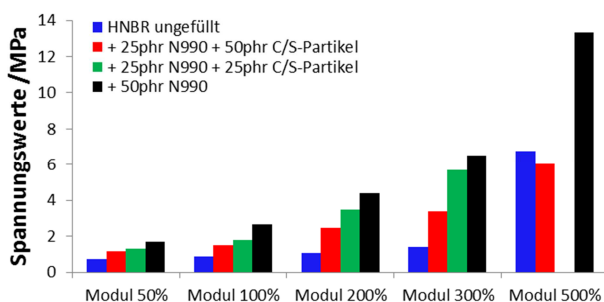


Abb. 115: Spannungswerte bei bestimmten Moduln des Nanokomposits mit Core/Shell-Partikeln

Ab einer Dehnung von 100 % steigt die Zugspannung für das reine Rußsystem stärker an. Die niedrigeren Spannungswerte bei Produkten, die Core/Shell-Partikel enthalten, können darüber erklärt werden, dass bei den Core/Shell-Partikeln noch ein deutlich elastischer Anteil vorliegt. Die Polymerketten können an diesen leichter vorbei gleiten und Spannungsspitzen werden darüber abgebaut.

**Rubber Process Analyzer (RPA)**

Im Folgenden werden dynamisch-mechanischen Eigenschaften der unvulkanisierten Mischungen vorgestellt, die mittels RPA ermittelt wurden.

Bei Messungen mittels RPA werden Probekörper zyklisch, sinoidal deformiert und der Speicher- und Verlustmodul amplitudenabhängig bestimmt [Dick, (130)]. Sowohl die dynamischen Eigenschaften von Mischungen, von unvernetzten Systemen als auch die von Vulkanisaten können darüber gemessen werden. Bei einer RPA-Messung werden Proben über Scherung deformiert, indem die untere Platte der Kegel-Kegel-Geometrie sinoidal in einem abgedichteten Hohlraum unter Druck oszilliert wird [Ryzko, (156)]. Die Frequenz kann dabei in einem Bereich von 0,002 bis 33,33 Hz variiert werden. Scherdeformationen von 0,05 bis 90 ° sind möglich und der Temperaturmessbereich liegt bei 40 bis 230 °C. Bei der RPA wird der zeitliche Verlauf des resultierenden Torsionsmomentes bestimmt und daraus die Wand Schubspannung, der komplexe Schubmodul und die komplexe Viskosität berechnet, sowie die elastischen und viskosen Anteile dieser Messwerte.

Die Methode der RPA zeichnet sich durch hohe Messgenauigkeiten aus. Beachtet werden müssen jedoch die Bedingungen von Mischungen wie z.B. deren Vorbehandlungen. Durch unterschiedliche Lagerungszeiten von ruß- oder kieselsäure-gefüllten Rohmischungen vor der Messung können verschieden starke Agglomerationen des Füllstoffs auftreten und so den Payne-Effekt beeinflussen. Eine gleiche Vorbehandlung der Proben ist daher wichtig.

Dargestellt werden jeweils der Speichermodul  $G'$  gegen die Deformationsamplitude aufgetragen für Mischungen von einphasigen und zweiphasigen Nanopartikeln im Vergleich zu Ruß N550 (Abb. 116).

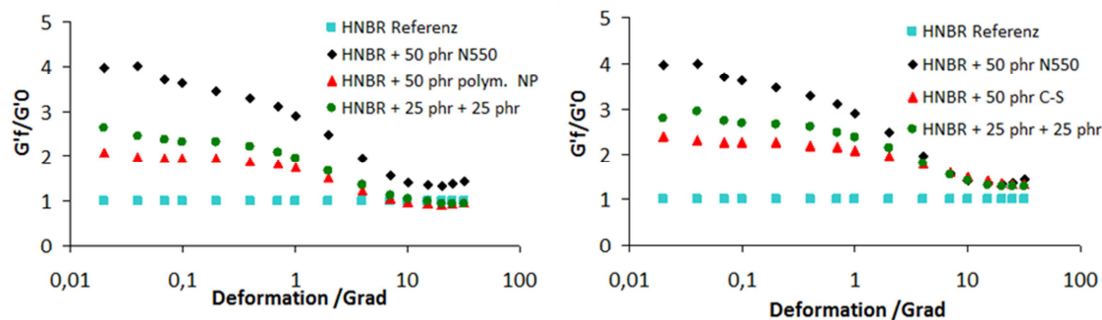


Abb. 116 a) und b): Änderungen des Speichermoduls  $G'$  mit steigender Deformation für HNBR-Mischungen mit a) PEA-co-10mol%TA-Partikeln und b) mit Core/Shell-Partikeln (2mol% TA im Kern und 11,5 mol% TA in der Schale)

Der Verstärkungsfaktor der Partikel wird jeweils im Bezug zum ungefüllten System betrachtet. Für kleine Amplituden beträgt der Verstärkungsfaktor von N550 ca. 4. Für das System mit PEA-co-10mol%TA (Abb. 116) kann unter Verwendung von reinen polymeren Nanopartikeln ein Verstärkungsfaktor von 2 ermittelt werden. Die Kombination von jeweils 25 phr Füllstoff reiht sich dazwischen ein.

### 6.6 Polymere Nanokomposite mit Schichtsilikaten

Im Kapitel über polymere Nanokomposite mit anorganischen Nanofüllstoffen werden die Ergebnisse zum Einbau von MMT und OMMT in PEA als Polymermatrix besprochen. Unterschiedliche Syntheserouten und weitere Zusätze bzw. Modifizierungen werden aufgezeigt, um Nanokomposite mit einer Dispersion von Schichtsilikat auf makroskopischer Ebene zu erreichen.

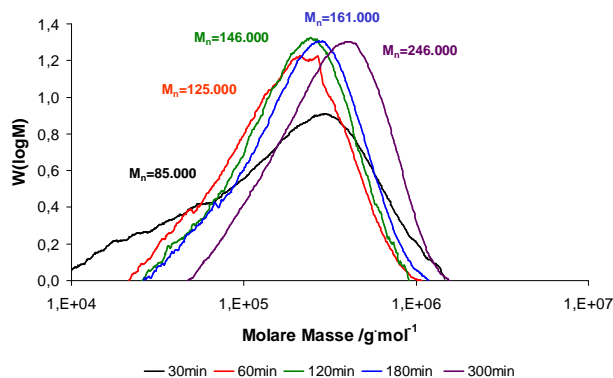
#### 6.6.1 Darstellung von PEA/MMT

Die Synthese von Nanokompositen des Typs PEA/MMT erfolgte auf zwei Arten. Zum einen wurde das Schichtsilikat bei der Polymerisation von PEA in Emulsion *in-situ* eingesetzt und dadurch in die Polymermatrix eingebracht. Zum anderen wurde das Schichtsilikat in das Rohpolymer auf der Walze durch mechanischen Eintrag eingemischt. Beide Produkte werden miteinander verglichen.

##### *In-situ-Synthese*

Über den Syntheseweg des *in-situ*-Einbaus wird sich eine gute und homogene Dispersion des anorganischen Füllstoffs im Polymer versprochen.

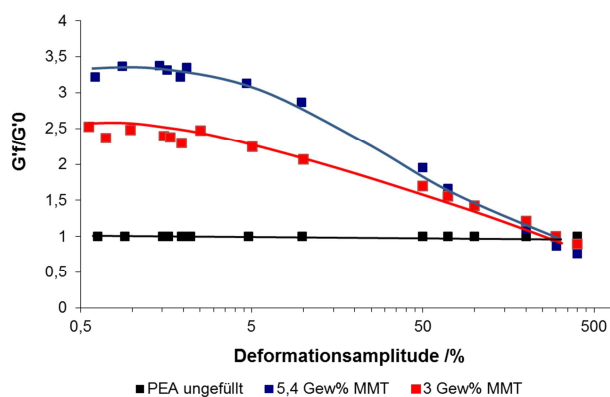
Zunächst wurde das Polymerisationsverhalten von EA in Anwesenheit von MMT untersucht. Hierzu wurden Untersuchungen zur Reaktionszeit wie beim linearen PEA (S. 109) vorgenommen und die Entwicklung der Molmasse mittels GPC verfolgt. Das Schichtsilikat wurde nach der Synthese und vor der Messung über Zentrifugieren abgetrennt. Vergleichend zum linearen PEA ergeben sich Unterschiede in der Reaktionszeit, wie Abb. 117 zeigt.



**Abb. 117:** Entwicklung der Molmasse mit steigender Reaktionsdauer

Die gebildeten Molmassen liegen alle deutlich unter denen vom reinen PEA. Mit steigender Reaktionsdauer von bis zu sechs Stunden nimmt die Molmasse bis zu einem Wert von knapp 250.000g/mol zu. Dieser liegt deutlich unter dem des reinen PEAs (bis zu 650.000 g/mol), bei dem die maximale Molmasse bereits nach 60 min erreicht war. Reaktionen mit MMT als Reaktionspartner benötigen anscheinend längere Polymerisationszeiten. Eine hemmende Wirkung von MMT auf das Polymerisationsverhalten wird vermutet. Eine weitere mögliche Erklärung könnte sein, dass beim Abtrennen des Schichtsilikates im Vorfeld der Messungen auch hochmolekulares PEA abgetrennt wurde bzw. der Anteil an Polymer, der in Form von „bound rubber“ bereits an den Füllstoff gebunden ist und nicht gelöst werden kann. Eine eindeutige Auswertung der Messergebnisse ist daher nicht möglich.

Über eine *in-situ*-Synthese von MMT in Emulsion gelingt der Einbau von Schichtsilikat in die Polymermatrix. Dies kann durch TGA-Untersuchungen bestätigt werden. In einem Bereich von 1,3 bis 5,4 Gew% MMT im Ausgangsgemisch (bezogen auf die Monomermenge) konnte ein nahezu vollständiger Einbau von MMT beobachtet werden. Messungen zum viskoelastischen Verhalten wurden an diesen Proben durchgeführt und es kann gezeigt werden, dass der Einbau von 3 bzw. 5,4 Gew% MMT in das Polymer zu einem deutlichen Anstieg im Speichermodul führt (Abb. 118).



**Abb. 118:** Vergleich von Synthekautschuken, ungefüllt und mit ca. 5,4 Gew% MMT

Gemessen wurde die Änderung des Speichermoduls  $G'$  mit Erhöhung der Deformationsamplitude (von 0,28 bis 399 %). Die Auftragung erfolgte, indem der Einfluss der Polymermatrix herausgenommen wurde ( $G'_{\text{gefüllt}}/G'_{\text{ungefüllt}}$ ). Für 3 Gew% MMT im Polymer (entspricht 1,3 Vol%) ergibt sich für kleine Amplituden ein Verstärkungsfaktor von 2,5. Bei 5,4 Gew% MMT (entspricht 2,3 Vol%) beträgt dieser knapp

3,5. Die Umrechnung von Gew% in Vol% erfolgte mit einer angenommenen Dichte von  $1,21 \text{ g/cm}^3$  für das Polymer und dem Literaturwert der Dichte von MMT ( $2,86 \text{ g/cm}^3$ ). Die eigene Bestimmung der Dichte mittels Pyknometer ergab mit  $2,23 \text{ g/cm}^3$  einen deutlich niedrigeren Wert für die Dichte des MMT. Bereits bei diesen kleinen Füllstoff-Volumenanteilen findet die Ausbildung eines Netzwerkes statt, das mit Erhöhung der Dehnungsamplitude zerstört wird.

### *Einnischen auf der Walze*

In Abb. 119 sind erneut ungefülltes PEA und das *in-situ* hergestellte Nanokomposit mit 5,4 Gew% MMT dargestellt. Bei einer weiteren Probe wurde die entsprechende Menge an Schichtsilikat erst nachträglich auf der Walze eingearbeitet. Das Produkt ist inhomogener als die über die Synthese hergestellten Nanokomposite. Dies zeigt sich auch in den Modulwerten. Der Speichermodul des Produktes liegt bei den jeweiligen Dehnungsamplituden nur leicht über den Werten der ungefüllten Referenzprobe.

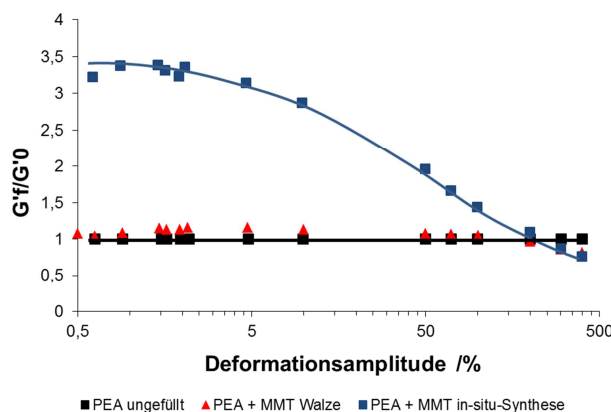
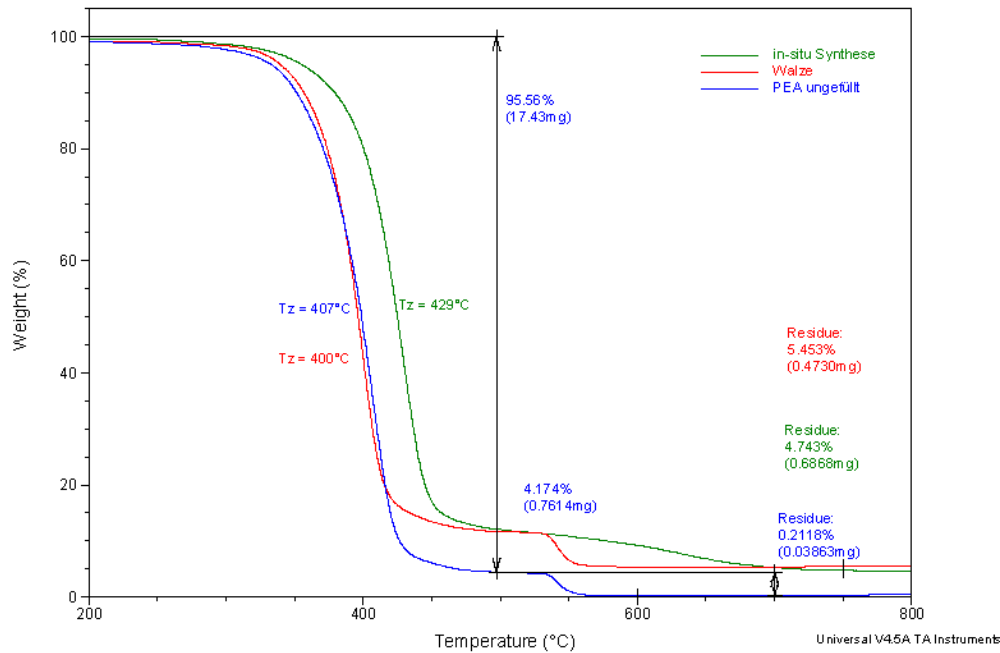


Abb. 119: Vergleich von ungefülltem Polymer mit Nanokompositen, die mechanisch und über *in-situ*-Synthese hergestellt wurden

Der niedrige Wert von  $G'$  spricht für eine schlechte Dispersion des Füllstoffs. Die unzureichende Distribution und Dispersion des MMT hängt zudem sicherlich mit der schlechten Verarbeitbarkeit des Acrylatkautschukes zusammen.

Insgesamt ergibt sich ein sehr klebriges Material, das auf der Walze nur schwer verarbeitet werden kann. Bei besserer Mischungsherstellung würde der Wert für auf der Walze eingearbeitetes Schichtsilikat mit Sicherheit höher liegen. Der Verstärkungsfaktor von ca. 3,5 bei kleinen Amplituden und einem Füllstoff-Volumenanteil von 2,3 % spricht jedoch für eine bessere Dispersion des Schichtsilikates über die Einarbeitung während der Synthese.

Die Ergebnisse spiegeln sich auch in den (exemplarischen) Kurven der thermogravimetrischen Analyse wieder (Abb. 120). An sämtlichen Proben wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt. Verwendet wurde das Standardverfahren mit einer Aufheizrate von  $20 \text{ °C/min}$  in einem Temperaturbereich von 30 bis  $800 \text{ °C}$ . Bei  $500 \text{ °C}$  wurde von Stickstoff als Spülgas auf synthetischer Luft umgeschaltet, um sämtliche organische Bestandteile zu verkohlen.



**Abb. 120: Vergleichende TGA-Messungen von PEA ungefüllt und der Einarbeitung von originärem Schichtsilikat über Synthese und Walze**

Ungefülltes PEA besitzt eine Zersetzungstemperatur  $T_z$  von 407°C. Insgesamt ergeben sich zwei Stufen. Die erste Stufe zeigt einen Masseverlust bis 500 °C von knapp 96 %. Bereits nach Erhöhung der Temperatur um 50 °C nach Umschaltung der Gase sind sämtliche Bestandteile des Produktes verkohlt. Der Restgehalt von ca. 0,2 % lässt sich über Ascherückstände erklären.

Im Vergleich zum Rohpolymer liegt die Zersetzungstemperatur der Probe, die auf der Walze hergestellt wurde, bei knapp 400°C und somit niedriger als die der Referenzprobe. Durch die Verarbeitung auf der Walze kommt es bereits zu einem Abbau des Polymers. Die erste Stufe ist auf Grund des anorganischen Anteils geringer. Die komplette Verkohlung der organischen Bestandteile oberhalb 500°C bei Luftzufuhr erfolgt wie bei dem reinen Polymer. Der Restgehalt beträgt im Mittel 5 Gew%. Allerdings zeigen Mehrfachmessungen die Inhomogenität der gewalzten Probe (5,0 %  $\pm$  0,54 %).

Sämtliche Proben des Typs PEA/MMT, die über Emulsionspolymerisation synthetisiert wurden, haben eine höhere Zersetzungstemperatur als das Rohpolymer. Der Wert liegt mit 429 °C gut 20 °C über dem des ungefüllten Materials. Zudem kann für diese Produkte eine stark verbreiterte zweite Stufe festgestellt werden. Erst bei etwa 750 °C ist der organische Anteil des Komposits komplett verkohlt. Eine mögliche Ursache für die Verbreiterung der Stufe könnte die Anbindung eines Teils des Polymers an den Füllstoff sein. Durch die Anordnung der einzelnen Silikatschichten mit hohem As-



pektverhältnis wird eine Diffusion des Sauerstoffs auf Grund der Barriereigenschaften von MMT erschwert. Der Sauerstoff benötigt länger, um in das Material einzudiffundieren und dort das Polymer zu oxidieren. Das auf der Walze eingearbeitete Schichtsilikat führte hingegen zu keiner Verbreiterung der Stufe. Die Einarbeitung über die Synthese führt zu einer homogeneren Dispersion des anorganischen Füllstoffs.

Generell lässt sich feststellen, dass eine Einarbeitung von MMT in PEA als Polymermatrix erfolgt. Auf Grund seiner hohen Polarität eignet sich PEA, um Nanokomposite herzustellen, die eine homogen und gut dispergierte Füllstoffphase enthalten. Diese Ergebnisse werden auch in den Untersuchungen von Klafke de Azeredo [(20)] gefunden. Unter Verwendung des Verfahrens der dynamischen Co-Koagulation findet ein bevorzugter Einbau von Schichtsilikat in polare Kautschuke mit einer hohen Molmasse statt.

### 6.6.2 Einsatz von Acrylsäure als Comonomer

Acrylsäure (AA) wird in der Literatur [Bsp.: Silva, (157), Tran, (158)] als Hilfsmittel beschrieben, um die Dispersion von Schichtsilikat zu verbessern. Die Silikatschichten im MMT sind über die Gesamtheit negativ geladen.  $\text{Na}^+$ -,  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Mg}^{2+}$ - und  $\text{K}^+$  befinden sich als Gegenionen zwischen den Schichten. Insgesamt ergibt sich ein hydrophiles Material, das nur schlecht mit hydrophobem Monomer wechselwirkt. Zu diesem Zweck kann entweder die Modifizierung mit organischem Alkylammoniumbromid erfolgen, wie im nachfolgenden Kapitel erläutert wird (Kap. 6.6.3) oder über die Verwendung von polarer Acrylsäure als Vermittler.

#### *Umsatzverhalten*

Bereits für das Comonomer TA wurde dessen Einfluss auf die Reaktionskinetik mit Untersuchungen zum Umsatzverhalten ermittelt. Dies wurde auch für das hydrophile Comonomer Acrylsäure vorgenommen. Der Anstieg vom Feststoffanteil ist ähnlich schnell wie der von TA, wie Abb. 121 zeigt.

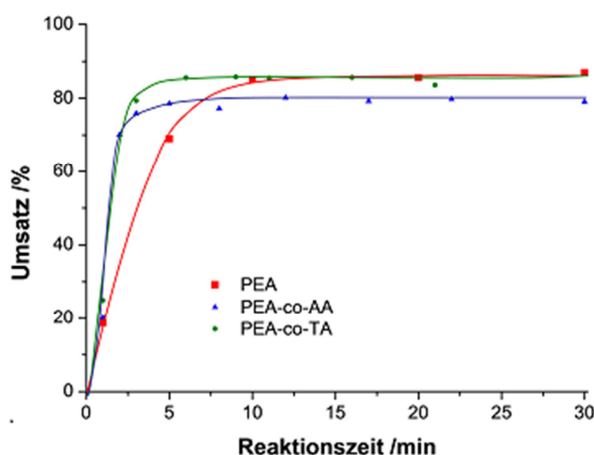


Abb. 121: Graphik aus Origin mit Fits verwenden Umsatzentwicklung für die Synthesen PEA, PEA-co-5mol%TA und PEA-co-5mol%AA

Die Copolymerisation mit Acrylsäure der gleichen Menge wie bereits bei TA (5 mol%) ergibt einen maximalen Umsatz, der etwa 10 % unter dem des PEA

liegt. Dies lässt sich auf die stark erhöhte Wasserlöslichkeit des Comonomers zurückführen. Je höher wasserlöslich das Monomer ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass eine Polymerisation in der wässrigen Phase stattfindet. Zudem sinkt die Adsorptionsfähigkeit von Emulgatormolekülen mit steigender Polarität von Monomeren, wie Sutterlin *et al.* zeigen konnten [ (159)]. Es kommt zur vermehrten Bildung von Koagulatanteil, wie Capek *et al.* für das System BA und AN fanden [ (160)]. Dieser Teil des Polymerisats fällt auf Grund der niedrigeren Stabilität bereits bei der Synthese an und wird im Anschluss an die Synthese abfiltriert. Der theoretisch errechnete maximal erreichbare Umsatz liegt somit höher als der reale. Der Reaktionsverlauf ist ähnlich wie der mit dem vernetzenden Comonomer TA.

Auch für dieses System wurden DSC-Messungen an den jeweiligen Produkten zu den Reaktionszeiten durchgeführt. Interessanterweise ergeben sich für diese Produkte zwei deutlich voneinander getrennte Glasübergangstemperaturen. Abb. 122 zeigt die Entwicklung der  $T_g$  mit zunehmender Reaktionszeit und somit mit steigendem Umsatz.

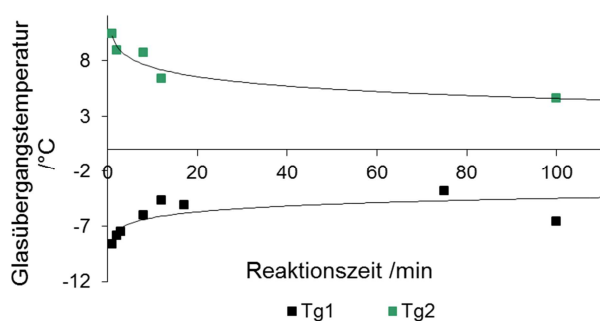


Abb. 122: Entwicklung der Glasübergangstemperaturen mit der Reaktionszeit für PEA-co-5mol%AA

$T_{g1}$  deckt in etwa einen Temperaturbereich ab, der um 3-5 °C höher liegt als der des Homopolymers PEA. Ein zweites  $T_g$  bei ca. 5-10 °C spricht für einen höheren Anteil an eingebautem Monomer AA in das Copolymer.

Die  $T_g$  von reiner Polyacrylsäure liegt deutlich höher bei etwa 128 °C. Die Ausbildung einer zweiten Glasstufe kann über uneinheitlich aufgebaute Copolymere erklärt werden. Zum einen könnten Blockcopolymere gebildet werden, die unterschiedlich lange Sequenzen an Acrylsäure enthalten oder aber über die Ausbildung von zwei Copolymeren, die nebeneinander im Produkt vorliegen. Zur weiteren Untersuchung dieser Beobachtung wurde in der Folge der AA-Anteil variiert und das Einbauverhalten untersucht.

### Copolymerisationsverhalten von PEA-co-AA

Acrylsäure wurde zur Untersuchung des Einbauverhaltens in einem Bereich von 5-80 mol% in Bezug auf das Ausgangsmonomergemisch variiert. Abb. 123 zeigt die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur für das System PEA-co-AA von der Menge der Acrylsäure im Monomergemisch. Die  $T_g$ s der jeweiligen Homopolymere liegen bei -12 °C und ca. 128 °C.

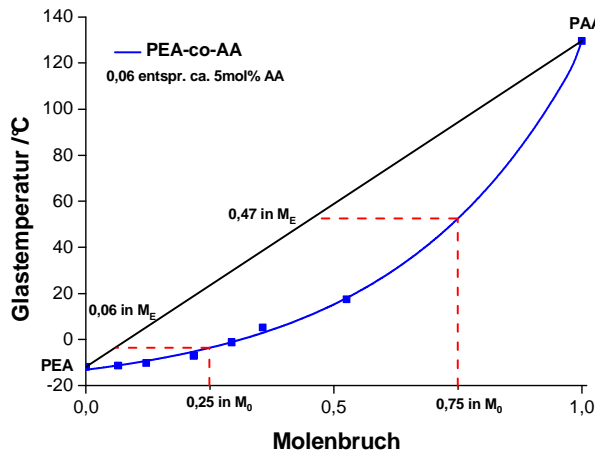


Abb. 123: Entwicklung der Glasübergangstemperatur mit steigendem AA-Anteil im Monomergemisch für das System PEA-co-AA

Die Untersuchung des Copolymerisationsverhaltens zeigt, dass der Einbau vom Monomer AA, wie bereits vermutet, nicht stöchiometrisch erfolgt. Es kommt zu einem verminderten Einbau. Für den Einbau von

5 mol% sind in etwa 20 mol% AA im Ausgangsmonomergemisch ( $M_0$ ) bei der Emulsionspolymerisationsführung im Batch-Betrieb notwendig. Nach dem Schema auf S. 44 würden die Copolymerisationsparameter in etwa 0,3 für AA und 3 für EA betragen. Das abweichende Einbauverhalten lässt zum einen über die unterschiedliche Löslichkeit der Monomere in der Ölphase erklären, in der hauptsächlich die Polymerisation stattfindet. Zum anderen liegt neben der Ausbildung von jeweils sekundären Radikalen bei der Acrylsäure ein Mesomerieeffekt vor, der für eine zusätzliche Stabilisierung des Radikals und somit zu einer verminderten Reaktivität führt.

Die Produkte mit einem höheren Anteil an Acrylsäure zeigen interessante Eigenschaften. Während der Polymerisation kommt es auf Grund der hohen Wasserlöslichkeit und Absorberwirkung von AA zu einer Phaseninversion. Ab einer AA-Konzentration von 20-40 mol% wird ein Latex mit hoher Viskosität erhalten, der zur Filmbildung neigt. Ab dieser Konzentration wurde das gebildete Produkt nicht mehr aufgereinigt, sondern nur noch getrocknet. Emulgatorrückstände sind daher bei der Auswertung der nachfolgenden Ergebnisse zu beachten.

### *Infrarotspektroskopie*

Acrylsäure besitzt eine Carbonyl-Gruppe, die polarer ist als die des Ethylesters. Zudem sind Wasserstoffbrückenbindungen unter den Carboxyl-Gruppen möglich. Eine Verschiebung der Carbonyl-Bande im IR sollte daher einen Hinweis auf den Einbau von AA als Comonomer geben. Abb. 124 zeigt IR-Spektren für sämtliche hergestellte Copolymere. Die Intensitäten wurden zur besseren Übersicht über die Carbonyl-Bande skaliert.

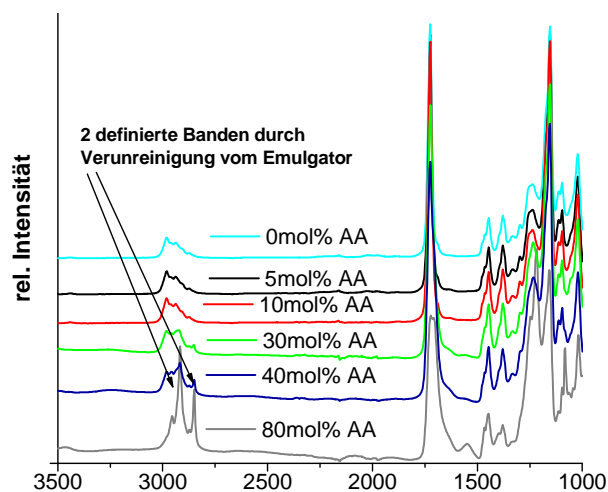


Abb. 124: Änderung der Banden bei Erhöhung des AA-Anteils

Abb. 125 zeigt den Ausschnitt für den Bereich der Carbonyl-Bande. Dargestellt sind hier die gemessenen Extinktionswerte der jeweiligen Copolymeren.

Mit Erhöhung der Acrylsäure-Konzentration im Ausgangsmonomergemisch steigt der Anteil an Acrylsäure, der in das Copolymer eingebaut wird. Dies kann mit Hilfe der IR-Ergebnisse festgestellt werden. Produkte mit 0-10 mol% AA zeigen ähnliche Banden. Ab einer Konzentration von 30 mol% verringert sich die Intensität der Carbonyl-Bande. Zudem tritt verstärkt eine Schulter bei niedrigeren Wellenzahlen auf, was für den Einbau von Carboxyl-Gruppen in das Copolymer spricht.

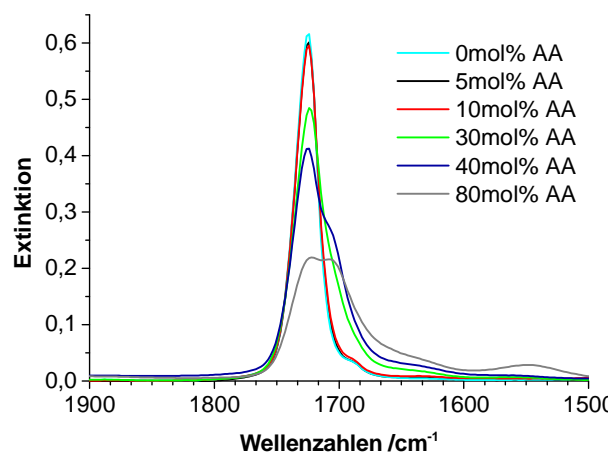


Abb. 125: Ausschnitt aus der Übersicht der IR-Spektren für das System PEA-co-AA mit variiertem AA-Anteil

Bei 80 mol% AA ist die Bande ähnlich stark wie die des Esters. Quantitativ könnte dies für ein Copolymer mit gleichen Anteilen an Ester- und Säure-Gruppen sprechen. Vergleichend mit dem Diagramm zum Copolymerisationsverhalten

(Abb. 123) können diese Vermutungen verstärkt werden. Ein Anteil von 80 mol% AA führt den Messungen der Glasübergangstemperatur nach in etwa zu einem Produkt mit 50 mol% Acrylsäure.

**Partikelgröße**

Abb. 126 zeigt die Partikelgrößenverteilungen der Proben mit 5 mol% AA und 20 mol%.

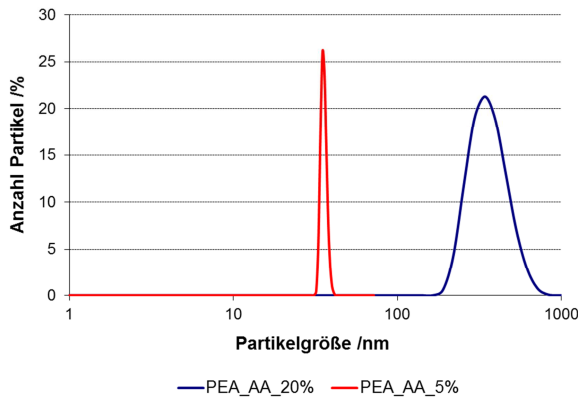


Abb. 126: DLS-Messungen von zwei ausgewählten Proben der Versuchsreihe P(EA-co-AA) mit unterschiedlichem Anteil an Acrylsäure

PEA-co-5mol%AA besitzt eine intensitätsgewichtete mittlere Partikelgröße von  $64 \pm 1$  nm mit einer sehr geringen Verteilung. Der Mittelwert liegt etwas höher als der von vergleichbaren PEA-

Produkten, was durch eine größere Hydrathülle auf Grund der höheren Polarität des Produktes erklärt werden kann. Die Probe mit 20 mol% Acrylsäure besitzt eine breitere Verteilung bei zudem höheren Partikelgrößen. Der Mittelwert liegt bei  $385 \pm 5$  nm. Eine Abweichung vom Polymerisationsprozess in definierten Mizellen könnte für diese Partikelvergrößerung ursächlich sein. Die Polymerisation in der wässrigen Phase führt zu Partikeln mit größerer und uneinheitlicherer Form.

**Thermische Eigenschaften von PEA-co-AA**

Polyacrylsäure in Reinsubstanz besitzt ein abweichendes Zersetzungsverhalten im Vergleich zu PEA. Letzteres zeigt unter Stickstoffatmosphäre eine einzelne, deutliche Zersetzungstufe. Bei PAA können zwei Stufen bei  $315 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $404 \text{ }^\circ\text{C}$  ausgemacht werden. Die Copolymere des Typs PEA-co-AA zeigen eine Abnahme der thermischen Stabilität mit steigendem AA-Gehalt (Abb. 127).

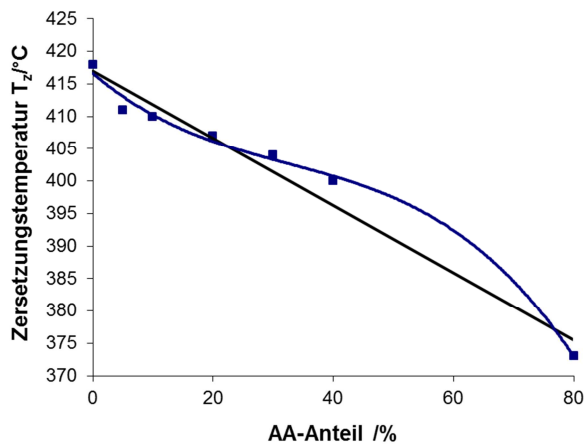


Abb. 127: Änderung der Zersetzungstemperatur von Copolymerisaten des Typs PEA-co-AA

Die Produkte mit bis zu 10 mol% zeigen eine einzelne deutliche Stufe ähnlich wie reines PEA. Ab 20 mol% AA ergeben sich abweichende Kurvenverläufe, die auf vermehrte Bildung von PAA-Homopolymer und auf Verunreinigungen im System

zurückzuführen sind.

Die DSC-Kurven, die zur Ermittlung des Copolymerisationsverhaltens aufgenommen wurden, sind in Abb. 128 dargestellt. Auch hier zeigt sich, dass für einen Einsatz von bis zu 10 mol% AA eine Emulsionspolymerisation annähernd nach dem Mechanismus der Homopolymerisation von EA angenommen werden kann.

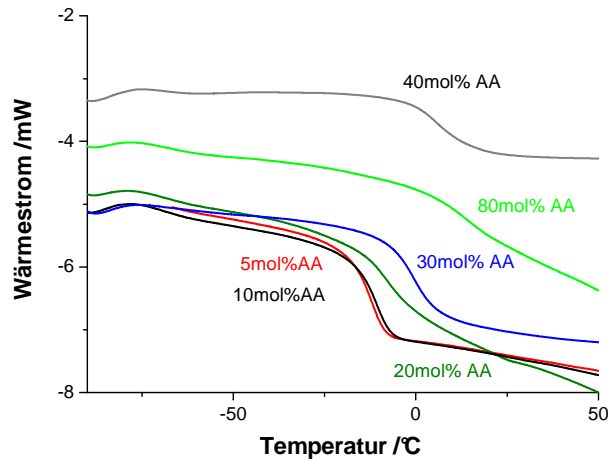


Abb. 128: Ausschnitte der DSC-Kurven von Produkten mit 5 bis 80 mol% AA

Ab einer AA-Konzentration von 20 mol% ergeben sich große Unterschiede in der Synthese und auch in den Eigenschaften der Produkte. Bei welchen Bedingungen genau eine Phaseninversion auftritt und welche Reaktionsmechanismen bei der

Synthese mit höheren Acrylsäure-Anteilen ablaufen, wurden nicht weiter untersucht. Von Interesse bei der Synthese von Nanokompositen ist nur der Einsatz von geringen Mengen an AA als Copolymer. Die elastischen und guten thermischen Eigenschaften des Ethylacrylats bei gleichzeitig gutem Quellverhalten in Öl sollen vordergründig betrachtet werden.

#### *Einsatz von Acrylsäure und Puffer*

Nachdem der Einfluss von Acrylsäure auf die Polymerisation von EA geklärt wurde, wurde der Einfluss eines Puffers ( $\text{NaHCO}_3$ ) auf das Polymerisationsverhalten untersucht. Auf Grund der Untersuchungen zur Copolymerisation von Ethylacrylat mit Acrylsäure, wurden in der Folge sämtliche Produkte mit 5 mol% AA hergestellt. Abb. 129 zeigt den Einfluss der beiden Komponenten auf die thermischen Eigenschaften des PEA an Hand der ersten Ableitung der Masse bei der thermogravimetrischen Analyse.

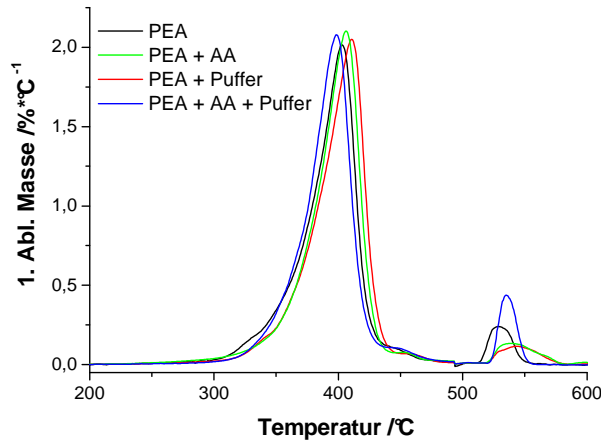


Abb. 129: Einfluss von AA und Puffer auf das thermische Verhalten von PEA

Bei diesen Untersuchungen kann nur ein geringer Einfluss von AA und Puffer auf das thermische Verhalten des Polymer festgestellt werden. AA kann im Gegensatz zu EA Wasserstoffbrückenbindungen (WBB'en) ausbilden. Durch

Einsatz eines Puffers, der einen pH-Wert von ca. 7 einstellt, liegen die Carboxyl-Gruppen der Acrylsäure deprotoniert vor. Das Produkt mit einer Kombination von AA und Puffer besitzt daher ein geringfügig schlechteres thermisches Verhalten.

Der Einfluss der WBB'en sollte auch bei der  $T_g$  eine Rolle spielen. Durch die verstärkten Wechselwirkungen der Ketten untereinander entsteht ein weniger flexibles Material, dessen  $T_g$  höher liegt. Dieser Sachverhalt kann für das System PEA/MMT bestätigt werden. Abb. 130 zeigt die Änderung der  $T_g$ , wenn zum einen AA eingesetzt wird und zum anderen, wenn eine Kombination der beiden Reaktionszusätze vorliegt.

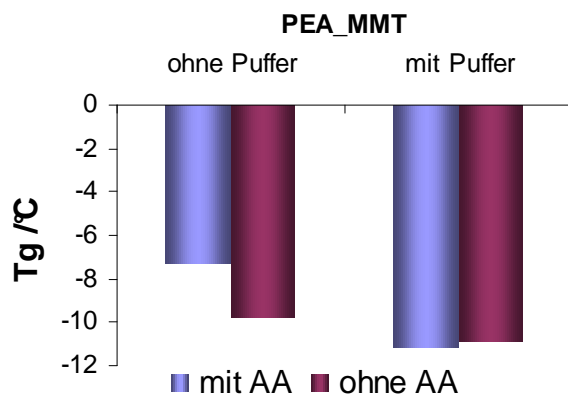


Abb. 130: Änderung der Glasübergangstemperatur bei Einsatz von

Die  $T_g$  des Homopolymers PEA mit MMT liegt bei ca.  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ . Durch den Einsatz von AA kommt es zu einer Erhöhung um ca.  $3\text{ }^\circ\text{C}$ . Wird Puffer verwendet, ergibt sich kein Unterschied in der  $T_g$ . Schon bei der Polymer-synthese ergeben sich Unter-

schiede, wenn Puffer eingesetzt wird, da die Acrylsäure, sofern sie einpolymerisiert, in deprotonierter Form vorliegt.

Weitere Untersuchungen zu den Eigenschaftsänderungen des Systems PEA/MMT unter Verwendung von AA und Puffer erfolgen vergleichend mit dem System PEA/OMMT in Kap. 6.6.5.

In den folgenden Kapiteln wird die Synthese von Nanokompositen unter Verwendung von organisch modifiziertem Schichtsilikat besprochen.

### 6.6.3 Darstellung der Zwischenstufe OMMT

Das organisch modifizierte Schichtsilikat (OMMT) wurde in einem vorgelagerten Schritt selber hergestellt. Hierbei wurde sich an das kommerzielle Nanofil15 angelehnt, das in der Literatur vielfach verwendet wird und einen Restgehalt an anorganischem Material von 62 % besitzt. Bei diesem Wert besitzt das OMMT eine hinreichend hydrophobe Struktur, um mit der Monomerphase wechselwirken zu können. Als Modifizierer wird beim kommerziellen Produkt das quaternäre Alkylammonium-Kation aus Distearyl dimethylammoniumchlorid mit jeweils zwei C<sub>18</sub>-Ketten verwendet. Die Synthese der Zwischenstufe OMMT in der vorliegenden Arbeit erfolgte hingegen mit einem Ammonium-Kation, das eine einzelne C<sub>12</sub>-Kette besitzt (Cetyltrimethylammoniumbromid, CTAB).

Die Synthese von OMMT wurde in verschiedenen stöchiometrischen Zusammensetzungen durchgeführt, um einen vergleichbaren Wert an anorganischem Restgehalt von 62 % zu erzielen. Die Synthese nach Sivudu [ (145)] erwies sich dabei als am besten geeignet. Bedingt durch den Einsatz des anderen Ammonium-Kations beim Nanofil15 ergeben sich zwar andere thermische Eigenschaften, die Reproduzierbarkeit der Synthese ist jedoch gegeben (Abb. 131). Nach Isolierung der organophilen Zwischenstufe wurde mittels TGA der Einbau des CTAB überprüft. Die Analyse bestätigt, dass die Menge an organischen Modifikatoren im trockenen OMMT von den Synthesebedingungen abhängt und gezielt eingestellt werden kann.

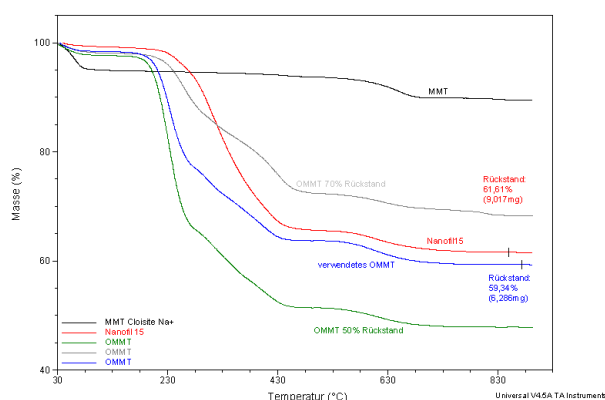


Abb. 131: Überprüfung des Einbaus von Modifizierer CTAB mittels TGA

In Folge dieser Untersuchungen wurde das OMMT mit einem anorganischen Anteil von knapp 60 % verwendet und alle Berechnungen für Einsätze im Nanokomposit darüber berechnet.

Im Gegensatz zu MMT quillt OMMT im Monomer Ethylacrylat deutlich. Es entsteht eine Suspension mit erhöhter Viskosität. Dies spricht für eine bessere Kompatibilität von Schichtsilikat und Monomer. In den nachfolgenden Kapiteln wurde der Einbau von organisch modifiziertem Schichtsilikat untersucht und die Eigenschaften der Nanokomposite des Typs PEA/OMMT überprüft.



#### 6.6.4 Darstellung von PEA/OMMT

Das synthetisierte OMMT wurde in der Folge eingesetzt, um Nanokomposite herzustellen, die über die Modifizierung zu homogenen und gut dispergierten Nanofüllstoffen führen. Die Synthese der Nanokomposite erfolgte ähnlich wie die mit originärem Schichtsilikat über eine *in-situ*-Emulsionspolymerisation von PEA. Hierzu wurde zunächst eine Suspension des OMMT in der Monomerphase hergestellt und im Anschluss eine Emulsion hergestellt, die in der Folge zur Polymerisation gebracht wurde.

#### Infrarotspektroskopie

Zur ersten qualitativen Überprüfung, ob Schichtsilikat über die gewählte Synthese mit in das System des Polymers eingebaut wurde, sind IR-Messungen vom entstandenen, leicht beigefarbenen Produkt vorgenommen worden (Abb. 132).

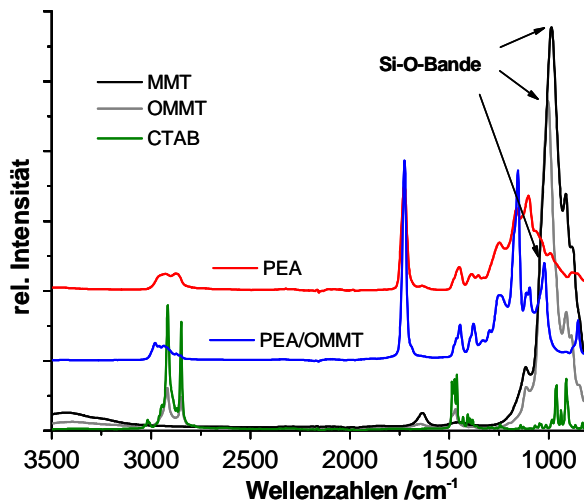


Abb. 132: IR-Spektren von sämtlichen Edukten und dem Produkt PEA/OMMT zur qualitativen Bestimmung von Schichtsilikat im Nanokomposit

Durch IR-Messungen konnten charakteristische Banden wie die der CH<sub>2</sub>-Valenzschwingung von Polymer und CTAB bei 2920 und 2850 cm<sup>-1</sup>, die Carbonylbande vom Polymer bei 1727 cm<sup>-1</sup> und die im Produkt zu höheren Wellenzahlen verschobene Silikat-Bande bei ca. 1008-1017 cm<sup>-1</sup> (im Edukt: 986 cm<sup>-1</sup>) nachgewiesen werden.

werden.

#### TGA-Untersuchungen

Zum Vergleich von Edukten und Produkten, die mittels OMMT hergestellt wurden, sind in Abb. 133 vier thermogravimetrische Analysen (a) und deren jeweiligen ersten Ableitungen (b) dargestellt. Ungefülltes Polymer PEA ist wieder zum Vergleich dargestellt.

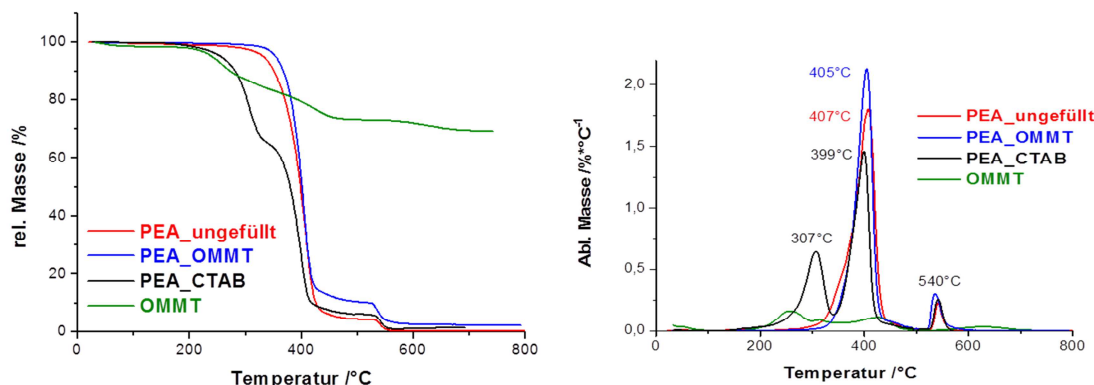


Abb. 133 a): Thermogramme und b): 1. Ableitung der jeweiligen untersuchten Substanz zum Vergleich der thermischen Eigenschaften

Als Referenz für OMMT-Proben wurde zudem ein PEA- Kautschuk mit Cetyltrimethylammoniumion (CTAB) als zusätzlichen Reaktionsbestandteil hergestellt. Das Material weist gewisse Unterschiede bei der Zersetzung auf. Eine zusätzliche Stufe vor der Zersetzung des Polymers tritt auf. Bei ca. 307 °C wird das weniger stabile CTAB zersetzt. Dieses Verhalten zeigt sich auch bei den organisch modifizierten Schichtsilikaten, jedoch nicht mehr in den synthetisierten OMMT- Produkten. Sämtliche Produkte, die mit OMMT hergestellt wurden, zeigen die für das Polymer typischen zwei Stufen. Nach der Synthese der Nanokomposite ist das CTA<sup>+</sup>-Kation komplett durch Polymere zwischen den Schichten ersetzt worden. Die Thermogramme von Produkten mit OMMT unterscheiden sich somit nicht von denen mit MMT. Die Zersetzungstemperatur liegt ähnlich zu der von ungefülltem PEA.

Abb. 134 zeigt noch einmal die Thermogramme von sämtlichen Edukten, auch von reinem CTAB im Vergleich zu einem Produkt des Typs PEA/OMMT.

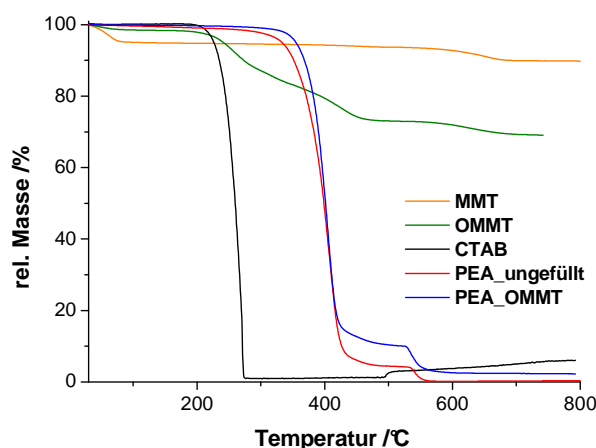


Abb. 134: Vergleich der Thermogramme von sämtlichen Edukten mit einem Produkt PEA/OMMT

CTAB als Reinsubstanz zersetzt sich bereits bei 280 °C. In der Herstellung der Nanokomposite gilt es daher, mögliche Rückstände des Ammonium-Kations herauszuwaschen, da sonst die Zersetzungstemperatur des Komposits zu niedrigeren Werten

beeinflusst wird. Insgesamt ergibt sich für die hier hergestellten Produkte jedoch ein leichter Anstieg in der thermischen Stabilität, wie Abb. 135 zeigt.

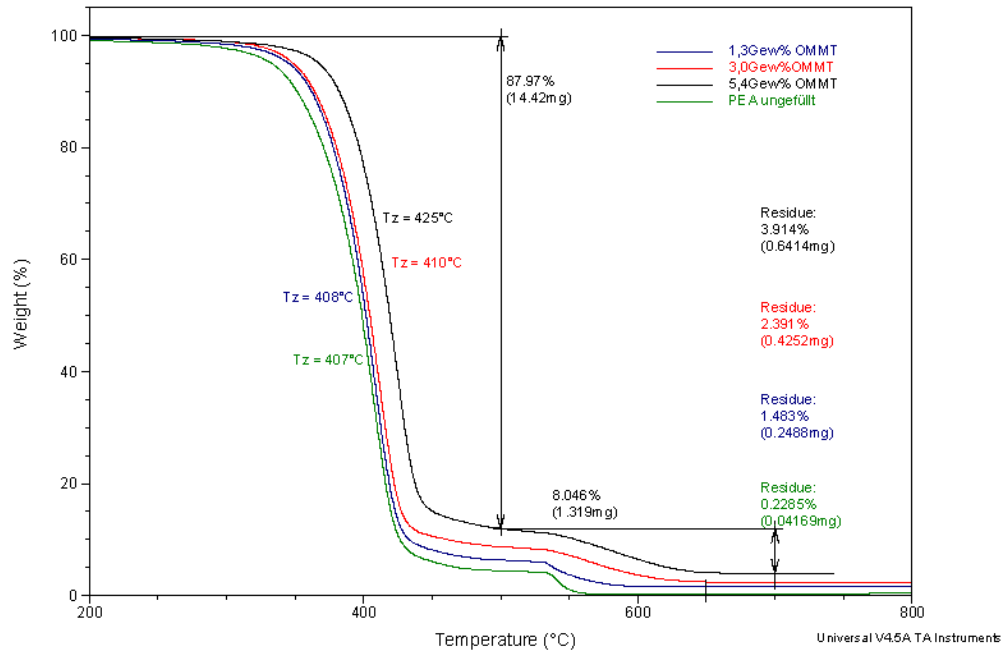


Abb. 135: Thermogramme von Nanokompositen mit steigendem OMMT-Gehalt

Der anorganische Anteil an OMMT beträgt wie gezeigt je nach Herstellungsart ca. 50-70 Gew%. Der Restgehalt an nicht-pyrolysiertem anorganischem Material stimmt je nach eingesetzter Menge an OMMT gut mit dem dafür maximal möglichen Wert überein.

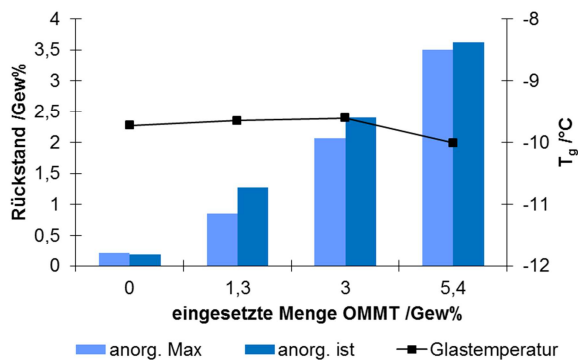


Abb. 136: Quantitativer Einbau von OMMT in das Polymer, ausgedrückt durch berechneten maximalen Anteil (anorg. Max) und den tatsächlichen Anteil (anorg. ist).

Es zeigt sich, dass mit zunehmendem Anteil an OMMT im Reaktionsgemisch auch vermehrt Schichtsilikat eingebaut wird. Der Einbau verläuft somit

erfolgreich. Wie das Schichtsilikat eingebaut ist, kann mittels TGA jedoch nicht bestimmt werden. Jedoch zeigt sich auch hier eine Verbreiterung der zweiten Pyrolysestufe, was für eine homogene Dispersion des Schichtsilikates mit Anbindung an den Kautschuk spricht. Eine systematische Änderung der Glasübergangstemperatur mit Erhöhung des Schichtsilikat-Anteils, wie sie oftmals in der Literatur beschrieben wird, konnte nicht ermittelt werden. Sämtliche Werte für die vermessenen Proben liegen im Fehlerbereich der Messmethode ( $\pm 0,5$  °C). Abb. 137 zeigt einen Ausschnitt der oben dargestellten thermogravimetrischen Analyse von Nanokompositen mit unterschiedlichem OMMT-Gehalt.

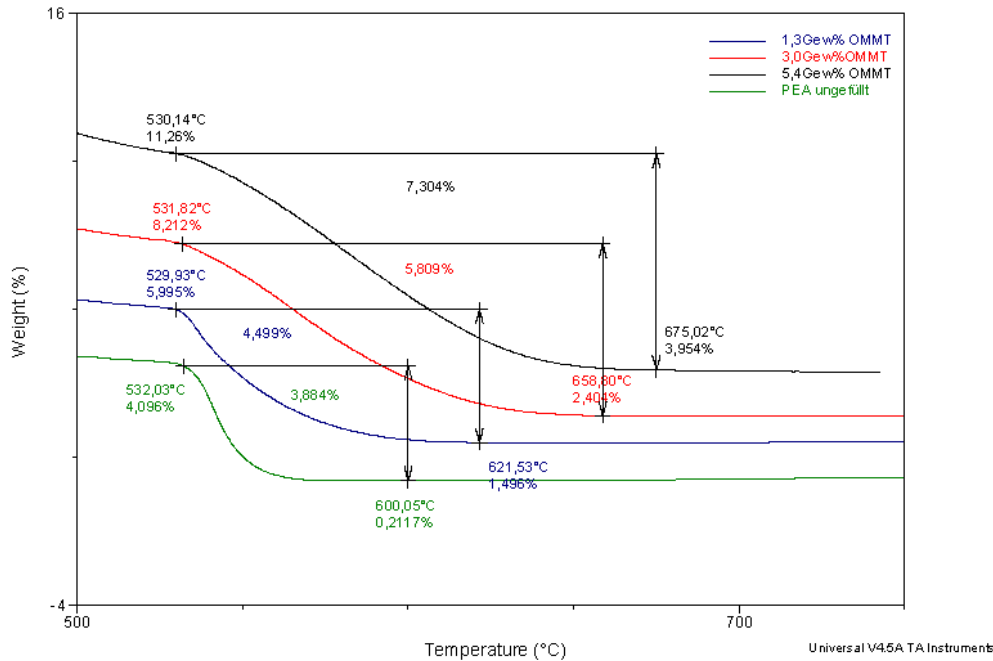


Abb. 137: Ausschnitt der zweiten Pyrolysestufe für Produkte mit unterschiedlichem OMMT-Gehalt

Mit Erhöhung des OMMT-Gehaltes nimmt die Höhe der Verkohlungsstufe von 3,9 % bis 7,3 % zu. Mehr Polymer ist an das Schichtsilikat gebunden bzw. wird die Gasdurchlässigkeit für Sauerstoff verringert. Neben der Erhöhung der Stufe findet zudem eine Verbreiterung mit Erhöhung des OMMT - Gehaltes statt. Für das Produkt mit der höchsten OMMT-Konzentration ist der Polymerabbau erst bei ca. 675 °C vollständig. Ungefülltes Polymer ist bereits bei Temperaturen unter 600 °C komplett oxidiert.

### 6.6.5 Vergleichende Untersuchungen der Systeme PEA/OMMT und PEA/MMT

Zum Abschluss der Nanokomposite mit anorganischen Füllstoffen werden die Systeme mit originärem Schichtsilikat, modifiziertem MMT und der Einsatz von Acrylsäure und Puffer zusammenfassend betrachtet. Copolymerisationen wurden hierfür konstant mit 5 mol% AA durchgeführt und diese mit Proben verglichen, die keine Acrylsäure enthalten. TGA- und DSC-Messungen von den Produkten wurden durchgeführt.

Bei den thermischen Untersuchungen der hergestellten Nanokomposite mit anorganischem Schichtsilikat können unterschiedliche Einflüsse von Acrylsäure und Puffer auf die Produkteigenschaften festgestellt werden. Abb. 138 zeigt zum Vergleich die Glasübergangstemperaturen von Produkten mit eingearbeitetem MMT und OMMT unter Verwendung der Komponenten Acrylsäure und  $\text{NaHCO}_3$  als Puffer während der Synthese.

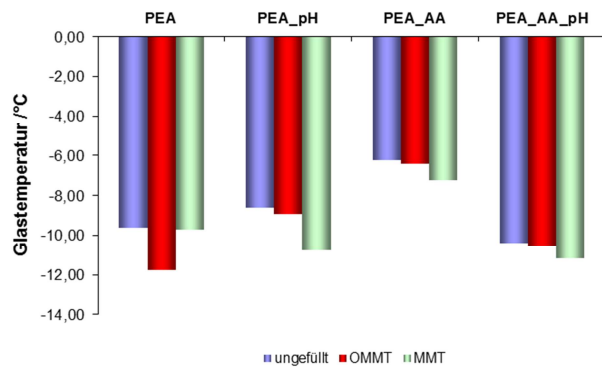


Abb. 138: Jeweilige Einflüsse von Acrylsäure und Puffer (pH) auf die T<sub>g</sub> für die Systeme PEA/MMT und PEA/OMMT

Für das System mit OMMT ergeben sich deutlichere Unterschiede als mit MMT. Die T<sub>g</sub> liegt bei den Synthesebedingungen mit Acrylsäure und/oder Puffer für das System

PEA/OMMT jeweils unterhalb der des Vergleichsystems ohne anorganischen Füllstoff. Der Trend, dass mit Acrylsäure-Anteil auf Grund der Wasserstoffbrückenbindungen die T<sub>g</sub> um ca. 3 °C steigt, findet sich für beide Systeme wieder. Wird zusätzlich Puffer verwendet, liegt die T<sub>g</sub> wieder ähnlich wie bei den Ausgangssystemen.

Abb. 139 zeigt die jeweiligen ersten Ableitungen der Thermogramme von Proben mit originärem (Abb. 139a) und organisch modifiziertem (Abb. 139b) Schichtsilikat unter Einsatz von Acrylsäure.

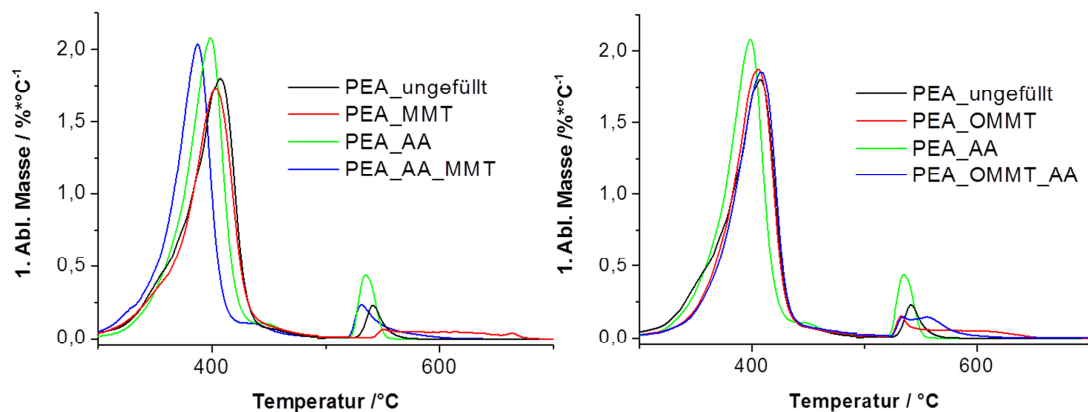


Abb. 139: Jeweilige erste Ableitungen der Masse bei Untersuchungen des Einflusses von Acrylsäure auf Produkte des Typs a) PEA/MMT und b) PEA/OMMT mittels TGA

Das Copolymer von EA und AA besitzt eine niedrigere Zersetzungstemperatur als das Homopolymer PEA. PEA mit MMT gefüllt zeigt für die erste Pyrolysestufe ein ähnliches thermisches Verhalten wie PEA ungefüllt. Unter Einsatz von AA und MMT sinkt die Zersetzungstemperatur weiter. Diese Untersuchungen legen somit den Schluss nahe, dass ein gleichzeitiger Einsatz von geringen Mengen an Acrylsäure bei Verwendung von originärem Schichtsilikat nachteilig für das thermische Verhalten des Polymers ist. Bei den vergleichbaren Proben mit organisch modifiziertem Schichtsilikat ergibt sich ein anderes Bild. Das thermische Verhalten von PEA sowohl mit OMMT als auch mit OMMT und AA ist sehr ähnlich dem des ungefüllten Polymers.

Hier scheint Acrylsäure auf die Verteilung des Schichtsilikates im Polymer einen positiven Effekt zu besitzen.

Die gleichen Untersuchungen wurden für eine Kombination von Acrylsäure und Puffer (Bezeichnung in Diagrammen als pH) durchgeführt. Die Ergebnisse hierzu sind in Abb. 140 dargestellt.

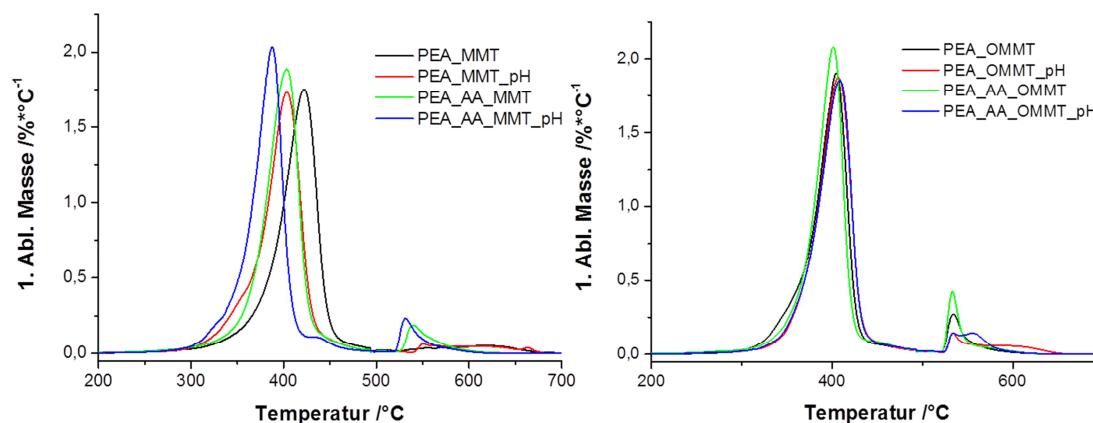


Abb. 140: Jeweilige erste Ableitungen der Masse bei Untersuchungen des Einflusses von Acrylsäure und Puffer in Kombination auf Produkte des Typs a) PEA/MMT und b) PEA/OMMT mittels TGA

Auch hier ergeben sich für das System mit MMT größere Unterschiede als für Komposite mit OMMT.

## 6.7 Hybridmaterialien

Abschließend werden Hybridmaterialien untersucht, die aus einer Kombination von polymeren Nanopartikeln und anorganischem Füllstoff bestehen. Dazu werden sowohl modifizierte Schichtsilikate als auch das vernetzende Comonomer TA eingesetzt und so neuartige Nanomaterialien des Typs PEA-co-TA/OMMT erhalten. Die Synthese verläuft dabei ähnlich wie die der reinen anorganischen Nanokomposite.

### 6.7.1 Einflüsse von Reaktionspartnern

Zunächst soll geklärt werden, wie das Einbauverhalten bei Anwesenheit des jeweils anderen Reaktionspartners ist. Hierzu wurden Polymerisationen in Masse durchgeführt, wie sie auch schon im Kap. „Reaktionsumsatz“ (S.124) für PEA-co-TA beschrieben wurden.

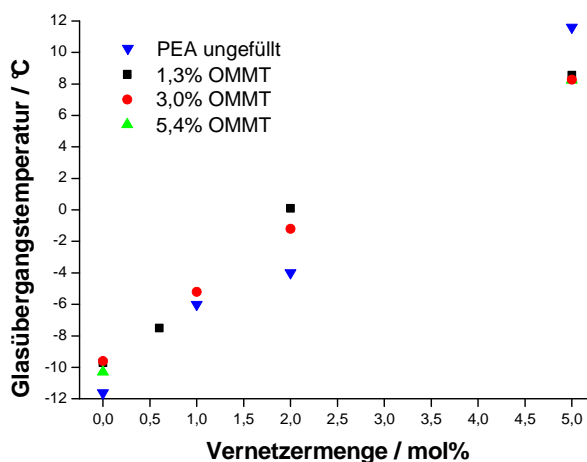
#### *Polymerisation in Masse*

Eine Probe, die 1 mol% TA enthält, wurde zusätzlich mit 3 Gew% OMMT versetzt. Die Aufheizung erfolgte parallel zu einer Probe mit 1 mol% TA

ohne weitere Zusätze. Die Probe mit OMMT polymerisierte eher bzw. bei niedrigeren Temperaturen als die Referenz. Die Hitzeentwicklung war jedoch geringer. Bei der Polymerisation in Masse spielt die Viskosität des Gemischs eine starke Rolle. Durch die Modifizierung des Schichtsilikates kommt es zur Ausbildung einer Suspension mit hoher Viskosität. Die entstehende lokale Wärme kann nicht so gut abgegeben werden, zumal nicht gerührt wurde. Der Radikalstart erfolgte an bestimmten Stellen im System, die eine höhere Temperatur aufwiesen. Die Aussage, ob OMMT eine aktivierende oder deaktivierende Wirkung im System haben könnte, ist über diese Untersuchungen daher nicht möglich. Da die Reaktion insgesamt jedoch weniger stark ablief, wird von einer eher hemmenden Wirkung des OMMT ausgegangen.

### Thermische Untersuchungen

Untersuchungen der Glasübergangstemperatur von Polymeren mit unterschiedlichem Vernetzeranteil und variablem Schichtsilikatgehalt wurden durchgeführt (Abb. 141).



▼ Abb. 141: Änderung der Glasübergangstemperatur bei Variation der Vernetzermenge und des Anteils an OMMT in der Probe

Mit steigendem Vernetzeranteil erhöht sich die Glastemperatur. Auch bei Produkten, die OMMT enthalten, ergibt sich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Vernetzeranteil und der Glasübergangstemperatur im

niedrigen Konzentrationsbereich, wie schon für Systeme ohne MMT gezeigt werden konnte. Zudem wird durch Abb. 141 deutlich, dass durch den Einbau von OMMT kein systematischer Einfluss auf die  $T_g$  des Systems ausgeht.

Zur quantitativen Bestimmung des OMMT-Gehalts im Hybridmaterial wurden TGA- Messungen durchgeführt. Mit steigendem Anteil an OMMT steigt ebenfalls der Gehalt an anorganischem Material im Produkt. Abb.142 gibt eine Übersicht über den Einbau bei Polymeren mit 0 bis 5 mol% Vernetzer-Anteil.

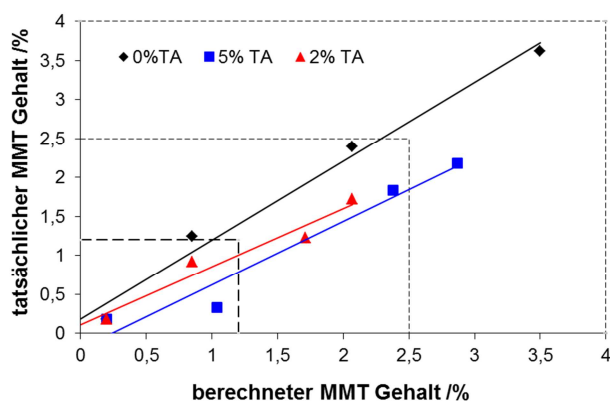


Abb.142: Einbau von OMMT bei Anwesenheit von TA, bestimmt mittels TGA

Beim unvernetzten Polymer erfolgt der Einbau quantitativ. Je mehr TA während der Synthese eingebaut wird, desto schwieriger wird der zusätzliche Einbau von OMMT. Dies lässt auf eine hemmende Wirkung des Triacrylates

während der Synthese vermuten. Das Triacrylat ist oberflächenaktiv. Möglicherweise vermindert das TA durch seine Anwesenheit an der Partikeloberfläche die Anbindung des Schichtsilikates. Untersuchungen zur thermischen Beständigkeit der Hybridmaterialien wurden ebenfalls im Bereich von 0-5 mol% TA vorgenommen. Abb. 143 zeigt die Änderung der Zersetzungstemperatur  $T_z$  mit steigendem OMMT-Gehalt.

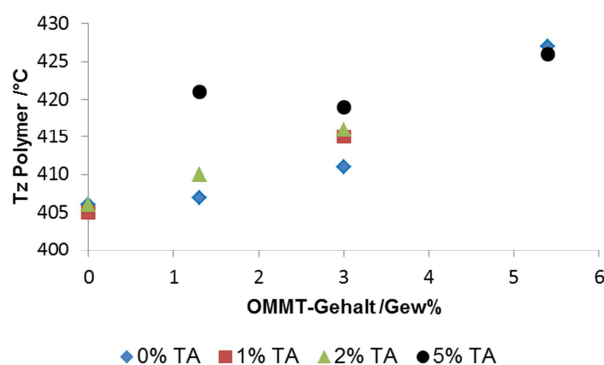


Abb. 143: Änderung der thermischen Beständigkeit des Hybridmaterials mit steigendem OMMT-Gehalt

Ohne Verwendung von OMMT liegt die Zersetzungstemperatur des Polymers bei ca. 406-408 °C. Ein Einfluss alleine des Triacrylates kann bei diesen Konzentrationen an TA nicht festgestellt

werden. Das Homopolymer PTA hingegen besitzt eine Zersetzungstemperatur von 434 °C bei verbreiterter Stufe und liegt somit um knapp 30 °C höher als die des PEA. Durch den Einsatz von OMMT in variablen Mengen kann ein allgemeiner Trend festgestellt werden. Für alle Systeme kann eine Erhöhung der Zersetzungstemperatur und damit der thermischen Stabilität durch eine Erhöhung des OMMT-Gehaltes gefunden werden. Lediglich bei 5 mol% sind leichte Abweichungen auszumachen. Jedoch können diese über den erschwerten Einbau von OMMT bei höherer TA-Menge erklärt werden (s. Abb.142).

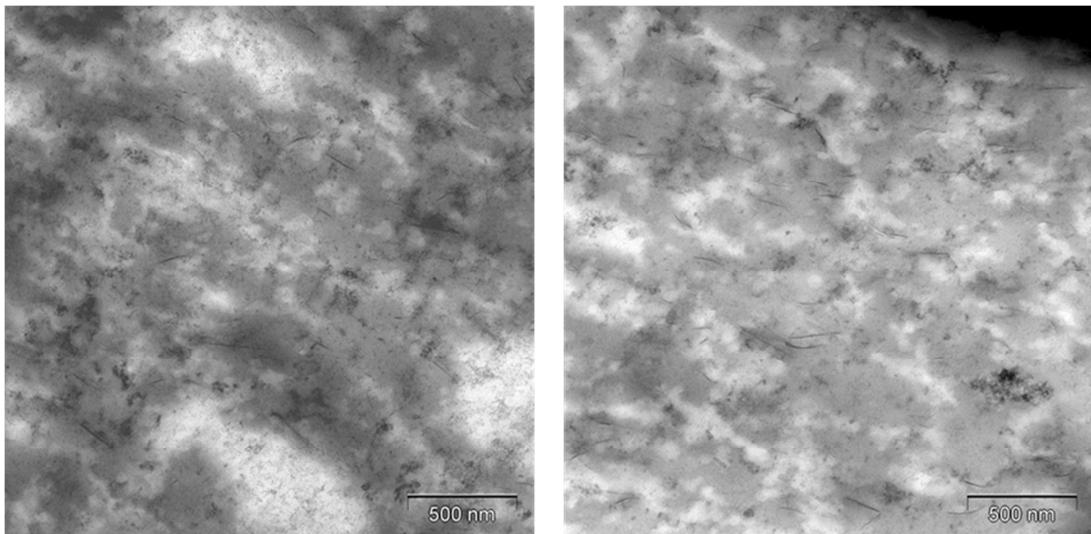
### 6.7.2 Hybrid-Nanokomposite

Auf Grund der Modifizierung des Schichtsilikates wird dessen Verteilung vor der Polymerisation zum größten Teil in der Monomerphase vermutet. Die Einarbeitung der Hybridpartikel in eine Polymermatrix sollte folglich

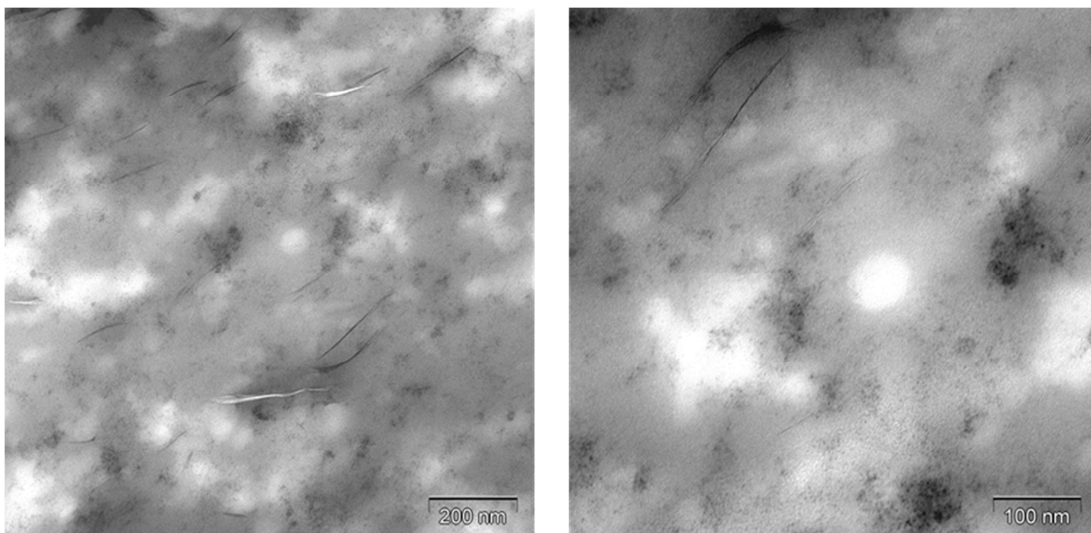


eine ähnlich gute Verteilung des Schichtsilikates ergeben, wie sie bereits für die polymeren Nanopartikel gezeigt werden konnte.

Abb. 144 und Abb. 145 zeigen TEM-Aufnahmen von Nanokompositen mit Hybridmaterialien ähnlich wie die für polymere Nanopartikel und Core/Shell-Produkte. Der Füllstoff-Anteil liegt bei etwa 33 Vol%. Die Hybridpartikel wurden aus einem System, bestehend aus 10 mol% TA und 5,4 Gew% OMMT hergestellt und anschließend in HNBR-Kautschuk eingemischt.



**Abb. 144:** TEM-Aufnahmen einer Mischung von HNBR mit 50 phr Hybridpartikeln (PEA-co-10mol%TA/5,4Gew% OMMT)



**Abb. 145:** TEM-Aufnahmen einer Mischung von HNBR mit 50 phr Hybridpartikeln (PEA-co-10mol%TA/5,4Gew% OMMT) bei stärkeren Vergrößerungen

Die graue Phase stellt wieder den Kautschuk dar. Die dunklen, partikulären Bereiche zeigen das verwendete CaO. Bei den hellen Bereichen handelt es

sich um polymere Nanopartikel mit 10 mol% vernetzendem Comonomer. Zusätzlich zu diesen drei Komponenten sind bei den Hybrid-Nanokompositen vereinzelte und gut dispergierte Schichtsilikat-Plättchen zu erkennen. Die Länge der Schichten beträgt in etwa 100 bis 300 nm. Der Durchmesser ist deutlich kleiner. Einzelne Bereiche der Schichten scheinen an die polymeren Füllstoffpartikel gebunden zu sein. Insgesamt ergibt sich eine sehr gute Verteilung des Schichtsilikates im Material.

### Mechanisch-dynamische Untersuchungen

Ähnlich wie für die bereits vorgestellten anderen beiden Systeme wurden mechanisch-dynamische Untersuchungen an den Hybrid-Nanokompositen durchgeführt. Verwendet wurden ebenfalls Systeme mit jeweils 50 phr an Füllstoff und einer Kombination mit Ruß N550. Abb. 146 zeigt die mechanisch-dynamischen Untersuchungen mittels RPA am unvulkanisierten System.

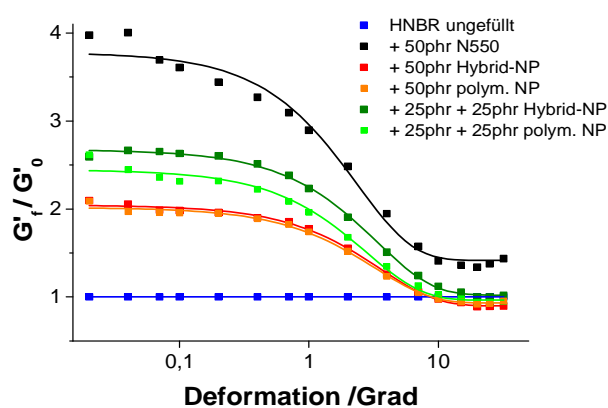


Abb. 146: Vergleichende mechanisch-dynamische Untersuchungen an Nanokompositen mit polymeren Nanopartikeln und Hybrid-Nanopartikeln

Verglichen wird hier neben dem Hybridsystem und Ruß auch der Speichermodul von polymeren Nanopartikeln. Der Speichermodul bei kleinen Amplituden ist für Ruß erneut

am höchsten. Wie bereits zuvor gezeigt wurde, beträgt der Verstärkungsfaktor von Ruß ca. 4 und der von polymeren Nanopartikeln ca. 2 und damit dem des Hybridsystems ähnlich. Nur bei der Kombination der beiden Füllstoffe Ruß und Polymerpartikel ergeben sich gewisse Unterschiede. Der Verstärkungsfaktor vom Hybridsystem liegt um ca. 0,2-0,3 höher.

Dieser Trend zeigt sich ebenfalls im Zug/Dehnungs-Verhalten (Abb. 147).

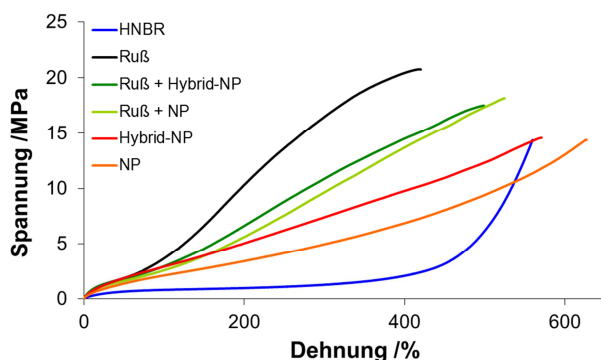
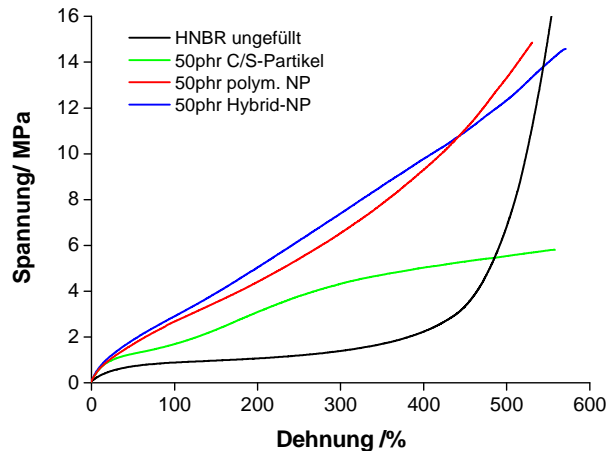


Abb. 147: Vergleich der Zug-/Dehnungs-Kurven jeweils mit polymeren Nanopartikeln (NP) und Hybrid-Nanopartikeln (Hybrid-NP) im Vergleich zu N550-Rußsystemen und ungefülltem HNBR

Die entsprechenden Modulwerte liegen für die Hybrid-Nanopartikel bei gleicher Deh-

nung jeweils höher.

Abschließend verglichen wird in Abb. 148 das Zug-/Dehnungsverhalten von



Systemen mit ausschließlich synthetisierten Füllstoffen ohne Rußanteil.

**Abb. 148: Vergleich der Zug-Dehnungs-Kurven von allen drei Systemen an Nanofüllstoffen im Vergleich zu ungefülltem HNBR**

Sämtliche Systeme zeigen eine ähnliche Reißdehnung von ca. 500-550 %. Die Spannungswerte der Hybrid-Nanopartikel liegen im Bereich von kleinen Dehnungen bis 450 % über denen der anderen beiden Systeme. Durch den zusätzlichen Einsatz von Schichtsilikat im Nanokomposit können somit noch höhere Verstärkungseffekte in der Zugspannung erzielt werden.



## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass eine gezielte Einstellung von Partikelgröße und Partikelmorphologie bei der Herstellung von polymeren Nanopartikeln über den Prozess der vernetzenden Emulsionscopolymerisation erreicht werden kann. Durch die Ermittlung von Prozess- und Syntheseparametern, bezogen auf das System Ethylacrylat und Triacrylat als Monomere, Natriumdodecylsulfat als Emulgator und Kaliumperoxodisulfat als Initiator, konnten in der Folge die Synthesebedingungen so gewählt werden, dass Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 30 bis 70 nm hergestellt werden konnten. Der Anteil an vernetzendem Comonomer Triacrylat besitzt dabei einen entscheidenden Einfluss auf die chemische Struktur und die Eigenschaften der synthetisierten Nanopartikel. Zum einen konnte gezeigt werden, dass die Copolymerisation der beiden Monomere in jedem stöchiometrischen Verhältnis möglich ist. Auch die Homopolymerisation von Triacrylat ist möglich. Zum anderen konnte gezeigt werden, dass der Einbau von Triacrylat zu einer chemischen Vernetzung innerhalb der Mizellen und somit zur Ausbildung von formstabilen, polymeren Nanopartikeln führt. Durch die Verwendung von Ethylacrylat als Hauptmonomer können im Bereich von geringen Anteilen an vernetzendem Comonomer elastische Partikel hergestellt werden, deren Formstabilität dennoch gegeben ist.

Eine weitere Modifizierung der Partikel konnte über eine Core/Shell-Synthese erreicht werden. Hierbei wurden zweiphasige, polymere Nanopartikel hergestellt, deren Phasen sich durch den Vernetzungsgrad im Kern und in der Schale unterscheiden. Partikel, die Kerne mit niedrigen Vernetzungsgraden und Schalen mit einem hohen Anteil an Triacrylat enthalten, wurden synthetisiert. Die gebildeten Partikel besitzen dabei gleiche Dimensionen wie einphasige Polymerpartikel und zeigen eine stärkere Abgrenzung. Bei der Synthese ist entscheidend, konkurrierende Neubildungen von Partikeln zu unterdrücken. Dies wird über das Verfahren der „starved conditions“ erreicht, indem das Monomer im zweiten Schritt so langsam hinzu gegeben wird, dass kein Überschuss an Monomer vorliegt.

Neben der Charakterisierung der hergestellten Nanopartikel wurden diese in HNBR eingearbeitet, um Verstärkungseffekte zu bestimmen. Die morphologischen Untersuchungen mittels TEM bestätigen eine gute Verträglichkeit

der hier synthetisierten polymeren Nanofüllstoffe mit der Kautschukmatrix. Es konnte gezeigt werden, dass annähernd sphärische und iso-dimensionale Partikel mit einem Durchmesser von ca. 30 nm gut separiert in der Matrix dispergiert vorliegen.

Die Separierung der Partikel und dass sie bei entsprechenden Konzentrationen keine Agglomerate bilden, lässt hohe Verstärkungseffekte bei niedrigen Füllgraden vermuten. Die erfolgten Mischversuche der polymeren Nanopartikel liefern daher erste, vielversprechende Ergebnisse. Interessant wäre hier das mechanische Verhalten bei niedrigeren Füllgraden an Füllstoffen zu untersuchen und genauere Studien der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen vorzunehmen.

Generell stellt die *in-situ*-Emulsionspolymerisation ein geeignetes Verfahren zur Synthese von Polymeren Nanokompositen mit anorganischen Füllstoffen wie Schichtsilikaten dar. Nanokomposite konnten über eine *in-situ*-Einarbeitung von Montmorillonit bei der Polymersynthese von Polyacrylaten hergestellt werden. Dies erfolgte zum einen über den Einbau von originärem Montmorillonit und zum anderen über die Verwendung von organisch modifiziertem Montmorillonit. Beide Systeme wurden auf ihre Dispersion und das thermische Verhalten untersucht. Komposite mit einer homogenen Dispersion von Schichtsilikaten und thermisch stabilere Polymersysteme konnten mit organisch modifiziertem Schichtsilikat hergestellt werden. Im Rahmen dieser Nanokomposite wurden die Einflüsse der weiteren Reaktionsbestandteile Acrylsäure und Puffer überprüft. Acrylsäure wird in einer Copolymerisation in das Polymer eingebaut und erhöht dadurch die Glasübergangstemperatur. Ein direkter Einfluss auf die Dispersion an Schichtsilikat konnte jedoch über die verwendeten Methoden nicht festgestellt werden. Untersuchungen z.B. mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wären sinnvoll, um Aussagen über die Schichtaufweitungen machen zu können.

Der zusätzliche Einbau von Schichtsilikaten bei der Nanopartikelsynthese liefert neuartige Hybrid-Nanopartikel. Diese zeichnen sich durch höhere thermische Beständigkeiten als die reinen polymeren Nanofüllstoffe aus. Die Dispersion der Silikatschichten konnte mittels TEM bestätigt werden. Die Schichtsilikate sind in Hybrid-Nanokompositen durch die Verteilung des polymeren Füllstoffs gut dispergiert und liegen vereinzelt vor. Bei Zug-/Dehnungs-Messungen konnte zudem eine höhere Verstärkung in den Spannungswerten im Vergleich zu den reinen polymeren Füllstoffen gefunden werden.

## 8. Literaturverzeichnis

1. **Woyke, A.** *Berichte zur Wissenschaftsgeschichte*. 31, 2008, Bd. 1, 58.
2. **Krug, H. F.** *Chemie Ingenieur Technik*. 80, 2008, Bd. 11, 1653.
3. **Schmid, G.** *Nanoparticles: From Theory to Application*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
4. **Lu, J., Easteal, A. J. und Edmond, N. J.** *Appl. Polym Sci.* 126, 2012, 172.
5. **Raab, C. et al.** *NanoTrust-Dossier Nr. 002*. Wien : Institut für Technikfolgen-Abschätzung (ITA), 2008.
6. **Haruta, M. et al.** *Chem. Lett.* 2, 1987, 405.
7. **Ueda, A., Oshima, T. und Haruta, M.** *Appl. Catal. B.* 12, 1997, 81.
8. **Voigt, C.** *Dissertation*. Freiberg, 2005.
9. **Chen, X. und Schlüsener, H. J.** *Toxicology Letters*. 176, 2008, Bd. 1, 1.
10. **Ma, M. et al.** *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 212, 2003, Bde. 2-3, 219.
11. **Chakraborty, T.** *Quantum Dots*. Amsterdam : Elsevier Science, 1999. 1. Aufl.
12. **Amelia, M. et al.** *Chem. Soc. Rev.* 41, 2012, 5728.
13. **Burghardt, A.** *Dissertation*. Karlsruhe, 2009.
14. **Nayak, S. und Lyon, L. A.** *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 2005, 7686.
15. **Cundy, C. S. und Cox, P. A.** *Chem. Rev.* 103, 2003, Bd. 3, 663.
16. **Hölderich, W., Hesse, M. und Näumann, F.** *Angew. Chem.* 100, 1988, Bd. 2, 232.
17. **Huheey, J., Keiter, E. und Keiter, R.** *Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität*. Berlin : Walter de Gruyter & Co.KG, 2003. 3. Aufl.
18. **Kim, J. K., Pal, K. und Sridhar, V.** Role of Different Nanoparticles in Elastomeric Nanocomposites. [Buchverf.] V. Mittal. *Recent Advantages in Elastomeric Nanocomposites*. Heidelberg : Springer-Verlag, 2011. 1. Aufl.

19. Funke, W., Okay, O. und Joos-Müller, B. *Adv. Polym. Sci.* 138, 1998, 139.
20. Klafke de Azeredo, L., Schuster, R. H. und Jacobi, M. M. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2010, 130.
21. Giannelis, E. P. *Adv. Mater.* 8, 1996, Bd. 1, 29.
22. Tiarks, F. *Dissertation.* RWTH Aachen : Shaker, 2001.
23. Tiarks, F., Landfester, K. und Antonietti, M. *Macromol. Chem. Phys.* 202, 2001, 51.
24. Sommer, M. M. *Dissertation.* TU Erlangen-Nürnberg : Cuvillier Verlag Göttingen, 2007.
25. Masuhara, H., Nakanishi, H. und Sasaki, K. *Single Organic Nanoparticles.* Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 2003. 1. Aufl.
26. Glaessens, C. G., Hahn, U. und Torres, T. *The Chemical Record.* 8, 2008, Bd. 2, 75.
27. O'Connell, M. J. *Carbon Nanotubes Properties and Applications.* Boca Raton, FL : Taylor & Francis Group, LLC, 2006.
28. Raab, C. et al. *NanoTrust-Dossier Nr. 006.* Wien : Institut für Technikfolgen-Abschätzung (ITA), 2008.
29. Schmidt, H. K. *Chemie in unserer Zeit.* 35, 2001, 176.
30. Wei, Y. et al. *Adv. Mater.* 3, 1998, 313.
31. Dersch, R. et al. *Chemie in unserer Zeit.* 39, 2005, 26.
32. Deitzel, J. M. et al. *Polymer.* 42, 2001, Bd. 1, 261.
33. Burger, C., Hsiao, B. S. und Chu, B. *Annu. Rev. Mater. Res.* 36, 2006, 333.
34. Marinakos, S. M., Novak, J. P. und Brousseau, L. C. *J. Am. Chem. Soc.* 121, 1999, 293.
35. Röthemeyer, F. und Sommer, F. *Kautschuktechnologie.* München/ Wien : Carl Hanser Verlag, 2006. 2. Aufl.
36. Saito, Y., Nakahira, T. und Uemura, S. *J. Phys. Chem. B.* 107, 2003, 931.
37. Arepalli, S. *J. Nanosci. Nanotech.* 4, 2004, 317.



38. **Jones, A. C. und Hitchman, M. L.** *Chemical Vapour Deposition - Precursors, Process and Applications*. Cambridge, UK : Royal Society of Chemistry, 2009.
39. **Baker, W. O.** *Ind. Eng. Chem.* 41, 1949, 511.
40. **Funke, W., Okay, O., Joos-Müller, B.** *Microgels - Intramolecularly Crosslinked Macromolecules with a Globular Structure*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 1998.
41. **Srivastava, S.** *Designed Monomers and Polymers*. 12, 2009 Review, 1.
42. **Odian, G.** *Principles of Polymerization*. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2004. 4. Aufl.
43. **Ulbricht, J.** *Grundlagen der Synthese von Polymeren*. Basel : Hüthing & Wepf Verlag, 1992. 2. Aufl.
44. **Chern, C.-S.** *Principles and Applications of Emulsion Polymerization*. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2008.
45. **Früh, T.** *Dissertation*. Universität Hannover, 1992.
46. **Bischoff, A.** *Dissertation*. Universität Hannover, 1992.
47. **Lindsay, D. und Sherrington, D. C.** *React. Polym.* 3, 1985, 327.
48. **Obrecht, W., Seitz, U. und Funke, W.** *Makromol. Chem.* 175, 1974, 3587.
49. **Hoffmann, M.** *Makromol Chem.* 175, 1974, 613.
50. **Kast, H. und W., Funke.** *Makromol. Chem.* 182, 1981, 1567.
51. **Yu, Y. C. und Funke, W.** *Angew. Makromol. Chem.* 103, 1982, 187.
52. **Kato, T. et al.** *Kobunshi Ronbunshu*. 40, 1983, Bd. 4, 267.
53. **Müller, M.** *Dissertation*. Universität Hannover, 2002.
54. **Elias, H.-G.** *Makromoleküle - Technologie*. Basel, Heidelberg, New York : Hüthing & Wepf Verlag, 1993. Bd. 2. 5. Aufl.
55. **Tieke, B.** *Makromolekulare Chemie : Eine Einführung* . Weinheim : VCH, 1997.
56. **Fessmann, J. und Orth, H.** *Angewandte Chemie und Umwelttechnik für Ingenieure*. Landsberg : ecomed SICHERHEIT, 2002. 2. Aufl.

57. **Hiller J.-C., Funke W.** *Angew. Makromol. Chemie.* 76/77, 1979, 161.
58. **Arbogast, W., Horvarth, A. und Vollmert, B.** *Macromol. Chem.* 181, 1980, 1513.
59. **Straehle, W. und Funke, W.** *Makromol. Chem.* 179, 1978, 2145.
60. **Straehle, W. und Funke, W.** *Angew. Makromol. Chem.* 76/77, 1979, Bd. 1136, 259.
61. **Nair, D. P. et al.** *Polymer.* 53, 2012, Bd. 12, 2429.
62. **Obrecht, W. et al.** *Elastomer compositions containing chloroprene polymer sols and gels.* 3540143A1 DE, 1987.
63. **Huff, T. J.** *Appl. Polym. Sci.* 20, 1976, Bd. 2, 393.
64. **Bucknall, C. B.** *Toughened Plastics.* London : Appl. Sci. Publ., 1977.
65. **Bouvier-Fontes, L. et al.** *Macromolecules.* 38, 2005, 1164.
66. **Obrecht, W.** *Additives for Polymer Materials.* Elsevier Ltd. Volume 2009, 2009, Bd. 10.
67. **Zhu, S. et al.** *Polymer.* 31, 1990, 154.
68. **BASF SE, Care Chemicals & Formulators Europe.** *Wirkungsweisen von Emulgatoren.* Ludwigshafen : BASF The Chemical Company, 2008.
69. **Landfester, K.** *Macromol. Rapid. Commun.* 22, 2001 Review, Bd. 12, 896.
70. **Lifshitz, I. M. und Slyozov, V. V.** *J. Phys. Chem. Solids.* 19, 1961, Bd. 1, 35.
71. **Harkins, W. D.** *J. Chem. Phys.* 13, 1945, 381.
72. **Smith, W. V. und Ewart, R. H.** *J. Chem. Phys.* 16, 1948, 592.
73. **Ugelstad, J., Mork, P. C. und Hansen, F. K.** *Pure Appl. Chem.* 53, 1981, 323.
74. **Tauer, K. et al.** *J. Macromol. Sci.-Chem.* A28, 1991, Bd. 3&4, 431.
75. **Hansen, F. K. und Ugelstad, J. J.** *Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 17, 1979, 3033.
76. **Elias, H.-G.** *Makromoleküle Band 1 Grundlagen.* Basel, Heidelberg, New York : Hüthing & Wepf Verlag, 1990. 5. Aufl.

77. **Lechner, M. D., Gehrke, K. und Nordmeier, E. H.** *Makromolekulare Chemie*. 3. Auflage. Basel : Birkhäuser Verlag, 2003.
78. **El-Aasser, M. S., Loncar, F. V. und Vanderhoff, J. W.** *Makromol. Chem.* 10/11, 1985, 335.
79. **Capek, I., Juranicova, V. und Barton, J.** *Polym. Intern.* 43, 1997, 1.
80. **Candau, F., Pabon, M. und Anquetil, J.-Y.** *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 153, 1999, 47.
81. **Ruckenstein, E. und Krishnan, R. J.** *Coll. Interface Sci.* 76, 1980, 201.
82. **Fonseca, G. E., McKenna, T.F. und Dube, M. A.** *Macromol. Symp.* 271, 2008, 83.
83. **Saunders, B. R. und Vincent, B.** *Adv. Coll. Interface Sci.* 80, 1999, 1.
84. **Schoonbrood, H. A. S. et al.** *J. Appl. Polym. Sci.* 49, 1993, 2029.
85. **Senff, H. und Richtering, W.** *J. Chem. Phys.* 111, 1999, 1705.
86. **Xu, Y. et al.** *Polymer.* 45, 2004, 3735.
87. **Schärrtl, W.** *Adv. Mater.* 12, 2000, Bd. 24, 1899.
88. **Lee, S.-R. und Seul, S.-D.** *Korean J. Chem. Eng.* 19, 2002, Bd. 2, 318.
89. **Seitz, U.** *Habilitationsschrift*. Universität Stuttgart, 1989.
90. **Wang, N. et al.** *J. Appl. Polym. Sci.* 113, 2009, 3113.
91. **Hong, C. K. et al.** *Colloids and Surfaces A: Physiochem. Eng. Asp.* 331, 2008, 250.
92. **Miyata und Funke, W.** *Makromol. Chem.* 184, 1983, 755.
93. **Nomura, M., Tobita, H. und Suzuki, K.** *Adv. Polym. Sci.* 175, 2005, 1.
94. **Xu, P. und Zhong, W.** *Coll. Polym. Sci.* 282, 2004, 1409.
95. **Antonietti, M., Basten, R. und Lohmann, S.** *Macromol. Chem. Phys.* 196, 1995, 441.
96. **Obrecht, W., Seitz, U. und Funke, W.** *Makromol. Chem.* 177, 1976.
97. **Bolle, T.** *Dissertation*. Universität Stuttgart, 1993.

98. **Spang, R.** *Dissertation*. Universität Stuttgart, 1979.
99. **Hill, L. W.** *Mechanical Properties of Coatings*. Philadelphia : Federation Series on Coatings Technology, 1987. Federation of Societies for Coatings Technology.
100. **Flory, P. J.** *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca, N. Y. : Cornell University Press, 1953.
101. **Stockmayer, W. J.** *Chem. Phys.* 12, 1944, 125.
102. **Kast, H. und Funke, W.** *Makromol. Chem.* 180, 1979, 1335.
103. **Dinges, K.** Kautschuk und Gummi. [Buchverf.] H. Batzer. *Polymere Werkstoffe Bd. III*. Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 1984.
104. **Szwarc, M.** *Ionic Polymerization Fundamentals*. München, Wien, New York : Hanser Publishers, 1996.
105. **Szwarc, M., Levy, M. und Milkovic, R.** s.l. : J. Am. Chem. Soc., 1956, Bd. 78. 2656.
106. **Petroleum, Phillips.** 848065 GB, 1956.
107. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1993.
108. **Wangenheim, U.** *Dissertation*. Leibniz Universität Hannover, 2011.
109. **Stramer, P. H.** *Gummi Asbest Kautschuk*. 9, 1989, 426.
110. **Strassburg, R. W.** Acrylic-Based Elastomer. [Buchverf.] A. K. Bhowmick. *Handbook of Elastomers, Kap. 18*. New York : Marcel Dekker, Inc., 1988.
111. **Hofmann, W.** *Kautsch. Gummi Kunstst.* 5, 1982, 378.
112. **Spelta, A. L., Cantalupo, G. und Gargani, L.** *Kautsch. Gummi Kunstst.* 7, 1989, 569.
113. **Müller, B. und Poth, U.** *Lackformulierung und Lackrezeptur: Das Lehrbuch für Ausbildung und Praxis*. Hannover : Vincentz, 2005. 2. Aufl.
114. **Schlarb, B., Gyopar Rau, M. und Haremza, S.** *Progr. Org. Coat.* 26, 1995, 207.

115. **Chapman, A. V. und Porter, M.** Sulfur Vulcanization Chemistry. [Buchverf.] A. D. Roberts. *Natural Rubber Science and Technology*. Oxford : Oxford Science Publications, 1988.
116. **v. Duin, M. und Dikland, H. G.** *Gummi Asbest Kunststoffe*. 10, 2004.
117. **Schröder, A.** *Dissertation*. Universität Hannover, 2000.
118. **Stuebaker, M. L.** Kap. 12. [Buchverf.] G. Kraus. *Reinforcement of Elastomers*. New York : Intersc. Publ., 1965.
119. **Stöber, W., Fink, A. und Bohn, E. J.** *Colloid Interface Sci.* 26, 1968, 62.
120. **Hüsing, N.** *Angew. Chem.* 110, 1998, Bd. 1, 22.
121. **Galimberti, M.** *Rubber-Clay Nanocomposites, Science, Technology and Applications*. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2011.
122. **Trepte, A.** Creative Commons-Lizenz Attribution ShareA like 2.5. 2006.
123. **Chen, C. H. und Ma, C. C. M.** *J. Appl. Polym. Sci.* 46, 1992, 949.
124. **Garton, A.** *Polym. Compos.* 3, 1982, 189.
125. **Favis, B. D. et al.** *Polym. Compos.* 5, 1984, 11.
126. **Utracki, L. A., Sepehr, M. und Boccaleri, E.** *Polym. Adv. Technol.* 18, 2007, 1.
127. **Pinnavaia, T. J. und Beall, G. W.** *Polymer-Clay Nanocomposites*. West Sussex : John Wiley & Sons Ltd., 2000.
128. **Okada, A. und Usuki, A.** *Macromol. Mater. Eng.* 291, 2006, 1449.
129. **Krishnamoorti, R. und Vaia, R. A.** *Polymer Nanocomposites: Sythesis, Characterization, and Modeling*. ACS Symposium Series 804 : American Chemical Society, 2002.
130. **Dick, J. S. und Cousins, W.** Effective Processability Measurements of Acrylonitrile Butadiene Rubber Using Rubber Process Analyzer Tests and Mooney Stress Relaxation. Cleveland, Ohio : American Chemical Society, 1997.
131. **Vilgis, T., Heinrich, G. und Klüppel, M.** *Reinforcement of polymer nanocomposites*. Cambridge : Cambridge University Press, 2009.

132. **Waring, J. R. S.** *Trans. Inst. Rubber Ind.* 26, 1950, 4.
133. **Usuki, A., Kato, M. und Okada, A.** *J. Appl. Polym. Sci.* 63, 1997, 137.
134. **Utracki, L. A.** *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites Vol. 1.* Shropshire, UK : Rapra Technology Limited, 2004.
135. **Fukushima, Y. und Inagaki, S.** *J. Inclusion Phenom.* 5, 1987, 473.
136. **Lan, T. und Pinnavaia, T. J.** *Chem. Mater.* 6, 1994, 2216.
137. **LeBaron, P. C., Wang, Z. und Pinnavaia, T. J.** *Appl. Clay Sci.* 15, 1999, 11.
138. **Legaly, G.** *Appl. Clay Sci.* 15, 1999, 1.
139. **Hemminger, W. F. und Cammenga, H. K.** *Methoden der Thermischen Analyse.* Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1989. 1. Aufl.
140. DIN 51 006. *Thermische Analyse (TA) Thermogravimetrie (TG) Grundlagen.*
141. **Gruber, E.** *Polymerchemie.* Darmstadt : Dr. Dietrich Steinkopff Verlag GmbH & Co. K.G., 1980. 1. Aufl.
142. **Tieke, B.** *Makromolekulare Chemie- Eine Einführung.* Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. 2. Aufl.
143. **Kuhn, W.** *Angew. Chem.* 102, 1990, 1.
144. **Fratricova, M., Schwarzer, P. und Kuhn, W.** *Kautsch. Gummi Kunstst.* 59, 2006, 229.
145. **Sivudu, K. S., Thomas, S. und Shailaja, D.** *Appl. Clay Sci.* 37, 2007, 185.
146. **Amalvy, J. I.** *J. Appl. Polym. Sci.* 59, 1996, 339.
147. **Arzamendi, G., Leiza, J. R. und Asua, J. M.** *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1991, Bd. 29, 1549.
148. **Masa, J. A., Lopez de Arbina, L. und Asua, J. M.** *J. Appl. Polym. Sci.* 48, 1993, 205.
149. **Capek, I.** *Adv. Colloid Interf. Sci.* 80, 1999, 85.
150. **Buback, M. et al.** *Macromolecules.* 34, 2001, 5439.
151. **Hutchinson, R. A. et al.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 1997, 1103.

- 
152. **Sumitomo, H., Hachihama, Y. und Kagaku, K.** *Chem. High Polym.* 12, 1955, 479.
153. **Brandrup, J. und Immergut, E. H. eds.** *Polymer Handbook*. New York : John Wiley & Sons, Inc., 1975. 2. Aufl.
154. **Eggers, N., Misiun, A. K. und Schuster, R. H.** *Kompartimentierte polymere Nanopartikel zur Verstärkung von Elastomeren*. DKT Nürnberg, 2012.
155. CAS-Nr. 140-88-5. GESTIS-Stoffdatenbank, IFA, aberufen am 13.08.2012.
156. **Ryzko, P. J.** Dissertation. RWTH Aachen, 2001.





## 9. Anhang

### 9.1 Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Bezeichnung
$\eta$	Viskosität
[I]	Initiatorkonzentration
$^1\text{H-NMR}$	Relaxations-NMR-Spektroskopie
a	Jahr
AA	Acrylsäure
Abb.	Abbildung
ACM	Acrylatkautschuk
AEO	Alkoholpolyglycoether
AIBN	Azobisisobutyronitril
at%	Atomprozent
BA	n-Butylacrylat
BR	Polybutadien
c	Konzentration
CaO	Calciumoxid
Cl-IIR, Br-IIR	Halobutylkautschuk
CNF	Kohlenstoffnanofaser
CNT	Kohlenstoffnanoröhre
CR	Chloropren
CTA	Chain-Transfer-Agent
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
d	Tag
DBO	Dibenzoylperoxid
DCM	Dichlormethan
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DVB	Divinylbenzol
E	Emulgator
EA	Ethylacrylat
E-BR	Emulsions-BR
ECO	Epichlorhydrin
EGDMA	Ethylenglycoldimethacrylat
EP	Emulsionspolymerisation
EPDM	Poly(ethylen-co-propylen-co-dien)kautschuk
Eq	Äquivalente
E-SBR	Emulsions-SBR
EVM	Poly(ethylen-co-vinylacetat)kautschuk
FKM	Fluorkautschuk
FT-IR	Fourier Transform-Infrarotspektroskopie
Gew%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
HNBR	Hydrierter Nitrilkautschuk

## Anhang

Abkürzung	Bezeichnung
Hz	Hertz
IIR	Poly(isobutylene-co-isopren)kautschuk
IR	Poly(isopren)kautschuk
K und $\alpha$	Mark-Houwink-Konstanten
KPS	Kaliumperoxodisulfat
LDH	Layered Double Hydroxide
Li-BR	BR mit Lithium-Kat hergestellt
M	Monomer
MA	Methylacrylat
MEHQ	Hydrochinon-monomethylather
MeOH	Methanol
MMT	Montmorillonit
MOEA	Methoxyethylacrylat
mol%	Molprozent
n	Stoffmenge
NBR	Poly(butadien-co-acrylnitril), Nitrilkautschuk
Nd-BR	BR mit Neodym-Kat hergestellt
NMR	Kernresonanz-Spektroskopie
NP	Nanopartikel
NR	Naturkautschuk
OESBR	Ölverstrecker SBR
OMMT	organisch modif. Montmorillonit
OTAB	Octadecyltrimethylammoniumbromid
PAN	Polyacrylnitril
Peroxan	2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)-hexan
phr	parts per hundred rubber
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
PU	Polyurethan
PVAc	Polyvinylacetat
PVC	Polyvinylchlorid
Q	Silikonkautschuk
REM	Rasterelektronenmikroskopie
ROMP	Ringöffnende Metathese Polymerisation
RPA	Rubber Process Analyzer
rpm	Rounds per minute
SBR	Poly(styrol-co-butadien)kautschuk
SDS	Natriumdodecylsulfat
SMR	Standard Malaysian Rubber
S-SBR	Lösungs-SBR
SVR	Standard Vietnamese Rubber
t	Tonne
TA, Triacrylat	Trimethylolpropanethoxylattriacrylat
Tab.	Tabelle
TAIC	Triallylisocyanurat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
T <sub>g</sub>	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran

---

## 9.2 Verwendete Chemikalien

Ethylacrylat (Stabilisator: 10-20 ppm MEHQ) und Butylacrylat (10-60 ppm MEHQ) wurden von SigmaAldrich (Deutschland) bezogen und vor Verwendung entstabilisiert. Trimethylolpropantriethoxylattriacyrat wurde entstabilisiert bezogen und ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. Sämtliche andere Chemikalien wurden wie erhalten eingesetzt.

---

Chemikalien	Firma
Butylacrylat	SigmaAldrich
Cetyltrimethylammoniumbromid	SigmaAldrich
Cloisite®-Na	Süd-Chemie
Ethylacrylat	SigmaAldrich
Hydrochinon	SigmaAldrich
Inhibitor Trennsäule	SigmaAldrich
Methanol, technisch	CG-Chemikalien
Natriumdodecylsulfat, ACS	SigmaAldrich
Tetrahydrofuran, für HPLC	SigmaAldrich
Tetrahydrofuran, reinst	SigmaAldrich
Trimethylolpropantriethoxylat-triacrylat	SigmaAldrich

---

## 9.3 Durchführung Synthese

### 9.3.1 Allgemeine Versuchsvorschrift

In einem Reaktorgefäß mit Temperiervorrichtung wurde Emulgator (Natriumdodecylsulfat) unter kräftigem Rühren und Stickstoffspülung in entsprechender Menge an demineralisiertem Wasser vorgelegt. Anschließend erfolgte die Zugabe von Monomer (Ethylacrylat) und entsprechender Vernetzermenge (Triacrylat). Bei der gewünschten Reaktionstemperatur (65-70 °C) wurde mit der Zugabe einer Initiatorlösung (Kalimeroxodisulfat in H<sub>2</sub>O) begonnen. Im Anschluss wurde für 3 Stunden zu hohen Umsätzen polymerisiert. Die Aufarbeitung erfolgte direkt im Anschluss an die Synthese. Für den Abbruch der Reaktion wurde Hydrochinon als Inhibitor dem warmen Gemisch beigemischt und die Reaktionslösung durch langsames Eintropfen in Methanol koaguliert. Nach erfolgter Phasentrennung wurde über eine Nutsche abfiltriert und mit einer ausreichend großen Menge an Wasser gewaschen. Die Trocknung erfolgte für 24 Stunden im Vakuumtrockenschrank bei 30 °C.

### 9.3.2 Varianten

#### *Saatpolymerisation*

Bei der Saatpolymerisation wurden lediglich 5 g der Monomermenge vorgelegt und die Polymerisation durch Zugabe aller weiteren Reaktionsbestandteile begonnen. Nach 30 min wurde der übrige Teil an Monomer langsam hinzugetropft. Die Gesamtdauer der Polymerisation betrug ebenfalls drei Stunden.

#### *Core/Shell-Synthese*

Die Polymerisation des Kerns von Core/Shell-Produkten erfolgte mit einer Dauer von zwei Stunden. Im Anschluss an die Polymerisation des Kerns wurde mit der Zugabe von TA (und ggf. einer bestimmten Menge an EA) und weiterer Initiator-Lösung begonnen. Die Zugabe variierte zwischen 0 und 2 Stunden. Im Anschluss an die jeweilige Zugabe wurde für eine weitere Stunde polymerisiert. Somit ergaben sich Gesamtzeiten von 3 bis 5 Stunden.

### 9.3.3 Darstellung von OMMT

Zur Darstellung von OMMT werden 4 g Cloisite-Na (MMT) in 260 ml Wasser/Ethanol-Gemisch (4:1 v/v) bei T= 50 °C gelöst, das System stark gerührt und insgesamt 3 h rühren gelassen. 1,52 g CTAB werden in 100 ml Wasser/Ethanol-Gemisch (1:1 v/v) gelöst.

Beide Lösungen werden anschließend zusammengefügt, indem die CTAB-Lösung langsam in die MMT-Suspension gegossen wird. Bei Raumtemperatur wird für gut 2 h rühren gelassen und anschließend abfiltriert.

### **9.3.4 Darstellung von PEA-co-TA/OMMT**

Die Isolierte Zwischenstufe OMMT wird in einer entsprechenden Menge im Monomer(-gemisch) EA/TA suspendiert und die Suspension ins Reaktionssystem gegeben. Die eigentliche Polymerisation erfolgt nach oben angegebener Vorschrift (Kap. 5.1).

### **9.3.5 Darstellung von PEA/MMT über Synthese und Walze**

Zu Vergleichszwecken wurden Synthesen mit reinem MMT in Emulsion durchgeführt. Hierzu wurde das MMT als weiterer Reaktionsbestandteil vor Beginn der Polymerisation mit in das System gegeben. Vergleichende Untersuchungen mit eingebautem, originärem und mechanisch eingearbeitetem Schichtsilikat wurden anschließend vorgenommen. Die mechanische Einarbeitung von MMT erfolgte auf einer Laborwalze in Ansätzen von 100 g.

## 9.4 Durchführung Analysenmethoden

Folgende Analysemethoden wurden verwendet und deren praktische Durchführung hier aufgeführt.

### 9.4.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

5-10 Milligramm an Produkt wurden in einem hermetischen Tiegel in einem Temperaturbereich von -120 °C bis 250 °C und einem Temperaturintervall von 10 °C beziehungsweise 20 °C pro Minute aufgeheizt. Als Referenz diente ein leerer Tiegel derselben Bauweise. Die Messungen wurden an einem *DSC 2920 Modulated DSC* der Firma *TA Instruments* durchgeführt und mit dem Programm *Thermal Advantage MDSC V2.6A* ausgewertet.

### 9.4.2 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

TGA-Messungen erfolgten an einem *TGA 2950CE-Hi Res* der Firma *TA Instruments* in einem Bereich von 30 °C bis 900 °C. Vermessen wurden sowohl Reinsubstanzen des Typs PEA-co-TA und PEA/(OMMT), sowie Vulkanisate des Typs HNBR Rußgefüllt und/oder mit polymeren Nanopartikeln mit einer Einwaage von 10-20 mg. Die Aufheizung erfolgte mit einer Rate von 20 °C/min. Die Auswertung wurde mit Hilfe der Software *Thermal Advantage MDSC V2.6A* durchgeführt.

### 9.4.3 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Zur Auftrennung nach Molekulargewicht mittels GPC wird eine 0.1 Gew. %ige Lösung des zu untersuchenden Polymers in THF hergestellt. Die Messungen wurden mit einem *Agilent 1100 Series* durchgeführt und über die Software *Win GPC scientific V 7.12* von *Polymer Standards Service* ausgewertet.

### 9.4.4 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Proben mittels eines *Nicolet 470* der Firma *Nexus* vermessen und ein jeweiliges IR-Spektrum angefertigt. Bei festen Proben wurde eine Messzelle mit einem Diamanten verwendet, so dass die feste Probe an den Kristall angedrückt wurde. Die Messung erfolgte mittels ATR (Technik der abgeschwächten Totalreflexion) bei einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> und 32 Scans.

### 9.4.5 Feststoffgehaltbestimmung

Der Polymergehalt einer Probe wurde durch Vakuumtrocknung einer eingewogenen Menge an Latex bei 40 °C gravimetrisch bestimmt.

### 9.4.6 Umsatzbestimmung

Die Umsatzbestimmung erfolgte gravimetrisch in Abhängigkeit von der Zeit nach folgender Berechnungsgrundlage:

$$\text{Umsatz (\%)} = \frac{100 \cdot \text{Masse}_{(\text{Auswaage})}}{\text{Masse}_{(\text{Einwaage})} \cdot \text{Masse}_{(\text{theor. Feststoffgehalt bei 100\% Umsatz})}}$$

Als Zeitpunkt „Null“ wurde die Zeit angesehen, zu der unmittelbar der Temperaturanstieg stattfand. Vorher wurde keinerlei Koagulatanteil erhalten.

### 9.4.7 Ubbelohde-Viskosimetrie

Die Messungen werden mit einem Ubbelohde-Viskosimeter (*Visco System® AVS 370*) der Firma *Schott* durchgeführt. Als Lösungsmittel dient THF. Die Temperatur beträgt dabei 30 °C. Es wird eine 0,5-1,0 Gew. %ige Lösung angesetzt. Die weiteren Verdünnungsschritte erfolgten automatisch und mittels Software werden die inhärente, intrinsische und gemittelte Viskosität bestimmt, sowie das Molekulargewicht der Probe.

### 9.4.8 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Partikelgrößenmessungen mittels dynamischer Lichtstreuung wurden an einem Gerät der Firma *Malvern* durchgeführt. Hierzu wurden die Emulsionen 1:1000 verdünnt und bei 25 °C vermessen.

### 9.4.9 Relaxations-NMR-Spektroskopie

Relaxationszeitmessungen erfolgten an einem *XLDS-15* der Firma *IIC Innovative Imaging Corp. KG* mit einer Resonanzfrequenz von 15 MHz in einem Temperaturbereich von 70 bis 100 °C.

### 9.4.10 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

REM-Messungen wurden an einem *Zeiss EVO MA 10* durchgeführt. Hierfür wurden jeweils die Emulsionen und Redispersionen in THF auf Si-Wafer aufgebracht und anschließend eingedampft. Die Proben wurden zusätzlich mit Gold besputtert.

### 9.4.11 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Messungen wurden an einem *Zeiss Libra 120* angefertigt und die Auswertung erfolgte an Hand der integrierten Software (*iTEM Software, Carl Zeiss SMT*). Die 1:1000 verdünnten Emulsionen und redispersierten Proben in THF wurden auf 400 mesh Cu-Grids aufgetragen, eingedampft und anschließend vermessen. Von Vulkanisaten und Hybrid-Materialien (ohne anschließende Vulkanisation) wurden Kryo-Ultramikrotomie-Schnitte (*Leica*

*Ultramicrotom UC6 mit Stickstoffschnidesystem FC6*) von 100 nm Dicke hergestellt, auf Cu-Grids aufgetragen und ebenfalls vermessen.

### **9.4.12 Rubber Process Analyzer**

Untersuchungen der viskoelastischen Eigenschaften von unvernetzten Nanokompositen erfolgten an einem Schwingungsrheometer *RPA 2000* der Firma *Alpha Technologies* amplitudenabhängig bei einer Frequenz von 1 Hz und einer Temperatur von 80 °C.

### **9.4.13 Vulkametrie**

Die Messungen des Vernetzungsverhaltens von Kautschukmischungen wurden an einem Vulkameter *MDR 200 E* der Firma *Alpha Technologies* bei Temperaturen von 180 °C durchgeführt.

### **9.4.14 Zug-/Dehnungs-Messungen**

Zug-/Dehnungs-Messungen erfolgten an Vulkanisaten nach DIN 53 504 bei Raumtemperatur und einer Vorlast von 0,5 N an einer Prüfmaschine *1445* der Firma *Zwick*.



---

## Ich möchte mich ganz herzlich bedanken...

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich auf meinem Weg im Leben und im Speziellen während der Doktorarbeitszeit begleitet und unterstützt haben.

Die praktische Arbeit wurde im Zeitraum von September 2008 bis Juli 2012 am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK) angefertigt. Mein Dank gilt allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des DIK, die mir diese Zeit durch Ihre Unterstützung und Freundschaft zu einer unvergesslichen Zeit haben werden lassen.

Mein Dank gilt ganz besonders Herrn Professor Robert Schuster, der mich durch seine interessanten Fragestellungen und anregenden Gespräche in die einzelnen Gebiete meiner Arbeit geführt hat. Danken möchte ich Herrn Prof. Schuster auch dafür, dass er mir neben seiner Betreuung das Vertrauen für eine eigenständige Arbeit und Freiheit zur Gestaltung der wissenschaftlichen Experimente gegeben hat.

Herrn Professor Peter Behrens danke ich ganz herzlich für die Begleitung durch das Studium, die Hilfe beim Finden meines beruflichen Weges und nun für die Übernahme der Zweitprüferschaft.

Ein ganz großes Dankeschön geht an meine wundervolle Kollegin und Freundin Ania Misiun, mit der ich das Glück hatte, gemeinsam auf diesem spannenden Gebiet forschen zu können. Zahlreiche Synthesen und Synthesversuche verliefen mit ihr im Hoflabor so viel spannender, lehrreicher und erfolgreicher. Vielen Dank dafür!

Gleiches gilt für meine lieben Alterungstanten im gemeinsamen Büro, denen ich (eher außerfachlich) enorm viel zu verdanken habe. Viele unzählige schöne Erlebnisse verbinde ich mit euch und unserem Hühnerbüro. Danke Corinna Schwarzendahl, Inga Homeier, Maike Oehlerking und Sabine Klotz.

Auch meinem Lieblings-Matthias möchte ich ganz herzlich für die zwar nicht immer ganz stressfreie, aber schöne Zeit der WBS-Organisation danken. Wir sind ein tolles Team!

Ohne meine Studienkollegen hätte ich eben jenes nicht so schnell und erfolgreich absolviert. Vielen Dank fürs Motivieren, Mitteilen von Informationen und Terminen und für die Hilfe an entsprechenden Stellen. Im Nachhinein

---

bin ich erstaunt, wie viele tolle außeruniversitäre Erlebnisse in dieser Zeit noch Platz fanden.

Ganz besonders freue ich mich darüber, dass die liebe Jenny, mit der ich so viele schöne Erlebnisse teile und die mir in schwierigen Zeiten immer beige-standen hat, auch weiterhin eine so große Rolle in meinem Leben spielt. Wir rocken Kölle gemeinsam! Ich freue mich auf weitere, zahlreiche Unterneh-mungen mit dir, sei es im Varieté, in der Halle, in der Kantine, im Kurzur-laub oder wo auch immer.

Da ich ja nun beruflich schon weiter gezogen bin, möchte ich an dieser Stelle auch meinen neuen Kollegen danken. Sie haben mich wunderbar aufge-nommen und ich freue mich auf die gemeinsame Zeit der „normalen“ Ar-beit. In diesem Zusammenhang geht mein Dank vor allen Dingen an meinen neuen Chef Prof. Claus Wrana, der mir durch seine Großzügigkeit und Tole-ranz sehr viel Unterstützung gegeben hat. Die Feier wird ordentlich, ver-sprochen!

Komplett außerhalb der „Branche“ freue ich mich über Freundschaften, die einen tollen Ausgleich zur Kautschuk-/Chemie-Welt darstellen. Franziska Baier gilt ein ganz großes Dankeschön für ihre jahrelange Freundschaft, die Täler und Berge, die wir gemeinsam durchschritten bzw. erklommen haben und die zahlreichen Erlebnisse, die wir auf unseren Touren durch die Städte und Hallen der Welt schon genießen konnten. Abenteuer braucht das Leben! Für viele weitere Abenteuer sorgen die Menschen rund um die TSV. Tanja Wesner und Co. sei gedankt für viele gemeinsame tolle Stunden, die schon weit über unser liebstes Hobby hinaus reichen.

Zu guter Letzt danke ich den wichtigsten Personen in meinem Leben. Mei-nen Eltern und meiner Schwester. Ich danke ihnen für ihre Unterstützung bei allem, was ich bisher erreicht habe und für alles, was ich durch ihre Hilfe bereits erleben konnte und noch erleben werde. Ich habe eine großartige Familie, durch die ich immer weiß, wo ich zuhause bin.

---

# Lebenslauf

## **Persönliche Daten**

Name: Nina Eggers

Geburtsdatum: 01.03.1984

Geburtsort: Schlüchtern

## **Schulbildung**

1990 - 1992 Grundschule Pestalozzi (Kelkheim)

1992 - 1994 Grundschule Wettbergen (Hannover)

1994 - 1996 Integrierte Gesamtschule Mühlenberg (Hannover)

1996 - 2003 Gymnasium Helene-Lange-Schule (Hannover) mit dem Abschluss der Allgemeinen Hochschulreife

## **Hochschulausbildung**

10/2003 - 08/2008 Studium der Chemie an der Leibniz Universität Hannover (LUH) mit dem Abschluss als Diplom-Chemikerin

## **Berufstätigkeit**

09/2008 - 07/2012 Angestellt als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK), Abteilung Elastomerchemie

seit 08/2012 Angestellt bei der LANXESS Deutschland GmbH, Abteilung Polymer Testing



---

## Erklärung zur Dissertation

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation „Darstellung und Charakterisierung von Nanokompositen auf Basis von Polyacrylaten“ während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. selbständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel sowie evtl. zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben habe.

Die Dissertation wurde nicht bereits als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

---

Hannover, 20.12.2012

Nina Eggers