

Synthese und Charakterisierung von Polymernanopartikeln 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

Anna Karolina Misiun, magister inżynier
geboren am 10.04.1984 in Resko, Polen

2015

Referent: Prof. Dr. Robert H. Schuster
Korreferent: Prof. Dr. Carla Vogt
Tag der Promotion: 21.11.2014

*„Es ist nicht genug zu wissen, man muss auch anwenden.
Es ist nicht genug zu wollen, man muss auch tun“*

Johann Wolfgang von Goethe

Kurzzusammenfassung

Als Alternative zu anorganischen nanoskaligen Füllstoffen stellen Polymernanopartikel (PNP) eine neuartige und bislang wenig erforschte Gruppe von Nanomaterialien dar, die zur Eigenschaftsmodifizierung in Elastomeren eingesetzt werden können. Ziel dieser Arbeit war es, einen Beitrag zur Entwicklung dieses neuen Materialkonzeptes zu leisten, in dem die Herstellung von polaren PNP sowie deren Eigenschaften charakterisiert werden, um sie als Füllstoffe für öl- und temperaturbeständige Elastomerwerkstoffe einzusetzen. In Verfolgung dieses Ziels wurden auf Basis von Acrylatmonomeren PNP mit hoher spezifischer Oberfläche und Polarität mit Hilfe der vernetzenden Emulsionscopolymerisation synthetisiert. Dabei wurden schwerpunktmäßig die Auswirkungen der stofflichen und verfahrenstechnischen Einflussgrößen auf die morphologischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der PNP untersucht, um geeignete Strategien zu entwickeln, über die die Wechselbeziehungen zwischen den PNP und der Polymermatrix gesteuert werden. Es wurde gezeigt, dass die Partikeleigenschaften wie Größe, Vernetzungsdichte bzw. Härte durch die chemische Struktur und Konzentration der vernetzenden Comonomere, die Konzentration der eingesetzten Tenside sowie die rheologischen Bedingungen gezielt eingestellt werden können. Diese Erkenntnisse wurden genutzt, um die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zwischen dem Aufbau der Partikel und ihrer Wirkung in der Elastomermatrix aufzuzeigen. Es wurden Blends bestehend aus polarem Nitrilkautschuk (NBR) und polaren PNP hergestellt, wobei gezeigt werden konnte, dass die Systeme mit einer weitgehend prozessunabhängigen Morphologie erzielt werden und darüber hinaus durch den Einsatz der PNP mit definierbaren Eigenschaften eine variable Veränderung der Compositeigenschaften realisiert wird. Besonders beachtenswert ist der Beitrag der PNP zum dynamisch-mechanischem Verhalten der Blends. Darüber hinaus wird im Zug-Dehnungsverhalten von gefüllten NBR-Kompositen, im Vergleich zur Referenz, das hydrodynamische Verstärkungspotential der polymeren Partikel nachgewiesen. Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurden polymere Hybridpartikeln mit magnetischen Eigenschaften hergestellt und charakterisiert. Dabei wurden erneut die Möglichkeiten der vernetzenden Emulsionspolymerisation genutzt, um vorher synthetisierte und funktionalisierte Magnetit-Nanopartikel in Polyacrylatdomänen einzukapseln. Die Einkapselung hat die Dispergierung der anorganischen Partikel in einem Fluid erleichtert, so dass im Anschluss Verbundmaterialien mit schaltbaren mechanischen Eigenschaften hergestellt wurden. Das Besondere an diesem Materialkonzept ist, dass die physikalischen Eigenschaften (wie Steifigkeit und Dämpfung) der Elastomere mit Hilfe der magnetisch aktiven Füllstoffe durch das Anlegen eines externen Magnetfelds gesteuert werden kann.

Stichworte: vernetzende Emulsionscopolymerisation, Polymernanopartikel, Nanokomposite

Abstract

As a novel alternative to inorganic nano-scale fillers, polymer nanoparticles (PNPs) have received little attention from researchers to date. They are a group of nano-materials that can modify the properties of the elastomers into which they are incorporated. The goal of this work was the development of a new material concept in which polar PNPs were fabricated and characterized in order to assess their usefulness as fillers for oil and temperature-resistant elastomer materials. This necessitated the synthesis of highly polar PNPs based on acrylates with high surface areas by means of the crosslinking emulsion copolymerisation method. For this reason, strategies for syntheses were investigated, and their effects on the interactions between the materials and process parameters and the particle properties were illustrated. It can be proven that particle properties such as size, crosslink density and hence hardness, as well as specific surface requirements can be controlled through the chemical structure and concentration of the crosslinked co-monomer, the surfactant and the rheological parameters. This knowledge was used to illustrate the correlation between the structure of the particles and their effect on the properties of the elastomer material. Therefore, blends were fabricated from polar nitrile rubber (NBR) and polar polymer nanoparticles. It can be shown that blends with a largely process-independent morphology can be achieved. It is proved that the compositional properties can be controlled through the incorporation of PNPs with defined properties. The contribution of the PNPs to the dynamic-mechanical behavior of the blends is especially noteworthy. Moreover, the hydrodynamic reinforcement of the NBR-composites with the polymer nanoparticles can be observed in the tensile properties when they are compared with a reference material. Subsequently, the polymer hybrid particles with magnetic properties were fabricated and characterized. Previously synthesized and functionalized magnetic nanoparticles were encapsulated in a polyacrylate shell. The encapsulation made it easier to disperse the anorganic particles in a fluid to fabricate a composite material with switchable mechanical properties. What is special about the material concept is that the physical properties (such as stiffness and damping abilities) of the elastomer, with the help of the magnetically active filler, can be controlled by the application of an external magnetic field.

Keywords: crosslinking emulsion copolymerization, polymernanoparticles, nanocomposites

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Zielsetzung und Lösungsweg.....	5
3	Stand des Wissens.....	9
3.1	Nanotechnologie und Nanomaterialien.....	9
3.1.1	Eigenschaften von Nanomaterialien.....	9
3.1.2	Herstellung der Nanomaterialien.....	13
3.2	Polymernanopartikel (PNP)	15
3.2.1	Hybride Polymernanopartikel.....	17
3.2.1.1	Polymernanopartikel mit magnetischem Kern	17
3.2.1.2	Magnetit.....	18
3.3	Emulsionspolymerisation.....	20
3.3.1	Polymerisationsmechanismus	25
3.3.2	Kinetik einer radikalischen Polymerisation.....	27
3.4	Elastomernanokomposite.....	28
3.4.1	Kautschuke und Elastomere	29
3.4.1.1	Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR)	31
3.4.1.2	Verstärkung von Kautschuk durch Füllstoffe.....	33
3.5	Polymere der Acrylsäure, der Methacrylsäure und ihrer Derivate.....	35
4	Bestimmungsmethoden.....	37
4.1	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR)	37
4.2	Dynamische Lichtstreuung (DLS).....	38
4.3	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	41
4.4	Niederfeld-Relaxationsspektroskopie (¹ H-NMR)	42
4.5	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....	45
4.6	Thermogravimetrie (TGA)	46
4.7	Dynamisch-Mechanische-Analyse (DMA).....	47
5	Ergebnisse und Diskussion	49
5.1	Herstellung und Charakterisierung der Nanopartikel auf Basis von Acrylatcopolymeren	49
5.1.1	Strategie zur Herstellung von polymeren Nanopartikeln.....	50
5.1.2	Synthese von Polyethylacrylat mittels Emulsionspolymerisation	53
5.1.2.1	Prozessdurchführung.....	53
5.1.2.2	Charakterisierung der Monomeremulsion und Polymerlatex	56
5.1.3	Herstellung polymerer Nanopartikel mittels vernetzender Emulsionspolymerisation.....	64
5.1.3.1	Untersuchung des Koagulationsverhaltens	66
5.1.4	Eigenschaften der vernetzten polymeren Partikel	68
5.1.4.1	Zusammensetzung	68
5.1.4.2	Partikelmorphologie.....	70

5.1.4.1	Morphologie des aufgearbeiteten Koagulats.....	80
5.1.4.2	Charakterisierung der Kettendynamik durch ^1H -NMR.....	81
5.1.4.3	Glasübergangsprozess	87
5.1.4.4	Thermische Stabilität der Polymerpartikel	98
5.2	Herstellung von Elastomerkompositen mit kontrolliertem Aufbau	101
5.2.1	Einarbeiten der Partikel	101
5.2.2	Einfluss der Polymerpartikel auf die Vernetzungsreaktion	104
5.2.3	Einfluss der Polymerpartikel auf die Compositeigenschaften.....	107
5.2.3.1	Härte	107
5.2.3.2	Zug-Dehnungs-Verhalten.....	107
5.2.3.3	Dynamische Eigenschaften	111
5.3	Polymere Hybridsysteme	115
5.3.1	Synthese und Charakterisierung von Magnetitpartikeln	115
5.3.2	Funktionalisierung der Magnetitpartikel	117
5.3.1	Verkapselung der modifizierten Magnetitpartikel mit Polyacrylat	123
5.3.2	Magneto-rheologische Eigenschaften.....	127
	Zusammenfassung.....	131
6	Literaturverzeichnis	135
	Anhang.....	141
6.1	Verzeichnis von Abkürzungen und Symbolen.....	141
6.2	Experimentelle Methoden	143
6.2.1	Synthese der Polymere und Polymernanopartikel	143
6.2.2	Herstellung des Polyethylacrylates mittels einer Substanzpolymerisation.	144
6.2.3	Herstellung der Elastomernanokompositen.....	144
6.2.4	Herstellung der magnetischen Hybridpartikel aus Ethylacrylat und Tripropylenglycoldiacrylat mit Sodiumdodecylsulfat als Emulgator.....	145
6.2.1	Herstellung der magnetischen Hybridpartikel aus Ethylacrylat und Tripropylenglycoldiacrylat mit CTAB als Emulgator.....	145
6.2.1	Herstellung der magnetischen Hybridpartikel aus Ethylacrylat und Tripropylenglycoldiacrylat mit NP10 als Emulgator	145
6.2.1	Herstellung der magnetischen Hybridpartikel aus Butylacrylat und TMPEt mit SDS und NP10 als Emulgatoren.....	146
6.3	Verwendete Reagenzien.....	147
6.4	Messparameter für die Probencharakterisierung.....	148
6.4.1	Dielektrische Relaxationsspektroskopie	148
6.4.2	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	148
6.4.3	Dynamische Lichtstreuung (DLS).....	148
6.4.4	Dynamisch-Mechanische-Analyse (DMA)	148
6.4.5	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR).....	149
6.4.6	Niederfeld-Relaxationsspektroskopie (^1H -NMR)	149
6.4.7	Rotationsrheometer mit magnetischer Zelle	149
6.4.8	Spannungs-Dehnungs-Verhalten	149
6.4.9	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	149

6.4.10	Torsionsschubvulkameter.....	149
6.4.11	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	150
6.4.12	Trübungsmessung.....	150
6.5	Lebenslauf	153
6.6	Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen	155

1 Einleitung

Elastomere stellen eine spezielle Klasse der polymeren Werkstoffe dar. Sie unterscheiden sich grundlegend von anderen polymeren Werkstoffen, wie Thermoplasten, Duroplasten oder thermoplastischen Elastomeren durch ihre hohe Elastizität, Formstabilität, geringe Restverformung, sowie die vergleichsweise geringe Steifigkeit [1] [2] [3]. Diese Eigenschaften prägen den überwiegenden Teil wichtiger Nutzungseigenschaften, die in den meisten Fällen auf einer Kombination von reversiblen dynamischen Verformungen, elastischen Rückstellkräften, geringer Hysterese, einstellbarer Dämpfung und polymerspezifischen Eigenschaften der Netzwerke bis hin zur Alterung der Polymerketten beruhen. Daraus ergibt sich ein umfangreiches Anwendungsgebiet für die Elastomere. Zu Recht kann behauptet werden, dass Elastomere eine unverzichtbare Werkstoffklasse darstellen, die zu Sicherheit und Komfort in unserer mobilen Gesellschaft beitragen.

Zu den bekanntesten Einsatzgebieten der Elastomere gehören Reifen, Schläuche, Transportbänder, Antriebselemente, Motorlager, Membranen, Dichtungen und Schwingungsdämpfer. Darüber hinaus erfüllen Elastomerwerkstoffe in der Medizin, Luft- und Raumfahrtindustrie oder in der seismischen Isolierung von Brücken und Gebäuden unersetzliche Funktionen [4]. Wesentliche Bedingungen für das charakteristische Materialverhalten sind einerseits flexible Kautschukketten mit einer möglichst tiefen Glasübergangstemperatur und andererseits deren Vernetzung zu homogenen dreidimensionalen Netzwerken. Die erste Bedingung erfüllt die Anforderungen an die hohe Elastizität, während durch die zweite Bedingung die Formstabilität und eine geringe bleibende Verformung nach hohen Deformationen erreicht wird.

Historisch ist der Weg zu dieser Werkstoffklasse von einigen Meilensteinen geprägt. Mit der Entdeckung der Schwefelvernetzung durch Charles Goodyear 1839 wurde der Grundstein zum ersten bewusst hergestellten polymeren Werkstoff gelegt, den Elastomeren. Dieser ermöglichte zunächst eine überschaubare Industrialisierung des Naturkautschuks [2]. Die Erfindung des luftbefüllten Reifens durch J.B. Dunlop (1889) und die fast zeitgleiche Erfindung des Automobils durch Daimler und Benz (1886) brachten den Durchbruch in der Nachfrage für immer anspruchsvollere Werkstoffe auf der Grundlage dieses Materialkonzeptes. Gleichzeitig stellte sich die Frage nach grundlegenden Innovationen der Vernetzung, der Verstärkung durch Füllstoffe, der geeigneten Prozesstechnik und vor allem der Synthese von neuen Polymeren mit flexiblen Ketten - die Kautschuke.

Die Entwicklung von Synthetikautschuken ist Teil der bedeutenden technischen Errungenschaften des 20. Jahrhunderts. Mit dieser Entwicklung stiegen die Zuverlässigkeit und Funktionalität der elastomeren Werkstoffmaterialien stetig an. Dieser Fortschritt ist auch dem stetig wachsenden Verständnis der Zusammenhänge zwischen dem Aufbau der Elastomerwerkstoffe und ihrem Eigenschaftsbild geschuldet. Dabei spielt der Problembereich der Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung eine zentrale Rolle. Nur mit Hilfe von verstärkenden

Füllstoffen können neue Eigenschaften gezielt eingestellt bzw. die komplementären Funktionen in einem Material maßgeschneidert werden. Darüber hinaus sollte die energetische Effizienz sowohl bei der Verarbeitung als auch bei der Nutzung der Elastomerbauteile gewährleistet sein.

Die technisch relevanten Elastomerwerkstoffe stellen komplexe Mehrstoffsysteme dar, die aus einem Kautschuk bzw. Kautschukverschnitt, nanoskaligen Füllstoffen, Weichmachern, Verarbeitungshilfsmitteln und einem entsprechenden Vernetzungssystem bestehen. Einige der Grundeigenschaften der Elastomere wie Kettenflexibilität, Füllstoff-Wechselwirkung, Vernetzung und oxidative Alterung werden durch die chemische Zusammensetzung (Konstitution) der jeweiligen Kautschukbasis bestimmt.

Durch die Entwicklung synthetischer Kautschuke steht heute ein breites Spektrum an Glasübergangstemperaturen, unterschiedlichen Ölbeständigkeiten, Oxidationsstabilitäten und mechanischen Festigkeiten zur Verfügung. Damit können besondere Anforderungen für Elastomerbauteile, die unter extremen Bedingungen eingesetzt werden, erfüllt werden. Allerdings sind aufgrund der Komplexität der herrschenden Anforderungen häufig gezielte Verbesserungen einer Eigenschaft mit der Veränderung anderer verbunden. So wird beispielsweise durch die partielle Substitution von Wasserstoffatomen durch Fluoratome die thermische Stabilität bei Fluorkautschuk signifikant verbessert, die Kettenbeweglichkeit bei tiefen Temperaturen jedoch stark eingeschränkt. Die Herstellung von Kautschuken mit gesättigter Hauptkette bzw. die selektive Hydrierung der Doppelbindungen beeinflussen positiv die Alterungseigenschaften und die chemische Beständigkeit der Kautschuke, können jedoch wiederum die Tieftemperaturflexibilität durch die Ausbildung kristalliner Überstrukturen negativ beeinflussen. Weiterhin führen polare Gruppen in der Polymerkette zu einer erhöhten Ölbeständigkeit und gleichzeitig durch die damit verbundenen Nebervalenzkräfte der Gruppen zu einer abgeschwächten Kettenflexibilität. Die Eigenheiten dieses Spektrums gilt es, bei der Entwicklung neuer Elastomere zu nutzen bzw. zu berücksichtigen [1].

Die zweite Komponentengruppe, die das Eigenschaftsbild von Elastomeren prägt, sind nanoskalige Füllstoffe, ohne die der verschleißsichere Einsatz häufig nicht möglich ist. Die Wirkung der nanoskaligen Füllstoffe geht im Wesentlichen auf ihre spezifische Oberfläche und auf ihre Oberflächenaktivität zurück, über die der Grad der erreichten Physisorption der Ketten und damit die Phasenanbindung gesteuert werden können. Prinzipiell werden aktive Füllstoffe bevorzugt mit denen vor allem eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erreicht wird (Verstärkung). Die Wirkung ist prinzipiell von dem erreichten Dispersionsgrad abhängig. Die Erfahrung zeigt, dass mit gut dispergierten Nanopartikeln die eine starke Wechselwirkung zur Kautschukmatrix aufweisen, höhere Verstärkungseffekte erzielt werden. Die eingesetzten Industrieruße und Kieselsäuren sind gut erforscht und in ihrer Wirkung seit Jahrzehnten optimiert. Durch Einsatz von feinteiligen Rußen mit Primärpartikeln im Bereich 15-40 nm bilden sich in einer Kautschukmatrix Füllstoffnetzwerke, deren Wirkung besonders bei geringen Deformationen deutlich wird. Oberhalb der kritischen Perkolationsschwell-

le, bei der das Füllstoffnetzwerk gebildet wird, ändern sich charakteristische Eigenschaften wie Steifigkeit, Festigkeit, Dämpfung, Risswachstum u.a. [2]. Durch den Einsatz silanisierter Kieselsäurenanopartikel wurde ein technologischer Vorsprung in der Reifentechnologie erzielt, der sich vor allem in einer Abnahme des Rollwiderstands und der Verbesserung des Nassrutschverhaltens darstellt [5].

Seit einem Jahrzehnt werden weitere Nanomaterialien auf ihre Eignung als verstärkende Füllstoffe untersucht. Dazu gehören natürliche Nanomaterialien wie Schichtsilikate, oder auch synthetische Nanomaterialien wie Carbon-Nanotubes (CNTs). Darüber hinaus wird versucht, die Funktionalität von Elastomeren durch spezielle neuartige Nanomaterialien zu verbessern. Hierzu gehört vor allem die Gruppe der polymeren Partikel oder der magnetischen Partikel. Diese Materialien können dazu beitragen, das Eigenschaftsbild der Elastomere spezifisch zu verändern und neue Funktionalitäten zu ermöglichen.

So wird durch geringe Anteile an CNTs nicht nur ein signifikanter Anstieg des Speichermoduls und der Zugfestigkeit erreicht, sondern auch der elektrischen Leitfähigkeit, wodurch sich neue Anwendungen für elastomere Werkstoffen eröffnen [6]. Ebenfalls wurde gezeigt, dass durch den Einsatz von magnetischen Nanopartikeln mechanisch schaltbare Elastomere hergestellt werden können [7].

Eine bisher wenig untersuchte Gruppe von Nanopartikeln, die in der Kautschukmatrix besondere Effekte auslösen können, sind die polymeren Nanopartikel. Die Besonderheit dieser Gruppe besteht darin, dass wichtige Eigenschaften wie Größe, Zusammensetzung, Glasübergangstemperatur, Konsistenz, Härte, Oberflächeneigenschaften oder auch Aufbau gezielt eingestellt werden können. Man kann demnach für die jeweilige Anwendung maßgeschneiderte polymere Nanopartikel herstellen. Darüber hinaus besitzen die Polymerpartikel gegenüber den zuvor dargestellten Nanofüllstoffen eine niedrige Dichte, wodurch sie zur Gewichtsreduzierung von Bauteilen beitragen, was sich insbesondere bei schnell bewegenden Artikeln als Vorteil erweisen sollte.

Grundsätzlich können die Polymernanopartikel (im Folgenden PNP genannt) aus einer thermoplastischen, duroplastischen oder elastomeren Matrix bestehen. Im Vergleich zu den thermoplastischen oder duroplastischen Partikeln, die sich durch eine hohe Härte auszeichnen, die bis zu einer bestimmten oberen Grenze nutzbar ist, sind die PNP eine Gruppe, die eine große Vielfalt von Eigenschaften aufweisen kann. Dabei stellt die Einstellung dieser Eigenschaften eine Herausforderung für die Synthese dar. Anders als bei den vielen Thermoplasten sind die elastomerbasierten PNP amorphe Systeme, die je nach Zusammensetzung und Vernetzungsdichte stabil bleiben oder sich elastisch verformen können. Abhängig von ihrem chemischen Aufbau und der Vernetzung können somit unterschiedliche Eigenschaftsbilder erreicht werden.

Darüber hinaus besteht bei diesen Partikeln die Möglichkeit, zweiphasige Strukturen auszubilden. So wird bei Core-Shell Partikeln die zweiphasige Morphologie genutzt, um multifunktionelle Partikel herzustellen, deren Kern und Schale unterschiedliche Funktionen ausüben.

Um elastische polymere Nanopartikel in größerem Maßstab nutzen zu können, sind jedoch noch eine Reihe von grundsätzlichen Fragen zu klären. Zu diesen gehört die geeignete Strategie der Herstellung, die Einstellung der gewünschten Konsistenz und der Oberflächeneigenschaften. Darüber hinaus sind durch systematische Untersuchungen die Beziehung zwischen den Eigenschaften der Partikel und ihrer Wirkung in polymeren Matrices zu klären. Hierzu müssen analytische Methoden eingesetzt werden, um Änderungen der Partikeleigenschaften quantitativ zu erfassen.

Als neue Klasse von Nanopartikeln besteht bei PNP ein großer Bedarf an geeigneten Strategien für die Synthese, die Steuerung morphologische und physikalisch-chemischer Eigenschaften sowie der geeigneter Funktionalisierung.

2 Zielsetzung und Lösungsweg

Nanopartikel mit hoher spezifischer Oberfläche und einem hohen Aspektverhältnis werden zunehmend genutzt, um die physikalischen Eigenschaften von Elastomeren in einer gezielten Weise zu verändern. Dabei sind jedoch die Morphologie sowie die Oberflächenbeschaffenheit der Nanopartikel meist vorgegeben bzw. sie können nur in engen Grenzen durch Funktionalisierung verändert werden. Im Vergleich zu anorganischen Nanopartikeln wie Ruße oder Kieselsäuren kann bei polymeren Nanopartikeln sowohl die Größe, die Zusammensetzung, Konsistenz oder die Oberflächenchemie in weiten Grenzen eingestellt werden. Somit können polymere Nanopartikel geeignete Modellsysteme für wissenschaftliche Untersuchungen darstellen, oder auch durch ihre Wechselwirkung mit Kautschuken bestimmte Eigenschaften einer Matrix verändern, die für den anwendungsorientierten Einsatz eine praktische Bedeutung haben.

Angesichts der bisher unzureichend erforschten Wirkungsmechanismen der PNP in Elastomeren soll mit der vorliegenden Arbeit ein Beitrag zum besseren Verständnis der Herstellung und der Wirkung dieser neuartigen Gruppe von Nanomaterialien geleistet werden. Dabei sollen praxisnahe Synthesestrategien untersucht werden, um polymere Nanopartikel mit einem guten Umsatz herzustellen. Es sollen Wechselbeziehungen zwischen den Stoff- und Prozessparametern bei der Synthese aufgezeigt und ihre Auswirkungen auf die Eigenschaften der Nanopartikel beschrieben werden. Diese Erkenntnisse sollen genutzt werden, um weiterhin die Wirkung der polymeren Partikel am Fallbeispiel einer Elastomermatrix aufzuzeigen und gegebenenfalls Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zwischen dem Aufbau der Partikel und ihrer Wirkung im Elastomer zu erstellen.

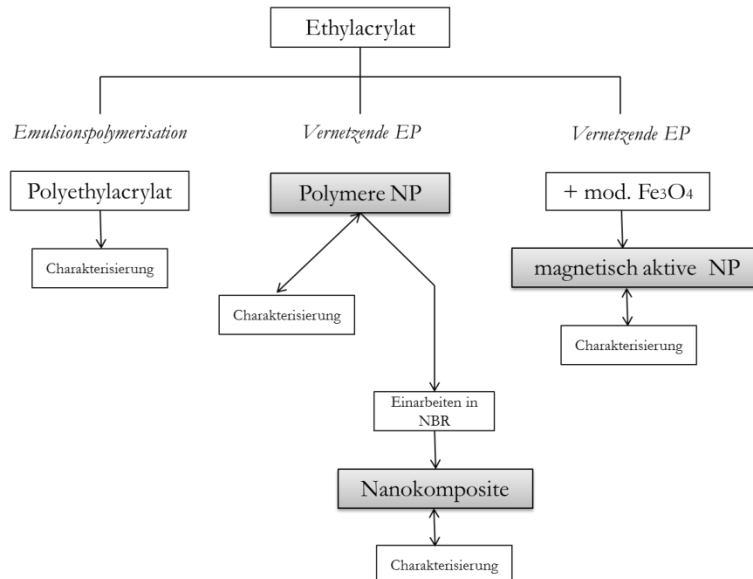
Der präparative Schwerpunkt der Arbeit liegt in der Herstellung von neuartigen polaren Nanopartikeln auf der Basis von Polyacrylaten durch vernetzende Copolymerisation. Als Verfahren bietet sich für die Synthese die Emulsionspolymerisation an. Alternative Methoden, wie die vernetzende Polymerisation in Masse bzw. in Lösung mit anschließendem Vermahlen des vernetzten Produktes bei niedrigen Temperaturen, wurden nicht berücksichtigt, da auf diese Weise grobteilige Partikel mit einer breiten Partikelgrößenverteilung erhalten werden.

Konsequent sollen ausgewählte Tenside und multifunktionelle Comonomere untersucht werden, um die Größe und Konsistenz der Nanopartikel geeignet zu steuern. Es sollen der Einfluss der rheologischen Bedingungen, der Stabilisierung durch das Tensid sowie der Grad der Vernetzung durch das multifunktionelle Comonomer betrachtet werden, um die Größe und die Härte der Nanopartikel reproduzierbar zu steuern. Darüber hinaus soll durch den Einsatz von magnetischen Nanopartikeln eine gezielte Modifizierung der polymeren Nanopartikel erfolgen, die eine bessere Dispergierung in einer polymeren Matrix und schaltbare mechanische Eigenschaften in Verbundwerkstoffen erlaubt.

Im ersten Teil der Arbeit soll schwerpunktmäßig die Synthese von sphärischen polymeren Nanopartikeln untersucht werden. Es wird angestrebt die Bedingungen zur reproduzierbaren Herstellung polarer Partikel mit steuerbarer Partikelgröße und variabel einstellbarer Vernetzungsdichte bzw. Härte zu erarbeiten.

Die Polarität der Partikel soll über die Wahl des Monomeren Ethylacrylat (EA) erreicht werden. Aufgrund der chemischen Struktur dieses Monomeren sind eine moderate Glasübergangstemperatur und eine geringe Wechselwirkung mit Kohlenwasserstoffen zu erwarten, woraus die Erwartung folgt, dass die synthetisierten Partikel sich durch eine geringe Ölquellung auszeichnen.

Weiterhin setzt die Herstellung von formstabilen polymeren Nanopartikeln voraus, dass neben dem Hauptmonomer ein Comonomer mit mindestens zwei reaktionsfähigen funktionellen Gruppen verwendet wird. Über den Einbau der Comonomersegmente in wachsende Polyethylacrylatketten sollen Netzknoten entstehen, die simultan zur Polyreaktion zu einem dreidimensionalen Netzwerk führen, durch welches die Form der Partikel fixiert wird. Die Partikelgröße soll über rheologische Prozessparameter wie auch den Umsatz der Monomere gesteuert werden. Aus den Untersuchungen sollen Rückschlüsse auf den Einfluss von Parametern wie Rührgeschwindigkeit, Emulgatorkonzentration oder Flottenverhältnis auf die Partikeleigenschaften abgeleitet werden. Der angestrebte Lösungsweg ist im folgenden Schema dargestellt:



Mit dieser Arbeit soll ein Beitrag zum besseren Verständnis der Abläufe bei der Synthese maßgeschneiderter polymerer Nanopartikel geleistet werden, die als zusätzliche Phase für öl- und hitzebeständige Verbundmaterialien eingesetzt werden können. Das setzt wiederum voraus, dass die erhaltenen Nanopartikel eingehend charakterisiert werden. So werden die charakteristischen Eigenschaften der Partikel wie Glasübergangstemperatur, Vernetzungs-

dichte, Kettendynamik, Härte in Abhängigkeit der Art und der Konzentration der vernetzenden Comonomeren beschrieben und die geeigneten Parameter aufgezeigt. Neben der Untersuchung der Reaktionsparameter auf die Polymerisation von EA wird der Einfluss ausgewählter bi- und trifunktioneller Acrylat- und Methacrylatverbindungen vordergründig behandelt. Dabei ist es wichtig, einen Zusammenhang zwischen der Struktur des vernetzenden Comonomeren und dem Verhältnis zwischen Haupt- und Comonomer in der Reaktionsmischung und der Morphologie sowie den Eigenschaften der Polymerpartikel herzustellen.

Im zweiten Teil der Arbeit soll der Einfluss der Polymernanopartikel auf die Eigenschaften von Elastomeren dargestellt werden. Es wird angestrebt, Systeme mit einer weitgehend prozessunabhängigen Phasenmorphologie durch direkte Einarbeitung der polymeren Partikel in einen Kautschuk herzustellen. Als Matrixpolymer soll Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR) eingesetzt werden, der sich seinerseits durch eine gute Ölbeständigkeit auszeichnet. Damit soll ein neues Blendsystem bestehend aus polaren PNP und einem polaren Kautschuk untersucht werden, um so einen Beitrag zum Verständnis von Blends mit prozessunabhängiger Phasenmorphologie zu liefern. In diesem Teil der Arbeit wird besonders auf den Beitrag der Nanopartikel zum dynamisch-mechanischen Verhalten der Blends geachtet, um ggf. das Einsatzspektrum der Polymerpartikel in Elastomeren zu erweitern.

Im dritten Teil der Arbeit sollen polymere Hybridpartikel mit magnetischen Eigenschaften hergestellt und charakterisiert werden. Dabei sollen insbesondere die Möglichkeiten der Emulsionspolymerisation genutzt werden, um vorher synthetisierte und funktionalisierte Magnetit-Nanopartikel in Polyacrylatdomänen einzukapseln. Die Einkapselung soll eine Dispergierung der anorganischen Partikel in einem Fluid oder einer Elastomermatrix erleichtern, um so im Anschluss Verbundmaterialien mit schaltbaren mechanischen Eigenschaften herzustellen. Das Besondere an diesem Materialkonzept ist, dass die physikalischen Eigenschaften (wie Steifigkeit und Dämpfung) der Elastomere mit Hilfe der magnetisch aktiven Füllstoffe durch das Anlegen eines externen Magnetfelds gesteuert werden können.

3 Stand des Wissens

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit erläutert. Nach einer Einführung in das Gebiet der Nanotechnologie werden die Polymernanopartikel (PNP) sowie die magnetisch-aktiven Polymernanopartikel als eine besondere Form von Nanomaterialien präsentiert. Insbesondere wird auf die Emulsionspolymerisation als Herstellungsmethode von PNP eingegangen. Im Weiteren werden die Auswirkungen der nanoskaligen Füllstoffe auf die Eigenschaften der Elastomernanokompositen beschrieben.

3.1 Nanotechnologie und Nanomaterialien

Als Nanoobjekte bezeichnet man Materialien, bei denen ein, zwei oder drei äußere Dimensionen im Bereich zwischen 1 und 100 nm liegen [8]. Das Präfix nano (*n*) bezieht sich somit auf die Maßeinheit und bedeutet milliardstel (10^{-9}) von Meter.

Hinsichtlich ihrer Größe bilden die Nanostrukturen eine getrennte Materialklasse, die zwischen den atomaren und makroskopischen Strukturen liegt. Die neuartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Nanopartikel treten jedoch nicht schlagartig bei einer bestimmten Partikelgröße auf, sondern werden die Eigenschaften der makroskopischen Materialien überdecken, bis sie dominant sind [9] [10] [11].

3.1.1 Eigenschaften von Nanomaterialien

Es existiert eine große Anzahl von Nanopartikeln, die einen breiten Eigenschaftsbereich abdecken. Die Vielfalt der Nanostrukturen machte eine international anerkannte Systematisierung notwendig. Die Nanomaterialien können, je nach Betrachtungswinkel, anhand ihrer chemischen Zusammensetzung oder ihrer Dimensionalität klassifiziert werden.

Bezüglich der chemischen Zusammensetzung, lassen sich die Nanopartikel in drei Klassen unterteilen, und zwar in Kohlenstoffnanomaterialien, anorganische Nanomaterialien und Polymernanomaterialien.

Das Element Kohlenstoff bietet eine Vielzahl von Modifikationen, die trotz gleicher chemischer Zusammensetzung unterschiedliche kristalline Strukturen aufweisen und dadurch unterschiedliche Eigenschaften zeigen [12]. Für die Kautschuktechnologie eröffnen die kohlenstoffbasierten Nanomaterialien attraktive Anwendungsmöglichkeiten. Als Hauptvertreter dient hier Ruß. Rußaggregate mit Primärteilchengrößen zwischen 20 und 30 nm bilden in der Kautschukmatrix oberhalb einer kritischen Perkolkationskonzentration Füllstoffnetzwerke, die aufgrund ihrer Wechselwirkungen mit der Kautschukmatrix und untereinander zur Veränderung der viskoelastischen Eigenschaften führen [1]. Ein weiterer Vertreter der kohlen-

stoffbasierten Nanopartikel sind die Kohlenstoff-Nanoröhren (carbonnanotubes CNT). Diese allotrope Modifikation ist im Unterschied zu Graphit eine vollständig künstliche Form des Kohlenstoffes, mit besonderen mechanischen und elektronischen Eigenschaften. Bereits ein geringer Volumenbruch von CNTs verursacht einen signifikanten Anstieg des Speichermoduls, der Zugfestigkeit und der Leitfähigkeit [6]. Als neue Füllstoffe für die Anwendung in Elastomernanokompositen zählen zudem die Graphene [13].

Eine weitere Klasse der Nanomaterialien stellen die anorganischen Nanomaterialien dar. Diese vielfältige Materialgruppe umfasst vor allem die Metallnanopartikel und die Metalloxide. Für viele Anwendungen spielen solche Materialien eine Schlüsselrolle. Die Reaktivität der nanoskalierten Radium- oder Platinpartikel wird seit Jahrzehnten in der heterogenen Katalyse genutzt [8]. Die Silbernanopartikel finden aufgrund ihrer antimikrobiellen Wirkung eine Anwendung in der Medizin und Textilindustrie. In den metallischen nanoskalierten Schichten aus Eisen und Chrom, bzw. Kobalt und Kupfer wird Riesenmagnetowiderstand beobachtet, was bei der Herstellung von Sensoren und Datenspeichern genutzt wird. Funktionalisierte Magnetitnanopartikel wurden in Elastomernanokompositen verwendet, um die viskoelastischen Eigenschaften durch das angelegte externe Magnetfeld reversibel variieren zu lassen [14].

Die dritte große Klasse sind die polymeren Nanomaterialien. Diese gehören zu den organischen Nanomaterialien, die aus Makromolekülen aufgebaut sind. Die Vielfalt ihrer Strukturen, Herstellungsverfahren sowie Anwendungen wird in Abschnitt 3.2 näher erläutert.

Der Begriff Dimensionalität bezieht sich auf die Anzahl der Außenmaße, die außerhalb des Nanobereiches liegen [15]. Dementsprechend bezeichnet man die makroskopischen Objekte als dreidimensionale Materialien. Mit steigender Anzahl der Außenmaße im Nanobereich sinkt deren Dimensionalität. Zu den nulldimensionalen Nanomaterialien gehören die kristallinen Quantenpunkte und sphärische Nanopartikel, zum eindimensionalen die Nanotubes, Nanowires und Nanobelts und zum zweidimensionalen die nanodünnen Filme und Plättchen (Abbildung 1).

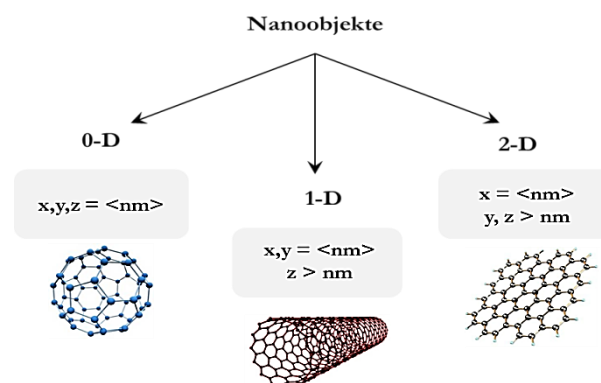


Abbildung 1: Einteilung der Nanoobjekte nach Dimensionalität [15]

Allein die geometrischen Unterschiede zwischen Nanoobjekten (Dimensionalität) beeinflussen deren Eigenschaften. So haben nahezu sphärische Fullerene andere elektrische und me-

chanische Eigenschaften als beispielsweise Graphene oder linienförmige Nanostäbe, obwohl sie in allen Fällen aus Kohlenstoff bestehen und als Nanoobjekte klassifiziert werden [9] [15]. Als Ursache für das besondere Funktionsbild der nanostrukturierten Materialien wird vor allem eine sehr hohe spezifische Oberfläche der Nanoobjekte genannt [16] [17]. Darüber hinaus treten bei Metallen und Halbleitern aufgrund von Quanteneffekten besondere elektronische und optoelektronische Eigenschaften auf [8].

Mit der Reduktion des Durchmessers steigt die spezifische Oberfläche eines Materials. Demzufolge nimmt das Verhältnis zwischen Oberflächen- und Volumenatomen kontinuierlich zu [16]. Diese Besonderheit spiegelt sich in thermodynamischen, elektrischen, elektromagnetischen und mechanischen Eigenschaften der Nanomaterialien wider (Abbildung 2) .

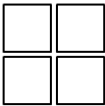
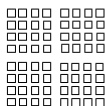
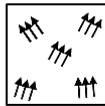
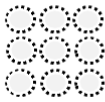
	Makroskopisches Material	Nanomaterial
Spezifische Oberfläche		
Magnetische Eigenschaften		
Thermodynamische Eigenschaften		

Abbildung 2: Vergleich der Eigenschaften von Nanomaterialien mit den Eigenschaften von makroskopischen Materialien

Die thermodynamische Charakteristik der Atome an der Oberfläche unterscheidet sich von den Eigenschaften der Atome im Inneren eines Partikels. Die Oberflächenatome besitzen meistens freie Valenzen, was sich in einer hohen Reaktivität dieser Atome widerspiegelt. Dieser Effekt wird einerseits in der Katalyse genutzt, andererseits verursacht er gleichzeitig eine Erniedrigung der chemischen und thermischen Stabilität der Nanopartikel. Die Oberflächenatome haben eine höhere Mobilität im Vergleich zu Volumenatomen. Infolgedessen besitzen Nanopartikel einen niedrigeren Dampfdruck, eine niedrigere Schmelztemperatur und eine höhere Wärmekapazität als dieselben Materialien im makroskopischen Maßstab [8] [18].

Aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den Oberflächenatomen zeigen die Nanopartikel eine starke Neigung zur Agglomeration. Um diesen Effekten entgegenzuwirken, wird die Oberfläche der Nanopartikel mit den Liganden funktionalisiert [11]. Neben der Beeinflus-

sung des Aggregationsverhaltens kann dadurch ebenfalls die Verträglichkeit der Nanopartikel mit diversen Matrices positiv beeinflusst werden.

Die Eigenschaften der makroskopischen magnetischen Materialien unterscheiden sich ebenfalls von deren Äquivalenten im Nanometermaßstab. Die makrokristallinen ferromagnetischen Materialien besitzen in ihrer Struktur eine Vielzahl von kleinen magnetischen Domänen, den sogenannten Weißschen Bezirken [8]. Aufgrund der Anordnung der Spins zeigen diese Strukturen unterhalb der Curie-Temperatur ein magnetisches Gesamtmoment. Bei nanostrukturierten ferromagnetischen Partikeln kommt es vor, dass deren Durchmesser in gleicher Größenordnung wie ein Weißscher Bezirk liegt. Solche Strukturen werden als Eindomänenpartikel bezeichnet, und sie verhalten sich unterhalb ihrer magnetischen Ordnungstemperatur wie ein Paramagnet mit einem riesigen magnetischen Moment [19]. Diese besondere magnetische Erscheinung ist als Superparamagnetismus bekannt. Durch die geringen magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Nanopartikeln kann die Ausrichtung der Partikel erst dann erfolgen, wenn ein externes Magnetfeld angelegt wird. Charakteristisch für superparamagnetische Partikel ist, dass sie im Vergleich zu makrostrukturierten ferromagnetischen Partikeln keine Remanenz und kein Hystereseverhalten zeigen (Abbildung 3) [11] [19].

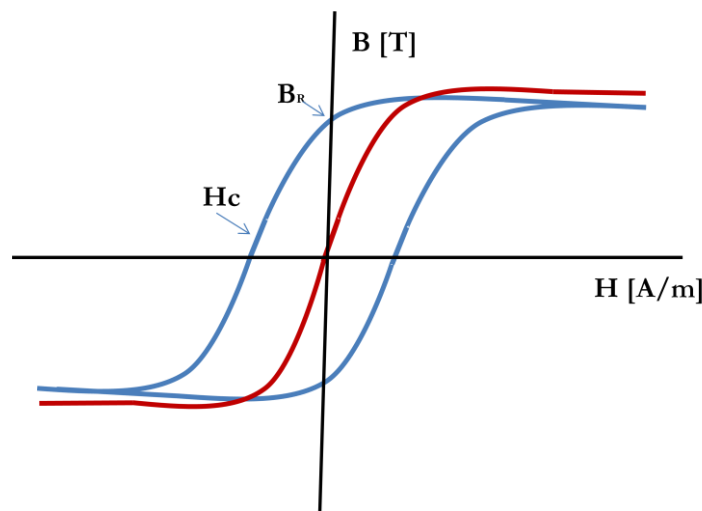


Abbildung 3: Magnetische Hysterese eines ferromagnetischen Materials (1) und Magnetisierungskurve eines superparamagnetischen Materials (2) B_R –Remanenz und H_c Koerzitivfeldstärke [14]

Das Phänomen des Superparamagnetismus tritt umso früher auf, je kleiner die magnetische Anisotropie der Partikel ist. Darüber hinaus verursacht ein steigender Anteil der Oberflächenatome eine Umgestaltung der Gitterstruktur des Kristalls. Die Bindungskräfte werden geändert und höhere Spannungen innerhalb des Gitters treten auf [8]. Das hat dementsprechend Einfluss auf die Sättigungsmagnetisierung und die Curie Temperatur der magnetischen Nanopartikel.

3.1.2 Herstellung der Nanomaterialien

Man unterscheidet zwischen zwei Strategien, die die Herstellung der nanoskaligen Materialien ermöglichen (Abbildung 4). Die erste Strategie, bekannt als Top-Down-Verfahren, umfasst die systematische Größenreduzierung von makroskopischen Materialien. Dazu eignen sich physikalische Methoden wie Mahlen, Laserablation sowie Ätzen. Mahlen wird zur Herstellung von metallischen Nanopartikeln angewendet. Dieser Prozess erfordert einen hohen Energieeintrag und erfolgt meist in Hochenergiekugelmøhlen mit Mahlkörnern aus Wolframcarbid oder Stahl [8]. Zu den Anwendungsgebieten dieses Verfahren gehört die Herstellung von Al_2O_3 Partikeln [20]. Durch die Kollision der Mahlkörner mit Oxidpartikeln kommt es zu Gitterfehlern innerhalb der Partikel und folglich zu deren Zerstörung. Es ist dadurch möglich, eine Reduzierung des Partikeldurchmessers um einen Faktor von 10^4 zu erreichen. Diese Methoden erlauben allerdings nur eine bedingte Kontrolle der Partikeleigenschaften wie Partikelgröße oder Partikelgrößenverteilung [21].

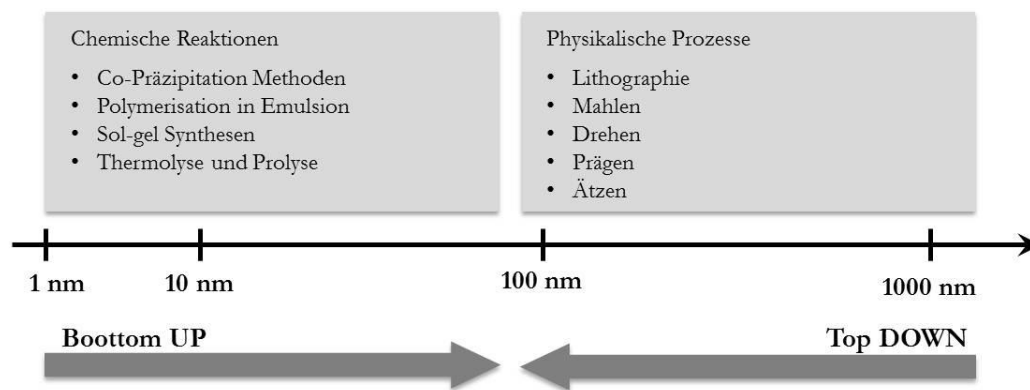


Abbildung 4: Methoden zur Herstellung von Nanomaterialien

Die zweite Möglichkeit zur Herstellung nanoskaliger Objekte bieten die Bottom-Up-Methoden. Man unterscheidet dabei zwischen Flüssig- und Gasphasenprozessen (Aerosolprozesse). Das wichtigste Anwendungsgebiet des Gasphasenprozesses ist die Herstellung von Nanomaterialien in Pulver- und Filmform. Dazu gehört eine Gas-Partikel-Umwandlung, bei der die Bildung der Nanopartikel durch Abkühlung eines übersättigten Dampfes des Produktmaterials realisiert wird. Die Initialisierung des Partikelwachstums erfolgt durch eine homogene Keimbildung, wonach der Wachstumsprozess durch Kondensationsreaktionen, Koagulation- sowie Koaleszenzvorgänge gesteuert wird. Ein weiterer Gasphasenprozess ist die Flammensynthese. Hier wird die thermische Energie genutzt, um aus Clustern der Ausgangssubstanzen das Wachstum der Nanopartikel durch Sintervorgänge zu ermöglichen. Ein zunehmend wichtiges Einsatzgebiet dieses Verfahrens ist die Herstellung der oxidischen und nichtoxidischen Nanopartikel (Tabelle 1).

Tabelle 1: Industriebedeutendste Nanopartikel, die mit Gasphasenprozessen hergestellt werden

Produkt	Prozess	Marktgröße Mio.t/Jahr
Ruß	Flammensynthese	8
Titanoxid	Flammensynthese	2
Zinkoxid	Verdampfung/Oxidation	0,6
Pyrogene Kieselsäure	Flammensynthese	0,2
Fe, Pt, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4/\text{Mn}$	Sprühpyrolyse	0,02

Die Flüssigphasenprozesse zeigen gegenüber den Gasphasenprozessen verfahrenstechnische Vor- und Nachteile. Die Synthese in flüssiger Phase erfolgt bei einer niedrigeren Temperatur als in der Gasphase. Dies führt dazu, dass diese Methode für die Herstellung von organischen Nanopartikeln geeignet ist. Bei der Herstellung kristalliner anorganischer Nanopartikel bedeutet das, dass durch den Syntheseprozess die Eigenschaften der kristallinen Phasen nicht eingestellt werden können. Zu den wichtigsten Flüssigphasenprozessen zur Herstellung von Nanopartikeln gehören die Sol-Gel-Prozesse und die Fällungsprozesse. Ein Fällungsprozess wird angewandt, um Nanopartikel im industriellen Maßstab zu erzeugen. Darunter sind Materialien wie Aluminiumoxid (Bayer-Verfahren), Zirkonoxid, TiO_2 (Sulfat-Prozess), SiO_2 (Stöber-Prozess) zu erwähnen. Die Fällungsprozesse werden bevorzugt, um wenige Nanometer kleine Partikel mit enger Partikelgrößenverteilung herzustellen. Die Nanopartikel können durch eine Reaktion zwischen den gelösten Salzen gewonnen werden. Nach der Nukleation erfolgt der Partikelwachstum durch Diffusionsprozesse bzw. Reifungsprozesse. Die Sol-Gel-Prozesse wiederum werden eingesetzt, um poröse Materialien zu erzeugen. In der Regel sind die Ausgangsstoffe für Sol-Gel-Synthese die Alkoxide (z.B. organometallische Verbindungen des Aluminiums, Titans oder Siliciums). Nach der Herstellung einer Alkoxid-Lösung wird der pH-Wert der Lösung mit entsprechender Base bzw. Säure geändert. In Folge von Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen entsteht ein Gel mit hoher spezifischer Oberfläche. Die Nachteile dieses Prozesses liegen bei den nur bedingt kontrollierbaren Partikeleigenschaften [8].

3.2 Polymernanopartikel (PNP)

Polymere werden in vielfältiger Weise in der Nanotechnologie verwendet. Bei der Synthese von Polymernanopartikeln (PNP) ergeben sich je nach verwendeten Reaktionsbedingungen unterschiedliche Geometrien der Partikel, wobei die sphärischen PNP eine breite Anwendung finden. Um die formstabilen und im Lösungsmittel unlöslichen Materialien herzustellen, werden die PNP intra- und/oder intermolekular vernetzt. Dadurch wird deren Einsatz oberhalb der Glasübergangs- und/oder Schmelztemperatur des jeweiligen unvernetzten Polymers ermöglicht. Eine kontrollierte Vernetzung der PNP ermöglicht ebenfalls die Einstellung der Netzwerkstruktur, aus der Eigenschaften wie Kettendynamik und Glasübergangstemperatur resultieren.

Als Herstellungsmethode für PNP ist die Emulsionspolymerisation besonders hervorzuheben. Eine weitere Möglichkeit bieten die Selbstorganisationsprozesse der Polymere in Lösung. Diese Methode verlangt zwar eine starke Verdünnung des Reaktionsmediums, dennoch ermöglicht sie - genauso wie die Polymerisation in Emulsion - die Herstellung von Nanopartikeln mit definierten Eigenschaften.

Als Erweiterung der Partikel, die aus einem einzigen Polymer bestehen, werden jene PNP untersucht, die aus mindestens zwei unterschiedlichen Polymeren bestehen und dadurch eine komplexe Morphologie aufweisen können. Die Erkenntnisse zeigen, dass je nach Auswahl der Polymermischung und der jeweiligen Synthesebedingungen PNP mit Kern-Schale-Morphologie, Multischichten-Partikel, Heimsphären, Janus-Partikel, „Himbeer“-artige Partikel sowie Sandwich-Partikel erhalten werden können (Abbildung 5). Die Synthesestrategien zur Herstellung von mehrphasigen PNP reichen vom Mischen der Homopolymeren über Mikrophasentrennung von Co- bzw. Terpolymeren, Emulsions- und Miniemulsionspolymerisation bis hin zu komplexen Immobilisierungsmethoden [22].

Die Morphologie der mehrphasigen PNP ist hauptsächlich über thermodynamische Parameter steuerbar. Die Kompatibilität sowie die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Polymeren bestimmt die Gleichgewichtsmorphologie der entstehenden Partikel [23].

PNP mit einer Kern-Schale-Morphologie können mittels Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Diesbezüglich ist die zweistufige Saat-Emulsionspolymerisation ein breit eingesetztes Polymerisationsverfahren. Während des Prozesses wird in einem ersten Schritt ein Polymerlatex (Saatlax) hergestellt. Anschließend wird dem System ein zweites Monomer hinzugegeben, das in die Saatlaxpartikel diffundiert. Dabei ist zu beachten, dass - um die konkurrierende Bildung von neuen Partikeln zu vermindern - die Emulgatorkonzentration die kritische Mizellenkonzentration nicht überschreiten darf. Entscheidende Faktoren, die die Partikelmorphologie beeinflussen, sind die Löslichkeit des zugegebenen Monomers in dem vorliegenden Polymer, die Hydrophilie der beiden Polymeren sowie deren Kompatibilität und Grenzflächenspannung [24].

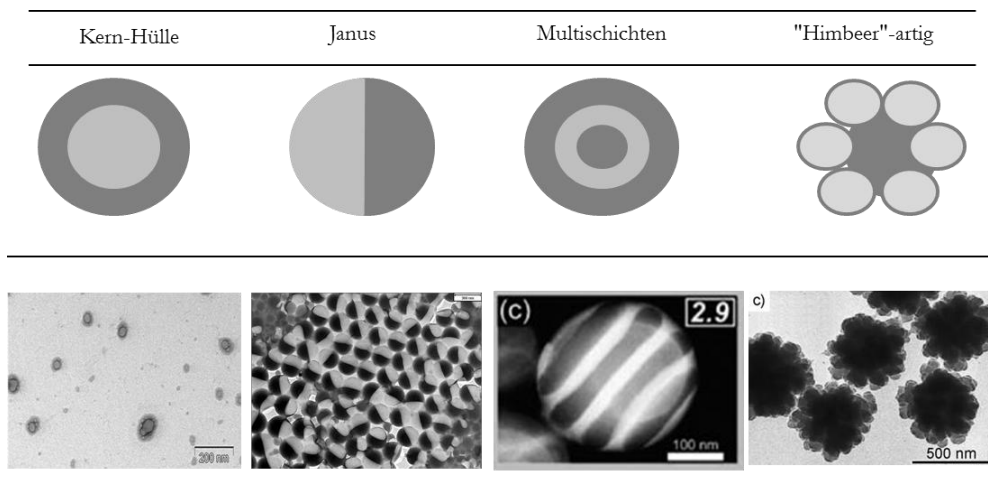


Abbildung 5: Darstellung von unterschiedlichen Morphologien von Polymerpartikeln [22] [23] [25] [26]

Als eine Weiterentwicklung der Methode der Saatpolymerisation wurde eine vernetzende Saat-Emulsionspolymerisation präsentiert. Durch diese spezielle Methode ist es möglich, Partikel herzustellen, bei denen sich der Vernetzungsgrad vom Kern und von der Schale stark unterscheidet. Solche Partikel können beispielsweise aus einem Zweikomponenten-Acrylsystem auf Basis von Ethylacrylat und trifunktionellem Trimethylolpropantriethoxylatriacrylat bestehen, was durch systematische Untersuchungen von Eggers aufgezeigt werden konnte [25]. Die Steuerung der Vernetzungsdichte sowie der Glasübergangstemperatur der beiden Phasen konnten durch die Konzentration des trifunktionellen vernetzenden Comonomers sowie Faktoren wie der Zeit der Zugabe realisiert werden.

Ein weiterer Ansatz für die Herstellung von Kern-Schale-PNP sind die Selbstorganisationsprozesse der Blockcopolymere in Lösung. Ein Beispiel stellen die amphiphilen Blockcopolymere auf Basis von Poly(ethylenglykol)methylethermethacrylat und Poly(2,5-dibromo-3-vinylthiophen) in THF/Wasser-Lösung dar. Durch eine Reaktion des Dibromids mit der Boronsäure konnte ein vernetzter, hydrophober Kern der Partikel erzeugt werden. Der Polymerblock auf Basis von Polyethylenglykol bildet dabei die Schale aus. Die Größe der Partikel konnte durch die Blockzusammensetzung und den Verlauf der Kupplungsreaktion kontrolliert werden [27].

Eine spezielle Form der PNP stellen die Janus-Partikel dar, die aus zwei unterschiedlichen Halbkugeln zusammengesetzt sind. Für die Herstellung solcher Teilchen werden hauptsächlich Selbstanordnungsprozesse von Blockcopolymeren in Lösung oder Substanz genutzt [22]. Bedingt durch die Blocklängenverhältnisse können während der Phasentrennungsvorgänge neben der sphärischen ebenfalls besondere Strukturen erzielt werden: Lamellen, Zylinder sowie Gyroide. Der entscheidende Schritt während der Synthese von Janus-Partikeln besteht in einer Immobilisierung eines der Blöcke des Co- bzw. Terpolymeren durch eine Vernet-

zung. Ein Beispiel hierfür sind die PNP aus Blockcopolymeren auf Basis von Polyethylenoxid-block-polyacrylsäure und Poly(2-naphthalin)-block-polyacrylsäure. Zunächst werden durch eine Reaktion der Blöcke aus Polyacrylsäure mit 1,2-Propandiamin die ABC-Strukturen ausgebildet. Im weiteren Verlauf der Reaktion wird durch das Absenken des pH-Wertes in der wässrigen Lösung die Phasentrennung beobachtet, und so die Bildung der Janus-Partikel. Diese bestehen dann aus einem hydrophobem Polynaphthalin-Bereich und einer hydrophilen Polyethylenglykol-block-polyacrylsäure. Abschließend können diese amphiphilen, sphärischen Strukturen durch die Behandlung mit Ultraschall in trapezförmige bzw. halbrunde Objekte umstrukturiert werden [28].

Als weitere Methode für die Herstellung der Janus-Partikel kann die Miniemulsionstechnik herangezogen werden. Für die Herstellung einer Emulsion können vorab synthetisierte Polymere verwendet werden, die nach dem Auflösen durch die Zugabe eines geeigneten Tensides im Wasser emulgiert werden. Am Beispiel von einer nichtmischbaren Polymerpaarung von Polystyrol und Polypropylencarbonat konnte gezeigt werden, dass es aufgrund der hohen Grenzflächenspannung und der Unverträglichkeit zur Bildung von Janus-Strukturen kommt [29].

3.2.1 Hybride Polymernanopartikel

Durch die Herstellung von hybriden PNP werden Strukturen mit komplementären bzw. synergistischen Eigenschaften erzeugt. Sie stellen eine Kombination von organischen und anorganischen Substanzen dar. Eine besondere Aufmerksamkeit verdienen hierbei die hybriden PNP mit einer Kern-Schale-Morphologie, die mittels Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Eine Polymerisation bzw. Copolymerisation in Emulsion ermöglicht neben der Kontrolle der Partikelzusammensetzung ebenfalls die Kontrolle der Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung und von Oberflächeneigenschaften. Es wurden zahlreiche Untersuchungen präsentiert, die durch innovative Ansätze die Einkapselung von Feststoffen, Flüssigkeiten sowie Gasen in eine Polymerschale gestatten [30]. Durch den Einbau von Substanzen mit speziellen elektrischen, magnetischen oder biochemischen Eigenschaften werden multifunktionelle Systeme hergestellt. Die anorganischen Partikel, die in ein Polymer eingekapselt werden, können somit vor den äußeren Einflüssen geschützt werden. Darüber hinaus wird durch die Polymerschale eine Kompatibilisierung dieser Partikel mit unpolaren Matrices erreicht.

3.2.1.1 Polymernanopartikel mit magnetischem Kern

Eine wichtige Gruppe der hybriden PNP stellen die Polymerpartikel mit einem magnetischen Kern dar. Verstärkt werden diese Strukturen für medizinische Zwecke untersucht. Ein wach-

sendes Interesse an solchen Partikeln wird ebenfalls in der Werkstofftechnologie beobachtet, mit dem Ziel, sie als neuartige Füllstoffe für Polymernanokomposite einzusetzen.

Für die Herstellung der hybriden Polymernanopartikel mit einem magnetischen Kern werden Synthesemethoden wie konventionelle Emulsionspolymerisation [26], Dispersionspolymerisation [31], emulgatorfreie Emulsionspolymerisation [32], Grenzflächenpolymerisation [33] sowie Miniemulsion [26] eingesetzt. Die meisten Studien präsentieren die Einkapselung des Magnetits in unpolaren Polymeren wie Polystyrol (Abbildung 6). Dafür wird häufig eine Miniemulsionspolymerisation als Syntheseverfahren eingesetzt.

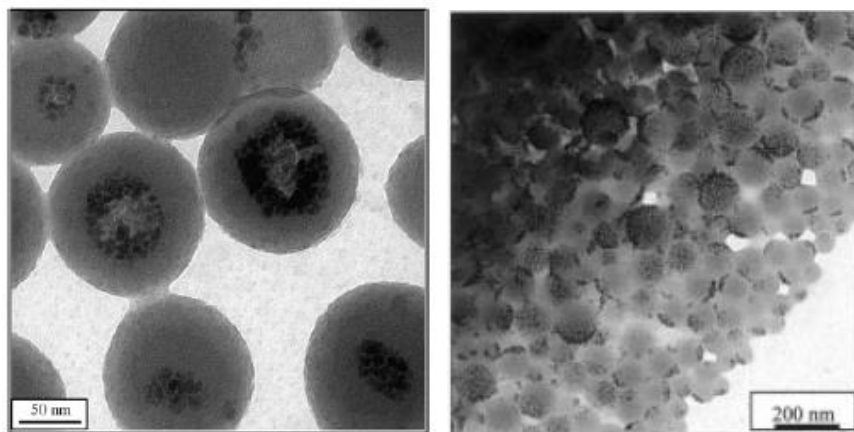


Abbildung 6: Einkapselte Magnetitnanopartikel in Polystyrol mittels einer Miniemulsion [30] [26]

Die Technik der Miniemulsionspolymerisation setzt voraus, dass während der Synthese ein Hydrophob verwendet wird, das im Monomer dispergiert wird. Darüber hinaus wird das System mittels Ultraschall behandelt, um die homogene Verteilung des Magnetits in Partikeln und eine enge Partikelgrößenverteilung zu gewährleisten. Die so hergestellten Partikel besitzen einen Durchmesser zwischen 30 und 500 nm [26]. Die Besonderheiten einer Miniemulsionspolymerisation und deren Unterschiede im Vergleich zu einer konventionellen Emulsionspolymerisation sind vielfach in der Literatur diskutiert worden [34].

Neben dem Polystyrol zur Einkapselung der Magnetitnanopartikel werden unter anderem Polylactid, Poly(ϵ -caprolactam), Polyethylmethacrylat sowie deren Copolymere eingesetzt [23].

3.2.1.2 Magnetit

Magnetit gehört zur Gruppe der Eisenoxide. Er besitzt in seiner Struktur zwei- und dreiwertige Eisenkationen und wird mit der Allgemeinformel Fe_3O_4 dargestellt. Der Magnetit kristallisiert in einer inversen Spinell-Struktur: $(\text{Fe}^{3+})_{\text{Tet.}}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_{\text{Okt.}}\text{O}_4$ [19]. Die Sauerstoffatome bilden dabei die kubisch dichteste Packung. Bei den inversen Spinellen besetzen die

Fe^{3+} -Ionen ein Achtel der tetraedrischen Lücken und ein Viertel der oktaedrischen Lücken und die Fe^{2+} -Ionen ein Viertel der oktaedrischen Lücken (Abbildung 7). In dieser Struktur sind die Spins der tetraedrisch koordinierten Fe^{3+} -Ionen antiparallel zu den Ionen, die oktaedrisch koordiniert sind. Daher kommt es zu einer Kompensation der Momente der Fe^{3+} -Ionen und übrig bleiben die magnetischen Momente der Fe^{2+} -Ionen. Daher ist das Spinmoment der Fe^{2+} -Ionen für die ferrimagnetischen Eigenschaften des Magnetits ausschlaggebend.

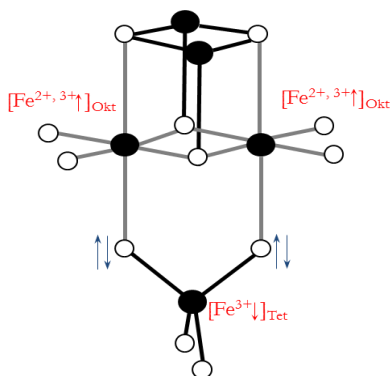


Abbildung 7: Schematische Darstellung der magnetischen Struktur der ferrimagnetischen Spinell am Beispiel von Magnetit [19]

Magnetit findet sich in der Natur als Magnetiteisenstein und stellt das beständigste Oxid des Eisens dar. Seine Dichte beträgt $5,2 \text{ g/cm}^3$, die Curie-Temperatur 851 K und seine Schmelztemperatur 1808 K [35]. Es besteht eine Vielfalt an Methoden, die zur Herstellung des Magnetits einbezogen werden können. Magnetit entsteht durch Überleiten von Wasserdampf über glühendes Eisen unterhalb von 560°C (151 kJ) $+ 3 \text{ Fe} + 4 \text{ H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{ H}_2$, sowie durch Glühen von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Für die Herstellung der Magnetitnanopartikel werden häufig nasschemische Methoden angewendet. Die klassischste Methode berücksichtigt die Kopräzipitation von zwei- und dreiwertigen Eisensalzen mittels Basen. Es ist besonders zu beachten, dass die Bildung des Magnetits von der Konzentration der Eisenkationen und des pH-Wertes abhängig ist (Abbildung 8). Die Herstellung von Magnetit wird erreicht, wenn das Verhältnis von Fe^{3+} zu $(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+})$ $0,66$ beträgt [36].

Der Magnetit kann ebenfalls mittels Sol-Gel-Methoden aus Eisenoxidhydroxid mit anschließender Reduktion im Stickstoffstrom hergestellt werden [37], sowie aus Eisensulfat mit Natronlauge in Anwesenheit des Kaliumnitrates gefällt werden [38]. Um die Neigung der Magnetitnanopartikel zur Agglomeration zu vermindern sowie deren Verträglichkeit mit anderen Medien zu gestatten, wird häufig eine Oberflächenfunktionalisierung durchgeführt [14]. Aufgrund der negativen Oberflächenladung der durch Kopräzipitation hergestellten Magnetitpartikel sind mehrere Moleküle geeignet, die Partikeloberfläche zu modifizieren. Neben den herkömmlichen Emulgatoren werden auch Substanzen wie Silane (z. B.: Trimethoxysilan), Fettsäuren (Öl- bzw. Ricinolsäure) eingesetzt. Darüber hinaus können zur Funktionalisierung

der Magnetitpartikel ebenfalls Polymere wie Polypyrrole, Polyester oder Polyglykolsäuren verwendet werden [14].

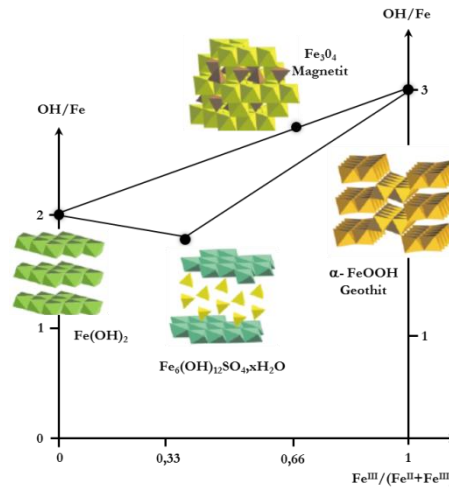


Abbildung 8: Darstellung der in Lösung hergestellten Phasen als Funktion der Eisenkonzentration und Hydroxygruppenkonzentration [36]

Magnetitnanopartikel finden Anwendung in der medizinischen Diagnostik, medizinischer Therapie, in der Katalyse, Elektrotechnik sowie Sensorik. Zu den neuen und viel versprechenden Anwendungen der superparamagnetischen Magnetitnanopartikel gehören die magnetisch aktiven Elastomere (MAE). Durch die Einarbeitung der Magnetitnanopartikel in eine Kautschukmatrix entstehen Elastomerwerkstoffe mit schaltbaren, viskoelastischen Eigenschaften [7] [14].

3.3 Emulsionspolymerisation

Die Emulsionspolymerisation ist das meist eingesetzte Polymerisationsverfahren zur Herstellung von sphärischen Polymernanopartikeln [34] [39] [40] [41]. Diese Technik ermöglicht durch die Kontrolle der Prozess- und Stoffparameter die Einstellung von Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung, Oberflächeneigenschaften und - im Fall von einer vernetzenden Emulsionspolymerisation - der Vernetzungsdichte innerhalb der Partikel. Unter einer Emulsion versteht man die feine Verteilung einer Flüssigkeit in einer anderen, wobei die beiden Flüssigkeiten ineinander nicht oder nur wenig löslich sind [41].

Emulsionen sind thermodynamisch instabil [42] [43]. Die hohe Grenzflächenspannung zwischen Öl- und Wasserphase führt zum Anstieg der freien Gibbs-Energie:

$$\Delta G = \gamma \Delta A - T \Delta S \quad (1)$$

ΔG - Änderung der freien Gibbs-Energie

γ - Grenzflächenspannung
 ΔA -Änderung der Grenzfläche
 T -Temperatur
 ΔS -Änderung der Entropie

Um das Energieniveau zu reduzieren, strebt das System danach, in den energiegünstigeren Zustand zurückzukehren. Emulsionen zeigen dementsprechend eine Tendenz, in den Anfangszustand zurückzukehren, zu dessen Zeitpunkt die Grenzfläche minimal ist, was wiederum ein Aufbrechen der Emulsion bedeutet [44]. Um die Grenzflächenspannung einer Emulsion herabzusetzen und diese somit zu stabilisieren, werden grenzflächenaktive Substanzen, die sogenannten Emulgatoren, eingesetzt.

Man unterscheidet Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen. Bei Öl-in-Wasser-Emulsionen bildet das Wasser eine kontinuierliche Phase, in der die Öltröpfchen dispergiert sind. In der Wasser-in-Öl-Emulsion liegt ein umgekehrtes System vor. In der vorliegenden Arbeit wird die Öl-in-Wasser-Emulsion als Schwerpunkt behandelt und dementsprechend weiter beschrieben. Die Bezeichnung „Öl“ bezieht sich auf die Monomere, die organischen Ursprungs und daher wasserunverträglich sind.

Ein Emulsionspolymerisationsansatz besteht grundsätzlich aus Monomer, Wasser, Emulgator und Initiator [44]. Die Zusammensetzung einer Reaktionsmischung hat direkten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die End Eigenschaften des Latex [34].

Das in Wasser emulgierte Monomer wird nach einer radikalischen Initiierung während einer Kettenreaktion in Polymer umgewandelt. Die radikalische Polymerisation setzt voraus, dass die verwendeten Verbindungen über eine Vinylgruppe verfügen, die durch freie Radikale zu einer Kettenreaktion anzuregen sind. Aus diesem Grund wird die Monomerkategorie der Vinylverbindungen für Zwecke der Emulsionspolymerisation eingesetzt. Dazu gehören unter anderem Monomere wie Styren, Tetrafluorethylen, Vinylacetat, Vinylchlorid [34]. Darüber hinaus ist die Löslichkeit der Monomere in Wasser ein wichtiger Faktor während der Synthese, der die Nukleation der Partikel beeinflusst. Durch die Auswahl der Monomere werden die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Polymerketten bestimmt. Mit Hilfe von multifunktionellen Monomeren kann eine inter- und intramolekulare Vernetzung der Ketten erreicht werden. Durch mindestens zwei Doppelbindungen in der Struktur dieser Moleküle wird die Vernetzung unterschiedlicher Ketten (inter) oder zweier unterschiedlicher Stellen einer wachsenden Kette (intra) realisiert. Als Hauptvertreter der vernetzenden Monomere gilt das Divinylbenzol, das für die Vernetzung von Polystyrolketten verwendet wird [34]. Im Fall von Methylmethacrylaten hat das Ethylenglykoldimethacrylat Einsatz gefunden [45].

Um technische, metastabile Emulsionen herzustellen, ist der Einsatz einer Schutzsubstanz, eines Emulgators, erforderlich. Als Emulgatoren bezeichnet man Substanzen, die in ihrer chemischen Struktur sowohl hydrophile als auch hydrophobe Gruppen beinhalten und dem-

zufolge sowohl mit polaren als auch mit unpolaren Substanzen in affiner Wechselwirkung stehen können [46]. Der Emulgator führt durch Bildung einer Grenzschicht zwischen Monomer und Wasser zur Erniedrigung der Grenzflächenspannung - und dementsprechend des Energieniveaus - einer Emulsion (Abbildung 9). Anhand der Grafik wird deutlich, dass eine kritische Konzentration (cmc - Kritische Mizellenkonzentration) existiert, ab der die Grenzflächenspannung schlagartig herabgesetzt wird. Bei dieser Konzentration liegen Emulgatormoleküle nicht mehr gelöst in Wasser vor, sondern bilden geordnete Aggregate - die sogenannten Mizellen. Ursache dafür sind van-der-Waals Kräfte, die zu attraktiven Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben Gruppen der Emulgatormoleküle führen. Die Emulgatormoleküle richten sich zueinander, entgegen der wässrigen Phase, aus. Gleichzeitig werden die hydrophilen Gruppen der Emulgatormoleküle in Richtung Wasser ausgerichtet und dabei durch Wassermoleküle solvatisiert [40]. So wird der Kontakt zwischen den hydrophoben Emulgatormolekülteilen und den Wassermolekülen vermindert. Die Grenzfläche und die Grenzflächenspannung werden dadurch minimiert. Darüber hinaus wird zur Herstellung einer Emulsion immer Energieeintrag in Form von Rühren, Schütteln oder Schlagen benötigt [42].

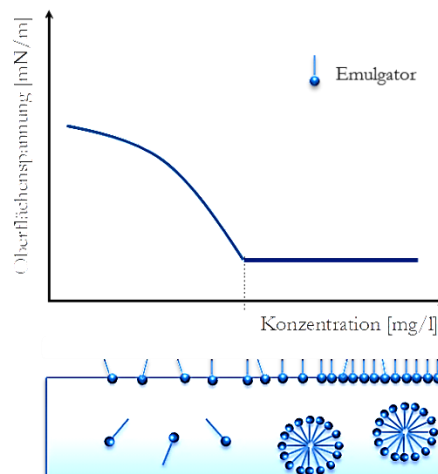


Abbildung 9: Einfluss der Emulgatorkonzentration auf die Grenzflächenspannung

Emulgatoren werden anhand ihres Wirkungsmechanismus in ionische und nichtionische Tenside eingeteilt. Die beiden Substanzklassen weisen unterschiedliches Verhalten im Wasser auf. Ionische Emulgatoren verfügen über dissoziierbare hydrophile Gruppen, die in der Struktur der nichtionischen Emulgatoren nicht vorkommen. Die ionischen Emulgatoren können bezüglich der Ladung der hydrophilen Gruppe als anionisch und kationisch eingeordnet werden.

Die kationischen Emulgatoren werden im Unterschied zu anionischen relativ selten für die Emulsionsherstellung benutzt. Die Latexpartikel selbst sind oft negativ geladen (durch an die

Kette angebundene Initiatorreste), wodurch die kationischen Emulgatormoleküle inkompatibel mit der wachsenden Polymerkette sind.

Zur hydrophilen Gruppe der anionischen Emulgatoren gehören Sulphate, Sulfonate oder Phosphate. Diese Gruppen sind für die elektrostatische Stabilisierung der Emulgatoren verantwortlich. Darüber hinaus beeinflussen sie das Verhalten des Emulgators gegenüber Hydrolyse. Sie bestimmen auch die Langzeitstabilität der Dispersion in Bezug auf Änderung der Parameter wie Temperatur und pH-Wert [41].

Die hydrophoben Gruppen der ionischen Emulgatoren bestehen meistens aus Alkyl- bzw. Arylketten [44]. Ihr Charakter beeinflusst Eigenschaften wie Adsorptionsverhalten des Emulgators auf der Oberfläche der Polymerpartikel, die kritische Mizellenkonzentration und hat Einfluss auf das Ausmaß der zusätzlichen sterischen Beiträge zur Stabilisation der Emulsion [41].

Aus dem Einsatz der ionischen Emulgatoren resultiert eine gleichmäßige Aufladung der Grenzfläche zwischen der dispersen und der kontinuierlichen Phase. Durch die Abstoßungspotenziale und die daraus resultierenden repulsiven Wechselwirkungen wird die Annäherung der Teilchen gehemmt [46]. Die gesamte Potenzialenergie der geladenen Partikel ist allerdings nicht nur durch die repulsiven Kräfte bestimmt. Die attraktiven van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben Gruppen beeinflussen die Stabilität einer Dispersion. Wenn diese zu stark ausgeprägt sind, können sie zur Brechung der Emulsion führen [34]. Die gesamte freie Gibbs-Energie der Interaktionen zwischen den dispergierten Partikeln ist die Summe von freier Gibbs-Energie der van-der-Waals Wechselwirkungen und der freien Gibbs-Energie von elektrostatischen Wechselwirkungen $\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_e$. Wenn die Partikel weit genug voneinander entfernt sind, sind die Wechselwirkungen zwischen ihnen zunächst zu vernachlässigen.

Eine Distanzreduzierung hat zur Folge, dass die elektrostatischen Repulsionskräfte zwischen den Partikeln an Bedeutung gewinnen (Abbildung 10). In dieser Hinsicht ist die Stabilität einer Dispersion hauptsächlich von der Konkurrenz zwischen zwei gegenständigen Interaktionen bestimmt [44].

Nichtionische Emulgatoren gewährleisten die Stabilität von Dispersion über sterische Mechanismen [39]. Für nichtionische Emulgatoren ist im Vergleich zu ionischen ein niedriger Wert der kritischen Mizellenkonzentration charakteristisch. Das wird dadurch erklärt, dass hier keine elektrischen repulsiven Wechselwirkungen stattfinden, die die Agglomeration der Emulgatorpartikel erschweren. Die hydrophoben Gruppen der nichtionischen Emulgatoren werden an der Partikeloberfläche adsorbiert. Die adsorbierten Emulgatormoleküle müssen relativ eng an der Partikeloberfläche platziert werden, um eine sterische Barriere zu erzeugen, die eine Flokkulation der wachsenden Polymerketten vermeidet [44].

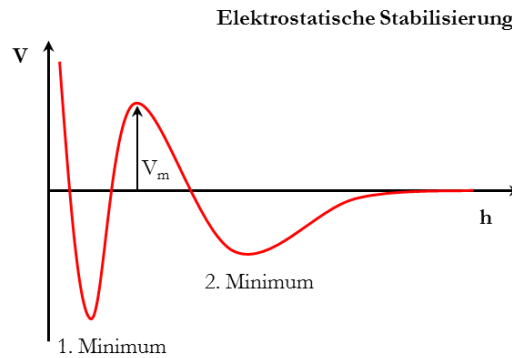


Abbildung 10: Potenzielle Energie des Systems in Abhängigkeit vom Partikelabstand [34]

Es wurde gezeigt, dass der Einsatz von nichtionischen Emulgatoren in der Polymerisation zur Herstellung von relativ großen Polymerpartikeln führt [34]. Im Gegensatz zu ionischen Emulgatoren sind die nichtionischen aber nicht sensitiv gegenüber den vorhandenen Elektrolyten. Sie sind effektiv sowohl in wässrigen als auch in nichtwässrigen Medien und weisen zudem eine gute Stabilität bei niedrigen Temperaturen auf [44].

In der Praxis werden ionische und nichtionische Emulgatoren meist in Kombination eingesetzt. Daraus folgende synergetische Effekte ($\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_e + \Delta G_s$) ermöglichen bessere Dispersionsstabilität, niedrigere Partikeldurchmesser und höhere Monodispersität [41] [40].

Die Emulsionspolymerisation erfolgt in de-ionisiertem Wasser. Die Kationen der im Wasser vorliegenden Salze können sonst zur Destabilisierung der mit anionischen Emulgatoren stabilisierten Emulsion führen. Zudem können die Ionen die Nukleationsphase am Anfang der Reaktion beeinflussen [34] [39]. Der Sauerstoff muss ebenso aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Als Radikal bewirkt er eine Inhibition der Polymerisation und verzögert die Polymerisation. Überdies verlangen Sicherheitsgründe den Ausschluss des Sauerstoffs, sobald eine Reaktion mit potenziell explosionsfähigen und brennbaren Monomeren durchgeführt wird [34] [44].

Für die Initiierung einer radikalischen Emulsionspolymerisation werden radikalische Initiatoren eingesetzt [47]. Als Initiator bezeichnet man ein Molekül, das durch Wärmezufuhr, elektromagnetische Strahlung oder infolge chemischer Reaktion einer homolytischen Spaltung unterliegt, wodurch Radikale gebildet werden. Im Allgemeinen können die Radikale aus unterschiedlichen chemischen Verbindungen, wie Peroxiden, Azoverbindungen, Hydroperoxiden gebildet werden. Die in der Emulsionspolymerisation zumeist eingesetzten Initiatoren gehören zur Substanzklasse der wasserlöslichen Initiatoren (eine Ausnahme bildet hier die Synthese von Polymeren mittels Miniemulsionsverfahren, bei dem neben den wasserlöslichen auch öllösliche Initiatormoleküle eingesetzt werden können [30]). Die am häufigsten verwendeten Initiatoren sind Kalium- bzw. Ammoniumperoxid, Wasserstoffperoxid oder

Azoverbindungen. Auch teilweise wasserlösliche Substanzen wie Succinylperoxid oder tert-Butylhydroperoxid können eingesetzt werden [48]. Darüber hinaus werden Redoxsysteme, die aus Wasserstoffperoxid und Eisen(II)salzen bestehen, oft eingesetzt, um die Polymerisation in tiefen Temperaturen durchführen zu können.

3.3.1 Polymerisationsmechanismus

Eine schematische Darstellung eines typischen Emulsionspolymerisationssystems ist in Abbildung 11 dargestellt. Das Monomer im Emulsionssystem kann in Form von Monomertropfchen, in den Mizellen oder gelöst in Wasser vorliegen. Die Monomertropfchen dienen als Reservoir für die Polyreaktion und sind ca. 1-10 μm groß. Im Unterschied dazu sind die mit Monomer gequollenen Mizellen lediglich 5-10 nm im Durchmesser groß und bilden anhand experimentell abgesicherter Theorie von Harkins den Ort für die Polymerisation. Ob und wie konzentriert das Monomer in Wasser vorliegt, ist von seinem Löslichkeitsparameter abhängig [40].

Kinetische Experimente wurden durchgeführt und die passenden quantitativen Theorien entwickelt, um den Mechanismus der Emulsionspolymerisation möglichst vollständig zu beschreiben [49] [50] [51] [52].

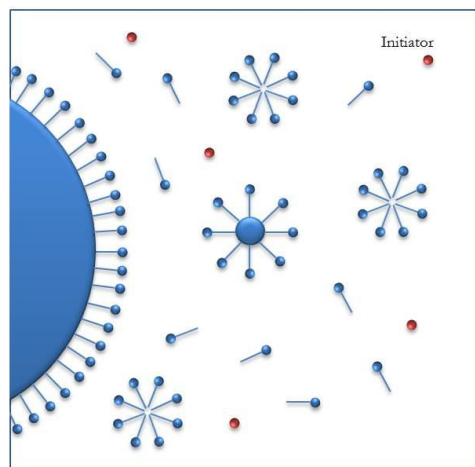


Abbildung 11: Schematische Darstellung einer Emulsionspolymerisation

Der Ablauf einer Emulsionspolymerisation wird in drei Etappen eingeteilt:

I- Partikelbildung, II- Partikelwachstum und III- Termination.

Die Partikelbildung, die sogenannte Nukleation, beginnt in der wässrigen Phase [40]. Die entstandenen freien Radikale reagieren mit den im Wasser gelösten Monomeren. Das sich bildende Oligoradikal wird mit fortschreitender Anlagerung von Monomeren immer hydro-

phober. Dies erfordert eine Stabilisierung durch Emulgatormoleküle. Wie dies erfolgt, kann durch zwei Modelle beschrieben werden:

- a) Der homogene Mechanismus setzt voraus, dass an der Oberfläche der in der wässrigen Phase wachsenden Teilchen die Emulgatormoleküle adsorbiert und damit die Partikel stabilisiert werden.
- b) Der mizellare Mechanismus beschreibt diesen Prozess anders. Hier wird gedeutet, dass die wachsenden Oligoradikale in die mit Monomer gequollenen Mizellen eindiffundieren.

In der ersten Phase – der Nukleationsphase - wird die Partikelanzahl bestimmt. In dieser Zeit steigt deren Menge an (Abbildung 12). In weiteren Verlauf der Polymerisation bleibt sie konstant. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt an. Die steigende Größe der Polymerpartikel führt zur Vergrößerung der Oberfläche. Das hat zur Folge, dass die Emulgatormoleküle aus dem Wasser an der Partikeloberfläche adsorbiert werden müssen, um diese weiterhin zu stabilisieren. Die Konzentration der Emulgatormoleküle im Wasser sinkt dabei unter den Wert der kritischen Mizellenkonzentration. Die in der kontinuierlichen Phase verfügbaren Mizellen werden daher aufgelöst, um an die Polymerpartikeloberfläche angebunden zu werden. Sobald keine Mizellen mehr im System vorhanden sind, ist die erste Etappe der Reaktion abgeschlossen. Diese Etappe ist die zeitlich kürzeste und führt zum Monomerumsatz von ca. 2-15 % [48].

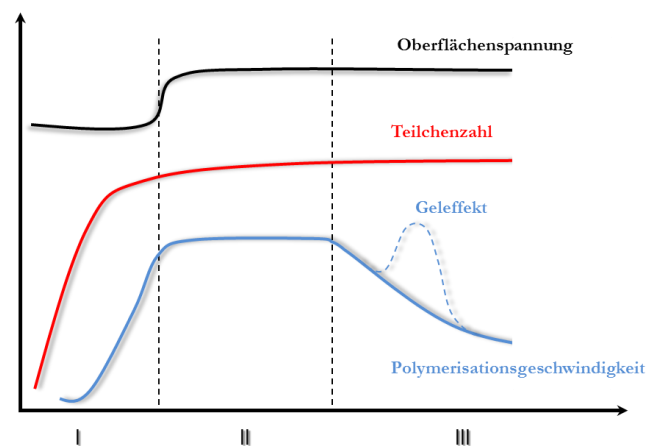


Abbildung 12: Darstellung der zeitlichen Änderung von Polymerisationsgeschwindigkeit, Teilchenanzahl und Grenzflächenspannung bei einer Emulsionspolymerisation

In der zweiten Phase der Reaktion findet das Polymerwachstum statt. Am Anfang verläuft es ungehindert, da die Konzentration des Monomers in Mizellen hoch ist. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist konstant hoch. Die Monomermoleküle werden stetig aus den Monomertröpfchen in die wachsenden Polymerpartikel nachgeliefert, bis das Reservoir verbraucht ist. Bis dahin wird der Umsatz ein Niveau von 70 - 80% erreichen.

In der dritten und letzten Phase der Polymerisation sinkt die Monomerkonzentration. Die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt dementsprechend ab. In dieser Phase kann es zu einem leichten Anstieg der Geschwindigkeit kommen. Dies wird mit dem Autobeschleunigungseffekt erklärt, dem sogenannten *Trommsdorf-Geleffekt*. Die Reaktion kann beendet werden, wenn kein Monomer mehr zugänglich ist. Dies erfolgt in der Regel, wenn zwei Makroradikale miteinander rekombinieren oder ein Radikalfänger zugegeben wird [48].

Eine Vielzahl von Experimenten hatte das Ziel, den Einfluss von Emulgatorkonzentration, Initiatorkonzentration, Temperatur und Monomertyp auf die Polymerpartikelanzahl zu klären, um deren Anzahl dementsprechend vorhersagen zu können. Die Pionierarbeit auf diesem Gebiet, die Smith Ewart Theorie [52], die als erste die Anzahl der Partikel als Funktion der Zeit während der Emulsionspolymerisation beschrieben hat, wurde anhand Harkins qualitativer Theorie entwickelt [51]. Für Styren als Monomer wurde nachgewiesen, dass die Endanzahl der Polymerpartikel den Ausgangskonzentrationen von Initiator $[I]^{0.4}$ und Emulgator $[S]^{0.6}$ mit jeweiligen Potenzen entspricht. Obwohl die Theorie für wenig wasserlösliche Monomere gut anwendbar ist, eignet sie sich für andere Monomere nur bedingt oder gar nicht. Solche Systeme werden durch ein alternatives Model, das durch Fitch und Gordon entwickelt wurde, beschrieben [53].

3.3.2 Kinetik einer radikalischen Polymerisation

Bei einer radikalischen Polymerisation werden drei Schritte unterschieden: der Kettenstart, der Kettenwachstum und die Kettenabbruchreaktion.

Der Kettenstart erfolgt nach dem Zerfall eines Initiators (I):



Dieser Schritt erfordert eine im Vergleich zu anderen Schritten hohe Aktivierungsenergie. Im Vergleich zum Kettenwachstum und dem Kettenabbruch läuft die Zersetzung des Initiators langsam ab. Somit ist das der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Startgeschwindigkeit v_i entspricht der Geschwindigkeit der Radikalbildung:

$$v_i = d[RM\cdot]/dt = 2k_d f[I] \quad (3)$$

Der Faktor f ist ein Maß für die Fähigkeit der Radikale (R) , eine Polyreaktion zu initiieren. Im Laufe des Kettenwachstums wird das Monomer an das wachsende Makroradikal angelagert.

Es wird angenommen, dass die Geschwindigkeit jeder Anlagerungsreaktion konstant bleibt. Diese wird wie folgt beschrieben:

$$v_p = k_p[M][M'] \quad (4)$$

Die Geschwindigkeit des Kettenwachstums lässt sich aus dem Verbrauch des Monomeren bestimmen, da das im Wesentlichen als eine Umsetzung des Monomeren zum Polymeren betrachtet wird.

Die Kettenabbruchreaktion ist ein bimolekularer Prozess, der nur von der Konzentration der wachsenden Kettenenden abhängig ist. Dabei unterscheidet man zwei Mechanismen: eine Rekombination zweier Radikale und eine Disproportionierungsreaktion. Während einer Rekombination kommt es zur Erhöhung der Molmasse des Polymers. Bei einer Disproportionierung wird ein Wasserstoffatom in β -Position abstrahiert und somit wird ein ungesättigtes Kettenende erzeugt. Die Geschwindigkeit für beide Mechanismen ist durch folgende Gleichung beschrieben:

$$v_t = 2k_t[M'][M'] \quad (5)$$

Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit einer radikalischen Kettenreaktion ergibt sich somit aus der Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Polymerpartikel und der gesamten Anzahl der Partikel. Die ist der Monomerkonzentration und $[I]^{0,5}$ proportional:

$$v_p = k_p\{fk_d[I]/k_t\}^{1/2}[M] \quad (6)$$

Die kinetische Kettenlänge ist zur Geschwindigkeit der Polymerisation umgekehrt proportional. Daraus folgt, dass ein Temperaturanstieg in einer Erhöhung der Geschwindigkeit und einer Abnahme der Kettenlänge resultiert. Im Weiteren ist die kinetische Kettenlänge ebenfalls zur Radikalkonzentration umgekehrt proportional. Die Kontrolle des Polymerisationsgrades durch die Initiatorkonzentration ist somit möglich [54].

3.4 Elastomernanokomposite

Um den steigenden Anforderungen an moderne Werkstoffmaterialien zu genügen, wird heutzutage die Herstellung von Verbundmaterialien realisiert, die aus einem Matrix- und einem Füllstoffmaterial bestehen [55]. Durch eine selektive Materialkombination können Werkstoffe erzeugt werden, die sich durch ihre Materialeigenschaften von den einzelnen Komponenten wesentlich unterscheiden [56] [57]. Kompositmaterialien werden nach der Art des verwendeten Matrixmaterials (Metall-, Keramik, Polymerkomposite) sowie des Füll-

stoffs (Fasern-, Flocken-, Partikelkomposite) eingeteilt [55]. Zudem wird anhand der geometrischen Anordnung der beiden Komponenten zwischen gefüllten Kompositen und Laminaten unterschieden.

Im Vergleich zu Metallen und Keramiken spielt die Stoffgruppe der Polymere eine immer größere Rolle in der Werkstoffentwicklung. Aufgrund der Vielfalt möglicher Strukturen und deren Eigenschaften werden Polymere zunehmend als Ersatzmaterialien für andere Werkstoffklassen eingesetzt. Gründe dafür sind die gute chemische Beständigkeit, gute Isoliermöglichkeiten, niedriges spezifisches Gewicht und deren energetisch effiziente Verarbeitung [57]. Durch den Einsatz von zusätzlichen Additiven werden Elastizitätsmodul, Reißfestigkeit sowie Sprödigkeit bei tiefen Temperaturen positiv beeinflusst.

3.4.1 Kautschuke und Elastomere

Die polymeren Werkstoffe werden anhand ihres temperaturabhängigen Schubmodulverlaufs sowie des Zugverformungsrestes in Thermoplaste, Elastomere, Duroplaste und thermoplastischen Elastomere unterteilt [1] [2]. Die Elastomere stellen dabei eine spezielle Klasse der polymeren Werkstoffe dar und bestehen aus weitmaschig, chemisch vernetzten Kautschuken. Die Kautschuke sind Polymere, deren Ketten eine amorphe (bedingt auch teilkristalline) Struktur und eine hohe Beweglichkeit aufweisen. Die Hauptkette der Kautschuke besteht meistens aus Kohlenstoff und Wasserstoff, kann aber auch Atome wie Silizium, Sauerstoff oder Fluor beinhalten. Dem chemischen Aufbau der Polymerkette entsprechend werden die Kautschuke nach DIN/ISO1629 in Kautschuke mit ungesättigter Kohlenwasserstoffkette in der Hauptkette (R), gesättigter Kohlenwasserstoffkette (M), Kautschuke mit C-O Bindung in der Hauptkette (O) und Kautschuke mit Siloxangruppen (Q) unterteilt [1].

Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von Elastomeren sind hohe Dehnung (100 % bis 1000 %), niedriger Zugverformungsrest ($< 2\%$), niedriger Elastizitätsmodul, eine Glasübergangstemperatur unterhalb der Gebrauchstemperatur sowie nichtlineares mechanisches Verhalten bei einer Verformung (Tabelle 2). Zu den wichtigsten Nutzungseigenschaften der Elastomere gehören reversible, dynamische Verformung, geringe Hysterese sowie einstellbare Dämpfung.

Die Elastomerketten liegen in Form von statistisch angeordneten, flexiblen Knäulen vor, die durch chemische Vernetzung und physikalische Verhakungen ein Netzwerk ausbilden. Daraus folgt ein entropieelastisches Verhalten der Elastomere, das diese Werkstoffgruppe von Thermoplasten und Duroplasten unterscheidet [1]. Bei den Thermoplasten und Duroplasten liegen die Molekülgruppen definiert und unflexibel vor. Während einer Deformation werden durch die einwirkende Kraft die Atomabstände verändert. In diesem Fall wird die Elastizität des verformten Körpers im Wesentlichen durch die Änderung der inneren Energie bestimmt (Energieelastizität). Bei Elastomeren liegen die vernetzten Polymerketten - wie bereits erwähnt - in Form eines flexiblen Polymerknäuels vor. Die statistisch wahrscheinlichste und

energetisch günstigste Konformation der Ketten entspricht dabei der maximalen Entropie im betrachteten System. Wirkt nun eine gerichtete Kraft auf ein Polymerknäuel, reduzieren sich die Anordnungsmöglichkeiten der Ketten im Knäuel (Abnahme der Freiheitsgrade), da eine Vorzugsrichtung durch die äußerlich anliegende Kraft eingestellt wird, wodurch die Entropie des Systems abnimmt. Wird das Polymerknäuel wieder entlastet, nimmt das System nach einiger Zeit seine ursprüngliche Grundform mit dem wahrscheinlichsten Zustand ein, wodurch die Entropie des Systems wieder maximal wird. Dies ist konform mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, der besagt, dass ein System niemals ohne äußere Einwirkung in einen unwahrscheinlicheren Zustand übergeht.

Tabelle 2: Unterteilung der polymeren Werkstoffe aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften

Elastomere	Duroplaste	Thermoplaste Elastomere	Thermoplaste
entropieelastisch	energieelastisch	vorwiegend entropieelastisch	vorwiegend energieelastisch
chemisch vernetzt	chemisch vernetzt	Physikalisch vernetzt	nicht vernetzt
Kein Fließbereich bis zur Zersetzung	Kein Fließbereich bis zur Zersetzung	Schmelzbereich	Schmelzbereich
Glasübergangstemperatur $T_g, T_R < 0^\circ\text{C}$	kein T_R	2 Übergangsbereiche $T_R < 0^\circ\text{C}, T_m > 0^\circ\text{C}$	Kälterichtwert bzw. Kristallitschmelzpunkt $T_R, T_m > 0^\circ\text{C}$
Zugverformungsrest (ZVR) $< 2\%$	nicht bestimmbar	ZVR $< 50\%$	ZVR $> 50\%$

Die entropieelastischen Eigenschaften wurden u. a. von Gough beobachtet, der feststellte, dass sich ein gestrecktes Elastomer unter Wärmezufuhr, anstatt sich wie Metalle oder thermoplastischen Werkstoffe auszudehnen, zusammenzieht. Dieser Effekt wurde von Joule näher beschrieben und ist als Gough-Joule Effekt bekannt [1]. Erklären lässt sich das durch die oben erwähnte Entropieelastizität. Durch die Vordeformation befindet sich das gestreckte Elastomer in einem thermodynamisch ungünstigeren Zustand mit einer geringeren Entropie im Vergleich zum undeformierten Zustand. Bei Wärmezufuhr ist den Ketten möglich, weitere thermisch angeregte Konformationen einzunehmen, die zur Entropieerhöhung führen. Daraus folgt, dass sich das Elastomer stärker verknäult und zusammenzieht [58].

Die Eigenschaften der Elastomere lassen sich am Beispiel des Temperaturverlaufs des komplexen Schubmoduls veranschaulichen [1]. Der Schubmodul (G^*) ist eine Materialgröße und beschreibt das Verhältnis zwischen der Schubspannung und dem Tangens des Schubwinkels während einer Scherverformung. Der Schubmodul stellt dabei ein Maß für die Steifigkeit des Materials dar. Die Schubmoduländerung für Elastomere in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 13 dargestellt und lässt sich in vier Bereiche unterteilen.

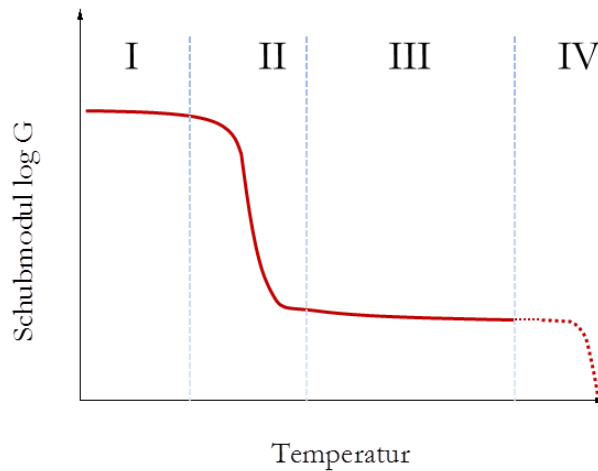


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls von Elastomeren [1]

Im energieelastischen Bereich (Bereich I) liegen die Knäule glasartig vor. Die Beweglichkeit der Polymerketten ist stark eingeschränkt, wodurch das Elastomer starr und spröde ist. Als Werkstoffmaterial ist es dementsprechend nicht einsetzbar. Im Übergangsbereich (Bereich II) findet eine Glasumwandlung statt, wodurch die Beweglichkeit der Ketten stark zunimmt. Der Wendepunkt des Übergangs wird als Glasübergangstemperatur (T_g) bezeichnet. Abgeleitet aus der Theorie des freien Volumens liegen bei gleichem Abstand der Gebrauchstemperatur von der T_g gleiche Rotations- und Translationsmöglichkeiten der Kettensegmente vor. Der Glasübergang ist auch in anderen Messgrößen deutlich sichtbar, wie z.B. in der spezifischen Wärme, im spezifischen Volumen, in der Enthalpie und Entropie, dem Brechungsindex sowie in der Dielektrizitätskonstanten [58]. Oberhalb der T_g (Bereich III) liegt ein Polymer im entropieelastischen Zustand vor, in dem die Moleküle hohe Beweglichkeit aufweisen und Relaxationsvorgängen unterliegen. Die Elastizität erreicht die für Elastomere typischen Werte. Durch chemische Vernetzung und physikalische Verhakungen wird das Fließen eines Elastomers unterbunden. Dieser Bereich stellt den Anwendungsbereich der Elastomere dar, der bis zur Zersetzungstemperatur (Bereich IV) reicht.

3.4.1.1 Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR)

Der Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (auch als Nitrilkautschuk oder NBR bezeichnet) entsteht durch die radikalische Copolymerisation von Acrylnitril (ACN) und Butadien (Abbildung 14). Die Eigenschaften des NBR-Kautschuks werden vom Acrylnitrilanteil beeinflusst, der mit Butadien in jedem Verhältnis copolymerisiert werden kann [1]. Handelsübliche NBR Kautschuke besitzen einen Acrylnitrilanteil zwischen 15 und 50 Gewichtsprozent.

Deren Eigenschaften in Abhängigkeit der Acrylnitrilanteils sind in Tabelle 3 dargestellt. Mit dem steigenden ACN-Gehalt nehmen die Ölbeständigkeit, die Gasdichtigkeit und die Glasübergangstemperatur zu.

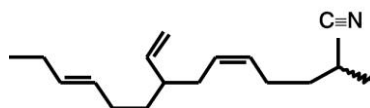


Abbildung 14: Chemische Formel von Acrylnitril-Butadien-Kautschuk

Während sich die beiden erstgenannten Eigenschaften positiv aufs Endprodukt auswirken, ist die Erhöhung der Glasübergangstemperatur beim NBR-Kautschuk nicht unbedingt erwünscht, da die Kälteflexibilität und die Elastizität negativ beeinflusst werden.

Tabelle 3: Eigenschaften von NBR in Abhängigkeit der Acrylnitrilgehaltes

Acrylnitril-Gehalt Gew. %	Kälteverhalten T_g [°C]	Beständigkeit gegen		
		aliphatische Kohlenwasserstoffe	Aromatische Kohlenwasserstoffe	Standrad-Motoröl (IRM 903)
18	-38	ungenügend	ungenügend	ungenügend
28	-29	ungenügend	ungenügend	mäßig
33	-22	mäßig	ungenügend	gut
38	-17	gut	mäßig	gut
48	-2	sehr gut	gut	sehr gut

Die Copolymerisation von Acrylnitril und Butadien wird in einer wässrigen Emulsion durchgeführt. Bezüglich der Reaktionstemperatur unterscheidet man zwischen Warm- und Kaltpolymerisation von NBR. Die Polymerisationstemperatur hat einen Einfluss auf das Monomerverhältnis im Polymer. Bevorzugt wird die Kaltpolymerisation, bei der die Redoxsysteme als Initiatoren eingesetzt werden. Die Molmasse des Kautschuks wird durch Alkylmercaptane geregelt. Um die Verzweigung der Polymerketten zu vermeiden, wird die Reaktion bei 70 - 80% Umsatz durch Zugabe von Inhibitoren (Natriumhydrogensulfid) abgebrochen. Die Zusammensetzung des Polymers ist jedoch wegen den Copolymerisationsparametern ($r_B=0,28$, $r_A=0,02$) nicht der Zusammensetzung der Monomermischung gleich. Eine Ausnahme bildet die Acrylnitril-Butadien-Mischung mit 38 Gew. % von ACN bei der Kaltpolymerisation, aus der eine Azeotropmischung resultiert. In diesem Fall entspricht die Polymerzusammensetzung der Zusammensetzung der Monomermischung.

Aufgrund des Acrylnitrilanteils nimmt die Polarität des Kautschuks zu und dessen Kohlenwasserstoffbeständigkeit steigt. Demensprechend findet der NBR wegen seiner guten Ölbeständigkeit einen großen Anwendungsbereich bei der Herstellung von Produkten für die Autoindustrie. Darüber hinaus wird der Nitrilkautschuk auch für Förderbänder oder techni-

sche Schläuche eingesetzt. In Form von Latex wird der NBR für die Herstellung von Tauchartikeln angewendet [1].

3.4.1.2 Verstärkung von Kautschuk durch Füllstoffe

Seit Anfang der industriellen Kautschukverarbeitung wurden Füllstoffe eingesetzt, mit dem Ziel, eine Verbesserung der Produkteigenschaften zu erzielen. Man unterscheidet dabei zwischen aktiven und inaktiven Füllstoffen, wobei die letztgenannten die mechanische und viskoelastische Charakteristik nur bedingt verbessern. Die inaktiven Füllstoffe wie Talkum, Kreide oder Kaolin werden eingesetzt, um die Verarbeitbarkeit zu verbessern sowie die Klebrigkeit von Kautschuken zu reduzieren. Heutzutage spielen die Füllstoffe eine besondere Rolle, die aufgrund von Wechselwirkungen mit der Polymermatrix die Änderungen von weiteren physikalischen Eigenschaften verursachen. Dieser Effekt wird allgemein als Verstärkung genannt und die entsprechenden Füllstoffe als verstärkenden bzw. aktive Füllstoffe. Die Teilchengröße der aktiven Füllstoffe liegt zwischen 10 und 100 nm. Durch ihre Wechselwirkung mit der Kautschukmatrix kommt es zur Erhöhung der Viskosität der Kautschukmischung, zum Anstieg der Härte sowie zu Verbesserungen des Bruchverhaltens, der Reißfestigkeit sowie des Abriebs des Vulkanisates (Abbildung 15).

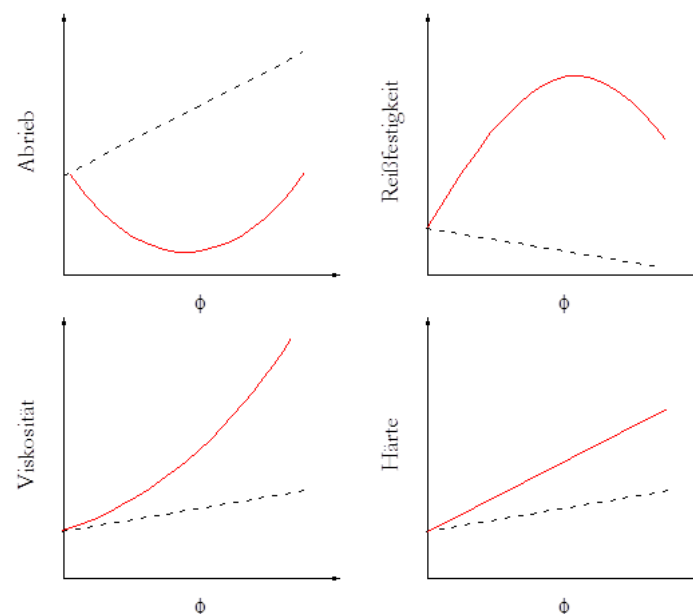


Abbildung 15: Wirkung der aktiven (rot) und inaktiven (schwarz) Füllstoffe auf die Materialeigenschaften [1]

Zur Beschreibung des Einflusses der verstärkenden Füllstoffe auf die Kautschukeigenschaften werden verschiedene Mechanismen diskutiert. Die Verstärkung beruht grundsätzlich auf

der Wechselwirkung zwischen Füllstoffpartikeln und Polymermatrix sowie zwischen den Füllstoffpartikeln untereinander. Es wird dabei ein Zusammenhang zwischen dem E-Modul (in diesem Fall entspricht es dem Young-Modul) und dem Füllstoffvolumenbruch betrachtet. Im Bereich des niedrigen Volumenbruchs der Partikel kommt es zu Füllstoff-Matrix-Wechselwirkungen die durch eine hydrodynamische Theorie beschrieben werden. Dieser Fall setzt dementsprechend voraus, dass die Partikel in der Kautschukmatrix verteilt sind, ohne miteinander im Kontakt zu sein. Um eine Erhöhung des E-Moduls zu erhalten, sind Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Partikeln nicht berücksichtigt. Der Anstieg des E-Moduls ist eine Folge des Austausches eines Anteils von weichem und elastischem Material durch harte Füllstoffpartikel. Dieser Ansatz geht auf die Viskositätsbeziehung von Einstein zurück, die einen Anstieg der Viskosität mit dem 2,5-fachem Volumenbruch der Füllstoffe vorsieht [59] [60]. Dieser Ansatz wurde durch Smallwood für den Modul eines viskoelastischen Systems angewendet [61]:

$$Ef = E_0(1 + 2,5\varphi) \quad (7)$$

Ef – Young-Modul (E-Modul) des gefüllten Systems

E_0 – Young-Modul des ungefüllten Systems

φ – Volumenbruch der Partikel

Um die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln bei einem höheren Volumenbruch miteinander zu berücksichtigen, wurde ein zweiter Koeffizient im Rahmen der Guth-Gold-Gleichung [62] eingeführt.

$$Ef = E_0(1 + 2,5\varphi + 14,1\varphi^2) \quad (8)$$

Ef – Young-Modul des gefüllten Systems

E_0 – Young-Modul des ungefüllten Systems

φ – Volumenbruch der Partikel

Der Young-Modul von Elastomerkompositen kann experimentell durch die uniaxiale Zug-Dehnungs-Messung bestimmt werden.

$$\sigma = E\varepsilon \quad (9)$$

Ausgewertet wird dabei die Spannungs-Dehnungs-Kurve im Anfangsbereich bis ca. 5 % Dehnung. In diesem Bereich ist das Verhältnis zwischen einwirkender Kraft und daraus re-

sultierender Verformung bei Elastomeren näherungsweise konstant, wodurch die Bestimmung des E-Moduls gestattet ist.

3.5 Polymere der Acrylsäure, der Methacrylsäure und ihrer Derivate

Die Familie der Acrylatpolymere umfasst Homo- und Copolymere der Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Ester, Acrylonitril und Acrylamid [48]. Durch Polymerisation dieser Monomere erhält man Polymere mit gesättigter Hauptkette. Die Polymere behalten deren polaren Charakter durch die Anwesenheit der Carboxygruppe, Amid, Nitril bzw. Estergruppe. Die Acrylsäureester und deren Copolymere sind als Acrylat-Kautschuke bekannt, die sich durch Öl-, Hitze, Ozon- sowie Alterungsbeständigkeit auszeichnen. In der Praxis werden dafür Ethylacrylat, Butylacrylat sowie 2-Methoxyethylacrylat eingesetzt (Tabelle 4).

Tabelle 4: Strukturformel von Acrylatmonomeren [2]

Ethylacrylat	Butylacrylat	Methoxyethylacrylat
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$

Polyethylacrylat mit einer Glasübergangstemperatur von -15°C besitzt sehr gute Alterungs- und Hitzebeständigkeiten. Um eine bessere Kälteflexibilität zu erreichen, wird Butylacrylat eingesetzt, das wiederum eine moderate Ölbeständigkeit aufweist. Ein Kompromiss kann durch den Einsatz von 2-Methoxyethylacrylat erzielt werden, das über gute Quelleigenschaften und Kälteflexibilität verfügt, wobei seine moderate Hitzebeständigkeit einen Nachteil darstellt [1] [2].

Um maßgeschneiderte Produkte herzustellen, wird eine Kombination der Monomere eingesetzt. Die Auswahl des Monomers und seiner Menge richtet sich nach den geforderten Eigenschaften (Abbildung 16).

Die Methacrylate unterscheiden sich von den Acrylaten durch die Methylgruppe, die in Methacrylaten an das α -Kohlenstoffatom angebunden ist.

Für die Polymethacrylate ist eine höhere Glasübergangstemperatur im Vergleich zu entsprechenden Polyacrylaten charakteristisch, so dass die erste Gruppe als thermoplastartiges und die zweite als kautschukartiges Polymer bezeichnet werden.

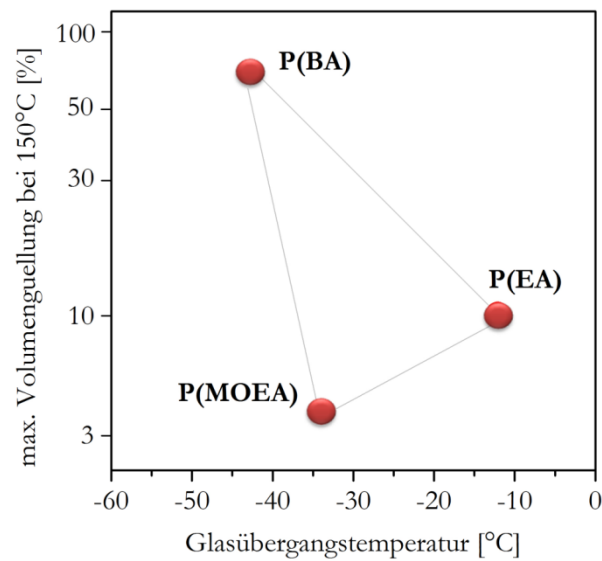


Abbildung 16: Zusammenhang der Eigenschaften des Polyacrylatkautschuks von dessen Zusammensetzung

Anhand der systematischen Untersuchungen von McCordy and Laidler [63] konnte aufgezeigt werden, dass die Länge der Alkoholgruppe bei Acrylaten und Methacrylaten sowohl die Reaktionswärme als auch die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Mit wachsender Länge der Kohlenwasserstoffgruppe erhöht sich die Reaktionswärme, sowohl in Methacrylaten als auch in Acrylaten. Darüber hinaus charakterisiert die Acrylate eine höhere Reaktionswärme und Reaktionsgeschwindigkeit als entsprechende Methacrylate.

4 Bestimmungsmethoden

4.1 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Die Infrarotspektroskopie stellt ein Analyseverfahren dar, das für die Stoffidentifizierung bzw. die Strukturaufklärung sowie die Quantifizierung von Substanzen eingesetzt wird [64]. Die Methode beruht auf Wechselwirkungen der Materie mit der elektromagnetischen Strahlung im infraroten Spektralbereich. Bei den meisten Anwendungen wird die IR-Strahlung im mittleren Infrarotbereich verwendet (4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1}), wobei Nahinfrarotspektroskopie (NIR) sowie Ferninfrarotspektroskopie (FIR) immer häufiger zum Einsatz kommen [65]. Der Grund für die große Bedeutung der IR-Spektroskopie ist der hohe Informationsgehalt eines IR-Spektrums sowie die Vielfalt der Techniken, wodurch Proben mit diverser Beschaffenheit vermessen werden können.

Durch die Absorption von Strahlungsenergie werden in Molekülen Schwingungen angeregt [66] [67]. Eine Schwingung ist allerdings nur dann IR-aktiv, wenn bei diesem Vorgang eine Änderung des Dipolmoments eintritt (entscheidend dabei ist die Symmetrie sowohl des Moleküls als auch der Schwingung). Da die funktionellen Gruppen ihre Absorptionsbanden jeweils bei charakteristischen Wellenzahlen besitzen, können sie anhand des erzielten Spektrums identifiziert werden. In einem IR-Spektrum wird die Extinktion (ein Absorptionsmaß) als Funktion der Wellenzahl dargestellt.

Abhängig von den Probeneigenschaften wie z.B. dem Aggregatzustand kann eine geeignete IR-Technik gewählt werden. Die zunächst entwickelten Durchstrahltechniken (Transmission) wurden mittlerweile um spezielle Reflexionsmethoden ergänzt.

Darüber hinaus stehen diverse IR-Spektrometertypen zur Verfügung, die sich durch den Spektralapparat unterscheiden (hierbei handelt es sich um dispersive und nicht-dispersive Geräte, sowie Fourier-Transform-Spektrometer). Die meisten Routine-Geräte basieren heutzutage auf der Fourier-Transform-Methode. Sie weist Vorteile wie ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis, kürzere Messzeit sowie höheren Strahlungsumsatz gegenüber den anderen Methoden auf [64].

In der vorliegenden Arbeit wurde die ATR-Technik (abgeschwächte Totalreflexion, auch als Innere Reflexionsspektroskopie IRS bezeichnet) eingesetzt, die für Untersuchungen an Polymerschmelzen, Filmen, Pulvern sowie anderen schwer handzuhabenden oder unlöslichen Proben erfolgreich zum Einsatz kommt [65] [66]. Das Phänomen der inneren Reflexion, das in der Technik genutzt wird, findet statt, wenn ein Lichtstrahl von einem optisch dichteren in ein weniger dichtes Material übertritt (Abbildung 17). Diese Technik basiert auf Erkenntnissen von Newton [68], der bei Durchführung der entsprechenden Lichtreflexionsexperimente entdeckte, dass bevor die Strahlung reflektiert wird, sie wenige Wellenlängen tief

in das weniger dichte Material eindringt, wo sie absorbiert (und dabei abgeschwächt) werden kann.

Die Eindringtiefe (d_p) des IR-Strahles während des Experimentes in der ATR-Methode hängt von der Wellenlänge des Lichtes (λ), den Brechungsindizes der beiden Medien (n_1, n_2) und dem Einfallswinkel (θ) ab:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 (\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (10)$$

Ein Strahl, der eine größere Wellenlänge besitzt, dringt dementsprechend tiefer in die Probe ein, weshalb grundsätzlich die Intensität der Banden in diesem Bereich höher ist, als in dem Bereich der niedrigeren Wellenlängen.

Als interne Reflexionselemente werden Kristalle mit einem hohen Brechungsindex eingesetzt: Zinkselenid (ZnSe), Silizium (Si), Germanium (Ge) sowie Diamant [64]. Messungen werden entweder im einfach- oder mehrfach-Reflexionsmodus durchgeführt. Wesentlich ist, dass die unterschiedlichen Kristalle zum einen diverse Spektralbereiche abdecken, zum anderen unterschiedliche Brechungsindizes sowie unterschiedliche physikalische Eigenschaften zur Verfügung stellen.

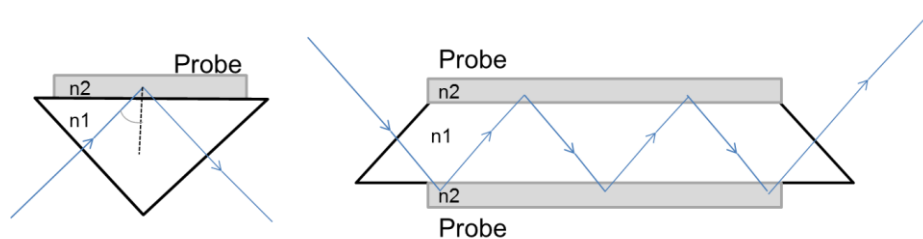


Abbildung 17: Schematische Darstellung des ATR-Prinzips mit Einfachreflexion (links) und Mehrfachreflexion (rechts) [64]

4.2 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Bei der dynamischen Lichtstreuung werden Streuphänomene genutzt, um die Brownsche Molekularbewegungen der in einer Flüssigkeit dispergierten Partikel zu verfolgen. Aus dieser Betrachtung können Informationen bezüglich der Größe, der Größenverteilung sowie der Form der Partikel abgeleitet werden [69].

Als Ursache für die Brownschen Bewegungen haben Einstein und Smoluchowski die allgemeine Wärmebewegung der Moleküle gesehen [60] [70]. Die dispergierten Teilchen unterlie-

gen zufälligen Diffusionsbewegungen in alle Richtungen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Nach der kinetischen Theorie hängt die Geschwindigkeit solcher Bewegungen von zwei Parametern ab: von der Temperatur und von der Größe der Partikel [42]. Durch die Verfolgung der Partikelbewegung kann somit eine Information bezüglich des Diffusionskoeffizienten und damit der Partikelgrößenverteilung ermittelt werden.

Um die translatorischen Bewegungen der Partikel mittels dynamischer Lichtstreuung zu verfolgen, wird eine Probe von einem monochromatischen und kohärenten Lichtstrahl durchstrahlt. Durch die unterschiedlichen Brechungsindizes der untersuchten dispersen Phase und des Lösungsmittels wird das Licht an den dispergierten Partikeln in alle Raumwinkelbereiche gestreut.

Von Partikeln, an denen das Licht gestreut wird, gehen Kugelwellen aus. Im weiteren Verlauf überlagern sich die Kugelwellen der unterschiedlichen Streuzentren und bilden ein Interferenzmuster. Dadurch, dass die Partikel einer ständigen thermischen Bewegung gehorchen, kommt es zur zeitlichen Fluktuation dieser Interferenzmuster (Abbildung 18) [71].

In einem festen Winkel zum Primärstrahl des Lasers werden zeitliche Veränderungen der gestreuten Lichtintensität $\langle I \rangle$ mittels eines Detektors – meist einer Photodiode – erfasst.

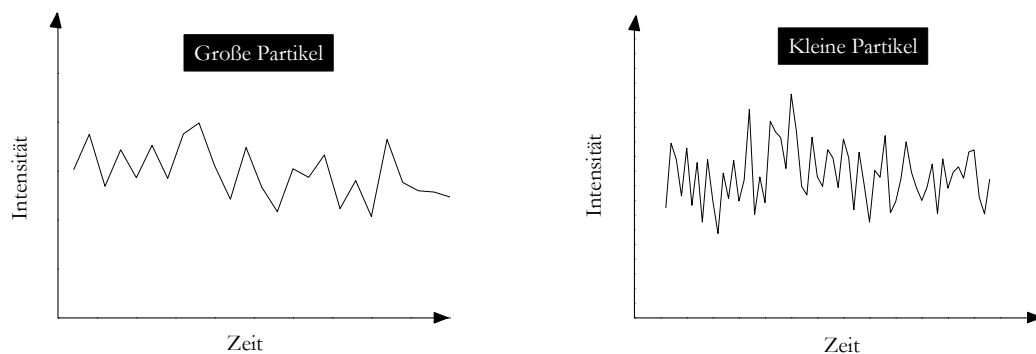


Abbildung 18: Intensitätsfluktuation der Streustrahlung in der Abhängigkeit der Größe der Streuzentren [72]

Der Signalausgang erfolgt in sehr kleinen Zeitspannen. Die Analyse des Signals erfolgt durch eine Korrelationsfunktion, welche die Beziehung zwischen der Intensität zur Zeit t und zur Zeit $t + \tau$ beschreibt [73].

$$\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{t_M} \sum_{t=0}^{t_M} I(t) \cdot I(t + \tau) \quad (11)$$

Für sehr kleine τ Werte gilt in erster Näherung: $I(t) \approx I(t + \tau)$, wodurch die Autokorrelation für $\tau \rightarrow 0$ der mittleren quadratischen Intensität $\langle I(t)^2 \rangle$ entspricht. Bei steigendem τ fällt der Wert zur mittleren Intensität zum Quadrat $\langle I(t) \rangle^2$ (Abbildung 19).

Je langsamer die Partikelbewegung ist, desto länger werden ähnliche Signale registriert und desto weniger steil fällt die Funktion ab.

Der Verlauf der Funktion für monodisperse Partikel entspricht einem exponentiellen Abfall:

$$g_1(\tau) = e^{-Dq^2\tau} \quad (12)$$

Wobei D der translatorische Diffusionskoeffizient und q ein Streuvektor ist.

$$q = 4\pi n/\lambda \cdot \sin\theta/2 \quad (13)$$

Für Systeme, die nicht ideal monodispers sind, wird für die Beschreibung solcher exponentiellen Funktion die Kumulantenentwicklung angewendet.

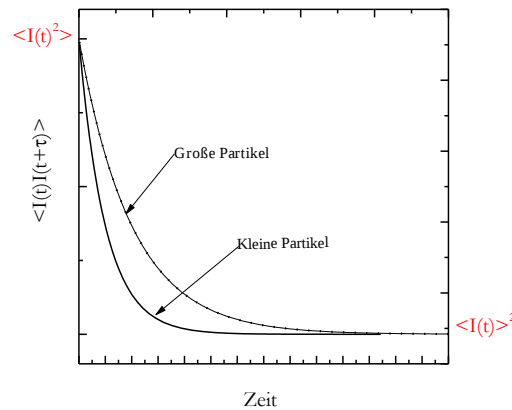


Abbildung 19: Zeit-Korrelationsfunktion der Lichtstreuensignale in Abhängigkeit von der Partikelgröße [72]

Die genaue Beschreibung des Vorganges kann der Literatur entnommen werden [73].

Nach der Erfassung des Diffusionskoeffizienten aus der Korrelationsfunktion, wird nach der Berücksichtigung der Stokes-Einstein Beziehung der hydrodynamische Radius R_h der Partikel bestimmt:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_{LM}R_h} \quad (14)$$

In dieser Beziehung ist der translatorische Diffusionskoeffizient – D mit dem hydrodynamischen Durchmesser – R_h , der Viskosität des Lösungsmittels η_{LM} sowie der Boltzmannkonstante k_B und der Temperatur T verknüpft.

Die verwendete Apparatur zur Durchführung der Experimente besteht aus einer Laserquelle, einer Avalanche-Photodiode als Detektor und einem digitalen Korrelator (Abbildung 20).

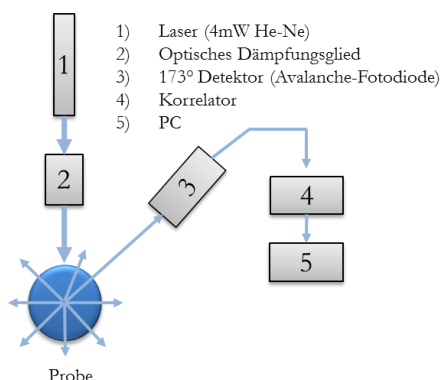


Abbildung 20: Schematischer Aufbau der verwendeten DLS-Apparatur [72]

Die Proben befinden sich in thermostatierten Küvetten. Um Mehrfachstreuung an den Partikeln zu vermeiden, werden die Proben verdünnt.

4.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) nimmt zur morphologischen Charakterisierung der Materialien einen hohen Stellenwert ein. Durch die Wechselwirkung eines Elektronenstrahls mit den Atomen einer Probe finden Streuphänomene statt, die zur Kontrastierung von Phasen im Material genutzt werden und so eine Abbildung der Objekte im Nanomaßstab gestatten. Das Auflösungsvermögen eines Transmissionselektronenmikroskops hängt von der Wellenlänge der Elektronen ab, die für die Bildgebung verwendet werden.

Für die Bilderzeugung in der TEM gelten die grundlegenden Prinzipien der Optik [74]. Die Elektronen, die durch die Probe durchdringen, können elastisch sowie inelastisch bzw. gar nicht gestreut werden. Als elastische Streuung wird eine solche bezeichnet, in der die Elektronen von positiver Atomkernladung angezogen werden, wodurch sie (proportional zur Kernladung) abgelenkt werden. Die inelastische Streuung dagegen wird dann erzeugt, wenn die gestrahlten Elektronen mit den Elektronen der Atome in der Probe zusammenstoßen, wodurch es zu einem elementspezifischen Energietransfer und Geschwindigkeitsverlust als Folge der Impulsübertragung kommt.

Die Abbildung der Probe wird mit Hilfe einer Kamera (z.B.: CCD-Kamera) aufgezeichnet. Dadurch, dass die Streuung mit steigenden Massen zunimmt und damit auch die Anzahl der in großen Winkeln elastisch gestreuten Elektronen, die wiederum durch die Blende aus der Abbildung herausgefiltert werden, erscheinen die dickeren Objekte in dem Bild dunkler [75]. Bei der Messung werden die ultradünnen Probenschnitte (ca. 70 – 100 nm) mit stark beschleunigten Elektronen bestrahlt. Die Messung erfolgt unter Vakuum, um die Streuung der Elektronen an anderen Atomen zu vermeiden. Die Beschleunigungsspannung wird meistens zwischen 80 kV und 400 kV variiert, wobei in der Polymeranalytik die Werte bis 200 kV Anwendung finden [74].

Bei der Anwendung des Transmissionselektronenmikroskops in der Polymercharakterisierung muss berücksichtigt werden, dass die Polymere die Elektronen relativ schwach streuen, wodurch ein schwacher Kontrast erzeugt wird. Darüber hinaus sind die meisten Polymere gegenüber der Elektronenstreuung sensitiv, wodurch es zu Kettenspaltung bzw. Vernetzung der Makromoleküle oder Änderungen in der Form kommen kann [76].

4.4 Niederfeld-Relaxationsspektroskopie (^1H -NMR)

Die Magnetische Kernresonanzspektroskopie stellt eine Analysemethode dar, die zur Aufklärung der Molekülstrukturen [77], der Morphologie (NMR-Tomografie) [78] sowie zur Beschreibung der Kettendynamik der Makromoleküle herangezogen wird [78]. In der Elastomeranalytik hat sich die ^1H -NMR Relaxationsspektroskopie als eine Messmethode bewährt, die sowohl für die Charakterisierung der Beweglichkeit der Netzwerkstruktur [79] [80] als auch des Einflusses des Weichmachers [81] oder ionischer Flüssigkeiten [82] auf das Netzwerk benutzt werden kann. Messobjekte bei der NMR-Spektroskopie stellen die Protonen dar [66]. In einem äußeren homogenen Magnetfeld präzessiert ein Atomkernspin um die Richtung des Magnetvektors B_0 mit einer Larmor-Frequenz. Durch die elektromagnetischen Impulse im Hochfrequenzbereich kommt es während des NMR-Experiments zu Energieaufnahme und zu Übergängen zwischen den energetischen Kernniveaus. Damit die Übergänge stattfinden, muss die Frequenz des Impulses der Larmorfrequenz des magnetischen Kernmomentes entsprechen. Nach dem Anstoß des Impulses kommt es zum Umklappen des magnetischen Vektors und zur Überführung des Kerns aus dem energieärmeren in den energiereicheren Zustand. Die energiereicheren Kerne kehren nach kurzer Zeit in die energieärmere Position, die dem Gleichgewichtszustand entspricht, zurück [83]. Die Rückkehr der angeregten Kernspins in den Grundzustand bei gleichzeitiger Energieabgabe wird Relaxation genannt [66]. Man unterscheidet zwei Arten der Relaxationsmechanismen:

a) Longitudinale Relaxationszeit

Die Longitudinale Relaxation wird auch Spin-Gitter-Relaxation genannt. Anhand des longitudinalen Relaxationsverhaltens wird die T₁-Zeit bestimmt. Als longitudinale Relaxationszeit wird die Zeit bezeichnet, die gebraucht wird, um die Energie, die während der Anregung aufgenommen wurde, an die Umgebung (Gitter) abzugeben [84].

Zu Bestimmung der T₁ Zeit wird in der Arbeit eine aperiodische Puls-Sättigungssequenz (APS) verwendet. Bei dem Verfahren besteht die angewandte Pulsfolge aus einer Folge von 90° Pulsen (Abbildung 21).

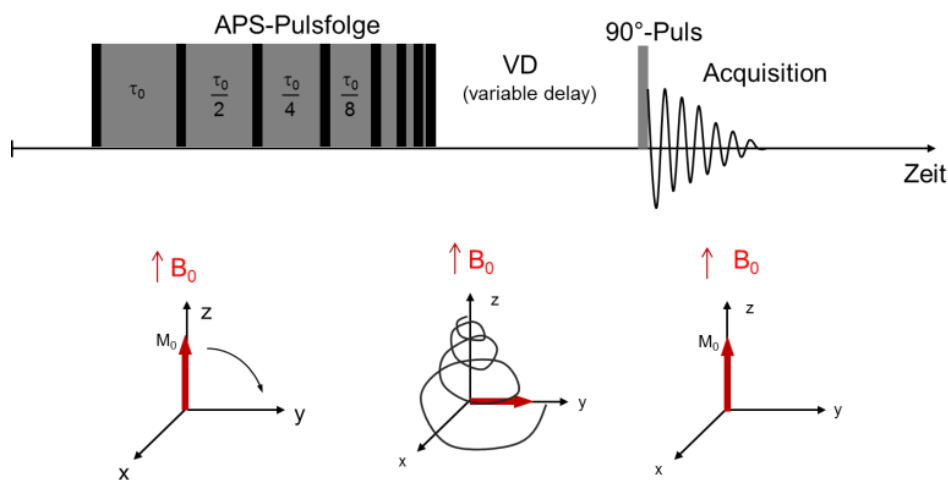


Abbildung 21: Aperiodische Puls-Sättigungs-Sequenz (APS) für die Bestimmung der T₁-Relaxationszeit [85]

Anhand der exponentiellen Sättigungsfunktion wird die T₁-Zeit aus der Abhängigkeit bestimmt:

$$M(t) = M_0 (1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (15)$$

a) Transversale Relaxationszeit

Die transversale Relaxation wird auch Spin-Spin-Relaxation genannt. Für die Messung des transversalen Relaxationsverhaltens wird die Spin-Echo-Pulsfolge-Methode genutzt, die von Hahn entwickelt wurde (Abbildung 22). Während der Messung wird die Probe mit einem 90° Puls angeregt und im Nachhinein mit einem 180° Hochfrequenzpuls refokussiert [78].

Das transversale Relaxationsverhalten wird durch die lokale Umgebung der Protonen, wie z.B. Art und Anzahl der Netzwerkstellen oder Steifigkeit der Kette, beeinflusst. Bei der Messung wird die Zeit betrachtet, die benötigt wird, bis die mit dem Impuls aus dem Gleichge-

wicht gebrachte Probe wieder in den Ausgangszustand kommt, das heißt: im Fall von T2 bis das Magnetisierungssignal in der xy-Ebene abklingt.

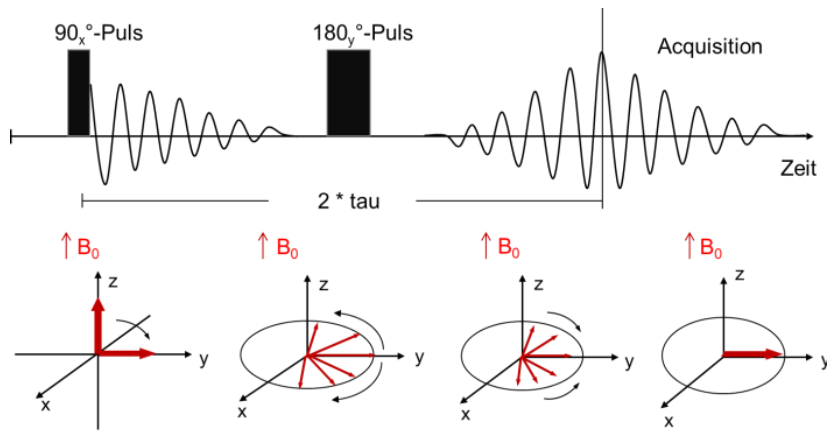


Abbildung 22: Hahn-Echo-Pulssequenz für die Bestimmung der T2-Relaxationszeit [84]

Im Bereich der Kautschukanalytik kann das Zerfallssignal der Magnetisierung je nach Beschaffenheit der Probe durch unterschiedliche Funktionen beschrieben werden:

- als ein monoexponentieller Zerfall:

$$M(t) = A_0 + A_1 e^{\frac{-t}{T_2}} \quad (16)$$

- als ein monoexponentieller Zerfall mit einem Gaußanteil:

$$M(t) = A_0 + A_1 e^{\frac{-t}{T_2}} + A_2 e^{\frac{-t}{T_2} - \frac{1}{2} q M_2 t^2} \quad (17)$$

- als ein biexponentieller Zerfall:

$$M(t) = A_0 + A_1 e^{\frac{-t}{T_{21}}} + A_2 e^{\frac{-t}{T_{22}}} \quad (18)$$

$M(t)$ – Magnetisierung in der Zeit t , A_0 – y Verschiebung (konstanter Annäherungswert); A_1 bzw. A_2 – Amplitude; T_2 , T_{21} , T_{22} – Zerfallskonstanten (betrachtet als spin-spin Relaxationszeiten); qM_2 – magnetisches Restmoment (in einem speziellen Fall kann daraus die Vernetzungsdichte berechnet werden)

Zur Durchführung von ^1H -NMR Relaxationszeit-Untersuchungen ist ein homogenes Magnetfeld erforderlich, dem die Probe ausgesetzt wird. Die elektromagnetischen Impulse werden durch den Hochfrequenzsender gegeben. Durch die Empfängerspule wird das Messsignal empfangen. Anhand der zeitlichen Abnahme der Magnetisierung wird auf die Kettenbeweglichkeit geschlossen. Dabei wird die Zeit betrachtet, bei der die Magnetisierung auf 36,8% abgefallen ist. Je kürzer diese Zeit ist, desto weniger beweglich sind die Polymerketten.

4.5 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) gehört zu den wichtigsten Untersuchungsmethoden der thermischen Eigenschaften von Polymeren. Dies ist eine Gruppe der Analysen, bei denen die Subanzeigenschaften als Funktion der Temperatur gemessen werden, wobei die Substanz einem kontrollierten, dynamischen Temperaturprogramm unterworfen wird [65] [86]. Diese Methode registriert Vorgänge, die mit einer Enthalpieänderung verbunden sind. Dies ermöglicht eine Erfassung der für die Polymere spezifischen Umwandlungen (Glasübergang, Phasenumwandlungen wie Schmelzen oder Kristallisation) sowie chemischer Reaktionen (z.B. Vulkanisation) [66].

Zur Aufnahme der Messdaten werden zwei unterschiedliche Messprinzipien eingesetzt [65] [66]:

- a) Leistungskompensations-Differenz-Kalorimetrie
- b) Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie

Bei der Leistungskompensationskalorimetrie werden Probe und Referenz in getrennten thermisch isolierten Öfen platziert, die so geregelt sind, dass die Temperaturen der beiden Substanzen isotherm bleiben. Zur Auswertung dient der Heizleistungsunterschied zwischen beiden Proben.

Die Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie beruht auf der Messung der Wärmestromunterschiede zwischen Probe und Referenzsubstanz. Dadurch können sowohl Wärmaufnahme als auch Wärmeabgabe registriert werden.

Die DSC-Messzelle (Abbildung 23) besteht aus einem zylindrischen Ofen mit thermischer Isolierung. Die Tiegel mit der Probe und mit der Referenz befinden sich auf zwei Plattformen aus Konstantan (eine Legierung aus Kupfer und Nickel), unter denen wiederum eine Chromelscheibe (eine Legierung aus Chrom, Nickel und eventuell Eisen) platziert ist.

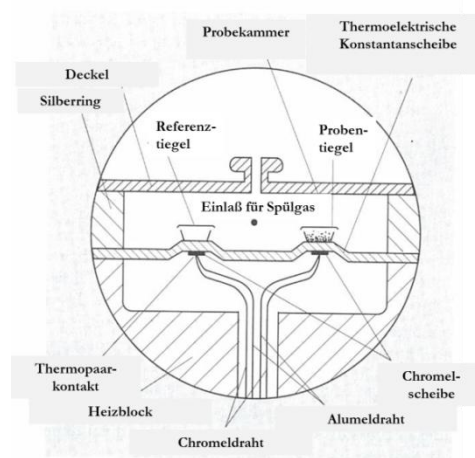


Abbildung 23: Schematischer Aufbau einer Wärmestrom-DSC-Zelle [65]

Die Wärme fließt sowohl in die Probe als auch in das Referenzmaterial durch ein kontrolliertes Temperaturprogramm. Die Unterschiede in den Wärmeströmen werden durch die Thermopaarkontakte und Thermoelemente aus Chromel und Konstantan erfasst.

Es wurde gezeigt [87], dass die Änderung der Wärmeströme zwischen beiden Substanzen der Änderung der Ausgangssignale der beiden Thermoelemente direkt proportional ist.

In der Gleichung für die Beschreibung der dynamischen Differenzkalorimetrie nach Gray [88] sind drei Terme enthalten:

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{dq}{dt} + C_s - C_R \cdot \frac{dT_p}{dt} - R \cdot C_s \frac{d^2 q}{dt^2} \quad (19)$$

wobei H – Enthalpie, q – Wärmemenge, C – Wärmeleitfähigkeit der Probe (C_s) bzw. Referenzmaterial (C_R), T – Temperatur.

Die zeitliche Änderung der Enthalpie, die durch DSC gemessen wird, ergibt sich aus der differenzierten Wärmemenge (1. Term), der Verschiebung der Basislinie von der Nulllinie (2. Term) und aus der Steigung der Messkurve multipliziert mit den Konstanten R und C . Die Stoffeigenschaften werden in Form eines Thermogramms mit der Temperatur bzw. Zeit auf der Abszisse und der Differenz der Wärmeströme auf der Ordinate aufgezeichnet [86].

4.6 Thermogravimetrie (TGA)

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) gehört, ähnlich wie die DSC, zu den Methoden zur Untersuchung thermischer Eigenschaften. Es ist ein Verfahren, in dem die Massenänderung einer Probe als Funktion der Temperatur ermittelt wird [89]. Solchen Massenänderungen können sowohl physikalische als auch chemische Vorgänge zugrunde liegen. Die Technik kann zur Bestimmung der Zersetzungstemperatur und Zersetzungsgeschwindigkeit der Polymere, Bestimmung der Restfeuchtigkeit, sowie zur Bestimmung der Zusatzstoffe in den Kompositen unter variablen Parametern herangezogen werden. Die wichtigsten Variablen während der Durchführung der Messung sind die Heizrate des Ofens sowie die Gasatmosphäre im Ofen. Zur besseren Darstellung der Prozesse wird oft die erste Ableitung der Massenänderung dargestellt [66].

Für die Durchführung einer Messung wird entweder ein dynamisches (mit steigender Temperatur bzw. Heizrate) oder alternativ isothermes Verfahren benutzt.

Während der thermogravimetrischen Analyse wird die Probe in einem Probenhalter platziert, der wiederum in einen Ofen gesetzt wird. Die Probe wird mit einem bestimmten Temperaturprogramm in oxidativer bzw. nicht oxidativer Atmosphäre erhitzt. Der Probenhalter ist mit einer Thermowaage verbunden, wodurch die Massenänderung aufgenommen wird. Die gesammelten Daten werden in Form eines Thermogramms dargestellt, wo die Masse als Ordinate und die Temperatur bzw. Zeit als Abszisse dargestellt wird.

4.7 Dynamisch-Mechanische-Analyse (DMA)

Polymere zeigen unter Belastung sowohl das für Flüssigkeiten charakteristische viskose Fließen, als auch die Elastizität, die wiederum die Festkörper kennzeichnet. Da sich diese Eigenschaften in komplexer Weise überlappen, spricht man in diesem Fall vom viskoelastischen Verhalten der Polymere [58] [90]. Um Werkstoffkennwerte bezüglich des viskoelastischen Deformationsverhaltens der Kautschuke und Elastomere zu gewinnen, werden dynamisch-mechanischen Untersuchungen durchgeführt.

Bei den meisten dynamisch-mechanischen Experimenten unterliegt das Material einer zyklischen sinusförmigen Beanspruchung. Bei kleinen Deformationsamplituden im linear-viskoelastischen Bereich besteht eine Proportionalität zwischen der Deformation und dem daraus resultierenden Spannungssignal. Der zeitliche Verlauf der angelegten Scherdeformation $\gamma(t)$ wird durch die Scheramplitude ($\hat{\gamma}_0$) und Kreisfrequenz der Schwingung (ω) beschrieben:

$$\gamma(t) = \hat{\gamma}_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (20)$$

Als Antwort auf diese Beanspruchung wird ein phasenverschobenes aber ebenfalls sinusoidales Signal mit einer Amplitude $\hat{\tau}_0$, das als Schubspannung bezeichnet wird, erfasst:

$$\tau(t) = \hat{\tau}_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (21)$$

Die Phasenverschiebung (δ) beschreibt die zeitliche Verzögerung des Spannungssignals als Antwort auf die angelegte Beanspruchung (Abbildung 24).

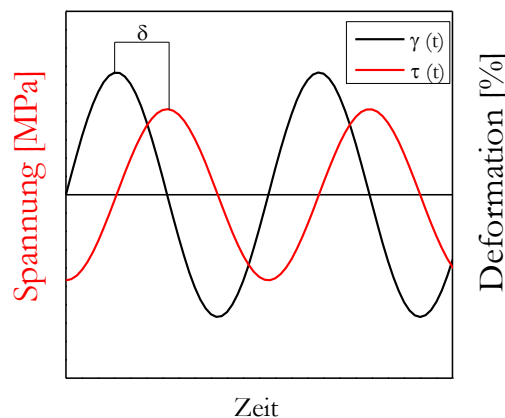


Abbildung 24: Sinusoidale Deformation und zeitverzögertes Spannungssignal bei einer DMA Messung [90]

Der Phasenwinkel zwischen Deformation und Spannung beträgt für ideale Flüssigkeiten 90° und für ideale Festkörper 0° . Für Polymermaterialien wird die Phasenverschiebung einen Zwischenwert annehmen und gleichzeitig einen Hinweis auf die materialspezifischen Eigenschaften geben. Zwischen der Scherdeformation und der Scherspannung besteht ein Zusammenhang in Form des komplexen Moduls $G^*(\omega)$:

$$G^*(\omega) = \frac{\tau(\omega)}{\gamma(\omega)} \quad (22)$$

der aus dem Real- (Speichermodul) und dem Imaginärteil (Verlustmodul) besteht:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (23)$$

Der Speichermodul ist proportional zu der Energie, die während eines zyklischen Deformationsvorganges elastisch gespeichert wird (Analogie zum Festkörper) und der Verlustmodul ist proportional zu der irreversibel in Wärme umgewandelten (dissipierten) Energie (Analogie zur Flüssigkeit).

$$G' = \frac{\hat{\tau}_0}{\hat{\gamma}_0} \cdot \cos(\delta) \quad (24)$$

$$G'' = \frac{\hat{\tau}_0}{\hat{\gamma}_0} \cdot \sin(\delta) \quad (25)$$

Das Verhältnis zwischen Speicher und Verlustmodul ist als Verlustfaktor $\tan(\delta)$ bezeichnet:

$$\frac{G''}{G'} = \tan \delta \quad (26)$$

Während der mechanisch-dynamischen Relaxationsexperimente kann sowohl die Frequenz- als auch die Temperatur- sowie die Amplitudenabhängigkeit der mechanischen Moduli erfasst werden. In Abhängigkeit des Messmodus (Weg/Kraft gesteuert) wird entweder die Deformationsamplitude oder die Spannungsamplitude gemessen.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Herstellung und Charakterisierung der Nanopartikel auf Basis von Acrylatcopolymeren

In Verfolgung des Ziels, polymere Nanopartikel mit einer hohen Polarität und steuerbarer Partikelgröße sowie Vernetzungsdichte zu synthetisieren, wurde als Herstellungsmethode die vernetzende Emulsionscopolymerisation von Ethylacrylat (EA) gewählt. Alternative Methoden, wie die vernetzende Polymerisation von EA in Masse bzw. in Lösung mit anschließendem Vermahlen des vernetzten Produktes bei niedrigen Temperaturen, wurden nicht berücksichtigt, da auf diese Weise grobteilige Partikel mit einer breiten Partikelgrößenverteilung erhalten werden. Das Monomer wurde wegen seiner hohen Polarität, die eine geringe Wechselwirkung mit Kohlenwasserstoffen bedingt, für diese Untersuchung verwendet. Dieses sollte zu einer geringen Wechselwirkung der Partikel mit Kohlenwasserstoffen und damit zu einer geringen Ölquellung der PNP führen und beim Einsatz in eine Elastomermatrix die Ölbeständigkeit der gefertigten Komposite steigern.

Das Syntheseverfahren ist geeignet um sphärische Partikel herzustellen, deren Durchmesser über rheologische Prozessparameter sowie den Umsatz der Monomere gesteuert werden können. Weiterhin setzt die Partikelherstellung voraus, dass neben dem Hauptmonomer, aus dem die Partikelmatrix besteht, ein Comonomer mit mindestens zwei reaktionsfähigen Gruppen eingesetzt wird, so dass über den Einbau der Comonomersegmente in simultan wachsenden Ketten Netzknoten entstehen, die während der Polyreaktion zu einem dreidimensionalen Netzwerk führen [91]. So wird neben der Untersuchung der Reaktionsparameter auf die Polymerisation von EA auch der Einfluss ausgewählter bi- und trifunktionellen Acrylat- und Methacrylatverbindungen berücksichtigt.

In dieser Arbeit war es wichtig einen Zusammenhang zwischen der Struktur des vernetzenden Comonomers und dem Verhältnis zwischen dem Haupt- und Comonomer in der Reaktionsmischung und der Morphologie sowie den Eigenschaften der Polymerpartikel herzustellen. Des Weiteren sollten aus den Untersuchungen Rückschlüsse auf den Einfluss von Parametern wie Rührgeschwindigkeit, Emulgatorkonzentration oder Flottenverhältnis auf die Partikeleigenschaften abgeleitet werden, um einen Beitrag zur Synthese von maßgeschneiderten polymeren Partikeln, die als Komponenten für öl- und hitzebeständige Verbundmaterialien eingesetzt werden können, zu leisten.

5.1.1 Strategie zur Herstellung von polymeren Nanopartikeln

Mit der Wahl der Emulsionspolymerisation als Syntheseverfahren können die Partikelgröße und die Eigenschaften der Polymerpartikel über Materialparameter wie den Initiator, Emulgator, die chemische Zusammensetzung der Monomere und die Funktionalität der Comonomere (Vernetzer), sowie über Verfahrensparameter wie Temperatur oder Rührgeschwindigkeit gezielt gesteuert werden.

Einführend soll erörtert werden, welche Argumente der Wahl der Stoff- und Prozessparametern (Auswahl des Hauptmonomeren, des Polymerisationsmechanismus und des Polymerisationsverfahrens) zugrunde liegen. Dabei waren die Bedingungen für die Partikelherstellung frei wählbar, so dass die Schwerpunktsetzung des Arbeitsfensters auf der Grundlage der Wirkung der Einflussgrößen erfolgte.

Auswahl des Monomeren

Der Auswahl des Hauptmonomeren liegt die Überlegung zugrunde, dass

- 1) bei der Polymerisation eine gesättigte Hauptkette mit einer hohen Oxidationsstabilität entsteht,
- 2) das Polymer einen moderaten Beitrag zu Ölquellung liefert und
- 3) die resultierende Glasübergangstemperatur relativ hoch liegt.

Bei der Wahl des Comonomeren wurde grundsätzlich auf eine variable Funktionalität wie auch Reaktivität geachtet. Es ist beabsichtigt, diese Einflussfaktoren über das physikalisch-chemische Eigenschaftsbild der Partikel zu steuern. Über die Konzentration bzw. den erfolgten Einbau des vernetzenden Comonomers soll die mechanische Festigkeit und die Härte der Partikel eingestellt werden. Für die spätere Anwendung der Polymerpartikel in Elastomerkompositen wird angestrebt, dass:

- die Beständigkeit von Elastomerkompositen gegenüber aliphatischen und aliphatisch-aromatischen Mineralölen und Kraftstoffen erhöht wird, indem polare Polymernanopartikel mit geringen Wechselwirkungen zu Kohlenwasserstoffen in die Matrix eingearbeitet werden;
- die Kettenbeweglichkeit und die daraus resultierende Glasübergangstemperatur über den Grad der Vernetzung der Partikel steuerbar wird;
- die thermische Stabilität und Alterungseigenschaften der Komposite verbessert wird;
- die Oberflächenaktivität der Partikel zur Wechselwirkung mit polaren Elastomermatrizes genutzt wird, um das Dispergieren der Partikel zu verbessern.

Diesbezüglich wurden Acrylsäureester als Monomere ausgewählt, die aufgrund ihrer seitens-tändigen Estergruppe einen polaren Charakter besitzen und bei der Polymerisation gesättigte Hauptkette ergeben, die eine gute thermische Stabilität und thermisch-oxidative Alterungsbe-ständigkeit aufweist [2].

Innerhalb dieser Gruppe von Monomeren unterscheidet man Strukturen mit unterschiedlicher Länge und Aufbau des Alkoholrests (R). In der Praxis eingesetzte Acrylatmonomere enthalten aliphatische Alkoholreste mit unterschiedlicher Länge [92]. Mit steigender Kohlenstoffzahl des Alkohols wird eine Erniedrigung der Glasübergangstemperatur erreicht. Diese Wirkung kann durch die Modellvorstellung der „freien Volumens“ beschrieben werden die auch die Lage der Glasübergangstemperatur (T_g) erklärt [58]. Zum Vergleich wurden die Literaturwerte für die Glastemperatur aufgeführt: bei Polyethylacrylat liegt der T_g -Wert bei ca. -15°C , während bei Polybutylacrylat der Wert um ca. 25°C tiefer, bei -40°C , liegt [93].

Zunehmend längere Alkoholreste haben jedoch Auswirkungen auf die Ölbeständigkeit. Mit deren Verlängerung wird die Ölbeständigkeit des Polymeren durch thermodynamisch günstigere Wechselwirkungen mit Kohlenwasserstoffen verringert [94]. In dieser Hinsicht führt die Verlängerung des Alkoholrestes in jedem Polymersegment zu einer Zunahme der hydrophoben Gruppen und damit zu einer Beeinträchtigung der Ölbeständigkeit.

Unter Berücksichtigung dieser Struktur-Wirkungs-Abhängigkeiten wurde als Hauptmonomer das Ethylacrylat gewählt (Abbildung 25), wodurch ein Kompromiss zwischen der Kälteflexibilität und der Ölbeständigkeit erreicht werden konnte.

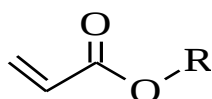


Abbildung 25: Strukturformel von Acrylsäureester (R – Alkoholrest)

Durch den kurzen Alkoholrest erhöht sich die Polarität der Monomeren beträchtlich, so dass die hohe Ölbeständigkeit in Elastomerkompositen ein realisierbares Ziel wird. Allerdings wird durch die höhere Wirkung der Nebenvalenzkräfte auch die Glasübergangstemperatur (T_g) im Polymeren deutlich erhöht, wodurch Partikel mit einem starken Dämpfungsverhalten zu erwarten sind.

Auswahl des Polymerisationsmechanismus

Acrylatverbindungen gehören zu Vinylmonomeren, deren Doppelbindung aufgrund des elektrophilen Substituenten polarisiert ist, so dass beim Ethylacrylat grundsätzlich sowohl ein radikalischer als auch ein anionischer Polymerisationsmechanismus zum Einsatz kommen kann. Der Vorteil des radikalischen Prozesses liegt in der unspezifischen, vom Medium weitgehend unabhängigen Initiierung der Reaktion durch die homolytische Thermolyse von Radikalbildern (Peroxo- und Azoverbindungen) sowie speziellen Redoxsystemen. Ein besonderes Merkmal diesen Mechanismus ist die bei hohen Umsätzen stattfindende Kettenübertragung, die über Langkettenverzweigung zu einer „Vergelung“ d.h. Vernetzung der Polymeren führt. Dadurch können schwach vernetzte Partikel ohne Zusatz eines vernetzenden

Comonomeren erhalten werden. Bei Acrylatpolymeren kommt es in diesem Stadium, durch bereits gebildete Makroradikale zur Abstraktion von labilen Wasserstoffatomen, wodurch kettenständige Radikalzentren entstehen, die zu einer weiteren Anlagerung von Monomeren zu verzweigten Produkten und schließlich zur Vernetzung führen (Abbildung 26).

Ein weiterer Vorteil dieses Mechanismus ist die hohe Polymerisationsgeschwindigkeit, die in den Mikroreaktoren der Emulsion abläuft. Für die Polymerisation in wässrigen Emulsionen wurde dieser Mechanismus wiederholt bestätigt. Der Vorteil der anionischen Polymerisation liegt darin, dass die Molmasse über das Monomer/Initiator Verhältnis gesteuert wird, und ggf. auch über die Stereoregularität der Polymerketten. Mit der anionischen Polymerisation von Ethylacrylat sind für die hier angesetzte Zielstellung auch Nachteile verbunden [95]. Für die Durchführung der anionischen Polymerisation gibt es hohe Anforderung an die Reinheit der Monomere (niedrigster Wassergehalt). Die Polymerisation sollte bei niedriger Temperatur ablaufen. Es besteht eine Tendenz, dass die Carbonylgruppe anstelle der Doppelbindung durch Carbanionen angegriffen wird, und die Estergruppe spielt eine entscheidende Rolle während der Solvation von Gegenionen [96]. Ebenso können Zyklisierungsreaktionen während der anionischen Polymerisation auftreten (Abbildung 26).

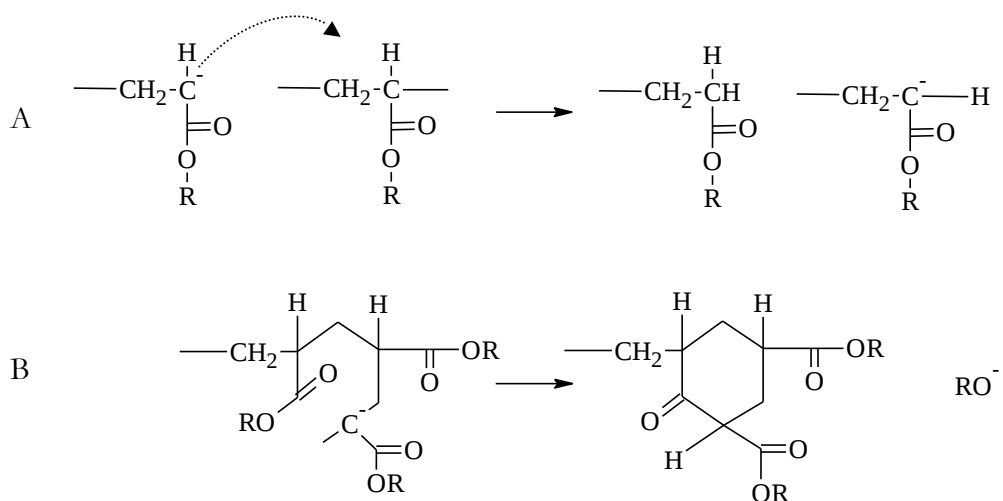


Abbildung 26: Unerwünschte Reaktionen während der anionischen Polymerisation von Acrylatmonomeren: (A) Verzweigungsreaktion [97] (B) Zyklisierungsreaktion [48]

Aus Sicht des hier verfolgten Ziels, besteht bei der anionischen Polymerisation jedoch keine Möglichkeit zur direkten Herstellung von Nanopartikeln. Somit wird in dieser Arbeit der radikalische Mechanismus bevorzugt.

Auswahl des Polymerisationsverfahrens

Es ist entscheidend, dass das angewandte Verfahren eine direkte Herstellung von separierten und formstabilen Partikeln mit einstellbarer Größe ermöglicht. Grundsätzlich wäre durch die Auswahl des radikalischen Reaktionsmechanismus die Synthese der polymeren Partikel in der Substanz, Lösung, Suspension oder Emulsion durchführbar. Mittels Substanz- und Lösungspolymerisation erhält man, in letzteren Fall nach Verdampfen des Lösungsmittels oder Ausfällen, eine kompakte Polymermasse, die nachträglich durch aufwendige Mahlverfahren bei tiefen Temperaturen kompartimentiert werden müsste, um kleine und separate Strukturen zu erzeugen. Dies lässt sich jedoch zielgerichtet mittels Suspensions- oder Emulsionspolymerisation herstellen. Generell gilt, dass die Suspensionspolymerisation bei der Herstellung von Partikeln im Vergleich zur Emulsionspolymerisation zu erheblich größeren Partikeln führt [48]. Durch Nutzung kolloidalchemischer Konzepte kann die Größe der Emulsionströpfchen über die Art des Emulgators, der Konzentration, die Rührgeschwindigkeit und die Temperatur gezielt eingestellt werden. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit die Emulsionspolymerisation als Verfahren ausgewählt mit dem Ziel, separate und in der Größe homogene Partikel herzustellen.

5.1.2 Synthese von Polyethylacrylat mittels Emulsionspolymerisation

Um das Hauptziel der Arbeit, die Herstellung von formstabilen Polymerpartikeln zu erreichen, wurde als erster Schritt die Synthese von unvernetztem Polyethylacrylat mittels Emulsionspolymerisation durchgeführt. Damit sollen Erkenntnisse über den Verlauf der Reaktion gewonnen und die Rahmenbedingungen für die Synthese der Polymerpartikel definiert werden. Das so hergestellte Polyethylacrylat stellt ein Referenzsystem dar, mit dem die Eigenschaften der synthetisierten Partikel, insbesondere hinsichtlich der Vernetzung und der jeweiligen T_g , verglichen werden.

5.1.2.1 Prozessdurchführung

Für die Durchführung der Emulsionspolymerisation wurde zunächst die Wirkung verschiedenen Emulgatoren (sowohl der anionischen, als auch der kationischen, z.B. Cetyltrimethylammoniumbromid) untersucht. Für die Stabilität der Emulsion hat sich der Einsatz von anionischen Emulgatoren auf der Basis von Alkalisalzen organischer Fettsäuren und Sulfonsäuren bewährt. Nach diesen Vorversuchen wurde als Emulgator Natriumdodecylsulfat (eng: sodiumdodecylsulphate SDS) eingesetzt (Abbildung 27).

Dieser anionische Emulgator wurde wegen seiner Kompatibilität mit den negativ geladenen Initiatorradikalen bevorzugt.

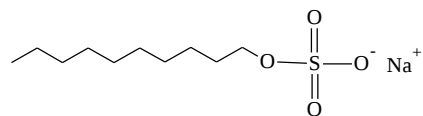


Abbildung 27: Strukturformel des Emulgators Natriumdodecylsulfates

Als bewährter Initiator wurde wasserlösliches Kaliumperoxodisulfat (KPS), das oberhalb von 50°C in Radikalanionen zerfällt, eingesetzt. Damit wurden in der Arbeit die Bedingungen der sogenannten „Wärmopolymerisation“ gewählt. In der vorliegenden Arbeit wurden, falls nicht anders beschrieben, die Synthesen bei 70°C durchgeführt. Die Initiatorkonzentration von 0,15 mol% bezogen auf das Monomer (ggf. die Monomermischung) wurde konstant gehalten. Der Mechanismus des Initiatorzerfalls und die Bildung von Initiatorradikalen ist in Abbildung 28 angezeigt.

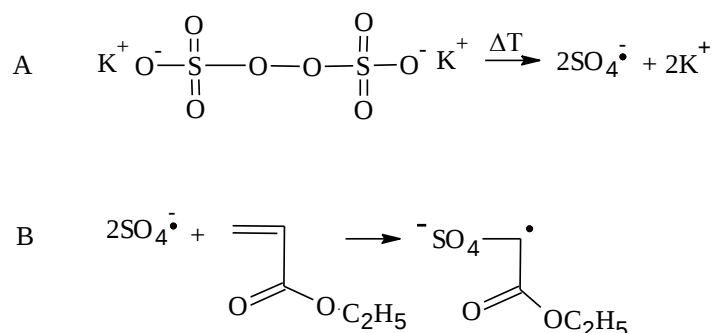


Abbildung 28: (A) Zerfall des Initiators Kaliumperoxodisulfat in zwei Radikale und (B) Initiierung der radikalischen Polymerisation von Ethylacrylat

Die Experimente wurden in einem 250ml Laborrührautoklav (Büchi Ecoclave) durchgeführt (Abbildung 29). Der Autoklav besteht aus einem Doppelmantel-Glasdruckgefäß mit Bodenauslaufventil und verfügt über eine Eduktzuleitung, eine Schutzgaszuleitung und eine Rührwelle mit der maximalen Rührgeschwindigkeit von 2000 U/min. Die Temperaturentwicklung während der Polymerisation wird anhand des Signals einer Temperatursonde ermittelt. Zu Beginn des Prozesses wurde deionisiertes Wasser in den Reaktor eingeführt, mit Stickstoff gespült und bei kräftigem Rühren der Emulgator zugegeben. Dabei wurde der schwache Stickstoffstrom beibehalten. Danach wurde das Monomer in die Emulgatorlösung unter Rühren zugegeben. Falls nicht anders beschrieben, wurde die Rührgeschwindigkeit während der Synthese bei 700 U/min gehalten. Anschließend wurde die wässrige Initiatorlösung in die Emulsion zugeführt und die Reaktion bei 70 °C bis zu hohen Umsätzen durchgeführt. Nach Zugabe des Initiators wurde in der Emulsion bei 60°C ein rascher Temperaturanstieg beob-

bachtet. Die stark exotherme Reaktion bewirkte innerhalb von zwei Minuten einen Temperaturanstieg von 60°C auf 79,5°C.

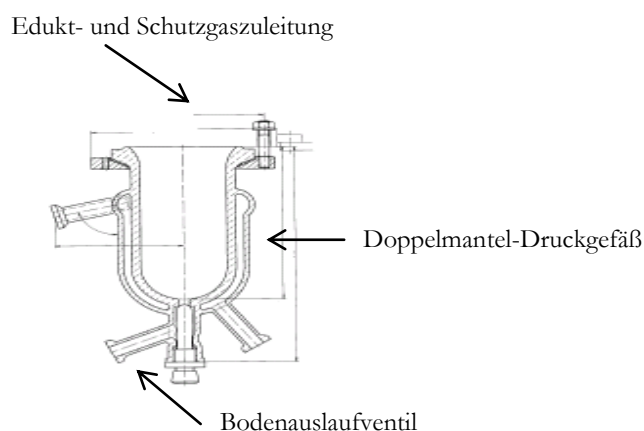


Abbildung 29: Schematische Darstellung des eingesetzten Reaktors

Danach wird Reaktionswärme durch die wässrige Phase innerhalb von fünf Minuten abgeführt, so dass die vorgegebene Prozesstemperatur im weiteren Verlauf der Polymerisation konstant bleibt (Abbildung 30). Es wurde beobachtet, dass das Ausmaß des Temperaturanstiegs von der Monomerkonzentration in der Emulsion abhängt und sich durch das Flottenverhältnis (Monomer/Wasser) steuern lässt. Ein zu hohes Flottenverhältnis führt dazu, dass während des Temperaturanstiegs die Edukte zu kochen anfangen.

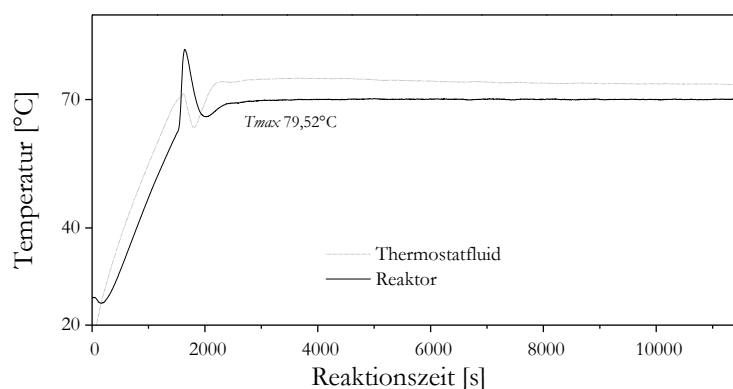


Abbildung 30: Temperaturentwicklung während der Emulsionspolymerisation von Ethylacrylat (mit KPS als Initiator, SDS als Emulgator, Flottenverhältnis 1:5)

Im Gegensatz dazu beträgt bei einem geringen Flottenverhältnis von 1:10 der Temperaturanstieg lediglich 3°C. Allerdings sind die Produktausbeuten bei solchen Reaktionsbedingungen demzufolge niedrig. In Rahmen der Arbeit wurde daher ein Volumenverhältnis von Monomer zu Wasser 1:5 eingesetzt, so dass eine sichere Durchführung der Reaktion bei einer ma-

ximalen Prozesstemperatur, die unterhalb der Siedetemperatur der Edukte liegt, gewährleistet wird.

Zusammen mit dem Temperaturanstieg wurde beobachtet, dass die Emulsion, die am Anfang leicht weißlich gefärbt vorliegt, mit dem Fortgang der Reaktion eine milchige Farbe annimmt. Darüber hinaus wurde an der Oberfläche des Reaktionsgemisches ein blauer Schimmer beobachtet. Dieser kann auf die Streueffekte der im Laufe der Reaktion wachsenden Latexpartikel zurückgeführt werden.

Im Einklang mit Ergebnissen, die im DIK erarbeitet wurden [25], erreicht der gravimetrisch bestimmte Umsatz während der Emulsionspolymerisation von Ethylacrylat innerhalb der ersten Stunde einen maximalen Wert und bleibt ab dann konstant. Mit fortschreitender Reaktionszeit kommt es zu einem Wachstum der Partikel. Aus diesem Grund wurde eine konstante Reaktionszeit von 180 Minuten eingesetzt.

Um die Reaktion abubrechen, wurde 50 mg Hydroquinon als Radikalfänger zugegeben. Nach dem Abstoppen der Polymerisation erfolgt die Koagulation des Polymeren durch Eintropfen des Latex in eine 10% NaCl-Lösung bei 90°C. Die Zugabe des Elektrolyten destabilisiert die elektrische Doppelschicht der Latextröpfchen, was zu einer Erhöhung der Grenzflächenspannung und letztlich zur Agglomeration der Latextröpfchen führt.

Während der Koagulation fällt eine kompakte Masse aus, die anschließend filtriert und mehrmals mit deionisiertem Wasser gespült wird, um den Emulgator und ggf. unreakiertes Monomer möglichst vollständig zu entfernen. Anschließend wird das Polymerisationsprodukt unter 25°C im Vakuum getrocknet. Die Polymerisation von Ethylacrylat unter den obigen Parametern liefert eine Ausbeute von ca. 92 % bezogen auf das eingesetzte Monomer. Der Verlust an Monomer lässt sich auf die erhöhte Wasserlöslichkeit bei der Reaktionstemperatur zurückzuführen.

5.1.2.2 Charakterisierung der Monomeremulsion und Polymerlatex

Bei einem volumetrischen Flottenverhältnis von 1:5 bildet die Emulsion ein metastabiles System, welches eine kontinuierliche Energiezufuhr in Form von Rühren erfordert, um die Tröpfchengröße konstant zu halten. Nach dem Abbruch des Rührens bleibt die Emulsion nur für eine kurze Zeit stabil. Innerhalb weniger Minuten nach Abstellen des Rührens wurde das Brechen der Emulsion durch leichtes Auftrennen der Phasen bemerkbar.

Tröpfchengröße

Eine Aussage bezüglich der Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung in der Emulsion vor dem Beginn der Polymerisation ermöglicht die Methode der dynamischen Lichtstreuung (DLS), bei der anhand der Intensitätsfluktuation des an den Teilchen gestreuten Lichtes der Diffusionskoeffizient ermittelt wird, aus dem wiederum über die Stokes-Einstein Beziehung

der Partikeldurchmesser berechnet wird (s. Abschnitt 4.2). Die Messung erfordert jedoch eine Verdünnung des Latex. Mit der Verdünnung der Probe und der Zeit bis zur Messung können in der Emulsion Änderungen der Größe der Tröpfchen (Zunahme) erfolgen. Die zu hohe Konzentration der Tröpfchen kann eine sogenannte Mehrfachstreuung bewirken, wodurch das Messergebnis verfälscht wird. Wird eine Emulsion verdünnt, kann die Veränderung der Teilchengröße nicht ausgeschlossen werden. Dies wird durch die Löslichkeit von Emulgator und Monomer im Wasser verursacht. Eine Möglichkeit, dieses Hindernis zu überwinden, bietet die NIBS (Non Invasive Back Scattering) Technik, die in dieser Arbeit in den Streuexperimenten angewendet worden ist. Diese Technik besteht darin, dass im Fall von konzentrierten Proben die Messung sehr nah an der Wand der Probeküvette erfolgt, so dass zum einen das Streuvolumen minimiert und zum zweiten die Streuung in 173° als Rückstreuung empfangen wird, und so das gestreute Licht nicht durch eine Probenschicht durchdringen muss, um detektiert zu werden.

Mit Hilfe der bei der DLS-Messung angewandten NIBS Technik konnten Aussagen über die Größenverteilung von Monomertröpfchen und mit dem Monomer gequollenen Mizellen in Emulsion gewonnen werden. In den Untersuchungen wurde eine bimodale Verteilung nachgewiesen. Aus Abbildung 31 ist zu erkennen, dass in der Emulsion kleinere Tröpfchen mit einem Durchmesser zwischen 30 und 80 nm neben größeren Tröpfchen mit einem Durchmesser zwischen 1 und 6 μm koexistieren.

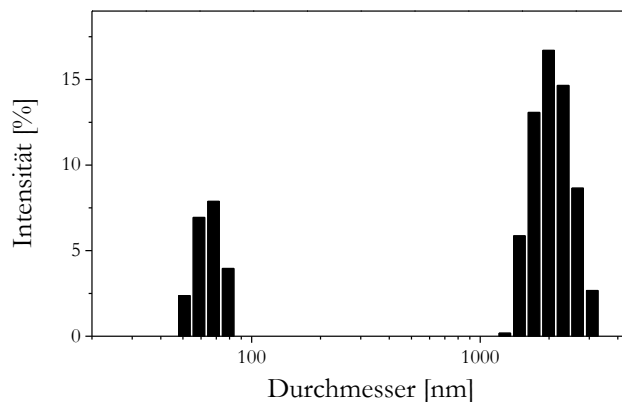


Abbildung 31: Aus DLS Untersuchungen bestimmte Mizellen- und Monomertröpfchengrößenverteilung für die Ethylacrylat-Wasser-Emulsion (SDS als Emulgator)

Mit guter Wahrscheinlichkeit stellen die großen Tröpfchen sogenannte Monomertröpfchen dar. Diese dienen während der Polymerisation als Reservoir für den Nachschub an Monomeren in die Latextröpfchen, in denen die Polymerisation stattfindet [51]. Die kleinen Mizellen mit einem mittleren Tröpfchendurchmesser von 50-60 nm stellen die eigentlichen Nanoreaktoren dar, in denen letztendlich die Polymerisation stattfindet. Sobald die Konzentration der

freien Monomere durch den Einbau in die Ketten abnimmt, wird diese durch einen Transport von den Monomertröpfchen ausgeglichen.

Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Messung zu einem Zeitpunkt stattgefunden hat, als die Emulsion nicht mehr gerührt wurde. Das bedeutet, dass sich der Durchmesser durch die Koaleszenz und erfolgenden Reifungsprozesse verändert haben kann. So wurde selbst zwischen Messungen an der gleichen Probe eine Vergrößerung des Durchmessers beobachtet. Es ist dementsprechend erlaubt anzunehmen, dass der Durchmesser der sich im Reaktor unter Rührbedingungen befindlichen Mizellen geringer ist, jedoch auch da eine bimodale Verteilung hat. Wird in dieser Emulsion im Anschluss die Polymerisation gestartet und im hergestellten Polymerlatex die Größe der Latexteilchen mit DLS charakterisiert, so geht aus der Untersuchung hervor, dass zum Ende des Prozesses die größeren Monomerreservoirs aufgebraucht sind und eine monomodale Teilchenverteilung vorliegt. Die Partikelgrößenverteilung wurde in Abbildung 32 als prozentueller Anteil der Partikelzahl gegen den ermittelten Durchmesser dargestellt.

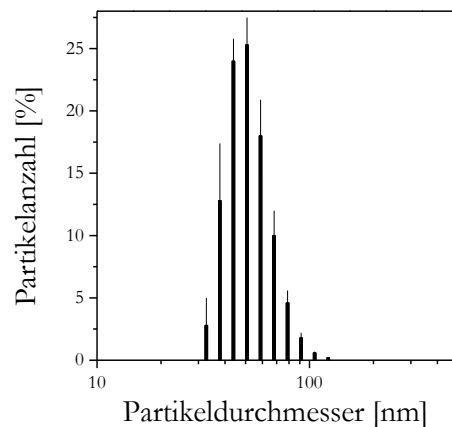


Abbildung 32: Partikelgrößenverteilung für Polyethylacrylatlatex mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung bestimmt

Im Falle von in Emulsion hergestellten Polyethylacrylat wurde eine enge Verteilung der Latexpartikel zwischen 30 und nahezu 105 nm beobachtet, mit einem Mittelwert von ca. $60 \pm 1,4$ nm. Insgesamt kann daraus abgeleitet werden, dass ein Wachstum der Latexteilchen stattfindet.

Der Versuch, die Größe der Latexpartikel mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) zu bestimmen, konnte nicht erfolgreich realisiert werden. Wie in Abbildung 33 dargestellt, sind Domänen mit unterschiedlichem Kontrast wie auch freie Bereiche sichtbar. Das Ergebnis ist den Prozessen geschuldet, die bei der Probenpräparation ablaufen.

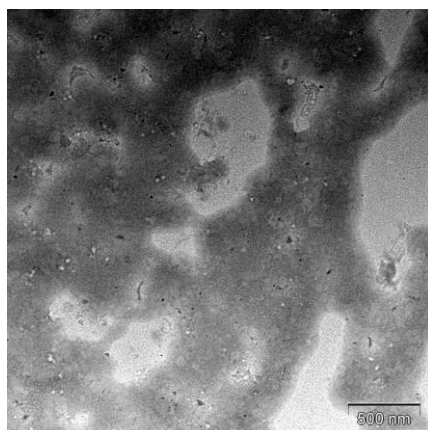


Abbildung 33: TEM-Aufnahme von koagulierte Polyethylacrylatlatex

Noch bei der Probenherstellung aus einem kleinen Volumen des fertigen Latex kommt es offensichtlich beim Abdampfen des Wassers zu einem Zusammenfluss der Teilchen aufgrund genügender Beweglichkeit der Polymerketten. Die fast kompakte Masse des Films lässt höchstens durch geringe Kontrastunterschiede Größen der ursprünglichen Teilchen erkennen, die im Bereich von ca. 60 nm liegen.

Chemische und physikalische Charakterisierung des Polyethylacrylats

Die hergestellten Polyethylacrylatproben wurden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung mittels FT-IR-Spektroskopie, der thermischen Analyse (DSC) bezüglich der Glas temperatur und über Niederfeld ^1H -NMR hinsichtlich ihrer Kettenbeweglichkeit charakterisiert.

FT-IR-Spektroskopie

In Abbildung 34 sind die Infrarot-Spektren von Ethylacrylat (links) und Polyethylacrylat (rechts) dargestellt. In beiden Spektren treten die für die Estergruppe charakteristischen Banden auf [98]. Die Bande um 1725 cm^{-1} wird der Carbonylgruppe zugeordnet. Bei der Wellenzahl 1273 cm^{-1} tritt beim Monomer bzw. bei 1238 cm^{-1} im Polymer eine Bande auf, die der C-O Schwingung zugeordnet wird. Die Bande, die der C-O-C Gruppe entspricht, liegt bei Ethylacrylat bei ca. 1196 cm^{-1} und bei Polyethylacrylat bei ca. 1154 cm^{-1} . Wie auch bei der C-O Schwingung zeigt sich eine Verschiebung, die durch eine Verknüpfung der Monomersegmente erfolgt. Eine ähnliche Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen ist bei den Banden der C-C-O Gruppe zu erkennen: bei 1062 cm^{-1} im Monomer- und 1022 cm^{-1} im Polymerspektrum. Die Skelettschwingungen von CH-Gruppen treten bei ca. 1400 cm^{-1} auf [99]. Darüber hinaus ist in dem Spektrum vom Monomeren, die charakteristische Bande der Doppelbindung bei ca. 1637 cm^{-1} deutlich zu erkennen, die im Spektrum von Polyethylacry-

lat - wie erwartet - nicht mehr nachzuweisen ist. Damit ist auszuschließen, dass Anteile an nichtreagierten Monomeren im Produkt enthalten sind.

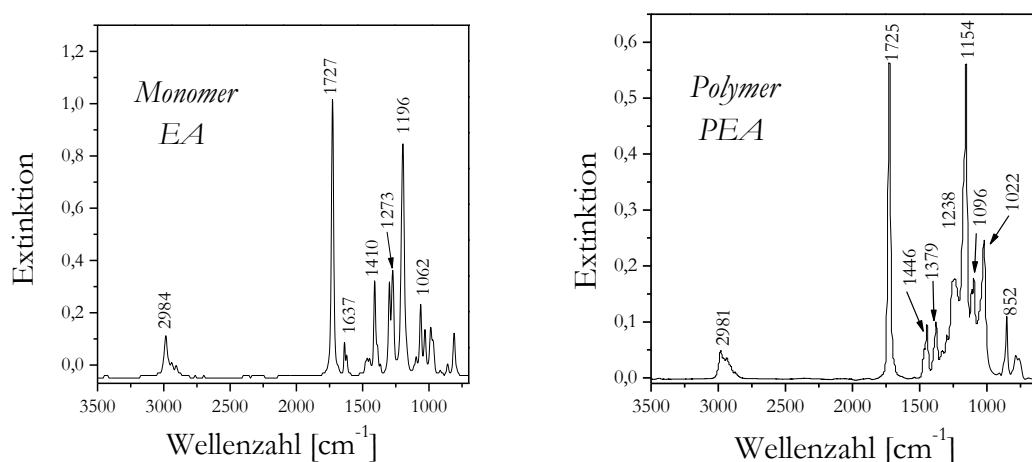


Abbildung 34: FT-IR Spektren von Ethylacrylat (links) und Polyethylacrylat (rechts)

Die Verschiebung der Schwingungsfrequenz der erwähnten Gruppen in den Polymerspektren wird durch eine Änderung der elektronischen Umgebung der Kohlenstoffdoppelbindung im Vergleich zur Kohlenstoffeinzelbindung verursacht. Wie in der Literatur angeführt [100], absorbieren funktionelle Gruppen, die an Doppelbindungen gebunden sind, die Energie bei höheren Wellenzahlen als die Gruppen, die an Einfachbindungen gekoppelt sind.

Dynamische Wärmestromdifferenzkalorimetrie

Das thermische Verhalten wurde mittels DSC bestimmt. Bei der Messung wurde sowohl die Probe als auch das Referenzmaterial dem gleichen Temperaturprogramm ausgesetzt. Durch die Unterschiede in dem Wärmestrom, die zwischen der Probe und Referenzmaterial detektiert wurden, wird eine Aussage über thermische Vorgänge in der Polymerprobe getroffen. Auf dem Thermogramm, das den Verlauf des Wärmestroms als Funktion der Temperatur dargestellt (Abbildung 35), wird die Glasübergangstemperatur (T_g) am Wendepunkt des Abfalls des Wärmestroms ermittelt.

Die Glasübergangstemperatur des in Emulsion hergestellten Polyethylacrylats beträgt ca. $-13,5 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Dieser Wert der im Labormaßstab synthetisierten PEA liegt nur geringfügig niedriger als bei dem entsprechenden Industrieprodukt. Dies wird als Beleg angesehen, dass das im Labor synthetisierte Polymer über vergleichbare Ausgangseigenschaften wie das Industrieprodukt verfügt. Wie jedoch in Abbildung 35 (rechts) ersichtlich ist, resultiert aus der Emulsionspolymerisation des PEA eine höhere Glasübergangstemperatur, als bei über Substanzpolymerisation hergestellten PEA (mit einer T_g von ca. $-17 \pm 1^\circ\text{C}$). Die Unterschiede in der Glasübergangstemperatur können auf mehrere Ursachen zurückgeführt werden. Zum

einem kann die Molmasse des in Substanz polymerisierten PEA geringer sein, was bei ausreichend geringen Kettenlängen zu einer Abnahme der T_g führt.

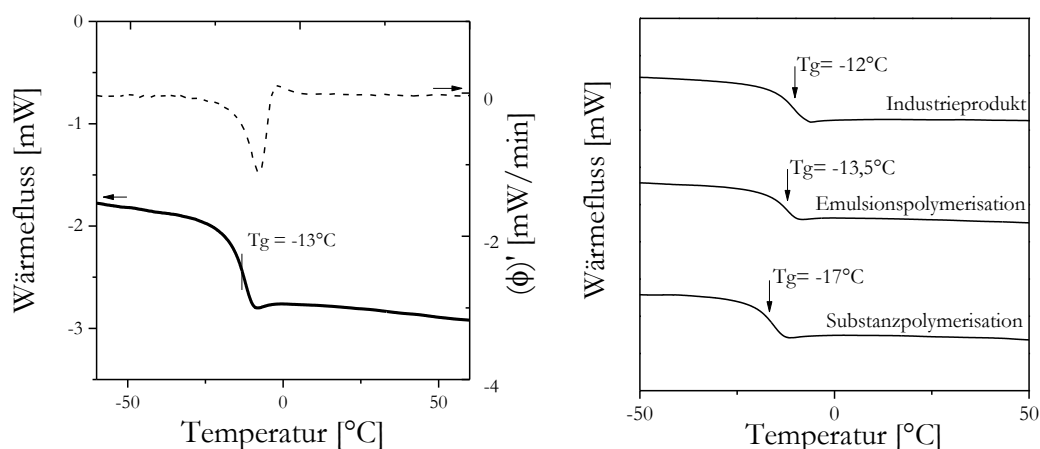


Abbildung 35: DSC-Thermogramme für Polyethylacrylat (PEA) aus der Emulsionspolymerisation, mit markierter Glasübergangstemperatur (links) und Vergleich der DSC-Thermogramme für PEA aus der Emulsionspolymerisation mit PEA aus Substanzpolymerisation sowie einem industriellen Produkt (rechts), gemessen mittels DSC mit Heizrate 10K/min

Wahrscheinlicher ist es, dass es bei der Substanzpolymerisation zu einer höheren Konzentration an Verzweigungen kommt. Diese können zustande kommen, wenn während der Substanzpolymerisation die Radikale – bedingt durch die mit dem Umsatz steigende Viskosität – in ihrer Beweglichkeit beeinträchtigt sind und Übertragungsreaktionen an den bestehenden Ketten einleiten. Die Erhöhung der Anzahl der freien Kettenenden führt dazu, dass in der Summe die Segmentbeweglichkeit erhöht ist und eine Erniedrigung der T_g zu beobachten ist.

¹H-NMR-Relaxationsspektroskopie

Zusätzlich wurden Relaxationsuntersuchungen mittels Kernspinresonanzspektroskopie ¹H-NMR im Frequenzbereich von 15 MHz durchgeführt. Sie ermöglichen einen Einblick in die Mikrodynamik der Ketten. Die physikalischen Grundlagen, die den Hintergrund für das Experiment darstellen, wurden im Abschnitt 4.4 vorgestellt.

Für die Untersuchungen wurden zwei Typen der Relaxation ausgewertet: das longitudinale und das transversale Relaxationsverhalten. Es zeigte sich, dass die longitudinale Relaxation durch das Herstellungsverfahren des Polyethylacrylats kaum beeinflusst wird (Abbildung 36 links). Die transversale Relaxation ermöglicht einen Einblick in die Beweglichkeit der Ketten. In Abbildung 36 (rechts) wurde der Magnetisierungsverlust von Polyethylacrylat gegen die Zeit aufgetragen. Die Kurve des im Labor mittels Emulsionspolymerisation hergestellten

Polyethylacrylat ist in erster Näherung deckungsgleich mit der des industriellen Produkts. Das Polyethylacrylat, das mittels Substanzpolymerisation synthetisiert wurde, zeichnet sich durch eine etwas langsamere Relaxation aus, die wiederum auf eine höhere Konzentration an freien Enden bzw. eine höhere Verzweigung der Ketten zurückgeführt werden kann und somit das mittels DSC erhaltene Ergebnis bestätigt.

Die drei Kurven können nicht durch eine einzelne exponentiell abfallende Funktion beschrieben werden. Bei kleinen Relaxationszeiten ist ein Gaußanteil zu beobachten, was mit der Elastizität der Probe in Verbindung gebracht werden kann. Die Anwesenheit des Gaußanteils im Kurvenverlauf ist ein Hinweis auf das Vorhandensein von flexiblen, beweglichen Kettensegmenten.

Im Rahmen mehrerer Untersuchungen zum Relaxationsverhalten der Elastomere wurden vorwiegend die transversalen Relaxationsvorgänge interpretiert, die auf Grund des Anregungscharakters viel besser geeignet sind, Aussagen bezüglich der Kettendynamik zu machen, als die longitudinalen Relaxationsvorgänge [81]. Diese Beobachtung trifft auch auf die untersuchten Systeme zu. Während die T_1 -Werte der Proben sich kaum unterschieden, zeigt sich bei den T_2 -Werten ein eindeutiger Trend, der mit den Ergebnissen der DSC-Messungen gut korreliert.

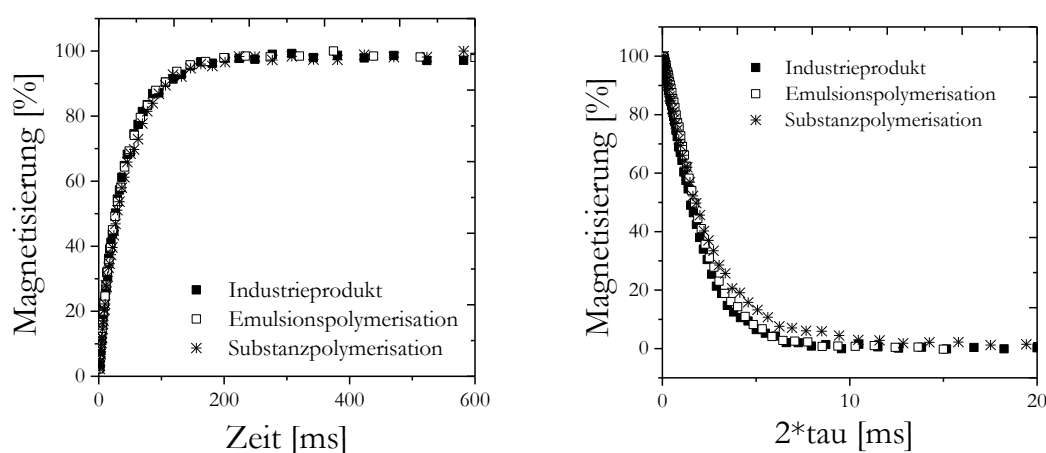


Abbildung 36: Änderung der Magnetisierung als Funktion der Zeit für Polyethylacrylat aus Emulsionspolymerisation, Substanzpolymerisation sowie einem industriellen Produkt; (links) longitudinales ^1H -NMR-Relaxationsexperiment; (rechts) transversales ^1H -NMR-Relaxationsexperiment (Temperatur 100°C)

Thermogravimetrische Analyse

Neben der Bestimmung der Zusammensetzung und der Glas temperatur sowie der Kettendynamik wurde die thermische Stabilität des Polymeren mit Hilfe von Thermogravimetrie ermittelt. Dafür wurden die Proben in einer Inertgasatmosphäre mit einer linearen Heizrate ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) bis 500°C aufgeheizt und der Verlauf der thermischen Zersetzung verfolgt. Da-

nach erfolgte eine Umstellung der Gasatmosphäre auf synthetische Luft bis zum Erreichen von 750 °C, um die Pyrolyseprodukte zu verbrennen.

In Abbildung 37 ist die Gewichtsabnahme der synthetisierten Polyethylacrylatprobe als Funktion der Temperatur dargestellt. Bis zu einer Temperatur von ca. 340°C ist das Polymer im Inertgas thermisch stabil. Erst ab dieser Temperatur (Onsettemperatur) beginnt die Zersetzung mit der Bildung flüchtiger Produkte und einem messbaren Gewichtsverlust. Bei dieser Temperatur treten Spaltungen von C-C Bindungen gefolgt von C-H Bindungen auf, die einen statistischen Kettenspaltungsprozess auslösen. Die höchste Geschwindigkeit erreicht der thermolytische Zerfall am Wendepunkt der Zersetzungsstufe. Für PEA wurde die Zersetzungstemperatur bei ca. 405 °C gemessen. Damit weist Polyethylacrylat eine wesentlich höhere Zersetzungstemperatur auf, als Polydiene wie Naturkautschuk, Polyisopren oder Polychloropren. Dieses Ergebnis ist eine direkte Folge der Struktur der gesättigten Hauptkette. Eine höhere Zersetzungstemperatur zeigen gesättigte Spezialkautschuke, wie z.B. Ethylen-Propylen-Kautschuk [101]. Nitrilkautschuk, in den die auf der PEA Basis erzeugten Polymerpartikel eingemischt werden sollen, besitzt eine Zersetzungstemperatur von ca. 450 °C. Dementsprechend besitzen das PEA und der NBR eine vergleichbare Temperaturstabilität, was zu der Hoffnung berechtigt, dass Komposite aus beiden Polymeren ähnlich gute thermische Eigenschaften haben werden.

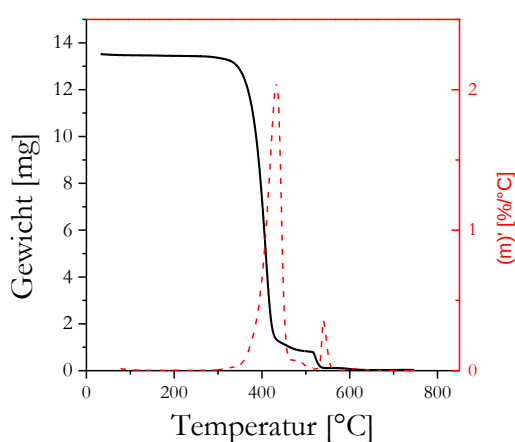


Abbildung 37: Gewichtsänderung und erste Ableitung der TGA-Kurve für Polyethylacrylat aus einer Emulsionspolymerisation (Heizrate 10K/min, Stickstoff bis 500°C und Luft ab 500°C)

Eine weitere Besonderheit des thermischen Zerfalls von PEA ist die Bildung von Verkohlungsrückständen. Diese Verkohlung wird oft beim thermischen Zerfall von Polymeren mit polaren Gruppen beobachtet. Durch Sauerstoffzufuhr wird der Verkohlungswiderstand oberhalb von 550 °C zuerst verbrannt.

5.1.3 Herstellung polymerer Nanopartikel mittels vernetzender Emulsionspolymerisation

Wie bereits dargestellt, verfügt Polyethylacrylat über Eigenschaften, die für die Herstellung von ölbeständigen und thermisch stabilen Polymerpartikeln tragfähig sind. Durch den gezielten Einsatz von multifunktionellen Comonomeren kann die Bildung von Polymernetzwerken in den Latexteilchen während der Emulsionspolymerisation gewährleistet werden. Damit werden formstabile Partikel mit definierter Teilchengröße und Härte zugänglich. Um dieses zu erreichen, wurden bi- und trifunktionelle Acrylat- und Methacrylatverbindungen mit unterschiedlichem chemischem Aufbau ausgewählt.

Durch die Gegenwart von zumindest zwei Doppelbindungen weisen die Comonomeren eine hinreichende Funktionalität auf, um während der Polymerisation in zwei wachsende Ketten eingebaut zu werden und dadurch stabile Netzknoten in einem dreidimensionalen Netzwerk zu bilden. Im Gegensatz zu häufig eingesetzten bifunktionellen Verbindungen [102] [103], wie z. B. Divinylbenzol, sind die hier betrachteten Moleküle gekennzeichnet durch ein flexibles Segment zwischen den reaktiven Funktionalitäten. Das führt zu flexiblen Netzknoten, aber auch zwangsläufig zu einer höheren Molmasse der Netzknoten. Darüber hinaus garantieren die Acrylatenden eine gute Copolymerisation mit EA über einen großen Konzentrationsbereich. Es wird erwartet, dass im Laufe der Synthese durch die statistisch ablaufende Verknüpfung zwischen EA und dem jeweiligen Comonomer die Polymerpartikel einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur entsprechen.

In der Arbeit wurden vier Comonomere eingesetzt:

- Ethylenglycoldimethacrylat - (EGDMA),
- Triethylenglycol dimethacrylat - (TEGDMA)
- Tripropylenglycoldiacrylat - (TPGDA)
- Trimethylolpropanethoxytriacrylat - (TMPET).

Ein Überblick über die chemischen Strukturen und die charakteristischen Eigenschaften der vernetzenden Copolymere ist in Tabelle 5 dargestellt.

Eine Voraussetzung bei der Auswahl der Comonomeren ist, dass sie – außer der hinreichenden Funktionalität – einer Copolymerisationsreaktion mit Ethylacrylat zugänglich sind. Bezüglich der Copolymerisationsparameter dieser Verbindungen mit EA werden, nach Kenntnis der Autorin, keine Angaben in der Literatur gemacht. So wurde aus Angaben für andere Acrylat-Acrylat- und Acrylat-Methacrylatverbindungen als Reaktionspartner die zu erwartende Reaktivität der Monomere abgeschätzt.

Tabelle 5: Eingesetzte vernetzende Comonomere

EGDMA	Ethylenglycoldimethacrylat	Mw=198 g/mol
		bifunktionell Methacrylat- verbindung
TEGDMA	Triethylenglycol dimethacrylat	Mw=286 g/mol
		bifunktionell Methacrylat- verbindung
TPGDA	Tripropylenglycoldiacrylat	Mw=300 g/mol
		bifunktionell Acrylatverbindung
TMPET	Trimethylolpropanethoxytriacrylat	Mw=428 g/mol
		trifunktionell Acrylatverbindung

2.1.2.1. Prozessdurchführung

Die ausgewählten Comonomere kann man grundsätzlich nach ihrer Funktionalität voneinander unterscheiden. Als Funktionalität ist hier die Anzahl der reaktiven Gruppen gemeint, die als reaktive Doppelbindungen in die Polymerisation angreifen und so an der Netzwerkbildung beteiligt sind. Da sich die Comonomere durch die Länge der Kette zwischen den Doppelbindungen unterscheiden, bzw. die Molmasse in der Reihenfolge: EGDMA<TPGDA<TMPET steigt, wurde in den Untersuchungen die molare Konzentration der Comonomere bei vergleichenden Untersuchungen zu Grunde gelegt.

Die Herstellung der vernetzten Partikel erfolgte mittels vernetzender Emulsionspolymerisation bei unterschiedlicher Konzentration an Comonomeren. Es wurden die optimierten Syntheseparameter, wie in Abschnitt 5.1.2 beschrieben, verwendet. Der einzige Unterschied besteht darin, dass die Monomermischung mit definierter stöchiometrischer Zusammensetzung im Reaktor vorgelegt wurde. Die Reaktionsbedingungen wurden analog zu der durchgeführten Homopolymerisation ausgewählt. Die Initiierungsphase während der vernetzenden Copolymerisation erfolgt in der um 2 - 10°C höheren Temperatur als bei der Homopolymerisation. Im Fall der Copolymerisation springt die exotherme Reaktion zwischen 67 - 70°C (und nicht bei 60 - 65°C, wie im Fall der Homopolymerisation) an. Die maximale Temperatur, die während der Copolymerisation erreicht wurde, beträgt ca. 85°C (bei jeweils gleicher

Konzentration des Monomers im Wasser wie im Fall von Homopolymerisation). Nach der Temperaturstabilisierung verläuft die Reaktion über drei Stunden bis sie anschließend mit Hydroquinon gestoppt wird. Die Aufarbeitung erfolgt analog zur der bei der Homopolymerisation. Trotz der Beibehaltung der experimentellen Bedingungen, wurde während der Koagulation des Latex bereits eine geänderte Konsistenz des Produktes festgestellt. Mit steigendem Anteil des Comonomers erschien das Koagulat nicht als zähe, verklebte Masse, sondern hat eher eine fein körnige Konsistenz.

Nach dem Waschen und Trocknen der Partikel wurde die Morphologie untersucht und Unterschiede zu dem Homopolymerisat aufgezeigt, wo erste Hinweise auf die Abhängigkeit der Produktkonsistenz von der Vernetzerkonzentration beobachtet wurden.

5.1.3.1 Untersuchung des Koagulationsverhaltens

Die Charakterisierung des Koagulationsverhaltens der hergestellten Latices konnte anhand einer kürzlich im DIK aufgebauten Trübungsmessung durchgeführt werden.

Zur Durchführung der Trübungsmessung wird der erhaltene Latex verdünnt. Der Laserstrahl wird zuerst durch den optisch homogenen Latex transmittiert. Die Intensität des Strahles ergibt einen Bezugswert. Durch Zugabe von Säure beginnen die Polymerpartikel zu koagulieren. Durch die Koagulation wird die Strahlung an den suspendierten Partikeln gestreut. In Folge dessen tritt eine Schwächung der Intensität des Laserstrahles auf.

Anhand der Änderung der Laserintensität kann sowohl die Neigung eines Latex zur Koagulation beobachtet (indem die Zeit zwischen der Zugabe eines Koagulationsmittels und dem Anfang der Koagulation betrachtet wird), als auch die Geschwindigkeit der Koagulation gemessen werden (die sich aus der Steigung des Spannungswertes ergibt). Im Experiment wird der Laserstrahl ($\lambda=532\text{nm}$) durch eine Kunststoffküvette, die eine Latexpolprobe enthält, geführt und die Intensität des transmittierten Strahls über eine Photozelle detektiert. Anhand der Spannungsänderung kann bereits der Moment der Zugabe des Koagulats erfasst und die während der Koagulation entstehende Trübung quantitativ aufgenommen werden. Beispielfhaft ist der ermittelte Trübungsverlauf in Abbildung 38 dargestellt. Die Untersuchungen zum Koagulationsverhalten wurden an stark vernetzten Latices (mit einem Vernetzermolenbruch von 0,09) durchgeführt. Für sämtliche Proben konnte der Moment der Zugabe des Koagulationsmittels anhand eines scharfen Peaks detektiert werden. Für alle Systeme ist typisch, dass die Koagulation nicht sofort einsetzt, sondern eine Inkubationszeit erfordert und erst danach der Prozess einsetzt, der über den Anstieg der Trübung angezeigt wird.

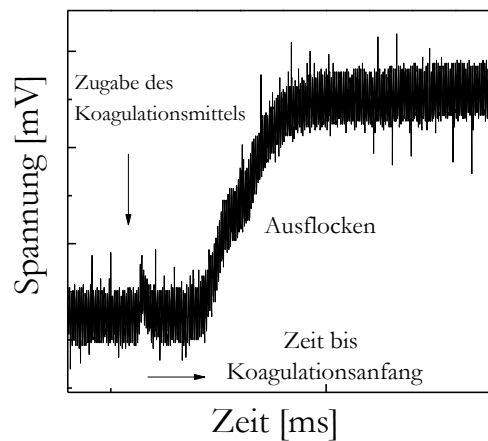


Abbildung 38: Änderung der Laserintensität während des Koagulationsvorganges (Trübungsmessung)

Nach dem sich ein Endwert eingestellt hat, beobachtet man, dass das Polymer ausfällt und Flocken bildet, die entweder sedimentieren oder, abhängig von der Dichte, im Serum flotieren. Bezogen auf das Koagulationsverhalten des unvernetzten Polymerlatex zeigen die vernetzten Latices eine deutlich kürzere Inkubationszeit und eine höhere Koagulationsgeschwindigkeit. Durch Betrachtung der mit dem Oszilloskop aufgezeichneten Kurven ist ersichtlich, dass der Polyethylacrylat-Latex gegenüber der pH-Änderung stabiler ist, als die vernetzten Latices (Abbildung 39). Das Polyethylacrylat fällt als kompaktes Material aus, das aufgrund seiner hydrophilen Eigenschaften und der Dichte an die Oberfläche flotierte. Im Gegensatz dazu fallen die Polymerpartikel-Latices als mehr oder weniger pulveriges Material aus.

Bezüglich der Koagulationsgeschwindigkeit sind ebenfalls Unterschiede zwischen den Proben ersichtlich.

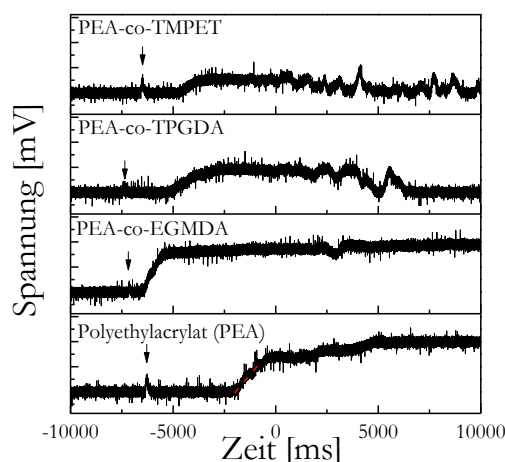


Abbildung 39: Zeitlicher Verlauf der Koagulation für unvernetzten PEA-Latex (1), sowie vernetzten PEA-Latex mit EGDMA (2), TPGDA (3) und TMPET (4).

Die Unterschiede bestehen in den verschiedenen Inkubationszeiten sowie in der Steigung der Kurven während des Koagulationsprozesses. Die Partikel mit den bi- und trifunktionellen Acrylaten zeigen eine leichte Abnahme der Steigung im Vergleich zu unvernetztem Polyethylacrylat, was ein Hinweis für eine langsamere Koagulation ist.

Die Probe mit dem Dimethacrylat als vernetzendes Molekül koagulierte schneller als alle anderen Proben. Die messbaren Unterschiede in der Induktionszeit wie auch in der Koagulationskinetik deuten auf eine Beeinflussung der kolloidalen Eigenschaften der Partikel durch das zugegebene Comonomer hin. Dieser interessante Aspekt konnte in der Arbeit nicht eingehender verfolgt werden.

5.1.4 Eigenschaften der vernetzten polymeren Partikel

Unter der Voraussetzung, dass die Funktionalitäten der Comonomeren möglichst quantitativ in der Polymerisation genutzt werden, ist das molare Verhältnis zwischen dem Monomer und dem jeweiligen Comonomer variiert worden. Damit sollten die Einflüsse der Vernetzung sowie der Art des Vernetzers auf die Partikeleigenschaften aufgezeigt werden. Dafür wurden Partikel mit einem steigenden Molenbruch des Comonomers in der Monomermischung von 0; 0,01; 0,03; 0,05 und 0,09 synthetisiert. Dieses entspricht einem Anteil von 0, 1, 3, 5 und 10 mol% an vernetzendem Comonomer bezogen auf Ethylacrylat und erlaubt die Herstellung von definiert weichen bis hartvernetzten Partikeln.

5.1.4.1 Zusammensetzung

FT-IR Spektroskopie

Zum Nachweis der Reaktion zwischen Ethylacrylat und dem vernetzenden Comonomer wurden die Proben mit steigender Konzentration von vernetzendem Comonomer mit Hilfe von Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie untersucht. Als Referenz zur Beurteilung des Gehaltes an nicht eingebautem Comonomer diente das Spektrum des unvernetzten Polyethylacrylats. In Abbildung 40 sind die IR-Spektren der Partikel, die mit den drei vernetzenden Comonomeren hergestellt wurden, dargestellt.

Die Bande um 1630 cm^{-1} , die für die C=C Doppelbindung charakteristisch ist, tritt in den Spektren nicht auf, was darauf schließen lässt, dass die verfügbaren Funktionalitäten der Comonomere im Polymerisationsprozess zur Bildung von Netzknoten genutzt wurden, und die Auflösung der Methode eventuell vorhandene Spuren an nichtreagierten Molekülen zulässt. Ausgehend von dem Referenzspektrum des Polyethylacrylats sind keine zusätzlichen bzw. nur für die Comonomere charakteristischen Banden zu erkennen. Wenn man jedoch die chemische Zusammensetzung der vernetzenden Comonomere und des Ethylacrylats

miteinander vergleicht wird deutlich, dass durch die Reaktion zwischen den beiden Monomerarten keine spezifische Gruppe vorhanden ist. Als eine Ausnahme gilt die Ethergruppe bei TPGDA und TMPET. Da jedoch die Banden von den Ethergruppen und die C-O-C-Bindungen der Estergruppe in einem ähnlichen spektralen Bereich liegen [100], überlagern sich die beiden Banden, so dass man zwischen beiden Gruppen nicht unterscheiden kann.

In den Spektren der Polymerpartikel wird mit steigender Konzentration des vernetzenden Comonomers eine Änderung der Bandenintensität den den C-O-C Schwingung um 1154 cm^{-1} und der C-O Schwingung bei 1112 cm^{-1} (PEA-co-EDGMA) bzw. bei 1098 cm^{-1} (bei PEA-co-TPGDA und PEA-co-TMPET) beobachtet.

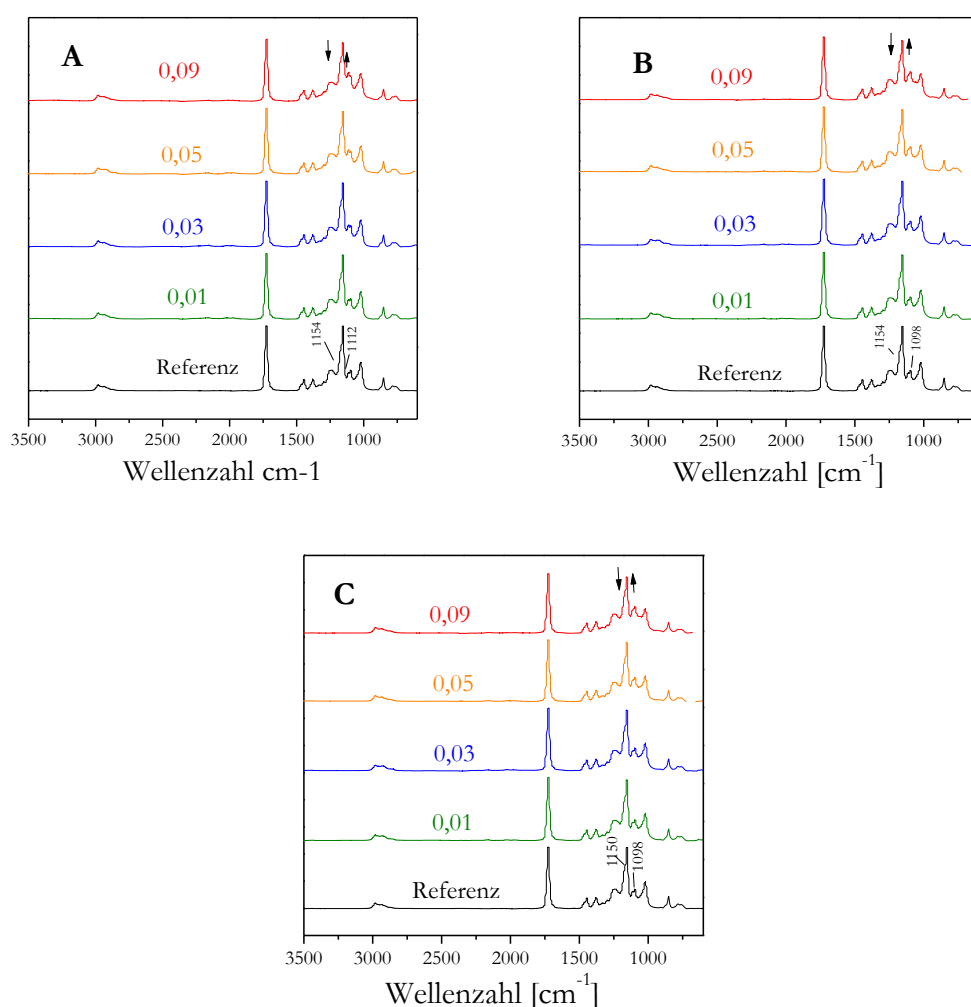


Abbildung 40: FT-IR Spektren von Polymerpartikeln mit EGDMA (A), TPGDA (B) und TMPET (C) als vernetzendem Comonomer; die angegebenen Zahlen beziehen sich auf den Molenbruch des Vernetzers in der Monomermischung

Es wird festgestellt, dass das Verhältnis zwischen den Bandenintensitäten bei 1150 cm^{-1} zu dem $1098\text{ cm}^{-1}/1112\text{ cm}^{-1}$ umgekehrt proportional zu der Konzentration des jeweiligen Ver-

netzers ist. Nach genauerer Analyse der Spektren kann ein Zusammenhang zwischen den Bandenintensitäten und der Konzentration des Vernetzers aufgrund des Intensitätsverhältnisses für alle drei Comonomere (Abbildung 41) dargestellt werden.

Am stärksten ändern sich die Bandenintensitäten im Fall der Partikel, die mit dem trifunktionellen TMPET vernetzt worden sind, was sich durch die stärkste Abnahme des Bandenverhältnisses mit der Vernetzerkonzentration darstellt. Im Vergleich dazu verläuft das Bandenverhältnis bei PEA-co-TPGDA weniger steil ab.

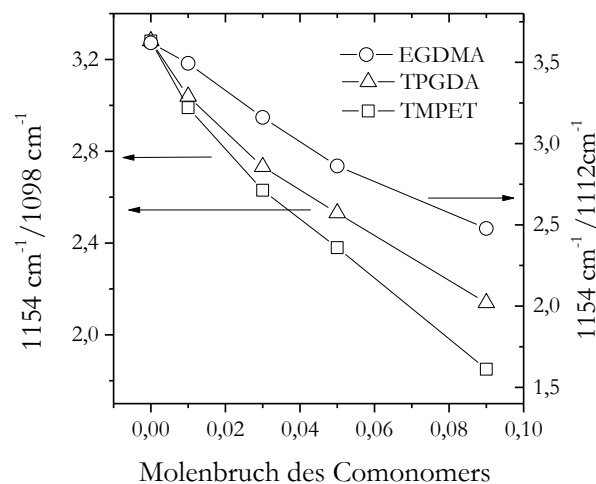


Abbildung 41: Änderung der Bandenverhältnisse der PEA-Polymerpartikel mit EGDMA (I_{1154}/I_{1112}), TPGDA (I_{1154}/I_{1098}) und TMPET (I_{1154}/I_{1098}) als vernetzendem Comonomer

Verglichen damit fällt die Kurve aus PEA-co-EGDMA nicht dem anderen bifunktionellen Comonomer entsprechend, sondern verläuft weiterhin weniger steil. Die FTIR-Untersuchungen liefern die analytische Bestätigung für eine Copolymerisation zwischen dem Hauptmonomer und den vernetzenden Monomeren. Anhand der Ergebnisse ist wiederum ersichtlich, dass es durch die Änderung der Zusammensetzung der Monomermischung zu latenten Unterschieden in den Spektren kommt.

5.1.4.2 Partikelmorphologie

Eine zentrale Herausforderung bei der Durchführung der Synthesen ist die Steuerung der Partikelgröße durch die Stoff- und Prozessparameter. Um hierzu einen tieferen Einblick zu bekommen, wurden Streulichtexperimente (DLS) an ausgewählten Proben durchgeführt und die erhaltenen hydrodynamischen Radien der Partikel mit entsprechenden Ergebnissen aus transmissionselektronischen Aufnahmen verglichen. Die mikroskopischen Methoden wur-

den zum Vergleich bei stark vernetzten Systemen eingesetzt, die während des Elektronenbeschusses im TEM keinen nennenswerten Abbau zeigen und formstabil bleiben.

Einfluss des Monomerverhältnisses auf den Partikeldurchmesser

Proben mit einem steigenden Gehalt an vernetzenden Comonomeren wurden im verdünnten Zustand (1:50) als nicht koagulierte Polymerdispersionen mit Hilfe von DLS untersucht. Der Effekt des Monomerverhältnisses ist in Abbildung 42 präsentiert. Es wird gezeigt, dass der Partikeldurchmesser mit der Erhöhung der Konzentration an vernetzenden Comonomeren in Rahmen der Messgenauigkeit der Methode in allen Fällen abnimmt. Diese Abhängigkeit entspricht der Tatsache, dass die lineare Ausdehnung der Netzbogen beeinträchtigt wird, wodurch die Dichte in polymeren Netzwerken mit zunehmender Vernetzung zunimmt und das freie Volumen im gesamten System abnimmt. Ähnliche Effekte werden bei makroskopischen Aufnahmen registriert und müssen bei der Bauteilfertigung berücksichtigt werden. Bei den Messungen der Proben, die mit dem bi- bzw. trifunktionellen Acrylat hergestellt worden sind, ist eine Streuung der Werte zu beobachten, während bei den Proben mit EGDMA als Comonomer eine nahezu lineare Abhängigkeit des Partikeldurchmessers von der Vernetzerkonzentration festgestellt wird.

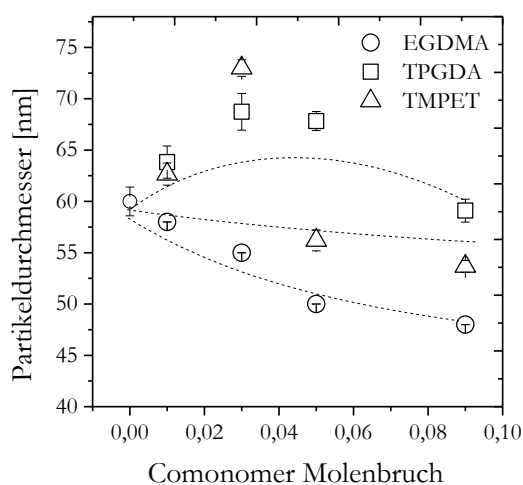


Abbildung 42: Mittlerer Partikeldurchmesser aus der dynamischen Lichtstreuung für die PEA-Partikel mit EGDMA, TPGDA und TMPET als vernetzenden Comonomeren

Die Beobachtungen stimmen mit Literaturangaben überein, die zeigen, dass die Polymerpartikel, die über vernetzende Copolymerisation dargestellt sind, einen kleineren Durchmesser zeigen als solche, die aus dem entsprechenden nicht vernetzten Homopolymer bestehen [45] [104]. In den Mizellen vorliegende Polymerketten, die miteinander nicht verknüpft sind, besitzen die Möglichkeit, die wahrscheinlichste Anordnung eines statistischen Knäuels anzunehmen. Wenn die Verknüpfung der Makromoleküle stattfindet, wird die Anzahl der

Anordnungsmöglichkeiten beeinträchtigt, da Netzknoten durch immer kürzere Brückenstrukturen verbunden sind und folglich die translatorischen Bewegungen und die kooperativen Rotationsbewegungen eingeschränkt werden. Dementsprechend nimmt das freie Volumen innerhalb der vernetzten Mizellen kontinuierlich ab, wodurch diese schrumpfen.

Weiterhin wird festgestellt, dass der Durchmesser der Partikel von der chemischen Struktur des vernetzenden Comonomer beeinflusst wird. Wenn Partikel betrachtet werden, die mit dem gleichen Molenbruch der unterschiedlichen vernetzenden Comonomere hergestellt wurden, so kann man feststellen, dass die kleinsten Partikeldurchmesser mit einem Vernetzer erzielt werden, der die kürzeste Kette zwischen den reaktiven Doppelbindungen aufweist. Durch diese strukturellen Besonderheiten wird vermutlich die Beweglichkeit der benachbarten Netzbögen stärker eingeschränkt. So wirkt die gesamte Umgebung der Netzknoten erheblich starrer und erlaubt weniger Platzwechsel, so dass das freie Volumen der gesamten vernetzten Partikel stärker reduziert wird, als dies bei den längeren und flexiblen Verbindungen der beiden anderen Typen von Comonomeren der Fall ist.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass der hydrodynamische Durchmesser der Partikel sich umgekehrt proportional zu der Konzentration des vernetzenden Comonomers verhält und gleichzeitig durch die Art des Comonomeren beeinflusst wird. Es wurde gezeigt, dass DLS eine robuste und schnelle Methode ist, um den Partikeldurchmesser zu bestimmen. Allerdings kann die erhaltene Information auch von der Agglomeration der Partikel beeinflusst sein. Dies führt zu einer Erhöhung des beobachteten hydrodynamischen Volumens der Partikel. Um dieses zu überprüfen, wurde zusätzlich die direkte, wenn auch zeitaufwändige Methode der Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) eingesetzt, mit der Größe, Form und Durchmesser der Partikel überprüft wurden. Durch diese komplementäre Untersuchung sollten die Ergebnisse der DLS überprüft werden. Um die Messung durchzuführen, wurden die Latices ausreichend verdünnt und dann auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Grid aufgetropft und getrocknet.

Im Laufe der TEM Untersuchungen stellte sich heraus, dass nicht alle der hergestellten Proben geeignet sind. Die elektronenmikroskopische Untersuchung konnte mit Erfolg bei Proben durchgeführt werden, deren Vernetzung ausreichend hoch war. Es konnte gezeigt werden, dass die unvernetzten oder moderat vernetzten Partikel während der TEM Messung nicht stabil sind. Als Folge daraus kommt es zur Bildung eines Polymerfilms, so dass die ursprünglichen Dimensionen der Partikel nicht klar zugeordnet werden können. Das Zusammenfließen der Partikel wird zurückgeführt auf einen hohen Anteil freier Ketten mit einer relativ hohen Beweglichkeit, die mit benachbarten Ketten interpenetrieren und so die Filmbildung auslösen. Aus diesem Grund wurden die polymeren Partikel mit dem höchsten Molenbruch vernetzenden Comonomeren (Dimethacrylat, Di- oder Triacrylat) von 0,09 vermessen. Durch diese Selektion konnten die Messungen an formstabilen Partikeln durchgeführt werden.

Unabhängig von dem chemischen Aufbau des Vernetzers sind auf allen TEM-Aufnahmen sphärische Partikel zu erkennen. Der Durchmesser der Partikel liegt in allen Fällen unter 100 nm, wodurch die hergestellten Partikel als Nanoobjekte klassifiziert werden.

Bei der Betrachtung der Partikel, die auf Basis von PEA und trifunktionellen TMPET hergestellt worden sind, liegt die Partikelgröße anhand der TEM Aufnahmen zwischen 30 und 80 nm (Abbildung 43). Eine statistische Auswertung einer größeren Anzahl von Partikeln hat einen Mittelwert von 58 ± 11 nm ergeben, der im gleichen Größenbereich liegt, wie die mittels DLS-Messung erhaltene Werte (Abbildung 44). Damit werden die Ergebnisse der DLS Untersuchung als zuverlässig und realistisch bestätigt.

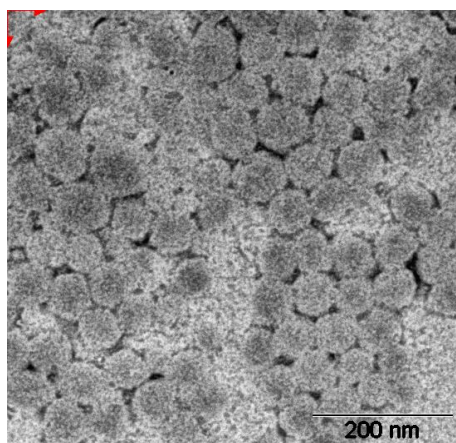


Abbildung 43: TEM Aufnahmen von PEA-Partikeln mit 10mol% TMPET

Es wird davon ausgegangen, dass beim Einsatz der TEM Methode eine nicht ausreichende Anzahl der Partikel erfasst wurde, um statistisch gesicherte Histogramme zu erstellen. Somit wurden die Verteilungen des Partikeldurchmessers, die mittels TEM und DLS-Untersuchungen erbracht worden sind, nicht miteinander verglichen.

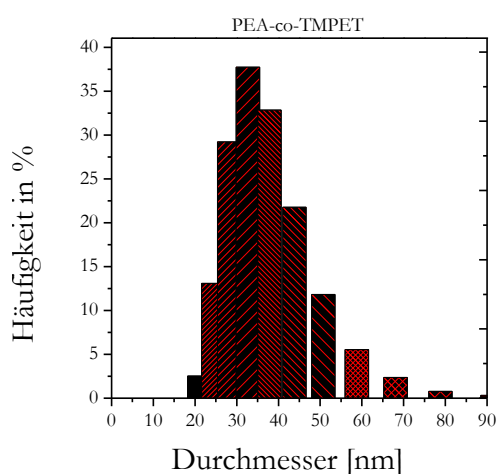


Abbildung 44: Über DLS-Messung bestimmte Partikelgrößenverteilung von PEA-Partikeln mit 10mol% TMPET

Für die Partikel, die aus PEA und TPGDA als Vernetzer hergestellt worden sind, konnten erst nach einem weiteren Verdünnungsschritt erfolgreiche TEM-Untersuchungen durchgeführt werden. In Abbildung 45 wird eine typische Aufnahme der sphärischen Partikel gezeigt, die einen großen Abstand zu dem nächsten Nachbarn aufzeigen. Im Gegensatz zu den mit TMPET vernetzten Partikeln sind bei diesem System keine Partikelagglomerate, sondern vereinzelte Partikel zu sehen.

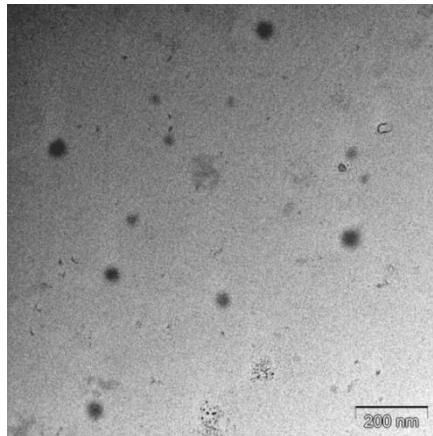


Abbildung 45: TEM Aufnahmen von PEA-Partikeln mit 10mol% TPGDA als vernetzendem Comonomer

Die Auswertung der wenigen, in den Aufnahmen sichtbaren Partikel ergab einen mittleren Durchmesser von 51 ± 12 nm. Man kann davon ausgehen, dass auch bei diesen Partikeln die Schwankungsbreite des Messwertes bei etwa 30 % mittleren Wertes liegt, da die rheologischen Bedingungen die Emulgatorkonzentration und die Reaktionstemperatur bei der Partikelsynthese nicht verändert wurden. Somit kann nicht ausgeschlossen werden, dass dieser aus wenigen Messungen erhaltene Mittelwert nicht ausreichend abgesichert ist. Im Vergleich zu diesen Werten wurde in Abbildung 46 die aus DLS Untersuchungen erhaltene Verteilung des Partikeldurchmessers dargestellt.

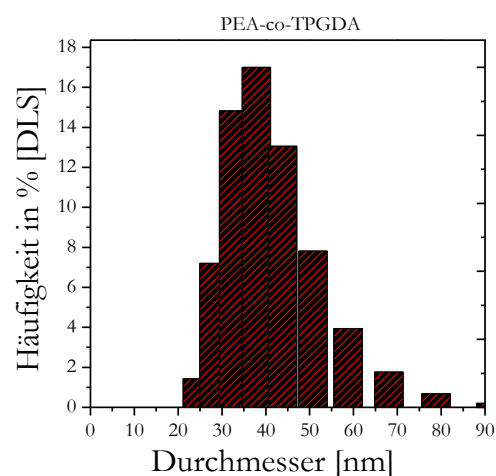


Abbildung 46: Über DLS-Messung bestimmte Partikelgrößenverteilung von PEA-Partikeln mit 10mol% TPGDA

Die mit Hilfe von TEM gemessene mittlere Partikelgröße liegt mit 51 nm oberhalb des Schwerpunktes der Partikelgrößenverteilung, die durch DLS erhalten wird. In ersten Näherung kann gesagt werden, dass der mittels TEM gemessene Partikeldurchmesser, der im Bereich der mittels DLS gemessenen Werte liegt.

Analog zu den beiden vorherigen Proben wurden die Partikel, die aus der Copolymerisation von Ethylacrylat mit dem EGDMA stammen, mit Hilfe von TEM Aufnahmen vermessen. Auch hier sind wieder separat vorliegende sphärische Partikel zu sehen (Abbildung 47).

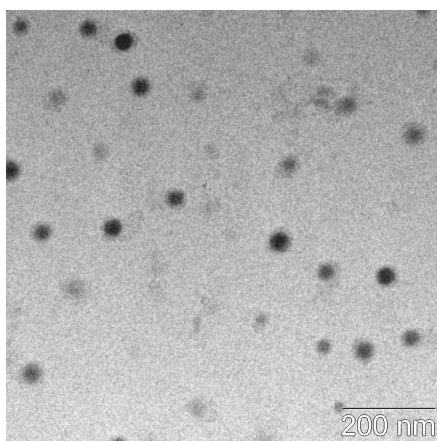


Abbildung 47: TEM Aufnahmen von PEA-Partikeln mit 10mol% EGDMA

Für dieses System wird eine ähnlich breite Verteilung der Partikel beobachtet. Die kleinsten Partikel haben Durchmesser von ca. 20 nm, während die größten den dreifachen Durchmesser von 70 nm erreichen.

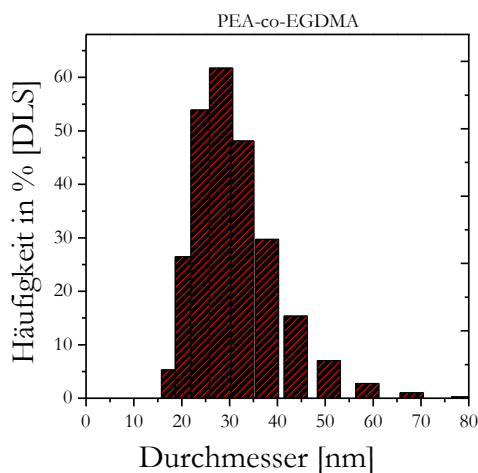


Abbildung 48: Über DLS-Messung bestimmte Partikelgrößenverteilung von PEA-Partikeln mit 10mol% EGDMA

Im Einklang mit den Ergebnissen aus DLS Messungen sind bei diesem System die niedrigsten Partikeldurchmesser zu verzeichnen. Der aus einer größeren Anzahl errechnete Mittelwert liegt um $43 \pm 9\text{nm}$ und kommt dem Mittelwert der aus DLS ermittelten Partikelgrößenverteilung (Abbildung 48) recht nahe.

Bei näherer Betrachtung der TEM Aufnahmen wird deutlich, dass die Partikel einen helleren Ring am äußeren Rand aufweisen. Dieser Bereich wird hier nicht als eine äußere Schale mit geringerer Vernetzungsdichte aufgefasst, sondern eher als Artefakt betrachtet, der eine Folge der sphärischen Struktur der Partikel ist. Die Randbereiche der sphärischen Partikeln liefern aufgrund ihrer geringeren Dichte einen geringeren Kontrast als die mittleren Bereiche.

a) Einfluss der Emulgatorkonzentration

Um den Einfluss der Stoffparameter auf die Partikeleigenschaften zu bestimmen, wurde neben der Änderung des Monomerverhältnisses auch eine Variation der Emulgatorkonzentration durchgeführt. Aus Stabilitätsgründen wird bei der Erhöhung der Emulgatorkonzentration die Teilchengröße kleiner [105], da die Spannung die auf ein Latextröpfchen im Gleichgewichtszustand wirkt, dem Verhältnis zwischen Grenzflächenspannung (γ) und Durchmesser (R) entspricht:

$$\sigma = \frac{2\gamma}{R} \quad (27)$$

Bei einem höheren Angebot an Emulgator ergibt sich eine niedrigere Grenzflächenspannung pro Tröpfchen. Die Menge an Emulgator reicht zusätzlich für eine höhere Anzahl von Tröpfchen mit kleinerem Radius aus.

Um den Einfluss des Emulgators aufzuzeigen, wurde ein einziger Polymerpartikeltyp (PEA mit 10 mol% trifunktionellem TMPET) ausgewählt. Die Abhängigkeit des Partikeldurchmessers von der Emulgatorkonzentration wurde anhand von Streulichtexperimenten ermittelt. Die Ergebnisse, die in Abbildung 49 dargestellt sind, zeigen bei einer gewissen Standardabweichung von $\pm 5\text{nm}$ diesen emulsionsrheologisch vorhergesagten Trend der Partikelbildung.

Durch den Anstieg der Emulgatorkonzentration von 1 mmol/l auf 7 mmol/l wird der mittlere Partikeldurchmesser von ca. 55 nm auf knapp 40 nm reduziert. Dem in Abbildung 49 gezeigten Unterschied in der Partikelgröße bei ähnlicher Emulgatorkonzentration (z.B. $4,7 \times 10^{-5}$ und $5,5 \times 10^{-5}$ mol/l) sind weitere Einflüsse zuzuschreiben wie beispielsweise die Agglomeration der Partikel.

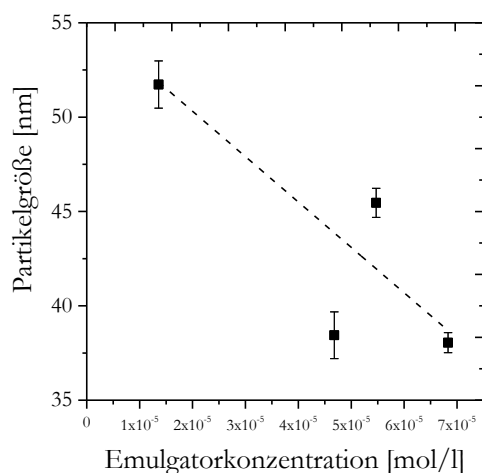


Abbildung 49: Änderung der Partikelgröße mit steigender Emulgatorkonzentration (PEA-co-10mol% TMPET)

Die Verkleinerung des Partikeldurchmessers ist darauf zurückzuführen, dass mit steigender Emulgatorkonzentration eine höhere Kontaktfläche mit dem Emulgator bedeckt werden kann. Der höhere Anteil an Emulgator führt zur Erniedrigung der Grenzflächenspannung, so dass die Stabilität von Tröpfchen mit kleinerem Radius gesichert wird.

b) Einfluss der Rührgeschwindigkeit

Durch die Scherbeanspruchung kommt es in einer Emulsion zu einer fortschreitenden Dispergierung der Tröpfchen, bis ein stationärer Wert der Partikelgröße erreicht wird. Dieser Wert ist abhängig von der Temperatur, dem Viskositätsverhältnis zwischen der wässrigen Phase und den Monomermizellen, der aufgetragenen Schergeschwindigkeit und der Grenzflächenspannung. Durch die Scherung werden die niederviskosen Monomermizellen deformiert, wodurch sich die Radien entlang der Oberfläche verändern und zunehmend von deren Gleichgewichtswerten abweichen. Dieses hat zur Folge, dass auf der Oberfläche der Tröpfchen Instabilitäten auftreten, die bei weiterer Erhöhung der Scherrate zu einem Zerfall der Tröpfchen führen. Dieser Zerfall erfolgt erst ab einer kritischen Scherrate bzw. Rührgeschwindigkeit.

Um den Einfluss dieses Dispersionsprozesses auf die Größe der resultierenden Nanopartikel in seinem Ausmaß abschätzen zu können, wurde bei der Partikelsynthese die Rührgeschwindigkeit von 250 bis 1300 U/min unter sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen verändert. Die Untersuchung mittels DLS hat gezeigt, dass die Größe der Mizellen, in denen die Polymerisation stattfindet, und entsprechend auch der Partikeldurchmesser der erhaltenen Partikel im Bereich kleiner Rührgeschwindigkeiten zunächst konstant bleiben (Abbildung 50).

Im Bereich kleiner Rührgeschwindigkeiten (≤ 700 U/min) bzw. geringer Scherraten wird kein Einfluss beobachtet. Erst oberhalb dieser Grenze tritt ein signifikanter Dispersionseffekt auf, der zu einer Verkleinerung des Partikeldurchmessers von 52 nm auf 40 nm führt. In diesem Bereich wird die Scherrate überkritisch, wodurch die Kohäsionskräfte innerhalb der Tröpfchen nicht mehr die zunehmenden Instabilitäten der Tröpfchen kompensieren.

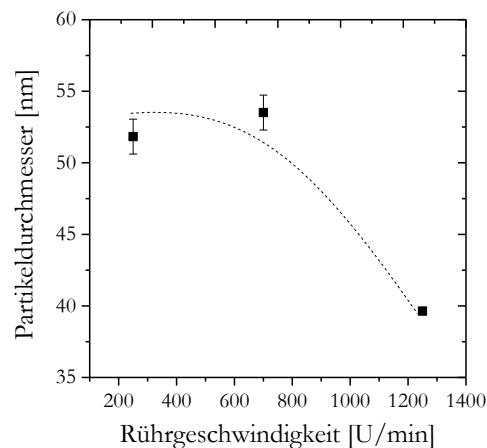


Abbildung 50: Änderung der Partikelgröße mit steigender Rührgeschwindigkeit für das System PEA-co-10mol% TMPET

In der Emulsion kommt es während der Scherbeanspruchung zu einem Zerfall der Tröpfchen. Durch den zunehmenden Grad der Dispersion nimmt die Häufigkeit der Tröpfchen zu. Durch die bestehende Scherung entsprechen die Tröpfchen nicht dem Gleichgewichtswert. Durch Zusammenschluss der Teilchen (Koaleszenz) wird die freie Oberflächenenergie im System minimiert. Dieser Prozess findet bereits unter Rühren statt, ist jedoch wesentlich stärker ausgeprägt wenn die Scherung eingestellt ist. So bestimmen die Eigenschaften des Scherfelds das Gleichgewicht zwischen den beiden gegenläufigen Prozessen und somit auch die Teilchengröße [106]. Durch das Rühren wurde am System eine mechanische Arbeit durchgeführt, und - den thermodynamischen Vorstellungen entsprechend - ein Beitrag gegen den Anstieg der Gibbschen freien Energie der Emulsionsbildung geliefert, wodurch die Existenz der kleineren Tröpfchen gestattet wird. Die Rührgeschwindigkeit hat, ähnlich wie der Emulgator, einen positiven Einfluss auf die Stabilität der Emulsion. Durch die Erhöhung der Rührgeschwindigkeit wie auch durch die Erhöhung der Emulgatorkonzentration wird ein Beitrag zur Erniedrigung der Partikelradius geliefert. Im Vergleich zu dem oben diskutierten Einfluss der Emulgatorkonzentration, ist der rheologische Einfluss der Scherrate in etwa gleichwertig.

d) Einfluss des Flottenverhältnisses

Das Flottenverhältnis einer Emulsion drückt den (gravimetrischen oder volumetrischen) Anteil der dispergierten Monomerphase aus. Es ist zu erwarten, dass mit der Abnahme des Volumenanteils des Monomeren in dem zweiphasigen System auch eine Abnahme der entsprechenden Tröpfchengröße beobachtet wird, was nach der erfolgten vernetzenden Copolymerisation zu kleineren Partikeln führen kann. Um diese aus der Emulsionsrheologie abgeleitete Hypothese für den Fall der polymeren Partikel zu überprüfen, wurden drei unterschiedliche Flottenverhältnisse für die Partikelsynthese genutzt.

Abbildung 51 zeigt den Einfluss des Flottenverhältnisses auf die Partikelgröße von Partikeln, die mit Molenbruch 0,09 von trifunktionellem TMPET synthetisiert wurden. Es wurde beobachtet, dass je geringer der Monomeranteil in der Emulsion ist, umso kleiner der resultierende Partikeldurchmesser ist, wodurch die Arbeitshypothese bestätigt wurde. Darüber hinaus wurden jedoch auch bei der Variation des Flottenverhältnisses einige Unterschiede im Verlauf der Reaktion beobachtet.

Bei den Reaktionen mit niedrigem Monomeranteil kam es während des Prozesses teilweise zum Ausfall des Polymeren. Dieses Ergebnis könnte bei dem untersuchten System durch die partielle Wasserlöslichkeit des Monomers verursacht sein. Im Vergleich zu Styrol bzw. Butylacrylat weist Ethylacrylat eine höhere Löslichkeit in Wasser auf. Einen konstanten Verteilungskoeffizienten vorausgesetzt, folgt, dass mit dem Anstieg des Wasseranteils in der Emulsion ebenfalls der Monomeranteil in der wässrigen Phase steigt. Bei höherer Monomerkonzentration in der wässrigen Phase werden während der Initiierungsphase Starterradikale gebildet, die in die Mizellen, wo die Polymerisation stattfindet, nicht oder nur anteilig eindiffundieren können. In der Folge fällt das Polymer, das mit zunehmender Kettenlänge wasserunverträglicher wird, aus.

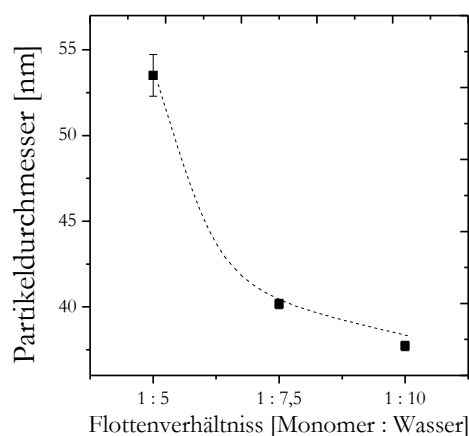


Abbildung 51: Abhängigkeit der Partikelgröße von dem Flottenverhältnis (PEA-co-10mol% TMPET)

5.1.4.1 Morphologie des aufgearbeiteten Koagulats

Nach der Aufarbeitung und Trocknung der Produkte wurde ein Zusammenhang zwischen der Erhöhung der Vernetzerkonzentration und dem Erscheinungsbild des ausgefallten Produkts beobachtet, der auf Unterschiede in der Konsistenz der Polymerpartikel schließen lässt. Je mehr des vernetzenden Comonomers eingesetzt wurde, desto steifer und pulveriger wurde das gereinigte Produkt. Die Beobachtung erklärt sich aus der Vorstellung, dass durch die Vernetzung der überwiegende Teil der Ketten ins Netzwerk eingebunden ist und der Anteil an freien Kettenenden abnimmt, so dass freie Ketten in immer geringerem Maße durch translatorische Bewegungen in benachbarte Latexteilchen eindiffundieren und darüber hinaus freie Kettenenden nicht in ausreichender Menge vorhanden sind, um sich mit den freien Ketten und Kettenenden benachbarter Partikel zu verhaken. Es ist verständlich, dass mit steigendem Vernetzungsgrad der bewegliche Solanteil in den Partikeln abnimmt. Dadurch nimmt die Adhäsion der Partikel ab, und das Produkt erhält eine makroskopisch körnige Konsistenz.

Die Änderung der Konsistenz der Partikel, ist auch mit der Art und Menge des eingesetzten vernetzenden Comonomers verbunden. Anhand lichtmikroskopischer Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass die Konsistenz der Probe nicht nur von der Konzentration des Vernetzers abhängig ist, sondern auch, dass die Unterschiede von der chemischen Struktur des eingesetzten Vernetzers ausgehen, die ihrerseits mit der Netzknotenstruktur wie auch der erreichten Vernetzungseffizienz zusammenhängen (Abbildung 52).

Unter Verwendung eines trifunktionellen Vernetzers (TMPET) erfolgte die Transformation der Probenkonsistenz von einer kautschukartigen Masse zum pulverartigen Produkt bei einem höheren Molenbruch an TMPET. Die Beobachtung dieser Änderung wurde bei einem Molenbruch von 0,09 TMPET gemacht.

Die Verwendung von bifunktionellen Comonomeren resultiert in Produkten, die mit der Erhöhung des Vernetzeranteils zwar härter und steifer werden, aber nicht so fein dispers vorliegen, wie die Partikel, die mit TMPET als Vernetzer synthetisiert wurden. Während die höhere Versteifung von Partikeln mit dem trifunktionellen TMPET im Vergleich zu bifunktionellen TPGDA aufgrund der höheren Vernetzungseffizienz des trifunktionellen Monomers verstanden werden kann, werden diese Unterschiede in der Morphologie zwischen den Koagulaten PEA-co-TPGDA und PEA-co-EGDMA nicht beobachtet. Die Partikel, die mit Hilfe von EGDMA als Covernetzer synthetisiert wurden, haben über einen breiteren Konzentrationsbereich eine klebrige, kautschukartige Konsistenz als die Proben, die mittels TPGDA vernetzt wurden. Das Erscheinungsbild der aufgearbeiteten Partikel, die je nach Vernetzer und Konzentration eine kautschukartige bzw. eine pulverförmige Konsistenz haben können, ist für die Einarbeitung der Partikel in eine Polymermatrix von Bedeutung.

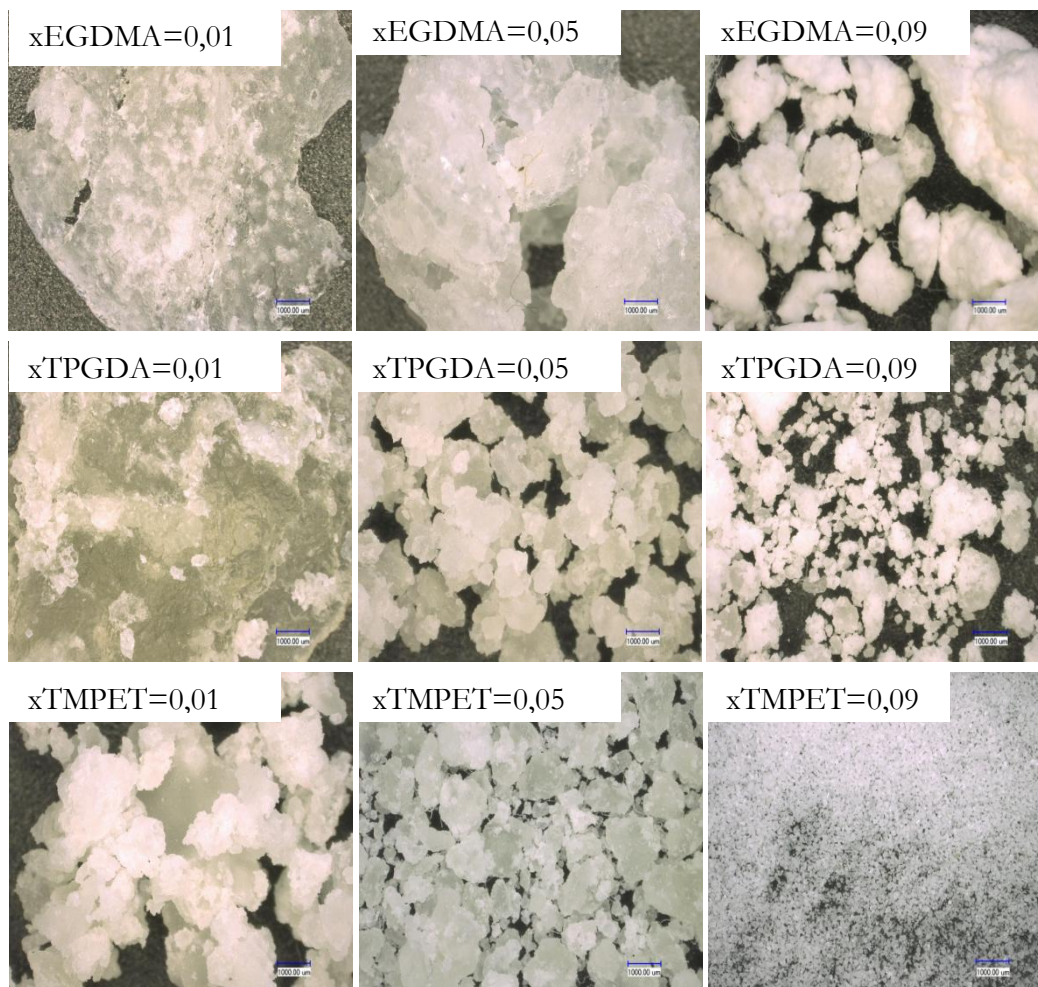


Abbildung 52: Lichtmikroskopische Aufnahmen der aufgearbeiteten Koagulate der polymeren Partikeln mit EGDMA, TPGDA sowie TMPET als vernetzende Comonomere

Prinzipiell eignen sich Produkte mit pulverförmiger Konsistenz auch zur Verarbeitung in Zweischneckenextrudern. Zur Einarbeitung im Innenmischer eignen sich sowohl Proben mit kautschukartiger wie auch pulverförmiger Konsistenz.

5.1.4.2 Charakterisierung der Kettendynamik durch ^1H -NMR Relaxationsspektroskopie

In diesem Abschnitt soll der Einfluss der Vernetzung auf die Kettenbeweglichkeit in den polymeren Partikeln im Vergleich zu dem unvernetzten Produkt aufgezeigt werden. Um eine Aussage bezüglich der Kettenbeweglichkeit zu treffen, wurden die Untersuchungen mittels ^1H -NMR Relaxationsspektroskopie durchgeführt. Ausgewertet wurden das longitudinale und transversale Relaxationsverhalten. Die theoretischen Grundlagen sind im Kapitel 4.4 erläu-

tert. Aus den im Folgenden beschriebenen Untersuchungen geht hervor, dass das transversale Relaxationsverhalten empfindlicher gegenüber der Änderung der Kettenbeweglichkeit ist als das longitudinale Relaxationsverhalten. Die Betrachtung der transversalen Relaxationszeit ermöglicht eine bessere Differenzierung der Polymerdynamik der hergestellten Partikelsysteme.

Transversale Relaxation

Die dreidimensional vernetzten Polymerpartikel wurden im Vergleich zu unvernetztem PEA als Bezugssystem mit uneingeschränkter Beweglichkeit untersucht. Aus dem Verlauf der Abnahme der Magnetisierung als Funktion der Zeit ist für alle hergestellten Partikel ersichtlich, dass dieser Prozess schneller abläuft, als dies bei dem Referenzsystem der Fall ist, in dem die Kettendynamik ausschließlich durch die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen der polaren Estergruppen beeinträchtigt wird. Die Unterschiede zwischen den jeweiligen Partikeln sind abhängig von der Funktionalität des eingesetzten Vernetzers, der Vernetzerkonzentration, der erreichten Vernetzungsdichte sowie der Starrheit der Netzknoten. Bereits bei kleinen Relaxationszeiten ist ein unterschiedliches Verhalten des unvernetzten PEA im Vergleich zu den vernetzten Proben zu sehen. Wie in den Abbildungen mit transversalem Relaxationsverhalten ersichtlich ist, ist der Gaußanteil in der unvernetzten Referenzprobe bei kleinen Relaxationszeiten deutlich ausgeprägt, was typisch für bewegliche Ketten ist. Das unvernetzte Polyacrylat zeigt einen Abfall der Magnetisierung der durch die Kombination einer Gaußfunktion und einer exponentiellen Funktion beschrieben wird. Ein leicht ausgeprägter Gaußanteil tritt ebenfalls bei Proben auf, die mit 1 mol% von EGDMA (Abbildung 53) bzw. 1 mol% von TPGDA (Abbildung 54) synthetisiert wurden.

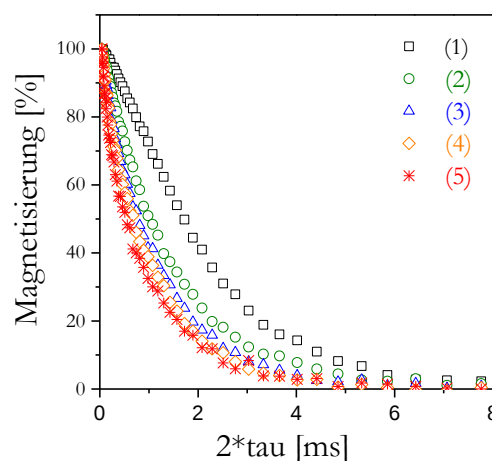


Abbildung 53: Transversales Relaxationsverhalten von PEA-Partikeln mit (1) keinem Vernetzer, (2) 1% EGDMA, (3) 3mol% EGDMA, (4) 5mol% EGDMA, (5) 10mol% EGDMA, (Temperatur 100°C)

Die Unterschiede in der Kurvenform wie auch die deutlichen Zeitunterschiede bei bestimmten Magnetisierungswerten zeigen quantitativ, dass TPGDA bei gleicher molarer Konzentration die Polymerbeweglichkeit stärker einschränkt als EGDMA. Dieser Unterschied zeigt sich durch eine Abnahme der Relaxationszeiten bei Proben, die mit TPGDA vernetzt wurden. Bei der Gruppe von Proben, die mit EGDMA vernetzt wurden, wird der Effekt der sich bei 1 mol% Comonomer zeigt, bei höheren Konzentrationen nicht in der gleichen Weise fortgesetzt (Abbildung 53). Durch die vom Vernetzertyp abhängige Abnahme der Kettenbeweglichkeit zeigt sich, dass sowohl die Art der Netzknoten die Kettenbeweglichkeit bestimmt, als auch die über die Reaktivität des Comonomeren erreichte Vernetzungsdichte. Dieser Befund wurde bei der Vernetzung der mit TMPET vernetzten Partikel bestätigt.

Bei den mit 1 mol% TMPET vernetzten Partikeln ist kein Gaußanteil zu beobachten, wodurch die durch die höhere Vernetzungseffizienz hervorgerufene Minderung der Kettenbeweglichkeit aufgezeigt wird (Abbildung 55). Ein weiterer Anstieg der Comonomerkonzentration in der Reaktionsmischung resultiert aus der Änderung des Relaxationsverhaltens bei höheren Relaxationszeiten. Eindeutig geht mit der höheren Konzentration des Comonomeren ein schnellerer Magnetisierungszerfall einher, so dass die Relaxationszeiten kürzer werden, was auf steifer werdende Ketten hindeutet. Weiterhin wird beobachtet, dass ab einem Molenbruch von 0,05 an TPGDA die vollständige Demagnetisierung zwischen 1 und 3 ms erreicht wird. Für Partikel mit dem trifunktionellen Vernetzer TMPET erfolgt die Demagnetisierung innerhalb von 1 bis 2 ms für System mit einem Vernetzergehalt von $x \geq 0,05$.

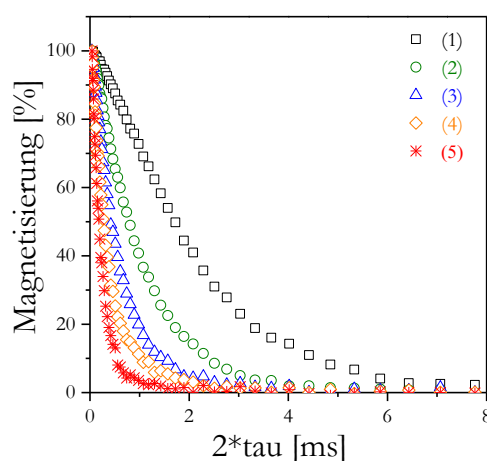


Abbildung 54: Transversales Relaxationsverhalten von PEA-Partikeln mit (1) keinem Vernetzer, (2) 1% TPGDA, (3) 3mol% TPGDA, (4) 5mol% TPGDA, (5) 10mol% TPGDA, (Temperatur 100°C)

Im Gegensatz dazu läuft bei gleicher Konzentration an EGDMA dieser Prozess noch oberhalb von 4 ms ab, was im Wesentlichen auf eine ungenügende (nicht vollständige) Vernetzung zurückzuführen ist. Auch damit wird belegt, dass die hier eingesetzten Comonomere zu Partikeln führen, die aus topologisch unterschiedlich aufgebauten Netzwerken bestehen.

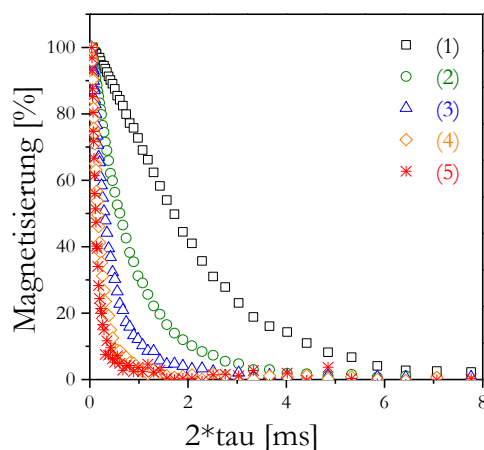


Abbildung 55: Transversales Relaxationsverhalten von PEA-Partikeln mit (1) keinem Vernetzer, (2) 1% TMPET, (3) 3mol% TMPET, (4) 5mol% TMPET, (5) 10mol% TMPET, (Temperatur 100°C)

Das Diagramm von PEA-co-EGDMA zeigt, dass mit steigender Konzentration des vernetzenden Comonomers die Partikel eine niedrigere Kettenbeweglichkeit im Vergleich zu unvernetztem Polymer aufweisen. Es zeigt sich auch, dass diese Eigenschaft sich nur geringfügig mit der Comonomerkonzentration ändert. Oberhalb eines Molenbruchs von 0,01 ist der Abfall der Magnetisierung deutlich geringer, was auf eine geringe Änderung der Kettenbeweglichkeit in den entsprechenden Partikeln schließen lässt. Die Proben, die mit Acrylatcomonomeren – dem bifunktionellen TPGDA und trifunktionellen TMPET – hergestellt worden sind, zeigen hingegen eine viel größere Abhängigkeit des Relaxationsverhaltens von der Vernetzerkonzentration. Bei diesen Partikeltypen wird eine signifikante Änderung im Kurvenverlauf beobachtet. Die Magnetisierung fällt in weniger als 1 ms auf einen Mindestwert an. Dieses Verhalten entspricht kurzen Netzbögen mit einer sehr geringen Möglichkeit zu kooperativen Segmentbewegungen.

Um einen direkten Vergleich zwischen gemessenen Proben durchzuführen, wurde die Spin-Spin Relaxationszeit T_2 (mathematisch gesehen die Zerfallskonstante) ermittelt, die ein Maß für die Kettenbeweglichkeit liefert.

Dieser Wert ergibt sich aus der Funktion, die den Magnetisierungszerfall beschreibt. Grundsätzlich sollte ein quantitativer Vergleich nur dann durchgeführt werden, wenn der Relaxationsprozess mit dem gleichen Funktionstyp bzw. mit der gleichen Kombination von Funktionen (z.B.: Gaußfunktion und Exponentialfunktion) beschreibbar ist. Da das Relaxationsverhalten der hergestellten Proben dieser Bedingung nicht durchgängig entspricht, werden

die aus den Fitfunktionen stammenden Relaxationszeiten näherungsweise für einen praktischen Vergleich der Kettenbeweglichkeit herangezogen. Um das zu tun, wurde die Definition von T_2 als Zeit bei dem Magnetisierungswert von 36,8 % genutzt:

$$T_2 = \frac{1}{e} \cong 36,8\% \quad (28)$$

und die Relaxationszeit verglichen.

Beim Vergleich der T_2 -Werte in Abhängigkeit der vernetzenden Comonomere und deren molaren Konzentration werden die Unterschiede deutlich, die sich aus den Beiträgen der spezifischen Vernetzungsmechanismen und den daraus resultierenden Homogenitäten der Netzwerke ergeben. Daraus folgt ein schlüssiger Zusammenhang, nicht nur zwischen der Comonomerkonzentration, sondern auch zwischen der chemischen Struktur des Comonomers und dem Relaxationsverhalten der Polymerketten im vernetzten System.

Die stärksten Einschränkungen der Beweglichkeit sind beim Einsatz von trifunktionellem Acrylat (TMPET) zu beobachten. Der höchste Effekt wird bei geringer Vernetzungskonzentration beobachtet. Insgesamt folgt die Abnahme der T_2 Werte einer hyperbolischen Funktion ($T_2 \sim 1/\text{Konz}$), so dass hin zu höheren Vernetzerkonzentrationen die Abnahme der Kettenbeweglichkeit geringer wird (Abbildung 56).

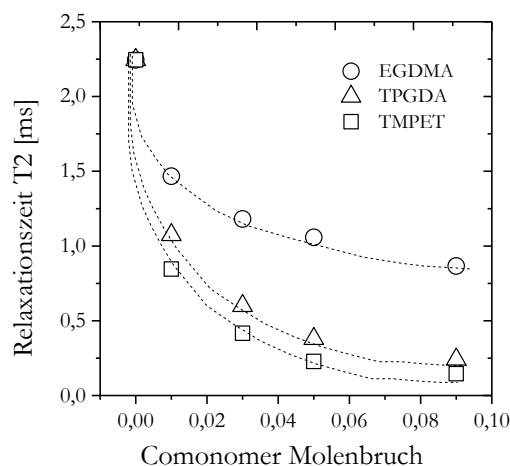


Abbildung 56: Abhängigkeit der transversalen Relaxationszeit (T_2) von der Art und Konzentration der eingesetzten Vernetzer (Temperatur 100°C)

Immerhin wird gegenüber dem nicht vernetzten PEA die T_2 Zeit bei der höchsten Vernetzungskonzentration um einen Faktor 10 ($2,25/0,2$) kleiner. Ein ähnlicher Abfall der T_2 Werte wird beim Einsatz von TPGDA beobachtet. Der etwas geringere Ausmaß des Effektes kann auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass es sich hier um einen bifunktionellen Vernetzer handelt und die Vernetzungseffizienz etwas niedriger ist, als beim trifunktionellen Vernetzer TMPET. Wenn man die Auswirkungen der beiden bifunktionellen Vernetzer miteinander vergleicht, stellt man fest, dass die Ketten in den mit dem Methacrylatcomonomer

(EGDMA) vernetzten Partikeln flexibler sind, als im Falle der Acrylatmonomeren (TPGDA). Gleichzeitig ist auch hier eine deutliche Einschränkung der Kettenbeweglichkeit gegenüber der unvernetzten Referenz zu beobachten. Die höhere Beweglichkeit der Ketten deutet auf den niedrigeren Vernetzungseffekt hin, der mit dem EGDMA als Comonomer erreicht wird. Auffallend ist, dass die T_2 Werte bei hoher Konzentration der vernetzenden Comonomeren um einen Faktor von ca. 2,5 abnehmen. Diese Ergebnisse stimmen qualitativ mit Beobachtungen zum Einfluss der Netzwerkstruktur auf die transversale Relaxationszeit überein [82]. Es wurde gezeigt, dass oberhalb der Glasübergangstemperatur, im Temperaturplateaubereich, das transversale Relaxationsverhalten sehr sensibel gegenüber der Segmentbewegung innerhalb der Polymerkette ist und somit eine verlässliche Bewertungsgrundlage für das physikalische Verhalten der PNP bildet.

Longitudinale Relaxation

Bei der Charakterisierung der Proben mit Hilfe der ^1H -NMR-Relaxationsspektroskopie zeigte sich, dass die longitudinale Relaxation weniger empfindlich auf die Verknüpfung der Ketten ist. Am Beispiel der Partikel, die mit EGDMA vernetzt worden sind, ist der Verlauf des Magnetisierungsaufbaus anhand des longitudinalen Relaxationsexperiments untersucht worden. Die Merkmale dieses Prozesses sind in Abbildung 57 dargestellt.

Eine Steigung der T_1 Zeit bedeutet, dass mehr Zeit erforderlich ist, bis die Kernspins der Probe im Rahmen des Spin-Gitter-Relaxationsvorgangs ins energetische Gleichgewicht gelangen [107].

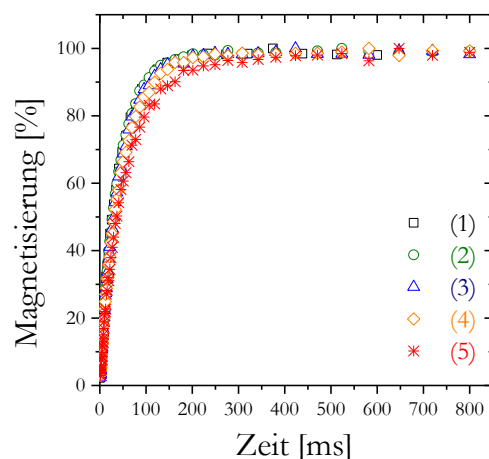


Abbildung 57: Longitudinale Relaxationsverhalten von PEA-Partikeln mit (1) keinem Vernetzer, (2) 1% EGDMA, (3) 3mol% EGDMA, (4) 5mol% EGDMA, (5) 10mol% EGDMA (Temperatur 100°C)

Es wurde beobachtet, dass die longitudinale Relaxationszeit mit steigender Comonomerkonzentration zunimmt. Der ganze Prozess spielt sich auf einer breiteren Zeitskala ab. Gleichgewichtswerte mit maximaler Magnetisierung werden erst nach einigen hundert ms erreicht. Der Vergleich der T1 Zeiten für die Systeme mit den drei vernetzenden Comonomeren ist in Abbildung 58 dargestellt.

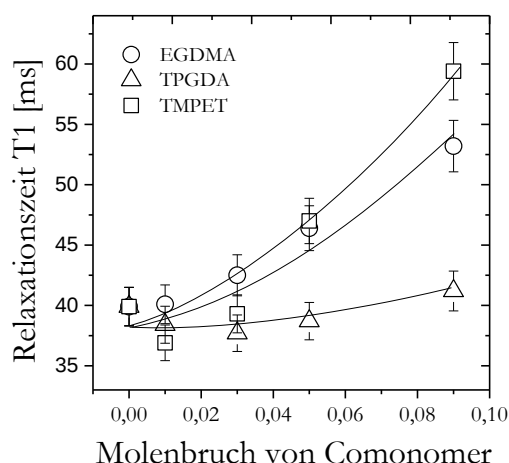


Abbildung 58: Vergleich der T1-Zeit für die Polymerpartikel mit unterschiedlicher Art und Konzentration des Vernetzers (Temperatur 100°C)

Unter Berücksichtigung der Messungenauigkeit von 3 - 5% ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Comonomerkonzentration und der T1 Zeit. Anhand der experimentellen Ergebnisse wird in allen Fällen ein Anstieg der T1 Zeit mit zunehmenden Vernetzerkonzentration beobachtet. Der Anstieg ist allerdings von der Art der eingesetzten Comonomeren abhängig. Beim Einsatz von EGDMA und TMPET wird eine ähnlich starke Zunahme der longitudinalen Relaxationszeit festgestellt, während bei TPGDA ein geringer Einfluss beobachtet wird. Für die hergestellten Polymerpartikel ist charakteristisch, dass einer Verlängerung der longitudinalen Relaxationszeit einer Verkürzung der transversalen Relaxationszeit entspricht. Ein ähnliches Verhalten wurde im Fall der Herstellung von Epoxidharzen beobachtet, wo der Anstieg der T1 Relaxationszeit sowie die Abnahme der T2 Zeit als Funktion der Vernetzerkonzentration und mit der steigenden Vernetzungsdichte beobachtet wurden [108].

5.1.4.3 Glasübergangsprozess

Eine direkte Folge der Kettenbeweglichkeit ist die Lage des Glasüberganges auf der Temperaturachse. Aus diesem Grund wird hier der Einfluss der Vernetzung auf die thermischen Eigenschaften der Polymerpartikel und im Besonderen auf deren Glasübergangsprozess betrachtet. Aus den Merkmalen des Glasüberganges, wie dessen Lage und Breite auf der

Temperaturachse und die Änderung des Wärmestromes (Höhe der Glasstufe), können weitere Informationen zum Aufbau der Partikel gewonnen werden.

Die durchgeführten Experimente sollen Antworten auf folgende Fragestellungen liefern:

- Beeinflusst die chemische Zusammensetzung und Funktionalität des vernetzenden Comonomers die Glasübergangstemperatur?
- Lassen sich die thermischen Eigenschaften durch die gezielte Änderung der Art und Konzentration des Vernetzers einstellen?

Um dies zu klären, wurden Polymerpartikel mit unterschiedlichem Anteil an vernetzenden Comonomeren (1 bis 10 mol%) mittels DSC untersucht.

Gemeinsam für alle betrachteten Systeme ist, dass der Glasübergang des unvernetzten Polyethylacrylat bei der niedrigsten Temperatur von ca. -13,5 °C auftritt. In allen Fällen wird durch den Einsatz vernetzender Comonomere der Glasübergang zu höheren Temperaturen verschoben. Die Verschiebung der Glasübergangstemperatur geht im Wesentlichen auf die mit dem Vernetzungsgrad verbundene Verkürzung der Netzbögen zurück. Einen Einfluss auf die erhaltene Tg haben darüber hinaus verbleibende und nicht-vernetzte Ketten (Sol-Anteil) sowie der Anzahl der freien Kettenenden [109].

Wie aus der Untersuchung der Kettenbeweglichkeit anhand der ¹H-NMR Relaxationsspektren hervorgeht, beeinträchtigt die Copolymerisation des Ethylacrylats mit vernetzenden Comonomeren die Kettenbeweglichkeit innerhalb der Polymerpartikel, was auf die Verkürzung der freibeweglichen Kettensegmente zurückzuführen ist. Die in der Bewegung gehemmten Polymerketten benötigen mehr thermische Energie, um das freie Volumen zu erhöhen und die intermolekularen Behinderungen der Ketten im Glaszustand zu überwinden. Dies spiegelt sich in der Erhöhung der Glasübergangstemperatur der vernetzten Proben [110] [99] wieder. Somit ist die Erhöhung der Glasübergangstemperatur eine direkte Folge der Vernetzung und korreliert mit der erreichten Vernetzungsdichte bzw. der Netzbogendichte. Sie bildet eine qualitative Gemeinsamkeit der Partikel, die mit unterschiedlichen vernetzenden Comonomeren synthetisiert wurden. Im Folgenden werden die Unterschiede zwischen den jeweiligen vernetzenden Comonomeren diskutiert.

Bei den Untersuchungen der Polymerpartikel in Abhängigkeit des Anteils an bifunktionellem EGDMA-Vernetzer wird beobachtet, dass die Glasübergangstemperatur der Partikel mit steigendem Molenbruch des Vernetzers zunächst deutlich und dann nur leicht ansteigt (Abbildung 59). Das Ergebnis zeigt, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen das Comonomer lediglich bei geringen Konzentrationen und danach in sehr begrenztem Maß für die Bildung eines Polymernetzwerks genutzt wird. Dieses Ergebnis kann durch mehrere Faktoren verursacht werden, die ihrerseits von der Reaktivität der Comonomere und ihrer Verteilung in Emulsion abhängen.

Zum einen kann durch den höheren Anteil der Methylradikals die Bildung von Starterradikalen beeinträchtigt sein. Weiterhin kann sich die Reaktivität der Methacrylatgruppe mit

Acrylatradikalen sehr ungünstig auswirken. Zum Dritten könnte die Reaktivität von Makroradikalen mit Methacrylatenradikalen den statistischen Einbau aufgrund der ungünstigen Copolymerisationsparameter zu einem selektiven Verlauf der Glasübergangstemperatur der finalen Partikel führen.

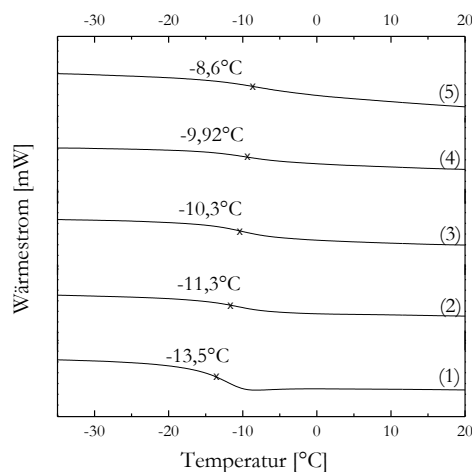


Abbildung 59: Glasübergang von PEA-Partikeln in Abhängigkeit der Konzentration an EGDMA: 1) 0 mol%, 2) 1 mol%, 3) 3 mol%, 4) 5 mol%, 5) 10 mol%, (Heizrate 10 K/min)

Das erste Argument scheint weniger plausibel, da aufgrund der höheren Konzentration an Ethylacrylat mit großer Wahrscheinlichkeit die Starterradikale aus diesem Monomer gebildet wurden. Die zweite Möglichkeit beinhaltet, dass bei einem Anteil an Comonomeren nicht beide Doppelbindungen beteiligt sind. Dadurch könnte es zu einer eingeschränkten Beteiligung beider Funktionalitäten des EGDMA an der vernetzenden Copolymerisation kommen, was zu einer signifikanten Abnahme der Vernetzungseffizienz führen kann. Gegen diese Möglichkeit spricht, dass die Untersuchungen mit Hilfe der IR-Spektroskopie keine freien nicht reagierten Doppelbindungen zeigen. Dieses Ergebnis gilt innerhalb der Fehlergrenzen der Methode, so dass man die Vorstellung, dass die Doppelbindungen reagiert haben, mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen kann. Wahrscheinlicher ist die Annahme, dass der Effekt durch unterschiedliche Copolymerisationsparameter hervorgerufen ist. Wie weiter unten angeführt, ist die Reaktivität von endständigen Methacrylatradikalen gegenüber Methacrylatmonomeren höher als gegenüber Acrylatmonomeren. Durch diesen Reaktivitätsunterschied könnte es bei Konzentrationen oberhalb von 2 - 3 mol% EGDMA zur Bildung kleiner Blöcke (Diaden, Triaden) kommen, die als solche physikalisch wie ein einziger Netzknoten zur Geltung kommen (Abbildung 60). Der Prozess der Blockbildung wird durch die höhere Konzentration des Comonomeren begünstigt. Die Vernetzungsdichte wird durch die aus Blöcken gebildeten Netzknoten nicht erhöht.

Im Gegensatz zu diesem System wird bei der Verwendung von bifunktionellem Diacrylat als vernetzendem Comonomer über den gesamten Konzentrationsbereich (0 - 10 mol%) eine wesentlich ausgeprägte Erhöhung der Tg beobachtet.

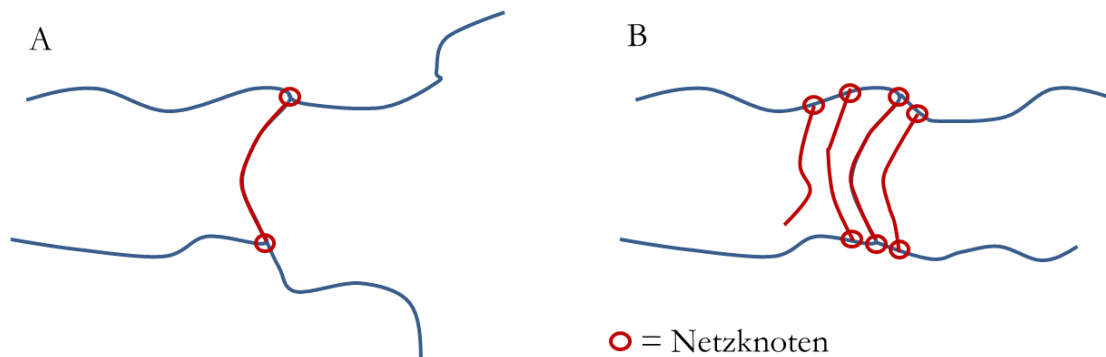


Abbildung 60: Schematische Darstellung von Netzknoten die aus a) einem einzigen Comonomer bzw. b) kleinen Blöcken bestehen

Bei Betrachtung analoger Konzentrationsreihen, die einerseits mit bifunktionellem Methacrylat und andererseits mit bifunktionellen Acrylat hergestellt wurden, ist erkennbar, dass im Anfangsbereich der beiden Systeme eine sehr ähnliche Tg-Erhöhung auftritt und erst zu höheren Konzentrationen die Tg-Erhöhung durch TPGDA linear fortgesetzt wird, während diese aus den angeführten Gründen bei EGDMA stagniert (Abbildung 59). So wird bei 0,03 mol% TPGDA dieselbe Tg erreicht, wie mit 0,05 bzw. 0,09 mol% EGDMA. Bei der maximalen Konzentration an TPGDA liegt die Tg um ca. 12 °C über der mit EGDMA eingestellten Tg.

Der Einsatz des trifunktionellen Acrylatvernetzers führt zu Partikeln mit einer signifikanten Änderung des Glasübergangs. Die deutlich höhere Steigung der Tg, die beim Einsatz von TMPET beobachtet wird, ist eindeutig eine Folge der höheren Vernetzungseffizienz durch das trifunktionelle Comonomer (Abbildung 61). Geht man davon aus, dass zwischen der Tg-Erhöhung und der Vernetzungsdichte eine Proportionalität besteht, so deutet dieses Ergebnis darauf hin, dass mit TMPET eine doppelt so hohe Vernetzungseffizienz erhalten wird als mit dem bifunktionellen Acrylat-Vernetzer TPGDA.

Im Unterschied zu dem bifunktionellen Vernetzer, bei dem ein Netzknoten nur dann entsteht, wenn beide funktionellen Gruppen reagiert haben und jeweils in eine andere Kette eingebaut wurden, kommt es beim trifunktionellen Vernetzer auch dann zur Bildung eines Netzknotens, wenn eine der drei Gruppen nicht reagiert, was aus geometrischen und statistischen Gründen der Fall sein kann. Somit kann der Unterschied in der Steigung der Tg als Funktion der Comonomerkonzentration sehr wohl der durch die verschiedene Funktionalität erreichbaren Vernetzungseffizienz (oder Ausbeute) zugeordnet werden.

Die Darstellung der Glasübergangstemperatur (T_g) als Funktion der Konzentration des Vernetzers ergibt einen linearen Zusammenhang. In der Literatur wird diese lineare Beziehung in Zusammenhang mit der Vernetzungsdichte diskutiert, wobei die Vernetzungsdichte durch eine äquivalente Größe (n) eingeführt wird [110]:

$$T_g = T_{gL} + K_{KF} \cdot n \quad (29)$$

T_{gL} - Glasübergangstemperatur des unvernetzten Polymers

K_{KF} - eine empirische Konstante

n - Maß für die Vernetzungsdichte

Diese empirische Gleichung liefert eine Korrelation zwischen einem mit der Vernetzungsdichte gekoppelten Faktor und der Glasübergangstemperatur. Sie berücksichtigt die tatsächliche Vernetzungsdichte nicht (die z.B. über mechanische Messungen bzw. aus Quellungsmessungen ermittelt wird).

In Anbetracht der experimentellen Schwierigkeiten, die Vernetzungsdichte der Polymerpartikel über die angeführten physikalischen Methoden zu ermitteln, soll hier die Beziehung

$$(T_{g_{\text{Partikel}}} - T_{g_{\text{Polymer}}}) = n[\text{Comonomer}]$$

eingeführt werden. Die Steigung dieser Beziehung soll hier als ein Maß der Vernetzungseffizienz verstanden werden. Die Vernetzungseffizienz wird als die von der Konzentration des Vernetzers hervorgerufene Änderung der Vernetzungsdichte definiert, wodurch letztlich ΔT_g der Vernetzungsdichte proportional ist.

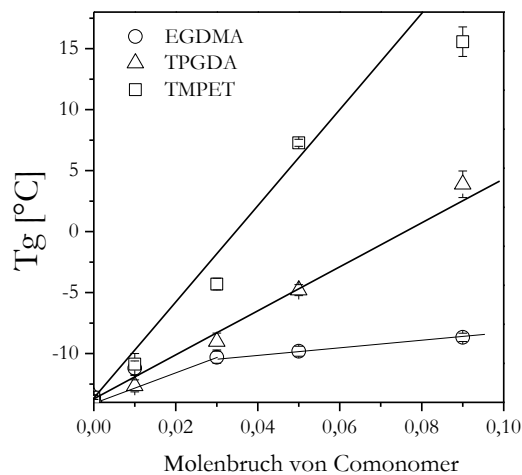


Abbildung 61: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Comonomerkonzentration (Heizrate 10 K/min)

Es ist zu berücksichtigen, dass dieser Proportionalitätsfaktor die Beiträge der Konzentration, der chemischen Zusammensetzung, der Funktionalität und der Reaktivität der Comonomeren enthält. In verschiedenen Veröffentlichungen wurden aus der Tg-Erhöhung für stärker vernetzte Netzwerke unterschiedliche Werte der Vernetzungsdichte aufgezeigt. Ein solches Ergebnis darf nicht verwundern, da eine Vielzahl von Variablen nicht explizit berücksichtigt wurde [111]. Die Unterschiede wurden aufgezeigt, jedoch nicht hinsichtlich der implizierten Beiträge des Vernetzungssystems, der Polymermatrix und den experimentellen Bedingungen bei der Vernetzung analysiert. Im Fall der vorliegenden Untersuchungen sind die Partikel unter sonst gleichen Bedingungen hergestellt, so dass der Einsatz eines trifunktionellen Vernetzers im Vergleich zu einem bifunktionellen Vernetzer allein schon der höheren Vernetzung wegen die höchste Steigung der Tg-Werte zeigt. Die Beziehung zwischen Tg-Erhöhung und Vernetzungsdichte zugrunde legend fällt auf, dass bei beiden Acrylatvernetzern die Partikelvernetzung im Rahmen der experimentellen Fehler linear zunimmt. Somit kann in beiden Systemen die Vernetzung und die Größe der Partikel über die Konzentration des Vernetzers gesteuert werden.

Die doppelt so hohe Vernetzungseffizienz bei 'TMPET' gegenüber 'TPGDA' geht auf die Funktionalität der Comonomeren zurück. Bei der Berücksichtigung der verfügbaren Funktionalitäten sollte bei 'TMPET' eine um 50% höhere Netzbogendichte als 'TPGDA' zu erreichen sein. Die Ergebnisse entsprechen jedoch einer um 100 % höheren Vernetzungsdichte durch den trifunktionellen Vernetzer. Diese Diskrepanz deutet eher auf einen unvollständigen Einbau der funktionellen Gruppen bei 'TPGDA' hin, was automatisch zu einer geringen Vernetzungsausbeute bzw. Vernetzungseffizienz führt.

Gravierende Unterschiede fallen beim Vergleich der beiden bifunktionellen Vernetzer auf. Bis einer Konzentration von 0,3 mol% ist die Tg-Erhöhung bei 'TPGDA' und 'EGDMA' im Rahmen der experimentellen Fehler gleich, oberhalb dieser Konzentration wird bei 'EGDMA' lediglich eine sehr geringe Zunahme der Tg ersichtlich. Die Gründe für dieses Verhalten wurden weiter oben erwähnt.

Nach der Betrachtung der Morphologie und des Relaxationsverhaltens liefert die kalorimetrische Analyse mittels DSC Hinweise dafür, dass die beiden Vernetzer sich unterschiedlich verhalten und so eine Änderung der Partikeleigenschaften verursachen. Durch die Feststellung, dass der Vernetzungsprozess mit 'EGDMA' oberhalb einer kritischen Konzentration unvollständig ist, kann auch die weiter oben beschriebene makroskopische Konsistenz der Proben besser erklärt werden. Die geringe Vernetzung der Partikel begünstigt die partielle Interdiffusion der nicht-vernetzten Ketten oder freier Kettenenden, was letztendlich zu dem Verschmelzen der Partikel führt, die makroskopisch eine zusammenhängende Masse bilden. Im Gegensatz dazu ist dieser Prozess bei einer starken Vernetzung nicht mehr möglich, so dass formstabile Partikel resultieren und die Probe eine feinkörnige Konsistenz erhält und eine Ähnlichkeit mit dem unvernetzten Polyethylacrylat aufweisen.

Breite des Glasübergangs

Um die thermischen Eigenschaften der Partikel umfassender zu beschreiben, wird im Weiteren auf die Breite des Glasübergangs eingegangen. Es wird beobachtet, dass der Glasübergang nicht sprunghaft erfolgt, sondern einen gewissen Temperaturbereich überdeckt. Das ist darauf zurückzuführen, dass der Glasprozess mit einer systemspezifischen Kinetik abläuft und unter anisothermen Bedingungen in der DSC verfolgt wird. Weiterhin spielt die Länge der Polymerketten und ihre statistische Verteilung eine Rolle. Durch den Vernetzungsprozess kommt es in der Regel nicht nur zu einer Verkürzung der Ketten, die eine geringere Kettenbeweglichkeit nach sich zieht, sondern auch die Verteilung der resultierenden Netzbögen kann breiter werden. So betrachtet liefert die Breite des Glasübergangs eine weitere Information über den Aufbau der Netzwerke und damit über die Partikeleigenschaften. Als Breite des Glasübergangs wurde an dieser Stelle der Temperaturbereich zwischen der ersten und letzten Abweichung von der Basislinie (Verlauf des Wärmestroms in Abhängigkeit der Temperatur) vor und nach dem Glasübergang verstanden.

Für die hergestellten Proben wurde festgestellt, dass die Breite des Glasübergangs durch den Einsatz der vernetzenden Comonomere vergrößert wird (Abbildung 62). Für das bifunktionelle Methacrylat (EGDMA) als vernetzendes Comonomer bleibt die Breite des Glasübergangs für die Partikel nahezu konstant. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der weiter oben angestellten Betrachtung zur Vernetzungseffizienz. Beim Einsatz des bifunktionellen Acrylats TPGDA mit einem Molenbruch zwischen 0,01 – 0,05 ist die Breite nahezu konstant. Erst bei einem Molenbruch von 0,09 ist eine geringfügige Änderung der Breite des Glasübergangs zu beobachten, was auf eine höhere Verteilung der Netzbögen schließen lässt.

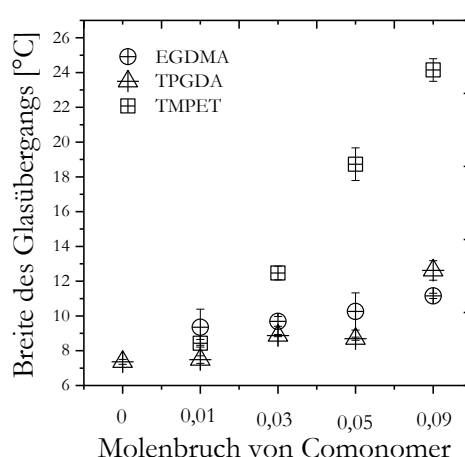


Abbildung 62: Abhängigkeit des Glasübergangs von der Konzentration und der Struktur des Vernetzers

Im Gegensatz dazu wird der Glasübergang in den Partikeln, die mit dem trifunktionellen TMPET als vernetzendem Comonomer hergestellt worden sind, deutlich breiter, je mehr vernetzendes Comonomer eingesetzt worden ist. In allen drei Fällen ergibt sich eine Proportionalität zwischen dem Molenbruch des vernetzenden Comonomers und der Breite des Glasübergangs. In erster Näherung entspricht die Zunahme der Breite des Glasprozesses der Zunahme der Tg-Erhöhung und so auch der Vernetzungsdichte. Hier tritt eine höhere Vernetzungseffizienz bei TMPET ein, die wahrscheinlich auch auf einer breiteren Verteilung der Netzbögen beruht, was wiederum auf inhomogene Netzstrukturen schließen lässt. Die Ergebnisse der DSC Messung erlauben die Folgerung, dass die Netzwerkinhomogenitäten bei Partikeln, die mit trifunktionellem Acrylat hergestellt wurden, am stärksten ausgeprägt sind. In der Annahme, dass alle Funktionalitäten des TMPET bei der Vernetzung genutzt werden, bildet sich in diesem Fall ein Netzwerk mit 6-funktionellen Netzknoten, die zur Bildung eines höheren Anteils an Netzbögen und damit zu einer breiteren Verteilung der Netzknoten führen.

Änderung der spezifischen Wärmekapazität

Weitere Informationen bezüglich der Partikeleigenschaften können anhand der Thermogramme durch die Betrachtung der Änderung der spezifischen Wärmekapazität (ΔC_p) beim Übergang aus dem Glaszustand in den kautschukelastischen Zustand gewonnen werden [86]. Die spezifische Wärmekapazität ist eine materialspezifische Eigenschaft, die sich beim Glasübergang sprunghaft ändert. Somit war die Frage interessant, ob die unterschiedlichen Comonomere auf diese Änderung einen messbaren Einfluss haben. Bei der DSC-Messung ergibt sich die Wärmekapazität aus der Änderung des Wärmestroms (ΔQ) bezogen auf die Heizrate und Masse der untersuchten Probe und wird durch folgende Beziehung beschrieben [86]:

$$\Delta C_p = \Delta Q \cdot (\delta T / \delta t)^{-1} \cdot m^{-1} \quad (30)$$

ΔC_p - Differenz der spezifischen Wärmekapazität (J/K·g), ΔQ - Wärmestromdifferenz (J/min), $(\delta T / \delta t)$ - Heizrate (K/min), m - Probemasse (g)

Beim Vergleich der Thermogramme der untersuchten Proben (mit sehr ähnlicher Masse) wurde festgestellt, dass die erhaltenen Stufen im Wärmestrom (ΔQ) von der Art wie auch von der Konzentration des vernetzenden Comonomers beeinflusst sind.

Die quantitative Auswertung der Stufen ergibt Änderungen der spezifischen Wärmekapazität am Glasübergang. Der aus der Wärmestromdifferenz für alle Proben berechnete Wert der Wärmekapazitätsänderung beim Übergang aus dem glasartigen in den kautschukartigen Zu-

stand ist in Abbildung 63 dargestellt. Um die Ergebnisse abzusichern, wurden zwischen drei und fünf Proben gemessen und ausgewertet.

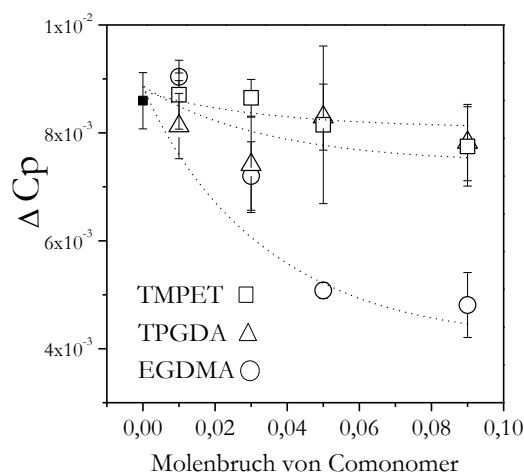


Abbildung 63: Änderung der spezifischen Wärmekapazität als Funktion der Konzentration für die vernetzenden Comonomere, bestimmt mittels DSC

Gemeinsam für alle Polymerpartikel, die jeweils mit bi- und trifunktionellen Acrylatcomonomeren vernetzt wurden, ist eine moderate Änderung der spezifischen Wärmekapazität am Glasübergang, die keinen signifikanten Unterschied zur Referenzprobe aufweist. Im Unterschied dazu tritt bei den Partikeln, die mit dem bifunktionellen Methacrylat als vernetzendem Comonomer synthetisiert worden sind, ein wesentlich stärkerer Effekt auf. Die geringe Änderung der Wärmekapazität, die beim Einsatz der Acrylatvernetzer auftritt, deutet auf eine geringe Änderung des Energiebedarfs hin, um beim Übergang aus dem Glaszustand in den kautschukartigen Zustand die Temperatur zu erhöhen, d.h. translatorische und rotatorische Bewegungen zu erreichen. Dieses deutet zweifellos auf eine geringe Zunahme der Kettenbeweglichkeit beim Übergang aus dem Glasprozess bei den effizient vernetzten Systemen an.

Bei Molenbrüchen von 0,01 bis 0,03 sind die Unterschiede in der Änderung der spezifischen Wärmekapazität zwischen EGDMA und den zwei weiteren Comonomeren nicht ausgeprägt, wodurch ein ähnlicher Vernetzungsgrad angezeigt wird. Erst bei einem Molenbruch oberhalb von 0,05 wird ein signifikanter Unterschied der Änderung der spezifischen Wärmekapazität beobachtet.

Diese Ergebnisse zeigen eine Analogie mit den Werten der Glasübergangstemperatur. Dort wurde ebenfalls bis zum Molenbruch des EGDMA von 0,03 kein signifikanter Unterschied im Wert des Tg im Vergleich zu anderen Comonomeren detektiert. Erst ab dem Molenbruch des EGDMA von 0,05 wurden signifikante Unterschiede im Vergleich zu anderen Comonomeren erfasst. Anhand der Auswertung von ΔC_p wird erneut belegt, dass die eingesetzten vernetzenden Comonomere ein unterschiedliches Vernetzungsverhalten zeigen, das

vor allem von dem Unterschied in der Vernetzungseffizienz der beiden Acrylatcomonomeren abhängt, die sich aufgrund ihrer Funktionalität gegenüber dem wahrscheinlich durch Blockbildung in der Vernetzungseffizienz stark eingeschränkten EGDMA ergibt.

Die aus den IR-Untersuchungen erhaltenen Argumente für den Einbau des EGDMA in die Partikel sowie aus NMR Relaxationsuntersuchungen abgeleiteten Erkenntnisse zur gehemmten Beweglichkeit der Ketten sind, wie bereits diskutiert, Hinweise dafür, dass die selektive Bildung von kurzen Blöcken zu multifunktionellen Netzknoten führt, die jedoch die Vernetzungsdichte nicht wesentlich erhöhen, da sie für die Elastizität der Partikel ähnlich wie die 4- bzw. 6- funktionellen Netzknoten wirken, die mit TPGDA bzw. TMPET gebildet werden.

Um diese Vorstellung zu überprüfen und die Möglichkeit eines Artefakts in der thermoanalytischen Methode auszuschließen, wurde mit einer unabhängigen Methode die Lage des Glasübergangs untersucht.

Da sowohl eine mechanische Messung der Proben als auch Quellungsmessungen aufgrund ihrer Konsistenz nicht in Frage kamen, wurde die dielektrische Relaxationsspektroskopie ausgewählt, um die Lage der Tg durch eine unabhängige Methode zu bestimmen. Es wurde der dielektrische Verlustfaktor der Probe als Funktion der Temperatur bei einer konstanten Frequenz von 1 Hz vermessen. Ausgewertet wurde die Lage des Verlustmaximums auf der Temperaturachse, das dem Glasübergang entspricht. Wie in Abbildung 64 dargestellt, verschiebt sich auch hier das Maximum mit der Konzentration an vernetzendem Comonomer nach höheren Temperaturen, was auf dieselben molekularen Prozesse im Material zurückgeht.

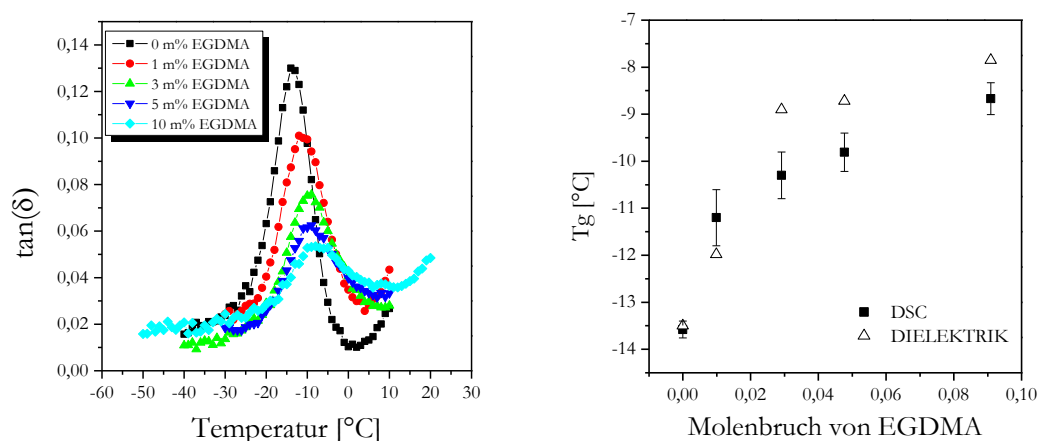


Abbildung 64: Darstellung des $\tan(\delta)$ als Funktion der Temperatur während der dielektrischen Untersuchung für PEA-Partikel mit unterschiedlicher Menge an EGDMA als vernetzendem Comonomer - das Maximum des $\tan(\delta)$ entspricht der Tg (links), und Tg Vergleich zwischen DSC und Dielektrik (rechts)

Bei EGDMA liefert die dielektrische Messung ähnlich wie die DSC bei kleinen Konzentrationen des Vernetzers einen ausgeprägten Anstieg der T_g , um dann einen flacheren Verlauf zu zeigen. Die T_g Werte, die mittels DSC und Dielektrik erhalten wurden, sind in ihrer Tendenz vergleichbar. Somit wurden die Ergebnisse der kalorimetrischen Methode bestätigt und Artefakte ausgeschlossen.

In Untersuchungen zur Polymerisation von multifunktionellen Acrylaten und Methacrylaten wurde postuliert, dass die Effektivität eines vernetzenden Comonomers von der Kettenlänge zwischen den beiden Doppelbindungen abhängt [112]. Diese Abhängigkeit wurde in dieser Arbeit sowohl für Acrylatmonomere als auch Methacrylatmonomere gefunden.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde ein Dimethacrylat, das eine längere Kette zwischen den beiden Doppelbindungen besitzt mit Ethylacrylat polymerisiert und dessen Einfluss auf die Vernetzungseffizienz (die sich hier in der Lage der Glasübergangstemperatur äußert) untersucht. Das benutzte Triethylenglycol dimethacrylat TEGDMA wurde in der Copolymerisation mit der Konzentration von 10 mol% bezogen auf Ethylacrylat eingesetzt. Während der Reaktion wurden keine Unterschiede im Vergleich zu anderen Synthesen bemerkt. Die Synthese wurde zweimal durchgeführt und mittels DSC charakterisiert.

Wie in dem Diagramm in Abbildung 65 sichtbar ist, hat die verlängerte Kettenlänge zu einer Änderung im Verlauf des Thermogramms geführt. Beim Einsatz des längererkettigen Dimethacrylates deuten sich zwei Glasübergänge in den Partikeln an: der eine ähnlich wie bei EGDMA bei -11°C , was einer niedrigen Vernetzungsdichte entspricht, und einen zweiten schwach detektierbaren Glasübergang bei ca. 3°C , der einer stärkeren Vernetzung entspricht. Aus dem Ergebnis lässt sich allerdings nicht zuordnen, welcher Bereich der Partikel der stärker vernetzte ist und inwiefern diese T_g Erhöhung tatsächlich mit einem gleichwertigen Einbau beider funktionalen Gruppen in Verbindung gebracht werden kann.

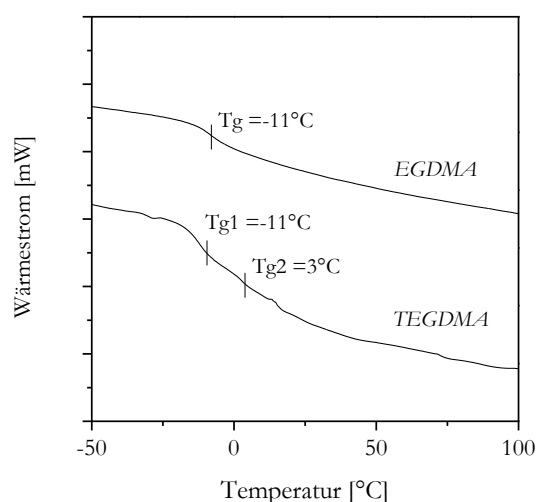


Abbildung 65: DSC Thermogramme für PEA-Partikel mit 10mol% von EGDMA (oben) und 10mol% TEGDMA als vernetzendem Comonomer

5.1.4.4 Thermische Stabilität der Polymerpartikel

Um die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der hergestellten Partikel zu vervollständigen, wurde ihre thermische Stabilität mit Hilfe der TGA verfolgt. Dabei sollte gezeigt werden, ob durch die Vernetzung der thermische Abbau der Partikel gegenüber dem des nichtvernetzten PEA unterschiedliche Charakteristika aufweist. Um den Einfluss der Partikelzusammensetzung auf die Abbaugeschwindigkeit zu untersuchen, wurden die Proben bis 500 °C in einer Stickstoffatmosphäre mit einer konstanter Heizrate (10 K/min) aufgeheizt. Das thermolytisch abgebaute Material wurde oberhalb von 500°C unter Luftzufuhr zersetzt.

Die Thermogramme zeigen im Vergleich zu der nichtvernetzten Referenzprobe einen von der Art des Vernetzers beeinflussten thermischen Abbau. Beim Einsatz des bifunktionellen Methacrylats (EGDMA) kommt es in den Partikel zu geringen Änderungen in der Zersetzungscharakteristik (Abbildung 66).

Bei fast gleicher Onset-Temperatur von 300 °C und der maximalen Zersetzungstemperatur bilden diese Partikel einen geringeren Anteil an Verkohlungsrückständen, die jedoch rückhaltlos durch zugegebenen Sauerstoff verbrannt werden. Die thermische Stabilität der Partikel nimmt geringfügig durch die Gegenwart der Vernetzer ab. Diese Abnahme ist jedoch unsystematisch.

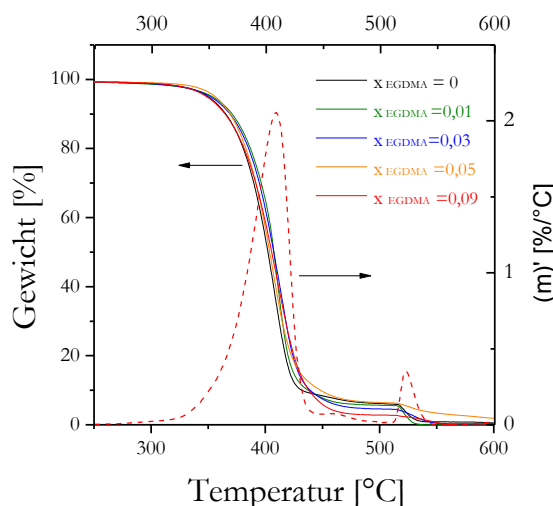


Abbildung 66: Gewichtsänderung und erste Ableitung der Zerfallskurve für mit EGDMA vernetzte PEA-Nanopartikel (Heizrate 10K/min)

Charakteristische Änderungen werden im Fall des bifunktionellem Acrylats TPGDA und des trifunktionellen Acrylats beobachtet. Bei Einsatz von TPGDA wird die Onset-Temperatur besonders beim Einbau größerer Anteile des Comonomers zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Im Fall des TPGDA führt die früher einsetzende Zersetzungstemperatur zu

einer niedrigeren maximalen Zersetzungstemperatur. Oberhalb der Temperatur, bei der die thermische Zersetzung ein Maximum erreicht, bilden sich auch bei diesem System Verkohlungsrückstände in einem ähnlichen Umfang wie bei EGDMA. Der Anteil der gebildeten Verkohlungsrückstände zeigt keine systematische Abhängigkeit von der Konzentration des Comonomeren (Abbildung 67).

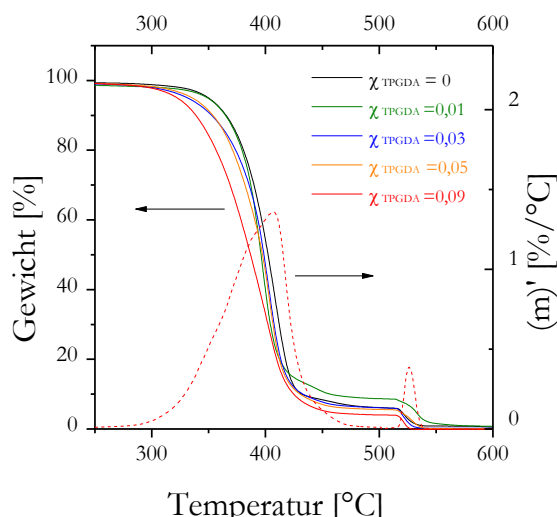


Abbildung 67: Gewichtsänderung und erste Ableitung der Zerfallskurve für mit TPGDA vernetzte PEA-Nanopartikel (Heizrate 10K/min)

Sowohl bei dieser Sorte von Partikeln als auch bei denen, die mit EGDMA vernetzt wurden, entspricht der thermische Abbau einem einstufigen Prozess. Bei dem trifunktionellen Vernetzer 'TMPET' wurde wiederum eine geringfügig niedrigere Onset-Temperatur beobachtet (Abbildung 68). Mit steigender Konzentration an Vernetzer verläuft der thermische Abbauprozess oberhalb der maximalen Zersetzungstemperaturen langsamer ab, als bei den anderen Partikelsorten, wodurch ein zweistufiger Abbauprozess beobachtet wird, in dem sich mit zunehmender Vernetzungskonzentration der Verkohlungsrückstand bei höheren Temperaturen bildet. Mit der Steigerung der Konzentration von 'TMPET' wird die Abbaukurve immer flacher. In der Literatur wurde angenommen, dass die thermische Degradation von Acrylatpolymeren einen zufälligen Charakter besitzt [113]. Im Laufe der thermischen Beanspruchung kommt es zu einer homolytischen Spaltung der Ketten und danach zu Transferreaktionen. Während der Transferreaktionen entstehen ungesättigte niedermolekulare Verbindungen [114].

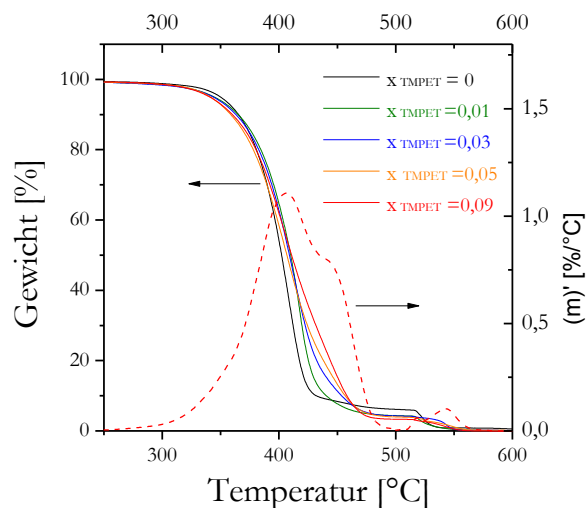


Abbildung 68: Gewichtsänderung und erste Ableitung der Zerfallskurve für mit TMPET vernetzte PEA-Nanopartikel (Heizrate 10K/min)

Die Geschwindigkeit des Zersetzungsprozesses ist von der Stabilität der während der homolytischen Spaltung entstehenden Radikale abhängig. Die Stabilität der Radikale steigt mit deren Substitutionsgrad. Die etwas höhere thermische Stabilität der Partikel, die mit dem trifunktionellen Acrylat hergestellt worden sind, kann auf den chemischen Charakter des Triacrylates zurückgeführt werden, das in seiner Struktur quartäre Kohlenstoffatome enthält, die eine höhere thermische Stabilität aufweisen.

5.2 Herstellung von Elastomerkompositen mit kontrolliertem Aufbau

Im Anschluss an die Synthese und die Charakterisierung der polymeren Nanopartikel soll im Folgenden ihre Einarbeitung in eine Kautschukmatrix und ihr Einfluss auf die Eigenschaften der daraus hergestellten Elastomere vorgestellt werden. Die Einarbeitung der polymeren Partikel in einen Kautschuk führt im Grunde zu einem Verschnitt (Blend) mit einer invarianten, weitgehend prozessunabhängigen Phasenmorphologie. Je nach Vernetzungsdichte bzw. Härte der Partikel kann ein solcher Verschnitt eine Kombination der Eigenschaften der Einzelkomponenten darstellen, oder auch eine hydrodynamische Verstärkung durch die polymeren Partikel zeigen, wenn die Härte der Partikel ausreichend hoch ist.

Das oben angeführte Konzept der prozessunabhängigen Phasenmorphologie dieser Blends ergibt sich aus der Tatsache, dass die in die Matrix eingearbeiteten polymeren Füllstoffpartikel eine definierte Größe haben, die sich unter dem Einfluss von Prozessparametern wie Mischzeit, Schergeschwindigkeit oder Temperatur nicht ändern. Somit sind diese Blendsysteme mit einer prozessinvarianten Phasenmorphologie, in denen die Polymerpartikel die dispergierte Phase darstellen, ein Sonderfall der Polymerblends. Für die Untersuchungen wurden Partikel mit unterschiedlicher Glasübergangstemperatur bzw. Vernetzungsgrad eingesetzt. Ferner wurde der Volumenbruch der Partikel variiert, um den Einfluss der Konzentration auf die Eigenschaftsänderungen zu beschreiben.

Als Matrixpolymer wurde Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (Nitrilkautschuk bzw. NBR) ausgewählt. In der Literatur sind ähnlich aufgebaute Blendsysteme bestehend aus unpolaren Polymerpartikeln in unpolaren bzw. polaren Kautschuken beschrieben [115] [116] [117].

Das vorliegende Kapitel liefert mit einem System bestehend aus polaren Polymerpartikeln in einer polaren Kautschukmatrix einen Beitrag zum Verständnis von Blends mit prozessunabhängiger Phasenmorphologie. Damit soll auch das Einsatzspektrum der Polymerpartikel in Elastomeren erweitert werden. Die Wechselwirkungscharakteristik zwischen den Polymerpartikeln und der Kautschukmatrix wird anhand von rheologischen, mechanischen und mechanisch-dynamischen Untersuchungen abgeleitet.

5.2.1 Einarbeiten der Partikel

Die am häufigsten angewandte Methode zur Herstellung von zweiphasigen Elastomerverschnitten ist der mechanische Mischprozess, in dem hochviskose Komponenten unter Einsatz hoher Scherkräfte miteinander vermenzt werden. Die im Mischprozess eingestellte Phasenmorphologie wird nachträglich durch eine chemische Vernetzung fixiert. Entsprechend hängt die Domänengröße der dispergierten Komponente von der Grenzflächenspannung zwischen den Komponenten, der Viskosität der Matrix, dem Viskositätsver-

hältnis der Komponente und der im Mischprozess herrschenden Scherrate ab. Aufgrund der Komplexität dieser meist nichtlinearen Einflussfaktoren ist die resultierende Morphologie der Verschnitte nur bedingt steuerbar, da sich bei längeren Mischzeiten größere Temperaturgradienten einstellen, die sowohl die Grenzflächenspannung als auch die Viskositäten der Mischungsbestandteile verändern. Die Art der Wechselwirkungen zwischen den Mischungskomponenten bestimmt die Phasenseparation während des Mischprozesses und die Grenzflächenspannung. Durch die Dauer eines Mischzyklusses und der eingetragenen Energie wird letztendlich die Domänengröße der dispergierten Phase bestimmt. Nochmals schwieriger ist die Steuerung des Vernetzungsgrades der verschiedenen Phasen, da sich die Vernetzungschemikalien in den Phasen aufgrund ihrer Löslichkeit unterschiedlich verteilen. Es ist praktisch nicht möglich, die Vernetzung der einzelnen Phasen unabhängig voneinander durchzuführen. In der Regel kommt es zu einer Verteilung des Vernetzungssystems, die wiederum zu einer nicht homogenen Vernetzung führt. Trotz der Vielfalt an eingesetzten Hilfskomponenten ist das Erreichen von bestimmten Eigenschaften der Verbundstoffe dementsprechend nur begrenzt möglich.

Die in dieser Arbeit angewendete Strategie durch Einarbeiten der vorvernetzten und maßgeschneiderten Polyacrylatpartikel in eine Kautschukmatrix hat den Vorteil, dass die vorgestellten Schwierigkeiten, die im Mischprozess auftreten können, in diesem Fall vermindert werden, so dass das Eigenschaftsbild der Komposite vom Verarbeitungsprozess unabhängig wird. Die Domänengröße der dispergierten Phase (Polymerpartikel) wurde bereits während deren Herstellung mittels vernetzender Emulsionspolymerisation bestimmt und ist somit vom Mischprozess unabhängig. Der Vernetzungsgrad der dispergierten Phase (und damit deren Härte) wird über die Art und Konzentration des eingesetzten Comonomers gesteuert. Die hier angewandte Methode bietet somit eine Alternative zu der herkömmlichen Arbeitsweise und ermöglicht eine Herstellung von zweiphasigen Kompositen mit definierter Morphologie. Anders als mit der konventionellen Blendtechnologie, in der sich die Phasenmorphologie mit dem Anteil der Komponenten von einer Insel-Matrix hin zu einer kontinuierlichen Phasenmorphologie ändert, führt die hier benutzte Methode immer zu einer Insel-Matrix Morphologie, d.h., die polymeren Partikel bilden immer diskrete dispergierte Domänen, die je nach Grenzflächenspannung im Matrixpolymer homogen verteilt sind (bei niedriger Grenzflächenspannung) oder Agglomerate bilden (bei hoher Grenzflächenspannung). Diese Strategie stellt einen Vorteil bei der Herstellung von polymeren Zweiphasensystemen dar. Durch das mechanische Einarbeiten der vernetzten Polyacrylatpartikel in die Kautschukmatrix mit anschließender Vernetzung der Kautschukmatrix wird eine kontrollierbare Morphologie gewährleistet.

Für die Untersuchungen wurden einfache Modellkomposite hergestellt. Die Mischungsbestandteile für die Kompositenherstellung sind in Tabelle 6 aufgelistet. Für die Untersuchungen wurde NBR mit einem Gehalt von 34% Acrylnitril verwendet. Als dispergierte Phase

wurden moderat bis stark vernetzte Partikel eingesetzt, die auf Basis von Ethylacrylat und bi- bzw. trifunktionellen Acrylatcomonomeren (TPGDA und TMPET) hergestellt wurden. Um die kontinuierliche Phase zu vernetzen, wurde ein technisch gängiges Vernetzungssystem eingesetzt, das auf Schwefel und Beschleuniger basiert. Die Rezeptur des Compounds ist in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6: Mischungsbestandteile des Elastomerkomposites

Komponent	Funktion	Mengenanteil
Nitrilkautschuk	Kautschukmatrix, kontinuierliche Phase	100 Teile
Polyacrylat Partikel	Füllstoff, dispergierte Domäne	10-50 Teile
Mahlschwefel	Vernetzungschemikalie für Kautschukmatrix	1,5 Teile
N-cyclohexylbenzothiazol-2-sulfenamid (CBS)	Beschleuniger der Vernetzungsreaktion	1,5 Teile

Die Kautschuk/Partikel-Mischungen wurden auf einem Laborwalzwerk (Länge = 350, Walzendurchmesser = 150 mm) bei einer Walzengeschwindigkeit von jeweils 16 und 20 U/min hergestellt. Der Unterschied in der Umdrehungsgeschwindigkeit der Walzen erlaubt eine effektive dispersive Mischwirkung.

Zu Beginn des Prozesses wurde der NBR kurz auf der kalten Walze plastifiziert. Danach wurden die Polymerpartikel (Tabelle 7) 15 Minuten lang stufenweise in den Kautschuk eingearbeitet. Im Anschluss wurde Schwefel und Beschleuniger zugegeben und die Mischung wurde 10 Minuten lang homogenisiert. Die Menge der Vernetzungschemikalien wurde in allen Fällen gleich gehalten.

Tabelle 7: Charakteristika der in NBR eingemischten Polymerpartikel

Bezeichnung	Partikel		
	Vernetzungsgrad	Zusammensetzung	Tg [°C]
PEA-TA-M	moderat (M)	PEA-co-5mol%TMPET (TA)	7
PEA-TA-S	hoch (S)	PEA-co-10mol%TMPET(TA)	15
PEA-DA-M	moderat (M)	PEA-co-10mol%TPGDA(DA)	5
PEA-DA-S	hoch (S)	PEA-co-20mol%TPGDA(DA)	13
PEA-TA-AA-S	hoch (S)	PEA-co-10mol%TMPET(TA)-co-Acrylsäure(AA)	
Rußpartikel	-	N 990	-

Die hergestellten Kautschukmischungen wurden 24 Stunden gelagert und danach die Probekörper in einer Presse bei 160°C unter 280 bar vernetzt. Die optimale Vernetzungszeit wurde anhand von vorher ermittelten Vernetzungsisothermen in einem Rheometer bestimmt. Dabei wird die Zeit ausgewertet, die erforderlich ist, um 90% des maximalen Drehmoments zu erreichen. Aus den erhaltenen Platten wurden 24 Stunden nach der Herstellung Probekörper für die physikalischen Untersuchungen der Vulkanisate ausgestanzt.

5.2.2 Einfluss der Polymerpartikel auf die Vernetzungsreaktion

Der erste Aspekt, der bei der Vernetzung verfolgt wurde, ist der Einfluss der Füllstoffpartikel auf den zeitlichen Verlauf des Prozesses. Allgemein wird angenommen, dass die Merkmale der Vernetzungsreaktion bei Verwendung von verstärkenden Füllstoffen, wie z. B. Rußen, unverändert bleiben [118]. Es ist bekannt, dass Füllstoffe mit saurer Oberfläche (wie gefällten Kieselsäuren) die Kinetik der durch organische Basen beschleunigten Schwefelvernetzung verlangsamen. Eine umgekehrte Wirkung wird bei Füllstoffen mit basischer Oberfläche (wie Schichtsilikaten) beobachtet. Durch den Einsatz saurer Füllstoffpartikel (wie Kieselsäure) kann es zu einer Untervernetzung der Kautschukmatrix kommen, weswegen man bewusst basische Rezepturkomponenten zumischt. Ein ähnliches Verhalten kann durch Adsorption der Vernetzungschemikalien auf der Oberfläche nanoskaliger Füllstoffe hervorgerufen werden.

Der Einsatz von Polymerpartikeln kann ebenfalls zur Änderung der Vulkanisationseigenschaften führen, wenn funktionelle Gruppen in den Partikeln an dem Vernetzungsprozess beteiligt sind. Nach den Untersuchungen von Fröh [117] diffundiert ein Teil des Vernetzungssystems in die Polymerpartikel und steht für die Vernetzungsreaktion nicht mehr zur Verfügung. Zwar konnte eine Rückdiffusion beobachtet werden, die jedoch nicht den Verlust an Vernetzungschemikalien in der Matrix ausgleicht.

Für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben wurde der Verlauf anhand von Vernetzungsisothermen verfolgt. Dabei wird der Anstieg der Rückstellkraft in dem entstehenden Netzwerk bei einer konstanten Deformation unter isothermen Bedingungen zeitabhängig registriert. Die theoretische Grundlage für das Messprinzip stellt die Proportionalität zwischen der elastischen Rückstellkraft des Systems und der Anzahl der Netzbögen pro Volumeneinheit des Netzwerks (Vernetzungsdichte) dar. Diese Rückstellkraft wird durch das Drehmoment (D) dargestellt, so dass für den Prozess gilt:

$$D \sim v_e \sim f(I)$$

Zunächst wurden Mischungen aus NBR mit Polyacrylatpartikeln mit hohem Vernetzungsgrad, einer Größe von ca. 60 nm und einer Glasübergangstemperatur von ca. +17°C untersucht, wobei der Füllstoffvolumenbruch von 0,09; 0,17; 0,23 und 0,33 variiert wurde. Abbildung 69 zeigt die zeitliche Entwicklung des Drehmomentes für die jeweiligen Mischungen. Aus dem Kurvenverlauf ist ersichtlich, dass die Vernetzungsreaktion erst nach einer Inkubationszeit einsetzt. Diese Verzögerung ist im Wesentlichen auf die Bildung eines aktiven Be-

schleuniger-Komplexes zurückzuführen, der mit Allylprotonen in einer Substitutionsreaktion Vernetzungsknoten bilden [1].

Da in diesem Zeitfenster noch keine Vernetzung stattfindet, entspricht das minimale Drehmoment in etwa der Viskosität der Probe. Im Anschluss an die Inkubationszeit erfolgt die Bildung von Netzknoten, was wiederum durch einen Anstieg des Drehmoments angezeigt wird. Nach der Beendigung der Vernetzungsreaktion erreicht das Drehmoment einen zeitlich konstanten Wert ($S_{\max}$) der der Vernetzungsdichte entspricht [1].

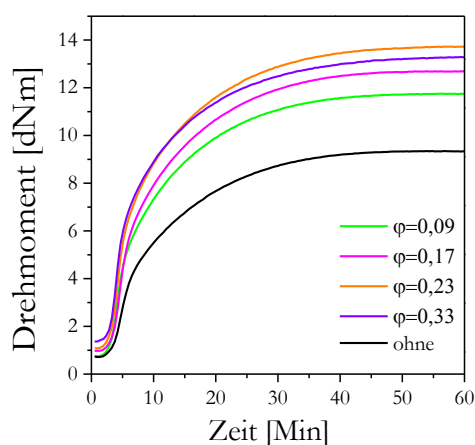


Abbildung 69: Vulkanisationsisotherme für NBR-Kautschuk, mit PEA-Nanopartikeln (10mol% TMPET), Volumenbruch ist angegeben

Durch den Einsatz der Partikel wird ein leichter Anstieg der Mischungsviskosität registriert. Nach der Induktionsperiode werden ein schneller Anstieg der Netzwerkbildung und insbesondere ein Anstieg des maximalen Drehmomentes registriert, der mit dem Volumenbruch der polymeren Partikel zunimmt. Der Einfluss der Partikel auf das minimale und maximale Drehmoment als Funktion des Volumenbruchs der polymeren Partikeln kann ebenfalls in Abbildung 70 gesehen werden. Bei einem Füllstoffvolumenbruch von $\phi = 0,33$ wurde auffällig, dass das maximale Drehmoment nicht mehr proportional ansteigt, sondern – den Messfehler berücksichtigend – einen ähnlichen Wert wie bei $\phi = 0,23$ annimmt.

Durch den Einsatz der polymeren Partikel wird das Drehmoment bei $\phi = 0,2$ um einen Faktor 5 erhöht, wodurch sich die Verstärkungswirkung dieser Partikel zeigt. Abbildung 71 zeigt einen Vergleich der Vernetzungsisotherme für Composite mit polymeren Füllstoffpartikeln mit einem „inaktiven“ Ruß (CB N990) bei einem konstanten Füllstoffvolumenbruch ($\phi = 0,33$). Aufgrund der oben angeführten Abweichungen zeigen die Polymerpartikel im Vergleich zu Ruß N990 ein niedrigeres maximales Drehmoment. Zusätzlich zu dem Fehler, dem das geringere Drehmoment mit der Probe zuzuschreiben ist, wird berücksichtigt, dass bei der Vernetzungstemperatur von 160 °C die Polymerpartikel sich im kautschukelastischen

Zustand befinden und so nicht mehr ausreichende Härte haben, um ein ähnlich hohes Drehmoment wie die rußgefüllten Proben zu erreichen.

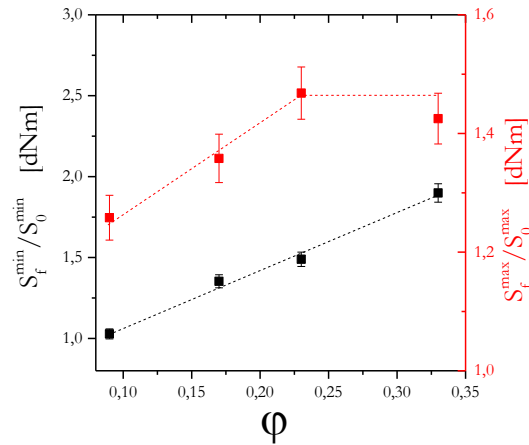


Abbildung 70: Abhängigkeit des minimalen und maximalen Drehmoments für die NBR-Komposite mit PEA-Nanopartikeln (10mol% TMPET)

Bei Partikeln, deren Oberfläche mit Acrylsäure modifiziert wurde, sind zwei Effekte zu beobachten: erstens kommt es zu einer Retardation der Vulkanisationsreaktion, so dass der Anstieg der Vernetzungsisotherme knapp zwei Minuten später im Vergleich zu unmodifizierten Partikeln einsetzt. Zweitens wird ein kontinuierlicher Anstieg des Drehmoments beobachtet („marching modulus“).

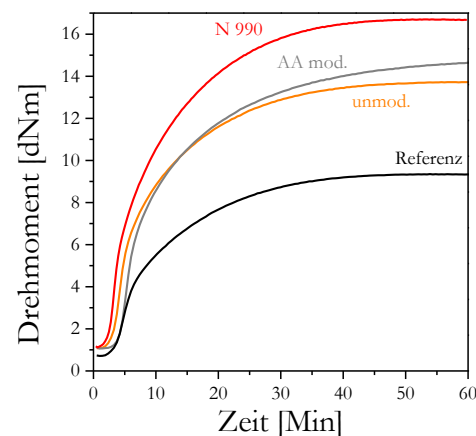


Abbildung 71: Vernetzungsisotherme für NBR-Komposite mit diversen Füllstoffpartikeln bei Volumenbruch 0,33, bestimmt mittels Rheometer bei 160°C

Dieses Verhalten ähnelt dem von gefällter Kieselsäure, an deren Oberfläche die basischen Bestandteile des Vernetzungssystems adsorbieren, bzw. chemisch gebunden werden.

5.2.3 Einfluss der Polymerpartikel auf die Compositeigenschaften

5.2.3.1 Härte

Die Einarbeitung von polymeren Partikeln in die NBR-Matrix führt zu Kompositen, die bei Raumtemperatur mit dem Volumenbruch an PNP zunehmend härter werden. Dabei ist jedoch die Härte geringer als bei rußgefüllten NBR-Vulkanisaten (bei gleichem Volumenbruch). Dadurch ist ersichtlich, dass durch die chemische Zusammensetzung der polymeren Partikel nicht nur deren Vernetzungsgrad, sondern auch ihre Härte eingestellt werden kann. Die Härte der Proben ist der Glasübergangstemperatur der jeweiligen Partikel proportional. Dies gilt nur für Partikel, die mit gleichem vernetzenden Comonomer hergestellt wurden. Wenn man Füllstoffpartikel, die mit bifunktionellem Vernetzer hergestellt wurden, mit solchen, die mit trifunktionellem Vernetzer hergestellt wurden, vergleicht, so stellt man fest, dass die erste Gruppe von Kompositen trotz der ähnlichen Glasübergangstemperatur der Partikel eine niedrigere Härte hat als die, die mit trifunktionellem Vernetzer synthetisiert wurden (Abbildung 72).

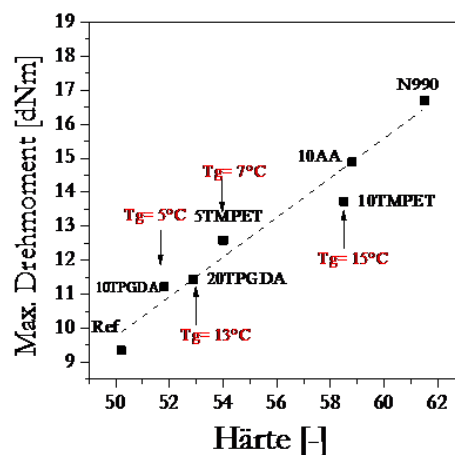


Abbildung 72: Abhängigkeit des maximalen Drehmomentes für NBR-Komposite mit Volumenbruch 0,33 der Polymernanopartikel als Funktion der Härte

Somit kann über das eingesetzte Comonomer in den Partikeln die Härte der Komposite über einen bestimmten Temperaturbereich eingestellt werden. Über die Lage der T_g der PNP werden NBR Elastomere mit thermosensitiver Härte zugänglich.

5.2.3.2 Zug-Dehnungs-Verhalten

Die quasistatische Zugprüfung ermöglicht eine umfassende Beurteilung der materialspezifischen Werkstoffeigenschaften. Dabei können die Kenngrößen wie Elastizitätsmodul (Yo-

ung-Modul), Spannungswert unter definierten Bedingungen, Reißfestigkeit sowie Reißdehnung bestimmt werden.

Young - Modul

Für das System NBR/PNP wurde eine ausgeprägte Abhängigkeit des Young-Moduls vom Volumenbruch der Partikel beobachtet. Ein solches Verhalten der Füllstoffpartikel wird durch zwei theoretische Ansätze beschrieben, die in dem Abschnitt 3.4.1.2 dargestellt wurden. Es wurde gefunden, dass das betrachtete System durch die Einstein-Smallwoods-Gleichung beschrieben wird und weicht von der Guth-Gold-Beziehung ab (Abbildung 73). Diese Übereinstimmung könnte durch die Vorstellung erklärt werden, dass die Polymerpartikel gut in der Matrix verteilt sind, ohne ein durchgehendes Netzwerk zu bilden, so dass einzelne Partikel bzw. kleine Aggregate miteinander nur selten in Kontakt kommen. Dieser Fall kann auftreten, wenn die Polarität der polymeren Partikel und der Kautschukmatrix so ähnlich sind, dass aufgrund einer niedrigen Grenzflächenspannung eine gute Dispersion vorliegt und sich kein durchgehendes Füllstoffnetzwerk bildet. Unterhalb der Perkolationsschwelle, an der sich ein Füllstoffnetzwerk bildet, liegen die Partikel prinzipiell dispergiert vor und leisten den experimentell beobachteten hydrodynamischen Beitrag zur Verstärkung. Für die hier untersuchten Systeme kann aufgrund der geringen Polaritätsunterschiede davon ausgegangen werden, dass auch bei einem hohen Füllstoffvolumenbruch von $\phi=0,33$ noch kein Füllstoffnetzwerk ausgebildet ist und dass die Perkolationsschwelle bei noch höheren Füllstoffkonzentrationen liegt.

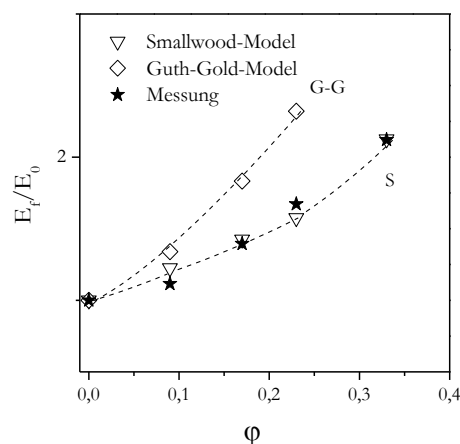


Abbildung 73: Bezogener Young-Modul für NBR-Komposite in Abhängigkeit des Volumenbruchs PEA-co-10mol%TMPET-Partikel (E_0 -Young Modul für ungefülltes NBR)

Um diese Annahme mit einem unabhängigen Experiment zu überprüfen, wurden TEM-Aufnahmen von Kompositen mit einem Volumenbruch der Partikel von 0,33 durchgeführt (Abbildung 74).

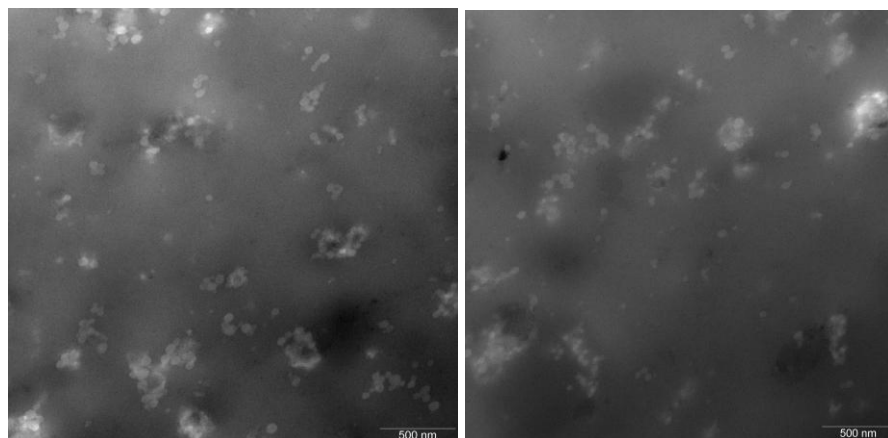


Abbildung 74: TEM Aufnahme von NBR-Kompositen mit einem Volumenbruch von 0,33 der PEA-co-10mol%-TMPET-Partikel

Die mikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass viele der Aggregate, die durch den Trocknungsprozess entstanden sind, beim mechanischen Einmischen auf der Walze zu Primärteilchen abgebaut wurden. Die kleinen Cluster zeigen eine relativ homogene Verteilung in der NBR-Matrix, was auf eine gute Wechselwirkung zwischen den Phasen hindeutet. Bei der untersuchten Partikelkonzentration ist kein durchgehendes Netzwerk zu beobachten, was sich wiederum mit der hydrodynamischen Verstärkung deckt. Anhand der TEM-Aufnahmen wurde auch gezeigt, dass zwischen den Partikeln wenig direkte Kontakte vorkommen, was wiederum für eine gute Dispergierbarkeit spricht.

Spannungswerte

Im Zug-Dehnungs-Verhalten von gefüllten NBR-Kompositen wird im Vergleich zur Referenz das Verstärkungspotential der polymeren Partikel deutlich. Über den gesamten Dehnungsbereich ist eine Erhöhung der technisch relevanten Werte zu sehen. Die Wirkung von Partikeln, die mit TMPET als Vernetzer in einer Konzentration von 10mol% hergestellt wurden, ist beispielhaft in Abbildung 75 dargestellt. Im Bereich kleiner Dehnungen zeichnet sich ein deutlicher Anstieg des Young-Moduls mit steigendem Volumenbruch an Partikeln ab. Über einen Deformationsbereich bis ca. 5% nehmen die Spannungswerte deutlich zu. Um diesen Effekt zu beschreiben, wird hier ein Verstärkungsfaktor eingeführt, der sich als bezogener Spannungswert (σ_t/σ_o) definiert. So kann bei konstanter Dehnung (ϵ) der Einfluss der PNP aufgezeigt werden. Man stellt so fest, dass die PEA-PNP das System proportional zum Volumenbruch verstärken.

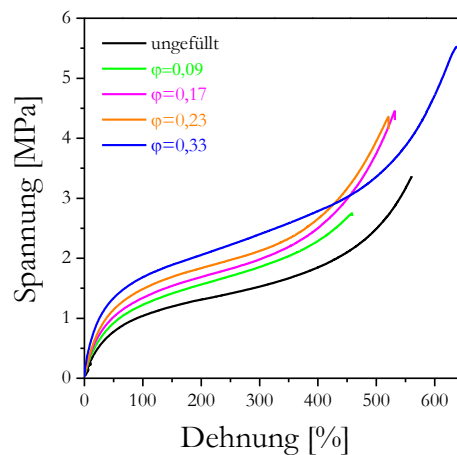


Abbildung 75: Spannungs-Dehnungs-Kurven von NBR-Kompositen mit variiertem Volumenbruch der PEA-Nanopartikel (10mol%TMPET)

Die zu hohen Deformationen beobachtete Abnahme des Verstärkungsfaktors stellt im Vergleich zu konventionellen Füllstoffen wie Ruß oder Kieselsäure einen Nachteil dar. Anhand der Experimente ist ersichtlich, dass durch den Einsatz von Ruß N 990 (Volumenbruch 0,23) ein doppelt so hoher Verstärkungsfaktor erzielt wird, wie mit gleichem Volumenbruch der polymeren Partikel (Abbildung 76). Dieses Ergebnis kann wiederum auf die relativ niedrige Tg der Partikel zurückgeführt werden.

Die Zugfestigkeit der Proben wird durch einen höheren Volumenbruch an Partikeln fast verdoppelt. Im Vergleich zu konventionellen Füllstoffen nimmt die Reißdehnung nicht stark ab, sondern bleibt im ähnlichen Bereich wie beim ungefüllten Polymer.

In bestimmten Fällen werden sowohl die Reißdehnung als auch die Reißfestigkeit erhöht. Dies ist ein Indiz, dass diese Systeme einen höheren Energieeintrag verkraften, bevor es zum Versagen des Materials kommt.

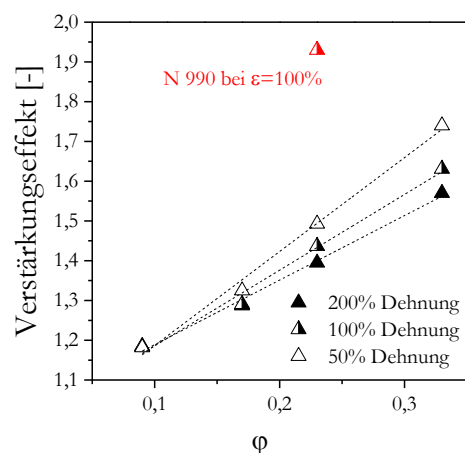


Abbildung 76: Verlauf des Verstärkungsfaktors für die NBR/PNP-Komposite in Abhängigkeit des Volumenbruchs (10mol%TMPET) bei 50, 100 und 200% Dehnung

Um zu überprüfen, ob die Erhöhung der Polarität der Füllstoffpartikeloberfläche zur Verbesserung der Wechselwirkung zwischen den beiden Phasen und zur Änderung der physikalischen Eigenschaften führt, wurden die Polymerpartikel mit einem zusätzlichen Gehalt an Acrylsäure eingesetzt. Durch die -COOH Gruppen an der Partikeloberfläche kommt es zu einer stärkeren Wechselwirkung zwischen den Phasen.

Als Folge dieser Modifizierung wird bei Partikeln deren Oberfläche mit Acrylsäure modifiziert wurde, ein höherer Young-Modul festgestellt. Aufgrund der stärkeren H-Brückenbildung der Carboxylgruppen mit den Nitrilgruppen der Matrix wird die Phasenanbindung gegenüber den nicht modifizierten Partikeln, die lediglich Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zu Matrix ausbilden, deutlich erhöht (Abbildung 77). Bemerkenswert ist, dass die oberflächenmodifizierten Partikel auch einen höheren Young-Modul haben, als der inaktive Ruß (CB N990). Im Bereich kleiner bis mittlerer Dehnung wird eine signifikante Erhöhung den Spannungswerte durch die polymeren Partikel verursacht.

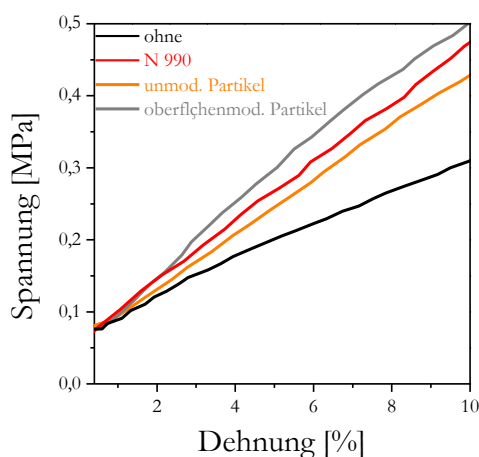


Abbildung 77: Auszug aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven von NBR-Kompositen mit unterschiedlichen Füllstoffpartikeln bei konstantem Volumenbruch von 0,33

Es ist anzunehmen, dass durch den sauren Anteil dieser Partikel die Vernetzung des NBR nicht optimal abläuft, so dass die Reißfestigkeit in diesem Fall etwas niedriger liegt.

5.2.3.3 Dynamische Eigenschaften

Die Einarbeitung der polymeren Partikel in die Polymermatrix führt zu Veränderungen im dynamisch-mechanischen Eigenschaftsbild der Komposite. Diese betreffen vor allem die Temperaturabhängigkeit des Speicher- bzw. des Verlustmoduls, die das viskoelastische Eigenschaftsbild der Komposite prägen. Die Fragestellung ist, in welchem Ausmaß die auftretende Zweiphasigkeit der Komposite die dynamisch-mechanischen Eigenschaften verändert und ob diese Veränderungen zu technisch nutzbaren Anwendungen führen können.

Der Verlauf des Speichermoduls als Funktion der Temperatur wurde bei einer Deformationsfrequenz von 1 Hz aufgenommen. Der Einfluss der polymeren Partikel auf den Spei-

chermodul der glasartig erstarrten Systeme ist gering. Im Bereich zwischen -30 und -10°C tritt eine über mehrere Dekaden erfolgende Modulabnahme auf, die dem Glasübergang der Kautschukmatrix entspricht. Parallel zu dem Abfall von G' tritt ein Dämpfungsmaximum im Glasprozess auf, das den Grad der dispergierten mechanischen Energie beschreibt. Die Glasübergangstemperatur, die am Wendepunkt der $G'(T)$ bzw. am Maximum der $\tan(\delta)$ Funktionen ermittelt wurde, liegt bei den Kompositen, die polymere Partikel enthalten, geringfügig höher, als in der ungefüllten Matrix. Ein ähnliches Verhalten wird auch bei den Systemen beobachtet, die konventionelle Füllstoffe enthalten. Im Dämpfungsmaximum nehmen die $\tan(\delta)$ -Werte mit zunehmenden Volumenbruch an polymeren Partikeln zu. Dieser Effekt ist dem Verlustmodul G'' geschuldet. Die Temperaturabhängigkeit der mechanischen Moduli ist für die untersuchten NBR/PEA-Komposite in Abbildung 78 dargestellt.

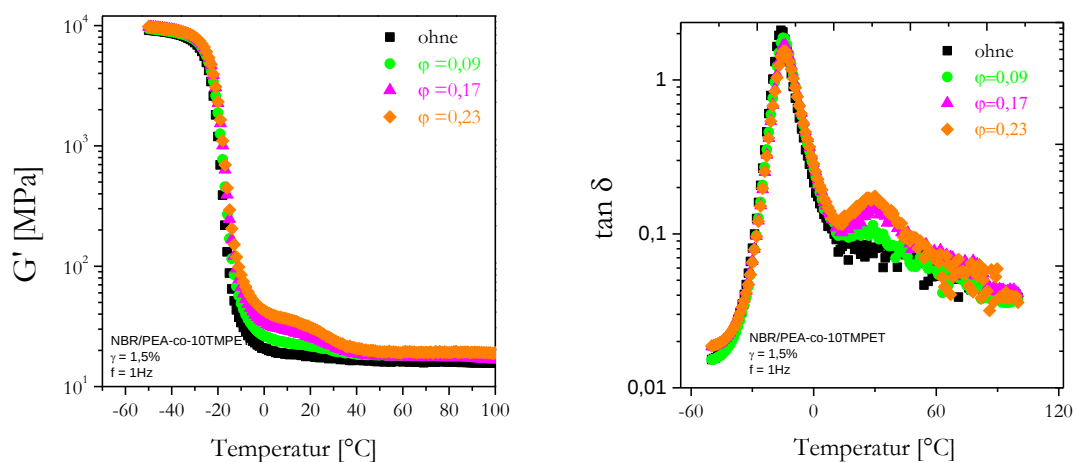


Abbildung 78: Speichermodul (links) und Verlustwinkel $\tan(\delta)$ (rechts) in Abhängigkeit von der Temperatur für die NBR-Komposite mit steigendem Volumenbruch von PEA-Nanopartikeln mit 10mol% TPMET als vernetzendem Comonomer

Oberhalb der Glasprozesses wird für die Kautschukmatrix durch die Zugabe von Polymerpartikeln ein zunehmend breiteres Plateau für G' bzw. das Auftreten eines zweiten Dämpfungspeaks mit ebenfalls steigender Amplitude beobachtet. Dieser Peak ist eindeutig auf die Polymerpartikel zurückzuführen, die nach DSC-Messungen eine Glasübergangstemperatur von ca. 17°C aufweisen. Im Vergleich zu diesem Wert liegt der mittels dynamisch-mechanischer-Analyse (DMA) gemessene Glasübergang der polymeren Partikel bei einer höheren Temperatur, was sich aus der höheren Messfrequenz der dynamisch-mechanischen Methode ergibt. Im Vergleich zu quasistatischen DSC-Analysen liegt der über DMA Untersuchung ermittelte T_g -Wert um 7°C höher.

Der Einfluss der Partikel auf den Speichermodul wird bereits bei einem Volumenbruch der Partikel von $\phi=0,09$ detektiert. Die Verstärkung der NBR-Matrix ist im kautschukelastischen Bereich wesentlich stärker ausgeprägt, als im Glaszustand. Der Anstieg des Speichermoduls

G' mit der Konzentration der eingearbeiteten Polymerpartikel erfolgt bei 10 °C nach der Gleichung:

$$\log \left(\frac{G'_1}{G'_0} \right) = 1 + a\phi \quad (31)$$

Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 79 dargestellt. Charakteristisch für dieses System ist, dass oberhalb der Tg der Partikel der verstärkende Effekt nicht mehr auftritt. Es bedarf daher einer Mindesthärte der dispergierten Domänen, um einen hydrodynamischen Verstärkungseffekt zu erzeugen. Somit kann mit diesem Konzept das dynamisch-mechanische Verhalten in einem Temperaturbereich gezielt geändert werden. Der Temperaturbereich ist von der Tg der Partikel und somit von der Konzentration des eingesetzten Comonomers abhängig.

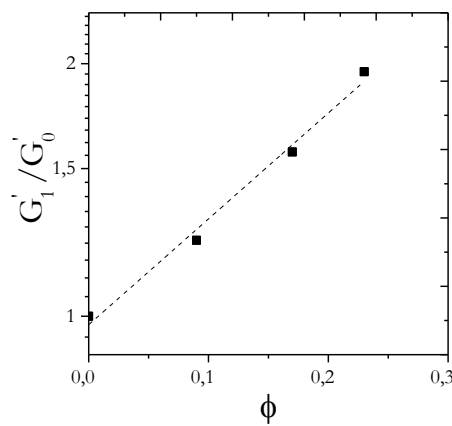


Abbildung 79: Anstieg des Speichermoduls als Funktion des PNP-Volumenbruchs bei 10°C

Ein ähnliches Verhalten wird beim Einsatz von konventionellen Füllstoffen mit konstanter Härte nicht beobachtet. Hier zeigen sich die Änderungen im Wert des Speichermoduls bzw. des Verlustfaktors über den gesamten entropieelastischen Bereich.

Die gezielte Einstellung der viskoelastischen Eigenschaften kann durch die Variation der thermischen Eigenschaften der Partikel erfolgen. Dazu werden die Erkenntnisse genutzt, die Glasübergangstemperatur bzw. die Härte der Partikel bis zur Tg durch die Art und Konzentration der eingesetzten Comonomere und den Synthesbedingungen der Partikel einzustellen. Durch diese Strategie besteht eine weitere Möglichkeit, die dynamisch-mechanischen Eigenschaften von Kompositen nach Wunsch einzustellen.

In Abbildung 80 ist der Temperaturverlauf von G' bzw. $\tan(\delta)$ von Kompositen dargestellt, bei denen der gleiche Volumenbruch an Partikeln mit unterschiedlicher Glasübergangstemperatur eingearbeitet wurde. In den resultierenden Kurven zeigt sich, dass die thermischen Eigenschaften der Partikel das dynamisch-mechanische Eigenschaftsbild maßgeblich beeinflussen. Durch eine geeignete Auswahl der Partikel kann dem Verhalten der Matrix Effekte

der zweiten Komponenten übertragen werden. Einerseits kann bis zu T_g der Partikel ein mittlerer Speichermodul bzw. Steifigkeit aufrechterhalten werden. Andererseits kann das zweite Dämpfungsmaximum, welches den thermischen Eigenschaften der polymeren Partikel entspricht, für eine Energiedissipation in einem gewünschten Temperatur bzw. Frequenzbereich genutzt werden.

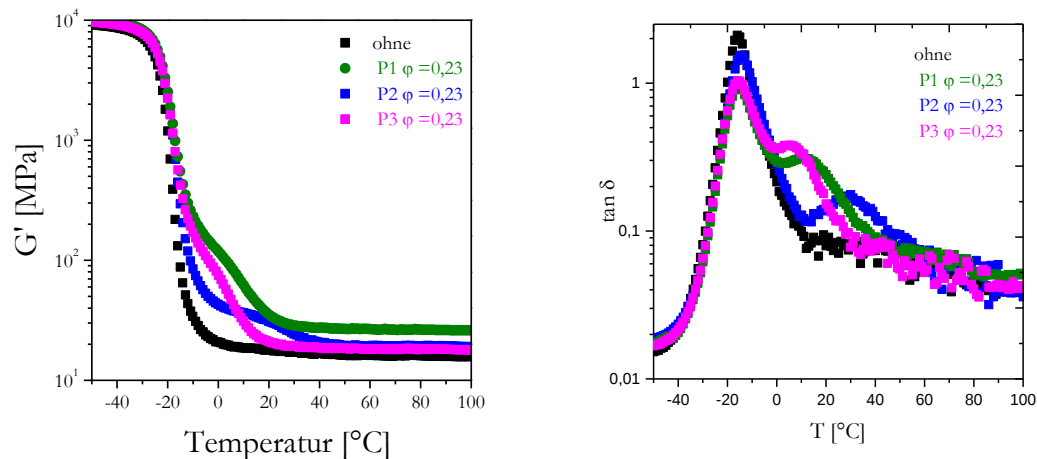


Abbildung 80: Speichermodul (links) und Verlustwinkel $\tan(\delta)$ (rechts) in Abhängigkeit von der Temperatur für die NBR-Komposite mit konstantem Volumenbruch von PEA-Nanopartikeln, P1- PEA-co-5mol%TMPET, P2-PEA-co-10mol%TMPET, P3- PEA-co-10mol% TPGDA

Die polymeren Füllstoffe können - in Abhängigkeit ihrer Eigenschaften - in einem unterschiedlichen Ausmaß zur Änderung des Erscheinungsbildes eines Komposits beitragen.

Die Steuerung von mechanisch-dynamischen Eigenschaften eines Kautschuks ist somit durch die vorgestellte Strategie der polymeren Partikel möglich.

5.3 Polymere Hybridsysteme

Bei der Entwicklung der neuen Technologien kommt den polymerbasierten Hybridsystemen eine besondere Bedeutung zu. Der Einsatz von Hybridsystemen ermöglicht es, steigenden Ansprüchen an diversifizierte Eigenschaften von Polymermaterialien zu genügen. Diese können das mechanische Leistungsspektrum, die Kombination von elektrischen und mechanischen Eigenschaften oder, wie in dem hier angestrebten Fall, schaltbare mechanische Eigenschaften betreffen. Unter Hybridsystemen werden hier mehrphasige Systeme verstanden, die aus mindestens zwei unterschiedlich aufgebauten Komponenten bestehen, z.B. Kombinationen aus anorganischen und organischen sowie polymeren Domänen, wobei jede Komponente eine spezifische Funktion ausübt, die sich autonom oder synergistisch auf das Verhalten eines Kompositmaterials übertragen lässt. Ihre Anwendung umfasst Bereiche von der medizinischen Diagnostik [119] über Sensortechnologie bis hin zur Elektrotechnik [120].

Als ein Teilziel der vorliegenden Arbeit - sollte die Herstellung von polymeren Hybridpartikeln mit magnetischen Eigenschaften untersucht werden. Dabei sollten unter Nutzung der Möglichkeiten der Emulsionspolymerisation Magnetitpartikel in Polyacrylatdomänen verkapselt werden, um diese anorganische Partikel in Elastomermatrizes dispergieren zu können und im Anschluss Materialien mit schaltbaren mechanischen Eigenschaften herzustellen. Die so erhaltenen magnetisch aktiven Polymerpartikel stellen eine neue Klasse von funktionellen Füllstoffen für Elastomerkomposite dar [7]. Das besondere bei diesem Materialkonzept ist, dass die physikalischen Eigenschaften (wie Steifigkeit und Dämpfung) der Elastomere mit den magnetisch aktiven Füllstoffen durch das Anlegen eines externen Magnetfelds gesteuert werden können.

In Verfolgung dieses Teilziels wurden in einem vorausgehenden Syntheseschritt Magnetitpartikel durch Kopräzipitation hergestellt. Durch die Wahl der Versuchsparameter im Verfahren wurden Nanopartikel mit superparamagnetischen Eigenschaften erhalten, die in Latexteilchen aus Polyethylacrylat implementiert wurden.

Um die Verträglichkeit des hergestellten Magnetits mit dem Acrylatmonomer zu gewährleisten, wurde eine Funktionalisierung der Magnetitpartikel realisiert und der Einfluss unterschiedlicher Emulgatoren untersucht.

5.3.1 Synthese und Charakterisierung von Magnetitpartikeln

Für die Herstellung von Magnetitpartikel wurden aus der Vielzahl der Methoden das Syntheseverfahren von Yamaura [121] angewendet, welches auf dem Fällungs-Prinzip beruht und von Steinke weiterentwickelt wurde [14]. Die chemische und physikalische Analyse durch Steinke hat gezeigt, dass es sich bei den hergestellten Teilchen um Magnetitstrukturen mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern handelt. Dieses wurde durch Röntgen-Pulver-

Diffraktometrie Analyse (XRD) sowie Mössbauer-Spektroskopie bestätigt. Ferner wurden die relevanten Kenngrößen wie spezifische Sättigungsmagnetisierung (σ^s) sowie magnetische Remanenz (M_R) bestimmt. Die in Abbildung 81 dargestellte Magnetisierungskurve zeigt die Änderung der Magnetisierung als Funktion der Feldstärke für die hergestellten Magnetitpartikel. Bei Betrachtung der Magnetisierungskurve wird ersichtlich, dass nach dem Abschalten eines magnetischen Feldes keine restliche Magnetisierung erhalten bleibt. Darüber hinaus wird keine Hysterese beobachtet, was für superparamagnetische Magnetitpartikel charakteristisch ist. Dabei zeigt sich eine Sättigung der Magnetisierung bei 58 emu/g.

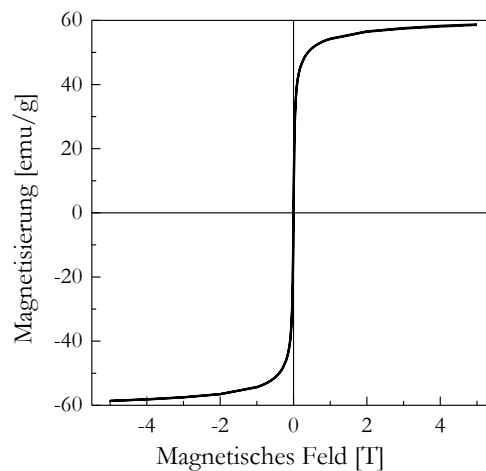
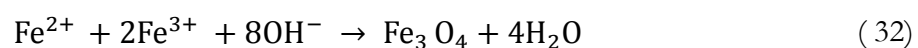


Abbildung 81: Magnetisierungskurve für Magnetitpartikel bei 300K [14]

Im Vergleich dazu liegen die Werte für Magnetit als Bulkmaterial bei 92 emu/g und für die 9 - 12 nm großen Partikel bei 58 - 65 emu/g [120]. Als Ursache für die Erniedrigung des Magnetisierungswertes im Vergleich zu Bulkmaterial wird die Anwesenheit der Fehlstellen in der Kristallstruktur an der Oberfläche des Magnetits angeführt [14].

Reaktionsdurchführung

Für die Reaktionsdurchführung wurden eine 0,5 molare wässrige Eisen-(III)-Chlorid-Lösung und eine wässrige 0,25 molare Eisen(II)-Chlorid-Lösung gemischt und anschließend eine 5 molare Natriumhydroxidlösung bei einer Temperatur von 30°C unter starkem Rühren bis zu einem pH-Wert von 11 zugegeben. Während der Kopräzipitation kommt es bei pH=7,5 zu einem Farbumschlag von braun zu tiefschwarz, der die Entstehung von Magnetitpartikeln anzeigt:



Nach erfolgter Zugabe der Natronlauge wurde eine Sedimentation der Partikel beobachtet. Nach anschließender Redispergierung sedimentierten Partikel aufgrund des hohen Dichteunterschieds innerhalb weniger Minuten. Unter Einwirkung eines Magnetfeldes wurden die Partikel aus dem wässrigen System abgetrennt, drei Mal mit deionisiertem Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Charakterisierung der Partikel

Die Morphologie der hergestellten Partikel wurde mit Hilfe von TEM Aufnahmen charakterisiert. Es zeigte sich, dass eine starke Neigung zur Agglomeration der Partikel vorliegt (Abbildung 82), die aufgrund ihrer magnetischen Wechselwirkung zu erklären ist.

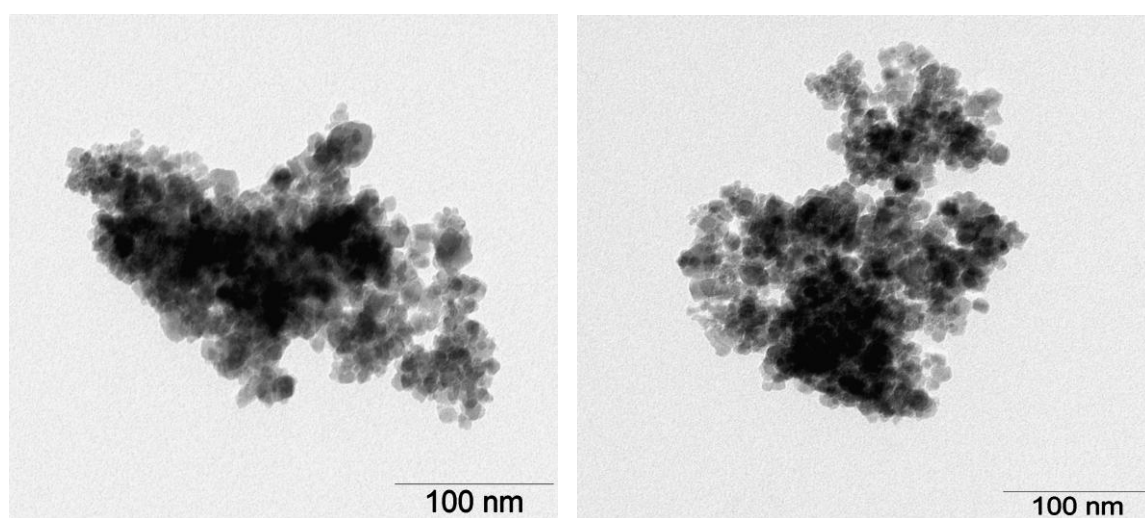


Abbildung 82: TEM Aufnahmen der mittels Kopräzipitation hergestellten Magnetitpartikel

Dennoch konnte die Form und Größe der einzelnen Partikel näher charakterisiert werden. Die Auszählung der Partikel erfolgte anhand von zehn TEM-Aufnahmen. Insgesamt wurden 180 Partikel für die Auswertung des Durchmessers der Primärpartikel einbezogen. Die Auswertung der TEM-Aufnahmen liefert eine mittlere Partikelgröße von 10 ± 3 nm, die in Form von Agglomeraten mit einem Durchmesser von 100 bis 200 nm vorliegen. Die relativ hohe Standardabweichung des Partikeldurchmessers ergibt sich aus den Bedingungen der hier verwendeten Fällungsreaktion. Die Zugabe des Fällmittels über einen größeren Zeitraum unterstützt eine breite Verteilung der Zeit in der die Partikel wachsen.

5.3.2 Funktionalisierung der Magnetitpartikel

Für die Funktionalisierung der Oberfläche der Magnetitpartikel sind prinzipiell mehrere Methoden anwendbar (s.3.2.1.2). In der vorliegenden Arbeit wurde für die Funktionalisierung Triethoxyoctylsilan sowie Ölsäure eingesetzt, um die Verträglichkeit der Magnetitpartikeln mit den weniger polaren Matrices zu verbessern.

Funktionalisierung der Magnetitoberfläche mit Triethoxyoctylsilan (Si-208)

Um die Oberfläche der Magnetitpartikel mit aliphatischen Gruppen zu versehen und damit die Verträglichkeit mit den polymeren Matrices zu erhöhen, wurde eine Funktionalisierung mit Triethoxyoctylsilan (Si-208) realisiert. Während der Silanisierungsreaktion wurden 50 g der Magnetitpartikel mit 150 ml Silan über 24 h bei einer Temperatur von 50 °C versetzt. Das fertige Produkt wurde unter Einwirkung eines Magnetfeldes von unreaktiertem Silan getrennt und anschließend mit 500 ml deionisiertem Wasser sowie in zwei Schritten mit 500 ml Cyclohexan gewaschen, um die nicht kovalent gebundenen Reste abzuwaschen.

Nach der Funktionalisierung wurde die Fähigkeit der Partikel, in polaren sowie unpolaren Lösungsmittel dispergiert zu werden, untersucht. Dabei wurde die Fähigkeit der Magnetitpartikel, in weniger dichten Fluiden zu schweben als Kriterium für die Änderung der Oberflächeneigenschaften und den Erfolg der Funktionalisierung betrachtet. Es wurde beobachtet, dass die Dispergierbarkeit der Partikel in unpolaren Medien durch die Funktionalisierung positiv beeinflusst wurde (Abbildung 83). Anders als vor der Funktionalisierung konnten die funktionalisierten Magnetitpartikel erfolgreich im unpolaren Lösungsmittel dispergiert werden, so dass stabile Suspensionen erhalten wurden. Im Gegensatz dazu waren die Partikel aufgrund ihrer stark hydrophoben Oberfläche mit Wasser unverträglich, wodurch sie trotz ihrer hohen Dichte auf der Wasseroberfläche bleiben und nicht sedimentieren.



Abbildung 83: Silanierte Magnetitpartikel dispergiert in Wasser (links) und Cyclohexan (rechts)

Für eine qualitative Bewertung der chemischen Veränderungen der Partikeloberfläche wurden FT-IR-Untersuchungen durchgeführt. In Abbildung 84 sind die Spektren der Ausgangsstoffe als auch des Produktes dargestellt. Im Spektrum von Magnetit beobachtet man die für die Fe-O-Bindung charakteristische Bande bei 570 cm^{-1} sowie die O-H Valenzschwingung bei 3400 cm^{-1} und die O-H Deformationsschwingung in der Nähe von 1500 cm^{-1} . Im Spektrum des Silans sind die charakteristischen Banden für Si-O bei

1099 cm^{-1} und die CH_2 -Schwingungen bei 2930 cm^{-1} zu erkennen. Im Spektrum der nach der Funktionalisierung erhaltenen Partikel sind sowohl die für Magnetit als auch für Silan charakteristischen Banden zu sehen.

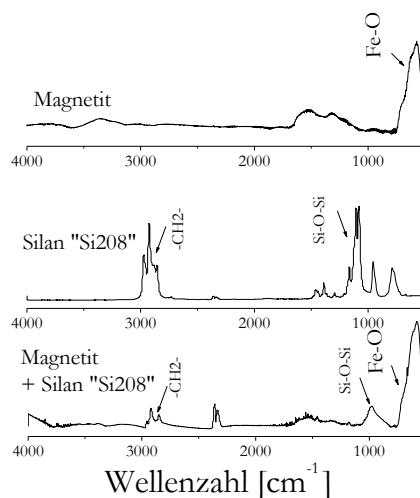


Abbildung 84: IR-Spektren von silanisierten Magnetitpartikeln im Vergleich zu nicht funktionalisierten Partikeln und dem Triethoxyoctylsilan

Neben der IR-Messung wurde Thermogravimetrie eingesetzt, um den Anteil des aufgebrauchten Silans anhand des Zersetzungsverhaltens der modifizierten Proben zu verdeutlichen. Analog zu IR-Messungen wurden zum Vergleich sowohl die Thermogramme der Ausgangsstoffe als auch des Produktes genutzt. Zur besseren Darstellung der Ergebnisse in Abbildung 85 wurden sowohl der Gewichtsverlust, als auch die erste Ableitung der Zerfallskurve dargestellt. Die unmodifizierten Magnetitpartikel unterliegen einem ca. 4 prozentigen Gewichtsverlust im Temperaturbereich bis 150°C, was auf die Abspaltung von Wasser zurückgeführt wird. Im Fall der modifizierten Magnetitpartikel ist ein zweistufiger Gewichtsverlust zu beobachten. Es konnte neben dem Gewichtsverlust bis 150°C ebenfalls eine Gewichtsabnahme um 7% im Temperaturbereich zwischen 200 und 450°C registriert werden. Dies kann auf die Zersetzung des Octylrestes des eingesetzten Silans zurückgeführt werden.

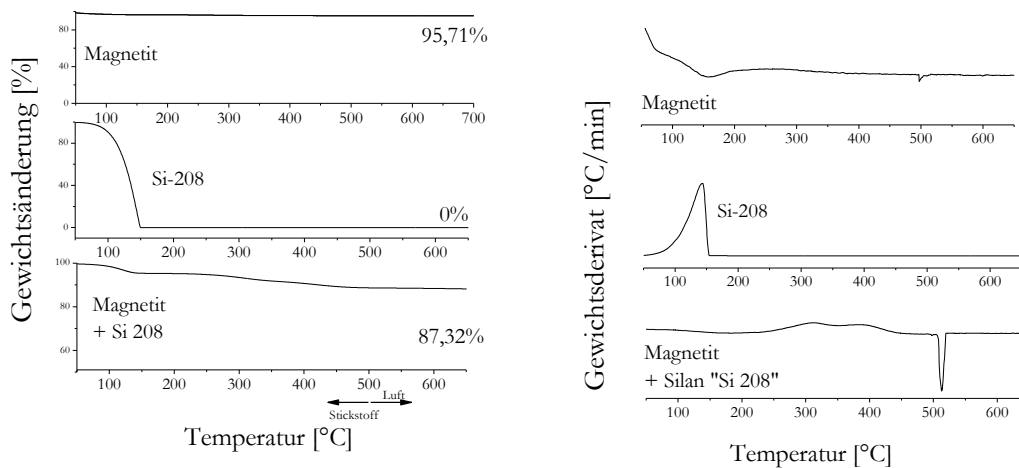


Abbildung 85: Thermogravimetrische Untersuchungen von Magnetitpartikeln a) vor und b) nach der Modifizierung mit dem Triethoxyoctylsilan

Darüber hinaus wurden anhand der TEM-Aufnahmen Unterschiede im Agglomerationsverhalten der funktionalisierten Partikel im Vergleich zu unfunktionalisierten festgestellt (Abbildung 86). Es wurde beobachtet, dass durch die Oberflächenfunktionalisierung bei der Probenaufarbeitung die Clusterbildung mit einer geringeren Intensität erfolgt und es zu einer gewissen Abtrennung der Partikel kommt. Es sind wiederholt Agglomerate der Partikel zu sehen, mit dem Unterschied, dass diese einen kleineren Durchmesser aufweisen und darüber hinaus die separaten Partikel zu erkennen sind.

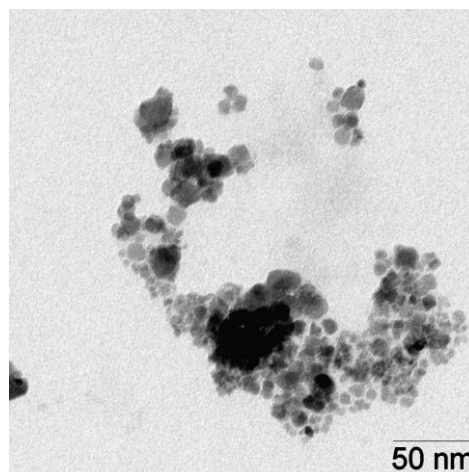


Abbildung 86: TEM-Aufnahmen von mit Triethoxyoctylsilan silanisiertem Magnetit

Modifizierung der Magnetitoberfläche mit Ölsäure

Ferner wurden die Magnetitpartikel mit der Ölsäure beschichtet. Die Funktionalisierung der Oberfläche mit der Ölsäure erfolgte direkt nach der Magnetitherstellung, durch die Zugabe der Ölsäure bei pH=11. Anschließend wurden die Partikel eine Stunde bei einer Temperatur von 60°C gerührt. Bereits während der Funktionalisierung erfolgte eine Phasenseparation. Die modifizierten Partikel wurden durch den Einfluss des magnetischen Feldes getrennt und anschließend mit Ethanol gewaschen.

Nach der Funktionalisierung wurde erneut beobachtet, dass die Dispergierbarkeit der funktionalisierten Partikeln in organischem Lösungsmittel durch die Funktionalisierung mit der Ölsäure positiv beeinflusst wurde. Die mit der Ölsäure funktionalisierten Partikeln zeigen bei den Dispersionsuntersuchungen ähnliches Verhalten, wie die mit dem Silan funktionalisierten Teilchen.

Die IR-Spektren für Magnetitpartikel vor und nach der Funktionalisierung sind in Abbildung 87 vergleichend zu den Spektren der Ölsäure dargestellt.

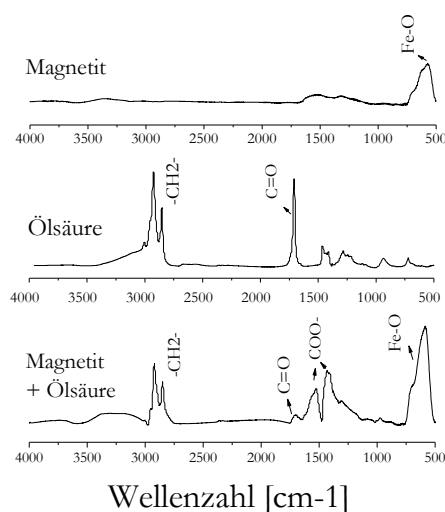


Abbildung 87: IR-Spektren von Magnetit vor und nach der Modifizierung mit der Ölsäure

Im Spektrum von Magnetit beobachtet man die für die Fe-O- Bindung charakteristische Bande bei 570 cm^{-1} sowie für die O-H Valenzschwingung bei 3400 cm^{-1} und die O-H Deformationsschwingung in der Nähe von 1500 cm^{-1} . Im Spektrum der Ölsäure beobachtet man für die Carbonylgruppe die charakteristische Bande bei 1720 cm^{-1} sowie für die CH_2 -Schwingungen charakteristische Banden bei 2930 cm^{-1} .

Nach der Funktionalisierung ist die Carboxylbande bei 1720 cm^{-1} , die bei Ölsäure stark ausgeprägt ist, nur schwach ausgeprägt. Stattdessen treten Banden um 1530 cm^{-1} und 1430 cm^{-1} auf, die auf symmetrische und unsymmetrische COO^- - Schwingungen zurückzuführen sind.

Darüber hinaus weisen die FT-IR-Spektren der mit der Ölsäure modifizierten Magnetitpartikel Banden bei 2930 cm^{-1} auf, die eindeutig CH_2 -Schwingungen zuzuordnen sind.

Anhand der Ergebnisse ist nicht eindeutig zu unterscheiden, ob die Funktionalisierung der Magnetitpartikel aufgrund einer Chemisorption oder einer Physisorption stattfindet. Ähnlich unklar ist die Diskussion über die Adsorption der Carboxylatgruppe an der basischen Oberfläche der Magnetitpartikel [122] [123] [124].

Die thermogravimetrische Untersuchung der mit Ölsäure modifizierten Partikel zeigt einen zweistufigen Gewichtsverlust im Temperaturbereich zwischen 200 und 450°C (Abbildung 88). Zuerst tritt eine Gewichtsabnahme im Bereich zwischen 200 und 300°C und danach zwischen 300 und 450°C auf. Dieses wird besonders anhand der ersten Ableitung der Gewichtsabnahme nachvollziehbar. Der erste Peak tritt in dem Bereich auf, der einer Desorption von physikalisch adsorbierter Ölsäure zugeordnet werden kann. Das zweite Maximum liegt jedoch in einem höheren Temperaturbereich, der mit guter Wahrscheinlichkeit einer thermischen Zersetzung der chemisch gebundenen Ölsäure entspricht. Im Unterschied zu silanisierten Magnetitpartikeln wurden hier höhere Gewichtsanteile der organischen Verbindungen festgestellt. In der Annahme, dass die Höhe der Gewichtsverluste bzw. der ersten Ableitung der Stufen den Massenanteilen an Ölsäure entsprechen, wird aus dieser Untersuchung geschlossen, dass ca. $2/3$ der Ölsäure chemisch an die Oberfläche der Partikel gebunden ist.

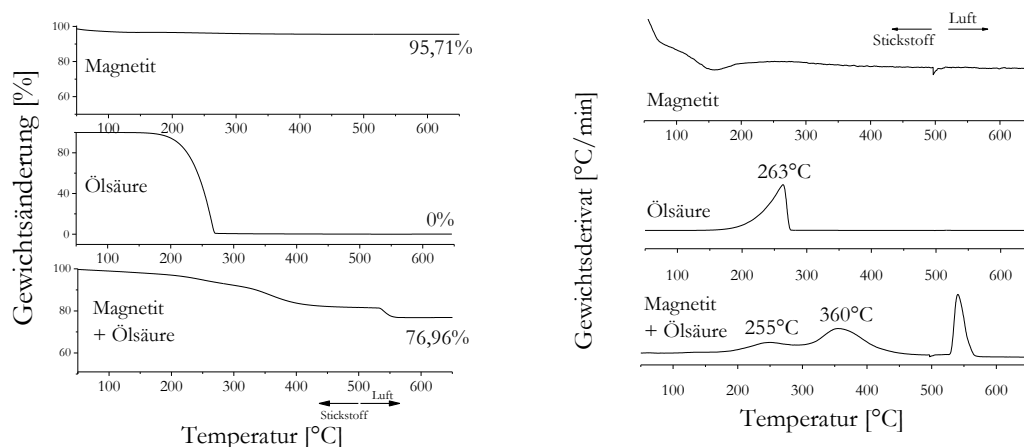


Abbildung 88: Thermogravimetrische Untersuchungen des Magnetits vor und nach der Modifizierung mit der Ölsäure, bestimmt mittels TGA bei Heizrate 10 K/min

Die mikroskopischen Aufnahmen der mit Ölsäure funktionalisierten Partikel zeigen eine deutliche Auftrennung der Partikel (Abbildung 89). Die Agglomerate sind hier kleiner als im Fall der silanisierten Magnetitpartikel. Der Hauptteil der Partikel liegt separiert vor. Die noch

vorhandenen Agglomerate haben eine sehr breite Größenverteilung zwischen 30 und 200 nm.

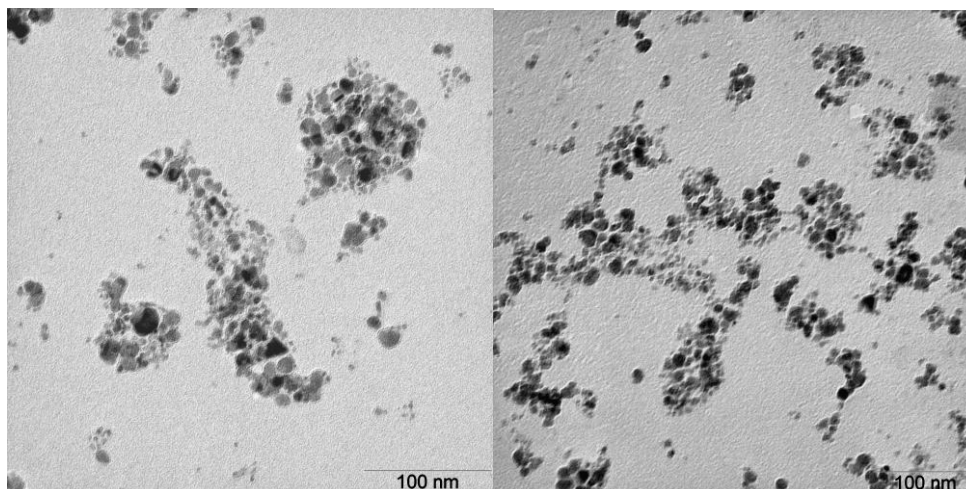


Abbildung 89: TEM-Aufnahmen von Magnetit nach der Modifizierung mit der Ölsäure

Nach der Modifizierung mit Ölsäure zeigt sich jedoch, dass die Belegung der Oberfläche nicht so stabil ist wie im Fall der Silanisierung. Durch wiederholtes Waschen der Partikel mit Ethanol werden immer wieder organische Moleküle von der Oberfläche entfernt, was in den gravimetrischen Untersuchungen detektiert wurde.

5.3.1 Verkapselung der modifizierten Magnetitpartikel mit Polyacrylat

Die erste Herausforderung bei der Herstellung der Polymerkapsel mit magnetischem Kern ist von den Oberflächeneigenschaften des Magnetits beeinflusst. Die Verkapselungsreaktion findet in einer Öl-in-Wasser-Emulsion statt, wobei die Magnetitpartikel in der Ölphase (Monomerphase) verteilt werden. Die unmodifizierten Magnetitpartikel zeigen aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften deutlich eine höhere Affinität zur wässrigen Phase nach der Herstellung. Eine Anpassung der Oberflächeneigenschaften ist daher erforderlich, bevor das Verkapseln erfolgen kann. Dabei gilt es, passende chemische Gruppen wie Silan oder Ölsäure auf der Magnetitoberfläche anzubringen.

Eine weitere Herausforderung stellt die hohe Dichte der Magnetitpartikel dar, die eine stabile Suspension erschwert. Magnetit besitzt eine Dichte von ca. $5,2 \text{ g/cm}^3$, die eingesetzten Acrylatmonomere wiederum eine Dichte zwischen $0,92$ bis $1,01 \text{ g/cm}^3$. Magnetitpartikel würden daher sedimentieren und keine stabile Suspension ergeben. Darüber hinaus gilt, dass die Sedimentationsgeschwindigkeit der Partikel mit abnehmendem Durchmesser ebenfalls abnimmt [43]. Von daher war das Bestreben, Magnetitpartikel mit einem definiert kleinen Durchmesser einzusetzen, die ihrerseits, um die Tendenz zu Agglomeration und Sedimentation herabzusetzen, entsprechend funktionalisiert sind (s. oben).

Die Polyacrylatpartikel mit magnetischem Kern wurden wie auch die PNP über den Prozess der vernetzenden Emulsionscopolymerisation hergestellt. Die unpolare Phase besteht aus Ethyl- bzw. Butylacrylat, einem trifunktionellen Acrylat als vernetzendes Comonomer. In dieser Phase werden funktionalisierte Magnetitpartikel verteilt. Die Menge der modifizierten Magnetitpartikel in der Monomerphase wurde bei ca. 5 gew. % konstant gehalten. Sofern nicht anders angegeben, wurden silanisierte Magnetitpartikel eingesetzt.

Die Auswahl der Prozess- und Materialparameter resultierte aus den durchgeführten Voruntersuchungen. Das Flottenverhältnis zwischen Wasser und Monomer beträgt wie auch bei der Herstellung der PEA-Partikel 1:5 und die Reaktionstemperatur 70°C. Die zur Herstellung der polymeren Partikel genutzten Reaktionsbedingungen wurden beibehalten.

Durchführung der Verkapselung

Funktionalisierte Magnetitpartikel wurden mit den Monomeren und Comonomeren vermischt und unter Einsatz von Ultraschall bei Eiskühlung unter milden Bedingungen homogenisiert (Abbildung 90). Diesem Schritt liegt die Überlegung zugrunde, dass die trockenen Magnetitpartikel zu Agglomeration neigen. Mit Hilfe des Ultraschalls sollen die Agglomerate abgebaut werden. Während des Dispergierens der Magnetitpartikel in der Monomermischung kam es wiederholt zum Sedimentieren der Magnetitpartikel, was auf eine nichtoptimale Funktionalisierung hindeutet.

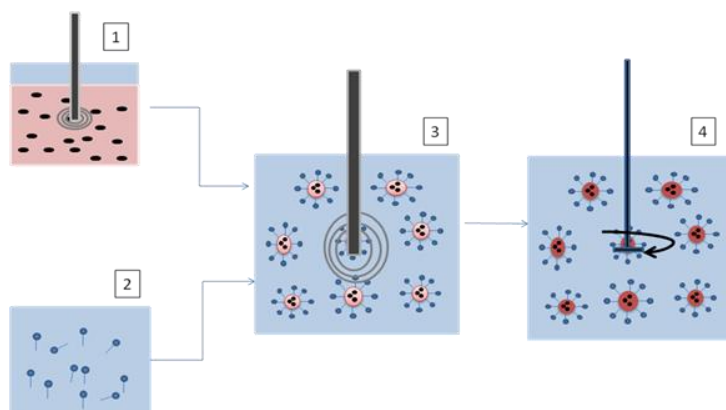


Abbildung 90 Schema einer Verkapselung von Magnetit in Ethyl- bzw. Butylacrylat und TMPET während einer vernetzenden Emulsionspolymerisation: (1) Homogenisieren des Magnetits in Monomer mittels Ultraschall, (2) Emulgatorlösung, (3) Emulsion von Monomer mit Magnetit in Wasser mit Ultraschallbehandlung (4) Polymerisation in der Emulsion mit KPS unter 70°C für 3 Stunden

Im zweiten Schritt wurde die Partikelsuspension mit wässriger Emulgatorlösung gemischt und 10 min unter Anwendung von Ultraschall homogenisiert. Anschließend wurde das Gemisch in den Reaktor vorgelegt, mit 700 U/min gerührt und auf 70°C erwärmt. Nach der erfolgten Zugabe des Kaliumperoxodisulfates wurde die Mischung 3 Stunden lang polymerisiert. Das kontinuierliche Rühren hatte einen positiven Einfluss auf die Stabilität der Magnetitpartikel in die Emulsion.

Zu Anfang des Prozesses lag die Suspension homogen im Reaktor vor. Man konnte kleine Magnetitagglomerate als Sediment beobachten. Während des Temperaturanstiegs kam es jedoch wiederholt zur Sedimentation eines Teils der Magnetitpartikel auf dem Reaktorboden. Um die Frage zu klären, in welcher Weise die Stabilität der Magnetitsuspension durch die Art des eingesetzten Emulgators beeinflusst wird, sind sowohl ionische Emulgatoren wie SDS als auch kationische Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB), als auch das nichtionische Nonylphenol Ethoxylat (NP-10) einbezogen worden.

Die qualitative Beobachtung zeigte, dass die Suspensionen mit unterschiedlichen Emulgatoren sich durchaus unterschiedlich verhalten. Das optische Erscheinungsbild der erhaltenen Suspensionen ist in Abbildung 91 dargestellt. Dabei spielt die Farbintensität und die Menge der nach einer bestimmten Zeit abgesetzten Partikel eine Rolle.

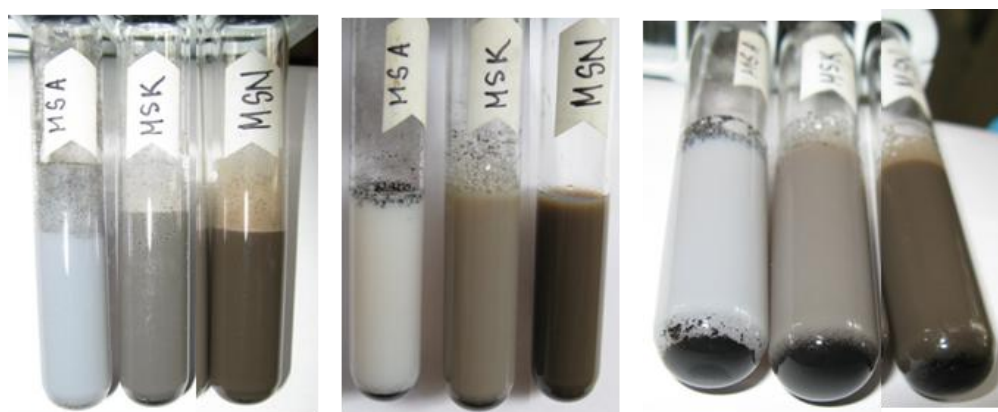


Abbildung 91: Suspension von silanisiertem Magnetit in Ethylacrylat-Emulsion mit diversen Emulgatoren: MSA- anionischer Emulgator, MSK - kationischer Emulgator, MSN - nichtionischer Emulgator

Wenn die Farbintensität als Kriterium des Stabilitätsvermögens betrachtet wird, zeigte sich der nichtionische Emulgator als der mit den besten Effekten (intensivste Farbe und geringeres Absetzen).

Die jeweiligen Suspensionen wurden polymerisiert. Bei der Durchführung der Polymerisation wurde für alle Systeme eine Sedimentation der Partikel beobachtet. Eine Besonderheit wurde während der Polymerisation mit dem nichtionischen Emulgator beobachtet. Beim Temperaturanstieg kam es wiederholt nicht nur zum Magnetitausfall, sondern ebenfalls zur

Vergelung der ganzen Reaktionsmischung. Die Viskosität des Mediums stieg stark an, so dass das Medium nicht mehr als flüssig bezeichnet werden konnte.

Die Menge an verkapseltem Magnetit in der Polymerhülle wurde aus thermogravimetrischen Messungen berechnet. Bewertet wurde dabei die Menge an Magnetit, die im stabilen Polymerlatex erhalten blieb. Anhand der Ergebnisse wurde festgestellt, dass im Gegensatz zu den Voruntersuchungen – sobald die Reaktionsmischung kontinuierlich gerührt wurde – mit dem nichtionischen Emulgator mehr als 60% der eingesetzten Magnetitmenge in Polymer verkapselt wurde (Abbildung 92).

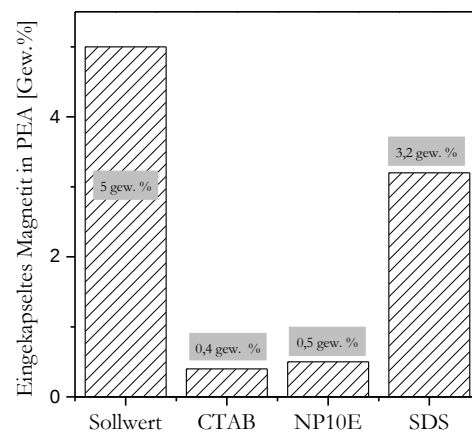


Abbildung 92: Verkapselungseffizienz vom silanisierten Magnetit mit drei unterschiedlichen Emulgatoren

Nach der Koagulation des Latex, der Trocknung der Partikel sowie wiederholtem Redispersieren in Cyclohexan kann man beobachten, dass die Polymerpartikel mit magnetischem Kern an einen Magneten angezogen werden (Abbildung 93).

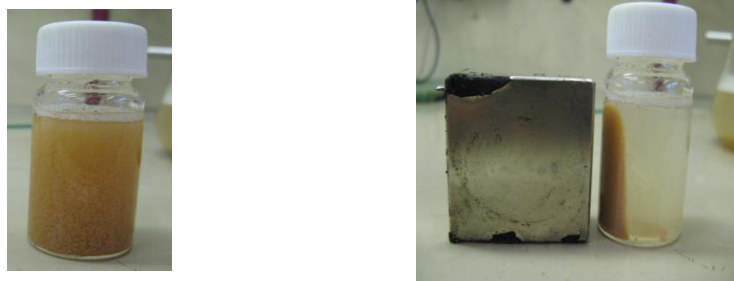


Abbildung 93: Polymerpartikel auf Basis von Ethylacrylat mit magnetischem Kern unter dem Einfluss eines Magnetfeldes

Neben dem Ethylacrylat wurden ebenfalls die Untersuchungen mit dem Butylacrylat als Hauptmonomer durchgeführt. Aufbauend auf der Untersuchung der Sedimentation wurden hierfür der ionische SDS sowie der nichtionische NP 10 als Emulgator eingesetzt. Im Gegensatz zu der Anwendung des nichtionischen Emulgators allein wurde keine Vergelung der Reaktionsmischung beobachtet. Nach der Reaktion konnte ein Rückstand im Reaktor beobachtet werden. Nach thermogravimetrischer Analyse enthält der koagulierte Latex ca. 1 gew. % an magnetischen Partikeln. Die Morphologie der resultierenden Polymerpartikel mit magnetischem Kern wurde mit Hilfe von TEM-Aufnahmen untersucht. Deren Größe variiert zwischen 30 und 100 nm (Abbildung 94).

Anhand sowohl thermogravimetrischer als auch mikroskopischer Aufnahmen konnte eine Verkapselung des Magnetits nachgewiesen werden, wobei die Homogenität der Verkapselung sowie die Menge des verkapselten Magnetits optimierungsbedürftig bleibt.

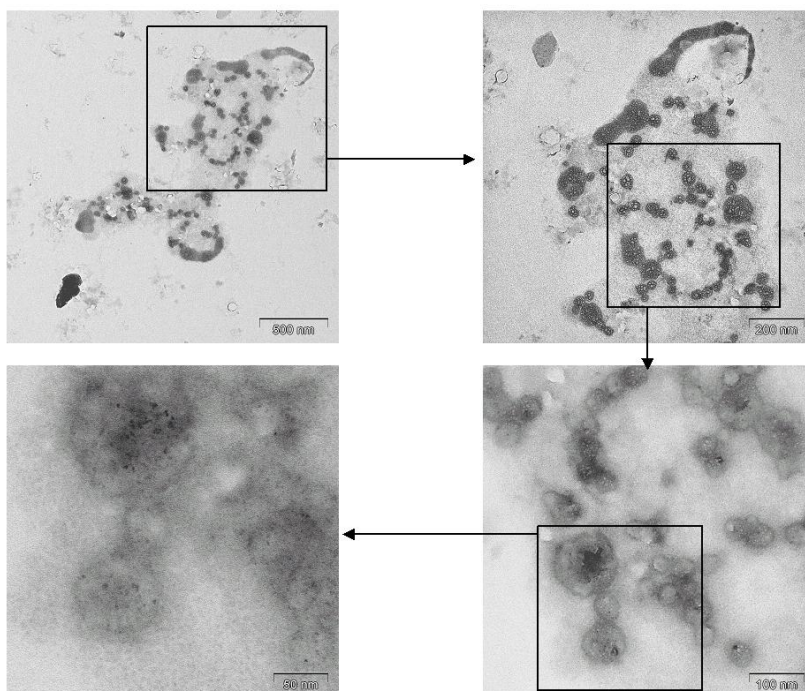


Abbildung 94: TEM Aufnahme der Polymerpartikel auf Basis von Butylacrylat mit TMPET als Vernetzer und Emulgatormischung (SDS und NP 10 E) als Stabilisator mit eingekapselten Magnetitpartikeln

5.3.2 Magneto-rheologische Eigenschaften

Im letzten Schritt wurden die Hybridpartikel in einem Verhältnis 3:1 mit einem Silikonöl vermischt. Bei den Hybridpartikeln handelte es sich um ein System auf Basis von Ethylacrylat und bifunktionellem Acrylat als vernetzendem Comonomer mit SDS als Emulgator. Anhand

der thermogravimetrischen Untersuchungen wurde eine Einkapselung von 3% Magnetit bestimmt. Die hergestellte Hybridpartikel-in-Öl-Suspension wurde mittels eines Rheometers, das über eine magneto-rheologische Messzelle verfügt, untersucht. Für die magneto-rheologischen Untersuchungen wird eine Platte-Platte Geometrie mit einem Durchmesser von 20 mm verwendet. Die Geometrie verfügt über einen Temperatur- sowie einen Hall-Sensor. Die Probe befindet sich im einstellbaren Messspalt. Unter der Geometrie befindet sich eine magnetische Spule. Durch die Spule wird ein Magnetfeld erzeugt, das von dem Kern transversal den Messspalt durchströmt. Die Stärke des Magnetfeldes kann von 0 bis ca. 1 T variiert werden. Da das Magnetfeld den Messspalt durchdringt, werden die magnetisch aktiven Partikel in dem Feld ausgerichtet. Dadurch kommt es zu einem Anstieg der Kraft, die zur Auslenkung der Probe während der oszillatorischen Auslenkung erforderlich ist. Auf diese Art und Weise wird das Fließverhalten der magnetischen Probe unter angelegtem Magnetfeld bei einer vorgegebenen Temperatur analysiert. Insbesondere kann mit dieser Apparatur die Schaltbarkeit der Eigenschaften untersucht werden. Die Messung besteht in der Beanspruchung der Probe bei einer Frequenz von 10 Hz mit einer Auslenkungsamplitude von 0,5%. Zuerst wurden beim ausgeschalteten Magnetfeld 10 Messpunkte aufgenommen, mit einem Zeitabstand von 0,5 s. Direkt danach wurde durch den Strom ein Magnetfeld erzeugt und 40 Messpunkte alle 0,5 s aufgenommen (Abbildung 95). Aus der Messung ist ersichtlich, dass die viskoelastischen Eigenschaften der Probe durch die Anwesenheit des Magnetfeldes geändert werden. Der Speichermodul der Probe steigt schlagartig in dem Moment, wenn das Magnetfeld angeschaltet wird. Dies wird durch das Ausrichten der Magnetitpartikel im Magnetfeld verursacht. Der Wert des Speichermoduls bleibt im Magnetfeld nicht konstant, sondern wächst bis zu einem Sättigungsbereich.

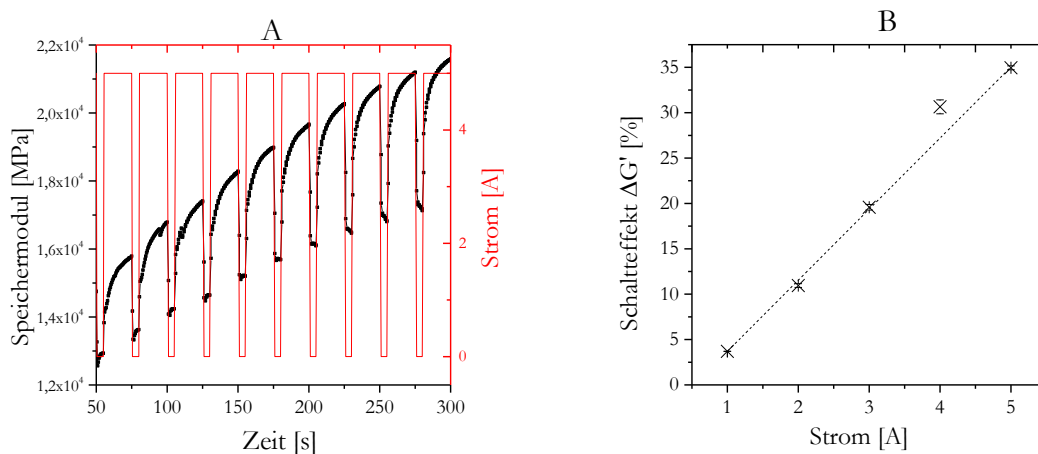


Abbildung 95: (A) Rheometermessung des Speichermoduls im Magnetfeld von 1 T (B), magnetische Schalteffekte von eingekapselten Magnetitpartikeln als Funktion der Feldstärke

Das Ausmaß der durch das externe Magnetfeld erreichbaren Eigenschaftsänderung ist von der Stärke des Feldes abhängig. Wie aus Abbildung 95 B ersichtlich, ist der prozentuelle Schalteffekt eine Funktion der Feldstärke. Der erreichbare Schalteffekt hängt im Bereich von 1 bis 5 Ampere (was dem Bereich 0,2 bis 1 Tesla entspricht) linear von der Feldstärke ab.

Zusammenfassung

In Verfolgung des Zieles dieser Arbeit wurde ein neues Materialkonzept durch Synthese, Charakterisierung und Einsatz von Polymernanopartikeln mit maßgeschneiderten Eigenschaften realisiert. Der Lösungsansatz berücksichtigte die Bearbeitung von drei Hauptfragestellungen:

- 1) Erarbeitung einer Strategie zur Herstellung von öl- und temperaturbeständigen Polymernanopartikeln auf Basis von Polyacrylaten, deren Eigenschaften durch Prozess- und Materialparameter steuerbar sind,
- 2) Herstellung und Charakterisierung von Nanokompositen mit Polymernanopartikeln mit maßgeschneiderten Eigenschaften,
- 3) eine Weiterentwicklung von Polymernanopartikeln durch die Darstellung von magnetisch-aktiven Hybridpartikeln mit einer Kern-Schale-Morphologie. Die wichtigsten Erkenntnisse der Untersuchungen werden im Folgenden zusammengefasst.

1) Herstellung von Polymernanopartikel auf Basis von Acrylatpolymeren

Anhand des vorausgehenden Syntheseschrittes konnte gezeigt werden, dass das Polyethylacrylat über Eigenschaften verfügt, die für die Herstellung von ölbeständigen und thermisch stabilen Polymerpartikeln tragfähig ist. Damit jedoch formstabile und separate Partikel hergestellt werden können, ist der Einsatz von multifunktionellen Monomeren, die zur Entstehung von Netzknoten in wachsenden Ketten führen, erforderlich. Für die Untersuchungen wurden die bi- und trifunktionellen Acrylatmonomere sowie ein bifunktionelles Methacrylatcomonomer einbezogen. Es konnte gezeigt werden, dass ein schlüssiger Zusammenhang zwischen der Struktur des vernetzenden Comonomers und dem Verhältnis zwischen dem Haupt- und Comonomer in der Reaktionsmischung und den thermischen Eigenschaften, Morphologie sowie Netzwerkcharakteristik gegeben ist.

Eine Betrachtung des Koagulationsverhaltens der hergestellten Polymerpartikellatexes in Abhängigkeit von der Comonomerstruktur zeigte, dass die vernetzten Partikel weniger stabil gegenüber einer pH-Änderung sind als der unvernetzte Latex. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die vernetzten Partikel unterschiedliche Koagulationsgeschwindigkeiten, im Vergleich zu unvernetztem Latex zeigen.

Die Untersuchungen der Proben mittels FT-IR Spektroskopie liefern eine analytische Bestätigung der Reaktion zwischen dem Hauptmonomer und den vernetzenden Comonomeren. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass eine Änderung der Zusammensetzung der Monomermischung zu latenten Unterschieden in den Spektren führt. Zwar wurden keine neuen

und für Comonomere spezifischen Spektren detektiert, aber es wurde eine Änderung des Verhältnisses zwischen einzelnen Bandenintensitäten nachgewiesen.

Anhand von Streuexperimenten sowie komplementären Untersuchungen mittels TEM konnte gezeigt werden, dass der Durchmesser der Partikel sowohl durch Stoff- als auch Prozessparameter einstellbar ist. Die Steuerung der Partikelgröße konnte effektiv durch Haupt- und Comonomer-Verhältnis, Emulgatorkonzentration, Rührgeschwindigkeit sowie Flottenverhältnis realisiert werden.

Die Beobachtungen zeigten, dass Durchmesser der Partikel generell umgekehrt proportional zu der Konzentration des vernetzenden Comonomers ist. Darüber hinaus, wird der Partikeldurchmesser durch die Länge der Kette des vernetzenden Comonomers zwischen zwei Doppelbindungen beeinflusst. Der kleinste Durchmesser wurde mit dem Comonomer erreicht, das die kürzeste Kette zwischen den Doppelbindungen besitzt. Die Erhöhung der Emulgatorkonzentration bewirkt eine Erniedrigung des Partikeldurchmessers, was einem emulsionsrheologisch vorhergesagten Trend entspricht.

Durch die Erhöhung der Rührgeschwindigkeit wird ab einer kritischen Geschwindigkeit ein Dispersionseffekt verursacht, der zur Verkleinerung des Partikeldurchmessers führt. Darüber hinaus bewirkt der steigende Monomeranteil in der wässrigen Phase einen Anstieg des Partikeldurchmessers.

Die Netzwerkeigenschaften konnten ebenfalls effektiv durch Art und Konzentration des vernetzenden Comonomers gesteuert werden. Zur Überprüfung der Netzwerkeigenschaften konnten die Standardmethoden wie Quellversuche wegen der Probengeometrie nicht angewendet werden. Aus diesem Grund wurden die Versuche mittels ^1H -NMR Spektroskopie durchgeführt. Das transversale Relaxationsexperiment hat sich als ausreichend sensibel erwiesen, um schlüssige Zusammenhänge zwischen Monomerstruktur und -konzentration und den Netzwerkeigenschaften zu liefern. Es wurde ersichtlich, dass der transversale Relaxationsprozess für die dreidimensional vernetzten Partikel schneller abläuft, als für das unvernetzte System. Die stärkste Beweglichkeitseinschränkung wurde für das Comonomer mit der höchsten Funktionalität detektiert. Darüber hinaus, zeigte das bifunktionelle Acrylatmonomer bei gleichbleibender Konzentration eine höhere Effizienz in der Vernetzung als das entsprechende bifunktionelle Methacrylatcomonomer.

Die gezielte Einstellung der Tg konnte durch eine Auswahl des vernetzenden Comonomers, seiner Funktionalität und Konzentration erreicht werden. Generell konnte gezeigt werden, dass das trifunktionelle Acrylat die stärkste Änderung der Tg verursacht. Im Unterschied zu bifunktionellem Diacrylat war das bifunktionelle Methacrylat als vernetzendes Comonomer nicht geeignet, um die Einstellung der Tg zu ermöglichen.

2) Herstellung und Charakterisierung von Elastomerkompositen mit Polyacrylat-Nanopartikeln

Im Anschluss an die Synthese und Charakterisierung wurden die Polyacrylatpartikel mit Nitrilkautschuk vermengt, mit dem Ziel, Kompositmaterialien herzustellen. Es konnte gezeigt werden, dass die in der Arbeit angewendete Strategie die Herstellung von Polymerverschnitten erlaubt, deren Morphologie weitgehend prozessunabhängig ist. Die Eigenschaften der dispergierten Phase konnten im Laufe der Synthese bestimmt werden. Der guten Verträglichkeit zufolge konnte beim Volumenbruch von 0,33 kein durchgehendes Netzwerk hergestellt werden, was in TEM Aufnahmen bestätigt wurde. Beim Einsatz von stark vernetzten Polyacrylatpartikeln konnte während der rheologischen Untersuchungen ein Anstieg des Drehmomentes als Funktion des Volumenbruches der Polymernanopartikel detektiert werden. Die quasistatische Zugprüfung zeigte eine Abhängigkeit des Young-Moduls von dem Volumenbruch der Partikel, die einer hydrodynamischen Verstärkung des Komposits durch die Polymerpartikel entspricht. Die Zugfestigkeit der Proben wird durch die Erhöhung des Partikelvolumenbruches erhöht. Mit Einarbeitung der Polymerpartikel konnten Änderungen des viskoelastischen Bildes erfasst werden. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Variation der thermischen Eigenschaften der Partikel eine gezielte Einstellung der viskoelastischen Eigenschaften erfolgt.

3) Herstellung und Charakterisierung von magnetisch-aktiven Hybridsystemen

Im letzten Teil der Arbeit konnte gezeigt werden, dass die vernetzende Emulsionspolymerisation eine geeignete Methode ist, um neben den Polymernanopartikeln ebenfalls hybride Systeme mit Kern-Schale-Morphologie aus vernetzten Polyacrylatpolymeren und superparamagnetischen Magnetitpartikeln herzustellen. Als größte Herausforderungen während der Synthese der Kern-Schale-Systeme haben sich die Sedimentation und die Oberflächeneigenschaften der Magnetitpartikeln erwiesen. Es konnte gezeigt werden, dass die Oberflächenmodifizierung von Magnetitpartikeln mit Triethoxyoctylsilan sowie mit Ölsäure zur Verbesserung der Verträglichkeit zwischen den Acrylatmonomeren und dem Magnetit führt. Die qualitative Bewertung der Oberflächeneigenschaften konnte mittels FT-IR sowie Thermogravimetrie erfolgreich durchgeführt werden. Das Sedimentationsverhalten konnte durch den Einsatz von nichtionischen Emulgatoren zum Teil unterdrückt werden. Die höchsten Mengen an eingekapseltem modifiziertem Magnetit konnten beim Einsatz von anionischem Emulgator erreicht werden. Die eingearbeitete Magnetitmenge in Polymerpartikel erreichte bis 3,5 Gew. %. Durch den Einsatz von magnetischen Polymernanopartikeln konnten Änderungen der Speichermoduls in der Abhängigkeit des externen Magnetfeldes beobachtet werden.

6 Literaturverzeichnis

- [1] F. Röthemeier und F. Sommer, Kautschuktechnologie, München: Hanser, 2001.
- [2] W. Hofmann und H. Gupta, Handbuch der Kautschuktechnologie, Ratingen: Dr. Gupta Verlag, 2001.
- [3] J. White, K. De, J.-R. White und K. Naskar, Rubber Technologist's Handbook Vol.2, Smithers Rapra Technology, 2009.
- [4] T. Nishi und N. Murota, „Elastomeric-seismic protection isolators at the east Japan giant earthquake,“ in *Kautschuk Herbst Kolloquium* , Hannover, 2012.
- [5] S. Uhrlandt und A. Blume, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 54, 2001, 520.
- [6] H. Zimmermann und R. Schuster, *Kautsch. Gummi Kunstst.* , 64, 2011, 40.
- [7] D. Bellusova, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 61, 2008, 118.
- [8] R. Dittmeyer, Chemische Technik. Prozesse und Produkte, 5. Auflage. Band 2: Neue Technologien, Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- [9] H. Paschen, T. Fleischer, D. Oertel, C. Coenen, R. Grünwald und C. Revermann, Nanotechnologie. Forschung, Entwicklung, Anwendung., Berlin Heidelberg: Springer, 2004.
- [10] A. Scherzberg und J. H. Wendorff, Nanotechnologie. Grundlagen, Anwendungen, Risiken, Regulierungen., Berlin Heidelberg, 2009.
- [11] G. Schmid, Nanoparticles. From theory to application., Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- [12] A. Krüger, Neue Kohlenstoffmaterialien, Wiesbaden: B. G. Teubner, 2007.
- [13] H. Kim, A. Abdala und C. Macosko, *Macromolecules*, 43, 2010, 6515.
- [14] T. Steinke, Funktionalisierte, superparamagnetische Magnetit-Nanopartikel zum Einsatz in polymeren Kompositmaterialien, Hannover, 2012.
- [15] A. Kestell und G. DeLorey, Nanoparticles. Properties, Classification, Characterization and Fabrication., New York: Nova Science Publishers Inc. , 2010.
- [16] Y. Gogotsi, Nanomaterials Handbook, Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- [17] C. Kumar, Polymeric Nanoparticles, Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- [18] U. Hartmann, Nanostrukturforschung und Nanotechnologie. Band 1 Grundlagen., Oldenburg: Oldenburgverlag, 2012.
- [19] C. Janiak, H. Mayer, D. Gudat und R. Alsasser, Riedel moderne anorganische Chemie, Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co., 2012.
- [20] S. Mende, F. Strenger, W. Peukert und J. Schwedes, *Chem. Ing. Tech* ,74, 2002, 994.
- [21] E. Matijevic, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 18, 1998, 1357.
- [22] F. Wurm und A. Kilbinger, *Angew. Chem.*, 121, 2009, 8564.
- [23] M. Urban, Bioabbaubare funktionalisierte fluoreszierende und superparamagnetische

Polymernanopartikel, Ulm: MPI, 2010.

- [24] S. Muroi, H. Hashimoto und K. Hosoi, *Journ. of Polym Sci., Part A: Polym. Chem.*, 22., 1984, 1365.
- [25] N. Eggers, Darstellung und Charakterisierung von Nanokompositen auf Basis von Polyacrylaten, Hannover, 2012.
- [26] K. Landfester und L. Ramirez, *J. Phys.: Condens. Matter*, 15, 2003, 1345.
- [27] K. Nakabayashi, H. Oya und M. Hideharu, *Macromolecules*, 45, 2012, 3197.
- [28] L. Cheng, G. Zhang, L. Zhu, D. Chen und M. Jiang, *Angew. Chem.*, 120, 2008, 10325.
- [29] T. Kietzke, D. Neher, M. Kumke, O. Ghazy, U. Ziener und K. Landfester, *Small*, 1041, 2007, 6.
- [30] K. Landfester, *Macromol. Rapid Commun.*, 22, 2001, 896.
- [31] D. Horak, F. Lednický und A. Kapicka, *Macromol. Mater. Eng.*, 289, 2004, 1341.
- [32] P. Wang, Y. Chiu, C. Lee und T. Young, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, 42, 2004, 5695.
- [33] S. Yang und H. Liu, *J. Mater. Chem.*, 16, 2006, 4480.
- [34] P. Lovel und M. El-Aasser, *Emulsions Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley & Sons, 1997.
- [35] A. Holleman und N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co., 1985.
- [36] J. Jolivet, C. Chaneac und E. Tronc, *Chem. Commun.*, 481, 2004.
- [37] L. Gamara und e. al., *J. Mag. Mag. Mater.*, 439, 2005, 89.
- [38] M. Verges und e. al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41, 2008, 134003.
- [39] R. Gilbert, *Emulsion polymerization. A mechanistic approach.*, London: Academic Press, 1995.
- [40] C. Chern, *Principles and Applications of Emulsion Polymerization*, New Jersey: Wiley & Sons. Inc., 2008.
- [41] D. Blackley, *Emulsion Polymerization. Theory and practice.*, London: Applied Science Publishers LTD, 1975.
- [42] J. Stauff, *Kolloidchemie*, Berlin Göttingen: Springer, 1960.
- [43] H.-D. Dörfer, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer, 2002.
- [44] C. Chern, *Prog. Polym. Sci.*, 31, 2006, 443.
- [45] M. Nomura und K. Fujita, *Polym. Intern.*, 30, 1993, 483.
- [46] H. Schubert, *Emulgiertechnik. Grundlagen, Verfahren und Anwendungen.*, Hamburg: Behr's Verlag, 2012.
- [47] m. Lechner und K. N. E. Gehrke, *Makromolekulare Chemie*, Birkhauser Verlag, 2009.
- [48] G. Odian, *Principles of Polymerization*, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [49] S. Thickett und R. Gilbert, *Polymer*, 48, 2007, 6965.

- [50] G. Lagaly, O. Schulz und R. Zimehl, Dispersionen und Emulsionen, Darmstadt: Steinkopff Verlag, 1997.
- [51] W. Harkins, *J. Polym. Sci.*, 5, 1950, 217.
- [52] W. Smith und R. Ewart, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948.
- [53] K. Matyjaszewski und T. Davis, Handbook of Radical Polymerization, Wiley-Interscience, 2002.
- [54] J. Cowie, Chemie und Physik der synthetischen Polymeren, Braunschweig Wiesbaden: Vieweg & Sohn, 1997.
- [55] U. Kilian und C. Weber, Lexikon der Physik, Spektrum Akademischer Verlag, 2003.
- [56] K. Chawla, Composite Materials, New York: Springer, 2012.
- [57] E. Hornbogen, Werkstoffe. Aufbau und Eigenschaften von KEramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen, Berlin Heidelberg: Springer, 2006.
- [58] U. Eisele, Introduction to polymer physics, Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 1990.
- [59] A. Einstein, *Ann. Phys.*, 34, 1911, 591.
- [60] A. Einstein, *Ann. Physik*, 4, 1905, 549.
- [61] H. Smallwood, *J. Appl. Phys.*, 15, 1944, 758.
- [62] E. Guth und O. Gold, *Phys. Rev.*, 53, 1938, 322.
- [63] K. McCurdy und K. Laidler, *Can. J. Chem.*, 24, 1964, 825.
- [64] H. Günzler und G. Hans, IR-Spektroskopie, Wiley-VCH, 2003.
- [65] D. Skoog und J. Leary, Instrumentelle Analytik. Grundlagen. Geräte. Anwendungen., Springer, 1996.
- [66] G. Schwedt, Analytische Chemie. Grundlagen, Methoden und Praxis., Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
- [67] W. Gotwald und G. Wachter, IR-Spektroskopie für Anwender, Weinheim: Wiley-VCH, 1997.
- [68] I. Newton, Opticks, Dover, New York, 1952.
- [69] C. Pecora, *J. Nanopart. Res.*, 2, 2000, 123.
- [70] M. Smoluchowski, *Ann. Physik*, 4, 1906, 756.
- [71] J. Wagner, *Chem.-Ing.-Tech.*, 7, Nr. 1986, 578.
- [72] M. Instruments, Zetasizer Nano Series User Manual, 2003.
- [73] B. Berne und R. Pecora, Dynamic Light Scattering, New York: Dover, 2000.
- [74] S. Fleger, J. Heckman und K. Klomparend, Elektronenmikroskopie. Grundlagen. Methoden. Anwendungen., Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag, 1993.
- [75] F. Kohlrausch, Praktische Physik, Teubner Verlag, 1996.
- [76] L. Sawyer, Polymer Microscopy, London New York: Chapman and Hall, 1987.
- [77] W. Bechmann und J. Schmidt, Struktur- und Stoffanalytik mit spektroskopischen Methoden, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden: Teubner, 2000.

- [78] W. Kuhn, *Angew. Chem.*, 1, 1990,1.
- [79] F. Zhao, S. Zhao, B. Weina, W. Kuhn und Y. Jain, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 554, 2007.
- [80] V. Litvinov und A. Dias, *Macromolecules*, 34, 2001, 4051.
- [81] A. Diekmann, I. Homeier und U. Giese, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 10, 2011, 36.
- [82] M. Lückmann, R. Schuster, V. Dehnke und A. Rosenplänter, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 5, 2012.
- [83] H. Friebolin, Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Eine Einführung., Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
- [84] B. Blümich, Essential NMR, Berlin,Heidelberg: Springer Verlag, 2005.
- [85] W. Dietrich, G. Bergmann und R. Gerhards, *Z. Anal. Chem*, 279, 1976, 177.
- [86] D. 5. 765, „Prüfung von Kunststoffen und Elastomeren. Thermische Analyse. Dynamische Differenzkalorimetrie“. 1994.
- [87] R. Schwenker, P. Garn und R. Baxter, Thermal Analysis, New York: Academic Press, 1969.
- [88] R. H. Porter und J. M. Johnson, Analytical Calorimetry, New York: Plenum Press, 1968.
- [89] DIN EN 11358, „Thermogravimetrie von Polymeren,“ 1997.
- [90] C. Wrana, Introduction to Polymer Physics, Leverkusen: Lanxess AG, 2009.
- [91] V. Stehmel, Bildung und Struktur vernetzter temperaturstabiler polymerer Materialien, Halle, 2000.
- [92] R. D. DeMarco und R. H. Flecksteiner, Zeon Chemicals Biulletin, 1991.
- [93] W. Hofmann, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 5, 1982, 378.
- [94] A. Spelta, G. Cantalupo und L. Gargani, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 42, 1989, 569.
- [95] H. Kricheldorf, Handbook of polymer synthesis, New York: Marcel Dekker, Inc. , 1992.
- [96] V. Warzelhan, H. H. und V. Schulz, *Macromol. Chem.*, 179, 1978, 2221.
- [97] R. Young und P. Lovell, Introduction to polymers, CRC Press, 2011.
- [98] J. Dechant, R. Danz, W. Kimmer und R. Schmolke, Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren, Berlin : Akademie Verlag, 1972.
- [99] T. Thorstensor und M. Urban, *J. Appl. Polym. Sci.*, 47, 1993, 1387.
- [100] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Stuttgart, New York: Thieme, 2005.
- [101] D. W. Brazier, *Rubber Chem. Technol.*, 55, 1980, 382.
- [102] H. Tobita, M. Kumagai und N. Aoyag, *Polymer*, 41, 2000, 481.
- [103] B. Saunders und B. Vincent, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 80, 1999, 1.
- [104] H. Tobita, M. Kumagai und N. Aoyag, *Polymer*, 41, 2000, 481.
- [105] N. Bechthold, F. Tiarks, M. Willert, K. Landfester und M. Antonietti, *Macromol Symp*,

- 151, 2000, 549.
- [106] F. Tadros, Emulsion Formation and Stability, Wiley-VCH, 2013.
 - [107] N. Nestle, T. Baumann und R. Niessner, *Water Research*, 37, 2003, 3361.
 - [108] H. Kimoto, C. Tanaka, M. Yaginuma, E. Shinohara, A. Asano und T. Kurotsu, *Anal. Sci. Journ.*, 24, 2008, 915.
 - [109] S. Cheng, Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol.3: Applications to Polymers and Plastics, Elsevier, 2002.
 - [110] T. Fox und S. Loshaek, *J. Polym. Sci.*, 45, 1955, 371.
 - [111] V. Bellenger, B. Martaigne und J. Verdu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 1992, 653.
 - [112] K. Miyazaki und T. Horibe, *J. Biomed Mat. Research*, 22, 1988, 1011.
 - [113] G. Cameron und D. Kane, *J. Polym. Sci.*, 693, 1964.
 - [114] L. H. J. Gunawan, *J. Polym. Sci.*, 23, 1985, 2539.
 - [115] M. Müller, Einflußgrößen der Verstärkung elastomerer Werkstoffe durch polymere und klassische Füllstoffe, Hannover, 2002.
 - [116] A. Bischoff, Struktur-Wirkungsmechanismen in elastomeren Mehrphasensystemen mit definiertem Aufbau, Hannover, 1992.
 - [117] T. Früh, Der Einfluß von funktionalisierten Poly(butadien)-Mikrogelpartikeln auf die Eigenschaften vonzweiphasigen Elastomervulkanisaten, Hannover, 1996.
 - [118] M. Porter, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 22, 1969, 419.
 - [119] Z. Li und e. al, *Adv. Mater.*, 17, 1001, 2005.
 - [120] T. Hyeon, *Chem. Commun.*, 927, 2003.
 - [121] M. Yamaura, R. L. Camilo und M. C. Felinto, *J. Alloys Comp.*, 344, 2002, 152.
 - [122] C. Rocchiccioli-Deltcheff und e. al, *J. Chem. Res.*, 126, 1987.
 - [123] L. Zhang und e. al, *Appl. Surf. Sci.*, 253, 2006, 2611.
 - [124] M. Klokkenburg, J. Hilhorst und B. H. Erne, *Vibrational Spectroscopy*, 43, 2007, 243.

Anhang

6.1 Verzeichnis von Abkürzungen und Symbolen

A	Oberfläche
ACN	Acrylnitril
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
ΔC_p	Differenz der spezifischen Wärmekapazität
CBS	N-Cyclohexylbenzthiazol-2-sulfenamid
CNT	Carbonnanotubes
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
δ	Phasendifferenz zwischen Deformation und Spannung (Verlustwinkel)
D	Translatorische Diffusionskoeffizient
d_p	Eindringtiefe
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
E_f	Young-Modul des gefüllten Systems
E_0	Young-Modul des ungefüllten Systems
EA	Ethylacrylat
EGDMA	Ethylenglycoldimethacrylat
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
γ	Grenzflächenspannung
KPS	Kaliumpeoxodisulfat
λ	Wellenlänge des Lichtes
n	Maß für die Vernetzungsdichte
NBR	Acrylnitril-Butadien-Kautschuk
NMR	Kern-Resonanz-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
NP10	Nonylphenol Ethoxylat
ϕ	Volumenbruch
ΔQ	Wärmestromdifferenz
R	Alkoholrest
r	Copolymerisationsparameter
R_h	Hydrodynamischer Durchmesser
σ^s	Sättigungsmagnetisierung
S	Drehmoment

SDS	Natriumdodecylsulfat
Si-208	Triethoxyoctylsilan
θ	Einfallswinkel Temperatur
T	Temperatur
T_1	Spin-Gitter-Relaxationszeit
T_2	Spin-Spin-Relaxationszeit
TEGDMA	Triethylenglycoldimethacrylat
TMPET	Trimethylolpropanethoxytriacrylat
TPGDA	Tripropylenglycoldiacrylat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
T_g	Glasübergangstemperatur
T_{gL}	Glasübergangstemperatur der unvernetzten Polymers
K_{KF}	Empirische Konstante
TGA	Thermogravimetrische Analyse

6.2 Experimentelle Methoden

6.2.1 Synthese der Polymere und Polymernanopartikel

Die Prozessführung für die Herstellung der Polymernanopartikel mittels Emulsionspolymerisation wurde in dem Abschnitt 5.1 dargestellt. Im Folgenden ist eine Übersicht der Stoff- und Prozessparameter während der Synthese zusammengestellt (Tabelle 8).

Tabelle 8: Übersicht der Stoff- und Prozessparameter zur Herstellung der Polymernanopartikel sowie des Polyethylacrylats mittels Emulsionspolymerisation

Ethylacrylat [mol]	EGDMA [mol]	TPGDA [mol]	TMPET [mol]	TEGDMA [mol]	SDS [mol]	$v_{\text{Rühr}}$ [U/min]	FV $\frac{V_M}{V_W}$	Temp [°C]	KPS [mol]
0,138	0	0	0	0	$2,5 \cdot 10^{-3}$	700	1:5	70	$2,1 \cdot 10^{-4}$
0,138	0,00138	0	0	0	$2,4 \cdot 10^{-3}$	700	1:5	70	$2,1 \cdot 10^{-4}$
0,138	0,00414	0	0	0	$2,5 \cdot 10^{-3}$	700	1:5	70	$2,2 \cdot 10^{-4}$
0,138	0,0069	0	0	0	$2,6 \cdot 10^{-3}$	700	1:5	70	$2,3 \cdot 10^{-4}$
0,138	0,0138	0	0	0	$2,9 \cdot 10^{-3}$	700	1:5	70	$2,4 \cdot 10^{-4}$
0,138	0	0,00138	0	0	$2,4 \cdot 10^{-3}$	700	1:5	70	$2,1 \cdot 10^{-4}$
0,138	0	0,00414	0	0	$2,5 \cdot 10^{-3}$	700	1:5	70	$2,2 \cdot 10^{-4}$
0,138	0	0,0069	0	0	$2,6 \cdot 10^{-3}$	700	1:5	70	$2,3 \cdot 10^{-4}$
0,138	0	0,0138	0	0	$2,9 \cdot 10^{-3}$	700	1:5	70	$2,4 \cdot 10^{-4}$
0,138	0	0	0,00138	0	$2,4 \cdot 10^{-3}$	700	1:5	70	$2,1 \cdot 10^{-4}$
0,138	0	0	0,00414	0	$2,5 \cdot 10^{-3}$	700	1:5	70	$2,2 \cdot 10^{-4}$
0,138	0	0	0,0069	0	$2,6 \cdot 10^{-3}$	700	1:5	70	$2,3 \cdot 10^{-4}$
0,138	0	0	0,0138	0	$2,9 \cdot 10^{-3}$	700	1:5	70	$2,4 \cdot 10^{-4}$
0,138	0	0	0	0,0138	$2,484 \cdot 10^{-3}$	700	1:5	70	$2,4 \cdot 10^{-4}$
0,138	0	0	0,0138	0	$1,36 \cdot 10^{-3}$	700	1:5	70	$2,4 \cdot 10^{-4}$
0,138	0	0	0,0138	0	$4,1 \cdot 10^{-3}$	700	1:5	70	$2,4 \cdot 10^{-4}$
0,138	0	0	0,0138	0	$5,5 \cdot 10^{-3}$	700	1:5	70	$2,4 \cdot 10^{-4}$
0,138	0	0	0,0138	0	$6,8 \cdot 10^{-3}$	700	1:5	70	$2,4 \cdot 10^{-4}$
0,138	0	0	0,0138	0	$2,9 \cdot 10^{-3}$	250	1:5	70	$2,4 \cdot 10^{-4}$
0,138	0	0	0,0138	0	$2,9 \cdot 10^{-3}$	700	1:5	70	$2,4 \cdot 10^{-4}$
0,138	0	0	0,0138	0	$2,9 \cdot 10^{-3}$	1250	1:5	70	$2,4 \cdot 10^{-4}$
0,138	0	0	0,0138	0	$2,9 \cdot 10^{-3}$	700	1:5	70	$2,4 \cdot 10^{-4}$
0,138	0	0	0,0138	0	$2,9 \cdot 10^{-3}$	700	1:7,5	70	$2,4 \cdot 10^{-4}$
0,138	0	0	0,0138	0	$2,9 \cdot 10^{-3}$	700	1:10	70	$2,4 \cdot 10^{-4}$

6.2.2 Herstellung des Polyethylacrylates mittels einer Substanzpolymerisation

Zur Herstellung des Polyethylacrylates mittels einer Substanzpolymerisation wurden 3,648g Ethylacrylates mit 0,0136g Dibenzoylperoxid vermengt und auf 80°C temperiert. Die Polymerisation wurde drei Stunden lang durchgeführt. Um die Reaktion abubrechen, wurde nach dieser Zeit das Reaktionsglas in Eiswasser gesteckt.

6.2.3 Herstellung der Elastomernanokompositen

Die Elastomernanokomposite wurden basierend auf einem Acryl-Nitril-Butadien-Kautschuk (Perbunan 3470 F) mit 34% Acryl-Nitril-Gehalt der Firma Lanxess hergestellt. Dafür wurden 25g Kautschuk mit 0,45g Schwefel, 0,45g CBS und einer variierenden Menge an Polymernanopartikeln auf der Walze vermengt. Weiterhin wurden als Referenzsysteme ein ungefülltes System und eine Mischung mit Ruß N 990 hergestellt. Die Rezepturen für die jeweiligen Systeme sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Mischrezepturen für die hergestellten Kautschukmischungen

	Perbunan NT3470 [g]	CBS [g]	Schwefel [g]	PEA-co-5mol%/TMPEET [g]	PEA-co-10mol%/TMPEET [g]	PEA-co-10mol%/TPGDA [g]	PEA-co-20mol%/TPGDA [g]	PEA-co-10mol%/TMPEET-co-10mol%/AA [g]	Ruß N 990 [g]
1	30	0,45	0,45						
2	40	0,54	0,54	12					
3	30	0,45	0,45		3				
4	30	0,45	0,45		6				
5	30	0,45	0,45		9				
6	50	0,68	0,68		25				
7	50	0,68	0,68			15			
8	50	0,68	0,68				15		
9	50	0,68	0,68					15	
10	50	0,68	0,68						30

6.2.4 Herstellung der magnetischen Hybridpartikel aus Ethylacrylat und Tripropylenglycoldiacrylat mit Sodiumdodecylsulfat als Emulgator

Bei der Herstellung der magnetischen Hybridpartikel wurden 1,1 g eines silanisierten Magnetits mit 15 ml Ethylacrylat und 8 ml Tripropylenglycoldiacrylat gemischt und durch Ultraschall (2 Minuten, 50% Leistung und 100% Amplitude) unter Eiskühlung dispergiert.

Die Magnetit-Monomer-Suspension wurde danach in 100 ml deionisiertes und mit Stickstoff gespültes Wasser (in dem 1,1 g Sodiumdodecylsulfat vorgelegt wurde) überführt und 2 Minuten mittels Ultraschall emulgiert. Danach wurde die Reaktionsmischung in einen 250 cm³ Glasreaktor gegeben, mit 700 U/min gerührt und bei 70°C polymerisiert.

6.2.1 Herstellung der magnetischen Hybridpartikel aus Ethylacrylat und Tripropylenglycoldiacrylat mit CTAB als Emulgator

Bei der Herstellung der magnetischen Hybridpartikel wurden 1,1 g eines silanisierten Magnetits mit 15 ml Ethylacrylat und 8 ml Tripropylenglycoldiacrylat gemischt und durch Ultraschall (2 Minuten, 50% Leistung und 100% Amplitude) unter Eiskühlung dispergiert.

Die Magnetit-Monomer-Suspension wurde danach in 100 ml deionisiertes und mit Stickstoff gespültes Wasser (in dem 1,4 g CTAB vorgelegt wurde) überführt und 2 Minuten durch Ultraschall emulgiert. Danach wurde die Reaktionsmischung in einen 250 cm³ Glasreaktor gegeben, mit 700 U/min gerührt und bei 70°C polymerisiert.

6.2.1 Herstellung der magnetischen Hybridpartikel aus Ethylacrylat und Tripropylenglycoldiacrylat mit NP10 als Emulgator

Bei der Herstellung der magnetischen Hybridpartikel wurde 1 g eines silanisierten Magnetits mit 12 ml Ethylacrylat, 3 ml Butylacrylat und 8 ml Tripropylenglycoldiacrylat gemischt und durch Ultraschall (2 Minuten, 50% Leistung und 100% Amplitude) unter Eiskühlung dispergiert.

Die Magnetit-Monomer-Suspension wurde danach in 100 ml deionisiertes und mit Stickstoff gespültes Wasser (in dem 1 ml NP10 vorlag) überführt und 10 Minuten durch Ultraschall emulgiert. Danach wurde die Reaktionsmischung in einen 250 cm³ Glasreaktor gegeben, mit 700 U/min gerührt und bei 70°C polymerisiert.

6.2.1 Herstellung der magnetischen Hybridpartikel aus Butylacrylat und TMPET mit SDS und NP10 als Emulgatoren

Bei der Herstellung der magnetischen Hybridpartikel wurde 1 g eines silanisierten Magnetits mit 12 ml Ethylacrylat, 3 ml Butylacrylat und 8 ml Tripropylenglycoldiacrylat gemischt und durch Ultraschall (2 Minuten, 50% Leistung und 100% Amplitude) unter Eiskühlung dispergiert.

Die Magnetit-Monomer-Suspension wurde danach in 100 ml deionisiertes und mit Stickstoff gespültes Wasser (in dem 1 g Sodiumdodecylsulfat und 1 ml NP10 vorgelegt wurde) überführt und 10 Minuten durch Ultraschall emulgiert. Danach wurde die Reaktionsmischung in einen 250 cm³ Glasreaktor gegeben, mit 700 U/min gerührt und bei 70°C polymerisiert.

6.3 Verwendete Reagenzien

Für die Herstellung der Polymere, der Polymernanopartikel sowie der Hybridnanopartikel wurden kommerzielle Reagenzien von SIGMA-ALDRICH® verwendet. Die mit MEHQ stabilisierten Monomere wurden vor Verwendung entstabilisiert.

Name	CAS-Nummer	Funktion	Mol-masse in g·mol ⁻¹	Reinheit in Gew. %
Ethylacrylat	140-88-5	Monomer	100,12	≥99
Buthylacrylat	141-32-2	Monomer	128,17	≥99
Ethylenglycoldimethacrylat	97-90-5	Vernetzendes Comonomer	198,22	98
Triethylenglycoldimethacrylat	109-16-0	Vernetzendes Comonomer	428	95
Tripropylenglycoldiacrylat Isomerenmischung	42978-66-5	Vernetzendes Comonomer	300,35	techn. Qualität
Trimethylolpropanethoxytriacrylat	28961-43-5	Vernetzendes Comonomer	~428	k.A.
Natriumdodecylsulfat	151-21-3	Emulgator	288,38	≥99
Kaliumperoxodisulfat	7727-21-1	Initiator Emulsionspolymerisation	270,32	≥99
Dibenzolperoxid		Initiator Substanzpolymerisation	242,23	97
Hydrohinon	123-31-9	Inhibitor	110,11	≥99

Name	CAS-Nummer	Funktion	Mol-masse in g·cm ⁻³	Reinheit in Gew. %
Eisen(III)chlorid	7705-08-0	Herst. von Magnetit	162,20	97
Eisen(II)chlorid tetrahydrat	13478-10-9	Herst. von Magnetit	198,81	99
NaOH	1310-73-2	Herst. von Magnetit	40	≥98
Triethoxyoctylsilan	2943-75-1	Oberflächenmodifizierung	276,49	97,5
Ölsäure	112-80-1	Oberflächenmodifizierung	282,46	≥99
Cetyltrimethylammoniumbromid	57-09-0	Emulgator	364,45	≥99

6.4 Messparameter für die Probencharakterisierung

6.4.1 Dielektrische Relaxationsspektroskopie

Dielektrische Messungen der Polymernanopartikel wurden mittels eines dielektrischen Breitbandspektrometers BDS 40 der Firma Novocontrol GmbH durchgeführt. Die Steuerung erfolgte mittels Temperatur-System Novocool. Die Messung wurde im Temperaturbereich zwischen -50°C und 20°C bei einer Frequenz von 1 Hz durchgeführt. Die Messgeometrie war ein kreisförmiger Plattenkondensator mit einem Durchmesser von 20 mm. Die Probenstärke betrug 2 mm und wurde vor der Messung 300 s mittels eines Sputter Coaters Polaron SC7640 mit Gold besputtet. Das Auflösungsvermögen des Gerätes betrug $3 \cdot 10^{-5}$.

6.4.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Für die Bestimmung der Glasübergangstemperatur der Polymernanopartikel wurde eine Wärmestrom-DSC 2920 der Firma TA Instruments verwendet. Die Auswertung erfolgte mit der Software Thermal Advantage MDSC V2.6A. Die Messung wurde im Temperaturbereich zwischen -100°C und 150°C mit einer Heizrate von 10K/min durchgeführt. Jede Probe wurde zwei Mal in diesem Temperaturbereich aufgeheizt. Für die Auswertung wurde die zweite Aufheizung berücksichtigt. Die eingewogene Probemasse lag zwischen 10-15 mg. Für die Messungen wurden hermetische Aluminiumtiegel verwendet.

6.4.3 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers der Polymernanopartikel erfolgte mittels eines Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern Instruments. Das Gerät war mit einem 633 nm He-Ne-Laser ausgestattet. Die Detektion des gestreuten Laserlichtes erfolgt mittels einer Avalanche-Fotodiode bei einem Winkel von 173° (Rückstreuung). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 20°C durchgeführt. Die originalen Latices wurden 50-fach verdünnt.

6.4.4 Dynamisch-Mechanische-Analyse (DMA)

Dynamisch-mechanische Messungen an Elastomernanopompositen wurden mittels eines mechanisch-dynamischen Analysators RDA II der Firma Rheometrics durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei einer Frequenz von 1 Hz in einem Temperaturbereich von -50°C bis 100°C an vulkanisierten Streifenproben mit 2 mm Dicke und 10 mm Breite.

6.4.5 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Die Polymernanopartikel wurden mittels eines Nicolet 470 der Firma Nexus untersucht. Für die Messung wurde die ATR-Technik mit einem Diamantkristall verwendet. Die Auflösung während betrug 4 cm^{-1} .

6.4.6 Niederfeld-Relaxationsspektroskopie (^1H -NMR)

Das Spin-Gitter-(T_1) sowie Spin-Spin-(T_2)-Relaxationsverhalten der Polymernanopartikeln wurden mittels eines ^1H -NMR-Spektroskops XLDS-15 der Firma IIC Innovative Imaging Corp. KG durchgeführt. Die Messfrequenz betrug 15 MHz (0,35 T) und die Messtemperatur 100°C . Für die Messung wurden ca. 20 mg Probe verwendet.

6.4.7 Rotationsrheometer mit magnetischer Zelle

Für die Charakterisierung der Hybridnanopartikel mit magnetischem Kern wurde ein Rotationsrheometer Physica MCR 501 S mit einer magnetischen Messzelle der Firma Anton Paar verwendet. Für die Messungen wurde die Platte-Platte-Messgeometrie verwendet. Die Messungen erfolgten bei einer Temperatur von 23°C , einer Frequenz von 10 Hz und einer Amplitude von 0,5%.

6.4.8 Spannungs-Dehnungs-Verhalten

Die vulkanisierten Elastomernanokomposite wurden bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften mittels einer Universalprüfmaschine 1145 der Firma Zwick vermessen. Die Messung erfolgte nach DIN-Norm 53 504 bei Raumtemperatur.

6.4.9 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die TGA-Messungen wurden mittels eines Gerätes TGA 2950CE-Hi Res der Firma TA Instruments durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mittels Software Thermal Advantage MDSC V2.6A. Der verwendete Temperaturbereich lag zwischen 30°C und 750°C .

6.4.10 Torsionsschubvulkameter

Das Vernetzungsverhalten der Elastomernanokomposite wurde mittels eines Vulkameters MDR 2000E der Firma Alpha Technologies bestimmt. Die Messung erfolgte nach DIN-Norm 53529 bei einer Temperatur von 160°C , einer Amplitude von $\pm 0,5^\circ$ und einer Frequenz von 1,67 Hz.

6.4.11 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Messungen wurden an einem Mikroskop Libra 120 der Firma Zeiss angefertigt. Für die Auswertung wurde die Software iTEM der Firma Carl Zeiss SMT verwendet. Die Beschleunigungsspannung betrug 120 kV und die Punktauflösung bis 0,34 nm. Die Proben wurden aus einer verdünnten Dispersion auf 400 mesh Cu-Grids aufgetragen.

6.4.12 Trübungsmessung

Die Charakterisierung des Koagulationsverhaltens der Latices wurde anhand einer im DIK aufgebauten Trübungsmessungsanlage realisiert. Dafür wurde ein grüner Laser mit Wellenlänge von $\lambda=532$ nm genutzt. Das Detektieren der Laserintensität erfolgte an einer Photozelle. Das gemessene Signal wurde am Oszilloskop verfolgt. Für die Messung wurde 1 ml Probe 1:100 verdünnt. Die Koagulation erfolgte durch die Zugabe von 0,01 molarer H_2SO_4 .

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonders danke ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Robert H. Schuster für die Möglichkeit diese Arbeit am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie anzufertigen. Sie haben und stets gezeigt, was es bedeutet, verantwortungsvoll mit der Wissenschaft umzugehen. Vielen Dank dafür.

Frau Prof. Dr. Carla Vogt danke ich für die Übernahme des Koreferats und konstruktive Diskussionen während der wöchentlichen Analytikseminare.

Dr. Nina Eggers gilt mein besonderer Dank für vier Jahre gemeinsamer Zeit am DIK und die daraus entstandene Freundschaft. Für lange und lehrreiche Tage im Hoflabor, sowie anschließende belohnende Abende.

Kelim Vano Herrera danke ich für seine Diskussionsbereitschaft und ansteckende Begeisterung für die analytische Chemie. Auch dafür, dass unsere Gespräche stets im Thema Chemie endeten.

Vielen Dank an alle meine Kollegen aus Deutschen Institut für Kautschuktechnologie, die mir über die Jahre mit Rat und Tat zur Seite standen und zu meiner wissenschaftlichen Entwicklung beigetragen haben.

Besonders bedanke ich mich bei Dr. Harald Geisler für seine Unterstützung im Bereich Materialentwicklung und physikalische Prüfung und Dipl.-Phys. Andrej Lang für seine Bereitschaft die Polymerphysik zu entschlüsseln.

Mein herzlicher Dank gilt Frank Boller für seine unermüdliche Unterstützung was die „*schreckliche deutsche Sprache*“ (M. Twain) angeht. Ebenfalls danke ich der Doro, Nina, Stephanie und Andrej für das Korrekturlesen.

Doktorowi Krzysztofowi Gorącemu dziękuję za to, że w czasie studiów na Politechnice Szczecińskiej umiał wskazać mi możliwości i wspierał w decyzjach. Nigdy nie zapomniałam, komu zawdzięczam rozpoczęcie przygody z elastomerami w Hanowerze.

Aleksandrze i Dawidowi Maślak dziękuję za wieloletnią przyjaźń i wsparcie w trakcie lat spędzonych w Hanowerze. *Piąteczka.*

Najbardziej dziękuję mojej Rodzinie: Marii, Józefowi i Aleksandrze Misiun. Za miłość i troskę przez wszystkie lata. Za uświadamianie od najmłodszych lat, jak ważna jest edukacja. Za to że dziś mogę czuć satysfakcję z tego, co robię i widzieć sens mojej pracy. Za wspieranie moich najśmielszych planów i pomoc w ich realizacji. Te pracę dedykuję Wam.

6.5 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Anna Karolina Misiun
Geburtsdatum: 10.04.1984
Geburtsort: Resko

Schul Ausbildung

1991 - 1999 Grundschole in Łobez
1999 - 2003 Allgemeinbildende Oberschole Nr. 9 in Szczecin

Hochschulausbildung

10/2003 - 06/2008 Abschluss in der chemischen Technologie
Technische Universität in Szczecin
10/2004 - 06/2007 Abschluss in Germanistik
Universität in Szczecin

Berufstätigkeit

09/2008 - 12/2012 Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e. V. (DIK)
Wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Abteilung
Elastomerchemie
01/2013 - 06/2014 Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e. V. (DIK)
Angestellte in der Abteilung Werkstoffentwicklung und
Physikalische Prüfung

Auslandsaufenthalt

05/2007 DAAD Stipendium für Studienreisen nach Deutschland
01/2010 Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre,
Brasilien

6.6 Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen

Publikationen

1. S. Mark, A. Misiun, H. Geisler, J. Berghofer
Neuentwickelte Core-Shell-Zinkoxide zur Reduzierung von Zink in Nitril-Butadien-Kautschuk
Gummi Fasern Kunststoffe
GAK 07/2013
2. K. Vano-Hererra, A. Misiun, C. Vogt
Preparation and characterization of Poly(lactic acid)/poly(methyl methacrylate) blend tablets for application in quantitative analysis by micro Raman spectroscopy.
Journal of Raman Spectroscopy, eingereicht.

Präsentationen

1. A. Misiun, R. H. Schuster, U. Giese
Hybrid Polymeric Nanoparticles for Rubber Reinforcement
Eurofillers, Bratislava, 2013 (Poster)
2. A. Misiun, N. Eggers, T. Steinke, R. H. Schuster
Hybrid Polymeric Nanoparticles of Controlled Size, Composition and Functionality
Kautschuk Herbst Kolloquium, Hannover, 2012 (Vortrag)
3. N. W. Eggers, A. Misiun, U. Giese, R.H. Schuster
Kompartimentierte polymere Nanopartikel zur Verstärkung von Elastomeren
Deutsche Kautschuktagung, Nürnberg, 2012 (Poster)
4. A. Misiun, T. Steinke, M. M. Jacobi, R. H. Schuster
Functional Acrylate Based Nanoparticles for Innovative Elastomeric
XII International Macromolecular Colloquium, Gramado, 2010 (Poster)

