

Nicht-wässrige Emulsionspolymerisationen

Dissertation

zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie der
Johannes-Gutenberg Universität zu Mainz
vorgelegt von

Kevin Müller
geboren in Wiesbaden

Mainz 2008

Meiner Familie

DEM ANWENDEN MUSS DAS ERKENNEN VORAUSGEHEN

Max Planck

Alle in dieser Arbeit genannten Markennamen und Warenzeichen sind gesetzlich durch ihre entsprechenden Halter geschützt.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	POLYMERDISPERSIONEN.....	1
1.2	DIE ANWENDUNG VON POLYMERDISPERSIONEN.....	3
2	EMULSIONEN UND DIE HERSTELLUNG VON POLYMERDISPERSIONEN	5
2.1	EMULSIONSGRUNDLAGEN.....	5
2.2	DIE HERSTELLUNG VON POLYMERDISPERSIONEN.....	10
2.2.1.	<i>Die Suspensionspolymerisation</i>	11
2.2.2.	<i>Die Emulsionspolymerisation</i>	12
2.2.3.	<i>Die Miniemulsionspolymerisation</i>	17
3	ZIELSETZUNG DER ARBEIT	21
4	NICHT-WÄSSRIGE EMULSIONSSYSTEME	23
4.1	EINLEITUNG.....	23
4.2	DAS KONZEPT DER LÖSLICHKEITSPARAMETER.....	25
4.3	DER AUFBAU NEUER NICHT-WÄSSRIGER EMULSIONEN.....	26
4.4	SYNTHESE DER POLY(ISOPREN-BLOCK-METHYLMETHACRYLAT) (PI-B-PMMA)-COPOLYMERE... 27	
4.5	ANWENDUNG DER PI-B-PMMA-COPOLYMERE ALS EMULGATOREN.....	31
4.6	CHARAKTERISIERUNG DER NICHT-WÄSSRIGEN EMULSIONEN MITTELS LICHTSTREUUNG.....	34
4.7	ZUSAMMENFASSUNG.....	38
5	POLYMERISATION IN NICHT-WÄSSRIGER EMULSION	39
5.1	NICHT-WÄSSRIGE HETEROPHASENPOLYMERISATION.....	39
5.2	POLYMERISATION IN NICHT-WÄSSRIGER EMULSION – DAS KONZEPT.....	40
6	NICHT-WÄSSRIGE RADIKALISCHE EMULSIONSPOLYMERISATION	43
6.1	DIE EINGESETZTEN MONOMERE.....	43
6.2	POLYMERISATIONSVERSUCHE.....	44
6.3	FUNKTIONALISIERUNG VON POLYACRYLAT-LATEXPARTIKELN.....	51
6.4	ZUSAMMENFASSUNG.....	54
7	NICHT-WÄSSRIGE EMULSIONSPOLYKONDENSATION	55
7.1	EINLEITUNG.....	55
7.2	GRUNDLAGEN DER STUFENWACHSTUMSREAKTIONEN.....	56
7.2.1.	<i>Allgemeine Reaktion</i>	57
7.2.2.	<i>Zusammenhang von Stöchiometrie, Umsatz und Polymerisationsgrad</i>	57
7.3	ERZEUGUNG VON POLYESTER-LATICES IN DER LITERATUR.....	59
7.4	SYNTHESE DER POLYESTER-LATEXPARTIKEL.....	62
7.4.1.	<i>Aliphatische Polyester</i>	63

7.4.1.1	Mechanismus der Polykondensation in nicht-wässriger Emulsion	76
7.4.2.	<i>Aliphatisch-Aromatische Polyester</i>	78
7.5	POLYAMID – NYLON-6,6.....	82
7.6	NANOCOLORANTIEN	86
7.7	DIE OPTISCHEN EIGENSCHAFTEN DER NANOCOLORANTIEN.....	91
7.8	FAZIT DER NICHT-WÄSSRIGEN EMULSIONSPOLYKONDENSATION.....	95
8	NICHT-WÄSSRIGE EMULSIONSPOLYADDITION	97
8.1	EINLEITUNG	97
8.2	GRUNDLAGEN DER URETHANCHEMIE	98
8.3	ERZEUGUNG VON POLYURETHAN-LATICES	100
8.4	KONZEPT DER NICHT-WÄSSRIGEN EMULSIONSPOLYADDITION.....	103
8.5	DARSTELLUNG ALIPHATISCHER POLYURETHAN-LATEXPARTIKEL.....	105
8.5.1.	<i>Variation des Katalysators</i>	113
8.5.2.	<i>Variation des Diols</i>	114
8.6	VERWENDUNG EINES AROMATISCHEN DIISOCYANATES	116
8.7	PORÖSE POLYURETHAN-LATEXPARTIKEL	121
8.7.1.	<i>Variation des Katalysators</i>	128
8.8	ANWENDUNGEN DER POLYURETHAN-LATEXPARTIKEL	131
8.8.1.	<i>Aliphatische Polyurethanpartikel zum Korrosionsschutz von Stahl</i>	131
8.8.2.	<i>Poröse Polyurethan-Latexpartikel in der Katalyse von Olefinen</i>	133
8.9	FAZIT DER NICHT-WÄSSRIGEN EMULSIONSPOLYADDITION	136
9	LATEXPARTIKEL KONJUGIERTER POLYMERE	137
9.1	EINLEITUNG	137
9.2	POLYACETYLEN-LATEXPARTIKEL	140
9.2.1.	<i>Synthese von Polyacetylen-Latexpartikeln in der Literatur</i>	140
9.2.2.	<i>Darstellung der Polyacetylen-Latexpartikel in nicht-wässriger Emulsion</i>	141
9.2.3.	<i>Die elektrische Leitfähigkeit der dargestellten Polyacetylen-Latexpartikel</i>	148
9.3	ZUSAMMENFASSUNG	151
9.4	POLY(3,4-ETHYLENDIOXYTHIOPHEN) (PEDOT)-LATEXPARTIKEL	152
9.4.1.	<i>Synthese von PEDOT-Latexpartikeln in der Literatur</i>	153
9.4.2.	<i>Darstellung von PEDOT-Latexpartikeln in nicht-wässriger Emulsion</i>	154
9.4.3.	<i>Die elektrischen Eigenschaften einzelner PEDOT-Latexpartikel</i>	159
9.5	ZUSAMMENFASSUNG	163
10	ZUSAMMENFASSUNG.....	165
11	EXPERIMENTELLER TEIL	173
11.1	ALLGEMEINES.....	173
11.2	INSTRUMENTELLE ANALYSEVERFAHREN UND HILFSMITTEL	173
11.3	SYNTHESE DER POLY(ISOPREN-BLOCK-METHYLMETHACRYLAT)-COPOLYMERE	176
11.4	POLY(TERT-BUTYLMETHACRYLAT)-LATICES	178

11.5	POLY(METHYLMETHACRYLAT)-LATICES	179
11.6	POLY(PENTAFLUORPHENYLACRYLAT)-LATICES	179
11.7	ALIPHATISCHE POLYESTER-LATICES	180
11.8	TEILAROMATISCHE POLYESTER-LATICES	180
11.9	POLYAMID-LATICES.....	181
11.10	ALIPHATISCHE POLYURETHAN-LATICES.....	181
11.11	TEILAROMATISCHE POLYURETHAN-LATICES.....	182
11.12	PORÖSE POLYURETHAN-LATEXPARTIKEL.....	182
11.13	POLYACETYLEN-LATEXPARTIKEL.....	183
11.14	DARSTELLUNG DER POLY(3,4-ETHYLEN-DIOXYTHIOPHEN)-LATEXPARTIKEL	184
11.15	BESTIMMUNG DER ELEKTRISCHEN LEITFÄHIGKEIT DURCH VIERPUNKT-MESSUNG.....	185
12	LITERATURVERZEICHNIS.....	187

1 Einleitung

1.1 Polymerdispersionen

Bereits 1600 Jahre vor Christus waren mittelamerikanische Völker in der Lage, aus Pflanzen natürliche Polymerdispersionen zu erhalten und diese nach entsprechender Aufreinigung auch zu verarbeiten.¹ Die Dispersionen enthielten eine cis-1,4-Polyisopren-Phase, welche mit weiteren Komponenten, darunter auch zur Stabilisierung notwendige Proteine, in Wasser dispergiert war.^{1,2} Diese vornehmlich aus Maulbeerengewächsen erhaltenen Polymerdispersionen bezeichneten sie als cahu chu (weinender Baum), woraus sich später der Name Kautschuk ableitete.³ Durch Zugabe einer weiteren pflanzlichen Komponente, welche zur Vernetzung diente, vermochten diese Völker bereits neben Bällen auch wasserfeste Kleidungen, Figuren und Schmuckstücke aus Kautschuk herzustellen.^{1,4} Ausgehend von der natürlich vorkommenden Kautschukmilch werden heute ganz allgemein kolloidale Dispersionen von Polymeren in flüssigen Medien als Latices bezeichnet.⁵ Diese können Feststoffgehalte von bis zu 68 % und Teilchendurchmesser von 0,1 μm bis 1 mm aufweisen (Abbildung 1).² Als Dispersionsmedien können dabei Wasser, organische Lösungsmittel oder auch Gase eingesetzt werden.²

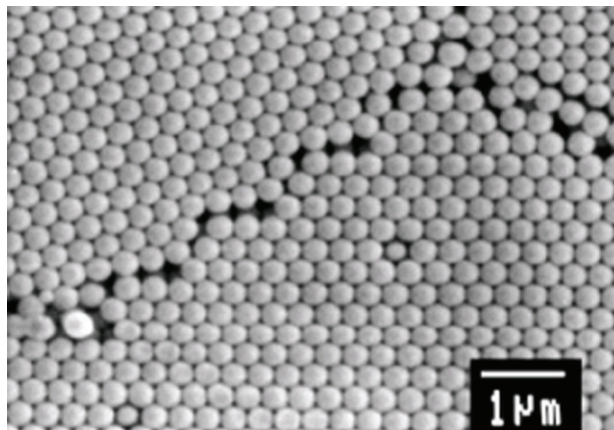


Abbildung 1: SEM-Aufnahme einer gefriergetrockneten Poly(methylmethacrylat)-Dispersion

Die milchig-weißen Polymerdispersionen lassen sich je nach Ihrem Ursprung in natürliche und synthetische Latices unterteilen. Synthetische Polymerdispersionen können durch verschiedene heterogene Polymerisationsverfahren direkt als Primärdispersionen

erhalten werden.⁶ Die hierbei angewendeten heterogenen Polymerisationsverfahren können sowohl die Suspensions- als auch die Emulsions- und Miniemulsionspolymerisation beinhalten. Die wichtigste und weit verbreitetste Methode zur Herstellung von Latices stellt die Emulsionspolymerisation dar, mit welcher weit über 90 % der industriellen Polymerdispersionen erzeugt werden.^{6,7} Der Aufbau der Emulsionspolymerisation und die Unterschiede zur Suspensions- und Miniemulsionspolymerisation werden zu einem späteren Zeitpunkt diskutiert. In allen Fällen ist allerdings die durch die einzelnen Latexpartikel verursachte innere Oberfläche der Dispersionen sehr hoch. Somit erfordert dies eine Stabilisierung der Teilchenoberflächen, welche sowohl eine mögliche Trennung der Phasen als auch die Koagulation der Partikel wirkungsvoll unterdrückt. Diese besondere Beschaffenheit der Teilchenoberfläche, welche sich vom Teilcheninneren unterscheidet, spielt bei vielen Anwendungen eine wichtige Rolle, da sie es ermöglicht, die Latexpartikel später für spezielle Anwendungen gezielt zu funktionalisieren.⁶

Alternativ zur Primärdispersion lassen sich Polymerdispersionen auch als Sekundärdispersionen darstellen.⁶ Beispiele hierfür sind sowohl Polyester- als auch Polyurethandispersionen.^{6,8} Die Herstellung erfolgt hierbei durch die nachträgliche Dispergierung von zuvor synthetisierten Polymeren in einer flüssigen Phase.⁶ Für diesen Zweck wird das Polymer zunächst in einem niedrig siedenden Lösungsmittel aufgelöst oder im Falle von Polyurethan erst darin erzeugt, anschließend werden die erhaltenen Polymerlösungen in Wasser emulgiert.^{6,8} Um die gewünschten Polymerdispersionen zu erhalten, wird das in den dispergierten Tröpfchen enthaltene Lösungsmittel in einem weiteren Schritt im Vakuum abgezogen.^{8,9} Die Nachteile der Sekundärdispersionen sind, dass zu deren Herstellung große Mengen an Lösungsmitteln verwendet und auch recyclet werden müssen.^{10,11} Im Gegensatz zur Erzeugung von Primärdispersionen stellt dieser Prozess somit einen erheblichen zusätzlichen verfahrenstechnischen Aufwand dar.^{10,11} Damit die Polymerpartikel selbstdispergierende Eigenschaften aufweisen, sind zudem recht hohe Anteile an ionischen Gruppen im Polymer vorhanden.^{10,11} Solche Gruppen können allerdings die Wasserbeständigkeit der aus diesen Dispersionen hergestellten Filme beeinflussen und den Feststoffgehalt der Dispersionen deutlich herabsetzen.^{10,11}

Sowohl die Polymerdispersionen an sich als auch die in Heterophasenpolymerisation hergestellten Kunststoffe sind heute wichtige Teile des globalen Polymergeschäftes.¹² Der Anteil der weltweit in Dispersion hergestellten Polymeren beläuft sich in etwa auf 25% der gesamten Kunststoffproduktion.^{3,13} Hiervon kommt etwa ein Viertel in Form von wässrigen

Dispersionen direkt auf den Markt, der restliche Teil wird von der flüssigen Phase abgetrennt und anschließend als Pulver oder Granulat zur weiteren Verarbeitung vermarktet.³ Die größte Dispersionsklasse, der Naturkautschuk, bleibt hierbei als Naturprodukt unberücksichtigt. Wichtige Produktgruppen der Polymerdispersionen sind neben Poly(vinylchlorid) vor allem die Styrol-Butadien- als auch Vinylacetathomo- und copolymere sowie die Polyacrylester und Polyacrylnitril.

1.2 Die Anwendung von Polymerdispersionen

Die Anwendungsbereiche von Polymerdispersionen sind mannigfaltig und sehr divers.¹⁴ Sie reichen von der Papier- bzw. graphischen Industrie über die Anstrich- und Lackindustrie bis hin zu Klebstoff- und Textilanwendungen (Abbildung 2).^{6,12} In vielen dieser Anwendungen werden die Polymerdispersionen genutzt, um sehr effizient und auf einfachem Wege Polymerfilme zu erzeugen.

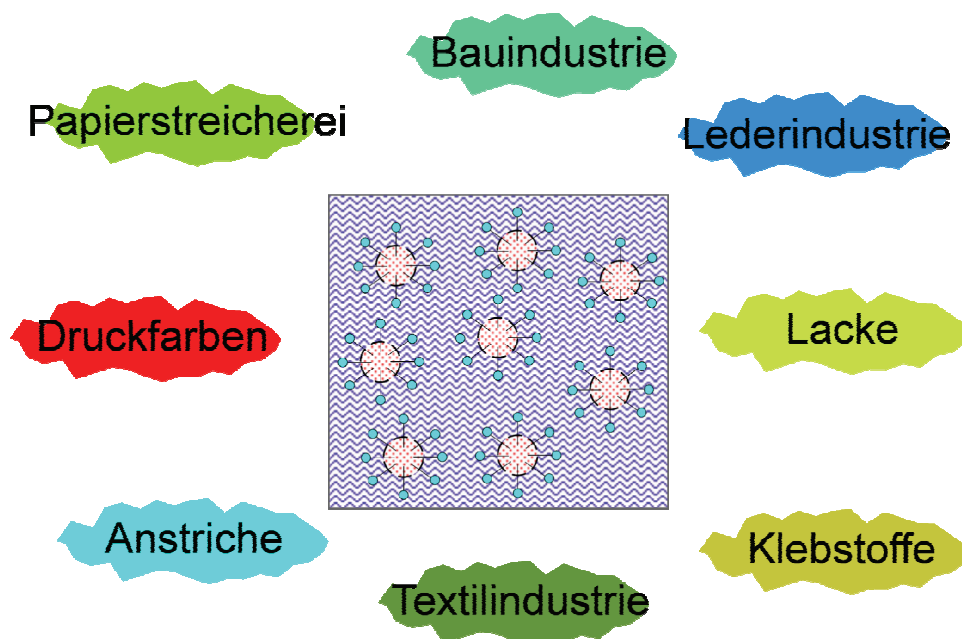


Abbildung 2: Anwendungsgebiete für Latexpartikel und deren Dispersionen.

Der größte Anteil der Kunststoffdispersionen (40 %) wird in der Papier- und graphischen Industrie eingesetzt.^{6,7} Damit ist dieser Bereich der bedeutendste Absatzmarkt für Polymerdispersionen.^{6,7} Das mengenmäßig wichtigste Verfahren zur Papierveredelung, sowohl

was die damit hergestellte Papiermenge als auch den Dispersionseinsatz angeht, ist die Papierstreicherei.^{6,7} Bei der Papierstreicherei werden auf Papieroberflächen feinteilige Pigmente mit dem Ziel aufgetragen, eine glattere und besser bedruckbare Oberfläche zu erhalten. In diesen Streichfarben wirken die Dispersionen als Bindemittel, welche die Pigmentteilchen verbinden und die Pigmentschicht auf diese Weise auf der Papieroberfläche verankern. Durch diese Schicht erhält hochwertiges Papier das gewünschte Erscheinungsbild, und die Gleichmäßigkeit der Papieroberfläche ist deutlich erhöht.^{6,7}

Das zweitgrößte Anwendungsgebiet der Latexpartikel bzw. Polymerdispersionen liegt in der Anstrich- bzw. Lackindustrie.^{6,7} Dieses hat einen Anteil von ungefähr 30% der weltweit verbrauchten Polymerdispersionen.^{6,7} Die Haupteinsatzbereiche sind dabei Innen- und Außenfarben, Putze, Beschichtungen für Holz sowie Grundierungen. In allen Anwendungen werden die Polymerdispersionen als Formulierungen, bestehend aus der Dispersion sowie diversen weiteren Bestandteilen, eingesetzt. Dies wird am Beispiel der Farben deutlich, diese enthalten neben der Polymerdispersion als Bindemittel auch Füllstoffe (hauptsächlich CaCO_3 oder TiO_2), Dispergiermittel (z. B. Polyacrylate), Viskositätsregler, Alkali und Ammoniak zur Einstellung des pH-Wertes, antischaumbildende Substanzen, Konservierungsmittel sowie geringe Mengen an organischen Lösungsmitteln.¹⁵

Auch die direkte Anwendung der nicht dispergierten Latexpartikel findet immer weitere Anwendungsgebiete.⁷ Dies ist vor allem auf die Möglichkeit zurückzuführen, die Latexpartikel mit funktionellen Gruppen zu versehen oder ihnen weitere Eigenschaften zu verleihen, wie z.B. Fluoreszenz oder Radiomarkierungen.⁷ So ist es beispielsweise möglich, Enzyme, Antikörper oder DNS-Fragmente auf der Oberfläche solcher Partikel aufzubringen und diese anschließend erfolgreich in der klinischen Diagnostik einzusetzen.^{16,17} Auch die Selbstorganisation und Anordnung von monodispersen Latices in hoch geordnete Filme findet zunehmendes Interesse in den Bereichen der photonischen Kristalle, als Träger in der Katalyse oder in elektronischen Anwendungen.^{18,19,20,21}

Im folgenden Kapitel werden der Aufbau und die Theorie von Emulsionen sowie die Anwendung der Suspensions-, Emulsions- und Miniemulsionspolymerisation zur Darstellung von Polymerdispersionen und Polymerlatexpartikel näher beschrieben und die Vorteile der einzelnen Verfahren diskutiert.

2 Emulsionen und die Herstellung von Polymerdispersionen

2.1 Emulsionsgrundlagen

Emulsionen sind disperse Systeme von zwei oder mehr miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten. Sie bestehen aus einer äußeren (kontinuierlichen) Phase, in welcher eine zweite (diskontinuierliche oder dispergierte) Phase in Form kleiner Tröpfchen verteilt ist (Abbildung 3).²² Die Emulsionen werden dabei in zwei grundlegende Klassen eingeteilt. Die erste Klasse sind die Öl-in-Wasser-Emulsionen (O/W-Emulsionen), welche als dispergierte Phase eine unpolare (z.B. ein Öl) und als kontinuierliche eine polare Flüssigkeit (z.B. Wasser) enthalten. Beispiele für solche Emulsionen aus dem täglichen Leben sind Milch oder auch eine Vinaigrette. Die zweite Klasse stellen die Wasser-in-Öl-Emulsionen (W/O-Emulsionen) dar. Diese bestehen aus polaren Tröpfchen, welche in einer unpolaren kontinuierlichen Phase dispergiert sind. Beispiele hierfür sind Butter, Mayonaise oder zahllose Kosmetika, wie z.B. Cremes.^{6,22}

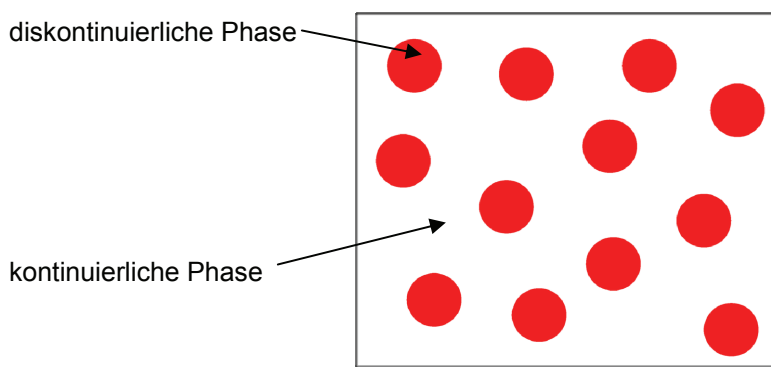


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Emulsion

Durch Koaleszenz, d.h. durch Fusion miteinander, können die einzelnen Flüssigkeitströpfchen einer Emulsion sehr schnell in ihrer Größe zunehmen. Dies hat zur Folge, dass sich die Emulsion in zwei verschiedene Phasen separiert.^{6,22} Um diese Phasenseparation zu verhindern, werden den Emulsionen Tenside (Emulgatoren) zugesetzt. Allen Tensiden ist gemeinsam, dass sie eine amphiphile bzw. biphasische Struktur aufweisen und demzufolge sowohl polare als auch unpolare Gruppen tragen.^{6,22} Als Tenside können sowohl ionische als auch nicht-ionische niedermolekulare Verbindungen sowie statistische und

Blockcopolymeren eingesetzt werden.^{6,22} Die Orientierung der stabilisierenden Verbindungen an ein Öltröpfchen ist dabei derart, dass die hydrophoben Teile des Tensids in das Innere des Tröpfchens orientiert sind. Entsprechend schützen dann die außenstehenden hydrophilen Gruppen vor der Koaleszenz.²² Diese Schutzwirkung beruht bei geladenen Kopfgruppen auf der elektrostatischen Abstoßung der Oberflächenbereiche zweier Öltröpfchen (elektrostatische Stabilisierung).²²

Zur Stabilisierung eines Wassertröpfchens ist die Orientierung der Tensidmoleküle umgekehrt. In diesem Fall sind die hydrophilen Kopfgruppen innerhalb des Tröpfchens verankert und die hydrophoben Reste nach außen orientiert. Da diese ungeladen sind, beruht die Schutzwirkung auf einer sterischen Hinderung bzw. auf entropischen Effekten.²² In Abbildung 4 ist der Mechanismus der Grenzflächenstabilisierung skizziert und die Adsorptionsschicht der Tenside an die Tröpfchenoberfläche zu erkennen. Neben der Stabilisierung bewirkt der Einsatz von Tensiden auch, dass die Grenzflächenspannung zwischen beiden Phasen herabgesetzt wird. Daher können kleinere und in ihrer Größe enger verteilte Tröpfchen hergestellt werden.²² Die Herabsetzung der Grenzflächenspannung selbst ist für die Emulsionsstabilisierung nicht essentiell, erleichtert aber den Emulsionsbildungsprozess.²²

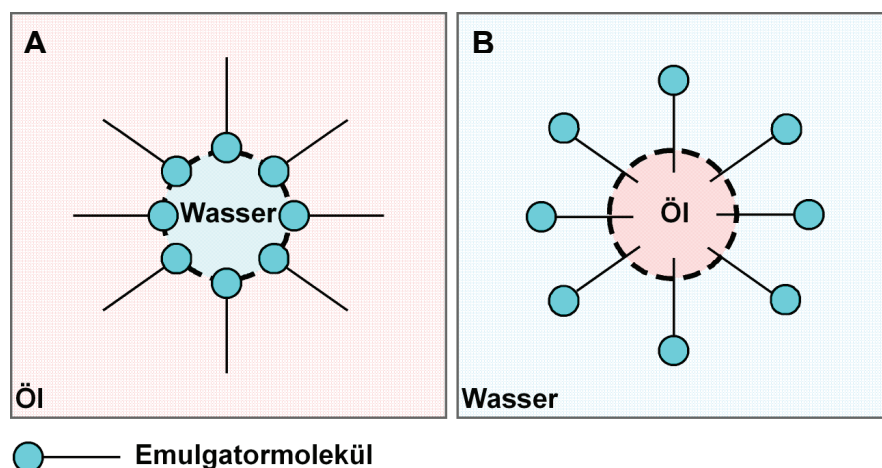


Abbildung 4: Emulsionen, die durch die Tensidadsorptionsschichten an der Grenzfläche des Öl- bzw. Wassertröpfchens stabilisiert sind. A: W/O-Emulsion, B: O/W-Emulsion.

Sowohl O/W- als auch W/O-Emulsionen können jeweils in drei Kategorien eingeteilt werden: Makro-, Mini- und Mikroemulsionen.²³ Die Unterscheidung zwischen den einzelnen Kategorien erfolgt über die Größe der dispergierten Tröpfchen, die Stabilität und die Thermodynamik der Emulsion sowie die Art der angewendeten Homogenisierungsmethode.²³

Unter dem Terminus der Stabilität wird hierbei die Zeit verstanden, in welcher es zu einer Degeneration der Emulsion, d.h. zu einer Separation der beiden Phasen kommt. Abbildung 5 zeigt die Beziehung zwischen Größe und Stabilität für die drei Kategorien von Emulsionen.

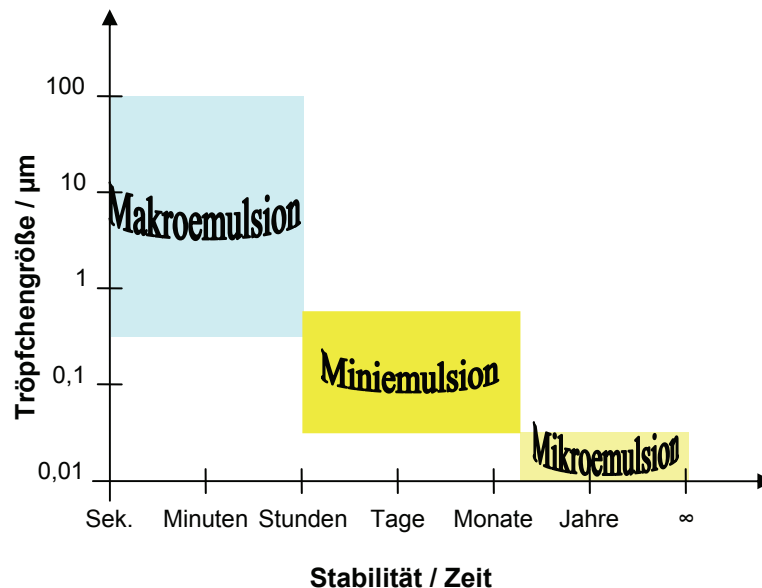


Abbildung 5: Stabilität als Funktion der Tröpfchengröße für die drei Hauptkategorien von Emulsionen²³

In Makroemulsionen werden die beiden Phasen durch Rühren ineinander emulgiert. Der Zusatz eines Tensids ist dabei notwendig zur Ausbildung einer stabilen Emulsion und vereinfacht deren Homogenisierung.²² Die Größe der dispergierten Tröpfchen beträgt circa 0,5 bis 100 μm . Neben den dispergierten Tröpfchen existieren abhängig von der verwendeten Emulgatorkonzentration auch einzelne leere Tensidmizellen.²² Die Größe und die Größenverteilung der Tröpfchen hängen von der Charakteristik der Emulsion (Eigenschaft der einzelnen Phasen, Emulgator und dem Phasenverhältnis) und der Menge an eingetragener Energie (Rührgeschwindigkeit und Form des Mischens) ab. Makroemulsionen sind instabil und eine Phasenseparation findet sehr schnell, oftmals innerhalb weniger Minuten statt.²²

Mikroemulsionen sind auf der anderen Seite thermodynamisch stabil und weisen nur sehr geringe Grenzflächenspannungen zwischen den beiden Phasen auf.²³ Die Tröpfchengrößen der Mikroemulsionen liegen in einem Bereich von 10 bis 50 nm. Sie erscheinen daher meist als klare Lösungen und sind nur schwach lichtstreuend. Zu ihrem Aufbau werden hohe Mengen an größtenteils ionischen Emulgatoren verwendet, wobei zusätzlich auch Cotenside, meist Polymere mittlerer Kettenlänge, zu deren Ausbildung eingesetzt werden.

Miniemulsionen liegen im Bezug auf Tröpfchengröße und Stabilität zwischen den Mikro- und Makroemulsionen.²³ Im Gegensatz zu den beiden anderen Emulsionsarten benötigen diese zu ihrer Ausbildung allerdings intensives Rühren und den Eintrag hoher Energiemengen, z.B. mittels Ultraschall. Die Tröpfchengrößen betragen ca. 50 bis 500 nm, wobei die Stabilität der Emulsion zwischen einigen Stunden bis Monate betragen kann. Die Stabilisierung der Miniemulsion erfolgt durch Kombination eines Emulgators mit einem Hydrophob (W/O-Miniemulsion) bzw. Hydrophil (O/W-Emulsion). Als Substanzen dienen dafür entweder langkettige Alkane für O/W- bzw. Alkohole oder auch anorganische Salze für W/O-Emulsionen. Da Miniemulsionen auf Grund einer geringen eingesetzten Emulgatormenge thermodynamisch nicht stabil sind, kommt dem eingesetzten Hydro- bzw. Lipophob eine besondere Stellung im Hinblick auf die möglichen Alterungsprozesse der Miniemulsion zu, welche im Folgenden näher diskutiert werden.

Die in Emulsionen ablaufenden Alterungsprozesse beschränken sich vornehmlich auf zwei unterschiedliche Mechanismen, welche zum Anwachsen der Tröpfchen und letztlich zur Separation der Phasen führen.^{23,24} Zum einen ist dies die Koaleszenz und zum anderen die Ostwald-Reifung. Wie bereits zuvor erläutert, beschreibt der Term Koaleszenz die Verschmelzung zweier Tröpfchen durch Kollision.²⁴ Dies kann durch den Einsatz eines Tensids verhindert werden. Ostwald-Reifung beschreibt dagegen die Monomerdiffusion von einem kleineren zu einem größeren Tröpfchen, in deren Verlauf sich das kleinere Tröpfchen auf Grund der unterschiedlichen Laplacedrücke zu Gunsten des größeren auflöst.²⁴ Da die Ostwald-Reifung vom Durchmesser der Tröpfchen abhängig ist, hat diese vor allem während der Miniemulsionspolymerisation einen großen Einfluss. In Makroemulsionen spielt sie dagegen eine nur untergeordnete Rolle. Abbildung 6 verdeutlicht den Mechanismus der beiden Alterungsprozesse.

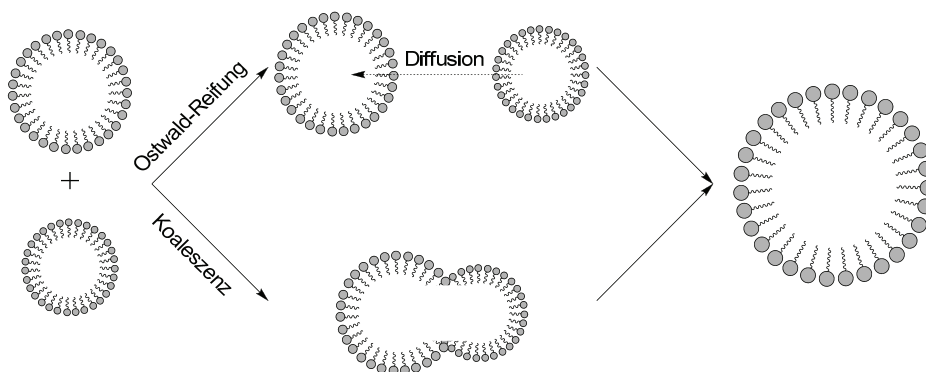


Abbildung 6: Schema der beiden Alterungsmechanismen (Ostwald-Reifung und Koaleszenz)

Zur Verhinderung der Ostwald-Reifung in der Miniemulsion ist es nötig, geringe Mengen eines Hydro- bzw. Lipophobes innerhalb der dispergierten Tröpfchen einzusetzen. Dieses erzeugt innerhalb der Tröpfchen eine dem Laplacedruck entgegenwirkende osmotische Kraft, welche das Auftreten der Ostwald-Reifung verhindert.²⁵ Der Zusatz einer solchen Komponente sowie die geringe thermodynamische Stabilisierung sind somit Hauptcharakteristika der Miniemulsion.

In den vergangenen Jahren hat die intensive Bearbeitung der Emulsionen eine Reihe von relevanten Anwendungen zur Folge gehabt. So werden Makroemulsionen als technische Emulsionen in der Pharmazie, im Pflanzenschutz und in der Lebensmittelindustrie eingesetzt.²² Daneben sind diese auch zur Polymerisation zahlloser Monomere, wie Styrol oder Vinylchlorid, von außerordentlicher Bedeutung.²² Auch Mini- und Mikroemulsionen werden heute zahlreich angewendet. So dienen sie als Reaktionsmedium in der synthetischen Chemie, wo sie die Kinetik chemischer Umsetzungen beeinflussen können und zur radikalischen Polymerisation, wobei besonders kleine Teilchendurchmesser von wenigen Nanometern erzielt werden können.²² Zusätzlich dienen sie heute auch zur Herstellung feindisperser und selektiv wirksamer Katalysatoren, zur Teersandextraktion und auf der Basis von Perfluordekalin zur Herstellung von Blutersatz in der modernen Medizin.²²

2.2 Die Herstellung von Polymerdispersionen

Wie bereits in Kapitel 1.1 erläutert, können Latexpartikel und deren Primärdispersionen durch heterogene Polymerisationsverfahren dargestellt werden.⁶ In den überwiegenden Fällen erfolgt die Darstellung der Kolloide mittels radikalischer Suspensions-, Emulsions- und Miniemulsionspolymerisation.^{6,7} Hierzu wird durch Rühren eine Emulsion eines flüssigen Monomers in einer mit dem Monomer nicht mischbaren Flüssigkeit durch Zugabe eines Initiators polymerisiert. Obwohl Suspensions-, Emulsions- und die Miniemulsionspolymerisation vom prinzipiellen Aufbau her betrachtet recht ähnlich sind, so unterscheiden sie sich dennoch in einigen wesentlichen Merkmalen.²⁶ Ein Charakteristikum ist dabei der kinetische Ablauf, ein anderes die Größe der entstehenden Polymerteilchen.²⁴ Diese liegen im Falle der Suspensionspolymerisation bei 0,5 μm bis 2 mm, der Emulsionspolymerisation zwischen 0,06 und 0,5 μm und der Miniemulsionspolymerisation im Bereich von 0,05 bis 0,5 μm .²⁴ Allen Verfahren sind allerdings folgende Vorteile gemeinsam:

- Wegen der Aufteilung des Monomeren in die Form kleiner Tröpfchen und auf Grund der hohen Wärmekapazität des Wassers kann die Reaktionswärme rasch abgeführt werden.²⁶
- Je nach Art und Verwendung der eingesetzten Monomere bleibt das Reaktionsgemisch auch bei hohen Umsätzen noch leicht beweglich, da in der Regel die Viskosität während der Polymerisation nur innerhalb der dispergierten Tröpfchen stark ansteigt.²⁶

Aus diesen Gründen sind Polymerisationen in Suspension und Emulsion verfahrenstechnisch relativ einfach auch in Rührkesseln bis 200 m³ durchführbar.^{3,6,7} Die Herstellung der Polymerdispersionen kann kontinuierlich, halbkontinuierlich und diskontinuierlich erfolgen.²⁷

2.2.1. Die Suspensionspolymerisation

In der Suspensionspolymerisation werden für gewöhnlich ein oder auch mehrere wasserunlösliche Monomere zusammen mit einem wasserunlöslichen Initiator in einer wässrigen Phase dispergiert.²⁸ Sie ist somit eine Makroemulsion eines hydrophoben Monomers und Initiators innerhalb einer wässrigen Phase.²² Das Ausbilden einer beständigen Emulsion geschieht durch die Kombination von starkem Rühren und dem Gebrauch von geringen Mengen an Stabilisatoren. Diese verhindern die Koaleszenz der Monomertröpfchen und stabilisieren zugleich die sich bildenden Polymerpartikel, welche die Tendenz haben, bei Umsätzen zwischen 20 und 60 % auf Grund ihrer Klebrigkeit zu aggregieren.²⁹ Als Stabilisatoren werden beispielsweise Methylcellulose oder auch anorganische bzw. organische Schutzkolloide, wie Poly(vinylalkohol) oder Poly(acrylsäure) eingesetzt.³⁰ Die nach der Polymerisation in Form kleiner Perlen erhaltenen Polymere können durch Filtration oder Sprühtrocknung isoliert werden.³⁰

Die Suspensionspolymerisation zeichnet sich vor allem dadurch aus, dass sowohl Monomere als auch der Initiator nicht oder nur sehr gering innerhalb der kontinuierlichen Phase löslich sind.^{22,27,28,29,30} Da somit die Polymerisation innerhalb der Tröpfchen analog zu einer Substanzpolymerisation abläuft, entspricht die Suspensionspolymerisation in wesentlichen Teilen den Gesetzmäßigkeiten der freien radikalischen Polymerisation. Der große Vorteil einer Suspensionspolymerisation liegt jedoch in der Umgehung der während der Substanzpolymerisation auftretenden Problematik der Wärmeabfuhr und der hohen Viskosität.^{22,27,28,29,30} Technisch wird die Suspensionspolymerisation hauptsächlich zur Darstellung von S-PVC und dessen Copolymeren sowie zur Herstellung von Polystyrol, Poly(methylmethacrylat) und Poly(vinylacetat) eingesetzt.^{22,27,28,29,30}

Zusätzlich ist es möglich, Suspensionspolymerisationen auch invers durchzuführen, hierbei werden wasserlösliche Monomere zusammen mit Wasser und einem wasserlöslichen Initiator in einer organischen Phase polymerisiert. Beispiele hierfür sind die Synthesen von Poly(acrylsäure) oder Poly(acrylamid).³¹

2.2.2. Die Emulsionspolymerisation

Ganz anders sind dagegen die Zusammenhänge in der Emulsionspolymerisation. Diese sind radikalische Polymerisationen in Makroemulsionen und werden durch wasserunlösliche Monomere unter Zusatz von oberflächenaktiven Verbindungen und wasserlöslichen Initiatoren in Wasser durchgeführt.^{2,3,14,24,26,27,29,30} Der Zusatz einer hohen Konzentration von Detergenzien bewirkt, dass in der wässrigen Phase der Emulsionspolymerisation neben den Monomertropfchen auch Emulgatormizellen vorliegen.^{2,7,22,23,26,27,32} Im Gegensatz zur Suspensionspolymerisation sind die Monomere zu einem sehr geringen Teil innerhalb der kontinuierlichen Phase löslich. Somit liegen einzelne Monomermoleküle nicht nur in den Tropfchen vor, sondern sind auch teilweise im Wasser solubilisiert oder halten sich innerhalb der vom Emulgator gebildeten Mizellen auf.^{2,7,22,23,26,27,32}

Nach dem Start der Polymerisation zerfällt der Initiator innerhalb der wässrigen Phase, und die gebildeten Radikale reagieren mit den in dieser Phase molekular gelösten Monomermolekülen.^{2,7,22,23,26,27} Erreichen die dabei gebildeten Oligoradikale (s.g. Z-Mere) eine gewisse Länge, nimmt deren Polarität ab, und sie diffundieren in die mit etwas Monomer beladenen Mizellen. Dort findet die weitere Polymerisation statt, wodurch die wachsenden Polymerketten isoliert voneinander vorliegen.^{2,7,22,23,26,27} Eine Terminierung durch Kombination zweier wachsender Ketten kann demzufolge nicht auftreten.^{22,23} Zu einem Kettenabbruch kommt es lediglich, wenn ein Radikal in das Innere einer Mizelle gelangt und mit der dort befindlichen wachsenden Polymerkette rekombiniert.^{22,23} Zu jedem Zeitpunkt liegt innerhalb einer Mizelle daher entweder eine oder keine wachsende Polymerkette vor.^{22,23} Für den kinetischen Verlauf hat dies zur Folge, dass die Geschwindigkeit des Polymerisationsprozesses durch die Anzahl der Mizellen bestimmt werden kann.^{2,7,22,23,26,27,32} Als Folge davon ist eine Besonderheit der Emulsionspolymerisation, dass die kinetische Kettenlänge nicht nur proportional zur Monomerkonzentration und der reziproken Initiatorkonzentration ist, sondern auch durch die Anzahl der Mizellen direkt beeinflusst wird.^{2,7,22,23,26,27,32}

Mit Hilfe des von Harkins, Smith und Ewart erarbeiteten Modells ist es möglich, den chronologischen Ablauf der Emulsionspolymerisation im Hinblick auf Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz sehr einfach zu verstehen (Abbildung 7).^{2,7,22,23,26,27,32}

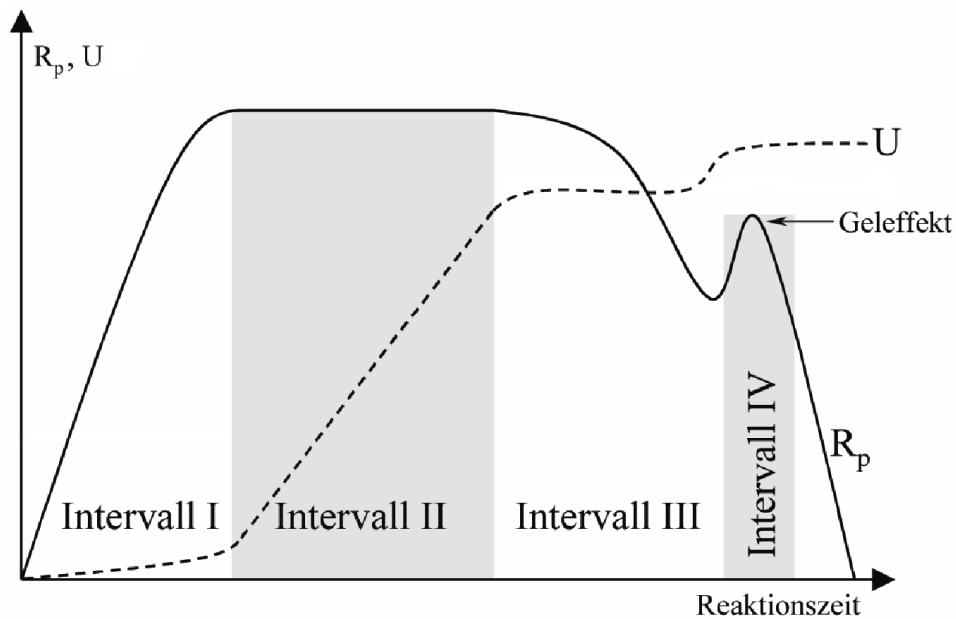


Abbildung 7: Darstellung der Abhängigkeiten des Umsatzes U und der Polymerisationsgeschwindigkeit R_p , von der Reaktionszeit der Emulsionspolymerisation. Intervall I = Phase der Teilchenbildung, II = Polymerisation in Latexteilchen unter Monomerdiffusion aus Monomertröpfchen, III = Polymerisation nach weitgehendem Verbrauch der Monomertröpfchen, IV = Norrish-Tromsdorff-Effekt (Quelle: Bechthold)³³

Das erste Intervall wird als Teilchennukleierungsintervall bezeichnet. In dieser Phase startet die Polymerisation. Die Primärradikale reagieren innerhalb der kontinuierlichen Phase mit den wenigen dort befindlichen Monomermolekülen und dringen anschließend in die mit wenig Monomer befüllten Mizellen ein (Abbildung 8-1). Die Polymerisationsgeschwindigkeit, R_p , steigt in dieser Zeit stark an. Der Umsatz am Ende des Intervalls I beträgt etwa 5%.

In der Phase II setzt sich die Polymerisation innerhalb der Mizellen weiter fort, weshalb der Umsatz steigt und das Monomer innerhalb der Mizellen verbraucht wird. Durch Nachdiffusion aus den Monomertröpfchen, welche als Reservoir dienen, wird die Konzentration des Monomeren innerhalb der Mizellen konstant gehalten. Dies hat zur Folge, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit unverändert bleibt und vor allem durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Monomers festgelegt wird. Da in diesem Intervall Monomer kontinuierlich aus den Monomertröpfchen entzogen wird, nimmt folglich die Größe der Monomertröpfchen permanent ab, bis diese bei einem Umsatz von 50 – 80 % vollständig verbraucht sind (Abbildung 8-2).

Durch die notwendige Diffusion des Monomers während Phase II ergibt es sich, dass in der Emulsionspolymerisation nur Monomere verwendet werden können, welche in der kontinuierlichen Phase etwas löslich sind. Werden Monomere verwendet, welche in dieser Phase absolut unlöslich sind, so gelingt deren Transport aus den Monomertröpfchen nicht, und die Emulsionspolymerisation versagt.⁶ In diesem Fall wird die Anwendung eines alternativen Polymerisationsprozesses notwendig. Auf diesen wird im folgenden Kapitel eingegangen.

In der Phase III polymerisiert das bis dahin noch nicht umgesetzte Monomer innerhalb der Mizellen. Da die Monomertröpfchen aufgezehrt sind, können nur noch die Monomermoleküle verbraucht werden, welche sich innerhalb der Mizellen bzw. der kontinuierlichen Phase befinden. Somit sinkt die Monomerkonzentration beständig, was zur Folge hat, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in Intervall III exponentiell abfällt.^{2,7,22,23,26,27,32}

Oft tritt noch eine vierte Phase auf, welche durch das Auftreten eines Gelpeaks charakterisiert ist.^{2,7,22,23,26,27,32} Dieser Gelpeak kann auf eine herabgesetzte Terminierungsrate zurückgeführt werden, welche ihren Ursprung in der stark erhöhten Viskosität des Polymers innerhalb der Latexpartikel hat. Dieses Phänomen wird auch als Norrish-Tromsdorff-Effekt bezeichnet.^{34,35} Hierbei erhöht sich die Viskosität innerhalb der Latexteilchen aufgrund der wachsenden Ketten so stark, dass es dem in das Teilchen eindringende Radikal nicht mehr ermöglicht wird, ein dort vorliegendes Makroradikal zu terminieren, was zu höheren Polymerisationsgeschwindigkeiten und zum Erreichen höherer kinetischer Kettenlängen führt. Mit dem Einsetzen des Geleffekts nimmt daher auch der Polymerisationsgrad deutlich zu. Schließlich wird die Viskosität so hoch, dass auch die Monomere nicht mehr frei diffundieren können und die Polymerisationsgeschwindigkeit wieder geringer wird. Dies wird als Glaseffekt bezeichnet.^{34,35} Der Umsatz nach Phase IV beträgt schließlich circa 95 – 99 %.

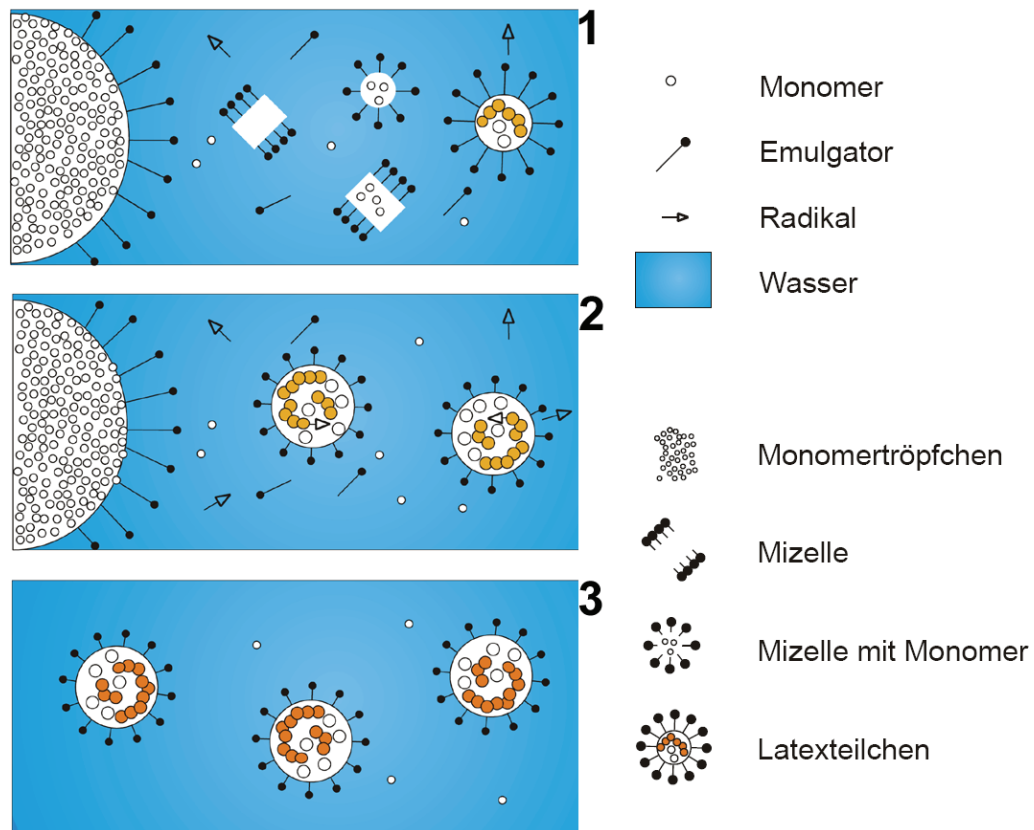


Abbildung 8: Der Mechanismus der Emulsionspolymerisation innerhalb der verschiedenen Phasen nach Harkin (Quelle: Hiller)³⁶

Die Emulsionspolymerisation ist ein klassisches Beispiel für die Verwendung von Makroemulsionen zur radikalischen Polymerisation in der Polymerchemie.²² Emulsionspolymerisationen können diskontinuierlich, halbkontinuierlich und kontinuierlich mit den unterschiedlichsten Zulaufverfahren durchgeführt werden.^{27,37} Auch ist es möglich, diese unter Zuhilfenahme hydrophiler Monomere und unpolarer Lösungsmittel invers aufzubauen, vor allem zur Darstellung von Poly(acrylamid) ist dies von großem technischem Interesse.³¹

Die Vorteile der Emulsionspolymerisation sind:

- Das entstehende Polymer ist feindispers und thermodynamisch stabil in Wasser verteilt. Hierdurch wird während der Reaktion die Abführung der Reaktionswärme wesentlich vereinfacht.^{3,15,22,23,26,27}
- Die Viskosität der Dispersion ist in der Regel unabhängig vom Polymerisationsgrad und kann bis zu hohen Umsätzen niedrig gehalten werden.^{3,15,22,23,26,27}
- Die Monomerkonzentration in der quellenden Mizelle kann sehr gering gehalten werden, wodurch es möglich ist, im Gelpunkt zu polymerisieren und hohe Umsätze zu erreichen.^{3,15,22,23,26,27}
- Die entstandenen Teilchen können auch auf Grund ihrer Morphologie weitere Verwendungen finden, z.B. als Ionenaustauscher oder als Träger in der Katalyse sowie in Anwendungen der klinischen Diagnostik.²²
- Durch die Stabilisatoren können auch nach der Darstellung der Partikel verschiedenste Reaktionen an der Oberfläche durchgeführt und somit die Produkteigenschaften variiert werden.⁶

Emulsionspolymerisationen können sowohl als O/W- wie auch als W/O-Emulsion betrieben werden, im Falle einer W/O-Emulsion wird dabei von einer inversen Emulsionspolymerisation gesprochen. In den meisten Fällen werden wasserunlösliche Monomere wie Styrol, Vinylchlorid oder auch Acrylester in wässriger Emulsion (O/W-Emulsion) polymerisiert.

2.2.3. Die Miniemulsionspolymerisation

Im Gegensatz zur Emulsionspolymerisation, bei der die Größe der Polymerlatexpartikel im wesentlichen durch kinetische Prozesse und die Stabilität der Latices bestimmt wird, basiert die Miniemulsionspolymerisation darauf, dass das Monomer bereits vor der Polymerisation vollständig innerhalb von Mizellen vorliegt und somit während der Polymerisation nicht mehr von den Monomertröpfchen in die Mizellen diffundieren muss.^{24,33} In anderen Worten können die gebildeten Latexpartikel somit als polymerisierte Kopien der zu Beginn vorliegenden Monomertröpfchen aufgefasst werden. Dies hat zur Folge, dass die Größe der Latexpartikel ausschließlich durch den Dispersionsprozess und die Stabilität der mit Monomer gefüllten Mizellen bestimmt wird. Da kein Transport von Monomer durch die kontinuierliche Phase nötig ist, kann es hierdurch ermöglicht werden, auch Monomere einzusetzen, welche in der kontinuierlichen Phase absolut unlöslich sind. Um die Stabilität der Monomertröpfchen zu erhöhen, ist es notwendig, eine stattfindende Ostwald-Reifung zu unterdrücken. Deshalb wird während der Miniemulsionspolymerisation der dispergierten Monomerphase ein Hydro- bzw. bei inversen Miniemulsionen ein Lipophob zugesetzt.^{24,33}

Von der Suspensionspolymerisation unterscheidet sich die Miniemulsionspolymerisation dabei in zweierlei Hinsicht: Zum einen sind die erhaltenen Polymerpartikel im Miniemulsionsprozess deutlich kleiner (50 - 500 nm) als die der Suspensionspolymerisation (1 μ - 1 mm).^{24,33} Zum anderen liegt die Anzahl der Radikale pro wachsendem Partikel in der Suspensionspolymerisation mit 10^{2-6} deutlich über denen der Miniemulsionspolymerisation, wo statistisch gesehen während der Reaktion pro wachsendem Partikel 0,5 Radikale vorhanden sind.^{24,33}

Zur Durchführung einer radikalischen Miniemulsionspolymerisation ist es zunächst notwendig, eine Miniemulsion eines Vinylmonomers in einer damit nicht mischbaren kontinuierlichen Phase aufzubauen. Hierzu wird das Monomer zusammen mit dem Emulgator und dem Hydrophob durch Energieeintrag, z.B. mit einem Hochdruckhomogenisator oder mittels Ultraschall, in Wasser dispergiert. Wie im Kapitel 2.1 beschrieben, verlangsamt die Kombination aus Emulgator und Hydrophob das Auftreten von Ostwald-Reifung und die Koaleszenz der Monomertröpfchen. Im zweiten Schritt erfolgt die Polymerisation der auf diese Weise gebildeten Monomertröpfchen. Diese kann entweder durch einen wasserlöslichen Initiator, welcher nach Herstellung der stabilen Miniemulsion zugesetzt wird, oder durch

öllösliche Initiatoren, welche schon von Beginn an in der Monomerphase vorhanden sind, gestartet werden. In Abbildung 9 ist das Prinzip der Miniemulsion mit anschließender Polymerisation aufgeführt.

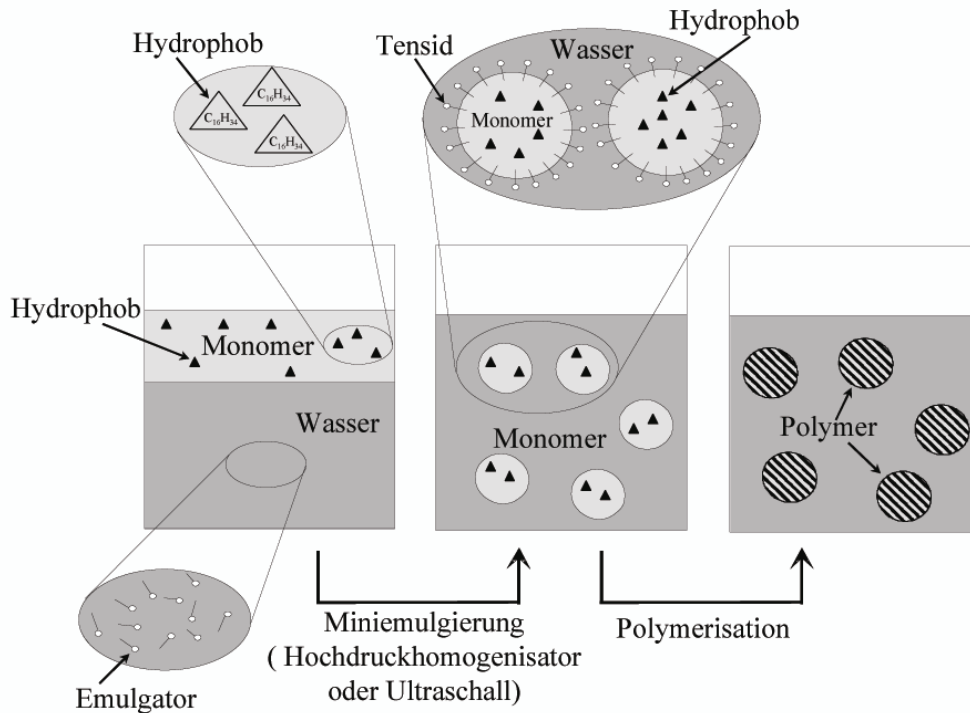


Abbildung 9: Schematische Darstellung zur Herstellung und Polymerisation in einer Miniemulsion. Die wesentlichen Unterschiede zu den konventionellen Methoden sind der Hydrophobzusatz, die Homogenisierung mit Ultraschall bzw. einem Hochdruckhomogenisator und die unterdrückte Diffusion des Monomeren. (Quelle: Bechthold)³³

Die in der Miniemulsion gebildeten Monomertröpfchen haben etwa eine Größe von 50 - 500 nm. Die geringe Größe ist dabei eine Folge der Homogenisierung der Miniemulsion, was durch den Eintrag hoher Energiemengen erreicht wird. Die Umverteilung von Monomer zwischen den einzelnen Tröpfchen ist durch die spezielle Art der Stabilisierung unterdrückt. Auch liegen parallel zu den kleinen Monomertröpfchen keine freien Mizellen mehr in der Miniemulsion vor. Im Gegensatz zur konventionellen Emulsionspolymerisation sind deshalb hauptsächlich die Tröpfchen der Ort der Nukleation (Tröpfchennukleation).³⁸ Während der Miniemulsionspolymerisation ist somit auch nur eine äußerst geringe Diffusion des Monomers zu beobachten, woraus sich selbstverständlich auch eine zur traditionellen Emulsionspolymerisation verschiedene Kinetik ergibt.³⁹

Abbildung 10 verdeutlicht dies anhand einer kalorimetrischen Messung einer typischen Miniemulsionspolymerisation von Styrol mit Hexadecan als Hydrophob und Kaliumperoxydisulfat als wasserlöslichem Initiator. Analog zur Emulsionspolymerisation kann auch hier der Reaktionsverlauf in die nach Harkins definierten unterschiedlichen Reaktionsintervalle aufgeteilt werden. Diese erlauben es besser, die Ähnlichkeiten und Unterschiede zwischen Emulsions- und Miniemulsionspolymerisation zu verstehen.

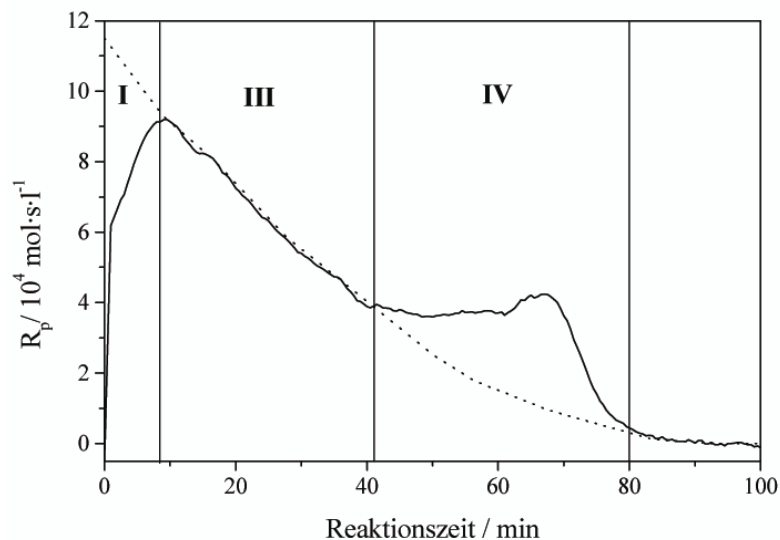


Abbildung 10: Reaktionsgeschwindigkeit einer typischen Miniemulsionspolymerisation von Styrol mit den von Harkins korrespondierenden Reaktionsintervallen. Die gepunktete Kurve entspricht dem Verlauf einer Substanzpolymerisation. (Quelle: Bechthold)³³

Wie zu erkennen ist, sind im Gegensatz zum Emulsions- innerhalb des Miniemulsionsprozesses nur die Intervalle I, III und IV zu beobachten.^{33,39,40} Das erste Intervall steht für die Phase der Partikelnukleierung. Es beschreibt den Prozess des Erreichens einer gleichmäßigen Radikalkonzentration innerhalb der Monomertröpfchen. Da sich die Radikale erst bilden und in die Monomertröpfchen eindringen müssen, liegt die durchschnittliche Radikalkonzentration pro Tröpfchen innerhalb dieses Intervalls unter 0,5. Die Zeitspanne dieses Intervalls beträgt etwa 8 Minuten. Diese Zeit benötigen die in der kontinuierlichen Phase gebildeten polaren Radikale, um in das hydrophobe Tröpfcheninnere zu gelangen.^{40,41} Im Wesentlichen entspricht es dem Initiierungsschritt der konventionellen Emulsionspolymerisation und endet mit dem Erreichen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit (R_p).⁴²

An diesem Punkt beginnt das Intervall III. Die statistische Radikalkonzentration pro Tröpfchen liegt nun ähnlich zur Emulsionspolymerisation bei 0,5. Wie zu erkennen ist, ähnelt

dieses Intervall der Kinetik einer gewöhnlichen Substanz bzw. Suspensionspolymerisation. Durch den Mechanismus der Tröpfchennukleation bedingt, ist für die Polymerisation ausschließlich das Monomer innerhalb der Tröpfchen verfügbar. Im Fortgang der Polymerisation nimmt die Monomerkonzentration nun exponentiell ab, was auch einen exponentiellen Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat.

In Intervall IV wird ein Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet, welcher durch die Zunahme der Viskosität innerhalb der Tröpfchen hervorgerufen wird. Ähnlich zur Emulsionspolymerisation handelt es sich hierbei um das Auftreten des Norrish-Tromsdorff-Effekts, welcher die Rekombination der Radikale verhindert. Am Ende dieses Intervalls ist die Miniemulsionspolymerisation abgeschlossen und ein Umsatz von fast 100 % erreicht.

Innerhalb einer Miniemulsionspolymerisation kann somit jedes dispergierte Monomertröpfchen als individueller auf nanoskopischer Ebene betriebener Reaktor beschrieben werden.⁴³ Als Folge ergeben sich für dieses Verfahren im Gegensatz zu den traditionellen Emulsions- und Suspensionspolymerisationen einige Vorteile, welche im Folgenden aufgezeigt werden sollen.

- Da das Monomer nicht durch die kontinuierliche, meist wässrige Phase transportiert werden muss, ist es möglich, in Miniemulsionen auch absolut wasserunlösliche Monomere zu polymerisieren.^{33,39,40,41,43}
- Die Größe der Latexpartikel entspricht meist der der vorher gebildeten Monomertröpfchen und lässt sich recht genau über die Menge und Art des verwendeten Emulgators einstellen.^{33,39,40,41,43}
- Jedes Monomertröpfchen ist im Hinblick auf seine Zusammensetzung homogen. Speziell für Copolymerisationen ist somit das Monomerverhältnis in jedem Tröpfchen gleich und unterliegt nicht einem Diffusionsunterschied der Monomere.^{33,39,40,41,43}
- Die Mengen an eingesetztem Emulgator sind geringer, da die Miniemulsion nur kinetisch, nicht aber thermodynamisch stabilisiert ist.^{33,39,40,41,43}

3 Zielsetzung der Arbeit

In vielen Studien wurde bisher versucht, Stufenwachstumsreaktionen zur Bildung von Primärdispersionen einzusetzen.²⁴ Besonders die Anwendung der Miniemulsionspolymerisation stellte sich dabei als eine Möglichkeit heraus, unter speziellen Bedingungen Polyester-, Polyamid- und Polyurethandispersionen zu erzeugen. Da allerdings auch die Miniemulsionssysteme eine wässrige Phase aufweisen, konnten zahlreiche Nebenreaktionen der eingesetzten Monomeren mit Wasser beobachtet werden. Des Weiteren zeichneten sich die dargestellten Polymere durch niedrige Molekulargewichte aus.

Unter diesen Gesichtspunkten ergibt sich die Frage, ob es möglich ist, Emulsionen zu erarbeiten, welche nicht auf Wasser basieren und somit zur Durchführung von Stufenwachstumsreaktionen bzw. zur Umsetzung wassersensitiver Monomere geeignet sind.

- Im Rahmen dieser Arbeit sollen zunächst verschiedene nicht-wässrige Emulsionssysteme erarbeitet und die zur Stabilisierung dieser Emulsionen notwendigen Emulgatoren gefunden werden.
- Anschließend wird die prinzipielle Anwendbarkeit dieser nicht-wässrigen Emulsionen zur Darstellung von Polymerdispersionen anhand der radikalischen Polymerisationen demonstriert werden. Zudem soll der hierbei ablaufende Mechanismus diskutiert und die zu den traditionellen Systemen auftretenden Unterschiede erörtert werden.
- Im Anschluss daran wird die Möglichkeit zur Durchführung von verschiedenen Polykondensationsreaktionen in diesen Systemen untersucht werden. Dies soll zur Ausbildung von Primärdispersionen verschiedener Polykondensatlatexpartikeln führen. Neben der Darstellung von aliphatischen Polyestern wird dabei auch auf die Synthese von teilaromatischen Polyestern sowie Polyamiden eingegangen werden. Hierbei ist besonders gefordert, die bisher in wässrigen Systemen erreichten Polymerisationsumsätze zu steigern und daneben auch die Verwendbarkeit wassersensitiver Monomere in diesen Systemen zu demonstrieren.

- Darüber hinaus sollen die nicht-wässrigen Systeme auch zur Darstellung von aliphatischen und teilaromatischen Polyurethan-Latices eingesetzt werden. Auch hier steht im Vordergrund, die Latices als Primärdispersionen zu erzeugen. Im Gegensatz zu den literaturbekannten Verfahren zur Herstellung von primären Polyurethandispersionen sollen durch die Verwendung der wasserfreien Emulsionssysteme zum einen hochmolekulare und zum anderen harnstofffreie Polyurethane erzeugt werden.
- Durch die gezielte Zugabe von Wasser während der Polyadditionsreaktion soll außerdem untersucht werden, inwiefern es möglich ist, die nicht-wässrigen Emulsionssysteme zur Ausbildung von Polyurethanschaum-Latices zu verwenden. Dies ist besonders im Hinblick auf die Möglichkeit bedeutsam, hierdurch Materialien zu erzeugen, welche zur Wärmeisolation eingesetzt werden können.
- Zusätzlich zu diesen Untersuchungen besteht ein weiteres Ziel darin, die nicht-wässrigen Emulsionen zur Synthese von konjugierten Polymerlatexpartikeln einzusetzen. Dies ist von speziellem Interesse, da die Verarbeitung elektrisch leitfähiger Polymere ohne den Zusatz von filmbildenden Templatpolymeren bisher nur sehr schwierig zu gestalten ist. Durch die Synthese dieser Partikel soll zudem auch die breite Anwendbarkeit der nicht-wässrigen Emulsionen zur Darstellung verschiedenartiger Polymere und zur Durchführung unterschiedlicher Polymerationsreaktionen unter Beweis gestellt werden.

4 Nicht-wässrige Emulsionssysteme

4.1 Einleitung

Im Gegensatz zu den in Kapitel 2.1 beschriebenen klassischen Emulsionen bestehen nicht-wässrige Emulsionen (Öl-in-Öl Emulsionen) aus einer Mischung zweier organischer Lösungsmittel, welche sich auf Grund ihrer unterschiedlichen Polarität nicht miteinander mischen.^{44,45,46,47,48} Ähnlich zu den wässrigen Emulsionen bestehen auch diese aus einer diskontinuierlichen Phase, welche in einer kontinuierlichen Phase unter Verwendung einer oberflächenaktiven Substanz dispergiert ist.

Erste wissenschaftliche Arbeiten zum Thema nicht-wässrige Emulsionen wurden bereits Ende der 1960er Jahre von der Gruppe um Gérard Riess in Mulhouse durchgeführt.⁴⁴ Schon zu dieser Zeit erkannte man, dass es möglich ist, nicht-wässrige Emulsionen durch Dispersion von Cyclohexan in Acetonitril oder n-Hexan in DMF herzustellen. Spätere Arbeiten zu diesem Thema zeigten, dass auch andere Lösungsmittel, wie z.B. Petrolether, Decan oder auch verschiedene Silikonöle in polaren Flüssigkeiten, wie z.B. DMF, Formamid oder DMSO, emulgiert werden können.^{45,46}

Bedingt durch die niedrigen Grenzflächenspannungen, welche in nicht-wässrigen Emulsionssystemen auftreten, sind klassische, niedermolekulare Emulgatoren, speziell ionische Tenside, nicht in der Lage, solche Systeme wirkungsvoll zu stabilisieren.⁴⁵ Aus diesem Grund wurden zur Stabilisierung der untersuchten nicht-wässrigen Emulsionen Block- und Kammcopolymere des Typs PEO-PPO-PEO oder PS-PMMA als Detergenzien eingesetzt.^{47,48} Im einfachsten Fall handelt es sich bei diesen Emulgatoren um A-B-Blockcopolymere. Dabei dient der A-Block als Stabilisierungseinheit und ist exklusiv in der kontinuierlichen Phase löslich. Der B-Block, welcher die Tendenz hat, an der diskontinuierlichen Phase entweder zu adsorbieren oder in ihr gelöst zu sein, dient als Ankereinheit für das dispergierte Tröpfchen (Abbildung 11).^{47,48}

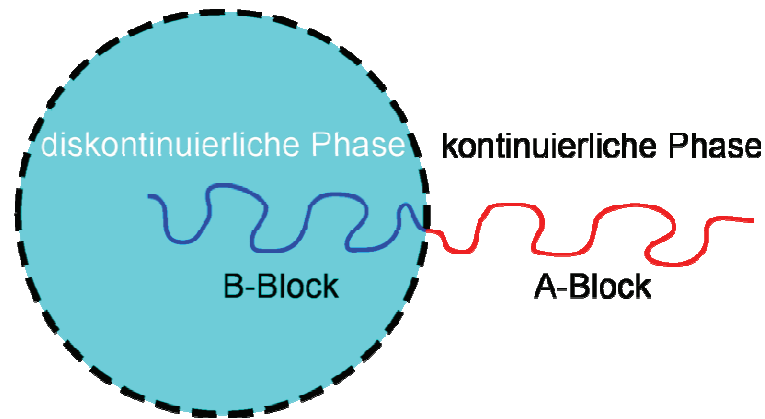


Abbildung 11: Stabilisierung der emulgierten Tröpfchen durch ein Blockcopolymer

Jedoch beschränken sich die wenigen in der Literatur beschriebenen nicht-wässrigen Emulsionen immer auf die Dispersion einer unpolaren Komponente, wie z.B. Petrolether in einer polaren Phase, wie z.B. DMF. Um nicht-wässrige Emulsionen zur Polymerisation von polaren Monomeren einzusetzen, ist es allerdings notwendig, in einem ersten Schritt Emulsionen zu entwickeln, welche als diskontinuierliche Phase eine polare Flüssigkeit besitzen. Da in der Literatur bereits beschrieben ist, dass die eingesetzten PS-PMMA-, bzw. PEO-PPO-PEO-Copolymere solche Systeme nicht stabilisieren können, ist es notwendig, neue Emulgatoren darzustellen.^{49,50,51,52,53}

Wie oben beschrieben, besteht die einfachste Möglichkeit der Stabilisierung nicht-wässriger Systeme in der Anwendung von A-B-Blockcopolymeren. Um für die jeweilige Phase einen exklusiv nur dort löslichen Polymerblock auszuwählen, ist es möglich, das Konzept der Löslichkeitsparameter anzuwenden.^{48,54,55} Die Löslichkeitsparameter sind thermodynamisch definiert und erlauben es, die Mischbarkeit von Lösungsmittel sowie das Lösungsverhalten von Polymeren in verschiedenen Lösungsmitteln abzuschätzen.^{48,54,55} Somit ermöglicht es das Konzept der Löslichkeitsparameter, die zum Aufbau einer nicht-wässrigen Emulsion notwendigen Lösungsmittel und Blockcopolymersegmente zu finden. Im Folgenden soll auf dieses Konzept näher eingegangen werden, im Anschluss daran werden die Synthese eines neuen Blockcopolymeres und dessen Anwendung zur Stabilisierung von nicht-wässrigen Emulsionen diskutiert.

4.2 Das Konzept der Löslichkeitsparameter

Für die Herstellung einer nicht-wässrigen Emulsion ist es wichtig, das System aus einer Mischung zweier binärer Systeme zu betrachten, welche jeweils aus einem Lösungsmittel und einem Teil des eingesetzten Blockcopolymers bestehen. In erster Näherung kann dabei jedes einzelne binäre System durch die jeweiligen Löslichkeitsparameter δ_t der beiden Komponenten beschrieben werden.^{48,54,55} Die Löslichkeitsparameter für die meisten Polymere und Lösungsmittel sind durch Hildebrand bzw. Hansen definiert.^{48,54,55} Nach Hansen ist δ_t ein dreidimensionaler Parameter, welcher die Summe aus drei Beiträgen ist:⁵⁵ (1) den atomaren Dispersionskräften δ_d , (2) den molekularen permanenten Dipol-Dipol Kräften δ_p und (3) den Wasserstoffbrückenbindungen δ_H zwischen den Molekülen:

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_H^2$$

Ohne hierbei weiter auf Details dieser Löslichkeitsparameter einzugehen, ist es thermodynamisch begründet, dass die Mischbarkeit zweier Komponenten abnimmt, d.h. die Mischungsenthalpie ΔH^M ansteigt, wenn die Differenz der jeweiligen Löslichkeitsparameter δ_t zunimmt.⁵⁵ In anderen Worten heißt dies, dass ähnlich große Löslichkeitsparameter zwischen zwei Lösungsmitteln oder einem Polymer und einem Solvent auf deren Mischbarkeit hindeuten. Ein Schema zu den Löslichkeitsparametern verschiedener Polymere und Lösungsmittel ist in Abbildung 12 zu finden.

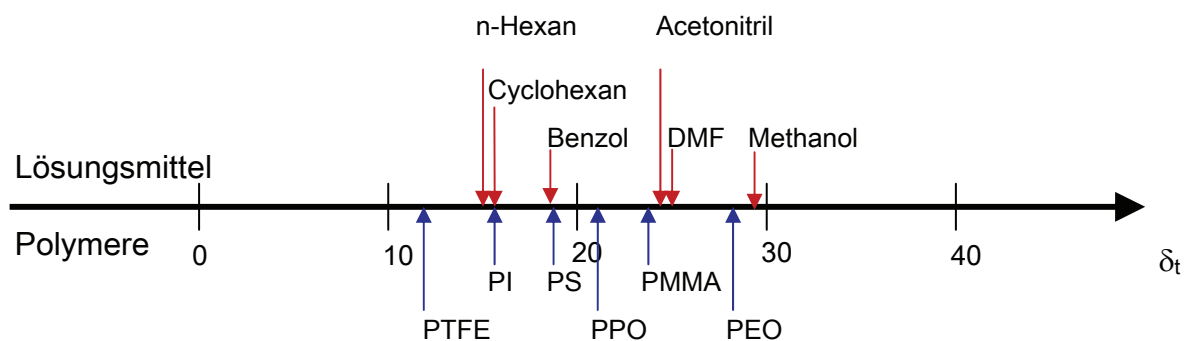


Abbildung 12: Löslichkeitsparameter ($J^{1/2} \text{ cm}^{3/2} \text{ mol}^{-1}$) für verschiedene Lösungsmittel und Polymere, δ_t berechnet nach Hansen⁶

Anhand dieses Schemas ist es nicht nur möglich, entsprechende nicht mischbare Lösungsmittelgemische zum Aufbau einer nicht-wässrigen Emulsion auszuwählen, sondern es erleichtert auch die Suche nach neuen Blockcopolymeren, welche zur Stabilisierung solcher Systeme eingesetzt werden können.⁴⁸

4.3 Der Aufbau neuer nicht-wässriger Emulsionen

Werden die Löslichkeitsparameter des Systems Acetonitril (polar) in Cyclohexan (unpolar) betrachtet, so ist ersichtlich, dass diese weit auseinander liegen ($\Delta\delta_t=7,6 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{3/2} \text{ mol}^{-1}$) und dass beide Lösungsmittel, wie von Riess et al. beschrieben, nicht miteinander mischbar sind. Ähnliches gilt für das System aus DMF (polar) in n-Hexan (unpolar). In diesem Fall sind die Löslichkeitsparameter sogar noch weiter voneinander entfernt ($\Delta\delta_t=10,0 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{3/2} \text{ mol}^{-1}$). Dies deutet darauf hin, dass die Löslichkeit von DMF in Hexan noch geringer ist, als diese von Acetonitril in Cyclohexan. Sollen beide Lösungsmittelgemische dazu eingesetzt werden, eine nicht-wässrige Emulsion auszubilden, wobei die diskontinuierliche Phase durch das polare Lösungsmittel gestellt wird, so ist es notwendig, ein A-B Blockcopolymer zu finden, welches im einfachsten Fall aus einem mit dem polaren Solvent gut verträglichem Polymer A und aus einem mit dem unpolaren Lösungsmittel verträglichem Polymer B besteht.

Ein solches biphasisches Copolymer ist z.B. Poly(isopren)-b-Poly(methylmethacrylat) (PI-b-PMMA). Dabei zeigt der Poly(isopren)-Block einen ähnlichen Löslichkeitsparameter wie Cyclohexan oder auch n-Hexan und der Poly(methylmethacrylat)-Block einen ähnlichen Parameter wie Acetonitril oder DMF. Aus dem Grund jeweils ähnlicher δ_t -Werte sollte dieses Blockcopolymer sehr gut dazu geeignet sein, solche nicht-wässrigen Emulsionen wirkungsvoll zu stabilisieren.

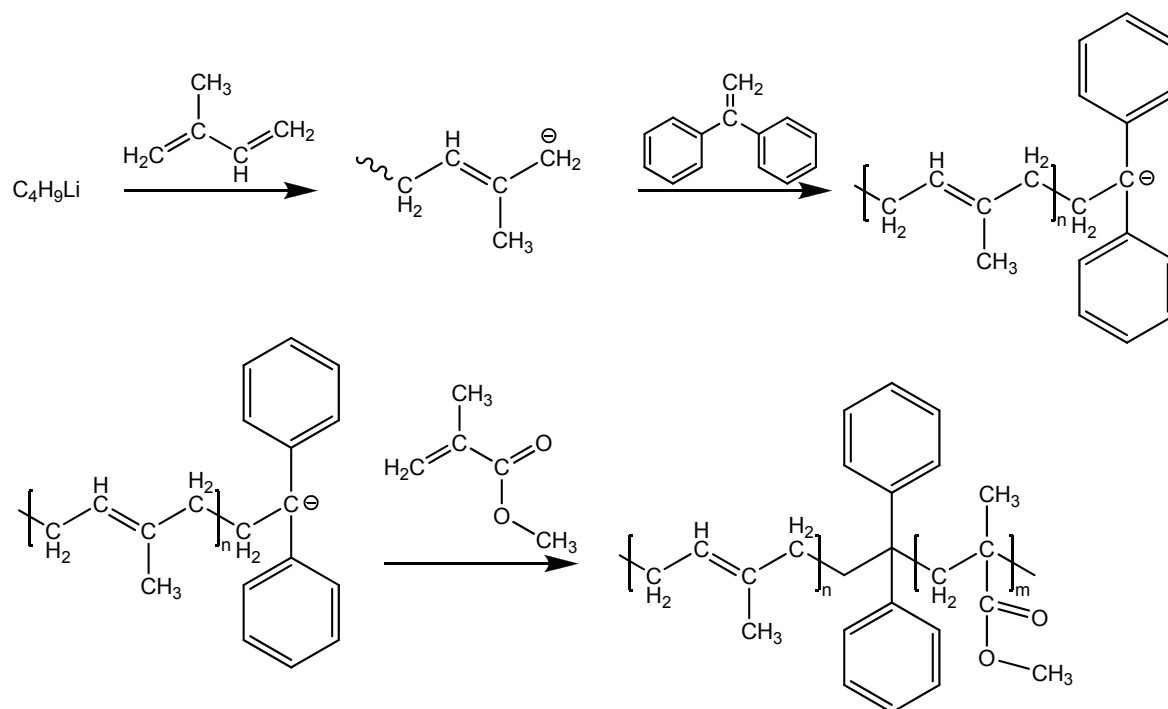
Im Gegensatz zu den von Riess et al. eingesetzten PS-PMMA-Blockcopolymeren hat ein aus PI-PMMA bestehendes Blockcopolymer drei entscheidende Vorteile: (1) PI ist bereits bei Raumtemperatur sehr gut in Cyclohexan löslich, demzufolge ist es nicht, wie im Falle von PS, notwendig über der Θ -Temperatur des Lösungsmittels von ca. 35°C zu arbeiten. (2) PI hat einen deutlich geringeren δ_t -Wert als PS und ist somit, vom thermodynamischen Standpunkt betrachtet, deutlich besser in Cyclohexan löslich. (3) PI ist nicht in Acetonitril und PMMA nicht in Cyclohexan löslich, dies führt dazu, dass sich beide Blockteile nur in ihrem jeweiligen

Solvent aufhalten können.^{56,57} Aus diesen Vorteilen lässt es sich erschließen, dass die Kombination aus PI und PMMA zu einem A-B Blockcopolymer eine überaus attraktive und wirkungsvolle Möglichkeit zur Stabilisierung dieser nicht-wässrigen Emulsionen bietet. Da auch die Eignung dieses Copolymers zur Stabilisierung von DMF in n-Hexan Emulsionen äußerst positiv erschien, wurden entsprechende Blockcopolymer synthetisiert und im Hinblick auf ihre Eignung als Emulgator für verschiedene nicht-wässrige Emulsionen untersucht.

4.4 Synthese der Poly(isopren-block-methylmethacrylat) (PI-b-PMMA)-Copolymere

Zur Synthese eines solchen biphasischen Blockcopolymers wurde die lebende anionische Polymerisation gewählt. Die anionische Polymerisation ist die am meisten angewandte Technik zur Darstellung von definierten Blockcopolymeren und bietet den Vorteil, dass biphasische Diblockcopolymer sehr einfach durch sequentielle Addition von Monomer dargestellt werden können.⁵⁸ Generell erfolgt dabei die Synthese entweder direkt durch Zugabe des zweiten Monomers auf den lebenden ersten Block oder erst nach der Endfunktionalisierung des ersten Blockes mit 1,1-Diphenylethylen.⁵⁹ Diese Endfunktionalisierung ist speziell bei PS-b-PMMA- oder PI-b-PMMA-Copolymeren notwendig um Nebenreaktionen zu vermeiden, wie z.B. den Angriff des lebenden Isoprenanions an die Carbonylgruppe des MMA-Monomers.²⁷

Die Synthese der PI-b-PMMA-Copolymers erfolgte gemäß in zwei Schritten: Zuerst wurde, nach der Initiierung mit n-Butyllithium der PI-Block anionisch aufgebaut und mit 1,1-Diphenylethylen endfunktionalisiert. Anschließend wurde das MMA-Monomer hinzugegeben, um das gewünschte Blockcopolymer zu erhalten (Schema 1).



Schema 1

Um die Synthese des PI-b-PMMA-Blockcopolymers vollständig in einem Lösungsmittel durchzuführen, wurde auf Grund der guten Löslichkeit von PI und PMMA in THF dieses Solvent zur Synthese des Blockcopolymers verwandt (Tabelle 1, Experimente I bis VI). Um das Molekulargewicht der Einzelblöcke aufzuklären, wurde nach der Polymerisation des Isoprens zunächst eine Probe des PI-Homoblockes entnommen und mittels GPC-Analyse gegen einen Polyisoprenstandard vermessen. Um das genaue Molekulargewicht des PMMA-Blockes zu erhalten, wurde das Blockcopolymer mittels 1H -NMR charakterisiert. Durch Vergleich des Protonen-Signals des PIs ($C=CH$ bei 5,12 ppm) mit dem Proton-Signal der Methylestergruppe des PMMAs ($-O-CH_3$ bei 5,59 ppm) konnte das Molekulargewicht des PMMA-Blockes genauer bestimmt werden. Zudem war es möglich, die Mikrostruktur des Polyisoprens aufzuklären. Analog zu den literaturbekannten Resultaten bildete sich bei der Polymerisation von Isopren in THF 70 % 1,2- bzw. 3,4- Polyisopren und 30 % 1,4-Polyisopren.²⁷

Tabelle 1: Dargestellte PI-b-PMMA-Copolymere

	PI-block		PMMA-block		Copolymer	
	M_n (GPC) / $g\ mol^{-1}$	DP_{PI}	M_n (NMR) / $g\ mol^{-1}$	DP_{PMMA}	M_w/M_n	$DP_{PI} : DP_{PMMA}$ / %
I*	7 500	110	10 000	100	1,38	52:48
II*	3 000	44	4 900	49	1,29	47:53
III*	15 000	220	1 500	15	1,13	93:7
IV*	5 600	82	3 800	38	1,17	68:32
V*	15 700	230	17 900	179	1,17	56:44
VI*	22 700	333	15 100	151	1,33	69:31
IX	16 000	235	9 500	95	1,05	71:29
X	18 400	270	12 100	121	1,05	69:31
XI	15 300	225	5 900	59	1,07	79:21
XII	24 300	357	12 300	123	1,06	74:26
XIV	21 100	310	21 600	216	1,07	59:41
XV	21 200	311	35 100	351	1,09	47:53
XVI	20 800	305	12 500	125	1,06	74:26
XX	23 500	345	13 300	133	1,06	72:28
XXI	27 600	405	15 500	155	1,10	72:28

* Die Synthese des PI-Blocks erfolgte komplett in THF

Die entstandenen PI-b-PMMA-Copolymere wurden zudem mittels GPC charakterisiert, wodurch die Dispersität dieser Blockcopolymere aufgeklärt werden konnte. Dabei zeigte es sich, dass die Molekulargewichtsverteilungen der PI-b-PMMA-Copolymere bimodale Verteilungen aufwiesen und auch die erhaltenen Dispersitäten mit bis zu 1,38 für eine anionische Polymerisation nicht zufriedenstellend sind. Ein Grund für die hohen Dispersitäten und die bimodalen Molekulargewichtsverteilungen kann in der hohen Reaktionsgeschwindigkeit des Isoprens begründet sein. Diese ist vor allem in THF sehr hoch, was auf die polare Natur des Lösungsmittels und die damit verbundene begünstigte Dissoziation des Initiators zurückzuführen ist.⁵

Um die Dispersitäten zu verbessern wurde die Reaktion nicht mehr in THF durchgeführt, sondern in zwei Schritte aufgeteilt. Zunächst wurde der PI-Block in Cyclohexan dargestellt, dies führte zur Bildung von ca. 94 % cis-1,4- und ~6 % 3,4-Polyisopren. In einem weiteren Schritt wurde nach der Zugabe von 1,1-Diphenylethylen das endfunktionalisierte Polymer in THF überführt und die anionische Polymerisation des PMMA-Blockes durch Zugabe von Methylmethacrylat gestartet (Tabelle 1, Experimente IX bis XXI). Die Charakterisierung dieser Blockcopolymere erfolgte analog zu dem oben

genannten Verfahren. Dabei zeigte sich, dass die erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen monomodal und die Dispersitäten mit unter 1,10 sehr gering sind. Eine repräsentative Molmassenverteilung des PI-Präpolymer und des PI-b-PMMA-Copolymers sind in Abbildung 13 dargestellt.

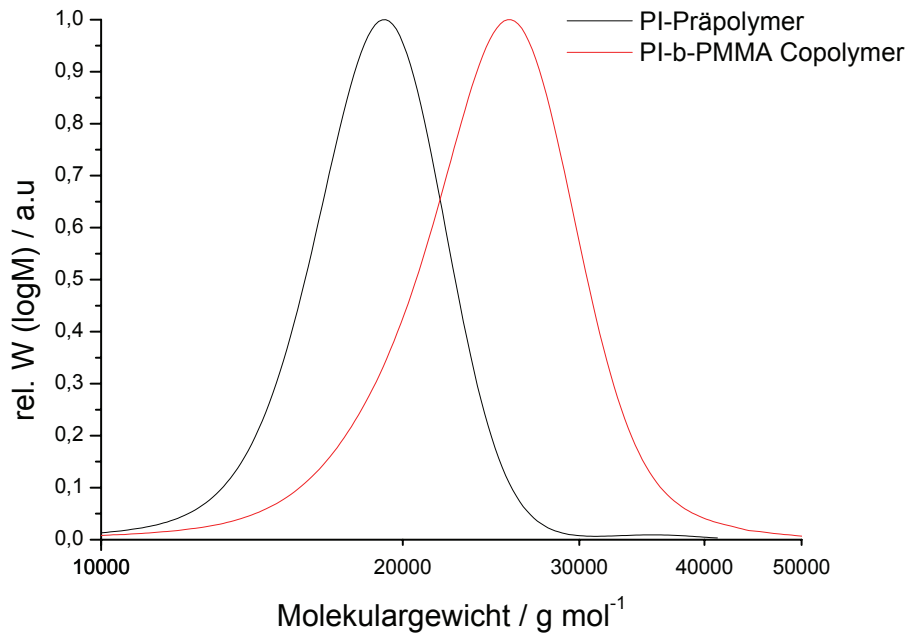


Abbildung 13: GPC-Spektrum von PI-b-PMMA X und dem entsprechenden PI-Präpolymer, gemessen in THF gegen PI-Standard

4.5 Anwendung der PI-b-PMMA-Copolymere als Emulgatoren

Die mit unterschiedlichem Molekulargewicht und Blocklängenverhältnissen dargestellten Copolymere wurden im nächsten Schritt auf ihre Eignung zur Stabilisierung von nicht-wässrigen Emulsionen untersucht. Dazu wurden jeweils in 12 g Cyclohexan bzw. n-Hexan 0,21 g Blockcopolymer gelöst und mit 1,5 g Acetonitril bzw. DMF vermischt. Nach 8 h Rührzeit und 5 min Ultraschalleinwirkung, was zum Homogenisieren der Tröpfchen diente, wurden die Mischungen im Hinblick auf Phasenseparation oder erfolgreiche Ausbildung einer nicht-wässrigen Emulsion charakterisiert (Tabelle 2). Dabei wurde eine Mischung dann als emulgiert betrachtet, wenn makroskopisch keine Separation der Phasen zu beobachten war.

Tabelle 2: PI-b-PMMA-Copolymere zur Stabilisierung von nicht-wässrigen Emulsionen

	CH ₃ CN in Cyclohexan	DMF in Hexan	Copolymer	
			M_n (BLOCK) / g mol ⁻¹	$DP_{PI} : DP_{PMMA}$ / %
I*	<i>Phasenseparation</i>	<i>Phasenseparation</i>	17 500	52:48
II*	<i>Phasenseparation</i>	<i>Phasenseparation</i>	7 900	47:53
III*	<i>Phasenseparation</i>	<i>Phasenseparation</i>	16 500	93:7
IV*	Emulsion	<i>Phasenseparation</i>	9 400	68:32
V*	Emulsion	<i>Phasenseparation</i>	33 600	56:44
VI*	Emulsion	Emulsion	37 800	69:31
IX	Emulsion	Emulsion	25 500	71:29
X	Emulsion	Emulsion	30 500	69:31
XI	Emulsion	Emulsion	21 200	79:21
XII	Emulsion	Emulsion	36 600	74:26
XIV	Emulsion	<i>Phasenseparation</i>	42 700	59:41
XV	Emulsion	<i>Phasenseparation</i>	56 300	47:53
XVI	Emulsion	Emulsion	33 300	74:26
XX	Emulsion	Emulsion	36 800	72:28
XXI	Emulsion	Emulsion	43 100	72:28

Durch diese qualitativen Untersuchungen zeigte sich zunächst, dass es für beide Systeme, Acetonitril in Cyclohexan und DMF in n-Hexan, möglich war, stabile nicht-wässrige Emulsionen aufzubauen. Wie Abbildung 14 zeigt, konnten allerdings nur dann stabile Emulsionen erhalten werden, wenn das Gesamtmolekulargewicht des eingesetzten Blockcopolymeren mindestens 20 000 g/mol und das Blocklängenverhältnis von PI zu PMMA etwa 70 zu 30 % betrug. Dies ist konsistent zu den Beobachtungen von Riess et al.⁵

Danach benötigen nicht-wässrige Emulsionen, im Gegensatz zu wässrigen Öl-in-Wasser-Emulsionen, auf Grund ihrer geringeren Grenzflächenspannungen Blockcopolymere mit relativ hohem Molekulargewicht im Vergleich zu niedermolekularen Tensiden. Diese liegen typischerweise im Bereich von 20 000 bis 100 000 g/mol. Zusätzlich ist das gefundene zur Stabilisierung notwendige Blocklängenverhältnis durch die Experimente von Landfester et al. zu erklären. Demzufolge ist es im Falle der Blockcopolymere notwendig, dass der in der kontinuierlichen Phase verankerte Teil etwa den doppelten Polymerisationsgrad aufweist wie der in der dispergierten Phase befindliche Teil.⁶⁰

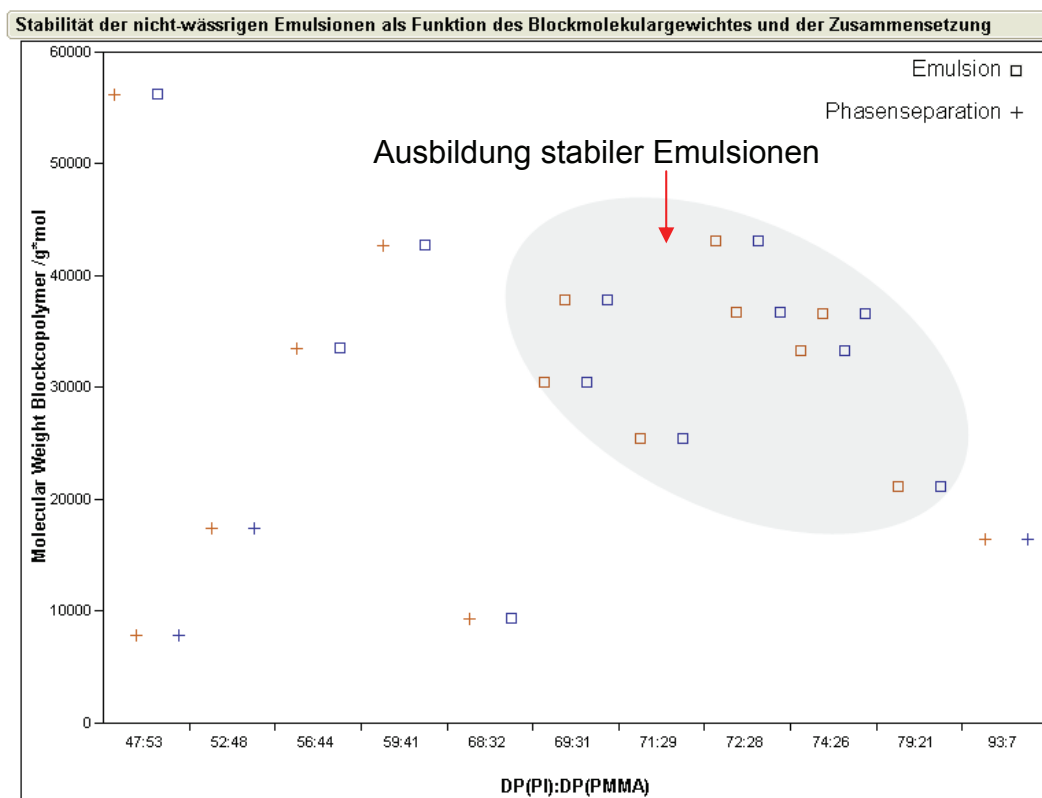


Abbildung 14: Eignung der Blockcopolymere, zur Stabilisierung der nicht-wässrigen Emulsionen (Funktion des Molekulargewichtes und der Blockzusammensetzung): blau=Acetonitril in Cyclohexan, rot=DMF in n-Hexan

In weiteren Experimenten wurde aufgeklärt, inwiefern die gefundenen Blockcopolymere neben den bisher untersuchten Systemen aus Acetonitril in Cyclohexan oder DMF in n-Hexan auch weitere nicht-wässrige Emulsionen stabilisieren können. Mögliche Lösungsmittelkombinationen sind dabei z.B. DMSO in Tetradecan oder NMP in Pentan, weitere Beispiele sind in Tabelle 3 aufgezeigt. Mit Hilfe dieser Tabelle lassen sich je nach den Löslichkeiten der später zu polymerisierenden Monomeren geeignete nicht wässrige Emulsionen auswählen. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, können diese je nach

Anwendungsgebiet auch aus hoch siedenden Lösungsmitteln aufgebaut werden. Zudem ist aus der Tabelle ersichtlich, dass es, wie es aus der Betrachtung der Löslichkeitsparameter zu erwarten war, nicht gelang, stabile Emulsionen mit aromatischen Lösemitteln als kontinuierliche Phase auszubilden.

Tabelle 3: Untersuchte Lösungsmittelgemische (Emulgator: PI-b-PMMA XXI) bei 25 °C

	Diskont. Phase	CH ₃ CN	DMF	DMSO	NMP
Kont. Phase	<i>Siedepunkt</i>	82 °C	153 °C	189 °C	204 °C
Pentan	<i>36 °C</i>	Emulsion	Emulsion	Emulsion	Emulsion
Hexan	<i>69 °C</i>	Emulsion	Emulsion	Emulsion	Emulsion
Tetradecan	<i>253 °C</i>	Emulsion	Emulsion	Emulsion	Emulsion
Cyclohexan	<i>81 °C</i>	Emulsion	Emulsion	Emulsion	<i>Separation</i>
Benzol	<i>80 °C</i>	<i>Separation</i>	<i>Separation</i>	<i>Separation</i>	<i>Separation</i>
Toluol	<i>111 °C</i>	<i>Separation</i>	<i>Separation</i>	<i>Separation</i>	<i>Separation</i>

4.6 Charakterisierung der nicht-wässrigen Emulsionen mittels

Lichtstreuung

Um die Größe der dispergierten polaren Lösemitteltröpfchen in Abhängigkeit der Emulgatorkonzentration zu charakterisieren, wurden dynamische Lichtstreuungsmessungen an verschiedenen Emulsionen aus Acetonitril in Cyclohexan und DMF in n-Hexan durchgeführt. Diese Emulsionen wurden ausgewählt, um als Modellsysteme zu dienen. Zudem wurde der überwiegende Teil der später beschriebenen Polymerisationsversuche in diesen Systemen durchgeführt.

Für die Messungen wurden jeweils 15 mL kontinuierliche Phase mit unterschiedlichen Mengen Emulgator und jeweils 1,5 ml diskontinuierlicher Phase vermischt. Als Emulgator wurde PI-b-PMMA X mit einem Gesamtmolekulargewicht von 30 500 g/mol und einer Blockcopolymerzusammensetzung von 69% PI und 31 % PMMA verwandt. Anschließend wurden Lichtstreuungsmessungen an den gebildeten Emulsionen durchgeführt (Tabelle 4 und Tabelle 5). Dabei zeigt sich für die Emulsion aus Acetonitril in Cyclohexan, dass für den untersuchten Bereich die Größe der dispergierten Tröpfchen kleiner als 87 (± 23) nm ist, wobei diese mit steigender PI-PMMA-Konzentration abnimmt.

Tabelle 4: Charakteristika verschiedener nicht-wässriger Emulsionen, bestehend aus 1,5 ml Acetonitril dispergiert in 15 ml Cyclohexan

	PI-b-PMMA		Tröpfchendurchmesser
	Masse	Konzentration	
	/ g	$*10^2 / g g^{-1} \text{Cyclohexan}$	/ nm
1	0,30	2,54	22 (± 9)
2	0,26	2,18	25 (± 11)
3	0,20	1,60	22 (± 7)
4	0,15	1,24	24 (± 9)
5	0,10	0,88	24 (± 10)
6	0,09	0,73	33 (± 12)
7	0,06	0,51	44 (± 15)
8	0,02	0,17	87 (± 23)

**Tabelle 5: Charakteristika verschiedener nicht-wässriger Emulsionen,
bestehend aus 1,5 ml DMF dispergiert in 15 ml n-Hexan**

	PI-b-PMMA		Tröpfchendurchmesser / nm
	Masse / g	Konzentration *10 ² / g g ⁻¹ n-Hexan	
9	0,40	3,97	40 (±14)
10	0,29	2,88	41 (±19)
11	0,21	2,11	56 (±28)
12	0,15	1,49	79 (±34)
13	0,10	0,99	98 (±43)
14	0,05	0,50	Phasenseparation
15	0,02	0,20	Phasenseparation

Bei der Emulsion von DMF in n-Hexan konnte eine stabile Emulsion erst ab einer Emulgatorkonzentration von $0,99 \cdot 10^{-2}$ g/g kontinuierlicher Phase erreicht werden. Die Tröpfchengröße betrug in diesem Fall 98 (±43) nm und nahm, ähnlich zur Emulsion von Acetonitril in Cyclohexan, mit steigender Copolymerkonzentration ab. Dieses Verhalten zeigt, dass es auch für die nicht-wässrigen Emulsionen, ähnlich zu den traditionellen wässrigen Emulsionen, möglich ist, den Tröpfchendurchmesser der dispergierten Phase durch Variation der Emulgatorkonzentration zu ändern.

Die Untersuchung der Tröpfchengrößen ergab in allen Fällen eine monodisperse und monomodale Verteilung. Exemplarisch ist dies in Abbildung 15 für jeweils ein Emulsionssystem dargestellt. Anhand dieser Verteilungen ist es erkennbar, dass das eingesetzte PI-b-PMMA-Blockcopolymer gut in der Lage ist, sehr kleine polare Lösungsmitteltröpfchen in nicht-wässrigen Emulsionen zu stabilisieren.

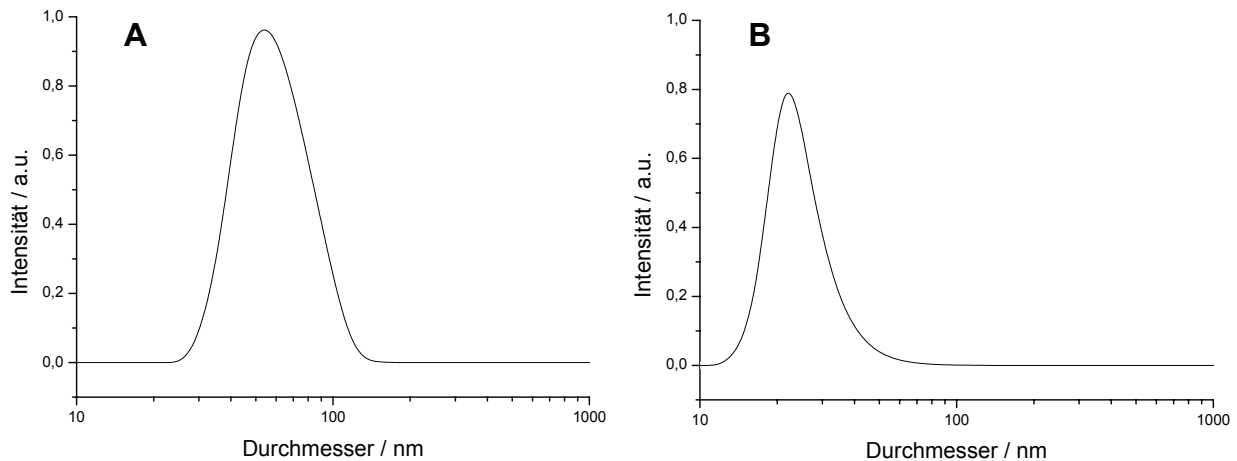


Abbildung 15: Tröpfchengrößenverteilungen verschiedener nicht-wässriger Emulsionen, (A) DMF dispergiert in n-Hexan (Probe 11), (B) Acetonitril dispergiert in Cyclohexan

Werden die erhaltenen Daten beider Emulsionen in ein gemeinsames Diagramm aufgetragen (Abbildung 16), so ist zu erkennen, dass der Durchmesser der DMF-Tröpfchen im Vergleich zu dem der Acetonitriltröpfchen immer größer ist. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann vereinfacht durch die Löslichkeitsparameter δ_t gegeben werden. Wie in Kapitel 4.2 beschrieben, verringert sich die Mischbarkeit zweier Lösungsmittel, wenn sich der Unterschied $\Delta\delta_t$ zwischen den Löslichkeitsparametern der jeweiligen Lösungsmittel vergrößert. Demzufolge ist der variierende Tröpfchendurchmesser durch den höheren Löslichkeitsunterschied von DMF in n-Hexan (δ_t $10,0 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{3/2} \text{ mol}^{-1}$) im Vergleich mit Acetonitril in Cyclohexan (δ_t $7,6 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{3/2} \text{ mol}^{-1}$) zu erklären. Dieser Unterschied bedingt bei gleicher Emulgatorkonzentration ein geringeres Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis für die in n-Hexan dispergierte DMF-Phase und bewirkt somit eine größere Tröpfchengröße für diese Emulsionen.

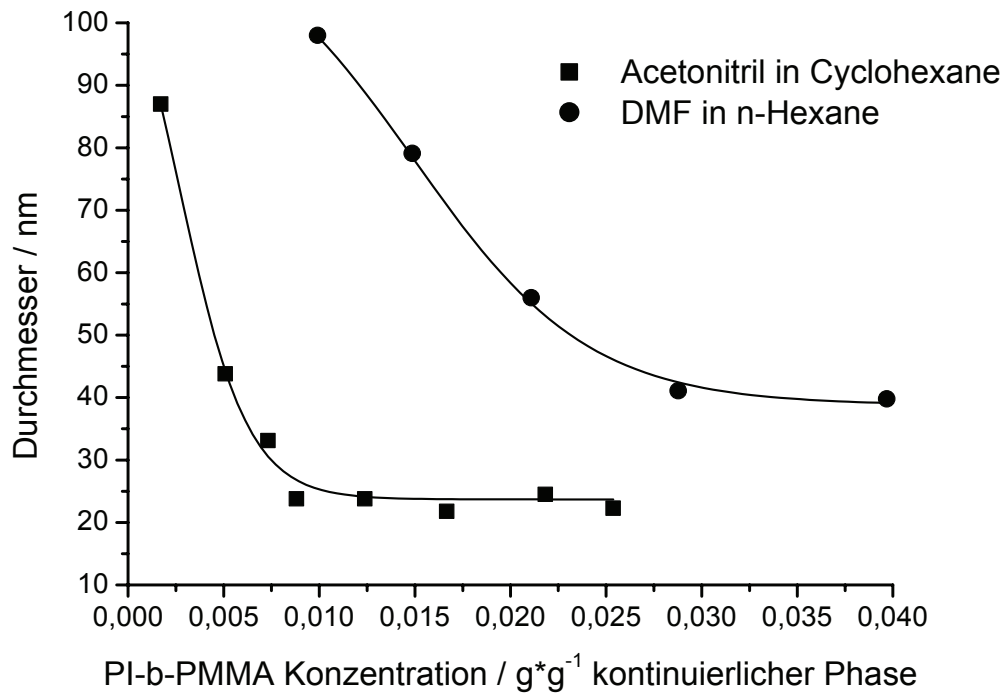


Abbildung 16: Durchmesser der dispergierten Tröpfchen zwei verschiedener nicht-wässriger Emulsionen, charakterisiert durch DLS bei einem Streuwinkel von 90° (ungewichtet), als Funktion der Emulgatorkonzentration

Wie zusätzlich aus Abbildung 16 zu entnehmen ist, stellt sich für beide Systeme mit steigender Emulgatorkonzentration eine gleichbleibende Tröpfchengröße ein. Dies und auch die Tatsache, dass sich der Tröpfchendurchmesser mit steigender Emulgatorkonzentration verkleinert, sind konsistent mit den Beobachtungen für traditionelle Emulsionssysteme von Landfester et al.¹³ Demzufolge lässt sich die Tröpfchenverkleinerung dadurch erklären, dass mehr Emulgator zur Verfügung steht, um die zusätzlich gebildeten Oberflächen der Tröpfchen zu stabilisieren. Das Auftreten des stationären Zustandes bei höherer Emulgatorkonzentration kann darin begründet liegen, dass an diesem Punkt die stabilisierten Tröpfchen mit freien Mizellen des Emulgators koexistieren und somit jede weitere Erhöhung der Emulgatorkonzentration nicht mehr den Durchmesser der gebildeten Tropfen beeinflusst.

4.7 Zusammenfassung

Die bisherigen Resultate haben ergeben, dass es möglich ist, stabile nicht-wässrige Emulsionen auf der Basis zweier organischer Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität herzustellen. Im Gegensatz zu den Arbeiten von Riess et al. konnte gezeigt werden, dass es unter Verwendung von PI-PMMA-Blockcopolymeren erreicht werden kann, polare Lösungsmittel, wie z.B. Acetonitril oder DMF, in unpolaren organischen Lösungsmitteln wie Cyclohexan oder n-Hexan zu emulgieren. Die dabei erhaltenen Emulsionen konnten mittels Lichtstreuung charakterisiert werden. Zudem konnte es erreicht werden, die Tröpfchengröße durch Variation der Emulgatorkonzentration zu verändern. Mittels der dargestellten Blockcopolymere konnten des Weiteren auch andere Emulsionen, wie z.B. DMSO in Tetradecan oder NMP in Pentan, erfolgreich stabilisiert werden.

Auf der Basis dieser Ergebnisse soll nun in den nächsten Kapiteln die Anwendung dieser Emulsionen zur Darstellung von Polymerlatexpartikeln gezeigt werden. Um die Eignung dieser Emulsionen zur Synthese von Polymerlatexpartikeln dabei möglichst vielfältig aufzuzeigen, sollen verschiedene Polymerisationsreaktionen (Kettenwachstums- und Stufenwachstumsreaktionen) in diesen Emulsionen angewandt werden.

5 Polymerisation in nicht-wässriger Emulsion

Basierend auf den Erkenntnissen des vorangegangenen Kapitels sollen in diesem Abschnitt die entwickelten nicht-wässrigen Emulsionen dazu genutzt werden, Polymerlatexpartikel darzustellen. Im Folgenden soll zuerst auf die literaturbekannten nicht-wässrigen Emulsions- und Dispersionssysteme eingegangen werden, anschließend soll das dieser Arbeit zugrunde liegende neue Konzept zur Darstellung von Polymer-Latices erläutert und dessen Unterschiede zu den traditionellen Systemen diskutiert werden. In einem weiteren Abschnitt werden die grundsätzliche Anwendbarkeit und die Vorteile dieses Konzepts anhand der nicht-wässrigen radikalischen Polymerisation von verschiedenen Acrylat- und Methacrylatmonomeren erörtert.

5.1 Nicht-wässrige Heterophasenpolymerisation

Die Durchführung von nicht-wässrigen Heterophasenpolymerisationen ist derzeit vornehmlich im Bereich der Dispersionspolymerisation zu finden.^{61,62} Diese Art der Polymerisation, welche ein Spezialfall der Fällungspolymerisation ist, besteht aus einer homogenen Reaktionsmischung eines organischen Lösungsmittels und einem Monomer mit Initiator. Nach dem Starten der Polymerisationsreaktion beginnt das sich bildende Polymer, welches mit dem eingesetzten Lösungsmittel nicht mischbar ist, mit dem Erreichen des kritischen Molekulargewichtes auszufallen, und die Reaktion setzt sich in einer heterogenen Art und Weise fort. Um während dieses Prozesses eine Flockulation zu verhindern und die Partikelgröße zu kontrollieren, werden spezielle Schutzkolloide oder Dispergiermittel eingesetzt. Dabei erfolgt die Stabilisierung über rein sterische Effekte, wobei die Stabilisatoren an der Oberfläche der Polymerpartikel adsorbieren. Durch Anwendung dieser Methode lässt sich eine Vielzahl von Monomeren polymerisieren.⁶³ Beispiele sind die anionische Polymerisation von Styrol in n-Hexan unter Anwendung von PS-b-P(trimethyl silyl styrol) als Stabilisator oder die Synthese von PMMA-Latexpartikeln in n-Alkanen mittels PS-b-PMMA Stabilisatoren.^{64,65,66,67} Die Größe der dabei erhaltenen Polymerpartikeln beträgt ca. 0,2 bis 10 μm , wobei sich sowohl die Partikelgröße als auch die Partikelanzahl während der Polymerisation nur schwierig kontrollieren lassen.⁶⁸

Neben der nicht-wässrigen Dispersionspolymerisation existieren auch nicht-wässrige Miniemulsionsspolymerisationsprozesse. Im direkten Verfahren werden dabei polare Monomere, wie z.B. Acrylsäure oder Hexylethylmethacrylat, in unpolaren kontinuierlichen Phasen, wie z.B. Hexadecan oder Cyclohexan, unter Zugabe eines Emulgators dispergiert und anschließend durch Zugabe des Initiators polymerisiert, wohingegen im inversen Verfahren die Polymerisation nach Aufbau einer Emulsion aus einem unpolaren Monomer, wie z.B. Styrol, in einem polaren Lösungsmittel, wie z.B. Glykol oder Formamid, durchgeführt wird.⁶⁹ Im Vergleich zur Dispersionspolymerisation hat dieses Verfahren dabei den Vorteil, dass nur wenig Stabilisator benötigt wird und die dargestellten Partikel eine homogene Struktur bzw. Zusammensetzung aufweisen, wobei die Größe der Partikel im Bereich von 70 bis 200 nm liegt.^{70,71} Nachteilig an allen Systemen ist allerdings, dass das Monomer immer unlöslich in der dispergierten Phase sein muss und es bisher nicht möglich war, solche Systeme erfolgreich zur Durchführung von Stufenwachstumsreaktionen zu verwenden. Zudem können mit diesen Systemen nur flüssige Monomere polymerisiert werden, da sowohl gasförmige als auch Monomerfeststoffe nicht innerhalb diskreter Tröpfchen emulgiert werden können.

5.2 Polymerisation in nicht-wässriger Emulsion – das Konzept

Im Folgenden wird ein neues Verfahren zur Polymerisation in nicht-wässriger Emulsion beschrieben.

Basis des Konzeptes sind die im ersten Kapitel entwickelten nicht-wässrigen Emulsionen. Wie dort gezeigt werden konnte, ist es möglich, stabile Emulsionen auf der Basis zweier nicht-mischbarer organischer Lösungsmittel aufzubauen. Um diese Emulsionen zur Darstellung diskreter Polymerlatexpartikel einzusetzen, ist es erforderlich, die dazu notwendige Polymerisationsreaktion nur auf die dispergierte Phase zu beschränken. Dies hat zur Folge, dass die Reaktion nur auf den zur Verfügung stehenden Raum begrenzt ist und sich somit in jedem dispergierten Tröpfchen, ähnlich der Miniemulsionsspolymerisation, ein Polymerpartikel bilden kann. Um den Ort der Polymerisation nur auf die dispergierte Phase zu beschränken, ist es erforderlich, dass mindestens eine der an der Polymerisationsreaktion beteiligten Komponenten, sei es der Katalysator, Monomer oder auch Initiator, nur in dieser Phase löslich und in der kontinuierlichen Phase unlöslich ist. Unter Berücksichtigung dieser Bedingung kann man, ausgehend von Abbildung 17, das Konzept zur Darstellung von Polymerlatexpartikeln sehr einfach beschreiben.

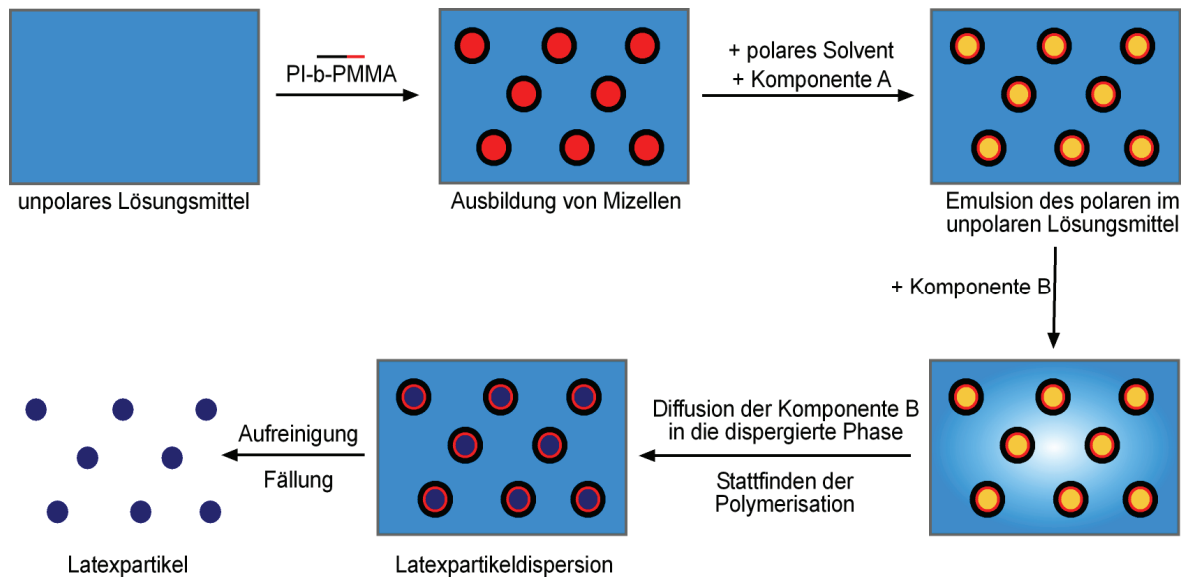


Abbildung 17: Konzept zur Darstellung von Polymerlatexpartikeln in nicht-wässriger Emulsion. Die einzelnen Komponenten stehen jeweils für die möglichen Edukte (Initiator, Monomer oder Katalysator), wobei Komponente A nur innerhalb des polaren Lösungsmittels löslich ist.

Im ersten Schritt wird zu einem gewählten unpolaren Lösungsmittel, z.B. Cyclohexan, Hexan oder Tetradecan, PI-b-PMMA-Blockcopolymer hinzugefügt, welches darin, bedingt durch seine biphasische Struktur, Mizellen oder andere höhere Strukturen ausbildet. Im nächsten Schritt wird ein zweites polares Lösungsmittel zusammen mit einer darin gelösten Reaktionskomponente (Initiator oder Katalysator) in dem unpolaren Solvent emulgiert. Nach Ausbildung einer stabilen Emulsion erfolgt dann die Zugabe der Reaktionskomponente B (Monomer), welche entweder in beiden oder nur in der dispergierten Phase löslich sein muss. Zu diesem Zeitpunkt, spätestens aber nach der Diffusion von Komponente B in die dispergierten Tröpfchen, liegen beide Reaktionspartner bzw. –komponenten in einem Reaktionsraum, den dispergierten Tröpfchen, vor. Daher ist es nun möglich, dass die gewünschte Polymerisationsreaktion innerhalb der Tröpfchen abläuft und weiteres Monomer aus der kontinuierlichen Phase nachdiffundiert. An dem Punkt, an dem alles Monomer verbraucht ist, stoppt die Reaktion, und es liegt innerhalb des unpolaren organischen Lösungsmittels eine Latexpartikeldispersion vor. Dabei müssen zwei Fälle unterschieden werden: Es ist möglich, (1) dass das sich bildende Polymer in der diskontinuierlichen Phase bis zum Erreichen eines bestimmten Molekulargewichtes gelöst vorliegt und erst dann als Partikel ausfällt, (2) dass das in der dispergierten Phase sich bildende Polymer, ähnlich zur Dispersionspolymerisation, innerhalb dieser Phase ausfällt und heterogen weiter reagiert. Solange aber das sich bildende Polymer nicht in der kontinuierlichen Phase löslich ist, kann dessen Verbleib in der

dispergierten Phase als sicher angenommen werden, und es können sich somit diskrete Latexpartikel ausbilden.

Im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen Methoden handelt es sich bei diesem System weder um eine Dispersionspolymerisation, da das sich bildende Polymer auch gelöst vorliegen kann, noch um eine Emulsions- oder Miniemulsionspolymerisation. Dies liegt darin begründet, dass einerseits, vergleichbar zur Miniemulsion, die Polymerisation nur in den Tröpfchen abläuft, andererseits aber ähnlich zur Emulsionspolymerisation die Kinetik der Polymerisation durch die Diffusion des Monomeren beeinflusst werden kann. Dieser Sachverhalt soll später am Beispiel der radikalischen Polymerisation weiter erörtert werden.

Dabei hat dieses System konzeptionell einige Vorteile gegenüber den in der Literatur beschriebenen nicht-wässrigen Dispersions- bzw. Emulsionsprozessen. (1) Alle Monomere liegen in einer gelösten Form in einem Lösungsmittel vor. Aus diesem Grund können nicht nur flüssige, sondern auch lösliche feste Monomere eingesetzt werden. (2) Das neue System kann mit mehreren Komponenten arbeiten. Wie später gezeigt wird, ist es möglich, innerhalb dieses Systems Stufenwachstumsreaktionen unter Zuhilfenahme verschiedener Monomere des Typs A-A und B-B durchzuführen, wobei dabei sowohl mit als auch ohne Katalysator gearbeitet werden kann. (3) Ein weiterer Vorteil ist, dass die dispergierten Tröpfchen mit einem Comonomer oder einer anderen organischen Verbindung (z.B. einem Farbstoff), welche man in den Polymerlatexpartikel einbauen möchte, bestückt werden können. (4) Es ist möglich, katalytische Reaktionen sehr einfach durchzuführen, indem der Katalysator innerhalb der diskontinuierlichen Phase aufgelöst wird und zur ausgebildeten Emulsion das entsprechende Monomer zugeben wird. (5) Äußerst interessant ist zudem auch die Möglichkeit, nacheinander verschiedene Polymerreaktionen innerhalb der Tröpfchen durchzuführen, welches zur Bildung von Kern/Schale Latexpartikeln führen könnte.

Um die prinzipielle Anwendbarkeit der nicht-wässrigen Emulsionen zur Darstellung von Polymerlatexpartikeln zu demonstrieren, wurden zu Beginn einige Versuche zur radikalischen Polymerisation durchgeführt. Die radikalische Polymerisation wurde deshalb ausgewählt, da es in diesem Falle möglich ist, die erhaltenen Ergebnisse mit den literaturbekannten Resultaten zur traditionellen Emulsions- und Miniemulsionspolymerisation zu vergleichen.

6 Nicht-wässrige radikalische Emulsionspolymerisation

6.1 Die eingesetzten Monomere

Um die radikalische Polymerisation in nicht-wässriger Emulsion zu demonstrieren, wurden drei verschiedene acrylatbasierende Monomere ausgewählt (Abbildung 18). Zum einen Methacrylat (MMA) **2** und das etwas unpolare tert-Butylmethacrylat (t-BMA) **3** als traditionelle Methacrylatmonomere, zum anderen Pentafluorphenylacrylat (PFPA) **1**, welches wassersensitiv ist und deshalb nicht mittels traditioneller wässriger Emulsionspolymerisation polymerisiert werden kann.⁷² Zudem findet dieses Monomer als Reaktivester zahlreiche Anwendungen zur Darstellung multifunktionaler Polymere.⁷³ Die Polymerisation dieses Monomeren in nicht-wässriger Emulsion würde somit auf sehr einfache Art und Weise zu funktionellen Latexpartikeln führen, welche in Folgeschritten durch Reaktion an der Partikeloberfläche weiter modifiziert werden könnten. PFPA wurde von Dr. Patrick Theato (Universität Mainz) zur Verfügung gestellt.

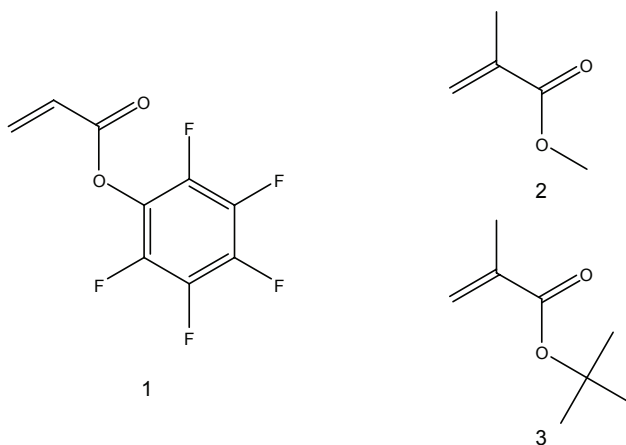


Abbildung 18: Zur Polymerisation ausgewählte Monomere

Alle Monomere sind sowohl in n-Alkanen als auch in DMF, NMP und Acetonitril löslich und können somit prinzipiell zur Polymerisation in einer nicht-wässrigen Emulsion eingesetzt werden. Die Polymere dieser Monomere sind in n-Alkanen unlöslich, weshalb sichergestellt ist, dass die wachsenden Ketten nur innerhalb der polaren Lösungsmitteltröpfchen lokalisiert sind und sich somit Latexpartikel innerhalb der diskontinuierlichen Phase ausbilden können.

6.2 Polymerisationsversuche

Um die Polymerisationsreaktion innerhalb der diskontinuierlichen Phase ablaufen zu lassen, war es notwendig, Initiatoren zu finden, welche nur in polaren Lösungsmitteln, wie Acetonitril oder DMF, löslich sind. Dies bewirkt, dass die sich bildenden Initiatorradikale nur bzw. überwiegend in den dispergierten Tröpfchen vorliegen und somit die dort befindlichen Monomermoleküle initiieren können. Sowohl Kaliumperoxydisulfat als auch V-50 erfüllten diese Bedingung nicht. Deshalb wurde zunächst Azobis(isobutyronitril) (AIBN) als Initiator untersucht, da dieses sehr gut in der dispergierten polaren Phase löslich ist. Als Nachteil stellte sich allerdings heraus, dass zur Initiierung Temperaturen von ca. 65°C benötigt wurden. Es zeigte sich, dass bei diesen Temperaturen, obwohl bereits hochsiedende Lösungsmittel zum Aufbau der Emulsion eingesetzt wurden, eine Destabilisierung der Emulsionen eintrat und somit keine Latexpartikel erhalten werden konnten (Tabelle 6, Exp. 185 u. 186). Demzufolge wurde es notwendig, die Polymerisation bei niedrigerer Temperatur, vornehmlich Raumtemperatur, durchzuführen.

Eine Methode der Initiierung einer radikalischen Polymerisation bei Raumtemperatur stellt die Photoinitiierung dar. Als Nachteil dieser Methode muss allerdings die geringe kinetische Kontrolle des Initiatorzerfalles angesehen werden, da dieser durch sehr viele Parameter, wie z. B. Schichtdicke, Rührgeschwindigkeit und verwendete Wellenlänge beeinflusst werden kann.⁷⁴ Trotz dieser Nachteile wurden sowohl Benzoin **4** als auch Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid (Irgacure-819) **5** auf ihre Anwendbarkeit hin untersucht (Abbildung 19).

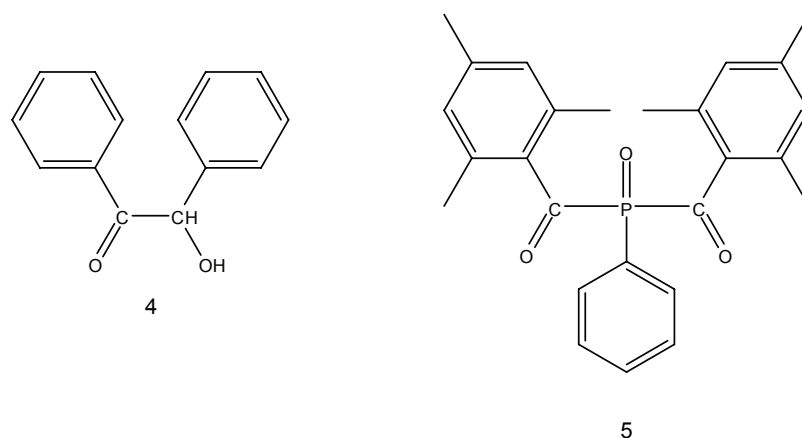


Abbildung 19: Zur Polymerisation in nicht-wässriger Emulsion untersuchte Photoinitiatoren

Dazu wurde eine nicht-wässrige Emulsion aus Acetonitril in Tetradecan oder DMF in n-Hexan erzeugt, wobei die Photoinitiatoren innerhalb der polaren Phase gelöst vorlagen. Anschließend wurden jeweils die Acrylatmonomere und der Vernetzer in die kontinuierliche Phase gegeben und die Polymerisation durch Bestrahlen der Probe mit UV-Licht gestartet. Nach 8h wurden die gebildeten Latexpartikel durch Zugabe von Acetonitril ausgefällt und in n-Hexan redispersiert (Abbildung 20). Die Daten der durchgeführten Versuche und die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

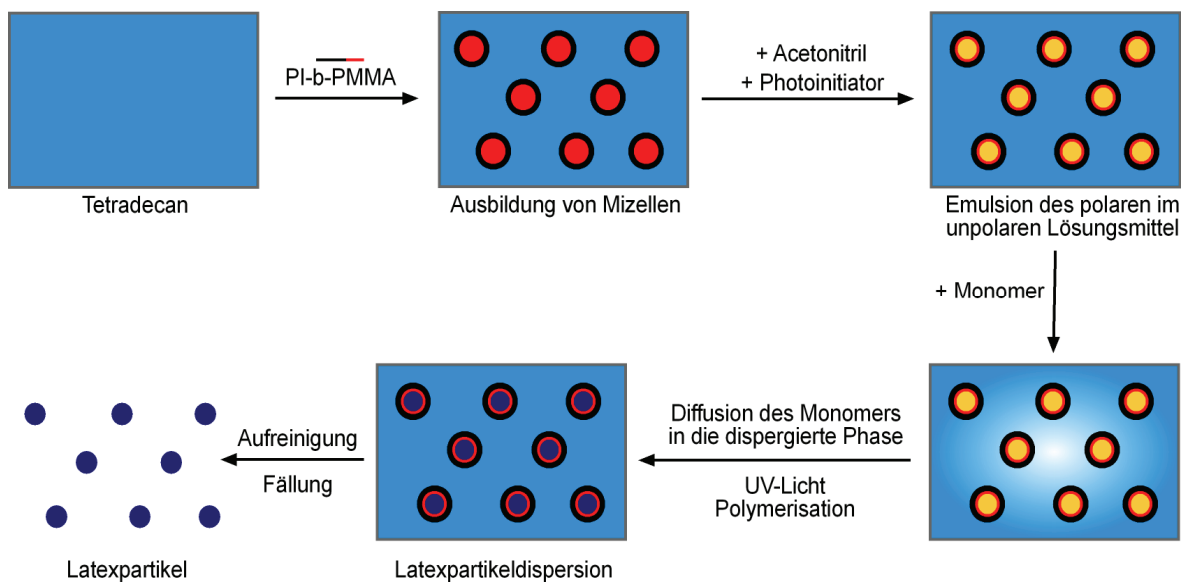


Abbildung 20: Darstellung von Polymerpartikel in nicht-wässriger Emulsion

Tabelle 6: Bedingungen der nicht-wässrigen radikalischen Emulsionspolymerisation, 0,210 g PI-PMMA (M_n 30 500 g/mol, 69 %PI, 31 %PMMA) , 12g kontinuierliche und 1,5 g diskontinuierliche Phase, Vernetzer Divinylbenzol, 600 mg Monomer, Initiatorkonzentration 2 mol-% zu eingesetztem Monomer, Partikeldurchmesser bestimmt mittels DLS

Versuch	Diskontinuierliche Phase	Kontinuierliche Phase	Initiator	Monomer	Durchmesser /nm
186	CH ₃ CN	Tetradecan	AIBN	t-BMA	n.a.
185	NMP	Tetradecan	AIBN	t-BMA	n.a.
194	CH ₃ CN	Tetradecan	Benzoin	t-BMA	n.a.
191	CH ₃ CN	Tetradecan	Irga-819	t-BMA	49 (±24)
192	CH ₃ CN	Tetradecan	Irga-819	MMA	40 (±27)
193	CH ₃ CN	Tetradecan	Irga-819	t-BMA	45 (±25)
250	DMF	n-Hexan	Irga-819	PFPA	38 (±26)

Sowohl Benzoin als auch Irgacure-819 zeigten eine hohe Löslichkeit in den eingesetzten dispergierten Phasen (Acetonitril bzw. DMF). Allerdings war es nur mit Irga-819 möglich, unter entsprechenden Emulsionsbedingungen Acrylatlatexpartikel zu erzeugen (Tabelle 6, Experimente 191-193 und 250). Dies ist dadurch zu erklären, dass zur Polymerisation lediglich längerwelliges UV-Licht zur Verfügung stand, wobei das Absorptionsmaximum mit 385 nm nahezu genau im entsprechenden Emissionsmaximum der eingesetzten Lichtquelle bei 390 nm lag. Benzoin benötigt dagegen zum Zerfall deutlich energiereicheres Licht von ca. 280 nm. Die erhaltenen Polymerlatexpartikel wurden mittels IR-Spektroskopie charakterisiert. Die beobachtete Carbonylschwingung bei 1730 cm^{-1} , die $-\text{CH}_2-$ Absorptionsbanden bei 2900 cm^{-1} sowie die C-O-Schwingung bei 1150 cm^{-1} waren dabei starke Indizien für die erfolgreiche Darstellung der jeweiligen Polyacrylate.

Um die Größe der erhaltenen Latexpartikel zu bestimmen, wurden die erhaltenen Dispersionen anschließend mittels DLS charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass für die Fälle, in denen Irga-819 als Photoinitiator verwendet wurde, Polymerlatexpartikel mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von unter 50 nm erhalten werden konnten. Die bestimmten Partikelgrößen zeigten dabei enge und monomodale Verteilungen (Abbildung 21), wobei die Standardabweichungen der gemessenen Partikeldurchmesser in allen Fällen unter 30 nm lagen.

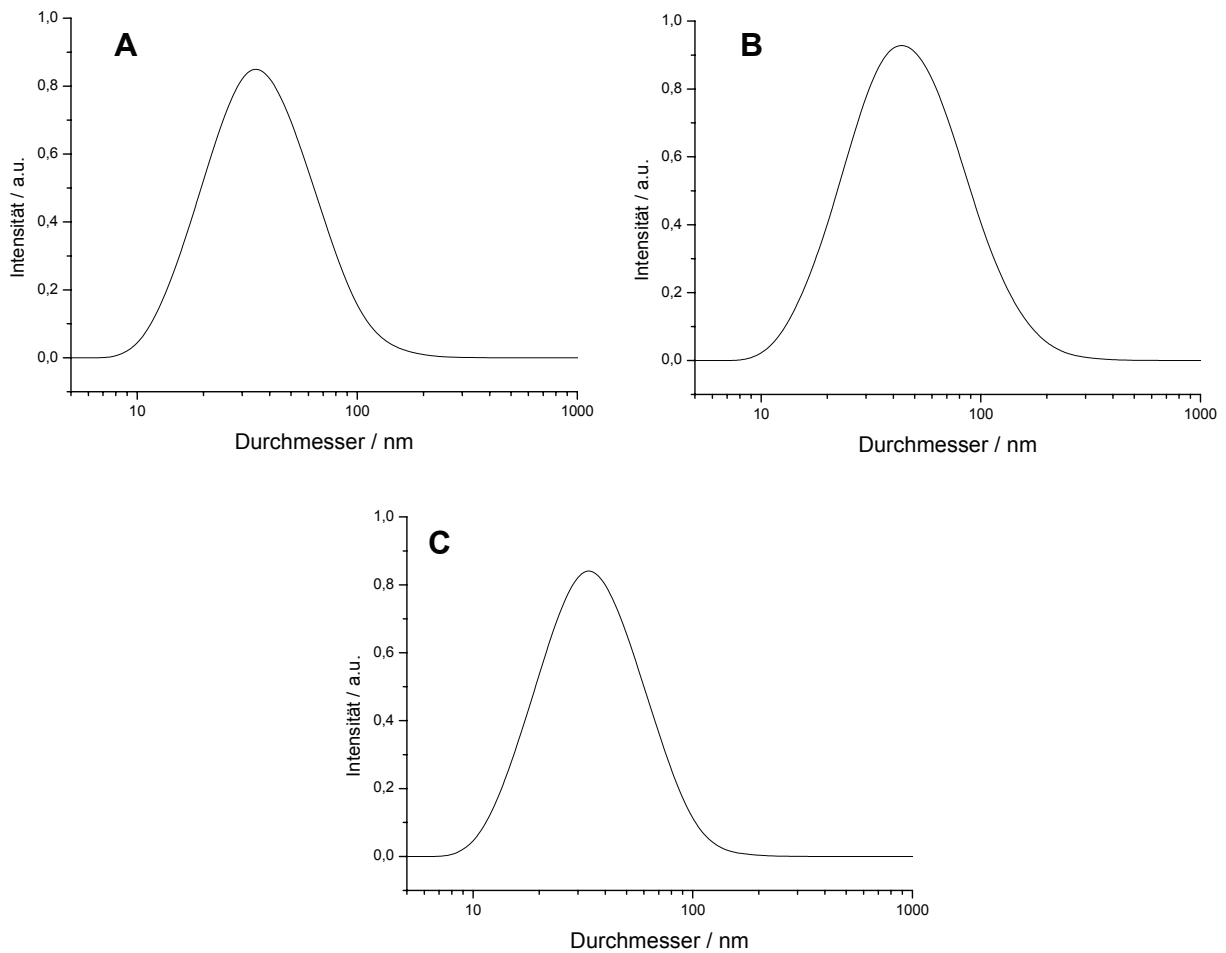


Abbildung 21: Partikelgrößenverteilungen der Polyacrylatpartikel, bestimmt mittels DLS bei einem Streuwinkel von 90°, A: Experiment 192, B: Experiment 191, C: Experiment 250

Im Anschluss wurden die Proben (291 bis 293 und 250) mittels Rasterelektronenmikroskopie (SEM) untersucht, wodurch Informationen über die Morphologie der Partikel erhalten werden sollten. Die Probenpräparation erfolgte dabei mittels „drop-casting“ der Latexpartikel dispersionen auf einen Silizium-Wafer. Dabei zeigte sich für die untersuchten Proben, dass es in allen Fällen gelang, sphärische Polymerlatexpartikel darzustellen (Abbildung 22 und Abbildung 23). Der Vergleich der hierbei beobachteten Partikelgrößen mit denen der Lichtstreuung ergab zudem eine gute Übereinstimmung der bestimmten Werte.

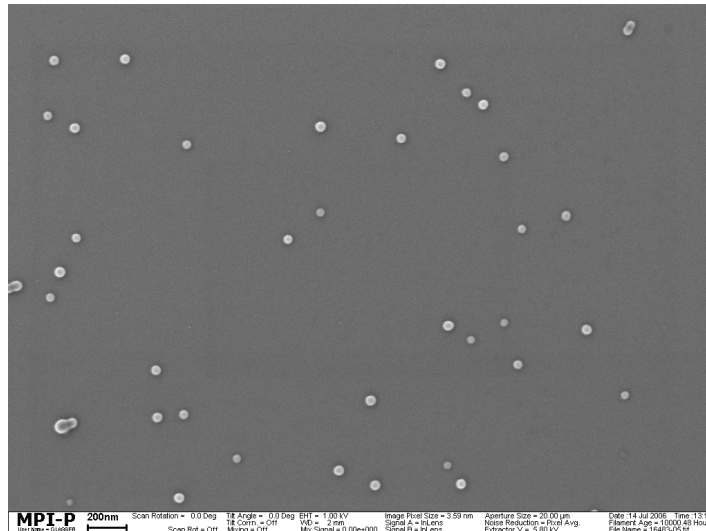


Abbildung 22: SEM Aufnahme der Poly(methylmethacrylat)-Latexpartikel (Exp. 192)

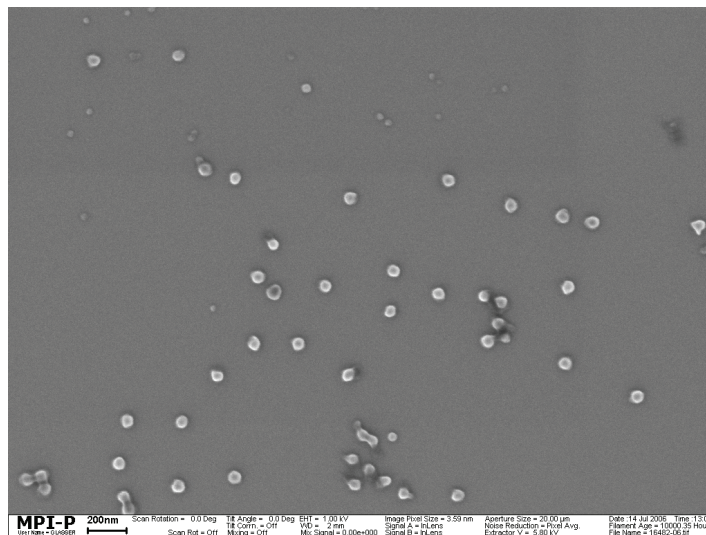


Abbildung 23: SEM Aufnahme der Poly(tert-butylmethacrylat)-Latexpartikel (Exp. 191)

Anhand der erhaltenen Ergebnisse kann schlussfolgernd gesagt werden, dass es möglich ist, Polymerlatexpartikel in nicht-wässriger Emulsion durch radikalische Polymerisation von verschiedenen Vinylmonomeren darzustellen. Zudem ist es möglich, Latexpartikel auch unter Verwendung eines wassersensitiven Monomers, wie PFPA, darzustellen.

Im Vergleich zur nicht-wässrigen Dispersionspolymerisation von entsprechenden Monomeren sind die hierbei erhaltenen Partikelgrößen mehr als fünfmal kleiner.^{4,5,6,7} Dies deutet darauf hin, dass sich der in nicht-wässriger Emulsion ablaufende Mechanismus der Partikelbildung deutlich von dem der nicht-wässrigen Dispersionspolymerisation

unterscheidet. Unter Berücksichtigung der Partikelgröße ist es wahrscheinlich, dass der hier zugrunde liegende Polymerisationsmechanismus im Bereich der Emulsions- bzw. Miniemulsionspolymerisation einzuordnen ist. Wie bereits in Kapitel 2.2 aufgezeigt wurde, erlauben beide Prozesse die Darstellung von Polymerpartikeln in einer vergleichbaren Größenordnung. Im Falle der Emulsionspolymerisation wird diese dabei durch kinetische Prozesse und bei Miniemulsionspolymerisationen durch die Polymerisation innerhalb der vorher hergestellten kleinen Monomertröpfchen erreicht.

Daraus ergibt sich nun natürlich die Frage, ob die radikalische Polymerisation in nicht-wässriger Emulsion dem Mechanismus der Emulsions- bzw. Miniemulsionspolymerisation oder einem völlig anderen Mechanismus unterliegt. Um dies zu beantworten, ist es notwendig, zunächst den möglichen Polymerisationsmechanismus der hier vorliegenden nicht-wässrigen Emulsion zu diskutieren.

Da die eingesetzten Initiatoren nur in polaren Lösungsmitteln löslich sind, liegen diese nach Ausbildung der nicht-wässrigen Emulsion fast ausschließlich innerhalb der dispergierten Phase vor. Das Monomer hingegen ist sowohl in der polaren als auch in der unpolaren Phase löslich. Demnach ist es in der Lage, von der kontinuierlichen Phase der nicht-wässrigen Emulsion in die dispergierte Phase zu diffundieren und somit zwischen beiden Phasen im Gleichgewicht vorzuliegen. Durch UV-Licht oder Erhöhung der Temperatur erfolgt im nächsten Schritt der Start der Polymerisation. In dieser ersten Phase zerfallen die in der dispergierten Phase vorliegenden Initiatormoleküle. Die sich dabei bildenden Radikale können nun zunächst mit dem dort befindlichen Monomer reagieren, was zur Folge hat, dass die dispergierte Phase an Monomer verarmt (Abbildung 24-I). Da diese allerdings in Kontakt mit der kontinuierlichen Phase steht, ist es möglich, dass neues Monomer zur Erhaltung des Gleichgewichtes von dort in die dispergierte Phase diffundiert (Abbildung 24-II). Hierdurch wird die Monomerkonzentration während der Polymerisation innerhalb der dispergierten Phase konstant gehalten. Die kontinuierliche Phase dient somit lediglich zur Herbeiführung des Monomers und zur Entfernung der entstehenden Reaktionswärme. Mit steigendem Umsatz der Polymerisation innerhalb der dispergierten Tröpfchen verarmt diese an Monomer, bis kein Monomer mehr darin vorhanden ist. In der letzten Reaktionsphase kann somit nur noch das in den dispergierten Tröpfchen vorliegende Monomer verbraucht werden, bevor die Reaktion ihr Ende erreicht hat und das Monomer innerhalb dieser Tröpfchen abreagiert hat (Abbildung 24-III / IV).

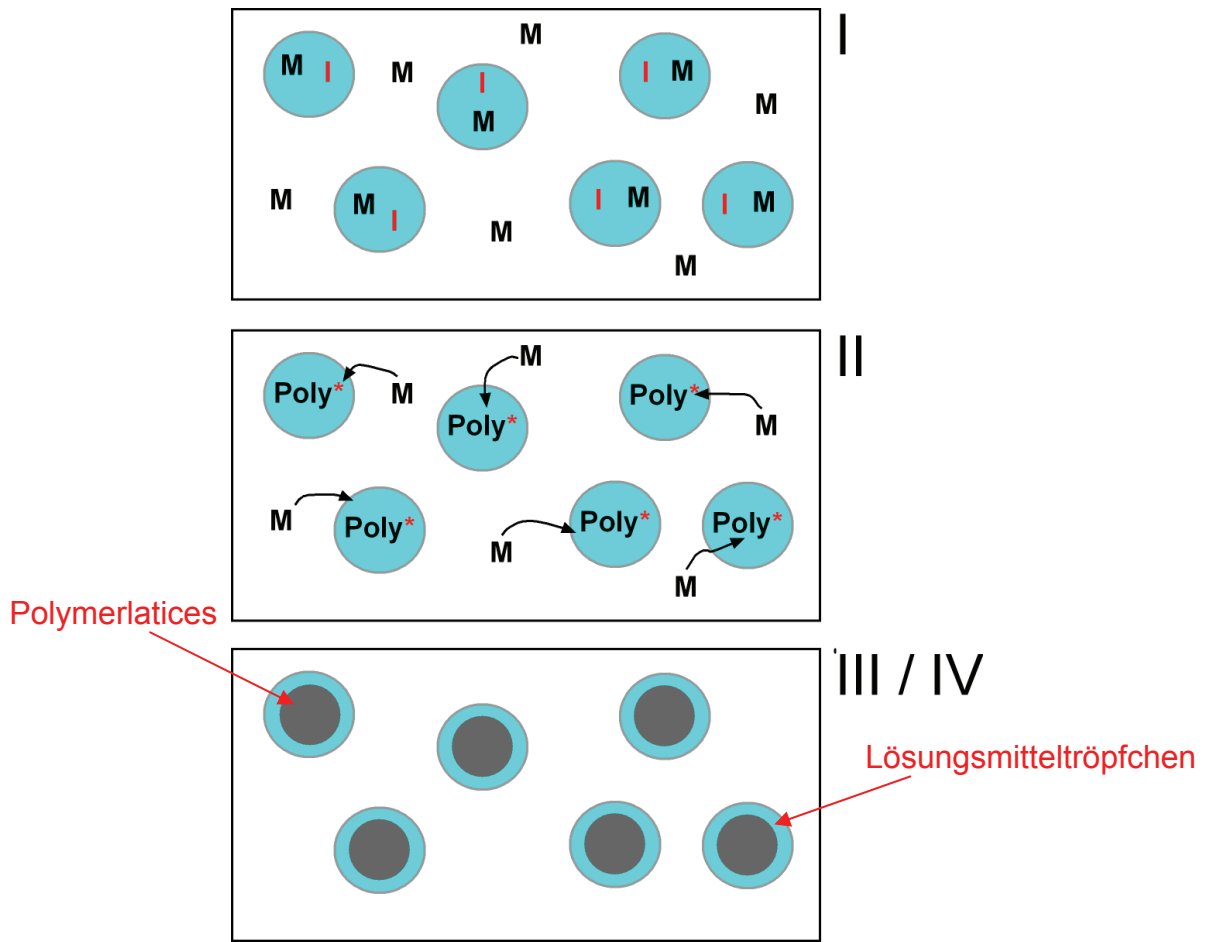


Abbildung 24: Möglicher Mechanismus der Polymerisation in nicht-wässriger Emulsion mit den verschiedenen Phasen, M= Monomer, I= Initiator, Poly*= wachsende Polymerkette

Anhand dieses potentiellen Mechanismus ist es nun möglich, die Unterschiede zu den in Kapitel 2.2 diskutierten Emulsions- und Miniemulsionsmechanismen zu erkennen. Wie dort erörtert, ist die Miniemulsionspolymerisation dadurch charakterisiert, dass das Monomer bereits zu Beginn der Polymerisation in Form von kleinen Tröpfchen vorliegt und innerhalb dieser durch Zugabe eines Initiators polymerisiert wird. Eine Diffusion des Monomers ist nicht zu beobachten, und die Größe der Partikel wird durch die Größe der Monomertröpfchen, welche durch die Art der Dispergierung kontrolliert wird, vorgegeben. Im Gegensatz dazu basiert der Reaktionsmechanismus der Emulsionspolymerisation auf dem Aufbau der Polymerpartikel in Mizellen außerhalb der ursprünglichen Monomertröpfchen. Dieser Prozess unterliegt einer kinetischen Kontrolle, da das Monomer durch die kontinuierliche Phase transportiert werden muss und auch die Initiatorradikale von der kontinuierlichen in die dispergierte Phase gelangen müssen.

Für die Polymerisation in nicht-wässriger Emulsion gelten aber beide Mechanismen nicht. Dort liegt der Initiator innerhalb der Tröpfchen vor, und das Monomer, welches in

beiden Phasen löslich ist, muss während der Polymerisationsreaktion in diese Tröpfchen hineindiffundieren. Anders als der Mechanismus der Emulsionspolymerisation findet die Polymerisation in nicht-wässriger Emulsion innerhalb vorher aufgebauter Tröpfchen statt, und es kommt zu keiner Diffusion der Initiatorradikale. Festzuhalten ist demnach, dass der Reaktionsmechanismus der radikalischen Polymerisation in nicht-wässriger Emulsion eine Mischung aus Miniemulsionspolymerisation (Polymerisation in Tröpfchen) und Emulsionspolymerisation (Diffusion von Monomer) ist. Hieraus sind auch Auswirkungen auf die Kinetik der in nicht-wässriger Emulsion stattfindenden Polymerisation zu erwarten. Für den traditionellen Fall der Emulsions- und Miniemulsionspolymerisation ist die erste Phase (Intervall I) der Reaktion vor allem dadurch gekennzeichnet, dass die Initiatorradikale von der kontinuierlichen in die dispergierte Phase bzw. in die Mizellen übergehen müssen. Somit bestimmt die Zeit dieses Phasenübergangs sehr stark die Dauer dieses Intervalles.^{33,40} Im Falle der Polymerisation in nicht-wässriger Emulsion ist der Initiator allerdings schon in der dispergierten Phase gelöst, womit dieser nicht mehr zwischen zwei Phasen unterschiedlicher Polarität wechseln muss. Deshalb kann man davon ausgehen, dass das Intervall I im Gegensatz zur Emulsions- und Miniemulsionspolymerisation stark verkürzt ist und nur durch die Initiatorzerfallsgeschwindigkeit sowie die Zeit bestimmt wird, welche zum Erreichen einer konstanten Initiatorradikalkonzentration notwendig ist.

6.3 Funktionalisierung von Polyacrylat-Latexpartikeln

In diesem Kapitel soll kurz die Möglichkeit erläutert werden, die Oberfläche von reaktiven Latexpartikeln, wie z.B. Poly(pentafluorphenylacrylat) (Poly(PFPA)), durch polymeranaloge Reaktion zu modifizieren. Ziel dabei ist es darzulegen, dass es möglich ist, die in nicht-wässriger Emulsion dargestellten Partikel weiter zu funktionalisieren, und dass diese somit als funktionelle Latexpartikel fungieren können. Als Modell wurde dazu die Reaktion des in Abschnitt 3.4 dargestellten Poly(PFPA) mit einem aminendfunktionalisiertem Poly(ethylenglycol) (PEG-NH₂) gewählt (Schema 2). Das Molekulargewicht (M_n) des eingesetzten PEG-NH₂ betrug 1 000 g/mol, die Strukturformel ist in Abbildung 25 dargestellt.

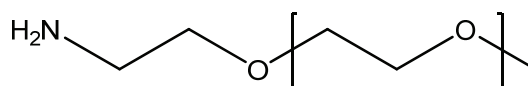
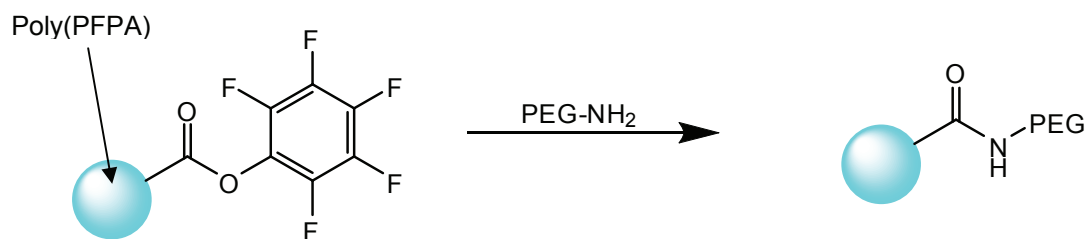


Abbildung 25: Strukturformel des PEG-NH₂

Da bei dieser Reaktion ein zweites Polymer auf den hergestellten Poly(PFPA)-Latices gepfropft wird, führt dies auf sehr einfachem Wege zu Kern/Schale-Partikeln. Da die Schale allerdings nicht vernetzt ist, kann diese somit auch als Emulgator für die Teilchen wirken. Im Falle einer PEG-Schale ist somit zu erwarten, dass die Teilchen nach dem Aufbringen der Schale in Wasser dispergierbar sind.



Schema 2

Die Umsetzung des Reaktivesters erfolgte dabei durch Zugabe von PEG-NH₂ zu einer Dispersion der Poly(PFPA)-Partikel in Hexan/Dioxan. Da die Latexpartikel auf Grund der Verwendung eines Vernetzers unlöslich sind, erfolgte die anschließende Charakterisierung der Latexpartikel mittels FT-IR (Abbildung 26). Dabei zeigte sich nach der Umsetzung mit PEG-NH₂ ein Anstieg der Intensität der -CH₂-Absorptionsbanden bei 2900 cm⁻¹, das Vorhandensein einer Amidschwingung für monosubstituierte Amide bei 1650 cm⁻¹, eine Verringerung der C=C-Valenzschwingungen des Aromaten bei 1500 cm⁻¹ sowie das Vorhandensein von -CH₂-O-CH₂-Etherschwingungen bei 1100 cm⁻¹. Schreibt man die Carbonylschwingung bei 1730 cm⁻¹ dem in der Probe zurückgebliebenen PI-b-PMMA-Emulgator zu, so ergibt sich aus diesen Strukturhinweisen, dass das zugegebene PEG-NH₂ mit dem Reaktivesterlatexpartikel auf der Partikeloberfläche reagiert hat. Aus dem Vorhandensein der C=C-Valenzschwingungen des Aromaten ist es allerdings möglich zu schließen, dass die Umsetzung nicht quantitativ war und somit wahrscheinlich das Partikelinnere noch nicht hydrolysierten Ester enthält. Eine Erklärung hierfür wäre, dass auf Grund der Zugänglichkeit des Reaktivesters eine Umsetzung mit dem PEG-NH₂ nur an der Partikeloberfläche erfolgte. Die erhaltenen PEG-funktionalisierten Partikel konnten anschließend in Wasser dispergiert werden.

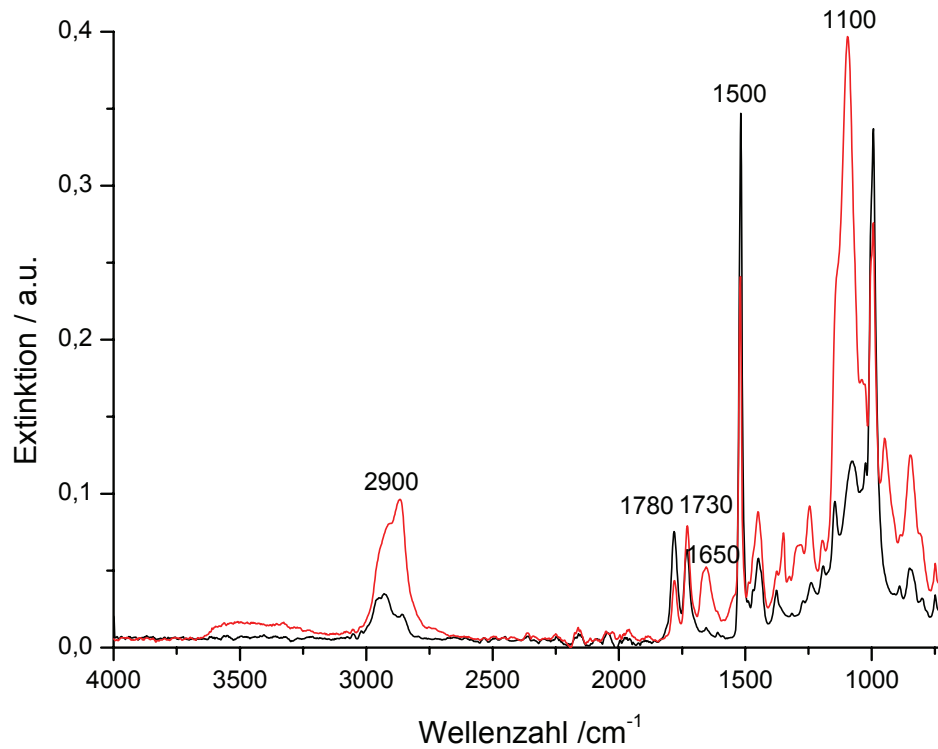


Abbildung 26: FT-IR-Spektrum der Poly(PFPA)-Latexpartikel vor (schwarz) und nach (rot) Reaktion mit PEG-NH₂

Mit der erfolgreichen Durchführung dieser Modellreaktion konnte gezeigt werden, dass es auf einfache Art und Weise möglich ist, Kern/Schale-Latices zu erzeugen. Da es bisher auf Grund der Wassersensitivität des PFPA nicht möglich war, solche Partikel darzustellen, ergibt sich aus diesem Verfahren ein äußerst einfacher Zugang zu funktionellen Latexpartikeln. Diese könnten z.B. zur Herstellung von selbstvernetzenden Latexfilmen oder im Bereich der klinischen Diagnostik zur kovalenten Anbindung von Enzymen, Antigenen oder Antikörpern eingesetzt werden.

6.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden zum einen die prinzipielle Anwendbarkeit von nicht-wässrigen Emulsionen zur Darstellung von Acrylatlatexpartikeln und zum anderen die weitere Möglichkeit der Oberflächenmodifizierung solcher Partikel aufgezeigt. Für die dabei angewandte radikalische Polymerisation zeigte sich, dass die Synthese von Latexpartikeln mit einer Größe von unter 50 nm nur dann gelang, wenn Irga-819 als Photoinitiator eingesetzt wurde. Andere Initiatoren, wie AIBN, V-50 oder $K_2S_2O_8$, stellten sich dabei als ungeeignet heraus, da sie entweder zu hohe Zerfallstemperaturen benötigten oder in der eingesetzten polaren Phase nicht löslich waren.

Im Vergleich zur nicht-wässrigen Dispersionspolymerisation zeigte sich, dass das neu entwickelte Emulsionspolymerisationsverfahren zu deutlich kleineren Partikeln führt. Anhand der erhaltenen Ergebnisse konnten der mögliche Polymerisationsmechanismus in nicht-wässriger Emulsion und dessen Unterschiede zu den konventionellen Emulsions- und Miniemulsionpolymerisationsmechanismen diskutiert werden. Da die hier vorliegende Polymerisation zum einen innerhalb vorher festgelegter Tröpfchen stattfindet, aber zum anderen auch Monomer ständig von der kontinuierlichen in die dispergierte Phase diffundieren muss, kann angenommen werden, dass die hier ablaufende Reaktion weder einem Emulsions- noch einem Miniemulsionspolymerisationsmechanismus unterliegt, sondern eine Kombination aus beiden Mechanismen darstellt.

Nachdem in diesem Kapitel die Grundlagen zur Polymerisation in nicht-wässriger Emulsion erarbeitet wurden, sollen nun in den folgenden Kapiteln weitere Reaktionen in den nicht-wässrigen Systemen durchgeführt werden. Dabei soll das Hauptaugenmerk vor allem auf die Durchführung von wassersensitiven Stufenwachstumsreaktionen, wie z.B. Polyadditionen oder den Einsatz von wassersensitiven Monomeren, wie z.B. Disäuredichloride, gelegt werden.

7 Nicht-wässrige Emulsionspolykondensation

7.1 Einleitung

Die Polykondensation gehört zu einem der wichtigsten Verfahren der Polymerchemie. Die bedeutendsten mittels Polykondensation dargestellten Polymere sind Polyethylenterephthalat (PET) bzw. Polybutylenterephthalat (PBT) sowie zahllose Polyamide (PA) und die Polycarbonate (PC). Der Anteil dieser Polymere am Gesamtverbrauch der Standardkunststoffe in Deutschland betrug rund 15 % im Jahr 2006. Damit kommt dieser Gruppe eine große wirtschaftliche Bedeutung zu.⁷⁵ Bis auf PET, welches vor allem in der Textil- und Verpackungsindustrie eingesetzt wird, sind alle übrigen Polymere auf Grund ihrer besonderen mechanischen und thermischen Eigenschaften überwiegend im Fahrzeugbau, in der Elektroindustrie sowie im Bausektor zu finden.⁷⁶

Um zu untersuchen, inwieweit sich die nicht-wässrigen Emulsionen auch zur Durchführung von Polykondensationsreaktionen eignen, sollen verschiedene nicht-wässrige Emulsionen auf ihre Tauglichkeit zur Darstellung von Polyester- und Polyamid-Latexpartikel hin untersucht werden. Die Herstellung von Polyester- und Polyamid-Latexpartikel ist dabei von besonderem Interesse, da für diese zahlreiche Anwendungen im medizinischen Bereich,^{77,78} in der Kosmetik,^{79,80} und in der Pulverbeschichtung^{81,82} beschrieben werden. Insbesondere Polyesterlatexpartikel sind dabei von außerordentlicher Wichtigkeit, da diese sowohl Bioabbaubarkeit als auch Biokompatibilität mit guten mechanischen Eigenschaften und Erweichungstemperaturen vergleichbar mit denen von Polyethylen oder Polystyrol aufweisen. Für alle diese Anwendungen spielen sowohl die Form als auch die Größe der Teilchen eine große Rolle. Speziell für Pulverbeschichtungen werden kleine und sphärische Partikel benötigt, da diese gute Fließeigenschaften zeigen und sowohl glatte als auch homogene und dünne Beschichtungen ermöglichen.^{81,82}

Die in diesem Kapitel durchgeführten Experimente fokussieren sich zunächst auf die Darstellung von aliphatischen und aliphatisch-aromatischen Polyesterlatexpartikeln in nicht-wässriger Emulsion. Die Gruppe der als Polyester bezeichneten Makromoleküle ist sehr groß und stellt eine enorme Vielfalt an zugänglichen Strukturen dar.^{26,27,30,83,91} Da aus den unterschiedlichen Polymerarchitekturen verschiedene Eigenschaften resultieren, können

Polyester in zahlreichen Anwendungsgebieten angetroffen werden. So finden sich lineare aliphatische Polyester als Makromonomere zur Synthese von Polyurethanen oder auch als biokompatible und bioabbaubare Polymere.^{26,27,30,83,91} Aliphatisch-aromatische Polyester, wie z.B. PET, werden auf Grund ihrer guten mechanischen Eigenschaften für die Herstellung von Fasern, Filmen und thermoplastischen Konstruktionswerkstoffen eingesetzt.^{26,27,30,83,91}

Im Anschluss an die Herstellung von aliphatischen Polyestern in nicht-wässriger Emulsion wird zudem auf die Synthese von aromatischen Polyester-Latexpartikeln eingegangen. Durch ihre teilweise aromatische Struktur zeichnen sich diese Polymere vor allem durch ihre hohe mechanische und thermische Stabilität aus, weshalb sie in zahlreichen technischen Bereichen eingesetzt werden.^{83,91} Um die breite Anwendbarkeit der nicht-wässrigen Systeme zu demonstrieren, wird in einem weiteren Abschnitt die Darstellung von Polyamid- und gefärbten Polyester-Latexpartikel, s.g. Nanocolorantien, diskutiert.

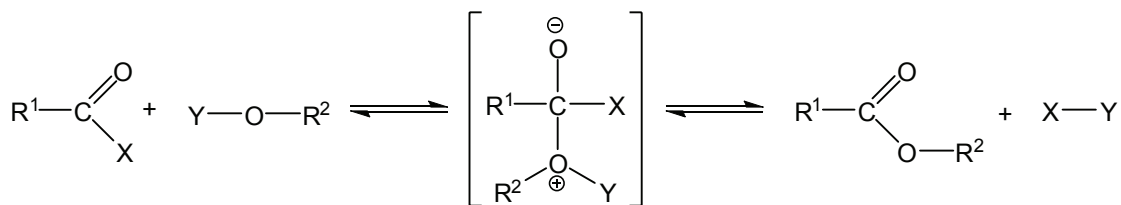
7.2 Grundlagen der Stufenwachstumsreaktionen

Polykondensationsreaktionen von Phenol mit Formaldehyd wurden bereits Ende des 19. Jahrhunderts durchgeführt.⁸³ Nachdem 1872 die Reaktion dieser beiden Verbindungen zunächst von Adolf von Baeyer beschrieben worden ist, folgte bereits wenige Jahre darauf die technische Anwendung der Phenol-Formaldehyd-Harze durch Leo Baekeland.^{83,84} Die erhaltenen Resultate waren aber nur schwierig empirisch zu deuten und die Molekulargewichte in vielen Fällen sehr gering.⁸³ Die gezielte Synthese hochmolekulargewichtiger Polykondensationsprodukte begann erst mit dem Erarbeiten der theoretischen Grundlagen.⁸³ Zum einen sind hierbei die Studien von W. H. Carothers über die Funktionalität der Monomere und den Einfluss der Stöchiometrie auf die Reaktionen zu nennen,^{85,86} zum anderen die Arbeiten von P. J. Flory über den statistischen Charakter der Polykondensationen und die chemische Reaktivität von Molekülen unterschiedlicher Kettenlängen.^{87,88,89}

7.2.1. Allgemeine Reaktion

Die Bildung linearer Polykondensationsprodukte erfolgt durch stufenweise Kondensation reaktiver Gruppen bifunktioneller Monomere unter Abspaltung kleiner Moleküle wie z.B. Wasser.^{27,91} Dabei können sowohl Monomere, welche zwei gleiche funktionelle Gruppen tragen (z.B. A-A- oder B-B-funktionelle-Verbindungen), als auch Monomere, die verschiedene funktionelle Gruppen aufweisen (z.B. A-B-funktionelle-Moleküle), eingesetzt werden.^{27,83} Typische Polykondensationsreaktionen sind Reaktionen von Carbonsäuren mit Alkoholen oder Aminen, die Umesterung von Carbonsäureestern mit Alkoholen und Alkoholestern mit Carbonsäuren oder die Reaktion von Carbonsäurechloriden mit Alkoholen oder Aminen.^{27,83}

Der prinzipielle Reaktionsmechanismus läuft dabei wie folgt ab: Im Verlauf der nucleophilen Addition eines Alkohols bzw. Amins an das Kohlenstoffatom einer Carbonylgruppe bildet sich ein tetraedrisches Zwischenprodukt, welches anschließend durch eine Eliminierungsreaktion in das Substitutionsprodukt übergeht (Schema 3). Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt dabei stark von der Nucleophilie des eingesetzten Diols ab, bzw. wie leicht sich die Abgangsgruppe vom tetraedrischen Zwischenprodukt abspaltet.



Schema 3

7.2.2. Zusammenhang von Stöchiometrie, Umsatz und Polymerisationsgrad

Zur quantitativen Beschreibung von Stufenwachstumsreaktionen wurde von Carothers bereits 1931 eine Beziehung zwischen Polymerisationsgrad (\bar{P}_n), Umsatz (p) und Stöchiometrie der an der Reaktion beteiligten Gruppen (q)¹ vorgeschlagen:⁸⁶

¹ Für die Stöchiometrie gilt $q = n_a/n_b$, wobei n_a der Anzahl der funktionellen Gruppen A (z.B. COOH) und n_b die Anzahl der funktionellen Gruppen B (z.B. OH) zu Beginn der Polykondensation ist.

$$\bar{P}_n = \frac{1+q}{2q(1-p)+1-q}$$

Dieser Zusammenhang (als Carothers-Gleichung bezeichnet) gilt für alle Polymerisationsgrade von 1 aufwärts und ist sowohl für AB- als auch für stöchiometrische AA/BB-Reaktionen anwendbar.⁸³ Anhand der Gleichung lässt sich erkennen, dass zum Erreichen hoher Polymerisationsgrade und damit hoher Molekulargewichte zwei Faktoren eine entscheidende Rolle spielen: (1) Eine ausgeglichene Stöchiometrie ($q=1$) und damit die Abwesenheit von Nebenreaktionen, welche zu einem Verlust der Monomerfunktionalitäten führen.⁹¹ (2) Das Erzielen von hohen Umsätzen ($p \rightarrow 1$) und dadurch eine effiziente Entfernung der Kondensationsprodukte in Verbindung mit einer guten Erreichbarkeit der Reaktionsgruppen der beteiligten Monomere.⁹¹ Auf der anderen Seite hat die Gleichung auch zur Folge, dass sich der Polymerisationsgrad durch Variation von q genau einstellen lässt und somit das Molekulargewicht der sich bildenden Polykondensationsprodukte sehr genau kontrolliert werden kann.

Viele Polykondensationen sind Gleichgewichtsreaktionen.⁸³ Eine Folge hieraus ist, dass der Polymerisationsgrad, bei ausgeglichener Stöchiometrie, nicht nur vom Umsatz anhängig ist, sondern auch von der Gleichgewichtskonstante (K_p) der Reaktion sowie der Konzentration des Kondensates (z.B. Wasser):²⁷

$$\bar{P}_n = \sqrt{\frac{K_p}{p * [\text{Kondensat}]}}$$

Dies bedeutet, dass der verfahrenstechnische Aufwand, welcher benötigt wird, um Polykondensationsprodukte mit einem bestimmten (hohen) Polymerisationsgrad zu erreichen, umso größer ist, je kleiner die Gleichgewichtskonstante K_p ist.²⁷ Denn je kleiner die Gleichgewichtskonstante ist, desto weiter muss die Konzentration des Kondensates erniedrigt werden, um einen bestimmten (hohen) Wert von \bar{P}_n zu garantieren.²⁷

Der Wert von K_p ist für gewöhnliche Kondensationen sehr gering ($K_p \approx 0,4$ für Umesterungen und $K_p \approx 6$ für Carbonsäure-Alkohol Reaktionen).⁸³ Dies hat zur Folge, dass es notwendig ist, das gebildete Kondensat während der Reaktion permanent zu entfernen, weshalb für gewöhnlich bei hohen Temperaturen und stark reduzierten Drücken gearbeitet

wird.²⁷ Solche Reaktionen werden als Hochtemperaturpolykondensationen bezeichnet und umfassen hauptsächlich die Reaktionen von Carbonsäuren mit Alkoholen sowie die Umesterungen.^{83,90,91}

Deutlich höhere Gleichgewichtskonstanten sind dagegen sowohl bei der direkten Amidierung zur Darstellung von Polyamiden ($K_p \approx 2000$ für die Reaktion von Dicarbonsäuren mit Diaminen)⁸³ als auch bei der Reaktion zwischen Säurechloriden und Alkoholen oder Aminen zu finden ($K_p \approx 4000$ für die Reaktion zwischen Säuredichloriden und Phenolen).⁸³ Diese Reaktionen sind somit in der Lage, relativ leicht Polymere mit hohem Molekulargewicht zu erzeugen.^{27,83} Hierauf wird später detailliert eingegangen werden.

7.3 Erzeugung von Polyester-Latices in der Literatur

Da traditionelle Emulsionssysteme wasserbasierend sind, ist es, ausgehend von den in Kapitel 7.2 besprochenen Aspekten, sehr schwierig, Polykondensationen in solchen Systemen durchzuführen. Deshalb ist die Darstellung von Polyester- und Polyamid-Latexpartikel mit der Größe und der Form traditioneller Polymerpartikel bisher nur sehr kompliziert möglich. Im Wesentlichen sind dazu bisher drei Methoden in Patenten und der wissenschaftlichen Literatur beschrieben worden.

Die erste Methode basiert auf der direkten säurekatalysierten Miniemulsionspolykondensation von Dicarbonsäuren und Diolen. Um die Emulsion zu stabilisieren, werden Substanzen wie beispielsweise p-Dodecylbenzolsulfonsäure (DBSA) oder Scandium tris(dodecylsulfat) als Emulgatoren eingesetzt, wobei diese zugleich als Katalysatoren dienen (Abbildung 27).^{92,93,94} Die durch dieses Verfahren in Primärdispersion erhaltenen Polyester-Latices weisen Partikelgrößen von 0,2 bis 0,5 μm auf.^{92,93,94}

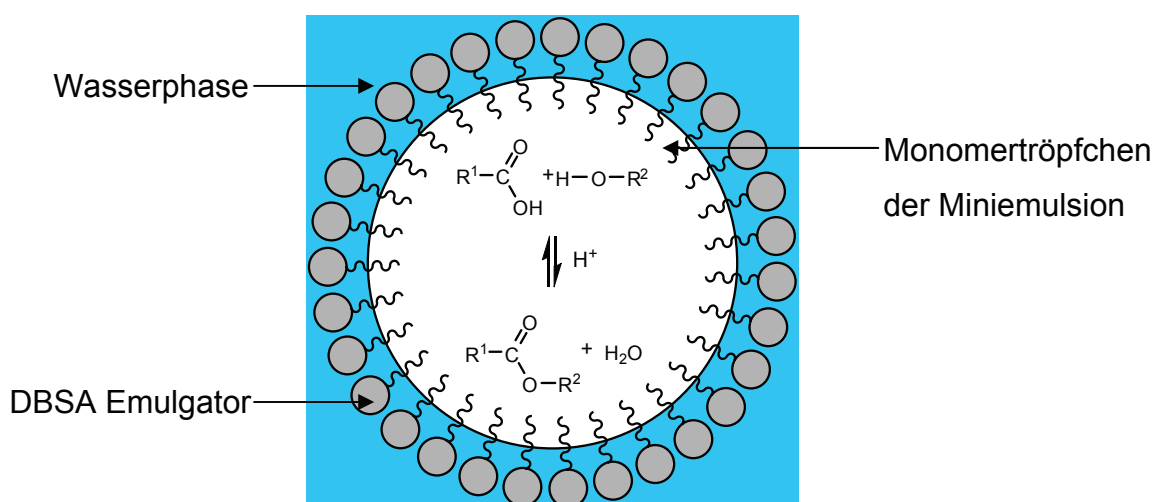


Abbildung 27: Schema der direkten Polykondensation in wässriger Miniemulsion⁹⁴

Allerdings bewirkt der vorliegende Überschuss an Wasser, welches als kontinuierliche Phase eingesetzt wird, dass das Reaktionsgleichgewicht entgegen der Polyesterbildung verschoben wird. Zudem sind, wie oben beschrieben, die Gleichgewichtskonstanten für diese Reaktionen sehr gering. Beide Faktoren führen dazu, dass durch diese Methode nur Molekulargewichte (M_n) zwischen 810 und 1 800 g/mol erreicht werden konnten.⁹⁴ Unter Berücksichtigung der Molekulargewichte der eingesetzten Monomeren ist es möglich, mit Hilfe der in Kapitel 7.2.1 beschriebenen Carothers-Gleichung den Polymerisationsgrad der dargestellten Polyester zu berechnen. Unter der Annahme, dass die Anzahl der funktionellen Gruppen (-COOH und -OH) zu Reaktionsbeginn gleich ist, ergibt sich bei dieser Methode maximal ein Polymerisationsgrad von vier.⁹⁴ Dies entspricht, wie aus Abbildung 28 zu erkennen ist, lediglich einem Umsatz von 0,75 (75 %).

Die zweite Strategie stützt sich auf das Zerstäuben von Polyesterschmelzen oder Polymeren aus superkritischen CO_2 -Lösungen, wobei sich die Polymer-Latexpartikel nach einem Sprühprozess bilden.^{95,96} Diese Technik ist zwar in der Lage, höhermolekulare Polyester in Partikelform zu erzeugen, jedoch benötigt man für diesen Prozess viel Energie und mehrere Stufen, da der Polyester zunächst hergestellt werden muss, um nach dem Aufschmelzen oder -lösen versprüht und getrocknet zu werden. Zudem sind die dabei erhaltenen Partikel im Vergleich zu traditionellen Polymer-Latexpartikeln mit 0,5 bis 2 μm sehr groß und zeigen eine durch den Sprühprozess bedingte nicht-sphärische Form.

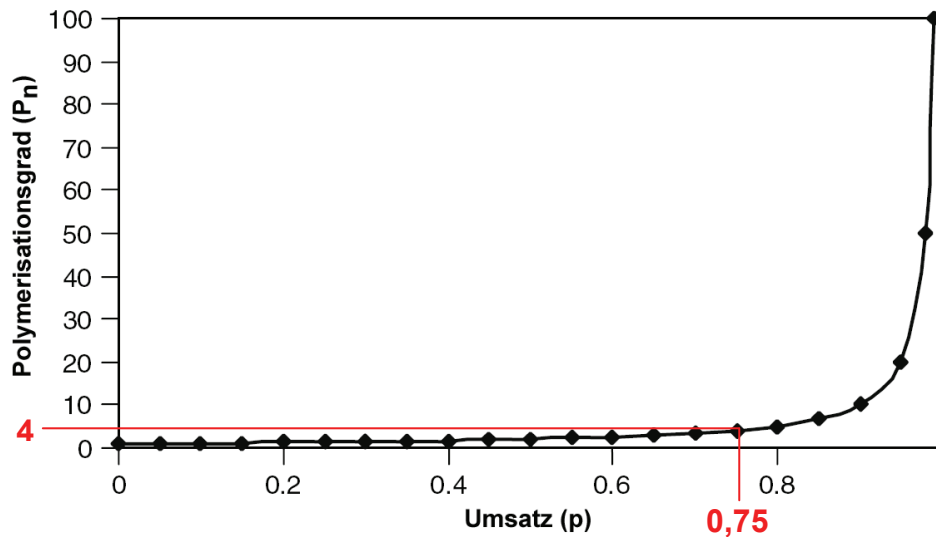


Abbildung 28: Polymerisationsgrad als Funktion des Umsatzes für eine Stufenwachstumsreaktion, berechnet bei äquimolarer Stöchiometrie

Der dritte Ansatz beruht auf der Dispersionspolymerisation von Polyester-Oligomeren bei Temperaturen von bis zu 200°C.⁹⁷ In diesem ebenfalls mehrstufigen Prozess erfolgt die Synthese der Oligomere vorab in Substanz. Anschließend werden diese in Silikonöl dispergiert und bei hohen Temperaturen polykondensiert. Nachteilig an diesem System ist allerdings, dass es sich hierbei ebenfalls um einen mehrstufigen Prozess handelt und dass nach erfolgreicher Synthese das Silikonöl in mehreren Schritten und mit erheblichem Aufwand von den gebildeten Partikeln entfernt werden muss.

In allen drei Synthesestrategien wird jedoch deutlich, dass es, ausgehend von niedermolekularen Verbindungen, bisher nicht möglich ist, auf einfachem Wege Polykondensationsreaktionen in Emulsionen durchzuführen, ohne dabei auf Grund der Präsenz von Wasser ausschließlich niedrige Molekulargewichte zu erzeugen. Da der Einsatz von Polymerschmelzen oder Präpolymeren zwar prinzipiell möglich, aber auch sehr aufwendig in der Durchführung ist, liegt die Motivation darin, ein Verfahren zu entwickeln, welches es erlaubt, hochmolekulare Polyester- und Polyamid-Latexpartikel ohne mehrstufige Prozesse und hohen Energie- bzw. Verfahrensaufwand darzustellen.

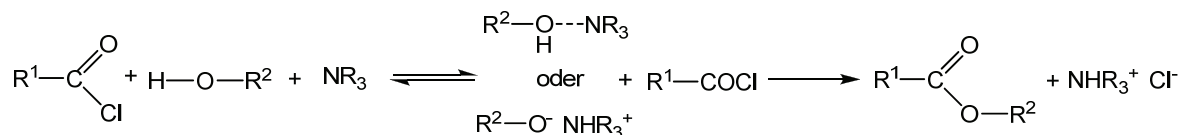
7.4 Synthese der Polyester-Latexpartikel

Wie in den vorangegangenen Kapiteln erörtert, ist es zum Erreichen von hohen Molekulargewichten notwendig, während der Polykondensationsreaktion eine ausgeglichene Stöchiometrie der reaktiven Gruppen zu gewährleisten ($q=1$) und die kondensierenden niedermolekularen Verbindungen permanent zu entfernen. Die Entfernung der Kondensate erfolgt, wie in Kapitel 7.2.1 beschrieben, meist bei hohen Temperaturen oder durch das Arbeiten unter stark reduziertem Druck. Für die entwickelten nicht-wässrigen Emulsionen sind solche Bedingungen allerdings nur sehr schwierig zu realisieren. Dies kann vor allem auf eine mögliche Destabilisierung der Emulsion bei hohen Temperaturen oder die Verwendung von Lösungsmitteln zurückgeführt werden, welche wie n-Hexan, Acetonitril oder Cyclohexan Siedepunkte von deutlich unter 100 °C haben. Somit wäre es nicht möglich, das sich während der Polykondensationsreaktion bildende Wasser oder auch Methanol, für den Fall einer Umesterung mit einem Methylester, quantitativ aus der Emulsion zu entfernen.

Um hohe Molekulargewichte zu erreichen und mögliche Auswirkungen auf die nicht-wässrige Emulsion zu vermeiden, ist es daher notwendig, die Polykondensationsreaktionen ohne die Verwendung von hohen Temperaturen oder reduzierten Drücken durchzuführen. Eine Möglichkeit, Polykondensationen unter milden Bedingungen durchzuführen, besteht in der Reaktion von Dicarbonsäuredichloriden mit Diolen oder Diaminen.^{27,90,91} Bei diesen Reaktionen wird HCl als niedermolekulare Verbindung kondensiert, welches sich sehr einfach durch Zusatz von Basen entfernen lässt.^{27,90,91} Aufgrund des elektronenziehenden Effektes des Halogens reagieren Carbonsäurechloride zudem sehr leicht mit Alkoholen und Aminen.^{27,90,91} Dies hat, wie in Kapitel 7.2.1 beschrieben, eine relativ hohe Gleichgewichtskonstante zur Folge.^{27,90,91,96,97} Aus diesem Grunde finden die Reaktionen für gewöhnlich bei niedrigen Temperaturen von -10 bis 30 °C statt und führen in kürzester Zeit zu hochmolekularen Polyestern und Polyamiden.^{27,90,91,96,97} Auf Grund der hohen Gleichgewichtskonstanten werden diese Polykondensationsreaktionen auch als „Nichtgleichgewichtsreaktionen“ bezeichnet.^{27,83,90,91}

Im Gegensatz zu der Gleichgewichtspolykondensation von Alkoholen und Dicarbonsäuren sind diese Reaktionen durch ihre irreversible Natur charakterisiert, welche die Reaktion zur Bildung des Polyesters oder Polyamides hin verschiebt.^{27,90,91} Um das bei der Reaktion freiwerdende HCl irreversibel zu entfernen und zugleich die Polykondensation zu katalysieren, werden für gewöhnlich tertiäre Amine wie z.B. Triethylamin (TEA) oder Pyridin

als HCl-Akzeptoren eingesetzt, weshalb dieser Prozess auch als akzeptor-katalytische Methode bezeichnet wird.^{27,90,91,98} Bei Anwendung von Pyridin oder TEA erfolgt die Reaktion dabei über die Bildung eines Hydroxy-Amin-Komplexes (Schema 4).⁹⁸



Schema 4

Der Nachteil der Nichtgleichgewichtsreaktion besteht allerdings in ihrer Sensitivität gegenüber Wasser.^{90,91} Zudem können auftretende Nebenreaktionen der Dicarbonsäuredichloride die Einhaltung der Stöchiometrie und somit die Kontrolle der Molekulargewichte erschweren.^{90,91} Im Vergleich zur Gleichgewichtspolykondensation neigen Nichtgleichgewichtsreaktionen zudem zur Ausbildung höherer Mengen cyclischer Oligomere.^{90,91}

7.4.1. Aliphatische Polyester

Zur Herstellung aliphatischer Polyester-Latices nach der akzeptor-katalytischen Methode in nicht-wässriger Emulsion ist es notwendig die Reaktion ausschließlich innerhalb der dispergierten polaren Phase ablaufen zu lassen. Nur dadurch kann sichergestellt werden, dass die Polykondensationsreaktion auf einen definierten Reaktionsraum (den mit Lösungsmittel gequollenen Mizellen) beschränkt ist und sich darin diskrete Latexpartikel ausbilden können. Aus diesem Grund wurden zunächst verschiedene Diole und Säuredichloride auf ihre Löslichkeit in DMF und Acetonitril bzw. n-Hexan und Cyclohexan hin untersucht.

Als Diole sind sowohl die cycloaliphatischen Verbindungen Bis(hydroxymethyl)cyclohexan (CHDM) und 1,4-Bis(hydroxy)cyclohexan (CHD) als auch Ethylenglycol (EG) untersucht worden (Abbildung 29). Sowohl CHDM als auch EG waren unlöslich in n-Hexan bzw. Cyclohexan und zeigten eine gute Löslichkeit in DMF und Acetonitril, CHD war dagegen in allen Lösungsmitteln unlöslich. Dies konnte auch mittels NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Da CHDM und EG somit ausschließlich in polaren Lösungsmitteln löslich sind, war davon auszugehen, dass diese zur Durchführung von Polykondensation in nicht-

wässrigen Emulsionen geeignet sind. Als Säuredichloride wurden Malonsäuredichlorid (MSDCl) und Adipinsäuredichlorid (ASDCl) untersucht (Abbildung 29). ASDCl wurde ausgewählt, da es repräsentativ für ein aliphatisches Carbonsäuredichlorid steht und sowohl in der Industrie als auch in der Literatur standardmäßig zur Durchführung von Nichtgleichgewichtspolykondensationen eingesetzt wird.^{27,83,90,91,96,97,98}

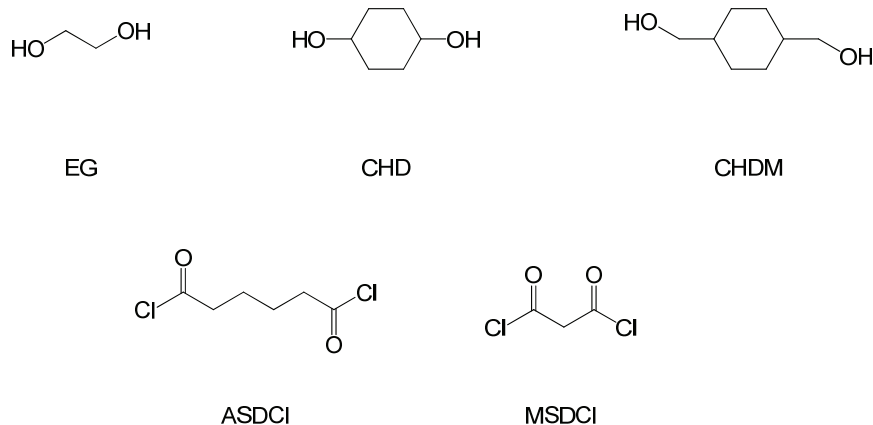
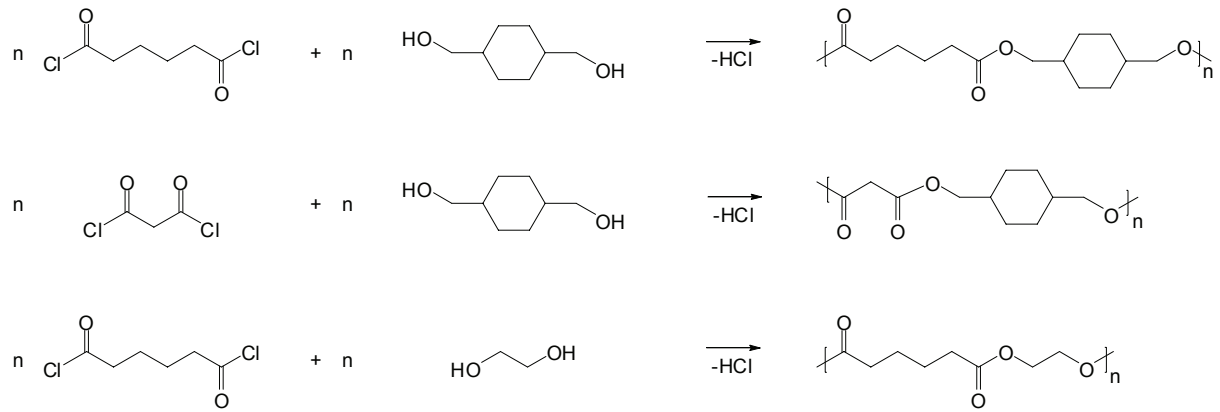


Abbildung 29: Untersuchte Diole und Carbonsäuredichloride

Unter Anwendung von CHDM und EG als Diole sowie MSDCl bzw. ASDCl als Säuredichloride wurden die Polykondensationsreaktionen gemäß Schema 5 in nicht-wässriger Emulsion durchgeführt. Hinsichtlich des Einsatzes der akzeptor-katalytischen Polykondensationsmethode war es nicht nötig, die Reaktionen unter erhöhten Temperaturen oder reduzierten Drücken durchzuführen. Als Folge davon konnten als nicht-wässrige Emulsionen zum einen Acetonitril (AcN) dispergiert in Cyclohexan (CH) und zum anderen DMF dispergiert in n-Hexan ausgewählt werden. Dies ist vor allem von ökonomischem Interesse, da sowohl Cyclohexan als auch n-Hexan als kontinuierliche Phasen deutlich preisgünstiger sind als z.B. ein hoch siedendes langkettiges Alkan.



Schema 5

Zur Darstellung der Polyesterpartikel wurde zunächst das jeweilige Diol innerhalb der polaren Phase (Acetonitril oder DMF) aufgelöst und nachfolgend in der unpolaren Phase (Cyclohexan oder n-Hexan) emulgiert. Zur Stabilisierung der Emulsion wurde das bereits untersuchte PI-b-PMMA-Copolymer ($M_{n,PI} = 16\,000$ g/mol, $M_{n,PMMA} = 9\,500$ g/mol) eingesetzt (siehe Kapitel 4). Anschließend wurde die Polykondensationsreaktion durch Zugabe des Säuredichlorides und der Base zur Emulsion gestartet (Abbildung 30). Durch Diffusion des Säuredichlorides von der kontinuierlichen in die dispergierte polare Phase erfolgte die Polykondensationsreaktion anschließend innerhalb der mit polarem Lösungsmittel gequollenen Mizellen. Um das sich dabei bildende HCl abzufangen und die Reaktion zu katalysieren, wurde entweder Pyridin oder Triethylamin (TEA) zur Emulsion hinzugegeben. Während der Reaktion konnte dabei beobachtet werden, dass das eingesetzte TEA als quartäres Ammoniumsalz ausfiel, während das gebildete Pyridinhydrochlorid innerhalb der kontinuierlichen Phase gelöst blieb.

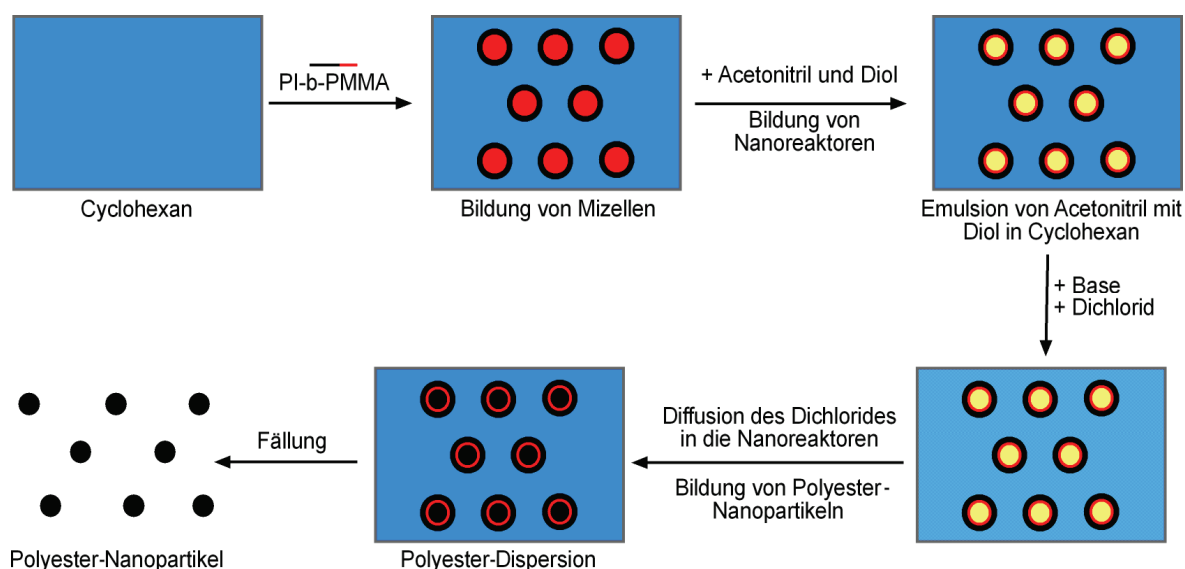


Abbildung 30: Schema der nicht-wässrigen Emulsionspolykondensation

Nach Abschluss der Reaktion wurde eine Polyesterprimärdispersion erhalten. Die Isolation der Polyester-Latices erfolgte anschließend, ähnlich zur radikalischen Polymerisation in nicht-wässriger Emulsion, durch Fällung der Partikel mittels eines Überschusses an dispergierter Phase (Acetonitril). Die Daten der durchgeführten Versuche sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Bedingungen der nicht-wässrigen Emulsionspolykondensation

Versuch	Emulsion	Diol	n_{Diol}	Disäure- dichlorid	$n_{\text{Säuredichlorid}}$	Base	n_{Base}
			/ mmol		/ mmol		/ mmol
162	AcN/CH	CHDM	2,5	MSDCI	2,5	Pyridin	6
157	DMF/Hex an	CHDM	2,5	MSDCI	2,5	Pyridin	6
154	AcN/CH	CHDM	2,5	ASDCI	2,5	Pyridin	7
175	AcN/CH	CHDM	6,0	ASDCI	6,0	TEA	13
164	AcN/CH	EG	2,5	ASDCI	2,5	TEA	6
158	DMF/Hex an	CHDM	6,0	ASDCI	6,0	Pyridin	13

Die erhaltenen Produkte wurden anschließend anhand von IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Dabei sind vor allem das Auftreten der beiden Esterbanden bei 1720 cm^{-1} und 1160 cm^{-1} sowie das Verschwinden der charakteristischen Banden des Diols (OH-Absorption bei 3300 cm^{-1} und 1023 cm^{-1}) und des Dicarbonsäuredichlorides

(Carbonylabsorption bei 1790 cm^{-1} und C-Cl-Absorption bei 720 cm^{-1}) indikativ für die Bildung der Polyester (Abbildung 31).

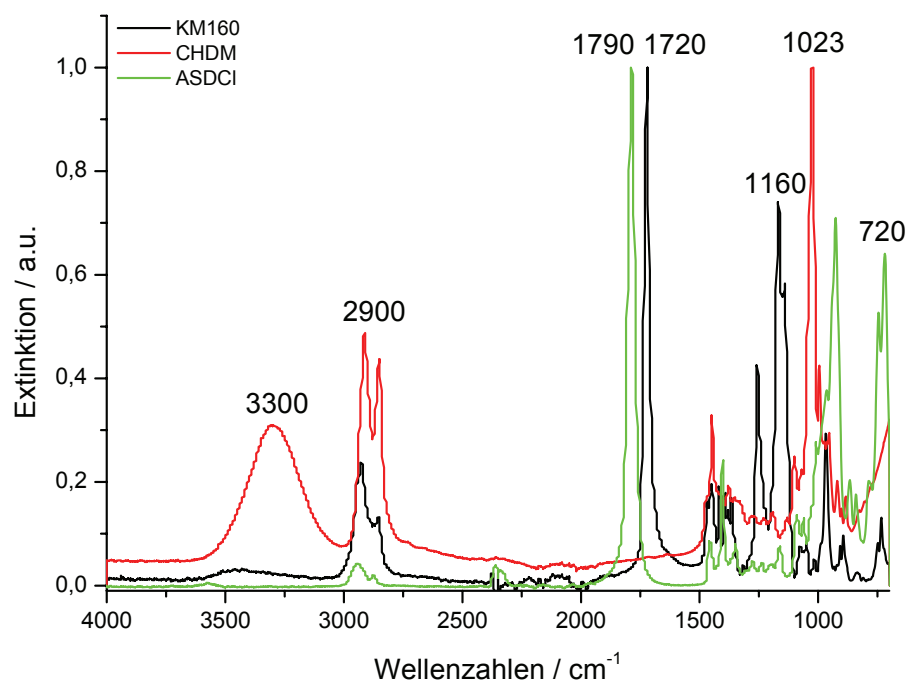


Abbildung 31: FT-IR Spektren von ASDCI, CHDM und einer Polyesterprobe

Durch diese Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass in allen Experimenten außer 162 und 157 die gewünschten Polyester erhalten werden konnten. Im Fall der Verwendung von MSDCI (Experimente 162 und 157) wurde für beide Emulsionssysteme bereits während der Reaktion eine exotherme Nebenreaktion mit den eingesetzten tertiären Aminen beobachtet, welche zur Bildung von schwarzen, teerartigen Produkten führte. Eine Charakterisierung dieser Produkte blieb allerdings erfolglos, da sie sich als nicht löslich erwiesen. Ähnliche Beobachtungen wurden auch in der Literatur für in Lösung durchgeführte Polykondensationen mit MSDCI gemacht.⁹⁹

Um die Molekulargewichte der erhaltenen Polyester zu bestimmen, wurde an allen erhaltenen Polyestern GPC-Messungen durchgeführt (Tabelle 7). Da kein geeigneter Standard für die Kalibrierung zur Verfügung stand, wurde hierfür Polystyrol eingesetzt. Es konnten unter diesen Bedingungen Molekulargewichte (M_n) von bis zu 2 400 g/mol bestimmt werden. Im Vergleich zu den Experimenten, bei denen Pyridin als Base eingesetzt wurde, ergaben sich beim Einsatz von TEA geringere Molekulargewichte (Tabelle 8, Experiment 175 und 164). Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass es nicht möglich war, das TEA, trotz Trocknung, ausreichend wasserfrei zu erhalten, oder dass die katalytische Wirkung des TEAs geringer war

als die des Pyridins. Der Einsatz einer Emulsion aus DMF dispergiert in n-Hexan zeigte ebenfalls ausschließlich niedrige Umsätze und Molekulargewichte (Tabelle 8, Experiment 158). Eine Erklärung hierfür wäre, dass Acetonitril für die gewählten Polyester ein besseres Lösungsmittel ist und somit die Polykondensation länger in Lösung ablaufen kann, bevor die sich bildenden Polymere innerhalb der dispergierten Tröpfchen ausfallen. Eine andere Ausdeutung besteht dagegen in der Möglichkeit, dass das eingesetzte DMF durch Hydrolyse bereits vor der Polykondensation Spuren von Ameisensäure enthält, welche in der Lage ist, die Polykondensation zu terminieren.¹⁰⁰ Trotz dieser Effekte lagen die hier bestimmten Molekulargewichte um etwa 20 % über den in wässriger Miniemulsion erreichten Werten.⁹⁴ Um allerdings einen besseren Vergleich beider System zu ermöglichen, wurden für alle Experimente die Umsätze über die Carothers-Gleichung bestimmt. Hierbei wurde angenommen, dass während der gesamten Dauer der Polykondensation die funktionellen Gruppen im Verhältnis von 1:1 vorgelegen haben ($q=1$). Wie Tabelle 8 zeigt, liegen die Umsätze der Polykondensationen um bis zu 15 % über denen der wässrigen Miniemulsion.⁹⁴ Hieraus ergibt sich, dass die nicht-wässrige Emulsion im Vergleich zur wässrigen Miniemulsion besser zur Durchführung von Polykondensationsreaktionen geeignet ist. Allerdings sind die erhaltenen Molekulargewichte nach wie vor sehr niedrig, weshalb sich hieraus die Fragen nach der Ursache und den Möglichkeiten zur Optimierung ergeben.

Tabelle 8: Ergebnisse der in Tabelle 7 aufgeführten Polykondensationsreaktionen in nicht-wässriger Emulsion. Zum Vergleich: Wässrige Miniemulsion maximaler Umsatz $p \approx 75\%$ ⁹⁴

Versuch	Mn	D	Umsatz	Partikelgröße
	/g mol ⁻¹	/Mw Mn ⁻¹	/ %	/nm
162	n.a	n.a	n.a	n.a
157	n.a	n.a	n.a	n.a
154	2 400	2,4	90,0	43 (\pm 30)
175	2 000	1,7	87,5	38 (\pm 22)
164	1 500	1,6	88,8	41 (\pm 18)
158	1 600	2,1	83,3	54 (\pm 28)

Wie in Kapitel 7.2.2 beschrieben, ist das Molekulargewicht und somit der Polymerisationsgrad der durch Polykondensationen dargestellten Polymeren hauptsächlich von zwei Faktoren abhängig: (1) Dem Umsatz (p) der Polykondensationsreaktion und (2) der Stöchiometrie der eingesetzten funktionellen Gruppen (q). Somit ergeben sich für die niedrigen Werte der Molekulargewichte zwei mögliche Erklärungen. Zum einen ist es möglich,

dass das stöchiometrische Verhältnis (q) der Hydroxy- zu den Säurechloridgruppen während der Reaktion nicht äquimolar war ($q < 1$). Zum anderen besteht auch die Möglichkeit, dass die Umsätze nicht hoch genug waren ($p < 1$), dies ist allerdings weniger wahrscheinlich, da die Gleichgewichtskonstante der durchgeführten Reaktionen sehr hoch sind, die Monomere gut zugängliche funktionelle Gruppen aufweisen und es innerhalb dieser Reaktionen auch möglich war, das Kondensat quantitativ zu entfernen.^{83,90,96,97,98} Demzufolge kann davon ausgegangen werden, dass die Stöchiometrie während der Stufenwachstumsreaktion nicht genau eingehalten wurde ($q < 1$). Mögliche Ursachen hierfür können z.B. Einwaagefehler der Komponenten oder auch die Anwesenheit geringster Mengen an Wasser während der Synthese gewesen sein, welche durch Reaktion mit den Disäuredichloridgruppen den Anteil dieser funktionellen Einheiten herabgesetzt hat.

Die nun aufkommende Herausforderung ist es, dieses Problem durch eine verbesserte Reaktionsführung zu umgehen. Eine Möglichkeit hierfür stellt die langsame und kontinuierliche Zudosierung von Säuredichlorid dar.⁹¹ Durch diese langsame Zugabe von Säuredichlorid zur Emulsion wird sichergestellt, dass dieses bereits vollständig mit dem in der dispergierten Phase vorhandenem Diol reagiert hat, bevor neues Säuredichloridmonomer hinzugegeben wird.⁹¹ Auf diese Weise kann die Stöchiometrie deutlich einfacher kontrolliert werden, als bei kompletter Zugabe des Säuredichlorides von Beginn der Reaktion an. Des Weiteren ist es möglich, die Polykondensation unter nahezu optimalen Bedingungen ablaufen zu lassen und den optimalen Stöchiometriepunkt quasi zu titrieren.⁹¹ Notwendig für diese Technik ist selbstverständlich, dass die Reaktion mit dem Säuredichlorid schneller als dessen Zudosierung erfolgt, da es sonst zu einem Überschuss an Säuredichlorid während der Reaktion kommen kann und somit die Stöchiometrie nicht mehr kontrolliert werden kann.⁹¹

Um die Titration des Säuredichlorides auf die nicht-wässrigen Emulsionen anzuwenden, wurde wie folgt vorgegangen: Zuerst wurde wie zuvor die nicht-wässrige Emulsion aufgebaut, wobei sich das Diol nach wie vor in der dispergierten polaren Phase befand. Anschließend wurde die Base zur Emulsion gegeben und das Säuredichlorid langsam und unter Zuhilfenahme einer Spritzenpumpe zur Emulsion hinzugegeben, wobei ein Säuredichloridüberschuss von 10 % zur Menge Diol verwendet wurde. Dies sollte sicherstellen, dass auch im Falle einer Nebenreaktion mit etwas Wasser stets genug Säuredichlorid für die Polykondensation zur Verfügung stand. Nach Abschluss der Reaktion wurden die gebildeten Polyester durch einen Überschuss an dispergierter Phase ausgefällt. Die genauen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 9 zu finden.

Tabelle 9: Bedingungen der nicht-wässrigen Emulsionspolykondensation. Die Zugabe des Säuredichlorids erfolgte tropfenweise während der Reaktion.

	Emulsion	Diol	n_{Diol}	Säure= dichlorid	$n_{\text{Säuredichlorid}}$	Base	n_{Base}
			/ mmol		/ mmol		/ mmol
160	AcN/CH	CHDM	6,0	ASDCI	6,6	Pyridin	8
171	AcN/CH	CHDM	6,0	ASDCI	6,6	Pyridin	8
176	AcN/CH	CHDM	6,0	ASDCI	6,6	Pyridin	13
178	DMF/Hexan	CHDM	6,0	ASDCI	6,6	Pyridin	8
179	DMF/Hexan	CHDM	6,0	ASDCI	6,6	TEA	8

Im Anschluss an die durchgeführten Experimente wurden die Molekulargewichte der erhaltenen Polyester ebenfalls mittels GPC gegen einen Polystyrolstandard bestimmt und die Umsätze der Polykondensationen berechnet (Tabelle 10).

Tabelle 10: Ergebnisse der Polykondensationsreaktionen in nicht-wässriger Emulsion

Versuch	M_n	D	Umsatz	Partikelgröße
	/g mol ⁻¹	/M _w M _n ⁻¹	/ %	/nm
160	13 000	1,7	98,0	60 (± 28)
171	9 000	2,2	97,2	60 (±21)
176	6 000	2,7	95,7	58 (± 22)
178	1 800	1,8	85,7	38 (± 18)
179	1 700	1,9	85,0	34 (± 11)

Wie anhand der Molekulargewichte und Umsätze zu beobachten ist, liegen diese bis auf die Experimente 178 und 179 deutlich über denen der vorherigen Versuche. Wie zu erkennen ist, wirkt sich auch hier der Einsatz von DMF oder TEA als nachteilig auf die Molekulargewichte und Umsätze aus und kann nicht durch die veränderte Reaktionsführung verbessert werden. Für die in Acetonitril/Cyclohexan-Emulsion durchgeführten Reaktionen ist jedoch eine Steigerung des zahlengemittelten Molekulargewichtes (M_n) auf bis zu 13 000 g/mol erreicht worden. Im Vergleich zu den in wässriger Miniemulsion erreichten Werten (M_n 1 800 g/mol und $p \approx 75\%$)⁹⁴ ist zu beobachten, dass die Molekulargewichte in nicht-wässriger Emulsion um einen Faktor von etwa sieben gesteigert werden konnten. Die erhaltenen Dispersitäten liegen in allen Fällen um zwei, was den aus der Stufenwachstumstheorie zu erwarteten Wert widerspiegelt.^{27,30,83,91} Somit ist möglich zu

schlussfolgern, dass die Reaktion unter optimalen Bedingungen verlief. Die in nicht-wässriger Emulsion erzielten hohen Molekulargewichte können dabei drei Hauptfaktoren zugeschrieben werden: (1) Den wasserfreien Bedingungen, welche es ermöglichen, dass die Polykondensation ohne Abbruchreaktionen stattfinden kann und somit die Bifunktionalität der Monomere erhalten bleibt. (2) Der langsamen Zugabe des Säuredichlorides, welche es erlaubt, die Stöchiometrie optimal einzustellen bzw. zu titrieren ($q \approx 1$). (3) Der Durchführung einer Nichtgleichgewichts-Polykondensation, welche es erlaubt, die Kondensate quantitativ zu entfernen und auf Grund einer hohen Gleichgewichtskonstante das Erreichen von hohen Umsätzen zu ermöglichen ($p \rightarrow 1$).

Bei den hier durchgeführten Reaktionen von Säuredichloriden und Diolen handelt es sich um A + B-Polykondensationen. Für die Endgruppen der dabei gebildeten Polyester bedeutet dies, dass eine Polymerkette entweder zwei Endgruppen des Typs A (AA-terminiert), des Typs B (BB-terminiert) oder jeweils eine des Typs A und B (AB-terminiert) tragen kann. Um die Endgruppen der erhaltenen Polyester zu charakterisieren und die absoluten Molekulargewichte zu bestimmen, wurden MALDI-TOF-MS-Messungen durchgeführt. Ein repräsentatives Massenspektrum ist dabei in Abbildung 32 gezeigt.

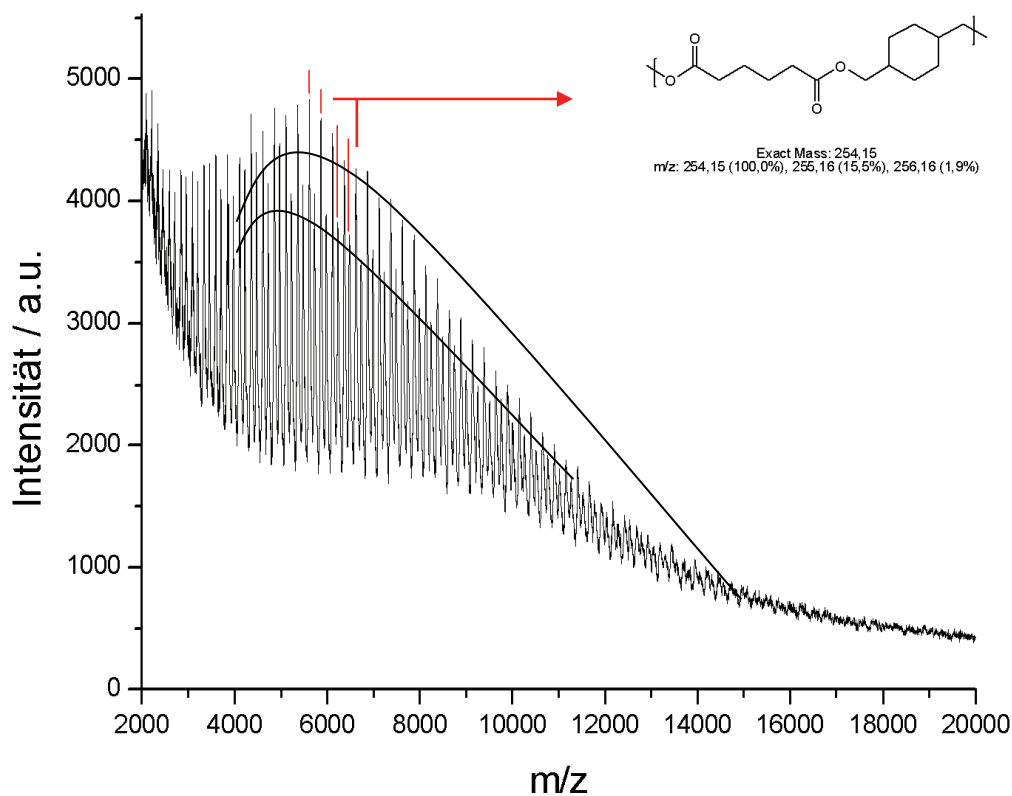
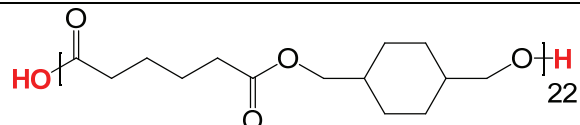
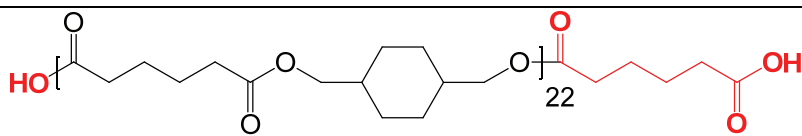


Abbildung 32: MALDI-TOF-Massenspektrum der Polyester-Probe 160

Wie zu erkennen ist, entspricht der jeweilige Abstand zwischen zwei Signalen der Wiederholungseinheit des untersuchten Polyesters. Dies kann als weiterer Beweis für die erfolgreiche Durchführung der Emulsionspolykondensationsreaktion gewertet werden, wobei keine Signale die Bildung von Polyester cyclen indizieren. Desweiteren sind zwei Molekulargewichtsverteilungen zu erkennen, welche durch die unterschiedlichen Endgruppen des gebildeten Polyesters zu erklären sind. Anhand der Berechnungen aus den erhaltenen Massen der jeweiligen Signale einer Verteilung kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei der intensiveren beider Verteilungen um den Polyester mit jeweils einer H- und einer OH-Endgruppe handelt. Diese resultieren aus der Terminierung des Polyesters mit je einem Diol und einer hydrolysierten Adipinsäureeinheit (AB-Terminierung). Die zweite Verteilung entspricht dabei dem Polyester mit zwei hydrolysierten Adipinsäureeinheiten als Endgruppe (BB-Terminierung), siehe Tabelle 11. Das Fehlen des AA-terminierten Polymers kann dadurch begründet werden, dass durch Zugabe des Adipinsäurechlorids im Überschuss eine Adipinsäureeinheit mehr an den Polyester kondensiert wurde.

Tabelle 11: Endgruppenanalyse der dargestellten Polyester (Experiment 160)

Masse m/z	Polyester
5608,0542	
5720,0303	

Anhand der MALDI-TOF-Spektren war es zudem möglich, die absoluten Molekulargewichte der Polyester zu berechnen (Tabelle 12). Wie zu erkennen ist, konnten absolute Molekulargewichte (M_n) von bis zu 7 600 g/mol nachgewiesen werden. Allerdings ist feststellbar, dass die beobachteten Dispersitäten von 1,2 dabei überraschend gering und für eine Polykondensation sehr untypisch sind. Im Vergleich zu den GPC-Daten sind die beobachteten Molekulargewichte und Dispersitäten dabei in allen Fällen geringer. Diese Beobachtung kann durch den Desorptionsmechanismus innerhalb der MALDI-TOF-Experimente erklärt werden. Da kleinere Moleküle während des MALDI-Prozesses vorzugsweise desorbiert werden, bewirkt dies, dass kleinere Moleküle überproportional detektiert werden und sich somit die beobachtete Dispersität verkleinert.^{101,102,103} Vergleicht

man allerdings die erhaltenen absoluten Molekulargewichte mit denen von Landfester et al. veröffentlichten absoluten Molekulargewichten für die in wässriger Miniemulsion dargestellten Polyester,⁹⁴ so stellt man fest, dass die in nicht-wässriger Emulsion dargestellten Polymere, trotz Unterdrückung der hochmolekularen Polymerketten, um den Faktor fünf höhere absolute Molekulargewichte aufweisen.

Tabelle 12: Mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie bestimmte Molekulargewichte

#	M_w	M_n	D
	/g mol ⁻¹	/g mol ⁻¹	$/M_w M_n^{-1}$
160	9 200	7 600	1,2
171	8 900	6 900	1,3
176	6 900	5 300	1,3

Die Charakterisierung der erhaltenen Polyester mittels ¹H-NMR-Spektroskopie ergab, dass diese auch PI-b-PMMA-Emulgator enthalten, welches in der MALDI-TOF-MS-Analyse nicht beobachtet werden konnte. Durch Vergleich des PI-Signals des Copolymers zum -CH₂-O-Signal des Polyesters konnte der Anteil an Emulgator um die Polyurethan-Latexpartikel berechnet werden. Für ein typisches Experiment (171) ergab sich dabei ein Emulgatorgehalt von etwa 23 Gew-%. Wird dieses Resultat mit dem Verhältnis aus eingesetzter Menge Blockcopolymer zu erwarteter Menge Polyester verglichen, ergibt sich, dass dieses mit 24 Gew-% nicht signifikant abweicht. Somit bestätigen diese Untersuchungen, dass die gebildeten Polyester-Latexpartikel auch nach der Fällung der Partikel eine Umhüllung mit PI-b-PMMA-Emulgator aufweisen (Abbildung 33).

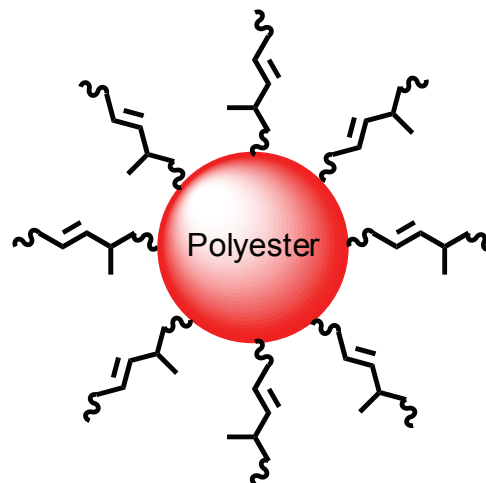


Abbildung 33: Polyesterpartikel mit Emulgatorhülle

Auf Grund der Emulgatorumhüllung konnten die erhaltenen Polyester in n-Hexan redispersiert werden. Die dabei erhaltenen Dispersionen zeigten eine Langzeitstabilität von mehr als drei Monaten und konnten mittels DLS charakterisiert werden. Dabei war es möglich, die Partikelgrößen sowie die Größenverteilungen der Polyester-Latexpartikel zu bestimmen (Tabelle 13). Es zeigte sich, dass in allen Fällen Polymer-Latexpartikel mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von unter 60 nm erhalten wurden. Die aufgenommenen Partikelgrößenverteilungen zeigen enge und monomodale Größenverteilungen, wobei die Standardabweichungen der Partikelgrößen in allen Fällen unter 30 nm lagen (Abbildung 34).

Tabelle 13: Partikelgrößen der dargestellten Polyester-Latexpartikel, bestimmt durch DLS

Versuch	Partikelgröße	Versuch	Partikelgröße
	/nm		/nm
162	n.a	160	60 (\pm 28)
157	n.a	171	60 (\pm 21)
154	43 (\pm 30)	176	58 (\pm 22)
175	38 (\pm 22)	178	38 (\pm 18)
164	41 (\pm 18)	179	34 (\pm 11)
158	54 (\pm 28)		

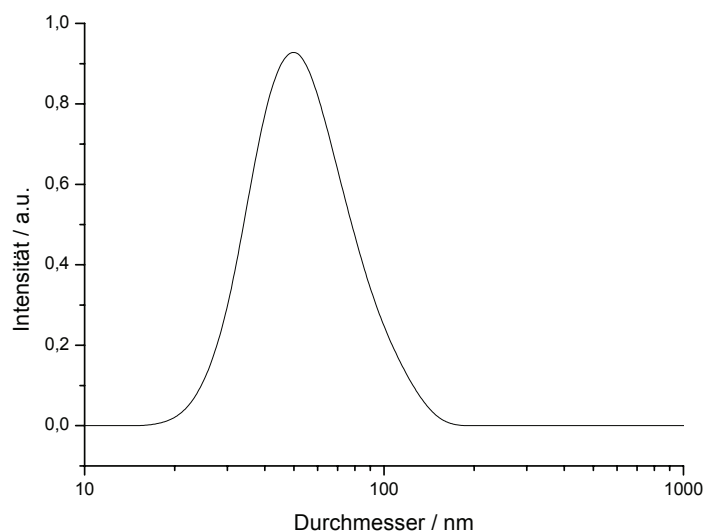


Abbildung 34: Partikelgrößenverteilung, basierend auf DLS-Messungen, der Polyester-Latexpartikel (Experiment 154)

Im Vergleich zu den Partikelgrößen, welche für die in der Literatur beschriebenen Darstellungsmethoden für Polyester-Latexpartikel berichtet wurden, sind die hierbei erhaltenen Partikelgrößen mindestens dreimal geringer bei gleichzeitig deutlich höherem Molekulargewicht der Polyester. Die Ursache für die geringen Partikelgrößen kann darin begründet liegen, dass der für die Polykondensation zur Verfügung stehende Reaktionsraum, d.h. die mit polarem Lösungsmittel gequollenen Tröpfchen, im Vergleich zum Reaktionsraum der in alternativen Prozessen erzeugten Monomer- oder geschmolzenen Polymertröpfchen deutlich geringer ist und somit die Bildung kleinerer Partikel begünstigt. Dies ist durch die Tatsache gestützt, dass die erhaltenen Polyester-Latexpartikel in etwa eine ähnliche Größe wie die in Kapitel 2 berichteten dispergierten polaren Lösungsmitteltröpfchen aufweisen.

Im Anschluss an die Lichtstreuungen wurden die Proben auch mittels SEM untersucht, wodurch Informationen über Partikelform und -größe erhalten werden sollten. Dabei zeigte sich, dass die dargestellten Polyester-Latexpartikel eine sphärische Form aufwiesen (Abbildung 35). Für eine repräsentative Probe (154) wurde zudem der SEM basierende Partikeldurchmesser durch Vermessung von 100 Latexpartikeln berechnet. Dabei ergab sich eine gute Übereinstimmung mit denen aus der Lichtstreuung erhaltenen Werten (SEM: 37 nm, DLS 43 nm). Daraus lässt sich schließen, dass die Partikel vollständig dispergiert und nicht in Form von Aggregaten vorliegen sowie Einflüsse des PI-b-PMMA Stabilisators in der Lichtstreuungsmessung vernachlässigt werden können.

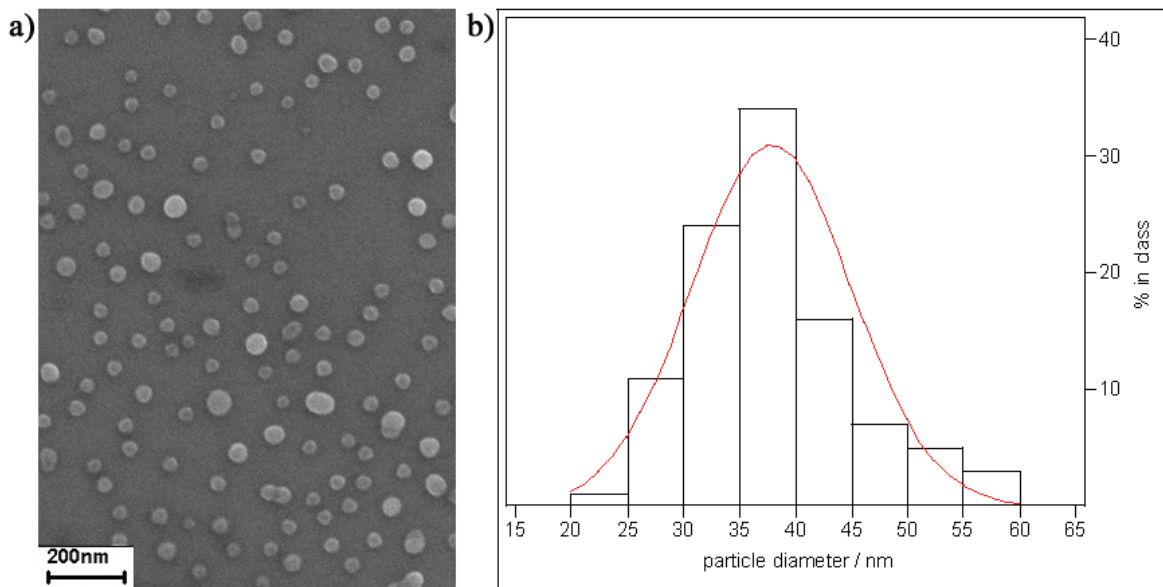


Abbildung 35: a) SEM Aufnahme der Polyesterpartikel (Probe KM154) und b) Größenverteilung der Polyester-Latexpartikel basierend auf SEM-Auswertung von 100 Partikel

Anhand der bis zu diesem Punkt durchgeführten Experimente ist es möglich abzuleiten, dass nicht-wässrige Emulsionen zur Synthese von sphärischen Polyester-Latexpartikeln verwendet werden können. Im Folgenden soll kurz auf die thermischen Eigenschaften der Polyesterpartikel eingegangen werden. Im Anschluss daran erfolgt die Diskussion des in der nicht-wässrigen Emulsionspolykondensation ablaufenden Mechanismus.

Um das thermische Verhalten der dargestellten Polyester-Latexpartikel zu studieren, wurden die Proben mittels DSC untersucht. Dabei zeigte sich für die aus CHDM und ASDCl hergestellten Polyester (Tabelle 9, Experiment 171) ein Schmelzpunkt (T_M) von 102 °C. Für den aus EG und ASDCl dargestellten Polyester (Tabelle 9, Experiment 164) beobachtet man dagegen einen T_M von 50 °C. Werden die mittels DSC erhaltenen Daten mit denen in der Literatur beschriebenen Werten für die im Volumen polymerisierten Polyester verglichen, ist feststellbar, dass diese nahezu identisch sind.¹⁰⁴ Somit ist ein Einfluss der -Latexpartikelgröße auf Schmelzpunkt der Polyesterpartikel auszuschließen. Diese Beobachtung ist zu den von Chang et al. durchgeführten Studien, welche sich mit den Schmelzpunkten verschieden großer Polymerpartikel beschäftigen, konsistent.¹⁰⁵ Die niedrigeren Werte des mit EG hergestellten Polyesters lassen sich dabei durch die höhere Flexibilität des Ethylenglykol- gegenüber des Cyclohexylenspacers erklären.⁹¹ Aufgrund dieser Flexibilität ist die Anzahl an möglichen Konformationen im geschmolzenen Zustand höher, was eine höhere Entropie und somit einen niedrigeren Schmelzpunkt bedingt.⁹¹

7.4.1.1 Mechanismus der Polykondensation in nicht-wässriger Emulsion

Um die Frage des Mechanismus zu beantworten, ist es notwendig zu verstehen, ob die Reaktion einem Emulsions- oder Miniemulsionspolymerisationsmechanismus unterliegt. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Mechanismen besteht in der Diffusion des Monomeren. Im Emulsionsmechanismus kommt es zu einer Diffusion des Monomers von Monomertröpfchen über die kontinuierliche Phase in Mizellen, welche den Ort der Polymerisation bilden.^{2,3,22,27,30,83} Im Gegensatz dazu besteht der Miniemulsionsmechanismus darin, dass die Polymerisation innerhalb der Monomertröpfchen stattfindet, welche bereits vor der Polymerisation definiert in Form von Nanoreaktoren vorliegen.^{3,39,40,41,42,43} Demzufolge ist die Frage, ob es innerhalb der nicht-wässrigen Emulsionspolykondensation zur Diffusion von

Monomer kommt und ob die Polykondensation innerhalb vorher definierter Tröpfchen stattfindet, entscheidend für die Klärung des Mechanismus.

Wie durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Messungen gezeigt werden konnte, ist sowohl CHDM als auch EG ausschließlich innerhalb der polaren Phasen löslich, d.h. eine Polykondensationsreaktion kann nur oder insbesondere innerhalb der dispergierten Lösungsmitteltröpfchen (gequollene Mizellen) stattfinden. Da deren Größe bereits vor der Polykondensation durch die Menge an Emulgator und dispergierter Phase bestimmt ist (Kapitel 2), spricht an dieser Stelle die Argumentation zunächst für einen Miniemulsionsmechanismus. Wie kommt es aber nun zum Stattfinden einer Polykondensation? Um dies zu verstehen, ist es notwendig, die zweite Komponente der Polykondensation, also das Adipinsäuredichlorid zu betrachten. Zu Beginn der Polykondensation liegt dieses innerhalb der kontinuierlichen Phase gelöst, also außerhalb der mit polarem Lösungsmittel und Diol gequollenen Mizellen vor. Um in diesen Mizellen zu reagieren, muss es von der kontinuierlichen in die dispergierte Phase diffundieren. Dies ist möglich, da Adipinsäuredichlorid sowohl in den unpolaren als auch in den polaren Phasen löslich ist. Da es während der Polykondensation allerdings zum Verbrauch von Säuredichlorid innerhalb der dispergierten Phase kommt, ist es notwendig, dass permanent neues Säuredichlorid von der kontinuierlichen in die diskontinuierliche Phase nachdiffundiert (Abbildung 36).

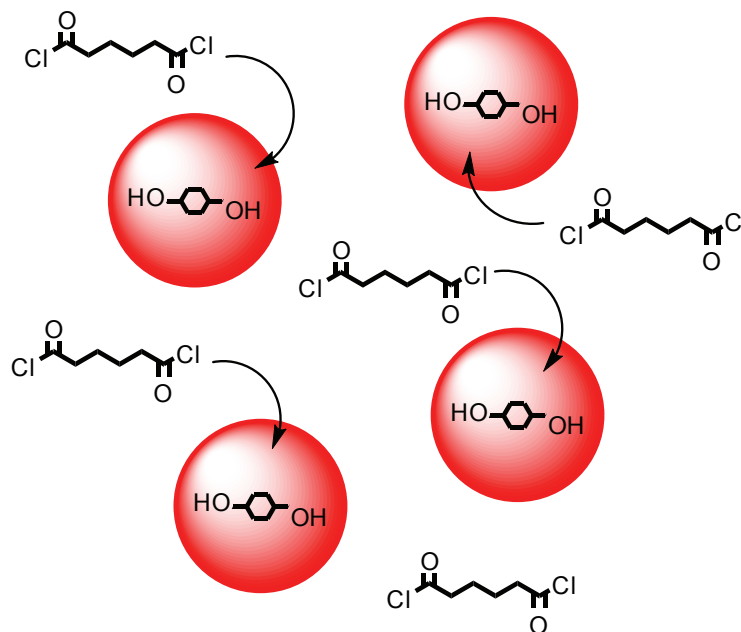


Abbildung 36: Diffusion des Säuredichlorides in die dispergierte Phase

Somit spielt die Kinetik der Diffusion des Adipinsäuredichlorides eine entscheidende Rolle während der Reaktion. Ähnlich zur nicht-wässrigen radikalischen Emulsionspolymerisation handelt es sich demzufolge bei der nicht-wässrigen Emulsionspolykondensation um einen kombinierten Mechanismus aus Emulsion und Miniemulsion.

Innerhalb dieses Abschnittes konnte gezeigt werden, dass aliphatische Polyester-Latexpartikel mittels Nichtgleichgewichts-Polykondensation in nicht-wässriger Emulsion hergestellt werden können. Die Größe der dabei erhaltenen Partikel lag in allen Fällen unter 60 nm und damit um den Faktor drei niedriger als die vergleichbarer Verfahren. Auch die erhaltenen Umsätze der Polykondensationen lagen im Literaturvergleich um mehr als 20 % höher. Somit handelt es sich bei dem hier entwickelten Verfahren um die erste einstufige Emulsionspolykondensationsmethode zur Darstellung höhermolekularer Polyester-Latexpartikel.

7.4.2. Aliphatisch-Aromatische Polyester

Da aliphatische Polyester auf Grund geringer hydrolytischer und chemischer Beständigkeit sowie niedriger Schmelzpunkte in ihrem Anwendungsbereich limitiert sind, sollte ebenfalls geprüft werden, inwiefern es möglich ist, aliphatisch-aromatische Polyester-Latexpartikel in nicht-wässriger Emulsion darzustellen. Die Einführung einer aromatischen Einheit in das Polymerrückgrat erhöht dabei die Steifigkeit der Kette und somit die mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Polyester.⁹¹ Die Darstellung der Polyester in nicht-wässriger Emulsion erfolgte mittels Reaktion eines Diols mit einem aromatischen Carbonsäuredichlorid. Dazu wurde Ethylenglycol (EG) bzw. Bis(hydroxymethyl)cyclohexan (CHDM) mit Terephthalsäuredichlorid (TSDCl) umgesetzt (Abbildung 37). Als Basen wurden sowohl TEA als auch Pyridin eingesetzt.

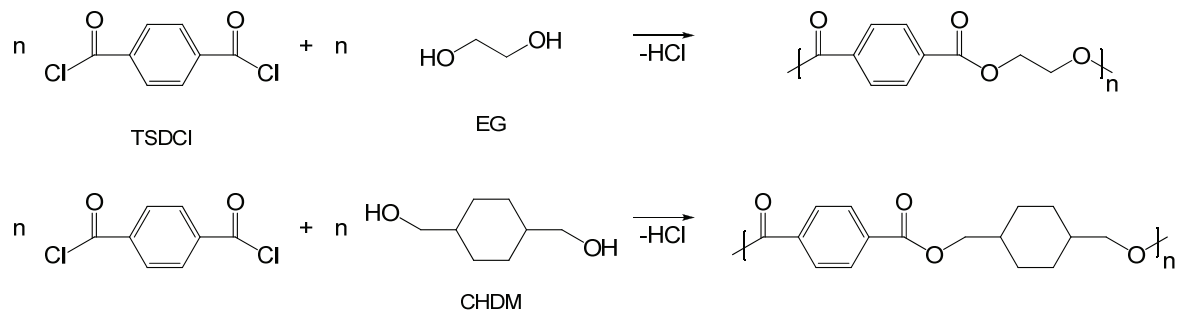


Abbildung 37: Durchgeführte Polykondensationsversuche in nicht-wässriger Emulsion

Ähnlich zur Darstellung der aliphatischen Polyester wurde auch hierbei das jeweilige Diol in der polaren Phase gelöst und anschließend mit Hilfe des PI-b-PMMA-Copolymers emulgiert. Da Terephthalsäuredichlorid in Alkanen unlöslich ist, konnte die Polykondensationsreaktion allerdings nicht durch einfache Zugabe des Säuredichlorides zur kontinuierlichen Phase der Emulsion erfolgen. Deshalb wurde das Terephthalsäuredichlorid ebenfalls in einer zweiten Portion polaren Lösungsmittels gelöst und anschließend zusammen mit Base zur zuvor aufgebauten Emulsion hinzugegeben. Durch heftiges Rühren und Ultraschalleinwirkung wurden anschließend die polaren Tröpfchen, welche teilweise mit Diol und teilweise mit Terephthalsäuredichlorid gefüllt waren, vereinigt und die Polykondensationsreaktion konnte innerhalb dieser Tröpfchen ablaufen (Abbildung 38). Da die Polykondensation dabei von Beginn an ausschließlich innerhalb der dispergierten Tröpfchen stattfindet und es zu keiner Diffusion des Monomers kommt, ist davon auszugehen, dass der hierbei angewandte Prozess, entsprechend den Definitionen von Antonietti et al.,¹⁰⁶ als Miniemulsionsprozess bezeichnet werden kann. Dies hat damit zur Folge, dass die Stöchiometrie der Reaktion durch die Monomereinwaage kontrolliert werden muss, da es hierbei nicht möglich ist, das Monomer mittels Spritzenpumpe im Überschuss hinzu zu titrieren.

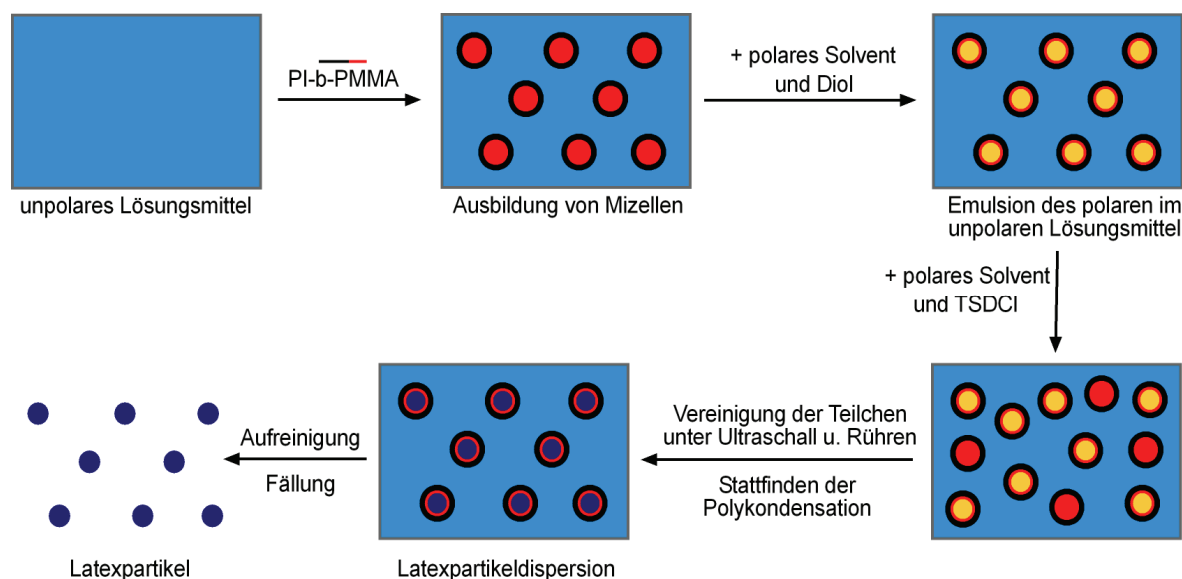


Abbildung 38: Schema zur Herstellung der aliphatisch-aromatischen Polyesterpartikel

Die Reaktionsbedingungen der durchgeführten Experimente sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Da die bei diesen Reaktionen entstandenen Polymere in polymertypischen Lösungsmitteln, wie z.B. Chloroform, Benzol, DMF oder THF, unlöslich sind, erfolgte die anschließende Charakterisierung ausschließlich mittels IR-Spektroskopie. Die beobachteten $-\text{CH}_2-$ -Absorptionsbanden bei 2900 cm^{-1} , die Carbonylschwingung bei 1715 cm^{-1} , die $-\text{C}-\text{O}-$ Schwingungen bei 1260 cm^{-1} sowie die Aromatbanden bei 1670 cm^{-1} und 875 cm^{-1} sind dabei starke Indizien für die erfolgreiche Darstellung der Polyester. Auf Grund der Unlöslichkeit war es zudem nicht möglich, das Molekulargewicht der Polyester mittels GPC aufzuklären.

Tabelle 14: Bedingungen der nicht-wässrigen Emulsionspolykondensation

#	Emulsion	Diol	n_{Diol} / <i>mmol</i>	Disäure- dichlorid	$n_{\text{Säuredichlorid}}$ / <i>mmol</i>	Base	n_{Base} / <i>mmol</i>
163	AcN/CH	CHDM	2,5	TSDCl	2,5	Pyridin	6
165	AcN/CH	EG	2,5	TSDCl	2,5	TEA	6
309	DMF/Hexan	EG	2,5	TSDCl	2,5	Pyridin	6

Um die Partikelgrößen der dargestellten Polyester-Latexpartikel zu bestimmen, wurden DLS-Messungen an den Partikeldispersionen durchgeführt (Tabelle 15). Dabei ergaben sich für die hergestellten Polyester durchschnittliche Partikelgrößen von unter 85 nm ($\pm 36\text{ nm}$). Diese liegen deutlich über denen der aliphatischen Polyesterpartikel. Ein Grund dafür könnte sein, dass ein größeres Volumen an polarer Phase, welche zu größeren Tröpfchen führt,

eingesetzt wurde. Eine andere Erklärung könnte sein, dass durch das Zusammenführen (die Fusion) der einzelnen jeweils mit Diol und Säuredichlorid gefüllten Mizellen größere Reaktionsräume entstanden sind. Da somit der Partikelbildung größere Mizellen zur Verfügung standen, konnten sich größere Polyester-Latexpartikel ausbilden.

Tabelle 15: Charakterisierungsdaten der erhaltenen Polyester

Versuch	M_n /g mol ⁻¹	D / $M_w M_n^{-1}$	Partikelgröße /nm
163	n.a	n.a	51 (±32)
165	n.a	n.a	85 (±32)
309	n.a	n.a	52 (±24)

Anhand der durch die DLS erhaltenen Partikelgrößenverteilungen zeigte sich, dass die Polyesterpartikel eine monomodale und enge Größenverteilung aufweisen (Abbildung 39). Da die Synthese von aliphatisch-aromatischen Polyester-Latexpartikeln innerhalb dieser Experimente zum ersten Mal durchgeführt wurde, war es nicht möglich, die erhaltenen Resultate mit der Literatur zu vergleichen.^{6,94} Die Hauptgründe für das Fehlen ähnlicher Versuche in der Literatur sind zum einen in den wasserfreien Reaktionsbedingungen, welche zur Synthese notwendig sind, und zum anderen in den hohen Schmelzpunkten bzw. der Unlöslichkeit dieser Polymere zu finden.

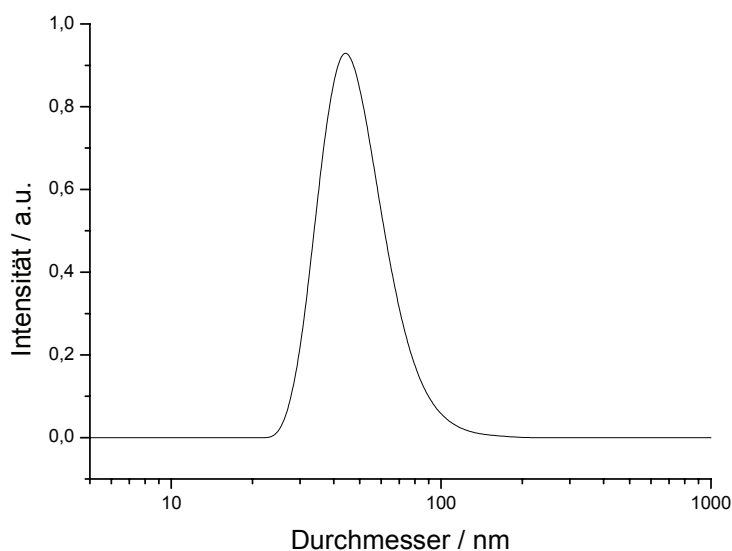


Abbildung 39: Partikelgrößenverteilung von Poly(ethylen-terephthalat) Latexpartikel (Probe 163)

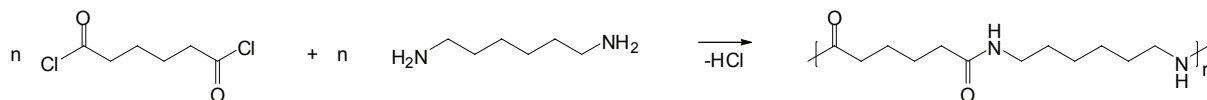
Um das thermische Verhalten der dargestellten Polyesterpartikel mit dem der aliphatischen Polyesterpartikel zu vergleichen, wurden ebenfalls DSC-Messungen durchgeführt. Dabei zeigte sich für die aus CHDM und TSDCl hergestellten Polyester (Tabelle 15, Experiment 163) ein T_M von 255 °C. Für den aus EG und TSDCl dargestellten Polyester (Tabelle 15, Experiment 165 und 309) beobachtet man dagegen einen T_M von 258 °C. Im Vergleich zu den in der Literatur beschriebenen Werten für die jeweils in Substanz polymerisierten Polymere sind diese in etwa identisch.¹⁰⁴ Damit scheint auch in diesem Fall die Größe keinerlei Einfluss auf den Schmelzpunkt zu haben. Im Vergleich zu den aliphatischen Polyestern kann jedoch beobachtet werden, dass die jeweiligen Schmelzpunkte deutlich höher liegen. Der Grund hierfür ist, dass der in der Terephthalsäureeinheit vorliegende Benzolring durch seine Planarität die möglichen Konformationen des Polymers in der Schmelze stark einschränkt und das Polymer versteift.⁹¹

7.5 Polyamid – Nylon-6,6

Neben Polyestern stellen Polyamide (PA) eine weitere, sehr bedeutende Materialklasse dar.^{83,91} PA werden aufgrund ihrer sehr guten mechanischen Eigenschaften und ihrer thermischen Stabilitäten, welche sich auf das Vorhandensein von Wasserstoffbrücken zwischen den Polymerketten zurückführen lassen, vorwiegend als Fasern, Filme und Konstruktionswerkstoffe, aber auch als Füller in verschiedenen Anwendungsbereichen eingesetzt.^{107,108} Latexpartikel dieser Materialklasse finden heute zahlreiche Anwendungen im Bereich der kosmetischen Industrie und als Additive für verschiedene Konstruktionswerkstoffe.^{109,110,111} Ähnlich zu den Polyestern werden Polyamidpartikel über mehrstufige und energiereiche Prozesse oder auch durch anionische ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolactam in Miniemulsion dargestellt.^{112,113,114} Die Polymerisation von ϵ -Caprolactam erlaubte zwar die Bildung hochmolekularer Nylon-6-Latexpartikel, jedoch wiesen diese eine undefinierte und nicht-sphärische Form sowie Partikelgrößen im Bereich von 0,3 bis 0,6 μm auf.

Ähnlich zu Polyestern lassen sich auch PA durch Polykondensation erzeugen. Um zu demonstrieren, dass neben verschiedenen Polyesterlatexpartikeln auch PA in nicht-wässriger Emulsion dargestellt werden können, soll im Folgenden auf die Darstellung von Nylon-6,6-Latexpartikeln eingegangen werden. Die Darstellung des Nylon-6,6 erfolgte dabei, analog zu

Schema 6, mittels Umsetzung von 1,6-Diaminohexan (DAH) mit Adipinsäuredichlorid (ASDCl). Um das entstehende HCl abzufangen, wurden als Basen auch in diesem Fall sowohl Pyridin als auch TEA eingesetzt.



Schema 6

Da sich DAH ausschließlich in polaren Lösungsmitteln löst, wurde die Darstellung der Nylon-6,6 Partikel analog zur Synthese der aliphatischen Polyesterpartikel durchgeführt. Dabei wurde die dispergierte polare Phase mit dem Diamin vorgelegt und die Polykondensation durch Zugabe von ASDCl und der Base in die kontinuierliche Phase gestartet. Die hierbei gewählten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 16 zusammengefasst. Nach Durchführung der Polykondensation wurde ein Teil der Partikel zur weiteren Charakterisierung ausgefällt, während der andere Teil zur Durchführung von DLS-Messungen in n-Hexan redispersiert wurde.

Tabelle 16: Bedingungen der nicht-wässrigen Emulsionspolykondensation von Nylon-6,6

Versuch	Emulsion	n_{Diamin} / mmol	$n_{\text{Säuredichlorid}}$ / mmol	n_{Base} / mmol
141	AcN/CH	2,0	2,0	4,0
146	DMF/Hexan	2,0	2,0	4,3
307	DMF/Hexan	1,5	1,6	3,2

Die bei diesen Reaktionen entstandenen Polymere wurden anschließend mittels IR-Spektroskopie untersucht. Diese zeigten eine starke Amidbande, was die Bildung von Nylon-6,6 bestätigte. Um in einem weiteren Schritt die Molekulargewichte der PA aufzuklären, wurden GPC-Untersuchungen durchgeführt. Da PA ebenfalls in polymertypischen Lösungsmitteln, wie z.B. Chloroform, Benzol, DMF oder THF, nicht löslich ist, wurden die GPC-Messungen an zwei repräsentativen Probe in Hexafluoro-2-propanol (HFIP) als Eluent durchgeführt. Es gelang damit, die Molmasse der PA zu bestimmen (Tabelle 17). Da keine entsprechenden Standards zur Verfügung standen, erfolgte die Kalibrierung mittels PMMA.

Für die charakterisierten Nylon-6,6-Proben zeigten sich dabei Molekulargewichte von bis zu 10 500 g/mol, nach Carothers entspricht dies einem Umsatz von 97,8 %. Der Vergleich mit den Molekulargewichten der anionischen Miniemulsionspolymerisation von ϵ -Caprolactam, zeigt allerdings, dass die für diese etwa um einen Faktor von drei bis vier höher liegen.¹¹⁴ Dass die für die hier dargestellten Nylon-6,6-Partikel bestimmten Molekulargewichte relativ gering sind, mag dadurch zu erklären sein, dass während der Polykondensation von Nylon-6,6 das sich bildende Polymer, bedingt durch seine schlechte Löslichkeit, innerhalb der dispergierten Acetonitril bzw. DMF Tröpfchen ausfällt und es so zu einer Limitierung des erreichten Molekulargewichtes kommt.

Tabelle 17: Charakterisierungsdaten der erhaltenen Nylon-6,6-Latexpartikel

Versuch	M_n /g mol ⁻¹	D / $M_w M_n^{-1}$	Partikelgröße /nm
141	10 100	4,6	144 (± 76)
146	4 500	2,5	136 (± 68)
307	n.a	n.a	123 (± 64)

Um die Form der Partikel aufzuklären, wurden die Proben mittels SEM untersucht. Hierzu wurden die PA-Dispersionen bei Raumtemperatur auf einen Silikaträger aufgetragen und anschließend charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass es, wahrscheinlich aufgrund der Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den einzelnen Partikeln, zu einer starken Aggregatbildung auf der Silikaoberfläche kam. Somit konnte die Morphologie einzelner Partikel nicht ausreichend studiert werden. Um das Auftreten von Aggregaten zu verhindern, wurden die Proben bei deutlich höherer Verdünnung auf einem Kohlenstoffgitter mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Wie es sich zeigte, waren hierbei ca. 130 nm große Partikel zu beobachten, welche eine sphärische Form aufwiesen (Abbildung 40).

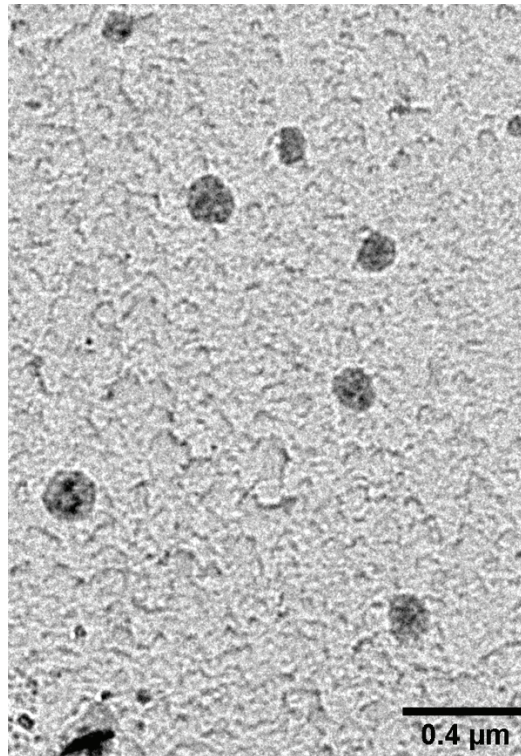


Abbildung 40: TEM-Aufnahme der Nylon-6,6-Partikel (Probe 307)

Die genauere Bestimmung der Partikelgröße und –verteilung erfolgte anschließend mittels DLS. Dabei ergaben sich durchschnittliche Partikelgrößen von unter 150 nm (Tabelle 17). Im Vergleich zur anionischen Miniemulsionspolymerisation von ϵ -Caprolactam sind die hier gefundenen Partikel etwa um den Faktor 2-3 kleiner.^{112,113,114} Wie auch im Falle der aliphatischen Polyester lässt dies den Schluss zu, dass die geringen Partikelgrößen dadurch zustande kamen, dass der für die Polykondensation zur Verfügung stehende Raum innerhalb der mit polarem Lösungsmittel bestückten Mizellen deutlich kleiner ist. Auch im Fall der Nylon-6,6-Partikel zeigte sich eine monomodale Partikelgrößenverteilung, welche allerdings ein leichtes Tailing zu größeren Partikeldurchmessern aufwies (Abbildung 41). Dieses kann möglicherweise durch die Bildung von Partikelaggregaten während der Messung verursacht worden sein. Die Übereinstimmung der bestimmten mittleren Partikelgrößen mit den in den TEM-Messungen beobachteten lässt allerdings den Schluss zu, dass die Mehrheit der Partikel einzeln dispergiert vorliegt.

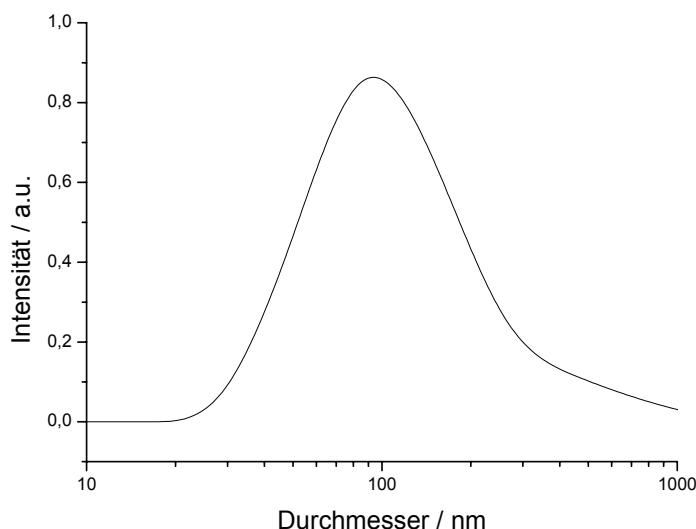


Abbildung 41: Partikelgrößenverteilung der Nylon-6,6 Partikel (Probe KM141)

Es konnte die erfolgreiche Darstellung von Nylon-6,6-Latexpartikeln durch nicht-wässrige Emulsionspolykondensation von DAH und ASDCL beschrieben werden. Die hierbei synthetisierten Partikel wiesen im Mittel eine Größe von unter 130 nm auf und sind im Literaturvergleich um den Faktor 2-3 kleiner. Erste Indizien sprechen dafür, dass die schlechte Löslichkeit des Nylon-6,6 in der dispergierten Phase für das Erreichen von nur relativ geringen Molekulargewichten verantwortlich ist.

7.6 Nanocolorantien

Typischerweise erfolgt das Einfärben von Polymermaterialien durch die Coextrusion von anorganischen oder organischen Pigmenten.¹¹⁵ Dies hat jedoch den Nachteil, dass es oftmals zu einer Phasenseparation der eingesetzten Pigmente von der Polymermatrix kommt.¹¹⁶ Ein Konzept, um dies zu verhindern, besteht darin, die eingesetzten Pigmente oder Farbstoffe innerhalb der Polymermatrix zu immobilisieren und auf diese Weise eine Migration der Farbstoffmoleküle zu verhindern.¹¹⁷ Wie gezeigt werden konnte, kann eine entsprechende Immobilisierung durch den Einsatz von colorierten Polymerpartikeln (Nanocolorantien) erreicht werden.¹¹⁸ Dabei wird z.B. ein Styrol-funktionalisierter Perylenmonoimidfarbstoff als Comonomer in der Miniemulsionspolymerisation von Styrol eingesetzt, was zur Bildung von etwa 50 nm großen, druckbaren gefärbten Polystyrolpartikeln führt.¹¹⁸ Der Einbau solcher Latexpartikel in Polymermatrices führt dabei zu homogen gefärbten und migrationsstabilen

Filmen, wobei zur Erreichung der gewünschten Farbintensität nur geringe Mengen an gefärbten Polymerpartikeln verwendet werden müssen.

Um dieses Konzept auf die Polyester-Latexpartikel zu übertragen, wurde ein dihydroxyfunktionalisierter Perylendiimidfarbstoff eingesetzt, welcher von Dr. Sibylle Müller zur Verfügung gestellt worden ist (Abbildung 42). Dieser Farbstoff wurde ausgewählt, da er aufgrund seiner zwei Hydroxyfunktionen in der Lage ist, ähnlich zu einem herkömmlichen Diol während der Polykondensationsreaktion in das Polyesterrückgrat eingebunden zu werden.

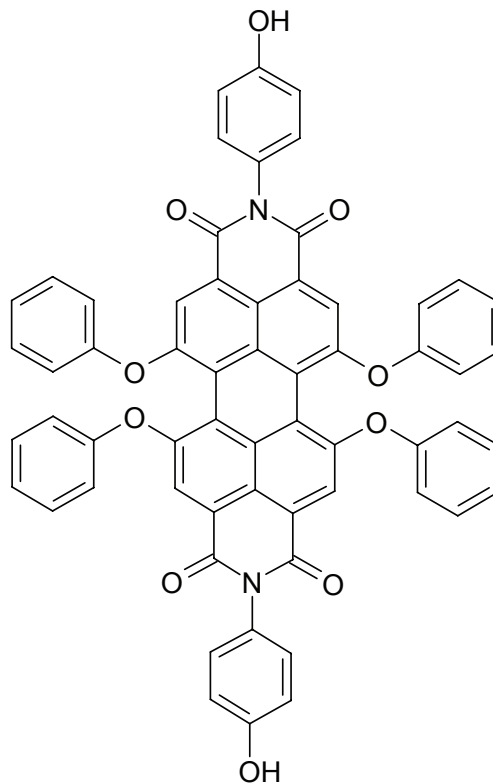


Abbildung 42: Eingesetzter Perylendiimidfarbstoff

Da dieser Farbstoff nicht in n-Hexan und Cyclohexan, allerdings mäßig in Acetonitril und DMF löslich ist, bestand das Konzept darin, den Farbstoff innerhalb der dispergierten Phase (DMF) einer nicht-wässrigen Emulsion zu lösen und anschließend innerhalb dieser Phase die Polykondensationsreaktion durchzuführen. Hierdurch sollte erreicht werden, dass der Perylendiimidfarbstoff auf Grund seiner beiden freien Hydroxygruppen während der Polykondensationsreaktion in das Rückgrat des Polyesters eingebunden wird. Die gewählten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Die Farbstoff-Beladung der Polyester-Latexpartikel betrug in allen Fällen 0,17 mol-% im Bezug auf die erhaltene Stoffmenge des Polyesters. Eine höhere Konzentration an Farbstoff konnte dabei nicht

gewählt werden, da dieser eine zu geringe Löslichkeit in DMF zeigte und während der Reaktion aus der dispergierten Phase ausfiel.

Tabelle 18: Bedingungen zur Synthese farbstoffbeladener Polyesterpartikel in nicht-wässriger Emulsion von 3 g DMF in 12 g Hexan, stabilisiert durch 0,45 g PI-b-PMMA

#	Diol	N	Dichlorid	n	Base	n	Farbstoff	n
		/mmol		/mmol		/mmol		/mmol
169	CHDM	6,0	ASDCI	6,0	TEA	13,0	PDI	0,02
170	EG	6,0	ASDCI	6,0	TEA	13,0	PDI	0,02
281	CHDM	6,0	ASDCI	5,9	Pyridin	13,2	PDI	0,02

Analog zur Aufarbeitung der Polyester-Latexpartikel wurden die Partikel nach durchgeführter Reaktion durch Zugabe eines Überschusses an dispergierter Phase ausgefällt und ein Teil im Vakuum getrocknet, während der andere für spätere Lichtstreuemessungen in n-Hexan redispersiert wurde. Untersuchungen zur Stabilität der erhaltenen Dispersionen zeigten, dass diese über mehrere Tage hinweg stabil blieben. Diese hohe Stabilität der erhaltenen Dispersionen ist dabei wahrscheinlich auf zurückgebliebenes PI-PMMA-Blockcopolymer zurückzuführen, welches die Partikel in n-Hexan gut stabilisieren kann.

Tabelle 19: Charakterisierungsdaten der mit PDI beladenen Polyester-Latexpartikel

Versuch	M _n	D	Umsatz	Partikelgröße
	/g mol ⁻¹	/M _w M _n ⁻¹	/ %	/nm
169	1 000	1,5	75,0	42 (±28)
170	1 800	2,1	90,0	37 (±34)
281	3 500	2,3	92,5	40 (±33)

Um den Einbau des Farbstoffes in das Polymerrückrat zu überprüfen, wurden zunächst GPC-Messungen an den erhaltenen Polymeren gegen einen PS-Standard durchgeführt. Da das Polymer nur bei 254 nm eine Absorption zeigt, während der Perylenfarbstoff auch bei 540 nm Licht absorbiert, wurden diese Wellenlängen als Detektionswellenlängen während der GPC-Messung eingesetzt. Anhand der aufgenommenen GPC-Spektren konnte beobachtet werden, dass bei allen untersuchten Wellenlängen die gefundenen Elutionszeiten in etwa identisch sind (Abbildung 42). Hieraus lässt sich folgern, dass der Farbstoff mit dem Polymerrückrat copolymerisiert hat und somit zusammen mit dem Polymer in der GPC detektiert wird.

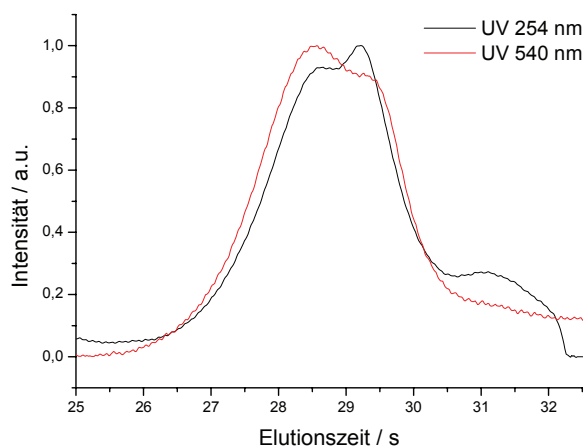


Abbildung 43: GPC-Spektrum der Polyesterpartikel (Probe 170)

Die erhaltenen Molekulargewichte lagen mit einem M_n von bis zu 3 500 g/mol im Vergleich zu den Polykondensationsreaktionen ohne Hinzugabe des Perylendiimidfarbstoffes recht niedrig (Tabelle 19). Die möglichen Gründe hierfür könnten zum einen in der geringen Löslichkeit des Farbstoffes in der polaren Phase liegen, welche während der Polykondensationsreaktion dazu führen könnte, dass das sich bildende Polykondensationsprodukt ausfällt. Zum anderen ist es allerdings auch möglich, dass der Farbstoff innerhalb der polaren Phase Aggregate bildet, welche die Reaktion der Carbonsäurechloride an den Hydroxygruppen erschweren. Trotz der niedrigen Molekulargewichte kann allerdings geschlossen werden, dass es prinzipiell möglich ist, ein dihydroxyfunktionalisiertes Perylendiimid in einen Polyesterpartikel kovalent zu integrieren.

Zur Bestimmung der Partikelgröße wurden die in n-Hexan redispergierten Partikel mittels DLS charakterisiert (Tabelle 19). Der mittlere Durchmesser lag dabei in beiden Fällen unter 40 nm, wobei die Partikel eine mittlere Verteilung von ca. ± 30 aufwiesen. Die aufgenommenen Partikelgrößenverteilungen zeigen sowohl für die mit aliphatischen als auch mit cycloaliphatischen Diolen dargestellten Polyesterpartikel monomodale und enge Verteilungen (Abbildung 44).

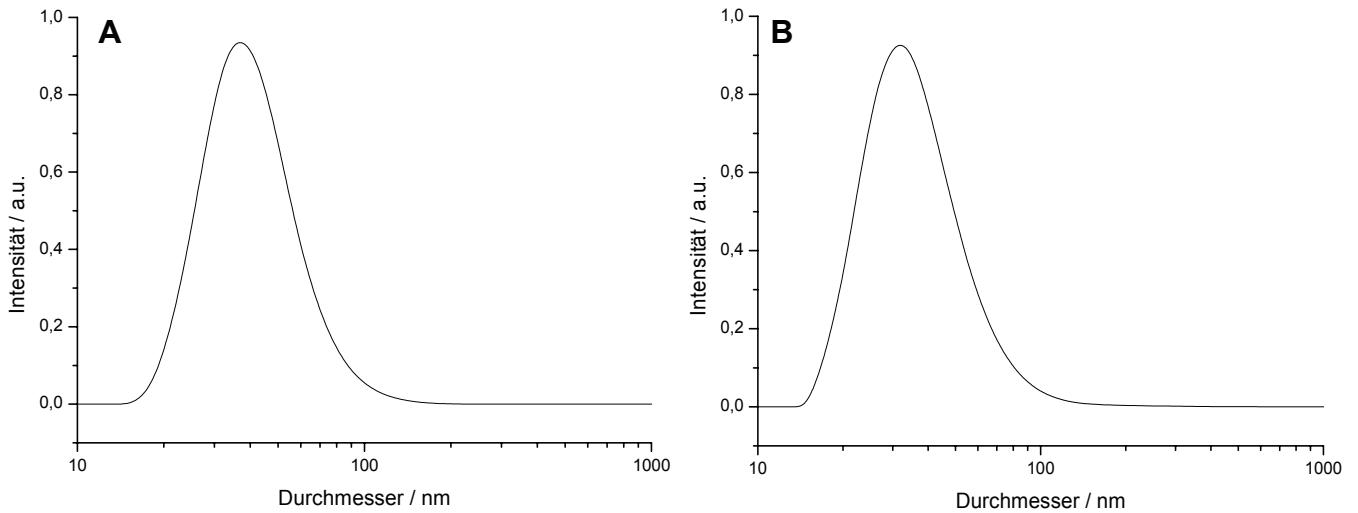


Abbildung 44: Partikelgrößenverteilungen der eingefärbten Polyesterpartikel, A Probe 169, B Probe 170

Wie bereits in der Einleitung dieses Kapitels dargelegt, ist eine sphärische Partikelform vor allem für eine Anwendung der Partikel in der Pulverbeschichtung von extremer Wichtigkeit.^{81,82} SEM Untersuchungen der erhaltenen Nanocolorantien zeigten, dass die Partikel in Form kleiner runder Kugeln vorliegen (Abbildung 45).

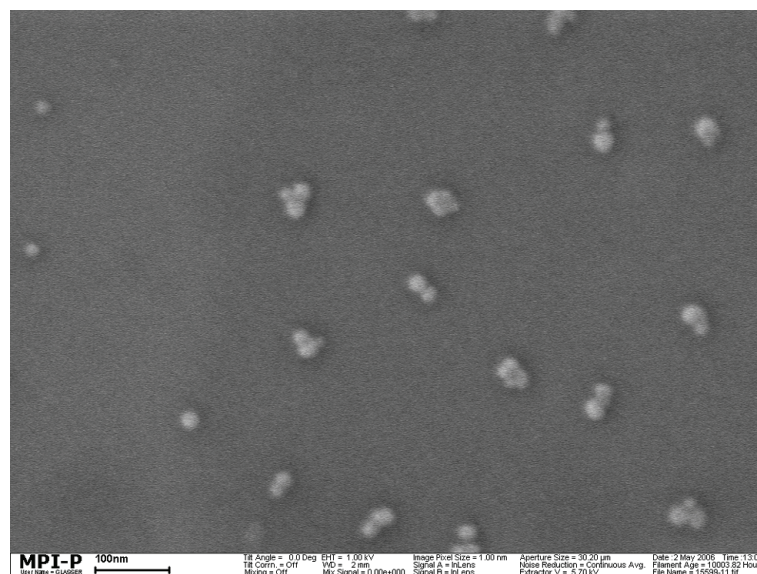


Abbildung 45: Elektronenmikroskopische Aufnahme der erhaltenen, eingefärbten Polysternanopartikel (Probe KM169)

Zum Vergleich der aus der dynamischen Lichtstreuung erhaltenen Partikelgrößen mit denen der Elektronenmikroskopie wurden anhand der SEM-Aufnahmen 80 einzelne Partikel

mit der Hand vermessen und statistisch ausgewertet. Hierbei zeigte sich, dass die bestimmten Partikeldurchmesser mit denen aus der Lichtstreuung vergleichbar sind und die Partikel somit während der Lichtstremessung einzeln dispergiert in n-Hexan vorlagen.

Im Vergleich zu den in der Literatur beschriebenen gefärbten Polystyrol-Latexpartikeln ergibt sich somit eine vergleichbare Partikelgröße und -form.¹¹⁸ Auch wenn die hier gefundenen Molekulargewichte, im Vergleich zu denen der aliphatischen Polyester noch gering anmuten, so kann dennoch daraus geschlossen werden, dass das Konzept der Nanocolorantien übertragbar ist. Somit ist es jetzt nicht nur möglich, Nanocolorantien auf radikalischen Wege, sondern auch mittels traditioneller Stufenwachstumsreaktionen darzustellen. Anwendungsmöglichkeiten solcher Latexpartikel sind z.B. in der biochemischen und medizinischen Diagnostik zu finden. Zur Frühdiagnose von komplexen Krankheiten wie Krebs können im Rahmen immunologischer Prüfverfahren (Immunoassays) solche Latices nach dem Prinzip der Antigen-Antikörper-Reaktion eingesetzt werden.^{6,119} Indem das Antigen oder der Antikörper physikalisch oder kovalent auf den Latices fixiert wird, verbessert sich die Empfindlichkeit und die Handhabung solcher Prüfverfahren signifikant.^{6,119} Auf Grund der großen Oberfläche der Partikel wurden bereits zahlreiche latexbasierte Immunoassays entwickelt, wobei die Verwendung von farbigen Latexpartikeln vorteilhaft ist, da diese es ermöglichen, zur Detektion Fluoreszenz- bzw. UV-Messungen einzusetzen.^{6,119}

7.7 Die optischen Eigenschaften der Nanocolorantien

Die Motivation für eine genauere Untersuchung der optischen Eigenschaften der mit Farbstoff beladenen Polyester-Latexpartikel ist darin zu finden, diese möglicherweise als Einzelphotonenquellen einzusetzen. Als Einzelphotonenquellen werden Materialien oder Moleküle bezeichnet, welche in der Lage sind, zu einem bestimmten Zeitpunkt einzelne Photonen zu entsenden.¹²⁰ Traditionelle Lichtquellen, wie ein Glühfaden oder ein Laser, sind dazu nicht in der Lage, da deren Photonenemission einer Poisson-Statistik gehorcht. Das heißt, dass auch die Entsendung von zwei oder mehr Photonen zur gleichen Zeit möglich ist. Die Emission einzelner Photonen wurde bisher an zahlreichen Materialien beobachtet, wie z.B. an Diamanten mit Stickstoff-Fehlstellen, „quantum dots“ oder auch organischen Molekülen.^{121,122,123} Die Anwendungsgebiete von Einzelphotonenquellen sind hauptsächlich in der Quantenkryptographie und der Informationsverarbeitung zu sehen.^{124,125} Das zu Grunde

liegende Prinzip dieser Methoden ist, dass jedes einzelne der emittierten Photonen eine binäre Information (0 oder 1, bzw. ja oder nein) in Form eines Bits trägt, welches durch die Polarisation der Photonen codiert ist.

Bestimmte organische Farbstoffmoleküle erfüllen, im Hinblick auf ihre einfache Handhabung und ihre oftmals nahezu quantitative Fluoreszenzquantenausbeute, die Anforderungen an Einzelphotonenquellen überaus gut.¹²⁶ Die Ursache hierfür, ist in den hohen Extinktionskoeffizienten organischer Verbindungen zu finden. Dieser erlaubt es, dass die Anregung eines Moleküls mit hoher Wahrscheinlichkeit erfolgt. Ein Problem bei der Verwendung von organischen Farbstoffen für die Einzelphotonenerzeugung ist allerdings das Ausbleichen der Chromophore, was auf das Stattfinden photochemischer Reaktionen zurückzuführen ist.¹²⁷ Um diesen Effekt zu verhindern, werden Rylenefarbstoffe, wie z.B. substituierte Perylendiimide, eingesetzt. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine hohe Photostabilität aufweisen und somit als ausgezeichnete Kandidaten zur Erzeugung von einzelnen Photonen gelten.¹²⁶

Um die Wahrscheinlichkeit der Molekülanregung zu steigern, wurde in verschiedenen Studien die Anzahl an Chromophoren innerhalb einer organischer Verbindung erhöht.^{126,128,129} Polyphenylen-Dendrimere mit mehreren Perylenmonoimid-(PMI)- oder Perylendiimid-(PDI)-Chromophoren stellten sich dabei als sehr geeignete Einzelphotonenquellen heraus. Dies ist auf eine effiziente Singulett-Singulett-Auslöschung zurückzuführen ($S_1 + S_1 \rightarrow S_0 + S_n$ gefolgt von der strahlungslosen Relaxation von $S_n \rightarrow S_1$ und der anschließenden Photonenemission von S_1).^{126,128,129} Ein wesentlicher Nachteil dieser multichromophoren Verbindungen ist allerdings ihre sehr anspruchsvolle Synthese. Um dies zu umgehen, wurde versucht die mit PDI beladenen Polyester-Latexpartikel als Einzelphotonenquellen einzusetzen.^{130,131}

Zunächst erfolgte von Dr. Michel Sliwa (Katholische Universität Leuven, Belgien) die Charakterisierung der mit PDI beladenen Polyester-Latexpartikel mittels eines Fluoreszenzmikroskopes. Der von ihm verwendete Versuchsaufbau ist im experimentellen Teil dieser Arbeit skizziert. Wie in Abbildung 46 dargestellt, zeigen die mit PDI-Farbstoff beladenen Polyester-Latexpartikel ein Emissionsmaximum bei etwa 600 nm. Dieses und auch der weitere Verlauf des Emissionsspektrums stimmt mit dem des in THF gelösten PDI-Farbstoffes überein. Das Auftreten einer intensiven excimer-ähnlichen Bande, wie es für PDI-Nanokristalle von Masuo et al. beobachtet wurde,¹³² ist im Falle der mit PDI beladenen Polyester-Latexpartikel nicht zu beobachten. Dies kann auf zwei mögliche Ursachen

zurückgeführt werden: (1) Auf die geringere Konzentration des Farbstoffes innerhalb der Latexpartikel (2) Auf das kovalente Einbinden der PDI-Farbstoffmoleküle in das Polyester Netzwerk, welches die Aggregation der Farbstoffmoleküle innerhalb der Partikel verhindert und somit dafür verantwortlich ist, dass die Chromophore homogen innerhalb der Polyesterlatexpartikel verteilt sind.

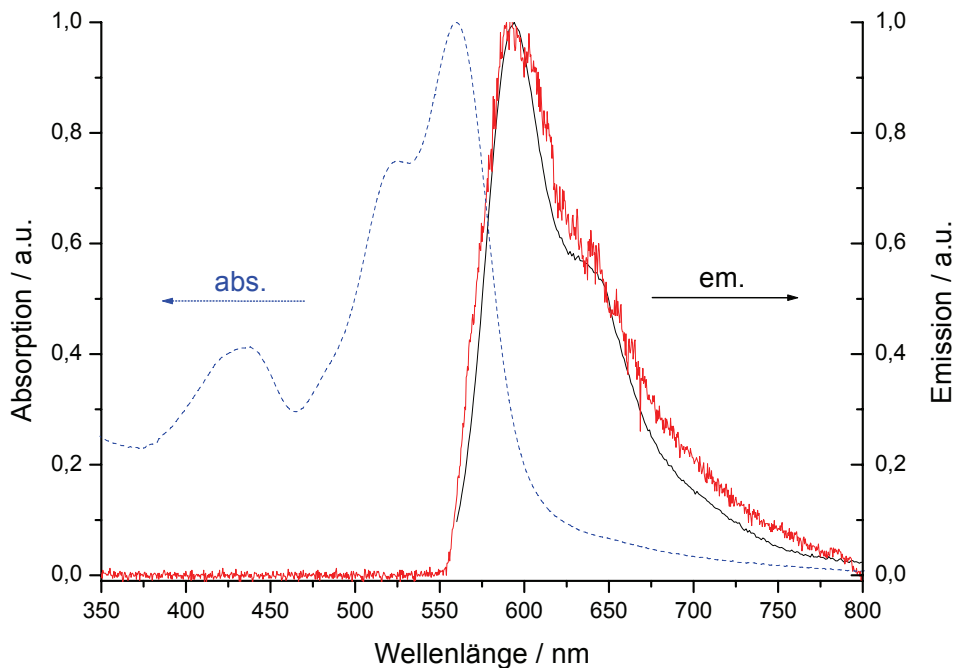


Abbildung 46: Absorptionsspektrum des Perylendiimidfarbstoffes in THF (blau), Fluoreszenzemissionsspektren des Perylendiimidfarbstoffes in THF (schwarz) und der mit dem Farbstoff beladenen Polyester-Latexpartikel (rot)

Um die Eignung der mit PDI-Farbstoff beladenen Polyester-Latexpartikel als Einzelphotonenemitter zu untersuchen, wurden von Dr. Michel Sliwa Interphotonenzeitmessungen durchgeführt.^{133,134} Innerhalb dieser Messungen wird ein einzelner Chromophor durch einen kurzzeitigen Laserpuls angeregt, wobei die Impulszeit deutlich kürzer als die Fluoreszenzlebensdauer des Farbstoffes ist. Hierdurch wird sichergestellt, dass pro Impuls nur ein Photon emittiert werden kann. Das vom Chromophor emittierte Fluoreszenzlicht wird anschließend auf einen Spiegel geleitet. Hierbei besteht für die Photonen die Möglichkeit, entweder vom Spiegel reflektiert zu werden oder ihn zu passieren. Auf beiden Seiten des Spiegels befinden sich spezielle Photodioden, welche es erlauben, sowohl die reflektierten als auch die hindurch gelassenen Photonen zu detektieren. Zur Bestimmung der Güte einer Einzelphotonenquelle wird die Zeitdifferenz zwischen dem Auftreffen eines Photons auf dem einen und des nächst folgenden Photons auf dem anderen

Detektor betrachtet. Diese Zeit wird als Interphotonenzeit bezeichnet. Im Falle einer reinen Einzelphotonenquelle können beiden Detektoren demzufolge niemals zur gleichen Zeit ein Photon detektieren, da das einzig emittierte Photon zu einer Zeit entweder von dem Detektor vor oder nach dem Spiegel detektiert wird. Emittiert ein Chromophor zur gleichen Zeit zwei Photonen, so besteht aufgrund des Spiegels (Strahlenteilers) für jedes einzelne Photon eine 50%ige Wahrscheinlichkeit, zu einem der beiden Detektoren zu gelangen. Somit ergibt es sich auch, dass an beiden Detektoren zur gleichen Zeit ein Photon registriert werden kann. Der zeitliche Unterschied zwischen dem Auftreffen jeweils eines Photons auf beiden Detektoren ist in diesem Fall also null.

Abbildung 47 zeigt eine Interphotonenzeitmessung für die mit PDI-Farbstoff beladenen Polyester-Latexpartikel. Das Signal bei $t = 0$ ns entspricht dem gleichzeitigen Auftreffen von Photonen auf den beiden Detektoren. Die Signale für die nicht gleichzeitig eintreffenden Photonen wiederholen sich in Abständen von etwa 125 ns, dies entspricht dem zeitlichen Abstand zwischen zwei einzelnen Laserimpulsen. Die Breite des Signals spiegelt die Fluoreszenzlebensdauer der Chromophoren wieder. Wie zu erkennen ist, entspricht das Integral des zentralen Signals in etwa dem der beiden äußeren Signale. Somit werden zur gleichen Zeit Photonen auf den beiden Detektoren registriert, woraus sich schließen lässt, dass auch mehrere Photonen gleichzeitig emittiert werden und die mit PDI-Farbstoff beladenen Polyester-Latexpartikel nicht als Einzelphotonenquelle dienen. Da immer nur ein Partikel angeregt wurde, kann hierdurch allerdings auch gezeigt werden, dass pro Partikel mehrere Farbstoffmoleküle vorhanden sind und diese homogen verteilt im Partikel vorliegen. Das effiziente Stattfinden einer Singulett-Singulett-Auslöschung, welches durch den geringen Abstand der Chromophore innerhalb der Latexpartikel hätte erwartet werden können, ist deshalb nicht zu beobachten.

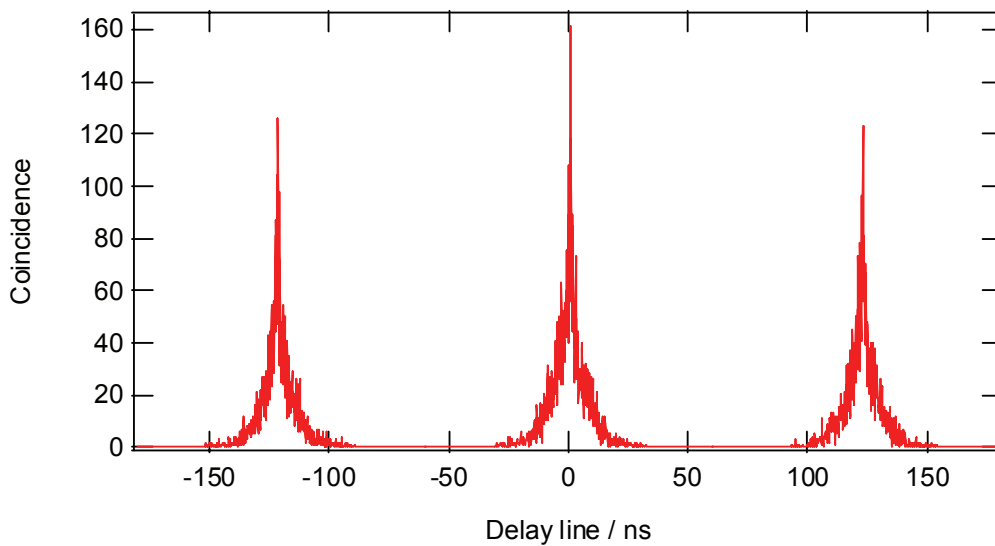


Abbildung 47: Interphotonenzeitmessung der mit Farbstoff beladenen Latexpartikel

Die Gründe hierfür, könnten möglicherweise in einer zu geringen Konzentration des Farbstoffes innerhalb der Polyesterpartikel zu finden sein. Auf Grund seiner schlechten Löslichkeit in der dispergierten Phase konnte der Farbstoff allerdings nicht in höherer Konzentration in die Partikel eingebaut werden. Demzufolge ist es für zukünftige Experimente zu diesem Thema notwendig, einen Farbstoff zu verwenden, welcher besser in DMF löslich ist und somit zu höheren Konzentrationen in die Polyester-Latexpartikel eingebaut werden kann. Entsprechende Experimente hierzu werden augenblicklich im Rahmen ihrer Doktorarbeit von Frau Yi Zhao durchgeführt.

7.8 Fazit der nicht-wässrigen Emulsionspolykondensation

Anhand der nicht-wässrigen Emulsionspolykondensation konnte gezeigt werden, dass wassersensitive Polymerisationen in Emulsion durchgeführt werden können. Der Einsatz der Nichtgleichgewichts-Polykondensation führte dabei unter milden Bedingungen zur schnellen und einfachen Bildung von verschiedenen Polyester- und Polyamid-Latexpartikeln. Die erhaltenen sphärischen Latexpartikel zeigten für alle durchgeführten Polykondensationen eine Größe von deutlich unter 150 nm. Die Molekulargewichte (M_n) der erhaltenen Polyester betragen bis zu 13 000 g/mol. Verglichen mit den in wässriger Miniemulsion erreichten Werten (M_n 1800 g/mol)⁹⁴ sind diese bis zu siebenfach höher. Da auch die Dispersitäten nahe

an den aus der Stufenwachstumstheorie erwarteten Werten liegen, ist es möglich zu schlussfolgern, dass die Reaktion unter optimalen Bedingungen verlief. Dies kann drei Hauptfaktoren zugeschrieben werden: (1) Den wasserfreien Bedingungen, welche es ermöglichen, dass die Polykondensationen ohne Abbruchreaktionen stattfinden. (2) Der langsamen Zugabe des Disäuredichlorides, welche es erlaubt, die Stöchiometrie optimal einzustellen. (3) Der Durchführung einer Nichtgleichgewichts-Polykondensation, welche es gestattet, die Kondensate quantitativ zu entfernen und auf Grund einer hohen Gleichgewichtskonstanten das Erreichen von hohen Umsätzen zu ermöglichen. Durch Copolymerisation eines dihydroxyfunktionalisierten Perylendiimidfarbstoffes gelang es zudem, gefärbte Polyester-Latices zu erzeugen, wobei gezeigt werden konnte, dass der Farbstoff homogen, das heißt ohne die Bildung von Aggregaten in die Polyester-Latexpartikel eingebaut werden konnte.

Neben der wässrigen Miniemulsionspolymerisation konnten Polyester- und Polyamid-Latexpartikel bisher ausschließlich als Sekundärdispersion dargestellt werden. Daher ist die Besonderheit dieser Methode darin zu sehen, solche Partikel erstmals mit hohen Molekulargewichten in Primärdispersion darzustellen und somit die verfahrenstechnischen Nachteile einer Sekundärdispersion zu vermeiden. Auf Grund des nun möglichen einfachen Zugangs zu solchen Partikeln, des hohen Molekulargewichtes und der geringen Größe kann davon ausgegangen werden, dass sowohl die Latices per se als auch deren nicht-wässrigen Dispersionen zahlreiche Anwendungen von Beschichtungen über die kosmetische Industrie bis hin zur biochemischen bzw. medizinischen Diagnostik finden werden.

In den nachfolgenden Kapiteln sollen nun weitere Beispiele zu durchführbaren Polymerisationen in nicht-wässriger Emulsion folgen. Eine wichtige Polymerklasse, welche ebenfalls mittels einer Stufenwachstumsreaktion und unter Verwendung eines wassersensitiven Monomeren dargestellt wird, sind dabei die Polyurethane.

8 Nicht-wässrige Emulsionspolyaddition

8.1 Einleitung

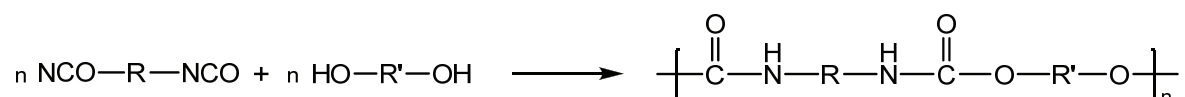
Polyurethane stellen mit einem Anteil von ca. 40 % am Gesamtverbrauch die größte Klasse technischer Kunststoffe in Deutschland dar. Im Jahr 2006 lag der Jahresverbrauch an Polyurethanen mit ca. 7 700 000 Tonnen um rund 25 % über dem des Polystyrols (inkl. expandierbares PS) und 64 % über dem des PETs.^{135,136} Der Grund für den hohen Verbrauch liegt dabei in den vielfältigen Anwendungsbereichen der Polyurethane, deren Verwendungsmöglichkeiten Lacke, Fasern sowie Schaum- und Klebstoffe umfassen.^{137,138,139}

Polyurethan-Latices sind hierbei von besonderem Interesse, da diese zahlreiche industrielle Anwendungsmöglichkeiten als Klebstoffe oder Beschichtungen für Metall, Holz und Textilien besitzen.^{6,140} Besonderen Stellenwert haben Polyurethanpulverbeschichtungen und Bandlacke, da diese sehr gute Adhäsion auf metallischen Oberflächen bei gleichzeitig hohen Korrosions- und Chemikalienbeständigkeiten zeigen.^{141,142} Speziell für diese Anwendungen spielen die Form und die Größe der Partikel eine wichtige Rolle, da hierdurch die Morphologie der erhaltenen Polymerfilme beeinflusst wird. Dabei werden insbesondere kleine und runde Partikel benötigt, um gleichmäßige dünne und glatte Filme zu erhalten.^{142,143}

Auf Grund der vielfältigen Nutzbarkeiten der Polyurethan-Latices soll innerhalb dieses Kapitels aufgeklärt werden, inwiefern es möglich ist, Polyurethanpartikel in nicht-wässrigen Emulsionen darzustellen. Die Motivation, nicht-wässrige Emulsionen zur Synthese von Polyurethanpartikeln einzusetzen, ist darin zu finden, dass es bisher nur sehr schwer möglich war, solche Partikel auf einfachem Wege als Primärdispersion und ohne das Auftreten von zahlreichen Nebenreaktionen herzustellen.^{144,145,146} Um die Herausforderungen und Schwierigkeiten, die an die Synthese von Polyurethanpartikeln gestellt werden, besser zu verstehen, soll im Folgenden zunächst auf die Grundlagen der Urethanchemie eingegangen werden. Anschließend werden die in der wissenschaftlichen Literatur und Patentliteratur publizierten Methoden zur Darstellung von Polyurethanpartikeln diskutiert und die zu erwartenden Vorteile bei der Anwendung der nicht-wässrigen Emulsionen erläutert.

8.2 Grundlagen der Urethanchemie

Polyurethane werden in den meisten Fällen durch eine Polyadditionsreaktion von Diisocyanaten mit Diolen dargestellt (Schema 7).^{147,148} Die Reaktionen gehören wie auch die Polykondensationsreaktion ebenfalls zu den Stufenwachstumsreaktionen.^{26,27,83,147,148,149} Hieraus resultiert, dass zur Ausbildung hochmolekularer Polymere ebenfalls hohe Umsätze notwendig sind ($p \rightarrow 1$) und die Ausgangsmaterialien in äquimolarer Stöchiometrie vorliegen müssen ($q \approx 1$) (Kapitel 7.2). Da die Polyadditionsreaktion ohne Eliminierung eines kleinen Moleküls stattfindet, ist es allerdings nicht notwendig, bei hohen Temperaturen oder reduzierten Drücken zu arbeiten.¹⁵⁰



Schema 7

Die Polyadditionsreaktion ist eine Folge der hohen Elektrophilie des Kohlenstoffatoms in der Isocyanatgruppe, welches sich für einen Angriff durch nukleophile Reagenzien mit einem aciden Wasserstoffatom, wie z.B. Alkoholen, eignet.^{138,148} Die Reaktivität hängt stark von der Nukleophilie des angreifenden Reagenz sowie von der molekularen Struktur der eingesetzten Isocyanate ab.¹³⁸ Generell zeigen aliphatische Isocyanate geringere Reaktivitäten als aromatische.^{138,147,148} Die erhöhte Reaktivität der aromatischen Verbindungen ist dabei auf die Delokalisierung der Elektronendichte in den aromatischen Ring zurückzuführen (Abbildung 48).^{138,147,148} Diese bewirkt eine höhere Stabilität des bei der Reaktion auftretenden Übergangszustandes und führt somit zu einer höheren Reaktivität aromatischer Isocyanate.

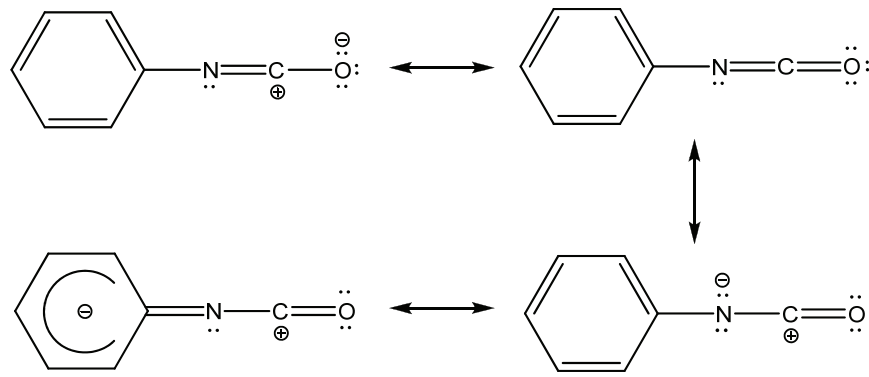


Abbildung 48: Resonanzstrukturen der Isocyanatgruppe

Auf Grund ihrer höheren Reaktivität und ihres geringeren Preises werden aromatische Diisocyanate in nahezu allen Polyurethanprodukten eingesetzt.¹⁴⁸ Eine Ausnahme bilden dabei jedoch Anwendungen, bei denen eine hohe Lichtstabilität des Polyurethans benötigt wird.¹⁴⁸ Da aromatische Gruppen innerhalb eines Polyurethans UV-Licht absorbieren können, kann dies zu einer Verfärbung des Polymers führen, weshalb speziell für Anwendungen im Bereich der Lackindustrie aliphatische Diisocyanate eingesetzt werden.¹⁴⁸ Trotz dieser Nachteile stellen aromatische Isocyanate wie 4,4'-Methylenbis(phenyl isocyanat) oder Toluoldiisocyanat auf Grund ihrer einfachen Zugänglichkeit den größten Anteil der weltweiten Isocyanatproduktion dar.^{138,147,148}

Die mit Abstand wichtigste Gruppe der Additionspartner sind OH-gruppenhaltige Verbindungen, welche bereits unter milden Bedingungen zu Carbamidsäureestern addieren.^{148,151} Die Reaktivität nimmt dabei von primären über sekundäre Alkoholen bis hin zu den Phenolen stufenweise ab.¹⁴⁸ Neben Alkoholen reagieren Isocyanate auch mit anderen Verbindungen, die ein acides Wasserstoffatom tragen. So entstehen bei der Reaktion von Diisocyanaten mit Diolen, Diaminen und Dicarbonsäuren Polyurethane, Polyharnstoffe und Polyamide.²⁷ Neben diesen Grundreaktionen hat speziell für die Herstellung von Polyurethanschaumstoffen die Reaktion von Isocyanaten mit Wasser eine fundamentale Rolle.^{138,147,148} Hierbei entsteht als Primäradditionsprodukt Carbamidsäure. Da diese nicht beständig ist, reagiert sie unter Abspaltung von CO₂ weiter zu einem stabilen Amin.^{138,147,148} Auf Grund der höheren Nucleophilie des gebildetenamins reagiert dieses leichter mit einer weiteren Isocyanatgruppe als der in Konkurrenz vorliegende Alkohol, wodurch sich ein symmetrischer Harnstoff bildet (Abbildung 49).^{138,147,148} Da die freiwerdenden CO₂-Bläschen durch die rasch zunehmende Viskosität des Mediums nicht entweichen können, blähen diese dabei das entstehende Polyurethan zu einem feinporigen Schaum auf.²⁷ Das CO₂ übernimmt somit die

Rolle eines Treibgases, während die Polyharnstoffbildung zum Aufbau eines hochmolekularen Gerüsts beiträgt.^{138,147,148} Hauptanwendungen solcher Schäume liegen in zahlreichen Industriebereichen wie z.B. im Automobilbau, im Baustoffsektor oder in der Textil- und Schuhindustrie.^{138, 147, 148}

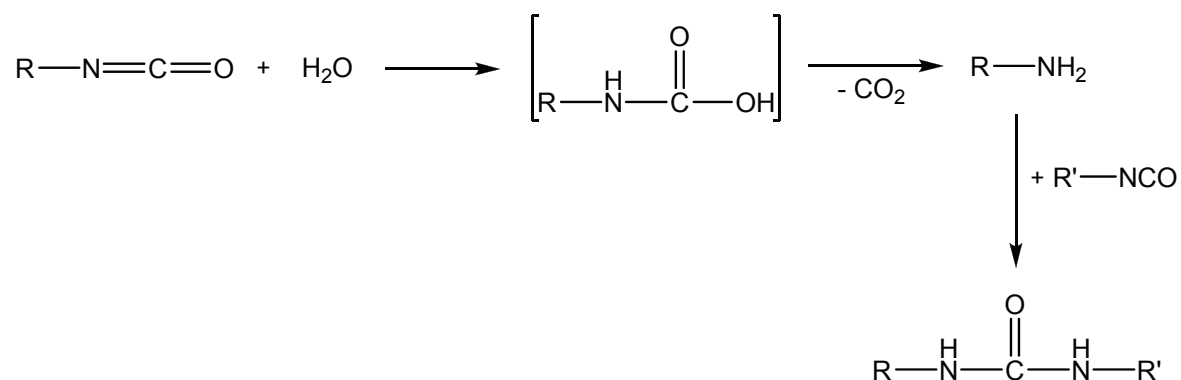


Abbildung 49: Reaktion der Isocyanatgruppe mit Wasser unter Freisetzung von CO₂ und Weiterreaktion mit einer weiteren Isocyanatgruppe unter Bildung eines Harnstoffes

8.3 Erzeugung von Polyurethan-Latices

Polyurethan-Latices werden heute fast ausschließlich als Sekundärdispersionen dargestellt.^{6,152} Der Grund hierfür liegt in der Wassersensitivität der Isocyanatgruppen.^{153,154} Diese ermöglicht es nicht oder nur sehr schwer, die Polyadditionsreaktionen in Emulsions- oder Suspensionssystemen durchzuführen, da es durch die Anwesenheit von Wasser zur Hydrolyse der Isocyanatgruppen kommen kann, was zum Verlust der Stöchiometrie führt ($q \neq 1$).^{147,148,151,154} Als Folge davon werden blasenhaltige und niedermolekulare Polyadditionsprodukte erhalten, welche vor allem beim Einsatz als Beschichtungen ungeeignet sind.¹⁵⁴ Zahlreiche Alternativverfahren wurden daher zur Darstellung von Polyurethandispersionen entwickelt.^{148,154} Alle Verfahren basieren auf einem ähnlichen Prinzip, wobei Polyurethanpräpolymere eingesetzt werden, welche je nach Prozess durch den Einsatz bifunktionaler Amine verlängert (Emulgator-Scherkraft- bzw. Präpolymermischverfahren) oder durch die Destillation eines Lösungsmittels (Aceton- bzw. Ketimin/Ketazinverfahren) als Latices erhalten werden können.^{148,154} Die beiden bedeutendsten Herstellungsmethoden sind der Acetonprozess und das Präpolymermischverfahren.^{6,152} Der Einsatz von Aminen erfolgt, da diese deutlich nucleophiler als Wasser sind und deshalb die Kettenverlängerung

trotz Anwesenheit geringer Wassermengen sehr gut durchgeführt werden kann. Da alle Prozesse entweder Amine einsetzen oder teilweise erhebliche Mengen an Wasser enthalten, führen diese Verfahren zur Ausbildung von harnstoffhaltigen Polyurethan-Latices.^{148,154,155}

Das älteste beider Verfahren ist der Acetonprozess.^{147,148,152,154,155} Dabei werden in einem ersten wasserfreien Schritt zunächst niedermolekulare NCO-terminierte Polyurethanpräpolymere hergestellt. Der kritische zweite Schritt umfasst dann eine Kettenverlängerung der Präpolymere durch ionisch modifizierte Diamine in organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Aceton, Methylethylketon oder Tetrahydrofuran. Anschließend wird das im organischen Lösungsmittel vorhandene Polyurethan in Wasser dispergiert und die organische Phase destillativ entfernt. Die Vorteile dieses Prozesses sind in der hohen Qualität der Endprodukte und der verlässlichen Reproduzierbarkeit zu sehen. Allerdings birgt dieser Prozess auch eine Reihe von Nachteilen. So können nur lineare und in Aceton lösliche Polyurethane dargestellt werden, und es müssen große Mengen an Lösungsmittel eingesetzt und abdestilliert werden. Dies führt zusammen mit den mehrstufigen Reaktionsbedingungen zu einem sehr energieaufwendigen Verfahren, welches sich zudem durch nur sehr niedrige Raum-Zeit-Ausbeuten auszeichnet.^{147,148,152,154,155}

Das zweite technische Verfahren stellt der Präpolymermischprozess dar, welcher die Anwendung großer Lösungsmittelmengen umgeht.^{147,148,152,154,155} Dabei wird hydrophiliertes NCO-terminiertes Polyurethanpräpolymer direkt in Wasser dispergiert. Die Kettenverlängerung erfolgt anschließend durch Zugabe von Di- oder Polyaminen. Um zudem die NCO-Wasser-Reaktion weiter zu unterbinden, werden ausschließlich aliphatische Diisocyanate bei sehr niedrigen Temperaturen unter Zuhilfenahme spezieller Katalysatoren eingesetzt. Da sich jedoch die Reaktion der Isocyanatgruppen mit Wasser nicht quantitativ unterdrücken lässt, sind die mechanischen Eigenschaften der dabei erhaltenen Polyurethane im Vergleich zu denen des Acetonprozesses deutlich schlechter.^{146,147,148,152,154,155}

Eine grundlegend verschiedene Strategie zur Bildung von Polyurethan-Latexpartikeln wurde innerhalb der letzten Jahre durch Anwendung von Miniemulsionen beschritten.^{144,145,146,156} Dabei werden weniger reaktive Diisocyanate in wässrigen Miniemulsionen formuliert und deren Reaktion sowohl mit niedermolekularen Diolen als auch mit Polyolen durch den Einsatz von tertiären Aminen oder Organozinnverbindungen katalysiert.^{144,145,146} Dieser Ablauf besitzt den Vorteil, dass geringe Lösungsmittelmengen eingesetzt werden können und der Zugang zu einer wässrigen Polyurethanprimärdispersion in

einem Schritt und auf einfache Art und Weise erfolgt.^{144,145,146,156} Die in diesem Prozess erhaltenen Polyurethan-Latices weisen Partikelgrößen von 0,1 bis 0,7 μm auf. Der Einsatz einer wässrigen kontinuierlichen Phase erlaubt jedoch die Reaktionen nur unter Verwendung von mit Wasser wenig reaktiven meist aliphatischen Diisocyanaten wie z.B. Isophorondiisocyanat durchzuführen. Die Anwendung reaktiverer Isocyanate wie z.B. Hexamethyldiisocyanat oder aromatischen Isocyanaten bleibt mit diesem System dagegen völlig verwehrt.^{144,145,146}

Wie sich jedoch bei der Umsetzung aliphatischer Diisocyanaten in wässriger Miniemulsion zeigte, wiesen auch in diesem Fall die dargestellten Polyurethane einen Harnstoffgehalt von bis zu 17 % auf.^{144,156} Dies konnte anhand von FT-IR-Messungen aufgeklärt werden (Abbildung 50). Auf Grund dieses hohen Harnstoffgehaltes zeigten diese Materialien gegenüber den reinen Polyurethanen deutlich veränderte mechanische Eigenschaften, was auf die Einführung zusätzlicher Wasserstoffbrücken zurückzuführen ist.¹⁵⁷ Weiterhin ergaben sich durch die während der Reaktionen nicht mehr korrekt eingehaltenen Stöchiometrien lediglich Molekulargewichte (M_n) von maximal 13 000 g/mol, wobei die Dispersitäten bis zu 5,2 betragen.¹⁵⁶

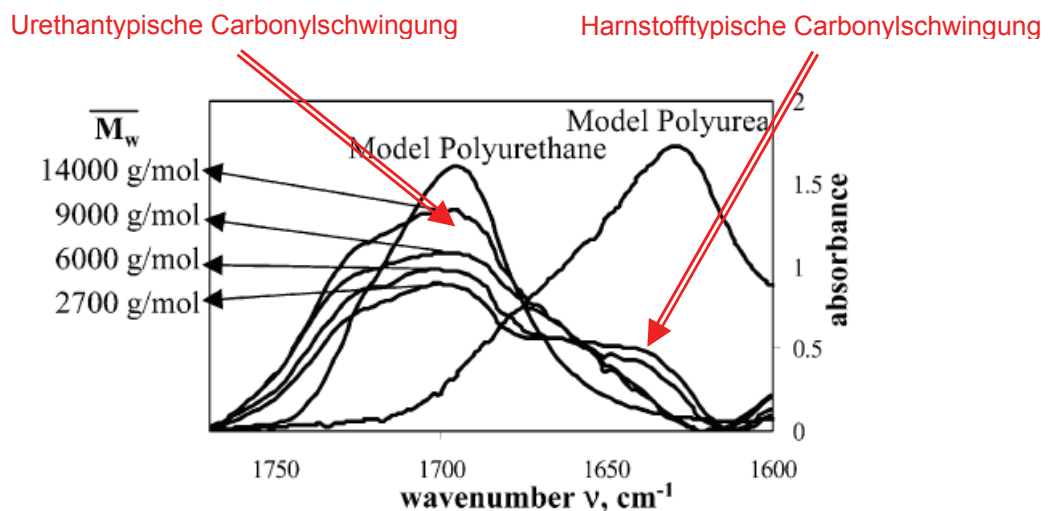


Abbildung 50: IR-Spektren der in Miniemulsion dargestellten Polyurethanpartikel¹⁵⁶

8.4 Konzept der nicht-wässrigen Emulsionspolyaddition

Um die im vorhergehenden Kapitel diskutierten Nachteile zu umgehen, sollen Polyadditionen in nicht-wässriger Emulsion durchgeführt werden. Die Motivation ist dabei, ein Verfahren zu entwickeln, welches es ermöglicht, hochmolekulare Polyurethane als Primärdispersion - ohne das Auftreten von unerwünschten und teilweise unkontrollierbaren Nebenreaktionen mit Wasser - darzustellen. Zudem soll erreicht werden, neben den aliphatischen auch die preiswerteren und deutlich reaktiveren aromatischen Diisocyanate einzusetzen.

Basierend auf den in Kapitel 4 entwickelten Emulsionssystemen sollen in diesem Fall Polyadditionen innerhalb der dispergierten Phase, also in den mit polarem Lösungsmittel gequollenen Mizellen, stattfinden. Als polare Lösungsmittel sollen sowohl DMF als auch Acetonitril und als unpolare Cyclohexan, n-Hexan und Tetradecan eingesetzt werden. Die Stabilisierung der Emulsion soll durch den Einsatz des bereits für andere Reaktionen als überaus geeignet gefundenen biphasischen PI-b-PMMA-Copolymers erreicht werden.

Ähnlich zur Darstellung der Polyester- und Polyamid-Latices muss auch zur Ausbildung diskreter Polyurethan-Latexpartikel sichergestellt werden, dass die hierzu notwendigen Polyadditionsreaktionen ausschließlich innerhalb der gequollenen Mizellen und nicht in der kontinuierlichen Phase stattfinden. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen, ist die Auswahl der Monomere, also der Diisocyanate und der Diole. Ist eines der beiden Monomere ausschließlich innerhalb der dispergierten Phase löslich (nur innerhalb der Mizellen) und das zweite Monomer in beiden Phasen vorhanden so kann eine Polyadditionsreaktion nur innerhalb der Mizellen stattfinden. Da bereits aus den Ergebnissen der nicht-wässrigen Emulsionspolykondensation Diole bekannt sind, welche ausschließlich in der dispergierten Phase gelöst werden können, war es zunächst notwendig, geeignete Diisocyanate zu finden, welche entweder in beiden oder nur innerhalb der dispergierten Phase löslich sind. Aus diesem Grund wurden zunächst unterschiedliche Isocyanate auf ihre Löslichkeit in DMF, Acetonitril, n-Hexan, Tetradecan und Cyclohexan hin untersucht. Als Isocyanate wurden dabei 4,4'-Methylenbis(cyclohexyl isocyanat) (HMDI) und 4,4'-Methylenbis(phenyl isocyanat) (MDI) eingesetzt (Abbildung 52). Diese wurden ausgewählt, da sie repräsentativ für industriell eingesetzte Diisocyanate stehen.¹³⁷ Die durchgeführten Experimente zeigten, dass HMDI in allen untersuchten Lösungsmitteln und MDI nur in DMF und Acetonitril löslich ist. Daher

erfüllen beide Isocyanate die Notwendigkeit, innerhalb der polaren Phase löslich zu sein und somit an einer Polyaddition innerhalb dieser Phase partizipieren zu können.



Abbildung 51: Zur Emulsionspolyaddition untersuchte Diisocyanate

Bedingt durch die niedrige Reaktivität aliphatischer Diisocyanate ist für die Polyadditionsreaktionen ein Katalysator notwendig. Literaturbekannte Substanzen zur Katalyse solcher Reaktionen sind neben tertiären Aminen unter anderem Organozinnverbindungen, welche hauptsächlich zur Katalyse der Polyurethanreaktionen eingesetzt werden.¹³⁷ Im Falle der nicht-wässrigen Emulsionen soll die Polyadditionsreaktion innerhalb der polaren Phase stattfinden. Demzufolge ist es notwendig, einen exklusiv in dieser Phase löslichen Katalysator zu finden. Hierzu wurden drei für die Polyurethansynthese repräsentative Organozinnkatalysatoren,¹³⁷ Dibutylzinn-2-ethylhexanoat (DBEH), Dibutylzinn-didodecanoat (DBDD) und Dibutylzinn-diacetat (DBDA) ausgewählt (Abbildung 52) und deren Löslichkeit in den bei der nicht-wässrigen Emulsion eingesetzten Lösungsmitteln (DMF, Acetonitril, n-Hexan, Tetradecan und Cyclohexan) untersucht. Dabei zeigte sich, dass sowohl DBEH als auch DBDD in allen Lösungsmitteln löslich sind, wohingegen DBDA ausschließlich in Acetonitril und DMF gelöst werden kann. Wahrscheinlich ist die Unlöslichkeit von DBDA in den unpolaren Solventien auf den polaren Einfluss der Acetat-Gruppe zurückzuführen. Da DBDA nur in polaren Lösungsmitteln gelöst werden kann, erscheint dieser Katalysator somit am geeignetsten zum Einsatz in der dispergierten Phase einer nicht-wässrigen Emulsion.

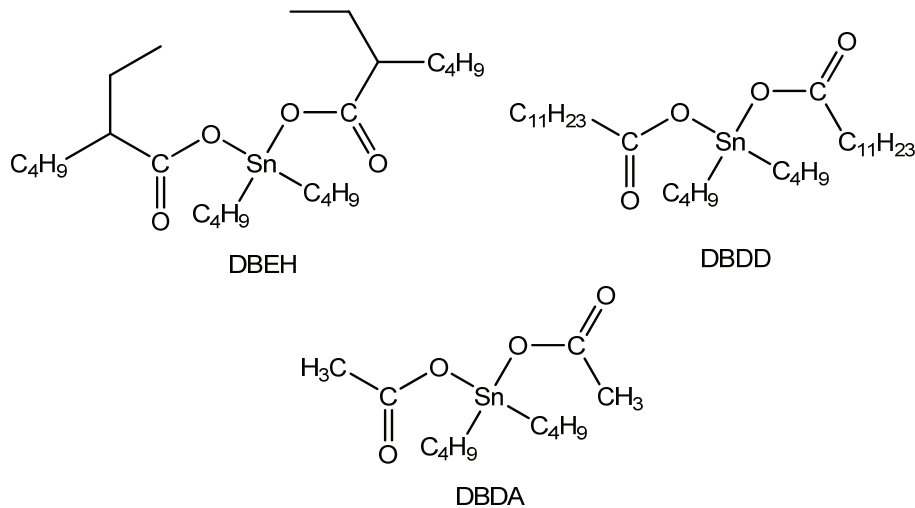


Abbildung 52: Zur Katalyse der Polyaddition untersuchte Katalysatoren

8.5 Darstellung aliphatischer Polyurethan-Latexpartikel

Nachdem für die nicht-wässrige Emulsionspolyaddition sowohl geeignete Isocyanate als auch ein Katalysator gefunden worden waren, bestand der nächste Schritt zunächst darin, ein aliphatisches Polyurethan in nicht-wässriger Emulsion darzustellen (Abbildung 53). Als Diisocyanat wurde das in beiden Phasen lösliche HMDI eingesetzt. Bis(hydroxymethyl)cyclohexan (CHDM) wurde als Diol ausgewählt, da dies aufgrund seines im Vergleich zu Ethylenglycol höheren Molekulargewichts deutlich einfacher zu handhaben war, d.h. kleinere Einwaagefehler nur einen geringen Einfluss auf die Stöchiometrie der Reaktion haben. Als Katalysator für diese Reaktion wurde DBDA ausgewählt.

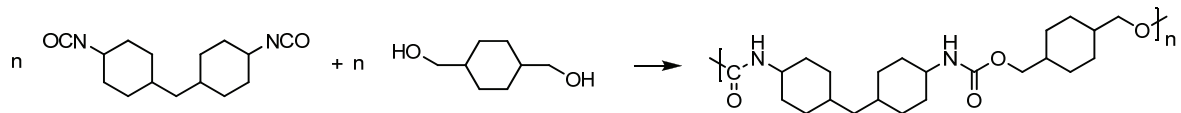


Abbildung 53: Durchgeführte Polyadditionsreaktion in nicht-wässriger Emulsion

Neben Emulsionen aus Acetonitril, dispergiert in Cyclohexan bzw. Tetradecan, wurde auch das System aus DMF als diskontinuierliche und n-Hexan als kontinuierliche Phase untersucht. Die Darstellung der Partikel erfolgte in allen Fällen gleich. Zunächst wurde im ersten Schritt der Emulgator in der unpolaren Phase vorgelegt. Anschließend erfolgte die

Zugabe der polaren Phase, in welcher zuvor das eingesetzte Diol und der Katalysator gelöst wurden. Die Charakterisierung beider Phasen mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ergab dabei, dass sowohl die eingesetzten Diole als auch der Katalysator ausschließlich innerhalb der dispergierten Phase vorhanden waren. Nach Zugabe des Diisocyanates zur gebildeten Emulsion setzte die Polyadditionsreaktion durch Diffusion des HMDI in die dispergierte Phase ein (Abbildung 54).

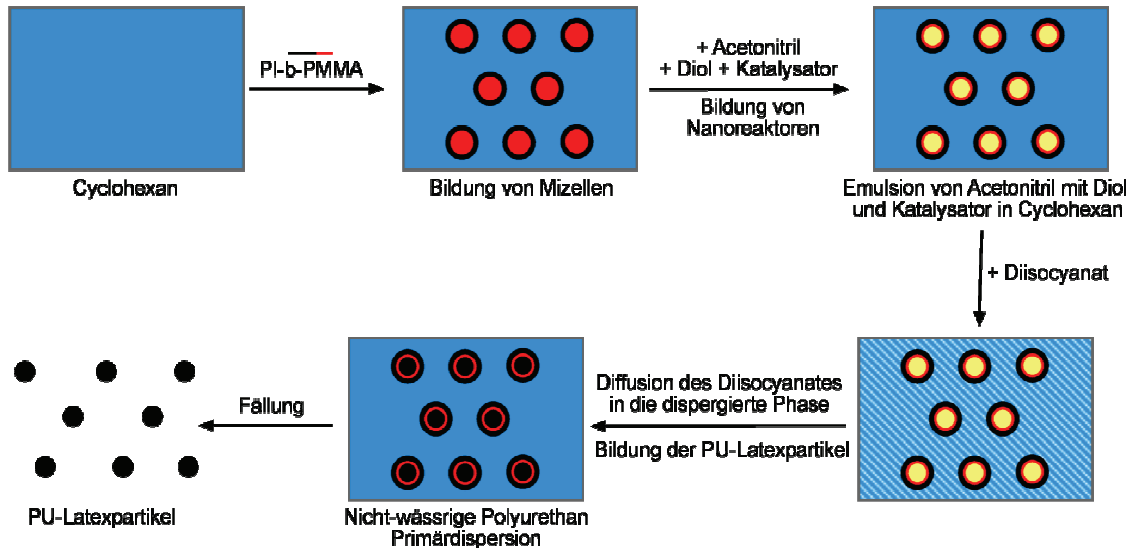


Abbildung 54: Schema der nicht-wässrigen Emulsionspolyaddition mit HMDI

Dadurch, dass das eingesetzte Diol ausschließlich innerhalb der polaren Phase löslich ist, kann in beiden Fällen die Bildung des Polyurethans exklusiv innerhalb der polaren Tröpfchen als sicher angenommen werden. Die dabei verwendeten Reaktionsbedingungen der durchgeführten Polyadditionen sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

Tabelle 20: Bedingungen der nicht-wässrigen Emulsionspolyaddition

#	Emulsion	Diol	n_{Diol}	Isocyanat	$n_{\text{Isocyanat}}$	Katalysator	$n_{\text{Katalysator}}$
			/ mmol		/ mmol		/ mg
213	AcN/TaDec	CHDM	1,6	HMDI	1,6	DBDA	50
219	AcN/TDec	CHDM	1,6	HMDI	1,6	DBDA	50
223	AcN/CH	CHDM	1,6	HMDI	1,6	DBDA	50
224	AcN/CH	CHDM	1,6	HMDI	1,6	DBDA	50
R24	DMF/Hexan	CHDM	1,6	HMDI	1,6	DBDA	50
229	DMF/Hexan	CHDM	1,6	HMDI	1,6	DBDA	50
258	DMF/Hexan	CHDM	1,6	HMDI	1,6	DBDA	50

Um die erhaltenen Partikel zu charakterisieren, wurden diese nach Abschluss der Polyaddition durch Zugabe eines Überschusses an polarer Phase isoliert. Die erfolgreiche Durchführung der Polyadditionsreaktionen konnte in allen Fällen mittels $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Untersuchungen an den Polyurethanpartikeln nachgewiesen werden. Zudem gelang es mit Hilfe der IR-Spektroskopie, weitere Charakterisierungsdaten über die gebildeten Polyurethane zu erhalten. So zeigte sich durch das Verschwinden der Isocyanatbande bei 2260 cm^{-1} und das Auftreten der urethanspezifischen Carbonylabsorption bei 1685 cm^{-1} sowie der Amidbanden bei 3317 und 1523 cm^{-1} nicht nur eine erfolgreiche Darstellung der Polyurethane, sondern auch, dass das gebildete Polyurethan keinerlei Isocyanatendgruppen aufwies. Bedeutsam war auch, dass keine Bande bei 1650 cm^{-1} beobachtet wurde. Da eine dort vorhandene Bande für vorhandene Harnstoffsegmente charakteristisch wäre, kann hieraus geschlossen werden, dass keine Harnstoffsegmente während der Polyaddition gebildet wurden. Somit kann geschlussfolgert werden, dass die Polyurethane in nicht-wässriger Emulsion erfolgreich hergestellt werden konnten und durch die wasserfreien Reaktionsbedingungen keinerlei Nebenreaktionen mit Wasser stattgefunden haben, welche zur Bildung von Harnstoffsegmenten geführt hätten. Die Verhinderung der Harnstoffsegmentbildung ist dabei einer der entscheidenden Vorteile der Polyurethandarstellung in nicht-wässriger Emulsion. Im Vergleich zu allen anderen literaturbekannten Verfahren zeigt sich bei der nicht-wässrigen Emulsion erstmals die Möglichkeit, in nur einem Syntheseschritt Polyurethane als Primärdispersion darzustellen und durch die Verhinderung von Harnstoffsegmenten die mechanischen Eigenschaften der Polyurethane nicht unkontrolliert zu verändern.

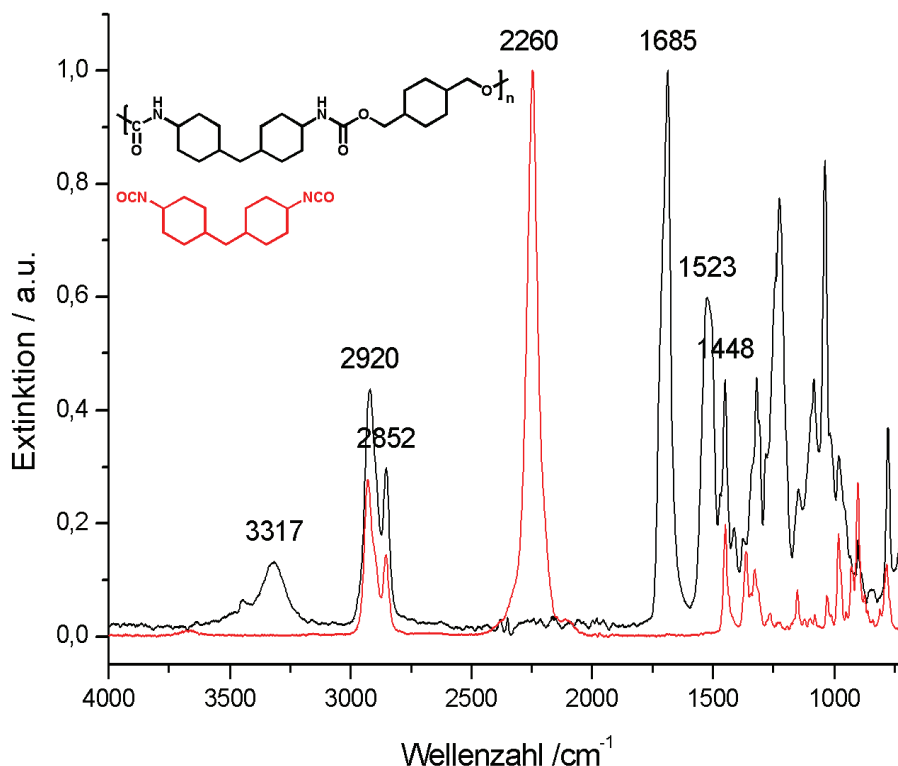


Abbildung 55: FT-IR-Spektren des eingesetzten aliphatischen Isocyanates (HMDI, rot) und des mit CHDM gebildeten aliphatischen Polyurethans (Experiment 219, schwarz)

Als Hauptgrund für diese attraktive Möglichkeit sind dabei die wasserfreien Bedingungen der nicht-wässrigen Emulsionen zu sehen. Da unter diesen Reaktionsbedingungen die Stöchiometrie zwischen eingesetztem Diol und Diisocyanat nicht durch die Nebenreaktion der Isocyanate mit Wasser gestört wird, wurden in einem weiteren Schritt die Molekulargewichte und Umsätze der gebildeten Polyurethane studiert. Dies ist deshalb von speziellem Interesse, da vor allem im Falle der Polyaddition in wässriger Miniemulsion der Verlust der äquimolaren Stöchiometrie durch Nebenreaktion mit Wasser als Hauptursache für sehr niedrige Molekulargewichte und Umsätze gesehen wird.

Um die Molekulargewichte der Polyurethane zu bestimmen, wurden GPC-Messungen an allen Proben durchgeführt, wobei die Kalibrierung gegen Polystyrol in DMF erfolgte (Tabelle 21). Anhand der durchgeführten Messungen konnten Molekulargewichte (M_n) von bis zu 40 000 g/mol mit einer Dispersität von 2,0 bestimmt werden (Abbildung 56). Da die für eine Stufenwachstumsreaktion typische Dispersität erreicht wurde, ist dies ein Hinweis darauf, dass die gewählten Reaktionsbedingungen für die Polyadditionsreaktion nahezu ideal waren.

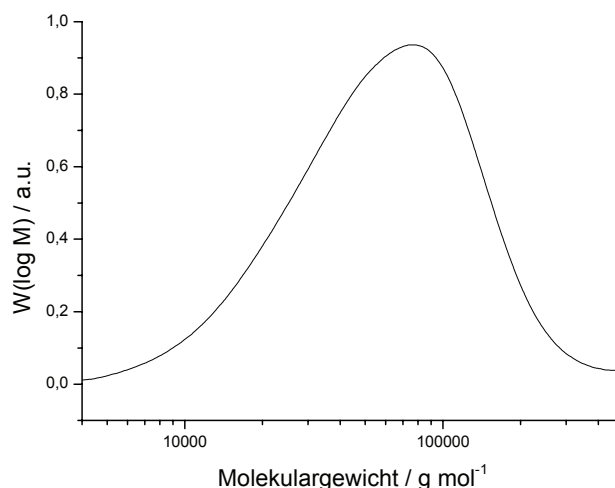


Abbildung 56: GPC-Spektrum eines dargestellten Polyurethans (Experiment 219)

Der Vergleich der erhaltenen Molekulargewichte mit denen der in wässriger Miniemulsion dargestellten Polyurethane zeigt, dass in nahezu allen Fällen deutlich höhere Molekulargewichte erzielt wurden.¹⁵⁶ So lagen diese in wässriger Miniemulsion bei maximal 13 000 g/mol und somit um etwa 70 % unter denen der nicht-wässrigen Emulsionspolyaddition.¹⁵⁶ Dies ist vor allem deshalb besonders erwähnenswert, da die in wässriger Miniemulsion berichteten Molekulargewichte nur dann erreicht werden konnten, wenn die Isocyanatkomponente in einem Überschuss von etwa 50 % in der Polyaddition eingesetzt wurde. Dies führte allerdings dazu, dass die Stöchiometrie der funktionellen Gruppen nicht ausgeglichen war ($q \neq 1$) und zudem etwa 17 % der Isocyanatgruppen mit Wasser zu Aminen reagierten.¹⁵⁶ Deren Bildung führte dazu, dass bedingt durch deren höhere Reaktivität mit Isocyanaten zahlreiche Harnstoffsegmente innerhalb der Polyurethane gebildet wurden.

Tabelle 21: Molekulargewichte der in nicht-wässriger Emulsion erhaltenen Polyurethane (bestimmt mittels GPC in DMF gegen PS-Standard)

Versuch	M_n	D	Umsatz
	$/g\ mol^{-1}$	$/M_w\ M_n^{-1}$	$/\%$
213	14 000	2,3	97,1
219	9 000	2,9	95,5
223	13 000	2,3	97,0
224	16 000	2,1	97,8
R24	40 000	2,0	99,0
229	15 000	1,8	97,3
258	26 000	2,1	98,4

Unter Anwendung der Carothers-Gleichung war es möglich, anhand der gefundenen Molekulargewichte die Umsätze der Polyadditionsreaktionen zu berechnen. Dabei zeigten sich Umsätze von bis zu 99,0 % (Tabelle 21). Vergleicht man dies mit den in der wässrigen Miniemulsion erreichten Umsätze von maximal 96,8 %, so erscheint der Unterschied auf den ersten Blick zwar gering; bedenkt man aber, dass dies nur einem Polymerisationsgrad (P_n) von etwa 33 entspricht, wohingegen der Umsatz von 99,0% einem P_n von ca. 98 entspricht, dann wird sehr schnell deutlich, welchen entscheidenden Vorteil die nicht-wässrigen Emulsionsbedingungen neben der Verhinderung der Harnstoffbildung darbieten. Wird betrachtet, weshalb die erhaltenen Molekulargewichte und Umsätze diese hohen Werte erreichen, so ist es notwendig, zwei wesentliche Einflüsse auf die Polyadditionsreaktion in Augenschein zu nehmen: Einerseits ist die Abwesenheit von Wasser während der Reaktion zu nennen, welche das Auftreten der Isocyanathydrolyse verhindert und somit während der gesamten Reaktion eine gleichbleibende Stöchiometrie zwischen den Isocyanat- und den Hydroxygruppen ($q \approx 1$) garantiert. Auf der anderen Seite existiert aber noch ein zweiter weit weniger offensichtlicher Einfluss: Die Diffusion des Monomeren von der kontinuierlichen in die dispergierte Phase. Um dies besser zu verstehen, ist es allerdings notwendig, den Mechanismus der in der nicht-wässrigen Emulsion stattfindenden Polyadditionsreaktion am einzelnen dispergierten Tröpfchen genauer zu betrachten (Abbildung 57).

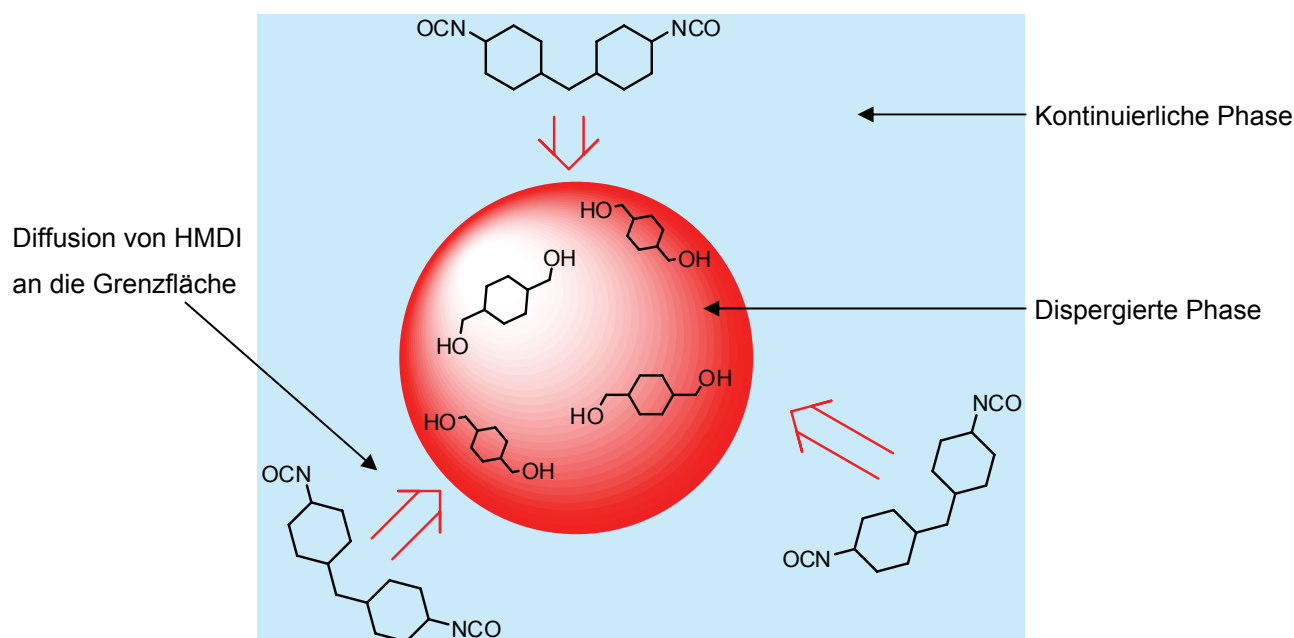


Abbildung 57: Schema der an einem Tröpfchen stattfindenden Polyadditionsreaktion

Zu Beginn der Reaktion können die dispergierten und mit Diol gefüllten einzelnen Lösungsmitteltröpfchen als abgeschlossene Reaktionsräume betrachtet werden, da sich kein Diol außerhalb dieser Tröpfchen aufhalten kann. Erfolgt nun die Zugabe des Diisocyanates, welches sowohl in der kontinuierlichen als auch in der dispergierten Phase gut löslich ist, wird sich dieses zunächst innerhalb der kontinuierlichen Phase verteilen. An der Grenzfläche von kontinuierlicher zu dispergierter Phase kommt es dabei mit dem Diol, welches sich innerhalb der Tröpfchen aufhält, in Kontakt. Somit ist es an dieser Stelle denkbar, dass das Diisocyanat mit dem Diol an der Grenzfläche reagieren kann. Alternativ kann es selbstverständlich auch in Frage kommen, dass das Isocyanat in die Lösungsmitteltröpfchen diffundiert und dort polymerisiert. Wie aber in beiden Fällen zu erkennen ist, wird dieser Vorgang durch die Diffusion des Isocyanates von der kontinuierlichen in die dispergierte Phase kontrolliert. Somit ist es möglich, von teilweise erfüllten Schotten-Baumann-Bedingungen zu sprechen.¹⁵⁸ Diese Bedingungen sorgen ähnlich zur Grenzflächenpolykondensation von Polyamiden dafür, dass die Stöchiometrie beider Komponenten zueinander während der Polymerisation immer optimal eingehalten wird. Hieraus kann geschlussfolgert werden, dass es durch die speziellen Emulsionsbedingungen erstmals ermöglicht wurde, hochmolekulare und harnstofffreie Polyurethane in direkter Emulsionspolyaddition darzustellen. Dies war bisher mit keinem literaturbekannten Verfahren in dieser Einfachheit möglich.

Eine Frage ist natürlich, warum während des Prozesses keine Polyurethanhohlkugeln erhalten werden. Dies lässt sich aber sehr einfach dadurch erklären, dass die sich anfänglich bildenden Polyurethanoligomere auch innerhalb der polaren Phase lösen können und somit im Inneren dieser Tröpfchen durch Zudiffusion von Diisocyanat weiterreagieren.

Bei genauerer Betrachtung der durchgeführten Experimente ist festzustellen, dass die Wahl des gewählten nicht-wässrigen Emulsionssystems keinen signifikanten Einfluss auf die erhaltenen Umsätze oder Molekulargewichte zu haben scheint (Tabelle 20 und Tabelle 21). Daraus ergibt sich, dass sowohl das System Acetonitril in Cyclohexan bzw. Tetradecan als auch das System aus DMF dispergiert in n-Hexan zur nicht-wässrigen Emulsionspolyaddition geeignet sind. Allerdings eröffnet die Verwendung von Tetradecan als kontinuierliche Phase die Möglichkeit, Acetonitril als dispergierte Phase durch Aufheizen der Emulsion auf etwa 70°C oder durch Verminderung des Druckes zu entfernen und somit auf direktem Wege eine Polyurethanprimärdispersion zu erhalten.

Zur Bestimmung der mittleren Partikelgröße wurden DLS-Messungen an den in n-Hexan dispergierten Polyurethanpartikeln durchgeführt. Für alle untersuchten Proben wurden dabei Partikelgrößen zwischen 45 und 95 nm bestimmt (Tabelle 22). Die dabei aufgenommenen Partikelgrößenverteilungen waren in allen Fällen monomodal und zeigten eine enge Peakform (Abbildung 58). Ein signifikanter Einfluss der verwendeten Lösungsmittelgemische auf die Partikelgröße konnte dabei nicht gefunden werden. Allerdings ist bei näherer Betrachtung feststellbar, dass die gefundenen Partikelgrößen mit den in Kapitel 2 bestimmten Tröpfchengrößen für die dispergierte polare Phase sehr gut übereinstimmen. Dies kann somit als weiteres Indiz für eine in diskreten Lösungsmitteltröpfchen stattfindende Polymerreaktion gewertet werden.

Tabelle 22: Mittels DLS bestimmte Partikelgrößen der erhaltenen Polyurethan-Latexpartikel

Versuch	Partikelgröße
	/nm
213	95 (± 24)
219	86 (± 26)
223	55 (± 22)
224	45 (± 15)
R24	93 (± 44)
229	60 (± 14)
258	87 (± 31)

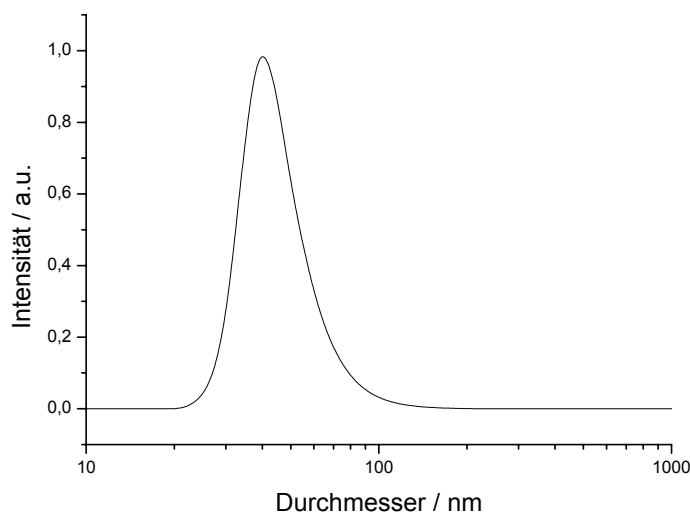


Abbildung 58: Partikelgrößenverteilung einer Polyurethanpartikelprobe (Probe 224)

Um Informationen zur gebildeten Partikelform zu erhalten und zu überprüfen, ob die Partikel eine poröse oder feste Struktur zeigen, wurden SEM-Messungen durchgeführt. Dazu wurden die in n-Hexan dispergierten Partikel auf einen Siliziumwafer getropft und dieser nach dem Verdampfen des Lösungsmittels mittels SEM untersucht. Dabei zeigten sich runde Partikel, deren mittlerer Durchmesser mit dem der DLS vergleichbar ist (Abbildung 59). Zudem konnte beobachtet werden, dass keine Schaumbildung erfolgte und die Partikel somit eine unporöse Struktur aufwiesen. Hierdurch kann ausgeschlossen werden, dass während der Polyurethanbildung CO_2 als Folge einer Nebenreaktion mit Wasser entstanden ist. Diese Beobachtung ist somit mit denen aus IR-Messungen erhaltenen Ergebnissen konsistent.

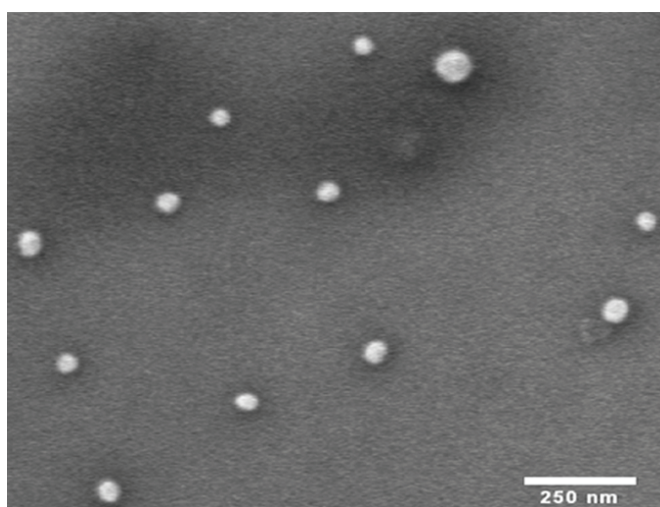


Abbildung 59: SEM-Aufnahme der Polyurethanpartikel (Probe 229)

8.5.1. Variation des Katalysators

Um zu verstehen, ob die Löslichkeit des Katalysators einen Einfluss auf den Umsatz der Polyaddition hat, wurden unter gleichen Bedingungen zwei weitere Experimente unter Verwendung von BDEH als Katalysator durchgeführt (Tabelle 23). Als dispergierte Phase diente dabei jeweils Acetonitril, welches einmal in Tetradecan und ein anderes Mal in Cyclohexan dispergiert wurde. Bei Betrachtung der erreichten Umsätze ist festzustellen, dass diese mit 91,0 bzw. 94,0 % deutlich geringer waren als die Experimente, welche mit DBDA als Katalysator durchgeführt wurden. Da die restlichen Reaktionsbedingungen konstant gehalten wurden, ist davon auszugehen, dass die Löslichkeit des Katalysators einen Einfluss auf den Umsatz der Polyaddition hat. Da der eingesetzte Katalysator in beiden Phasen löslich ist und dieselbe absolute Menge an Katalysator verwendet wurde, war unter diesen Bedingungen die

Konzentration des Katalysators in der dispergierten Phase um einen Faktor von circa acht herabgesetzt. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die hierdurch geringe Konzentration des Katalysators in der dispergierten Phase nicht ausreichend ist, um die Polyaddition genügend zu katalysieren und somit hohe Umsätze und Molekulargewichte zu erzeugen.

Tabelle 23: Bedingungen der Emulsionspolyaddition mit DBEH als Katalysator und unter Verwendung von CHDM (1,6 mmol) als Diol bzw. HMDI (1,6 mmol) als Diisocyanat

Versuch	Emulsion	Katalysator	$n_{\text{Katalysator}}$	M_n	D	Umsatz
			/mg	/g mol ⁻¹	/M _w M _n ⁻¹	/%
210	AcN/TDec	DBEH	50	4 000	1,6	91,0
227	AcN/CH	DBEH	50	6 500	2,0	94,0

Die hier durchgeführten Experimente indizieren, dass die Löslichkeit des Katalysators in den jeweiligen Phasen der nicht-wässrigen Emulsion einen Einfluss auf die erreichten Umsätze hat. Somit erscheint aus diesen Experimenten DBDA als bisher bester Katalysator.

8.5.2. Variation des Diols

Zunächst wurde das Diol variiert, um Informationen darüber zu erhalten, ob es möglich ist, neben einem cycloaliphatischen auch verschiedene aliphatische Dirole in nicht-wässriger Emulsionspolyaddition umzusetzen. Um dies zu überprüfen, wurden sowohl Ethylenglykol (EG) als auch Butandiol (BD) zur Polyaddition mit HMDI verwendet (Abbildung 60).

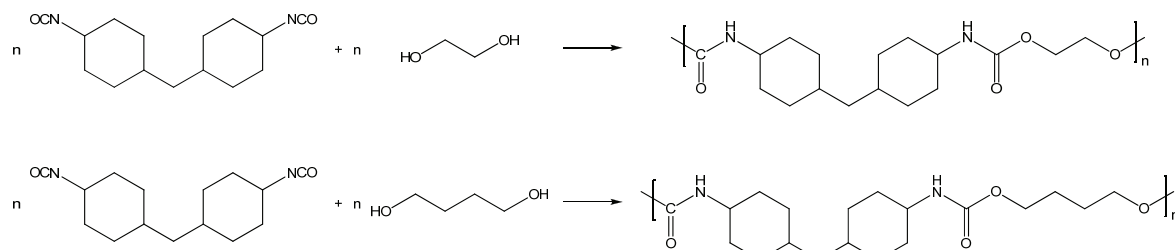


Abbildung 60: Durchgeführte Polyadditionsreaktion in nicht-wässriger Emulsion

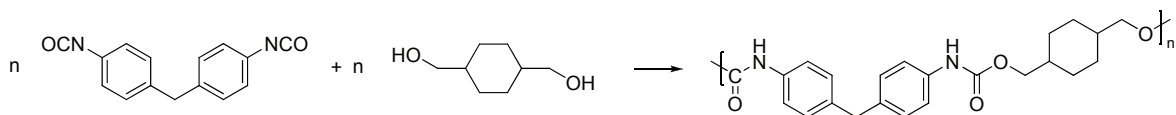
Die dabei angewendeten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 24 zu finden. Bei Betrachtung der erreichten Umsätze ist festzustellen, dass die mit EG durchgeführten Polyadditionen lediglich Umsätze von bis zu 96,6 % zeigten, was zu relativ geringen Molekulargewichten von bis zu 9 500 g/mol führte. Die Ursache für die geringen Umsätze könnte darin begründet sein, dass geringe Einwaagefehler kombiniert mit dem niedrigen Molekulargewicht des EGs zu großen Abweichungen der molaren Stöchiometrie zwischen EG und HMDI führten. Da EG zudem stark hydoskopisch ist, kann zudem die Möglichkeit bestehen, dass kleine Wassermengen vorhanden waren und die Stöchiometrie der Reaktion somit gestört haben. Um die Einwaagefehler zu verringern und zugleich ein etwas weniger hydoskopisches Diol zu verwenden, wurde die Menge an eingesetzten Monomeren verdoppelt und BD als höhermolekulargewichtiges Diol ausgewählt. Unter diesen Bedingungen zeigten sich für die Polyadditionsreaktionen Umsätze von über 97 %, was für dieses Polyurethan Molekulargewichte von über 12 500 g/mol ergibt (Tabelle 24). Die durchgeführten Experimente demonstrieren die Möglichkeit, neben cycloaliphatischen auch linearaliphatische Diole in nicht-wässriger Emulsionspolyaddition einzusetzen. Auch in diesem Fall lassen sich im Literaturvergleich höhere Umsätze realisieren, was somit für eine breite Anwendbarkeit der nicht-wässrigen Emulsionspolyaddition spricht.

Tabelle 24: Emulsionspolyaddition mit unterschiedlichen Diolen (1,6 mmol), HMDI als Diisocyanat (1,6 mmol) und DBDA als Katalysator

Versuch	Emulsion	Diol	n_{DBDA}	M_n	D	Umsatz
			/mg	/g mol ⁻¹	/ $M_w M_n^{-1}$	
215	AcN/TDec	EG	60	6 000	2,9	94,6
226	AcN/CH	EG	50	9 500	2,0	96,6
208	AcN/CH	BD	50	12 500	2,3	97,2
331	AcN/CH	BD	50	11 000	2,4	96,8

8.6 Verwendung eines aromatischen Diisocyanates

Wie bereits am Anfang dieses Kapitels beschrieben, liegt die Reaktivität aromatischer Diisocyanate deutlich über der aliphatischer. Aufgrund dessen und durch das Fehlen wasserfreier Reaktionsbedingungen ist bisher kein Verfahren bekannt, in dem Polyurethanpartikel unter Verwendung eines aromatischen Diisocyanates in nur einem Syntheseschritt dargestellt werden konnten. Durch ihre einfache Zugänglichkeit und ihren damit verbundenen niedrigen Preis ist der Einsatz aromatischer Diisocyanate allerdings für viele Anwendungen vorteilhaft. Im Folgenden soll daher die Verwendung eines aromatischen Diisocyanates in nicht-wässriger Emulsionspolyaddition untersucht werden. Die Darstellung der Polyurethane erfolgte in allen Experimenten unter Reaktion von MDI mit CHDM (Schema 8). Als nicht-wässrige Emulsionen dienten die Systeme von Acetonitril emulgiert in Tetradecan bzw. Cyclohexan und DMF dispergiert in n-Hexan.



Schema 8

Wie auch im Falle der aliphatischen Diisocyanate wurde zuerst die nicht-wässrige Emulsion aufgebaut, wobei CHDM innerhalb der dispergierten Phase aufgelöst wurde. Da MDI ein Feststoff ist, welcher ausschließlich in DMF und Acetonitril löslich ist, erfolgte die Zugabe des Diisocyanates anschließend nicht direkt zur kontinuierlichen Phase der nicht-wässrigen Emulsion. Stattdessen wurde MDI in etwas polarer Phase (Acetonitril oder DMF) gelöst und langsam zur bereits ausgebildeten Emulsion hinzugegeben (Abbildung 61).

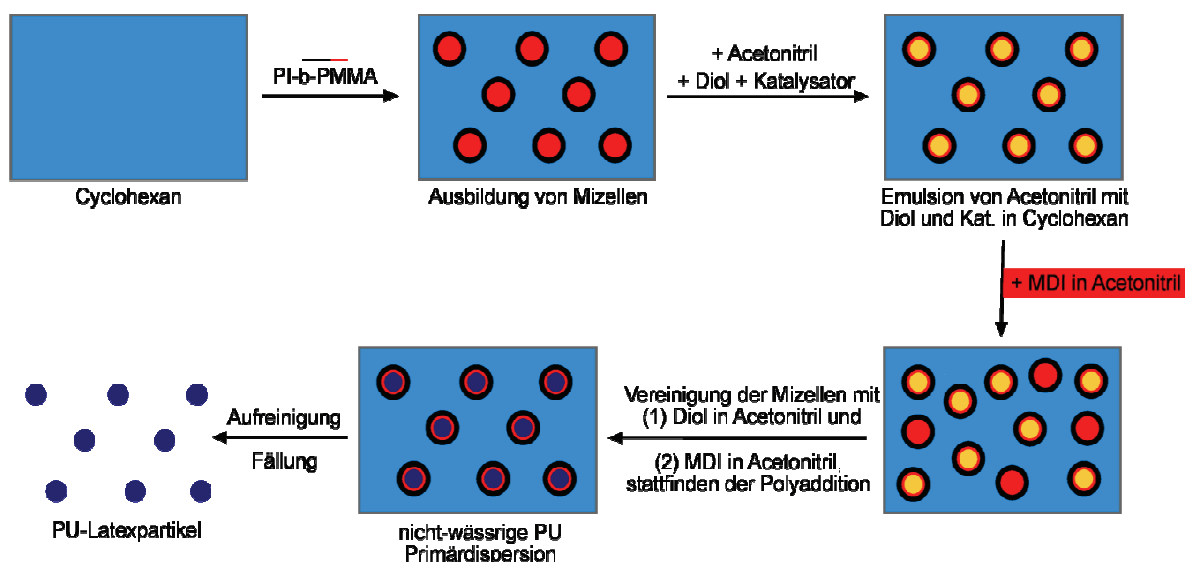


Abbildung 61: Schema der nicht-wässrigen Emulsionspolyaddition mit MDI

Die Vereinigung der jeweils mit Diol und Diisocyanat gefüllten Acetonitriltröpfchen erfolgte anschließend mittels Energieeintrag durch ein Magnetrührwerk. Da beide Komponenten nicht in der kontinuierlichen Phase löslich sind, ist davon auszugehen, dass die Polyadditionsreaktion nach Fusion der einzelnen Lösungsmitteltröpfchen innerhalb der dispergierten Phase erfolgte. Um dabei die Stöchiometrie der Polyaddition möglichst gut einzuhalten, erfolgte die Zugabe des Diisocyanates langsam unter Zuhilfenahme einer Spritzenpumpe. Ähnlich zur nicht-wässrigen Emulsionspolykondensation wurde erhofft, dass dies zu hohen Umsätzen und Molekulargewichten führt. Die Reaktionsbedingungen der durchgeführten Polyadditionsreaktionen sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

Tabelle 25: Bedingungen und Resultate der nicht-wässrigen Emulsionspolyaddition unter Verwendung von 50 mg DBDA als Katalysator

	Emulsion	n_{CHDM}	n_{MDI}	M_n	D	Umsatz	Partikelgröße
		/ mmol	/ mmol	/ g mol ⁻¹	/ $M_w M_n^{-1}$		
214	AcN/TDec	1,6	1,7	11 000	2,7	97,3	80
225	AcN/CH	1,6	1,7	16 500	2,9	98,0	95
230	DMF/Hexan	1,6	1,7	13 000	2,3	97,6	125
259	DMF/Hexan	1,6	1,7	13 000	2,5	97,6	90

Bei den durchgeführten Reaktionen zeigte es sich, dass es zunächst möglich war, unter diesen Bedingungen Polyadditionsreaktionen von MDI und CHDM durchzuführen. Dies konnte durch ¹H-NMR- und FT-IR-spektroskopische Messungen bestätigt werden. Mit Hilfe

der FT-IR-Spektroskopie war es auch in diesem Fall möglich, das Fehlen einer Harnstoffbande bei 1650 cm^{-1} zu beobachten. Daraus lässt sich schließen, dass die Polyaddition ohne den Einfluss von Nebenreaktionen mit Wasser abgelaufen ist.

Da angenommen werden konnte, dass es somit auch möglich war, hochmolekulare Polyurethane in Emulsion darzustellen, erfolgte anschließend eine Bestimmung der Molekulargewichte mittels GPC gegen einen PS-Standard. Diese ergab zahlengemittelte Molekulargewichte von bis zu $16\,500\text{ g/mol}$. Anhand der bestimmten Molekulargewichte wurden anschließend die Umsätze für die jeweiligen Polyadditionen bestimmt. Die berechneten Werte lagen dabei in allen Fällen über 97 %. Anhand dieser Daten kann geschlussfolgert werden, dass es auf Grund der wasserfreien Reaktionsbedingungen erstmals erreicht werden konnte, hochmolekulare Polyurethane unter Zuhilfenahme aromatischer Diisocyanate in Emulsion darzustellen, ohne dabei gleichzeitig die Bildung von Harnstoffsegmenten in Kauf zu nehmen. Wie die Arbeiten von Dyllick-Brenzinger und Landfester aufzeigen, ist es bisher nicht möglich gewesen, Polyurethane auf Basis von aromatischen Diisocyanaten in Miniemulsionsverfahren zu synthetisieren.^{144,146} Wie in diesen Studien gezeigt werden konnte, führt die Verwendung eines aromatischen Diisocyanates in wässriger Emulsion dazu, dass bereits vor dem Stattfinden der Polyaddition bis zu 60 % der Isocyanatgruppen durch das in der kontinuierlichen Phase vorhandene Wasser hydrolysiert werden und somit nicht mehr an der Polyurethanbildung teilnehmen können. Entsprechend führt dies nur zum Aufschäumen der Emulsion und zur Bildung von Oligomeren.

Zur Bestimmung der Partikelgröße wurden DLS-Messungen an in n-Hexan dispergierten Polyurethanpartikeln durchgeführt. Wie beobachtet werden konnte, waren die in n-Hexan redispergierten Polyurethanpartikel nur einige Minuten stabil, bevor sie in Form von größeren Aggregaten ausfielen. Dennoch war es möglich, innerhalb dieser Zeit die Polymerpartikel mittels DLS zu untersuchen. Für alle untersuchten Proben zeigten sich dabei Partikelgrößen zwischen 80 und 125 nm (Tabelle 25). Die Partikelgrößen liegen somit leicht über denen der Polyurethanpartikel, welche durch Reaktion mit einem aliphatischen Diisocyanat dargestellt wurden. Ein Grund dafür kann möglicherweise in der Zugabe des in zusätzlicher polarer Phase gelösten Diisocyanates zu finden sein. Die zusätzliche polare Phase könnte eine Vergrößerung des Volumens der dispergierten Tröpfchen bewirkt und dadurch zur Bildung von größeren Polyurethanpartikeln beigetragen haben. Wie allerdings zu erkennen ist, scheint dies nur einen geringen Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung der Polyurethanpartikel zu haben. Denn obwohl die beobachtete Verteilung im Vergleich zu den

rein aliphatischen Polyurethanen etwas breiter ist, zeigten sie immer noch monomodale Partikelgrößen (Abbildung 62). Die etwas breitere Größenverteilung kann dabei ihre Ursache in der Aggregation von einzelnen Partikeln während der Messung haben.

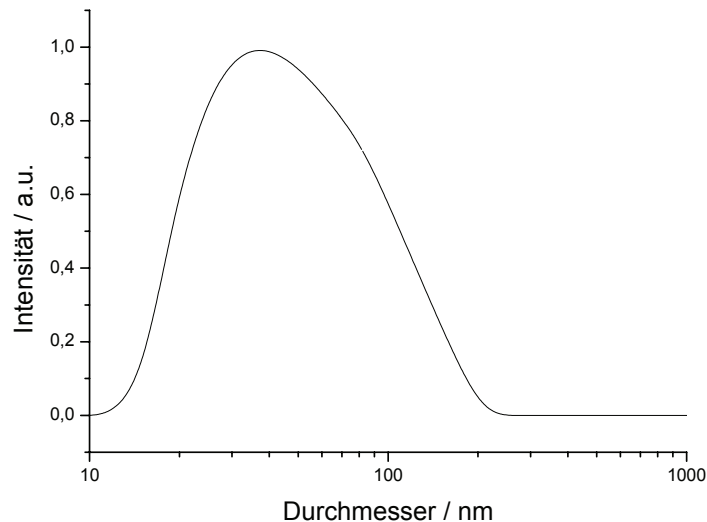


Abbildung 62: Partikelgrößenverteilung einer Polyurethanpartikelprobe (Probe 225)

Ähnlich wie zu den für aliphatische Polyurethane gemachten Beobachtungen konnte auch hier kein signifikanter Einfluss des verwendeten Lösungsmittelgemisches auf die erhaltenen Molekulargewichte oder Partikelgrößen ausgemacht werden.

Obwohl die Partikel, wahrscheinlich auf Grund des teilaromatischen Polyurethans, eine starke Aggregation während des Trocknungsprozesses zeigten, gelang es diese mittels SEM weiter zu charakterisieren (Abbildung 63). Wie zu erkennen ist, weisen die dargestellten Polyurethanpartikel eine sphärische Form auf, wobei die in den SEM-Messungen beobachteten Partikelgrößen mit denen der durch DLS bestimmten konsistent sind. Soweit sich dies in den SEM-Aufnahmen erkennen ließ, zeigte sich zudem, dass die Partikel keinerlei Porosität aufweisen und somit wie aus den IR-Messungen zu erwarten war, kein Hinweis auf die Generierung von CO_2 durch die Nebenreaktion mit Wasser zu finden ist.

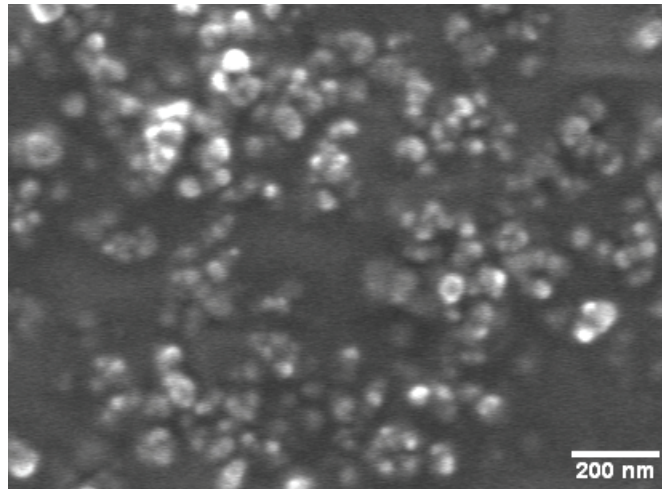


Abbildung 63: SEM-Aufnahme der Polyurethanpartikel (Probe 214)

Aus den vorliegenden Daten lässt sich schlussfolgern, dass es erstmal gelungen ist, Polyurethanpartikel direkt durch den Einsatz aromatischer Diisocyanate in nicht-wässriger Emulsion darzustellen. Durch die wasserfreien Bedingungen war es dabei möglich, die Nebenreaktion der Isocyanatgruppen mit Wasser zu unterdrücken und somit hochmolekulare Polyurethane darzustellen.

Die nun aufkommende Frage ist selbstverständlich, was passiert, wenn die Zugabe von Wasser zur Polyadditionsreaktion kontrolliert erfolgt. Eine Zugabe von Wasser zur Polyaddition aromatischer Diisocyanate ist deshalb von speziellem Interesse, da dadurch die Möglichkeit besteht, die Partikel durch das bei der Reaktion mit Wasser freiwerdende CO_2 porös zu gestalten. Auf diese Weise ist es somit denkbar, nanoskalige Schaumstoffpartikel zu erzeugen.

8.7 Poröse Polyurethan-Latexpartikel

Schaumstoffe stellen das größte Anwendungsgebiet von Polyurethanen dar. Ihr Anteil am weltweiten Polyurethangeschäft beträgt gegenwärtig ca. 80 %.^{147,148,155} Der Begriff Schaumstoff steht dabei stellvertretend für eine große Bandbreite an Materialien mit unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Schaumstoffe können in drei Kategorien eingeteilt werden: Hart-, Halbhart- und Weichschaumstoffe.^{147,148,155} Hartschaumstoffe sind engmaschig vernetzt, weisen eine starre Struktur auf, und ihre Zellen liegen geschlossen bzw. voneinander getrennt vor. Deshalb werden sie zur Isolation oder als strukturelle Konstruktionswerkstoffe, z. B. in Kühlschränken eingesetzt. Polyurethanweichschaumstoffe sind leicht und reversibel verformbar. Auf Grund ihrer offenzelligen Struktur sind sie luftdurchlässig, weswegen sie als Polstermaterialien in der Möbel- und Automobilindustrie eingesetzt werden.^{147,148,155} Auch halbhartes Polyurethanschaumstoffe sind offenzellig, allerdings liegen diese mit ihren elastischen und strukturellen Eigenschaften zwischen denen der Hart- und Weichschaumstoffe. Aus diesem Grund sind sie ideale Materialien für Anwendungen im Fahrzeugbau, wo eine Kombination von Flexibilität und Energieabsorption gewünscht wird.^{147,148,155}

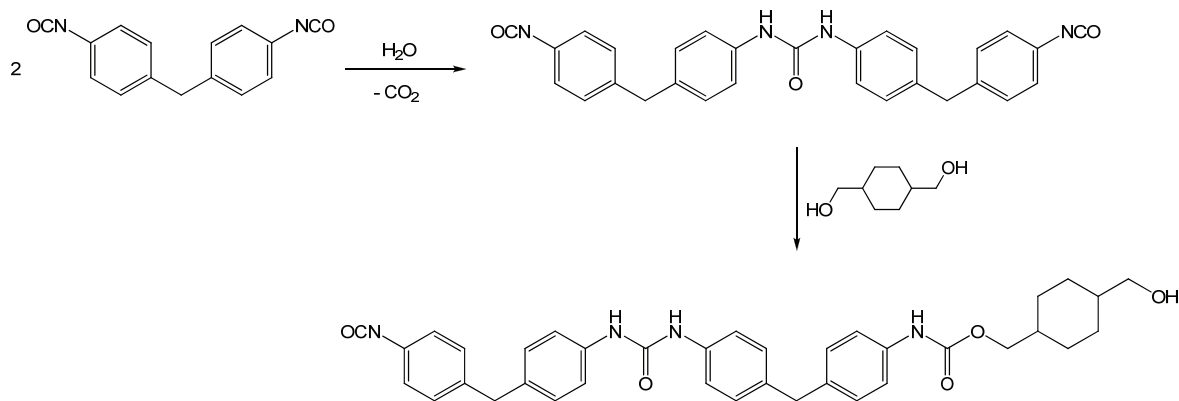
Wie in Kapitel 8.2 beschrieben, erfolgt die Synthese von Polyurethanschäumen durch Reaktion von Diisocyanaten mit Diolen, wobei der Reaktion allerdings geringe Mengen an Wasser zugesetzt werden, um die Generierung von CO₂ und damit das Ausbilden einer Schaumstruktur zu forcieren. Aufgrund ihres niedrigen Preises und ihrer höheren Reaktivität werden für diese Reaktionen aromatische Diisocyanate eingesetzt. Da die gebildeten Schaumstoffe Duroplaste sind, erfolgt die Synthese der Polyurethanschäume immer direkt innerhalb der Form des später gewünschten Bauteiles.

Ein anderes Konzept stellt dagegen die Synthese von Polyurethanschaumpartikeln dar. Bisher können solche Partikel über zwei unterschiedliche Verfahren dargestellt werden: Das erste Verfahren basiert auf der maschinellen Zerkleinerung von Polyurethanschaumplatten unter Verwendung großer Mengen flüssigen Stickstoffs. Obwohl dieses Verfahren den Nachteil hat, dass große Energiemengen zur Zerkleinerung notwendig sind, erlaubt es die großtechnische Herstellung von Polyurethan-Latexpartikeln mit einer Größe von 0,2 bis 0,8 mm.^{159,160} Entgegen diesem Prozess verfolgt die zweite deutlich energieeffizientere Methode eine andere Strategie: Zuerst werden jeweils ein niedermolekulares Polyol mit einem

niedermolekularen Polyisocyanat umgesetzt und die dabei entstehende viskose Flüssigkeit unter Zugabe eines Organozinnkatalysators und CaCO_3 -Pulver in Mineralöl dispergiert und die Polyaddition vollendet. Anschließend werden die Partikel mittels Vakuumfiltration vom Silikonöl getrennt, mit Salzsäure behandelt, um dabei unter Austritt von CO_2 die poröse Struktur zu generieren. Dieser zwar energiesparende, aber dennoch mehrstufige und sehr langwierige Prozess erlaubt die Darstellung von porösen Polyurethanpartikeln mit einer Größe von etwa 0,2 mm.¹⁶¹

Poröse Polyurethan-Latexpartikel haben bisher in verschiedenen Bereichen Anwendungen gefunden. Gepackt in Säulen sind solche Partikel z.B. zur Entfernung anorganischer Ionen oder kleiner organischer Moleküle geeignet.¹⁶² Zudem können sie auch zur Immobilisierung von Enzymen oder als Träger von Katalysatoren in der synthetischen Chemie und der Biologie eingesetzt werden.¹⁶³ Neben dieser Betrachtungsweise ergeben sich allerdings für poröse Polyurethanpartikel noch weitere Anwendungsmöglichkeiten. So wäre es z.B. von Interesse, solche Partikel in Kunststoffkonstruktionsbauteilen als Füller oder Additive einzusetzen, um hierdurch deren Elastizität zu erhöhen, deren Gewicht zu reduzieren oder auch verbesserte Isolationseigenschaften zu erreichen.

Ausgehend von den in den vorherigen Kapiteln durchgeführten Synthesen soll in diesem Kapitel die prinzipielle Darstellbarkeit von nanoporösen Polyurethanpartikeln in nicht-wässriger Emulsion untersucht werden. Die Verwendung einer nicht-wässrigen Emulsion soll es erlauben, poröse Polyurethanpartikel in nur einem Syntheseschritt darzustellen und zugleich die möglichen zu erreichenden Partikelgrößen drastisch zu verringern. Als Modellreaktion soll hierfür ebenfalls die Reaktion von MDI mit CHDM verwendet werden, wobei zur Erzeugung der Porosität geringe Mengen an Wasser der Emulsion zugesetzt werden (Schema 9).



Schema 9

Zur Synthese poröser Polyurethanpartikel in nicht-wässriger Emulsion soll dabei wie folgt vorgegangen werden: Zunächst wird ähnlich zur Synthese der aliphatisch-aromatischen Polyurethane eine nicht-wässrige Emulsion mit in der dispergierten Phase gelöstem Diol, Katalysator und Wasser aufgebaut. Anschließend soll das in etwas polarer Phase gelöste aromatische Diisocyanat zugesetzt und die Reaktion durchgeführt werden. Das aromatische Diisocyanat wurde verwendet, da dies zum einen deutlich preiswerter ist und zum anderen durch seine höhere Reaktivität besser mit Wasser reagieren und somit die Aufblähung des Partikels besser vorantreiben kann. Als Katalysator wurde zunächst das bereits für die Synthese der unporösen Partikeln erfolgreich angewandte DBDA benutzt. Die hierzu durchgeführten Reaktionen sind in Tabelle 26 zusammengefasst.

Tabelle 26: Bedingungen und Resultate der nicht-wässrigen Emulsionspolyaddition, Emulsion: 1,5 g DMF in 12g Hexan, Stabilisator: 0,21 g PI-PMMA XVI

Versuch	Emulsion	n_{CHDM}	n_{MDI}	n_{DBDA}	$V_{\text{H}_2\text{O}}$	$n_{\text{H}_2\text{O}}$
		/ mmol	/ mmol	/ mg	/ ml	/ mmol
264	DMF/Hexan	1,5	1,6	50	0,030	1,66
300	DMF/Hexan	1,5	1,6	50	0,029	1,60
298	DMF/Hexan	1,5	1,6	50	0,020	1,12
302	DMF/Hexan	1,5	1,6	50	0,026	1,44

Die dargestellten Polymere erwiesen sich in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln als nicht löslich. Dies kann möglicherweise durch die Bildung von Biuretstrukturen während des Polyadditionsprozesses zu erklären sein. Dabei addiert sich eine Isocyanatgruppe an eine Harnstoffgruppe innerhalb des gebildeten Polyurethans, was zur Ausbildung von Verzweigungen bzw. Vernetzungen der Polymerketten führt.²⁷ Das Vorhandensein von Harnstoffgruppen kann mittels IR-Spektroskopie gezeigt werden (Abbildung 64). Die mit der Absorptionsbande der urethantypischen Carbonylschwingung bei 1685 cm^{-1} überlappende Bande bei 1660 cm^{-1} , ist dabei als ein starker Hinweis für die Bildung von Harnstoffsegmenten zu sehen. Hieraus kann gefolgert werden, dass es sowohl zur Bildung des Polyurethans als auch zur Bildung von Harnstoffsegmenten innerhalb des Polymeren gekommen ist. Da dies nicht für die in Kapitel 7.4.2 beschriebenen absolut wasserfreien Bedingungen beobachtet wurde, ist es zudem möglich zu schlussfolgern, dass dies die Folge einer Reaktion mit dem hier anwesenden Wasser ist. Da diese Reaktion unter Freisetzung von CO_2 abläuft, ist zu erwarten, dass die gebildeten Partikel eine poröse Struktur aufweisen.

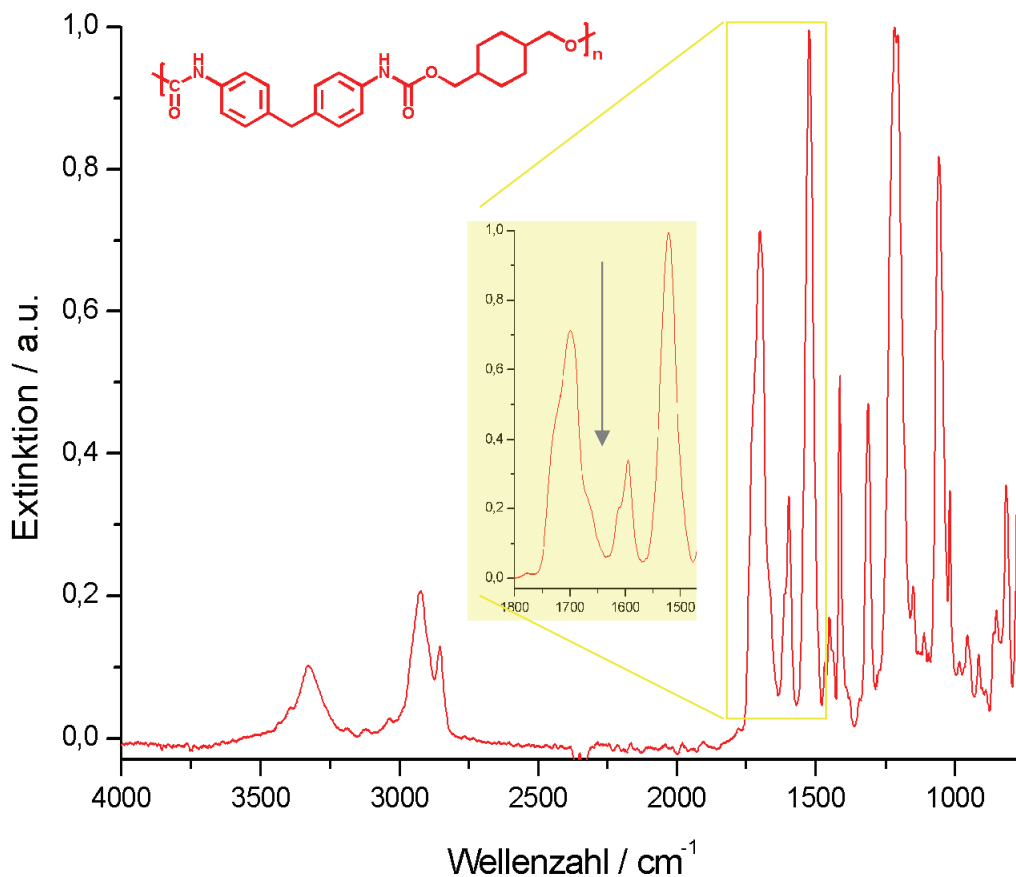


Abbildung 64: FT-IR Spektrum einer Polyurethanprobe (264), gut zu erkennen ist in der Vergrößerung die Schulter der Harnstoffabsorption bei etwa 1660 cm^{-1}

Um zu untersuchen, inwiefern die gebildeten Polyurethane als poröse Partikel vorliegen, wurden SEM-Messungen durchgeführt (Abbildung 66). Die Probenpräparation erfolgte auch in diesem Fall durch drop-casting der in n-Hexan dispergierten Partikel auf einen Siliziumwafer. Anhand der durchgeführten Messungen konnte erkannt werden, dass alle hergestellten porösen Polyurethanpartikel in einem breiten Größenbereich von etwa 0,5 bis 7 μm vorliegen. Obwohl eine Aggregation der Partikel beobachtet werden konnte, ist dennoch erkennbar, dass die hier erreichten Partikelgrößen im Vergleich zur Literatur circa um den Faktor 30 niedriger liegen. Auf Grund der Größe und der starken Aggregatbildung der Polyurethanpartikel war es nicht möglich, diese mit DLS weiter zu charakterisieren bzw. die genaue Partikelgröße zu berechnen.

Bei Betrachtung der Form und Struktur der gebildeten Partikel ist feststellbar, dass diese sowohl sphärisch als auch porös sind. Wie aus Abbildung 65 und Abbildung 66 zu erkennen ist, liegt die Porengröße der Partikel etwa in einem Bereich zwischen 100 und 500 nm. Im Vergleich dazu liegt die Porengröße traditioneller Polyurethanschäume etwa in einem Bereich von 40 – 100 μm .¹⁶⁴ Hieraus kann geschlossen werden, dass es möglich ist, etwa zehnmal kleinere Poren darzustellen.

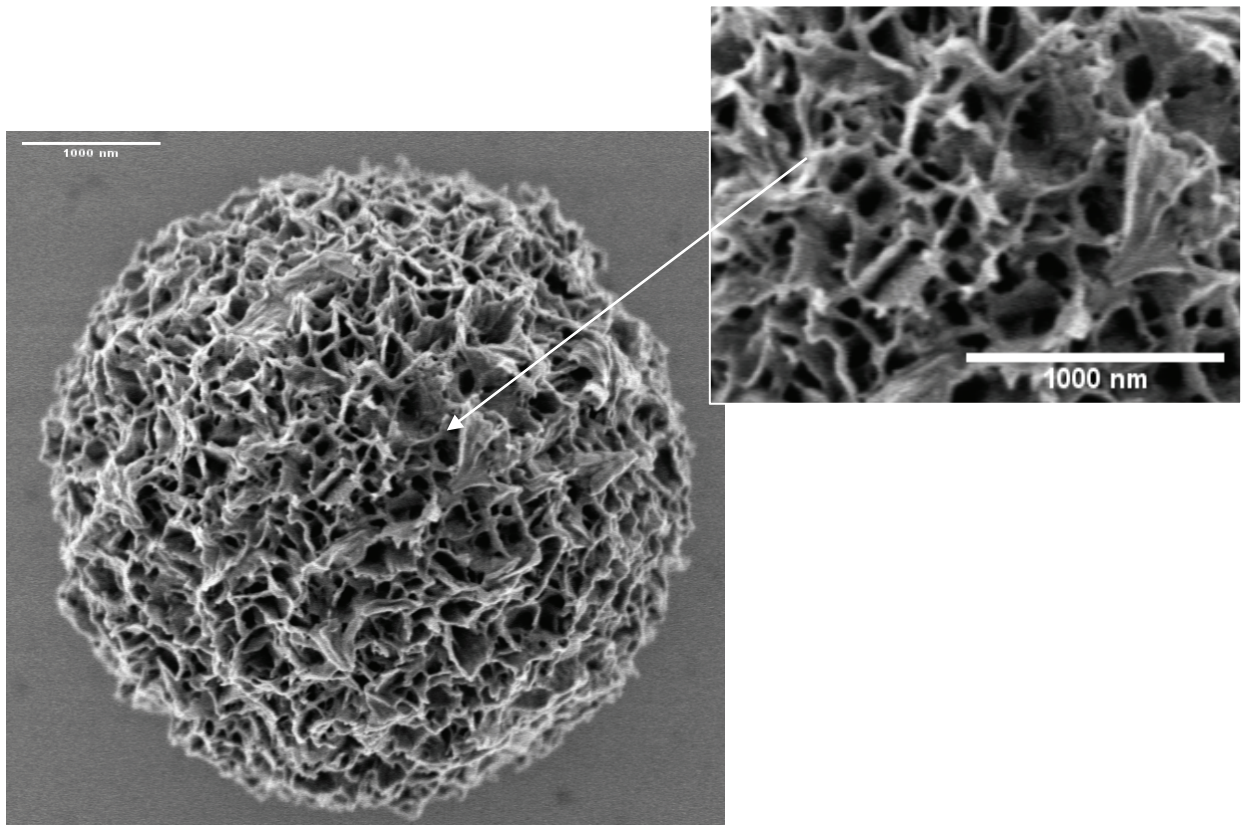


Abbildung 65: SEM-Aufnahmen der porösen Polyurethanpartikel (Probe 264)

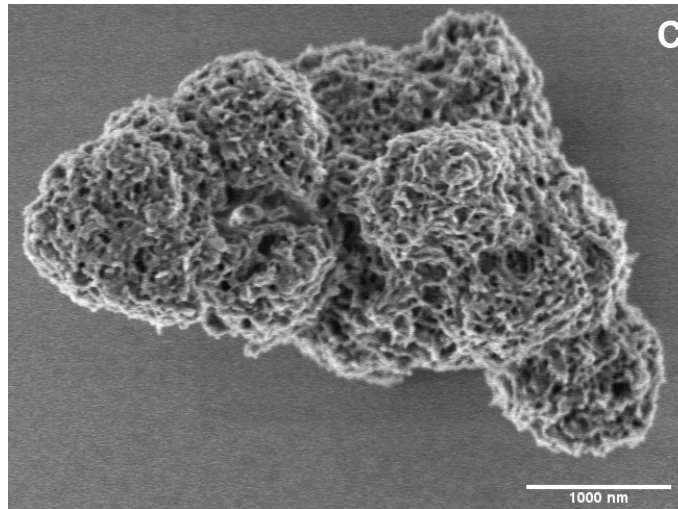


Abbildung 66: SEM-Aufnahmen der porösen Polyurethanpartikel (Probe 302)

Die Porengröße ist deshalb von entscheidender Bedeutung, da sie die Wärmeleitfähigkeit eines Polyurethanschaumes maßgeblich beeinflusst. Die Wärmeleitfähigkeit von Polyurethanschäumen setzt sich aus drei weitgehend voneinander unabhängigen Größen zusammen: (1) der Leitfähigkeit des in den Poren vorliegenden Gases, (2) der intrinsischen Leitfähigkeit des den Schaum bildenden Feststoffes und (3) dem Beitrag durch (Infrarot-)Strahlung.¹⁶⁵ Der Grund, warum die heute gängigen Materialien hinsichtlich der Wärmeisolation deutlich unter dem theoretisch erreichbaren Wert liegen, ist vor allem der erhebliche Beitrag der Gasleitfähigkeit (Konvektion).¹⁶⁵ Diese kann durch geschlossenzellige Schäume und den Einsatz von halogenierten Kohlenwasserstoffen deutlich verkleinert werden.¹⁶⁵ Der Einsatz halogenerter Kohlenwasserstoffe ist allerdings ökologisch bedenklich.¹⁶⁶ Eine Alternative hierzu ist die Minimierung des Porendurchmessers.¹⁶⁵ Hierdurch wird die Wärmeleitfähigkeit des in den Poren vorliegenden Gases signifikant reduziert, indem der Knudsen-Effekt ausgenutzt wird. Hierbei unterschreitet die Porenweite die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle, so können diese kaum noch direkt aufeinander treffen, d.h. die Wärmeleitfähigkeit des eingeschlossenen Gases nähert sich gegen Null an.¹⁶⁵ Aus diesem Grund ist der Einsatz der porösen Polyurethan-Latexpartikel für Isolationsanwendungen überaus interessant. Um allerdings einen niedrigen Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten zu gewährleisten, ist es notwendig, die nanoporösen Latexpartikel, beispielsweise mittels Sprüh- oder Spincoating, zu einem dichten Film zu verarbeiten. Hierdurch wird der Film nicht von größeren Poren zwischen den koagulierten Partikeln durchzogen, welche unter Umständen die intrapartikuläre Gaskonvektion erhöhen können (Abbildung 67).



Abbildung 67: Notwendige Filmbildung der porösen PU-Latexpartikel zur Herabsetzung der intrapartikulären Gaskonvektion

Wichtig ist selbstverständlich ebenfalls die Frage, inwiefern sich die Porosität in das Partikelinnere fortsetzt. Um dies aufzuklären, wurden die porösen Polyurethanpartikel so lange mit Ultraschall behandelt, bis es mit Hilfe des SEM möglich war, Teilstücke dieser Partikel zu beobachten. Wie anhand des in Abbildung 68 dargestellten halben Polyurethanpartikels zu erkennen ist, scheinen die Partikel auch im Inneren porös zu sein. Außerdem ist es möglich zu erkennen, dass die Poren der Partikel miteinander verbunden sind. Demzufolge könnte dies ein Indiz dafür sein, dass es sich bei den Partikeln um einen offenzelligen Polyurethanschaum handelt. Dies bedeutet, dass es sich somit um Polyurethane aus der Klasse der Hart- oder Halbhartschaumstoffe handeln muss.

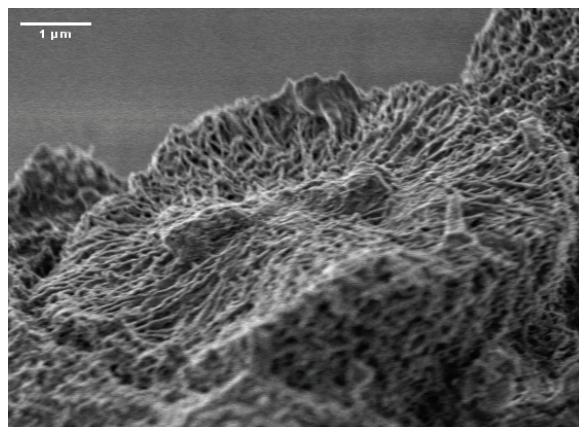


Abbildung 68: SEM-Aufnahme eines halben porösen Polyurethanpartikels

Wie in der Literatur beschrieben ist, spielt die Struktur des Katalysators eine enorme Rolle in Bezug auf die stattfindende Additionsreaktion des Wassers bzw. Alkohols an die Isocyanatgruppe.¹³⁷ Die eingesetzten Katalysatoren lassen sich neben ihren chemisch unterschiedlichen Strukturklassen auch in zwei Hauptklassen einteilen: (1) Substanzen, welche die Reaktion zwischen einer Isocyanatgruppe und einem Alkohol katalysieren (Gelierungskatalysatoren) und (2) Verbindungen, welche die Reaktion dieser Gruppe mit Wasser fördern (Bläschenbildung).¹⁶⁷ Die bisher eingesetzten Organozinnverbindungen, wie z.B. DBDA, werden weitestgehend als Gelierungskatalysatoren eingesetzt, d.h. sie steuern die Reaktion vorwiegend in die Richtung der Urethanbildung. Dass in den hier durchgeführten Reaktionen

trotzdem die Reaktion der Isocyanatgruppe mit Wasser beobachtet werden kann, liegt dabei nicht am eingesetzten Katalysator, sondern an der in Kapitel 8.2 beschriebenen höheren Reaktivität des aromatischen Diisocyanates. Nun ergibt sich selbstverständlich die Frage, was passiert, wenn der Gelierungskatalysator gegen eine Verbindung ausgetauscht wird, welche die Reaktion des Isocyanates mit Wasser fördert. Solche Katalysatoren sind z.B. Verbindungen tertiärer Amine, welche je nach ihrer Struktur eine höhere oder geringere katalytische Wirkung auf die Reaktion der Isocyanatgruppe mit Wasser haben.¹⁶⁸ Ohne hier weiter auf Details einzugehen, soll gesagt werden, dass mit steigender Möglichkeit der Komplexbildung von Katalysator und Wasser die Reaktion in Richtung der Bläschenbildung verschoben wird.¹³⁷

8.7.1. Variation des Katalysators

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) ist ein sehr leistungsfähiger und prominenter Vertreter der tertiären Aminkatalysatoren (Abbildung 69).¹³⁷ Auch wenn dieser Katalysator ebenfalls die Polyurethanbildung fördert, so ist er jedoch gleichzeitig in der Lage, die Reaktion einer Isocyanatgruppe mit Wasser zu katalysieren und somit zur Bildung von CO₂ beizutragen.

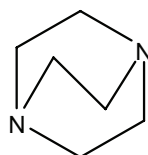


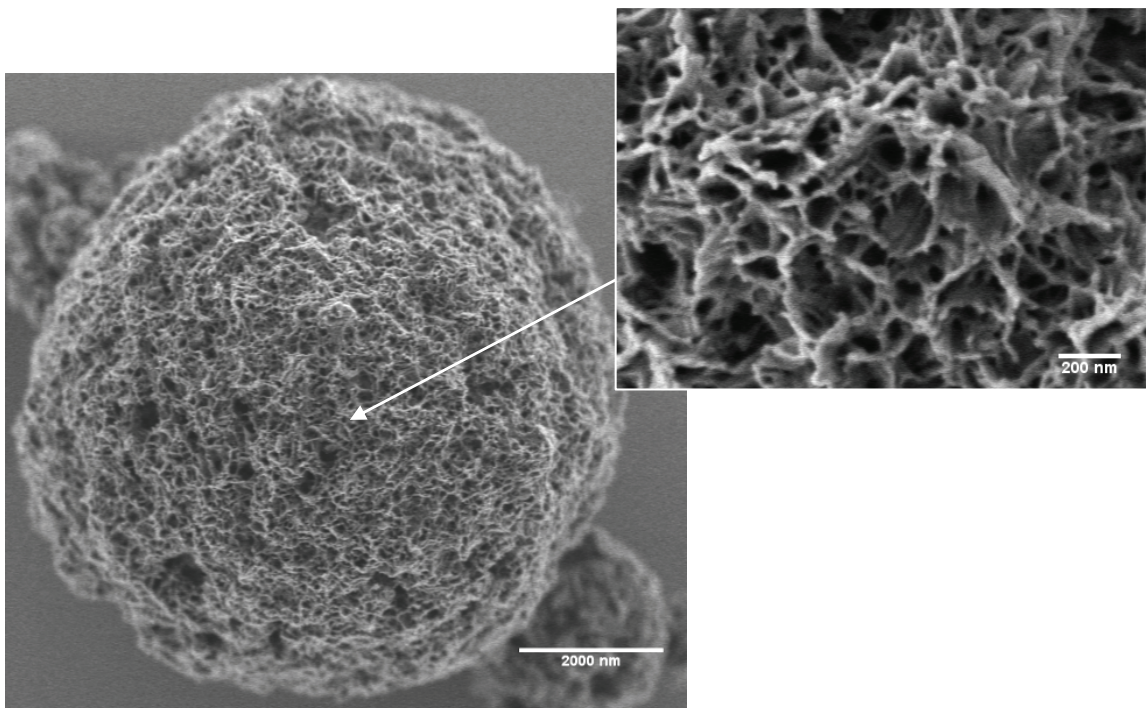
Abbildung 69: Strukturformel von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]oktan (DABCO)

Wird das Experiment 302 unter Anwendung von DABCO statt DBDA als Katalysator wiederholt (Tabelle 27), so ist in diesem ersten Experiment feststellbar, dass die gebildeten Partikel ebenfalls porös sind (Abbildung 70). Die Größe der Partikel von 0,5 bis 8 µm ist mit denen der vorhergegangenen Experimente vergleichbar. Dies ist dadurch zu erklären, dass am nicht-wässrigen Emulsionssystem keinerlei Änderungen bzgl. des verwendeten Emulgators und dessen Konzentration oder des angewendeten Lösungsmittelgemisches durchgeführt wurden. Dies führte dazu, dass die Lösungsmitteltröpfchen, in denen die Polyaddition stattgefunden hat, in etwa die gleiche Größe hatten und somit zur Bildung von etwa gleichgroßen Polyurethanpartikeln geführt haben.

Tabelle 27: Nicht-wässrige Emulsionspolyaddition mit DABCO als Katalysator

Versuch	Emulsion	n_{CHDM}	n_{MDI}	n_{DABCO}	$V_{\text{H}_2\text{O}}$	$n_{\text{H}_2\text{O}}$
		/ mmol	/ mmol	/ mg	/ mmol	/ mmol
308	DMF/Hexan	1,5	1,6	50	0,026	1,44

Wie aber anhand der SEM-Aufnahmen zu erkennen ist, ist die Porengröße deutlich verschieden gegenüber der unter Anwendung von DBDA als Katalysator dargestellten Partikel (Abbildung 70). Im Falle der mit DABCO erzeugten Partikel besteht die Oberfläche aus deutlich kleineren und homogenen Poren. Die erreichten Porengrößen liegen in diesem Fall unter 200 nm und sind somit halb so groß wie die mit DBDA erreichten Porengrößen (Abbildung 70). Da eine literaturbekannte Erklärung für dieses Phänomen nicht gefunden werden konnte, kann man eine mögliche Erklärung in folgender Annahme finden: Da das DABCO im Gegensatz zu DBDA auch teilweise die Reaktion der Isocyanatgruppen mit Wasser katalysiert, führt dies dazu, dass die Reaktion während des gesamten Polyadditionsprozesses homogener abläuft und somit zu einer größeren Anzahl kleinerer CO_2 -Bläschen führt.

**Abbildung 70: SEM Aufnahme der mit DABCO dargestellten Polyurethanpartikel**

Die SEM-Aufnahmen zeigen, dass die hier vorliegenden Partikel ebenfalls eine offenzellige Struktur besitzen. Um diese Annahme zu bestätigen, wurde versucht, mit Hilfe von TEM-Messungen genauere Informationen über die Struktur der Poren zu erhalten. Dazu wurden die Partikel auf ein Kohlenstoffnetz gegeben und mit Hilfe des TEMs untersucht (Abbildung 71). Trotz der Aggregatbildung der Partikel gelang es dennoch, diese mit Hilfe des TEMs zu charakterisieren. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, setzt sich die Porosität auch in diesem Fall in das Innere der Partikel fort. Dabei ist es möglich, auch vereinzelt die Stege zwischen den einzelnen Poren des Polyurethans zu erkennen. Auch wenn es nahe liegt, dass die Zellen voneinander getrennt vorliegen, ist jedoch eine Aussage, ob diese wirklich offenporig sind, nicht eindeutig zu treffen.

Mögliche Stege zwischen den einzelnen PU-Zellen

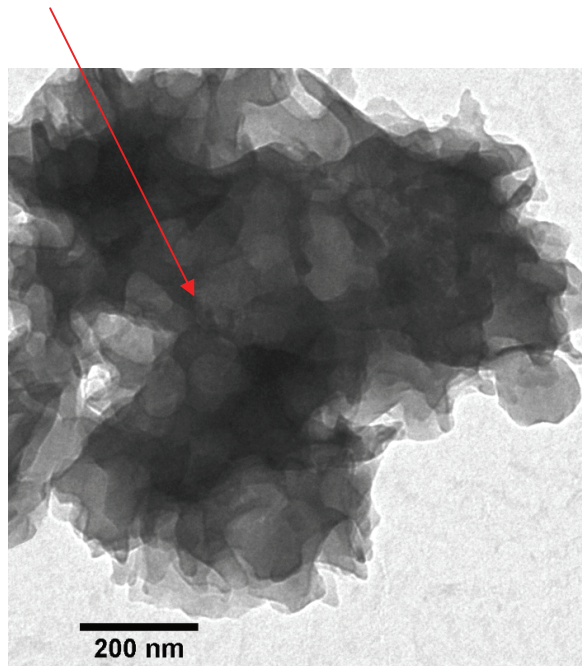


Abbildung 71: TEM Aufnahme der mit DABCO dargestellten porösen Polyurethanpartikel

8.8 Anwendungen der Polyurethan-Latexpartikel

Obwohl der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Ausarbeitung eines nicht-wässrigen Emulsionssystems, der Durchführung von wassersensitiven Polymerisationen und der Darstellung von Primärdispersionen lag, werden nachfolgend auch erste Versuche zur Anwendung der hier dargestellten Polyurethan-Latexpartikel erörtert.

8.8.1. Aliphatische Polyurethanpartikel zum Korrosionsschutz von Stahl

Wie bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel beschrieben, haben Polyurethanpulverbeschichtungen und –bandlacke eine sehr große industrielle Bedeutung.^{6,148,152} Durch ihre sehr gute Adhäsion auf metallischen Oberflächen sowie hohe mechanische Belastbarkeiten werden sie zum Korrosions- und Chemiekalienschutz von Stahloberflächen eingesetzt.¹⁴⁰ Solche Beschichtungen, wie sie z.B. in der Luftfahrtindustrie eingesetzt werden, zeigen typischerweise Filmdicken von 10 bis 60 μm .¹⁶⁹ Da in Kapitel 8.5 gezeigt werden konnte, dass es möglich ist, aliphatische Polyurethanpartikel mit einer Größe von unter 95 nm zu erzeugen, sollen diese in einem ersten Experiment zur Erzeugung von dünnen Polyurethanschichten auf Stahloberflächen genutzt werden. Die Motivation, Polyurethanbeschichtungen dabei dünner zu gestalten, ist vor allem in der Tatsache der Gewichtsreduktion zu finden. Speziell für hochtechnologische Anwendungen ist dies von speziellem Interesse, da sich somit in Mobilitätsanwendungen, wie z.B. im Flugzeug- oder Automobilbau, Energie- und CO₂ Einsparungen realisieren lassen.^{6,148,152}

Um eine Polyurethanbeschichtung zu erzeugen, wurde eine in n-Hexan dispergierte Polyurethanprobe mittels eines Rakels auf eine Stahloberfläche aufgezogen. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei Raumtemperatur durch Abdampfen entfernt. Um einen geschlossenen Partikelfilm zu erzeugen, wurden die Partikel anschließend für 30 Minuten auf der Stahloberfläche gesintert. Die angelegte Temperatur betrug dabei ca. 140°C und lag somit ca. 35°C über der bestimmten Glasübergangstemperatur des Polyurethans. Anschließende Untersuchung der Stahloberfläche mittels FT-IR-Spektroskopie bestätigte das Vorhandensein von Polyurethan auf der Oberfläche. Mittels eines Profilometers ließ sich die Schichtdicke des transparenten Filmes zu ca 2 μm bestimmen. Im Vergleich zur Literatur gelang es demnach in diesem ersten Experiment, ein um den Faktor fünf dünneren Polyurethanfilm auf der

Stahloberfläche zu erzeugen.¹⁶⁸ Da zur Erzeugung des Filmes Polyurethanpartikel mit einem Durchmesser von etwa 55 nm eingesetzt wurden, wohingegen die in der Literatur erzeugten Filme auf Polyurethanpartikeln in einer Größenordnung von etwa 2 bis 5 μm basieren, ist es demzufolge möglich, anzunehmen, dass die Erzeugung der dünneren Polyurethanfilme auf den Einsatz kleinerer Polyurethanpartikel zurückzuführen ist. So ermöglichen es die geringeren Partikelgrößen, die Anzahl der übereinanderliegenden Partikelschichten zu erhöhen und somit, statistisch bedingt, eine homogenere und kontinuierlichere Beschichtung zu erzeugen.

In einem weiteren Schritt wurde die Korrosionsbeständigkeit des Filmes getestet. Hierfür wurde die auf einer Seite beschichtete Stahlplatte für 24 h einer Lösung aus 0,1 N Salzsäure ausgesetzt. Anschließend wurde die Platte mit destiliertem Wasser gereinigt und visuell begutachtet. Es zeigte sich, dass die Bereiche des Stahls, welche mit den Polyurethanpartikeln beschichtet waren, keinerlei Korrosion zeigten, wogegen die unbeschichteten Stellen das Auftreten von Rostflecken zeigten (Abbildung 72).

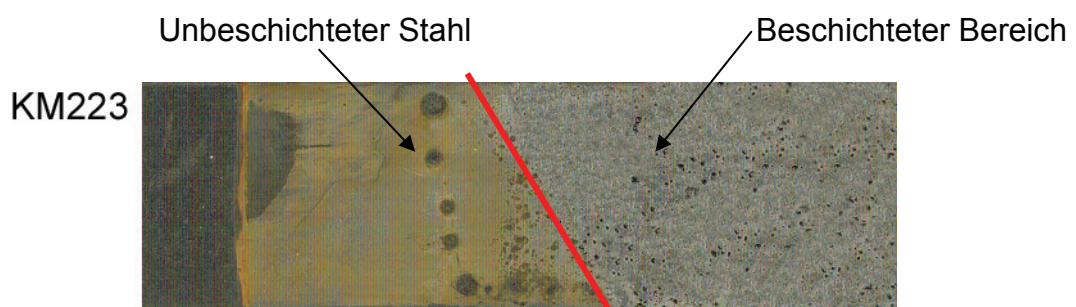


Abbildung 72: Abbildung eines beschichteten und unbeschichteten Stahlblättchens nach Einwirkung von 0,1 N Salzsäure für 24 Stunden.

Mit Hilfe dieser ersten Experimente konnte gezeigt werden, dass die Polyurethanpartikel prinzipiell zur Erzeugung von dünnen und transparenten Polyurethanbeschichtungen eingesetzt werden können. Die im Literaturvergleich um den Faktor fünf dünnere Polyurethanbeschichtung sorgt dabei nicht nur für einen geringeren Materialeinsatz und eine entsprechende Gewichtsersparnis, sondern konnte in diesem ersten Versuch auch erfolgreich zum Korrosionsschutz von Stahl eingesetzt werden.

8.8.2. Poröse Polyurethan-Latexpartikel in der Katalyse von Olefinen

Organische und anorganische Nanopartikel, z.B. PS- oder SiO₂-Partikel, werden auf Grund ihrer geringen Größe und des damit verbundenen großen Volumen-zu-Oberflächenverhältnisses als Trägermaterialien für Katalysatoren in der Synthese von vielen Polymeren genutzt.^{170,171} Vor allem für die katalytische Polymerisation von Olefinen ist die Trägerung der eingesetzten Katalysatoren dabei von besonderer Bedeutung, da es dadurch möglich ist, die Olefinpolymerisation besser zu kontrollieren und die Morphologie sowie die Dichte des Polymerisates besser einzustellen.^{172,173} Bisher wurden hauptsächlich Polystyrolpartikel als organische Trägermaterialien eingesetzt, wobei die Immobilisierung des Katalysators durch das Anbringen nucleophiler Gruppen auf der Partikeloberfläche erreicht wurde.¹⁷⁴ Eine Möglichkeit hierfür besteht dabei im Einsatz von PEO- basierenden Emulgatoren während der Partikelsynthese.

Um zu überprüfen, inwiefern auch die porösen Polyurethanpartikel auf Grund ihrer großen Oberfläche zur Trägerung solcher Systeme eingesetzt werden können, wurden diese in Zusammenarbeit mit Till Diesing als organische Trägermaterialien für die Olefinpolymerisation eingesetzt. Durch ihre hohe Oberfläche steht zu erwarten, dass der auf der Oberfläche immobilisierte Katalysator möglichst homogen verteilt ist und dadurch eine optimale Zugänglichkeit für die eingesetzten Olefine besitzt. Zudem sollten die offenen Porenstrukturen dazu ausgenutzt werden, eine möglichst hohe Fragmentation des Trägers während der Polymerisation zu ermöglichen. Die Fragmentation des eingesetzten Trägers ist deshalb von speziellem Interesse, da der im Polyolefin zurückbleibende Träger nach der Polymerverarbeitung möglichst gut verteilt sein sollte, um durch die Lichtstreuung an diesen Partikeln hervorgerufene Trübungserscheinungen im verarbeiteten Polymer zu verhindern.¹⁷⁵

Um die porösen Polyurethanpartikel als Trägermaterialien in der Olefinpolymerisation einzusetzen, wurden diese von Till Diesing analog zu dem für PS-Latexpartikel entwickelten Trägerungsverfahren behandelt (Abbildung 73).¹⁷⁷

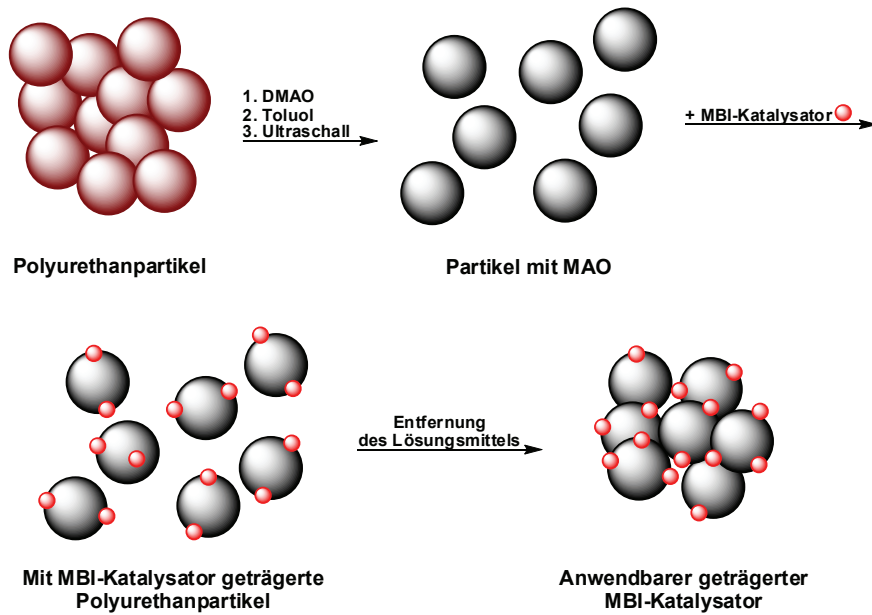


Abbildung 73: Schema zur Auftragung des MBI-Katalysators auf die Polyurethanpartikel

Im ersten Schritt wurden die Partikel mit Methylalumoxan (MAO) behandelt und mit Hilfe von Ultraschall in Toluol dispergiert. MAO dient dabei als Cokatalysator und ist für die Aktivierung des später eingesetzten Katalysators zuständig. Es wird durch partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium mit Wasser hergestellt. Die genaue Funktion als Cokatalysator ist nach wie vor noch nicht genau erklärt, allerdings übernimmt MAO neben der Rolle als Cokatalysator auch die Rolle des Scavengers für Wasser und andere Verunreinigungen in der Polymerisationsmischung, die den später aktivierten Katalysatorkomplex zersetzen können.¹⁷⁶ Im zweiten Schritt wurden den in Toluol dispergierten Partikeln Katalysator zugesetzt und diese vom eingesetzten Lösungsmittel befreit. Als Katalysator wurde das intensiv beforschte und sehr weit verbreitete Dimethylsilyl-bis[2-methyl-benzeindenyl]zirkonium(IV)dichlorid (MBI-Katalysator) verwendet (Abbildung 74). Anschließend wurden die nun mit MBI-Katalysator geträgerten Partikel für erste Experimente in der Gasphasenpolymerisation von Ethen eingesetzt.

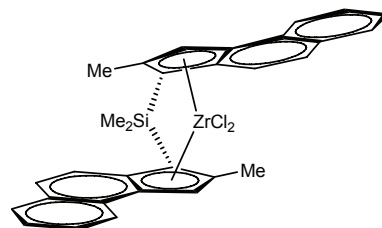


Abbildung 74: Verwendeter MBI-Katalysator zur Trägerung auf die Polyurethanpartikel (Dimethylsilyl-bis[2-methyl-benzeindenyl]zirkonium(IV)dichlorid)

Die Gasphasenpolymerisation wurde deshalb ausgewählt, da sie erlaubt, das Wachstum der Polyolefinpartikel mit Hilfe der Videomikroskopie direkt zu betrachten und somit einen ersten Eindruck über die prinzipielle Verwendbarkeit dieser Partikel als Trägermaterialien verspricht.¹⁷⁷ Zudem gestattet dieses Verfahren den Einsatz kleiner Mengen und ist somit bestens für erste Experimente geeignet. Abbildung 75 zeigt die zu Beginn und nach einer Polymerisationszeit von 90 min bei einem Ethendruck von 4 bar aufgenommenen Bilder. Wie sich erkennen lässt, ist ein deutlicher Größenunterschied der aufgenommenen Partikel zu beobachten. In weiteren Kontrollexperimenten konnte von Till Diesing gezeigt werden, dass diese Größenzunahme durch die Polymerisation von Ethen auf der PU-Partikeloberfläche zu erklären ist. Obwohl es sich bei den durchgeführten Experimenten zunächst um erste Studien an nicht optimierten Systemen handelt, konnte doch berechnet werden, dass die beobachtete Aktivität des Katalysators auf Polyurethanträgerpartikeln in einer ähnlichen Größenordnung liegt wie die unter Anwendung von (SiO₂)-Partikeln als Katalysatorträger. Augenblicklich werden deshalb von Till Diesing, im Rahmen seiner Doktorarbeit, weitere Untersuchungen und Fragmentierungsstudien an den porösen Polyurethanträgersystemen durchgeführt. Dies soll es zukünftig erlauben, höhere Katalysatoraktivitäten bei besserer Trägerfragmentation zu erreichen.

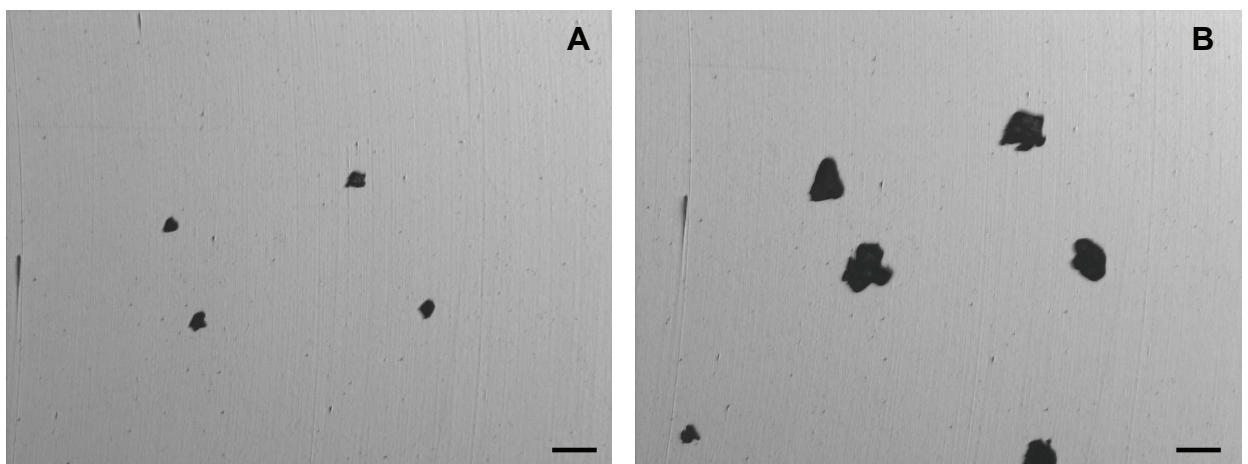


Abbildung 75: Videomikroskopieaufnahme während der Gasphasenpolymerisation mit Ethen, A: zu Beginn der Polymerisation, B: nach 90 min bei 70°C und einem Ethendruck von 4 bar (10 fache Vergrößerung, Maßbalken entspricht 200 µm)

8.9 Fazit der nicht-wässrigen Emulsionspolyaddition

Die entwickelten nicht-wässrigen Emulsionssysteme wurden in diesem Kapitel zur Durchführung von Polyadditionsreaktionen eingesetzt. Dies führte zur Ausbildung von sphärischen Polyurethanpartikeln innerhalb einer Primärdispersion. Ähnlich zu den Polyesterpartikeln erfolgte auch in diesem Fall die Darstellung der Latexpartikel innerhalb der dispergierten Phase.

Um hohe Molekulargewichte und Umsätze zu erreichen, war es notwendig, einen Katalysator zu finden, welcher ausschließlich innerhalb dieser Phase löslich ist. Unter Einsatz von DBDA gelang es erstmals, neben aliphatischen auch aromatische Diisocyanate zur Darstellung von Polyurethan-Latexpartikeln in Emulsion einzusetzen. Die hierbei erreichten Molekulargewichte und Umsätze lagen bei bis zu 40 000 g/mol bzw. 99,0 %. Diese sind im Vergleich zu den von Dyllick-Brenzinger und Landfester durchgeführten Studien zur Darstellung von Polyurethan-Latexpartikeln in wässriger Miniemulsionspolymerisation außergewöhnlich hoch. Es wird davon ausgegangen, dass hauptsächlich zwei Faktoren für diese hohen Molekulargewichte und Umsätze verantwortlich sind: zum einen die wasserfreien Bedingungen, welche die Hydrolyse der Isocyanatgruppen verhindern, und zum anderen die teilweise erfüllten Schotten-Baumann-Bedingungen, welche an der Grenzfläche zwischen dispergierter und kontinuierlicher Phase eine durch Diffusion kontrollierte ausgeglichene Stöchiometrie zwischen Diisocyanat und Diol gewährleisten. In ersten Experimenten konnte zudem die erfolgreiche Anwendung der Polyurethanpartikel zur Beschichtung von Stahloberflächen gezeigt werden. Der Einsatz der Polyurethanpartikel gab die Möglichkeit, dabei um den Faktor fünf dünnere und zugleich korrosionsschützende Beschichtungen darzustellen.

Mittels IR-Spektroskopie konnte in allen Fällen bestätigt werden, dass unter Anwendung wasserfreier Bedingungen keinerlei Harnstoffeinheiten innerhalb der Polyurethane gebildet wurden und es somit erstmals möglich war, harnstofffreie Polyurethanpartikel in nur einem Syntheseschritt darzustellen.

Die Partikelgrößen konnten mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt werden. Beim Einsatz von aliphatischen Diisocyanaten ergaben sich dabei Partikelgrößen von unter 95 nm. Auf Grund der modifizierten Synthesemethoden erbrachte der Einsatz aromatischer

Diisocyanate etwas größere Polyurethanpartikel, welche in einer Größenordnung von unter 125 nm lagen. Dies konnte zudem mittels elektronenmikroskopischer Charakterisierung der Latexpartikel bekräftigt werden. Diese bestätigte zudem die bereits aus der Synthese der Polyesterpartikeln erwartete sphärische Form der Partikel.

Ein unterschiedliches Verhalten wurde beobachtet, wenn zur Emulsion kleine Mengen an Wasser gegeben wurden. In diesem Fall war es möglich, durch teilweise Hydrolyse der eingesetzten Diisocyanate und der damit verbundenen Freisetzung von CO₂ sphärische und mikroskalige Polyurethanschäume zu erzeugen. Die Porengröße der porösen Polyurethanpartikel lag durch Variation des Katalysators in einem ersten Versuch bei unter 200 nm. Dies ist speziell für die spätere Anwendung der Partikel von extremer Wichtigkeit. Zudem konnte in ersten Versuchen gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist, poröse Polyurethanpartikel auf Grund ihrer hohen Oberfläche erfolgreich als organische Träger in der Olefinpolymerisation einzusetzen.

9 Latexpartikel konjugierter Polymere

9.1 Einleitung

Die bisher in nicht-wässriger Emulsion dargestellten Latexpartikel bestanden vor allem aus Polymeren, welche auf Grund ihrer guten thermischen, mechanischen oder wärme- bzw. chemieresistenten Eigenschaften zahlreiche industrielle Anwendungen finden.¹⁷⁸ Bei allen Partikeln handelt es sich um elektrische Isolatoren mit typischen Durchgangswiderständen von 10^{12} - 10^{18} Ωcm (10^{-12} - 10^{-18} S/cm).¹⁷⁹ Nur wenige Kunststoffe sind intrinsisch, d.h. ohne Zugabe von Füllstoffen, elektrisch leitfähig. Leitfähige Polymere finden heutzutage Anwendungen in organischen Leuchtdioden (OLED)s, in der Photovoltaik sowie in Feldeffekttransistoren und Lasern.^{180,181,182} Prominente Vertreter dieser Materialklasse sind Polyacetylen, Polythiophen, Polypyrrol, Polyparaphenylen und Polyanilin (Abbildung 76). Diese weisen elektrische Leitfähigkeiten (σ) von 10^{-9} - 10^5 S/cm auf. Wie aus Abbildung 77 zu erkennen ist, sind diese intrinsischen Leitfähigkeiten mit denen von Silber, Kupfer oder auch Eisen vergleichbar.

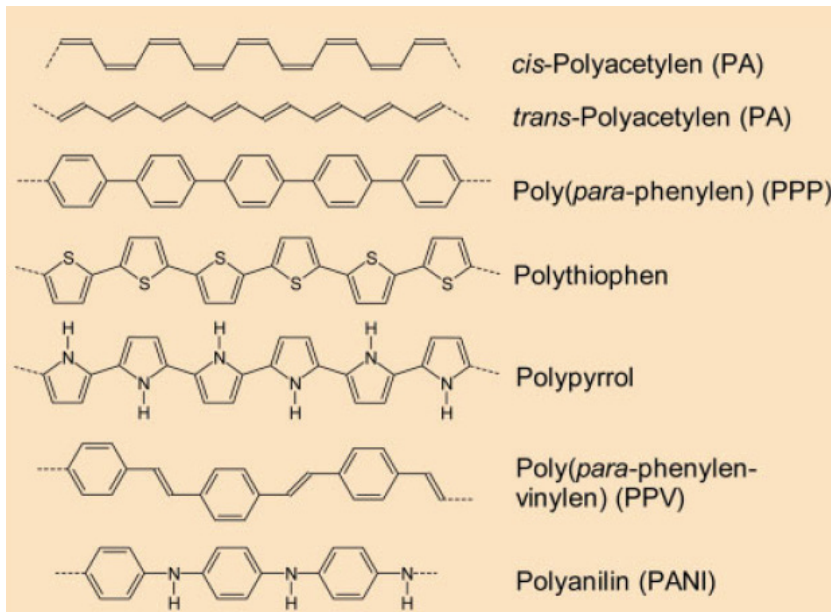


Abbildung 76: Grundstrukturen verschiedener konjugierter Polymere¹⁸³

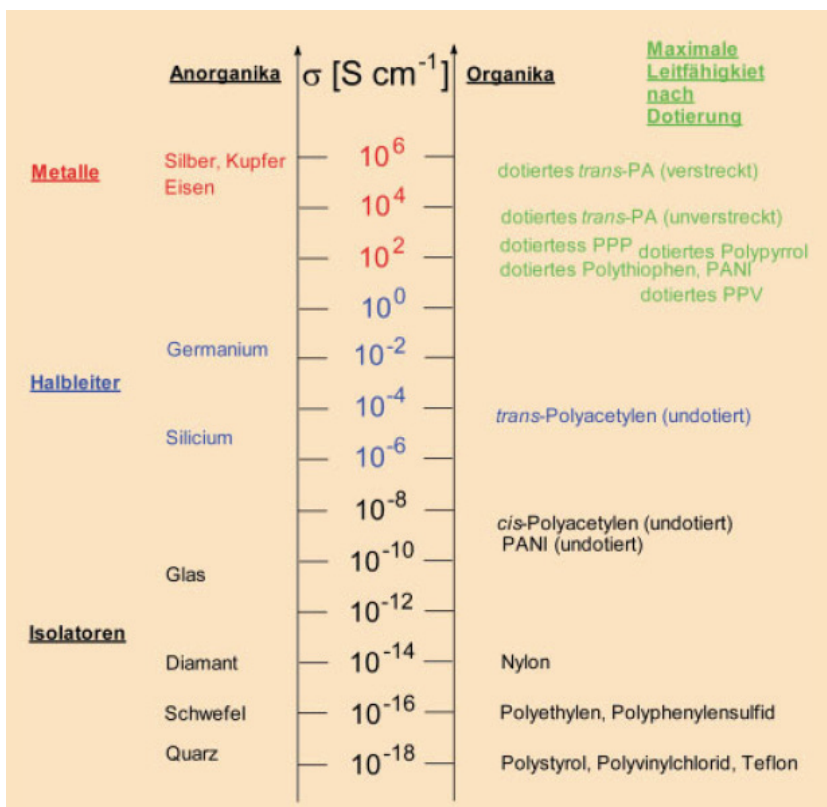


Abbildung 77: Elektrische Leitfähigkeiten typischer Feststoffe¹⁸³

Ungeachtet signifikanter Fortschritte weist der überwiegende Teil dieser Materialien allerdings nach wie vor keine ausreichende Alterungsbeständigkeiten und Verarbeitungsmöglichkeiten auf, weshalb der kommerzielle Einsatz dieser Polymere als elektrisch leitfähige Materialien, trotz der anfänglich hohen Erwartungen, stark beschränkt ist.^{184,185} Eine

Ausnahme hierzu bildet lediglich das prozessierbare Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDOT), welches mit Poly(styrolsulfonsäure) als Gegenion kommerziell unter dem Handelsnamen BAYTRON P erhältlich ist. Seine technische Anwendung findet es zum Aufbau von organischen Leuchtdioden, Solarzellen und weiteren elektronischen Bauteilen.¹⁸⁶ Auf die Besonderheiten und die spezielleren Einsatzgebiete dieses Polymerkomplexes wird zu einem späteren Zeitpunkt detaillierter eingegangen.

Neben ihren elektrischen Eigenschaften bieten konjugierte Polymere auch eine Reihe weiterer interessanter Funktionen, wie z.B. eine intensive optische Absorption und die Möglichkeit, den Oxidationsgrad reversibel durch chemische oder elektrochemische Dotierung zu beeinflussen.^{187,188,189} Diese Funktionen erlauben es, konjugierte Polymere nicht nur als stromführende Materialien, sondern auch in der Immunodiagnostik und der Sensorik einzusetzen.^{190,191,192,193} Entsprechende Anwendungen basieren in der Regel darauf, dass der Oxidationsgrad des konjugierten Polymers durch elektrochemische Prozesse, wie z.B. die Reaktion eines Enzyms mit einem entsprechendem Substrat, verändert wird und die auftretende Abweichung spektroskopisch oder elektronisch verfolgt wird. Neben quantifizierenden Tests zur Analyse des Glucosespiegels im Blutserum wurden auf Grund ihrer intensiven optischen Absorption und ihrer wohl definierten kolloidalen Dimensionen, wie z.B. geringe Partikelgröße und –Verteilung, bisher vor allem Polypyrrol-Latexpartikel zur Herstellungen von immunodiagnostischen Testeinheiten untersucht. Wie von Tarcha et al¹⁹⁴ gezeigt werden konnte, können die Polypyrrolpartikel innerhalb dieser Tests zum Nachweis des menschlichen Schwangerschaftshormons (hCG), des Hepatitis-B-Oberflächenantigens und von HIV-Antikörpern dienen. Die Herstellung der Immunoreagenzien erfolgte dabei durch Adsorption der entsprechenden Liganden an die durch Poly(vinylalkohol) stabilisierten Polypyrrol-Latexpartikel.

Angesichts dieser vielversprechenden Resultate soll innerhalb dieses Kapitels gezeigt werden, dass die bisher untersuchten nicht-wässrigen Emulsionssysteme auch zur Darstellung konjugierter Latexpartikel eingesetzt werden können. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die Darstellung von Polyacetylen- und PEDOT-Latexpartikeln gelegt werden. Der Grund für die Herstellung von Polyacetylen-Latexpartikeln ist darin zu suchen, dass es sich mit Polyacetylen um das bisher elektrisch leitfähigste Polymer handelt ($\sigma > 1 \cdot 10^5$ S/cm).^{195,196} Zudem soll dessen Darstellung auch zeigen, dass ebenfalls katalytische Polymerisationen in nicht-wässriger Emulsion durchgeführt werden können. Die Synthese der PEDOT-Latexpartikel soll als Beispiel dafür dienen, dass auch oxidative Polymerisationen in nicht-

wässriger Emulsion angewendet werden können. Zudem birgt PEDOT gegenüber Polyacetylen den entscheidenden Vorteil, dass es deutlich stabiler gegenüber äußeren Einflüssen, wie z.B. Wasser oder Luftsauerstoff, ist und demzufolge wesentlich einfacher zu handhaben ist.¹⁹⁷

9.2 Polyacetylen-Latexpartikel

9.2.1. Synthese von Polyacetylen-Latexpartikeln in der Literatur

Im Folgenden sollen die bisher in der Literatur beschriebenen Strategien zur Darstellung von Polyacetylen-Latexpartikeln ausgeführt und näher diskutiert werden.

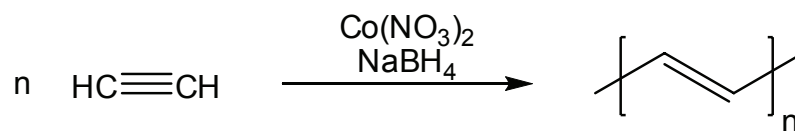
Die erste Arbeit zur Synthese von Polyacetylen-Latexpartikeln wurde 1983 von Brian Vincent et al. veröffentlicht. Dabei wurde Poly(tert-butylstyrol-co-ethylenoxid) als Stabilisator in der nicht-wässrigen Dispersionspolymerisation von Acetylen eingesetzt.¹⁹⁸ Ein Luttinger-System aus Cobalt(II)nitrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) und Natriumborhydrid (NaBH_4) diente dabei als Katalysator, wobei als Lösungsmittel eine Mischung aus THF und Hexan bzw. Cyclohexan verwendet worden war. Hierdurch war es möglich, sphärische Polyacetylen-Partikel mit einer Größe von 60-400 nm darzustellen. Obwohl die Partikel eine kristalline Struktur besaßen, wiesen sie lediglich elektrische Leitfähigkeiten von maximal $1 \cdot 10^{-5}$ S/cm auf. Die geringe Leitfähigkeit der Partikel wurde von den Autoren auf den vorhandenen Stabilisator zurückgeführt, welcher auf der Partikeloberfläche zurückblieb und somit eine Schale um die Partikel bildete. Dies führte dazu, dass nicht genügend intrapartikuläre Perkolationspfade zur Verfügung standen. Weitere Strategien unter Verwendung eines Titan-tetrachlorid-Trialkylaluminium-Katalysator-Systems (Shirakawa-Katalysator vom Ziegler-Natta-Typ) in nicht-wässriger Emulsion und eines substituierten Polyacetylen durch Ruthenium-Methathese-Katalysatoren in wässriger Dispersionspolymerisation erbrachten ebenfalls kristalline und sphärische Polyacetylenpartikel in ähnlicher Größenordnung.^{199,200} Die elektrische Leitfähigkeit der dotierten Polyacetylen Partikel war allerdings stets in Größenordnungen von 10^{-6} - 10^{-1} S/cm zu finden, was auch in diesen Fällen auf eine zu starke Abschirmung der Partikel durch den eingesetzten Stabilisator zurückgeführt wurde. Erst die Arbeit von Huber und Mecking, welche kurz nach dem Erscheinen der hier ausgeführten

Resultate publiziert worden ist, zeigte erstmals die Synthese von Polyacetylen-Latexpartikeln mit Leitfähigkeiten von bis zu 50 S /cm und Größen von unter 100 nm.²⁰¹ Gründe für die hohe Leitfähigkeiten wurden von den Autoren allerdings nicht angegeben.

Unter der Annahme, dass die sterische Abschirmung der Partikel die Leitfähigkeit negativ beeinflusst, sollen im Folgenden Polyacetylen-Latexpartikel im nicht-wässrigen Emulsionssystem dargestellt werden. Die Stärke der hierbei verwendeten Strategie liegt bei dem eingesetzten Emulgator, welcher primär in den verwendeten Lösungsmittelpfasen (Acetonitril und Cyclohexan) verankert ist. Daher ist es zu erhoffen, dass sich dieser nach erfolgreicher Polymerisation des Polyacetylen von den Partikeln entfernen lässt, um auf diese Weise nicht-isolierte Polyacetylen-Latexpartikel und somit höhere elektrische Leitfähigkeiten zu erhalten.

9.2.2. Darstellung der Polyacetylen-Latexpartikel in nicht-wässriger Emulsion

Die hier eingesetzte Strategie zur Synthese von Polyacetylen-Latexpartikeln beruht auf der katalytischen Polymerisation von Acetylen innerhalb der dispergierten Phase einer nicht-wässrigen Emulsion aus Acetonitril dispergiert in Cyclohexan. Die aktiven Zentren des Shirakawa-Katalysators entstehen beim Mischen seiner Komponenten Titan-tetrachlorid und Trialkylaluminium. Da diese Zentren durch Sauerstoff, Wasser und Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff oder einem freien Elektronenpaar leicht deaktiviert werden können, war es nicht möglich, diesen Katalysator innerhalb der nicht-wässrigen Emulsion einzusetzen. Als Folge davon wurde das von Luttinger beschriebene System aus $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und NaBH_4 als Katalysator eingesetzt.²⁰² Die Polymerisation erfolgte dabei gemäß Schema 10.



Schema 10

Das System zeichnet sich dabei durch zwei Vorteile aus. Zum einen weist das mit diesem Katalysator gebildete Polyacetylen, im Vergleich zu dem mit Titan-tetrachlorid/Trialkylaluminium dargestellten, eine höhere Stabilität gegenüber Sauerstoff auf.^{202,203,204} Auf der anderen Seite ist dieser Katalysator auch recht unempfindlich gegenüber polaren Gruppen.^{202,203,204} Insbesondere ist der Einsatz in nicht-wässriger Emulsion möglich, da der Katalysator unter Zugabe einer geringen Menge an Ethanol sehr gut in Acetonitril zugleich, aber nicht in Cyclohexan löslich ist. Die Zugabe von Ethanol ist nötig, da ansonsten das Katalysatorsystem nicht ausreichend in Acetonitril löslich ist. Somit ist sichergestellt, dass der Katalysator ausschließlich innerhalb der dispergierten Phase vorhanden ist und nur dort mit Acetylen reagieren kann. Die Darstellung des Polyacetylens erfolgte analog zur Darstellung der Polyester- und Polyurethan-Latexpartikel gemäß Abbildung 78 bei Raumtemperatur.

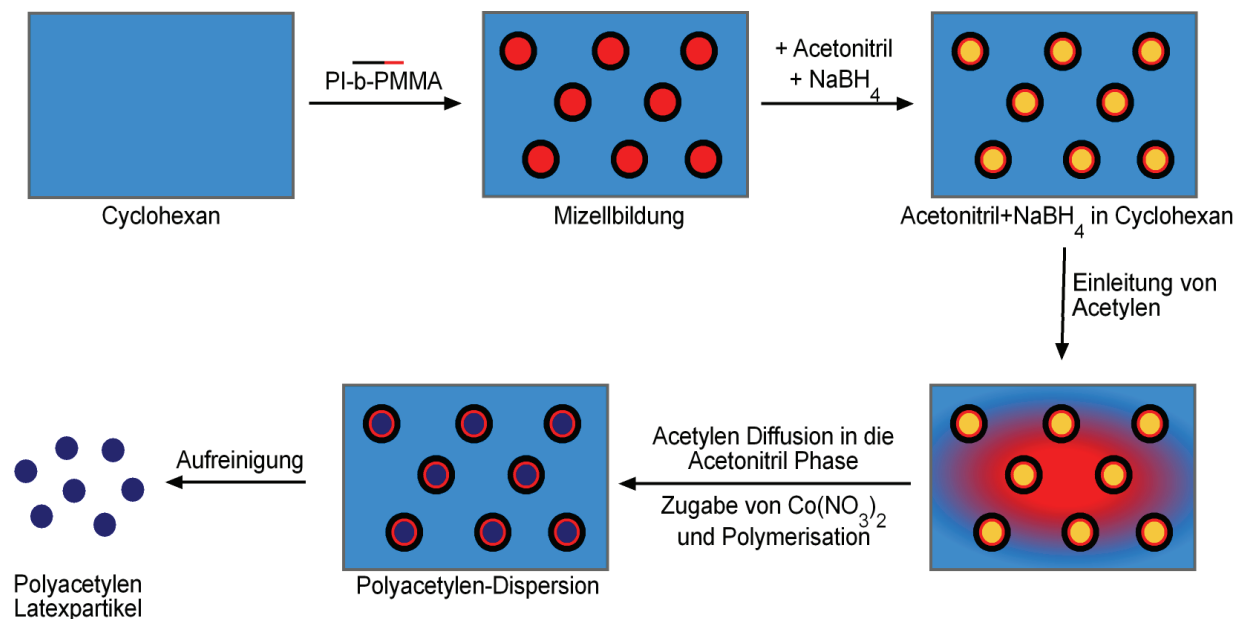


Abbildung 78: Bildung von Polyacetylen-Latexpartikeln in nicht-wässriger Emulsion

Da sich die aktive Spezies des Luttinger-Katalysators durch hohe Anfangsgeschwindigkeiten während der Polymerisation und außergewöhnlich kurze Lebenszeiten auszeichnet,²⁰⁴ wurde die nicht-wässrige Emulsion vor Zugabe der Kobaltkomponente des Katalysators mit Acetylen gesättigt und anschließend durch Zugabe der zweiten Katalysatorkomponente gestartet. In Übereinstimmung mit der Literatur konnte beobachtet werden, dass die Polymerisation direkt nach Zugabe der zweiten Komponente begann und innerhalb weniger Minuten zur Bildung des Polyacetylens führte.²⁰⁴ Dies zeigte sich in der

Entstehung einer schwärzlich gefärbten Polymerdispersion. Diese wurde zur Isolation der Partikel in Acetonitril ausgefällt und mit THF gewaschen, um evtl. zurückgebliebenen Emulgator zu entfernen. Die Reaktionsbedingungen der durchgeführten Reaktionen sind in Tabelle 28 aufgelistet.

Tabelle 28: Reaktionsbedingungen der Polyacetylenpartikelsynthese in nicht-wässriger Emulsion: 4,0 g Acetonitril mit 0,3g Ethanol sind emulgiert in 24 g Cyclohexan

Versuch	PI-PMMA		$NaBH_4$	$Co(NO_3)_2$	<i>Partikelgröße (SEM)</i>
	Typ	/g	/g	/g	/nm
64	III	0,45	0,015	0,063	33 ±11
S7	IV	0,45	0,015	0,060	63 ±25
74	V	0,49	0,013	0,057	31 ±6
73	VI	0,52	0,012	0,059	52 ±17
66	IV	0,40	0,030	0,185	43 ±10
70	V	0,45	0,126	0,582	21 ±8

Die Charakterisierung der erhaltenen Polyacetylenpartikel erfolgte zunächst mittels FT-IR-Spektroskopie. Die beobachteten Absorptionen bei 746 cm^{-1} (CH-out-of-plane) und 1150 cm^{-1} (CH-in-plane) sind dabei charakteristisch für die Polyensequenzen in cis-Konfiguration, wogegen die Bande bei 1010 cm^{-1} (CH-out-of-plane) den Sequenzen in trans-Konfiguration zuzuordnen ist. Hieraus kann gefolgert werden, dass das erhaltene Polyacetylen in einer Mischung von cis- und trans-Konfiguration erhalten worden ist. Wie auf Grund der intensiven Absorptionsbande bei 1010 cm^{-1} zu erkennen ist, überwiegt bei dem dargestellten Polyacetylen allerdings die trans-Konfiguration, dies ist konsistent zu den Beobachtungen von Ikeda et al.²⁰⁵ Danach bildet sich während der Polymerisation von Acetylen bei Raumtemperatur eine Mischung aus beiden Isomeren. Finden die Polymerisationen allerdings bei tieferen Temperaturen (ca. -78 °C) statt, so lassen sich dabei überwiegend die cis- und bei höheren Temperaturen (ca. 150 °C) ausschließlich die thermodynamisch stabileren trans-Konfigurationen beobachten.²⁰⁵

Die Banden bei 1660 , 1373 und 900 cm^{-1} sind auf eine einsetzende Degradation des Polyacetylens durch die Einwirkung von Luftsauerstoff zurückzuführen.²⁰⁶ Für das Auftreten der Carbonylbande bei 1660 cm^{-1} besteht allerdings auch die Möglichkeit, dass diese durch zurückgebliebenen PI-b-PMMA-Emulgator zu erklären ist.²⁰⁶ Durch ein Kontrollexperiment ohne die Anwendung des PI-b-PMMA-Emulgators konnte gezeigt werden, dass eine

Carbonylbande auch dort zu beobachten ist. Ein quantitativer Vergleich zum Standardexperiment (mit Emulgator) war allerdings, auf Grund der schwierigen Integration der Absorptionsbanden, nicht genau zu treffen. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Abbaureaktion des Polyacetylens für deren Auftreten verantwortlich ist und zurückgebliebener Emulgator als Ursache hierfür im Rahmen der Messgenauigkeit der IR-Spektroskopie ausgeschlossen werden kann.

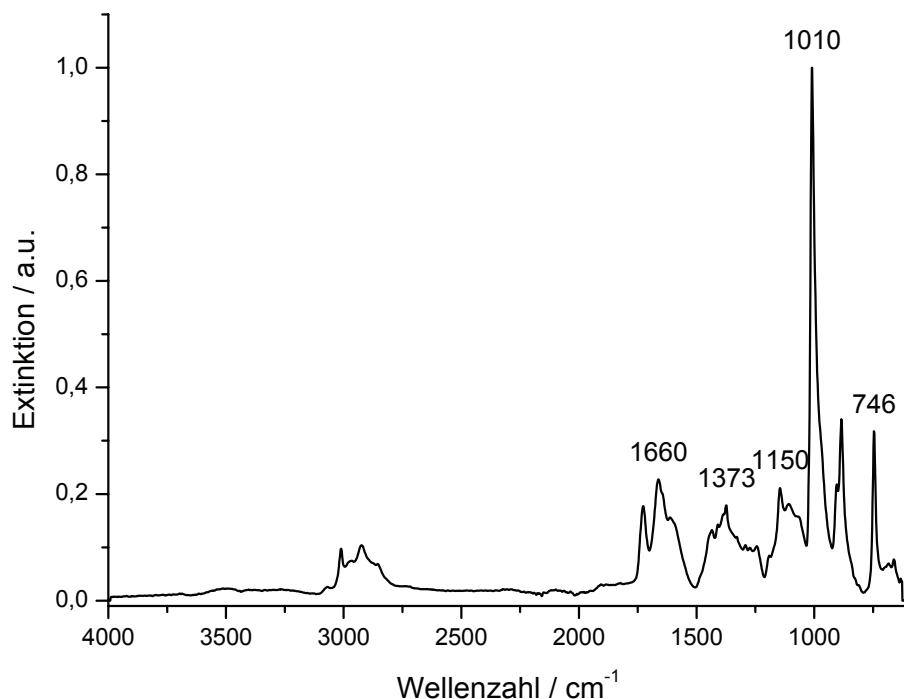


Abbildung 79: FT-IR-Spektrum der Polyacetylenpartikel (Experiment 73)

Die Morphologie der gebildeten Polyacetylenpartikel wurde mittels SEM charakterisiert (Abbildung 80). Die Partikel zeigten eine sphärische bzw. sphärisch-elliptische Form. Die anhand der SEM-Messungen gemachten Beobachtungen konnten zudem durch TEM-Messungen bestätigt werden, welche ebenfalls die sphärische Form der Polyacetylenpartikel zeigten (Abbildung 81).

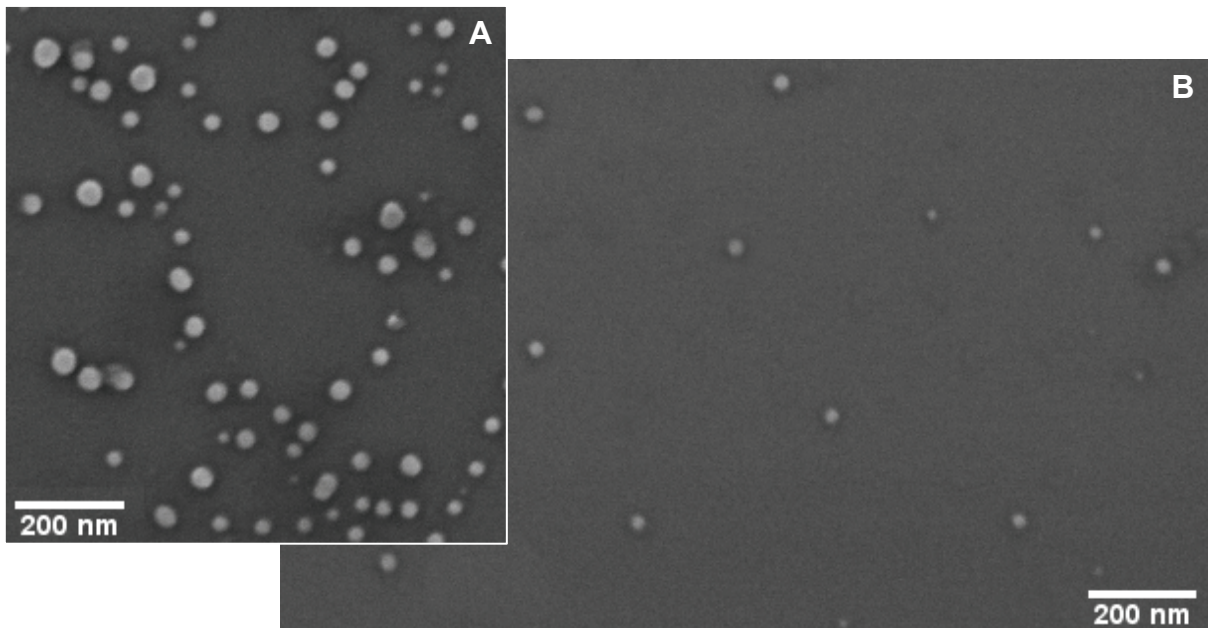


Abbildung 80: Elektronenmikroskopische Aufnahmen (SEM) der Polyacetylen-Partikel, A: Experiment 64 und B Experiment 70

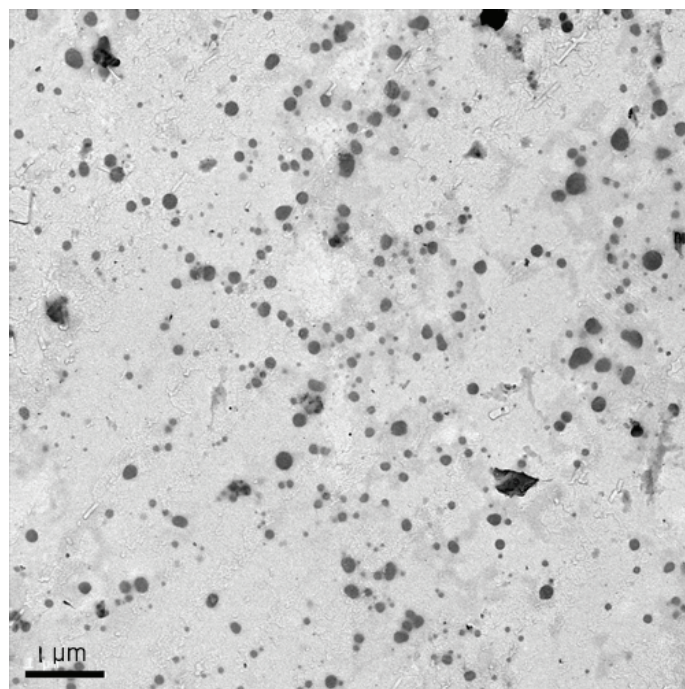


Abbildung 81: TEM-Aufnahme der Polyacetylenpartikel (Experiment S7)

Anhand der TEM-Messungen war es zudem möglich, mittels Elektronenbeugung die Struktur des Polyacetylens innerhalb der Partikel zu studieren. Da die einkristallin geordneten Bereiche des Polyacetylens innerhalb der Polyacetylenpartikel sehr klein sind, konnten nur Debye-Ringe und keine punktförmigen Reflexe beobachtet werden. Ein typisches Beugungsbild ist in Abbildung 82 gezeigt. Neben dem Beweis der Kristallinität des

Polyacetylen innerhalb der Partikel war ein weiterer wichtiger Befund der 001-Reflex (Tabelle 29). Dieser weist darauf hin, dass das Material nicht uniaxial orientiert ist und die Ketten somit nicht geordnet zueinander stehen.²⁰³ Das kann möglicherweise auf die Mischung aus cis- und trans-Konfigurationen innerhalb des Polyacetylen zurückzuführen sein. Da eine möglichst hohe Orientierung der Ketten zueinander eine höhere elektrische Leitfähigkeit bedingt, kann aus diesen Untersuchungen geschlossen werden, dass für die Polyacetylenpartikel eine geringere Leitfähigkeit als in orientierten Polyacetylenfilmen zu erwarten ist, hierauf wird in Kapitel 9.2.3 genauer eingegangen.

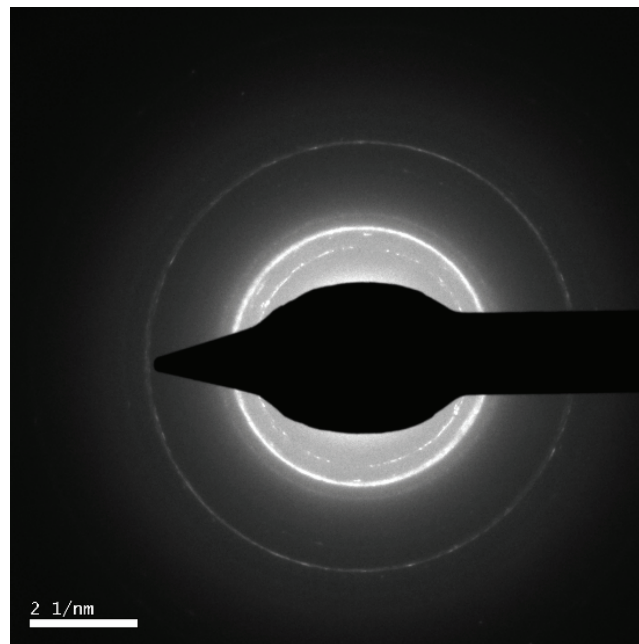


Abbildung 82: Elektronenbeugung der Polyacetylenpartikel im TEM (Experiment S7)

Ein weiterer Aspekt dieser Untersuchungen war auch die Bestätigung, dass sowohl die für cis- als auch für trans-Polyacetylen typischen Reflexe gefunden wurden (Tabelle 29). Dabei entsprechen die Miller-Indices 010, 110, 001 und 210 den Reflexen der cis-Konfiguration (gelb) und die Indices 010, 110 und 001 den Reflexen der trans-Konfiguration (weiß). Das Auftreten der cis- und trans-Reflexe bestätigt somit die aus den IR-Messungen erhaltenen Ergebnisse und ist konsistent mit der Literatur, wonach bei Raumtemperatur dargestelltes Polyacetylen sowohl aus der cis- als auch der trans-Konfiguration besteht.²⁰⁷

**Tabelle 29: Beobachtete Reflexe der Polyacetylenpartikel (Probe S7),
gelb Reflexe der cis- und weiß Reflexe der trans-Konfiguration**

h	k	l	d / Å
0	1	0	4.32
1	1	0	3.77
0	0	1	4.47
2	1	0	2.88
0	1	0	4.92
1	1	0	3.95
0	0	1	2.59

Die Größe der erhaltenen Polyacetylenpartikel konnte direkt von den SEM-Aufnahmen erhalten werden. Hierzu wurde der Durchmesser von 100 Partikel vermessen und aus diesen Werten der mittlere Partikeldurchmesser sowie die mittlere Standardabweichung berechnet (Tabelle 28). Wie zu erkennen ist, liegen die gemittelten Partikeldurchmesser in allen Fällen unter 65 nm. Ein signifikanter Effekt des eingesetzten Blockcopolymers oder der Menge an Katalysator auf die Größe der erhaltenen Partikel wurde nicht beobachtet. Im Vergleich zu der bis dato vorliegenden Literatur^{198,199} sind die erhaltenen Partikelgrößen somit um einen Faktor von etwa fünf geringer, weshalb es möglich ist, solche Partikel mittels Tintenstrahldruck zu verarbeiten.²⁰⁰ Die später erschienene Arbeit von Huber und Mecking erbrachte vergleichbare Partikelgrößen.²⁰¹

Um die mathematisch berechneten Partikelgrößen zu bestätigen, wurden DLS-Messungen an in Acetonitril dispergierten Polyacetylenpartikeln der Probe 73 durchgeführt. Wie in Abbildung 34 zu erkennen ist, ergab sich im Falle der DLS-Messung eine gemittelte Partikelgröße von 58 ± 28 nm, wohingegen das SEM-basierende Auswerteverfahren einen Partikeldurchmesser von 52 ± 17 nm ergab. Da es zu keiner signifikanten Abweichung kam, kann hieraus gefolgert werden, dass die Partikelgrößen auch durch das Vermessen der SEM-Aufnahmen bestimmt werden können und die tatsächlichen Partikelgrößen der Probe sehr gut widerspiegeln.

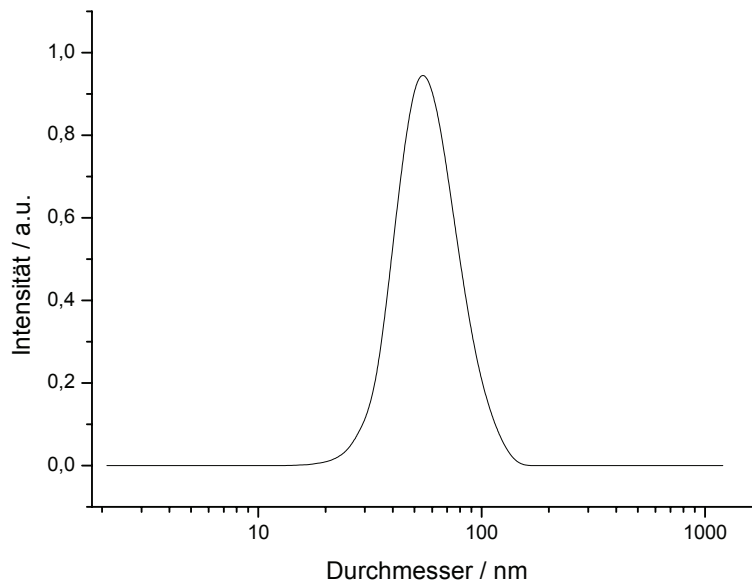


Abbildung 83: Partikelgrößenverteilung der Polyacetylenpartikel (Experiment 73), basierend auf DLS-Messungen (zahlengemittelter Partikeldurchmesser: 58 ± 28 nm)

9.2.3. Die elektrische Leitfähigkeit der dargestellten Polyacetylen-Latexpartikel

Im Folgenden wird auf die elektrische Leitfähigkeit der Polyacetylenpartikel eingegangen. Diese wurde in Zusammenarbeit mit Sejung Ahn charakterisiert. Um die elektrischen Eigenschaften der Polyacetylen-Latexpartikel zu bestimmen, wurden zunächst mittels Vierpunkt-Messung die Leitfähigkeiten der undotierten Partikel bestimmt. Die Vierpunkt-Messmethode wurde gewählt, um Messfehler durch Kontaktwiderstände, wie sie bei der einfachen Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit mittels Zweipunkt-Messung auftreten können, auszuschließen. Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurden vier Elektroden, welche alle äquidistant auf einer Linie liegen, auf den Polyacetylenpressling aufgesetzt. Anschließend wurde eine Spannung an die beiden äußeren Kontakte angelegt und der Spannungsabfall an den inneren Elektroden gemessen (Abbildung 84). Die Leitfähigkeit der Probe wurde dann mit der Formel:

$$\sigma = \frac{\ln 2 \cdot I}{\pi \cdot U \cdot t} \quad S/cm$$

berechnet. Dabei ist I der durch die äußeren Kontakte fließende Strom [A] und U der Spannungsabfall [V] an den beiden inneren Kontakten. Der Faktor $\ln 2/\pi$ ist ein

geometrischer Faktor, der aus der Integration über alle möglichen Strompfade in der Probe resultiert und t die Dicke des Presslings [cm].

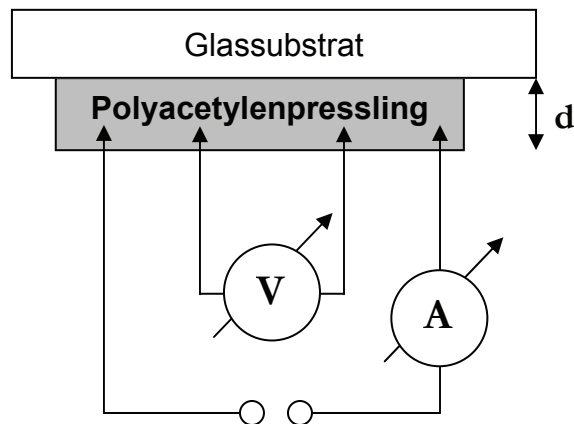


Abbildung 84: Schema der Vierpunkt-Messung zur Bestimmung der Leitfähigkeit

Da die Polyacetylenpartikel schlechte Filmbildungseigenschaften zeigten, war es nicht möglich, durch Spin- oder Blade coating homogene Partikelfilme zu erzeugen. Aus diesem Grunde wurden mit Hilfe einer hydraulischen Presse kleine Presslinge der Polyacetylenpartikel hergestellt. Nachdem die Dicke der Presslinge mittels SEM bestimmt worden war, erfolgte die elektrische Charakterisierung gemäß der oben erläuterten Methode.

Wie sich für alle Proben zeigte, betrug die elektrische Leitfähigkeit im undotierten Zustand weniger als 10^{-6} S/cm (Tabelle 30). Um die Leitfähigkeit der Polyacetylenproben zu erhöhen, wurden drei Proben anschließend für 24 h unter Argonatmosphäre in eine Iodkammer gelegt. Anschließend wurden die Partikel kurz einem Vakuum ausgesetzt um evtl. überschüssiges Iod zu entfernen, und die Leitfähigkeit wurde erneut bestimmt (Tabelle 30).

Tabelle 30: Bestimmte elektrische Leitfähigkeiten vor und nach der Ioddotierung

Versuch	<i>Undotierter Zustand</i>	<i>Nach 24 h in Iodkammer</i>
	/S cm ⁻¹	/ S cm ⁻¹
64	<10 ⁻⁶	0,31
S7	<10 ⁻⁶	0,10
74	<10 ⁻⁶	0,16
73	<10 ⁻⁶	-
66	<10 ⁻⁶	-
70	<10 ⁻⁶	-

Wie aus Tabelle 30 zu erkennen ist, nahm für die drei untersuchten Proben die Leitfähigkeit nach der Dotierung um ca. fünf Größenordnungen zu. Zudem war es möglich, die Strom-Spannungskennlinien der dotierten Polyacetylenpartikelproben aufzunehmen. Für die untersuchten Polyacetylenproben zeigte sich dabei ein linearohmsches Verhalten, wie es für elektrisch leitfähige Polymere zu erwarten war. Anhand dieser Messung konnte somit gezeigt werden, dass der Widerstandswert der Polyacetylenpartikel unabhängig von Spannung bzw. Strom ist und die dotierten Polyacetylenpartikel somit, wie erwartet, ein metallisches Verhalten aufweisen. Eine repräsentative Strom-Spannungskurve ist in Abbildung 85 dargestellt.

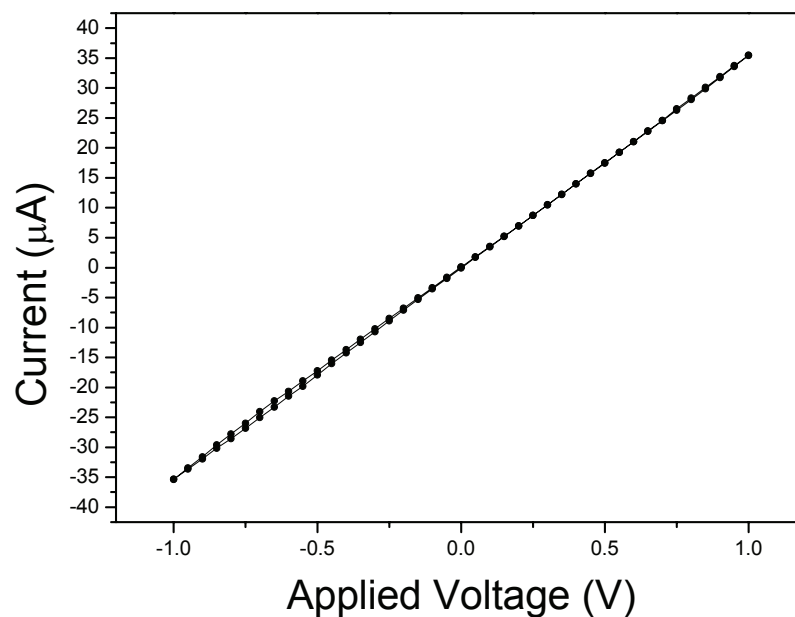


Abbildung 85: Strom-Spannungskurve der mit Iod dotierten Polyacetylenpartikel (Probe S7)

Im Vergleich zu den bis dato in der Literatur berichteten Leitfähigkeitswerten für mit Iod dotierte Polyacetylenpartikel sind die hier gefundenen Leitfähigkeiten um etwa eine Größenordnung höher.^{198,199,200} Hierfür gibt es zwei mögliche Erklärungen: Zum einen, dass die Polyacetylen-Latexpartikel insgesamt besser dotiert werden konnten und somit eine höhere Leitfähigkeit aufweisen. Dies wird durch die Tatsache unterstützt, dass die von Brian Vincent et al. hergestellten Polyacetylen-Latexpartikel nur einen sehr geringen Dotierungsgrad aufwiesen.¹⁹⁹ Eine alternative Möglichkeit besteht allerdings auch in der Tatsache, dass der eingesetzte Emulgator zu deutlich höheren Anteilen von der Oberfläche der Polyacetylen-Latexpartikel entfernt werden konnte. Wodurch es ermöglicht wurde, die Anzahl der Perkolationswege innerhalb der Probe deutlich zu erhöhen.

Wie allerdings vorhergehend schon beschrieben wurde, konnten Huber und Mecking die elektrischen Leitfähigkeiten für Polyacetylenpartikel ähnlicher Durchmesser noch einmal um zwei Größenordnungen anheben.²⁰¹ Die Frage, die sich hieraus ergibt, ist, weshalb die Leitfähigkeiten der von Huber und Mecking dargestellten Polyacetylenpartikel deutlich höher als die in der vorliegenden Arbeit sind. Obwohl die Autoren ihre Resultate nicht mit denen früherer Arbeiten in Relation gestellt haben, könnte eine mögliche Erklärung der erhöhten Leitfähigkeiten darin zu suchen sein, dass es den Autoren gelang, eine bessere Dotierung des Polyacetylen zu erreichen bzw. die hier teilweise aufgetretenen Nebenreaktionen mit Luftsauerstoff und –Feuchtigkeit zu vermeiden.

Selbstverständlich bleibt nach wie vor die Frage offen, warum generell die erhaltenen Leitfähigkeiten für Polyacetylenpartikel im Vergleich zu den von Naarmann und Theophilou¹⁹⁵ berichteten Leitfähigkeiten von bis zu 100 000 S/cm für in Filmen hergestelltes Polyacetylen sehr gering sind. Im Vergleich zu gestreckten, hochorientierten Polyacetylenfilmen kann als mögliche Ursache hierfür die unzureichende Orientierung der einzelnen Polyacetylenketten innerhalb der Partikel und von den einzelnen Partikeln zueinander ausgemacht werden. Diese könnte bewirken, dass die Übertragung der Ladungsträger an nur wenigen Stellen stattfinden kann und somit die makroskopische Leitfähigkeit der Polyacetylenpartikel im Pressling drastisch abnimmt.

9.3 Zusammenfassung

Ausgehend von den erhaltenen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die nicht-wässrige Emulsion aus Acetonitril dispergiert in Cyclohexan zur Synthese von kleinen und metallisch leitfähigen Polyacetylenpartikeln eingesetzt werden kann. Zudem ist die Synthese dieser Latexpartikel auch ein Beispiel dafür, dass es möglich ist, katalytische Reaktionen innerhalb nicht-wässriger Emulsionen durchzuführen. Die Größe der dabei erhaltenen Polyacetylen-Latexpartikel betrug in allen Fällen unter 55 nm. Wie gezeigt werden konnte, war es möglich durch die Dotierung mit Iod, die elektrische Leitfähigkeit der Latexpartikel um drei Größenordnungen auf etwa 0,3 S/cm zu erhöhen. Allerdings liegen die gefundenen elektrischen Leitfähigkeiten nach wie vor hinter den Erwartungen für leitfähiges Polyacetylen. Der Grund für die geringeren Leitfähigkeiten könnte möglicherweise in Emulgatorrückständen auf der Teilchenoberfläche liegen, welche allerdings mittels IR-Spektroskopie

nicht nachgewiesen werden konnten. Da sich die genaueren Untersuchungen zur isolierenden Hülle mit Polyacetylen auf Grund seiner Sensitivität gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit sehr schwierig gestalten, soll dies auch ein Grund dafür sein, nachfolgend auf die Synthese von PEDOT-Latexpartikeln einzugehen und dort die Partikelschale näher zu untersuchen.

9.4 Poly(3,4-ethyldioxythiophen) (PEDOT)-Latexpartikel

Auf Grund seiner hohen Stabilität und elektrischen Leitfähigkeit ist PEDOT das bisher am meisten benutzte elektrisch leitfähige Polymer. Unter dem Namen BAYTRON P wird es bereits seit Anfang der 1990er Jahre als PEDOT:Poly(styrolsulfonsäure) (PEDOT:PSS) Komplex vermarktet (Abbildung 86).²⁰⁸ Dieser kombiniert gute Filmbildungseigenschaften mit hoher Stabilität und elektrischen Leitfähigkeiten von 10^{-5} bis 10^5 S/cm. Damit ist es nahezu der einzige relevant kommerziell genutzte elektrisch leitende Kunststoff. Die Hauptanwendungsgebiete stellen elektronische Applikationsmöglichkeiten, wie z.B. organische Leuchtdioden oder Solarzellen, die antistatische Ausrüstung verschiedenster Bauteile und die Anwendung als Elektrolyt in Aluminium- und Tantalkondensatoren dar.^{209,210}

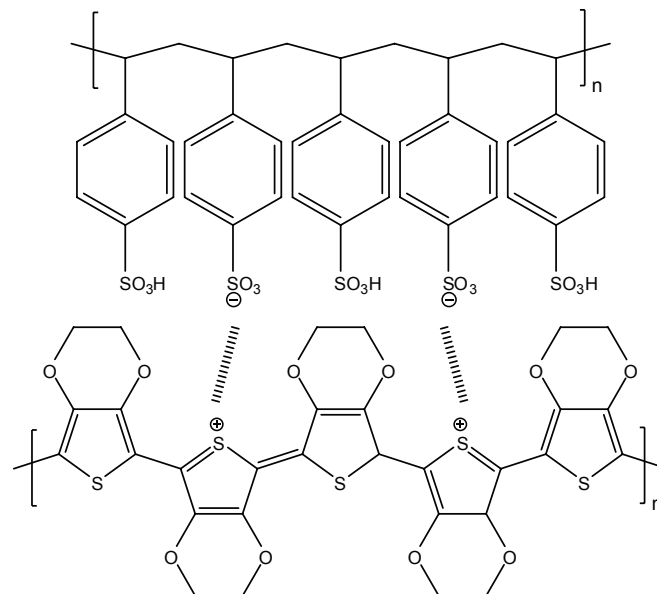


Abbildung 86: Der PEDOT:PSS Komplex (BAYTRON-P)

Der PEDOT:PSS-Komplex birgt trotz seiner guten Eigenschaften und zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten allerdings auch einige Nachteile im Bezug auf die Geschwindig-

keit, mit welcher dieser Komplex reversibel oxidiert oder reduziert werden kann, dies ist speziell für die Anwendung des PEDOTs in immunodiagnostischen Anwendungen von Bedeutung.^{211,212} Da während des Oxidationsprozesses das PEDOT positiviert wird, müssen Gegenionen innerhalb dieses Komplexes eingelagert werden, um die zusätzliche Ladung zu kompensieren. Demzufolge wird die Kinetik dieses Prozesses neben dem Elektronenfluss vor allem durch die Zeit bestimmt, welche die ladungskompensierenden Gegenionen benötigen, um durch den PEDOT-PSS Komplex zu wandern.^{213,214} Eine Möglichkeit, diesen Prozess zu beschleunigen, stellt die Entfernung der Polystyrolsulfonsäure dar.²¹³ Da die Polystyrolsulfonsäure jedoch zur Verarbeitung des PEDOTs benötigt wird, ist die Darstellung von PEDOT in Form von Latexpartikeln im Hinblick auf diese Motivation eine mögliche Alternative. Diese würde es ermöglichen, PEDOT auch ohne das Vorhandensein von Polystyrolsulfonsäure zu verarbeiten und gleichzeitig die positiven Eigenschaften dieses Materials, wie Stabilität gegenüber Sauerstoff und Luft, zu erhalten.

Neben diesem materialwissenschaftlichen Aspekt soll das vorliegende Kapitel auch die Anwendbarkeit der nicht-wässriger Emulsionen für oxidative Polymerisationen demonstrieren und es ermöglichen, Studien über das Vorhandensein einer möglichen isolierenden Polymerhülle um die Latexpartikel durchzuführen.

9.4.1. Synthese von PEDOT-Latexpartikeln in der Literatur

In der Literatur sind zahlreiche Beispiele zur Darstellung von PEDOT-Latexpartikel beschrieben.^{215,216,217} Der größte Teil der dargestellten Partikel wurde dabei in wässriger Emulsionspolymerisation oxidativ durch Anwendung verschiedener Eisen(III)salze und unter Zuhilfenahme anionischer Emulgatoren wie z.B. Natriumdodecylsulfat dargestellt. Die Nachteile dieser Partikel waren allerdings in allen Fällen eine undefinierte Form sowie sehr breite Größenverteilungen von 50 bis 500 nm. Als Hauptursache hierfür ist die Anwendung anionischer Emulgatoren aufzuführen, welche mit den angewendeten Eisen(III)salzen Wechselwirkungen zeigen und so zu einer Destabilisierung der Emulsionen führen.

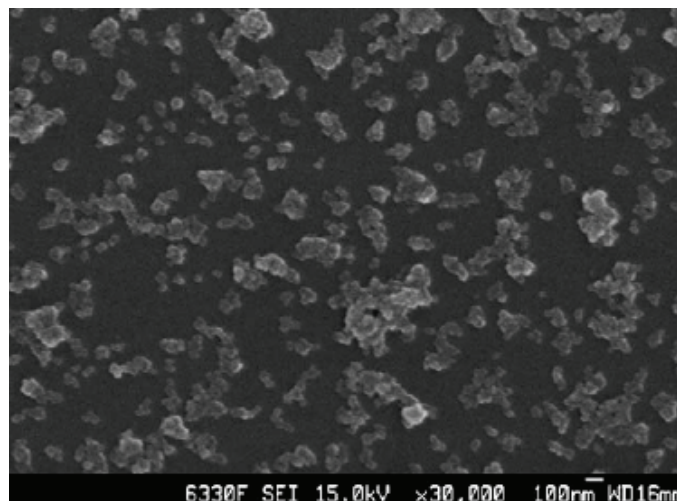
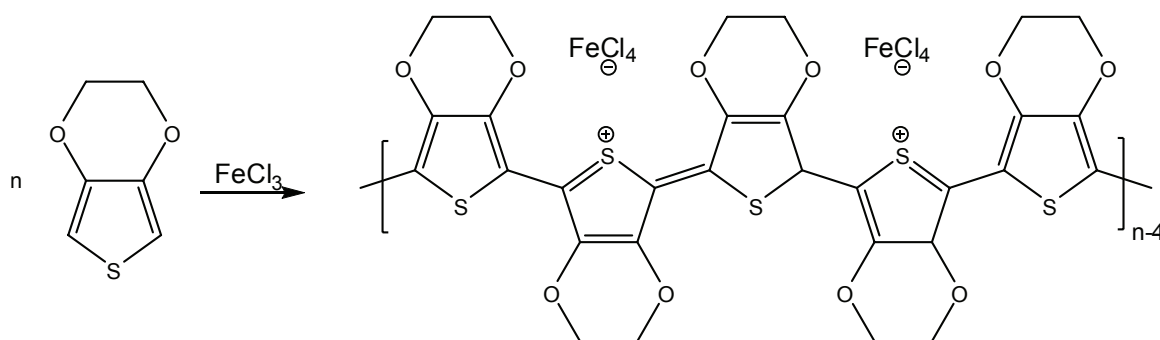


Abbildung 87: PEDOT-Partikel gemäß Choi et al.²¹⁷

Um dies zu umgehen, wird im Nachfolgenden die Synthese von PEDOT-Latexpartikeln in einem nicht-wässrigen System beschrieben. Als Stabilisatoren werden dafür die bereits beschriebenen nicht-ionischen PI-b-PMMA-Copolymere eingesetzt.

9.4.2. Darstellung von PEDOT-Latexpartikeln in nicht-wässriger Emulsion

Die Darstellung des PEDOTs erfolgte gemäß Schema 11 durch oxidative Polymerisation von 3,4-Ethylendioxythiophen (EDOT) durch Eisen(III)chlorid.



Schema 11

Zur Erzeugung der PEDOT-Latexpartikel wurde Acetonitril als polare und Cyclohexan als unpolare Phase der nicht-wässrigen Emulsion eingesetzt. Acetonitril wurde ausgewählt, da es auf Grund seiner Nitrilgruppe sehr gut in der Lage ist, das zur

Polymerisation des EDOTs notwendige Eisen(III)salz in entsprechenden Mengen zu lösen. Da Eisen(III)chlorid dagegen in Cyclohexan unlöslich ist, konnte auch sichergestellt werden, dass eine oxidative Polymerisation mit EDOT nur innerhalb der dispergierten Tröpfchen stattfinden kann. Als Eisen(III)salze wurden sowohl Eisen(III)chlorid als auch Eisen(III)tosylat eingesetzt.

Die Strategie zur Ausbildung von PEDOT-Latexpartikel besteht darin, zunächst eine nicht-wässrige Emulsion von Acetonitril, in welchem zuvor das Eisen(III)salz aufgelöst wurde, in Cyclohexan auszubilden. Zur Ausbildung einer stabilen Emulsion wurde auch in diesem Fall PI-b-PMMA verwendet. Nach dem Ausbilden der nicht-wässrigen Emulsion wurde das EDOT-Monomer zur kontinuierlichen Phase hinzugegeben. Da das Monomer sowohl in Acetonitril als auch in Cyclohexan löslich ist, wurde erwartet, dass dieses von der kontinuierlichen in die dispergierte Phase diffundiert und dort mit dem vorhandenen Eisen(III)salz zum PEDOT polymerisiert (Abbildung 88).

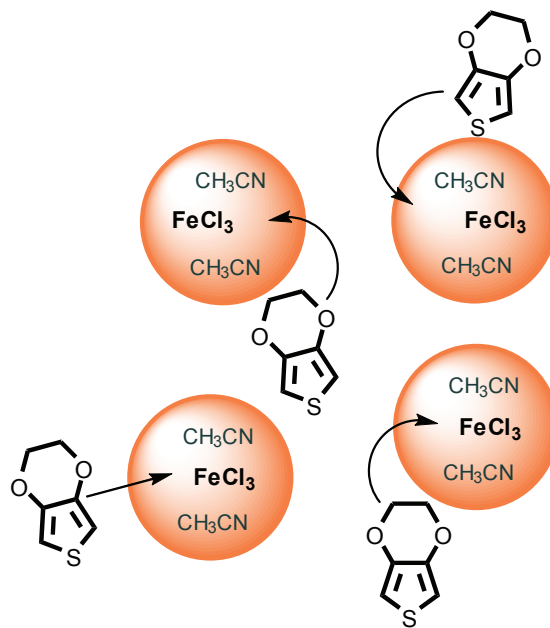


Abbildung 88: Oxidative Polymerisation des EDOTs innerhalb der dispergierten Phase

Wie beobachtet werden konnte, verfärbte sich die Emulsion innerhalb weniger Minuten nach Zugabe des Monomeren bläulich, was auf die erfolgreich stattfindende Polymerisation des PEDOT hindeutet. Die Bedingungen der verschiedenen Reaktionen sind in Tabelle 31 zusammengefasst. Wie sich erkennen lässt, betrug das eingesetzte Verhältnis von Eisen(III) zu EDOT Monomer etwa 2:1. Dieses wurde gewählt, da zur stöchiometrischen

Polymerisation eines Moles EDOTs jeweils 2 mol Eisen(III) notwendig sind. Wie sich zeigte, eignete sich Eisen(III)tosylat nicht als Oxidationsmittel. Der Grund hierfür war in der schlechteren Löslichkeit dieser Verbindung in Acetonitril zu finden, weshalb es nicht gelang, die notwendige Menge Eisen(III)salz in die dispergierte Phase der Emulsion einzubringen.

Tabelle 31: Reaktionsbedingungen der PEDOT Partikelsynthese in nicht-wässriger Emulsion: 3,0 g Acetonitril in 24 g Cyclohexan, 0,5g EDOT und FeCl₃ als Oxidationsmittel

Versuch	PI-PMMA		<i>EDOT:Fe³⁺</i>	<i>Partikelgröße (SEM)</i>
	Typ	/g	mol/mol	/nm
57 ^{a)}	III	0,35	n.a.	n.a.
58	III	0,35	2,0:1,0	32 ±15
60	IV	0,35	2,0:1,0	30 ±13
71	V	0,50	1,9:1,0	23 ±6
96	V	0,45	1,9:1,0	23 ±7
72	VI	0,45	2,3:1,0	24 ±5
306	XVI	0,45	2,0:1,0	34 ±16

^{a)}Fe(OTs)₃ als Oxidationsmittel

Um die restlichen Eisensalze und den überschüssigen Emulgator zu entfernen, wurde die erhaltene Dispersion anschließend in einer Acetonitril/Methanol-Mischung ausgefällt und mit THF gewaschen. Nachfolgend wurden die Partikel in Cyclohexan redispersiert und mittels FT-IR-Spektroskopie charakterisiert. Diese zeigte bis auf Experiment 57 (Tabelle 31) sowohl die charakteristischen Absorptionen des Thiophenringes bei 1470 cm⁻¹ als auch die C=C-PEDOT typische Absorption bei 1355 cm⁻¹. Weitere Absorptionen bei 1186, 1139 und 1080 cm⁻¹ sind dabei auf die C-O-C- und bei 990, 840 und 695 cm⁻¹ auf die C-S-Schwingungen zurückzuführen.²¹⁸ Auch in diesem Fall zeigte sich keine Carbonylschwingung bei ca. 1700 cm⁻¹. Infolgedessen ist es möglich anzunehmen, dass durch das Waschen der Partikel mit THF der größte Teil des Emulgators entfernt werden konnte.

Um die Form der erhaltenen PEDOT-Latexpartikel zu charakterisieren, wurden die in Cyclohexan dispergierten Partikel auf einen Siliziumwafer getropft und anschließend mittels SEM untersucht. Alle Proben zeigten dabei sphärische Partikel. Die SEM-Aufnahmen zweier repräsentativer PEDOT-Proben sind in Abbildung 89 gezeigt. Der Vergleich der hier dargestellten PEDOT-Latexpartikel mit den in der Literatur beschriebenen (Abbildung 87) zeigt deutlich, dass durch die Anwendung einer nicht-wässrigen Emulsion erstmals gelungen

ist, Partikel mit einer definierten kugelartigen Form herzustellen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass mit Hilfe des nicht-ionischen PI-b-PMMA-Emulgators die Destabilisierung der Emulsion durch die eingesetzten Eisen(III)salze verhindert werden konnte.

Auf Grund der erhaltenen sphärischen Partikeln und der Tatsache, dass das verwendete Oxidationsmittel nur innerhalb der dispergierten Phase löslich ist, kann zudem der Schluss gezogen werden, dass die oxidative Polymerisation zu jeder Zeit ausschließlich innerhalb der diskreten Tröpfchen stattfand und daher wie in Abbildung 88 beschrieben verlaufen ist.

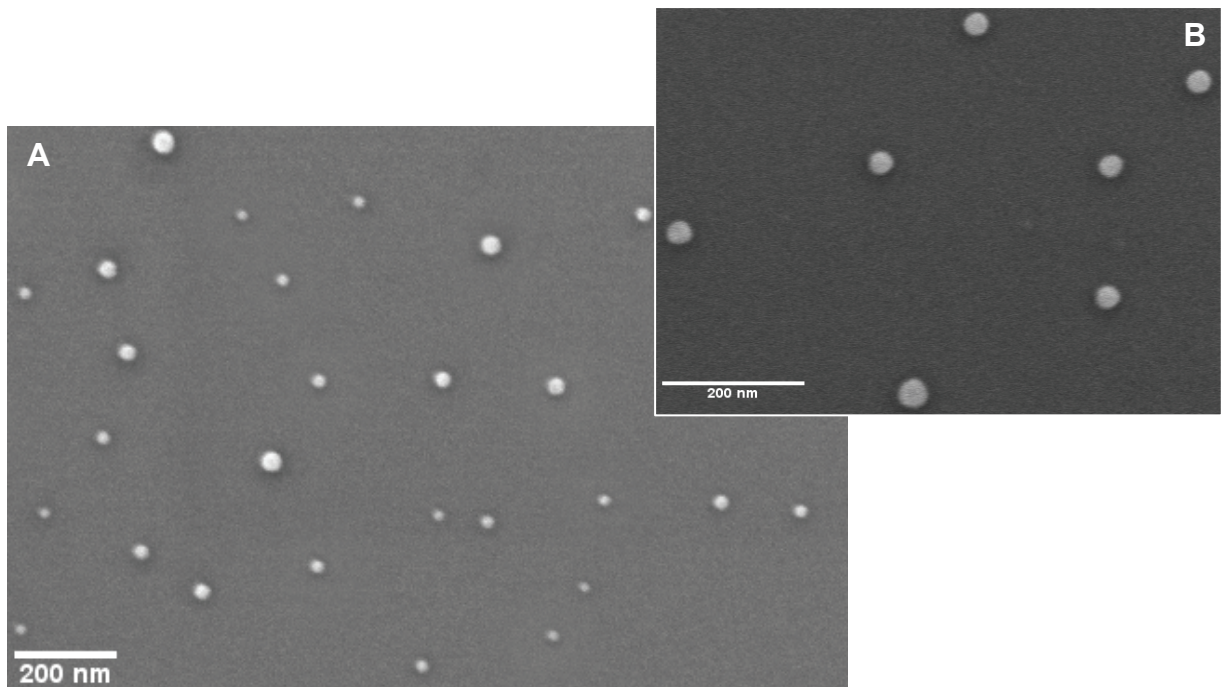


Abbildung 89: SEM-Aufnahmen der PEDOT-Latexpartikel, A: Probe 60, B Probe 71

Da die PEDOT-Partikel bei den eingesetzten Wellenlängen der Lichtstreuung eine starke Lichtabsorption zeigten, konnte diese Methode nicht zur Charakterisierung der mittleren Partikelgrößen verwendet werden. Alternativ wurde die Größe der Partikel mittels SEM untersucht. Hierzu wurden von jeder Probe 100 Partikel vermessen und deren mittlere Größe bestimmt sowie die Standardabweichung berechnet. Wie aus Tabelle 31 zu erkennen ist, weisen alle dargestellten PEDOT-Partikelproben eine durchschnittliche Größe von unter 40 nm auf, wobei die Standardabweichung in allen Experimenten unter 20 nm beträgt. Eine ähnliche Größenordnung ist zuvor für PEDOT-Partikel in der Literatur noch nicht

beschrieben worden. Wie ebenfalls zu erkennen ist, gibt es keinen signifikanten Einfluss der Emulgatorkonzentration und des Emulgatortyps auf die Größe der erhaltenen Partikel. Dies mag darauf zurückzuführen sein, dass alle Emulgatoren bei einer konstanten Emulgatorkonzentration und Acetonitrilmenge in etwa zur Ausbildung gleich großer dispergierter Tröpfchen führen. Somit steht der oxidativen Polymerisation in allen Fällen ein annähernd gleich großer Reaktionsraum zur Verfügung. Beim Einsatz einer unveränderten EDOT-Menge kann dies somit dazu führen, dass sich innerhalb dieser Tröpfchen in etwa gleich große Partikel ausbilden.

Nachdem gezeigt werden konnte, dass es unter Verwendung einer nicht-wässrigen Emulsion erstmals möglich ist, sphärische PEDOT-Latexpartikel mit Größen von unter 40 nm darzustellen, sollen im folgenden die elektrischen Eigenschaften dieser Partikel untersucht werden. Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der PEDOT-Partikel wurden diese, analog zu den Polyacetylenpartikeln, zu einem Pressling verarbeitet und die elektrische Leitfähigkeit mit der in Kapitel 9.2.2 beschriebenen Vierpunkt-Messmethode bestimmt (Tabelle 32). Wie zu erkennen ist, liegen die bestimmten Leitfähigkeiten in allen Fällen unter 10^{-2} S/cm.

Tabelle 32: Bestimmte elektrische Leitfähigkeiten der PEDOT-Latexpartikel

Versuch	<i>Elektrische Leitfähigkeit</i>
	/S cm ⁻¹
57	n.a.
58	<10 ⁻³
60	<10 ⁻³
71	9*10 ⁻³
96	<10 ⁻³
72	6*10 ⁻³
306	<10 ⁻³

Im Vergleich zu den typischen elektrischen Leitfähigkeiten des BAYTRON P Komplexes liegen diese demnach um etwa drei Größenordnungen niedriger.^{208,209,210} Hieraus kann geschlossen werden, dass die hier dargestellten PEDOT-Latexpartikel als elektrisch leitfähige Materialien lediglich für Anwendungen geeignet sind, in denen keine hohen Leitfähigkeiten verlangt sind. Eine dieser Anwendungen, in der auch BAYTRON P eine überaus wichtige Rolle spielt, ist die antistatische Ausrüstung von Kunststoffen. Hierbei

werden lediglich elektrische Leitfähigkeiten von 10^{-6} bis 10^{-2} S/cm benötigt. Eine antistatische Ausrüstung der Kunststoffbauteile ist dabei mittels Coextrusion der PEDOT-Latexpartikel mit der auszurüstenden Kunststoffmatrix (z.B. Polyethylen) denkbar. Dies würde zu antistatisch ausgerüsteten Kunststoffbauteilen führen, wobei die Polymerhülle der konjugierten Polymerpartikel als Kompatibilisierungsschicht dienen kann. Alternativ dazu können die dargestellten PEDOT-Latexpartikel allerdings auch in Anwendungen eingesetzt werden, in denen eine elektrisch leitende Funktion nicht zwangsläufig benötigt wird und stattdessen die Fähigkeit des konjugierten Polymers ausgenutzt wird, seine optischen Eigenschaften durch oxidative oder reduktive Prozesse zu verändern. Beispiele hierfür sind z.B. in der Immunodiagnostik oder Biosensorik zu finden.^{187,189,213} Vor allem zum letzteren Punkt konnte gezeigt werden, dass es die Verwendung von PEDOT-Latexpartikeln gegenüber BAYTRON P erlaubt, deutlich höhere Schaltgeschwindigkeiten zwischen dem oxidativen und dem reduzierten Zustand zu erreichen.²¹³

Obwohl sowohl die PEDOT- als auch die Polyacetylen-Latexpartikel nicht attraktiv im Hinblick auf ihre elektrische Leitfähigkeit erscheinen, ist es dennoch wichtig zu erfahren, weshalb diese Partikel vergleichsweise geringe elektrische Leitfähigkeiten zeigen. Aus diesem Grunde soll in nachfolgenden Untersuchungen geklärt werden, inwiefern die dargestellten Partikel eine mittels IR-Spektroskopie nicht nachweisbare isolierende Blockcopolymerschale tragen.

9.4.3. Die elektrischen Eigenschaften einzelner PEDOT-Latexpartikel

Um einzelne PEDOT-Partikel zu charakterisieren wurde eine repräsentative PEDOT-Latexpartikelprobe (Tabelle 31, Experiment 306) mittels Kelvinsondenkraftmikroskopie analysiert. Die Kelvinsondenkraftmikroskopie (KPFM) ist eine Weiterentwicklung der Rasterkraftmikroskopie (AFM) und ermöglicht es, die Austrittsarbeiten von Oberflächen verschiedener Materialien mit einer hohen lateralen Auflösung zu bestimmen.^{219,220} Da die Austrittsarbeit eines konjugierten Polymers deutlich geringer als die eines PI-b-PMMA-Copolymers ist, ermöglicht diese Methode es, eine isolierende Polymerhülle um einen Partikel aus konjugierten Polymer auf Grund einer höheren Austrittsarbeit zu identifizieren (Abbildung 90).²²¹ Die Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Rüdiger Berger und Ling Sun durchgeführt.

Geringe Austrittsarbeit, konjugiertes Polymer Hohe Austrittsarbeit, PI-b-PMMA-Emulgator

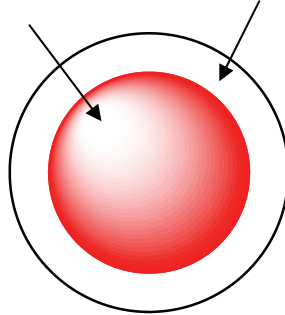


Abbildung 90: Darstellung eines konjugierten Polymerpartikels mit isolierender Polymerhülle; die Unterscheidung beider Materialien mittels Kelvinsondenkraftmikroskopie kann durch unterschiedlich hohe Austrittsarbeiten erfolgen

Das Messprinzip der KPFM ist vergleichbar mit dem der makroskopischen Kelvinmethode (Abbildung 91).^{222,223} Beide basieren auf der Bestimmung des Kontaktpotentials (V_{cp}) zwischen einer Sonde und einer Probe, jedoch wird bei der KPFM anstelle des Verschiebungsstromes zwischen zwei Materialien die elektrostatische Kraft zwischen Spitze und der Probenoberfläche gemessen.²²⁴

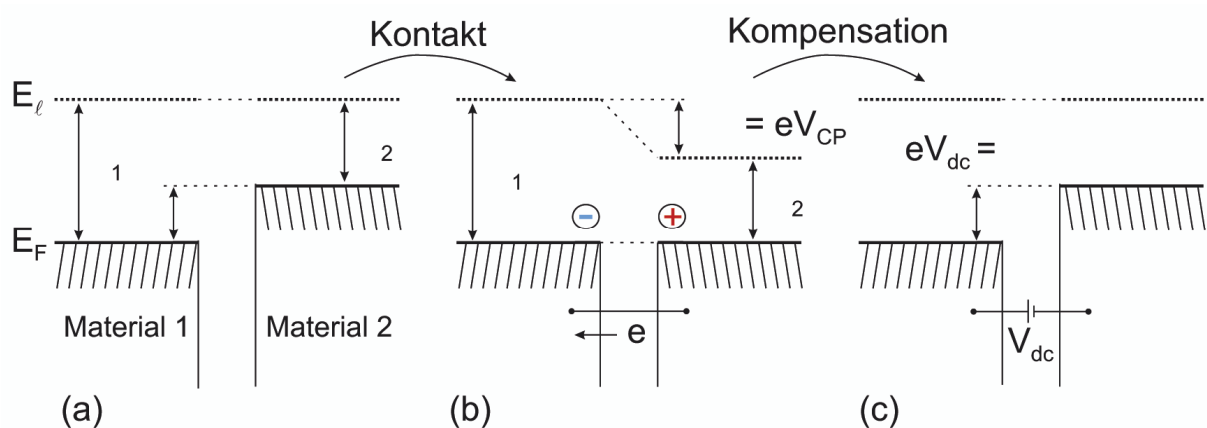


Abbildung 91: Darstellung von zwei Materialien mit unterschiedlicher Austrittsarbeit. (a) Die Materialien befinden sich nicht in Kontakt, ihre lokalen Vakuumniveaus sind gleich. (b) Werden beide Materialien in Kontakt gebracht, so gleichen sich die Fermi-Niveaus an, und über das Vakuum fällt das Kontaktpotential V_{cp} ab. (c) Mit einer Spannung V_{dc} lässt sich diese Potentialdifferenz kompensieren, diese Kompensationsspannung entspricht dem Kontaktpotential der Probe.²²⁵

Für die Berechnung der genauen Austrittsarbeit einer Probe muss allerdings die Austrittsarbeit des Spitzenmaterials bekannt sein. Um diese genau zu bestimmen, ist es notwendig, die Spitze vor und nach der Messung zu kalibrieren und zudem die Austrittsarbeit der Oberfläche, auf der die Probe aufgebracht ist, zu kennen. Ohne diese Kalibrierung ist die genaue Austrittsarbeit der Materialien zwar nicht berechenbar, jedoch lassen sich qualitative Aussagen über die Austrittsunterschiede zweier Materialien treffen.

Für die Kraftmikroskopiemessungen wurden die in Cyclohexan dispergierten PEDOT-Latexpartikelproben mittels Spincoating bei 1000 U/min für 60 s auf einen p-dotierten Siliziumwafer aufgetragen.

Im Anschluss daran wurden die PEDOT-Latexpartikel zuerst ohne das Anlegen eines Potentials zwischen Spitze und Probe charakterisiert, was einer AFM-Messung im tapping-Modus entspricht. Wie in Abbildung 92 C zu erkennen ist, weisen die Partikel in Übereinstimmung mit den SEM-Messungen eine sphärische Gestalt auf. Ihre Höhe liegt dabei zwischen 18 und 48 nm, dies ist konsistent zu den durch SEM bestimmten Partikelgrößen. Eine isolierende Schale um die Partikel lässt sich aber auch mit diesen Messungen nicht erkennen.

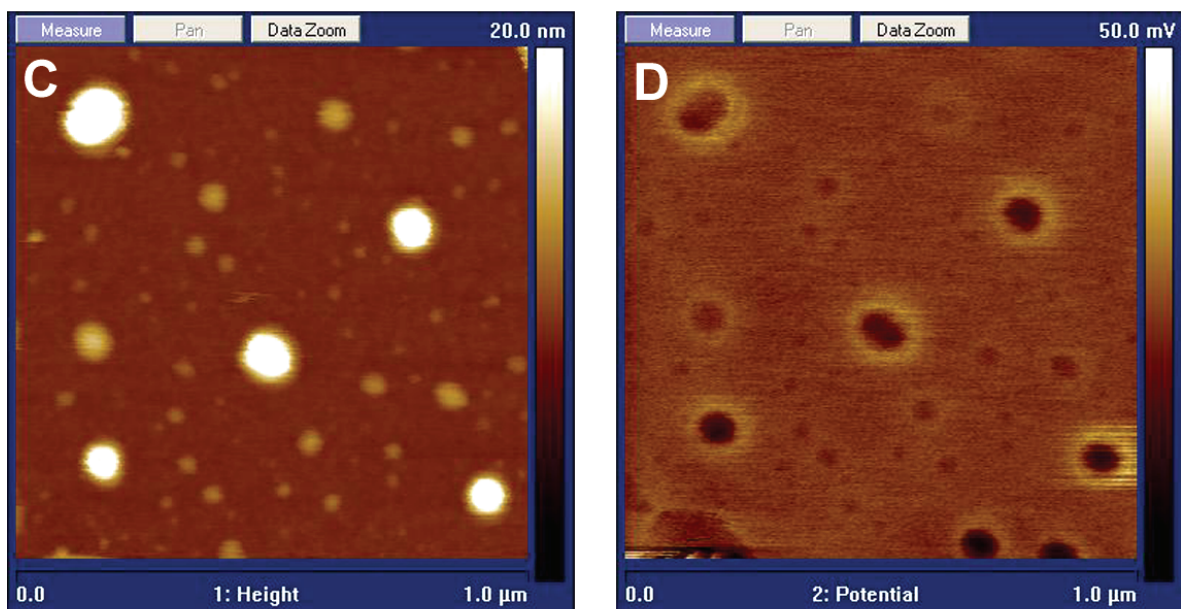


Abbildung 92: (C) AFM- und (D) Kelvinsondenmikroskopieaufnahmen der PEDOT-Latexpartikel (Probe 306)

In einem weiteren Schritt wurde zwischen Spitze und Probe ein Potential angelegt und die charakterisierte Fläche erneut vermessen. Wie in Abbildung 92 D zu erkennen ist, weisen die in nicht-wässriger Emulsion dargestellten PEDOT-Partikel in den KPFM-Messungen eine sehr niedrige Austrittsarbeit auf (niedriges Potential). Dies kann auf die konjugierte Struktur des Polymers zurückgeführt werden, welche es erlaubt Elektronen einfacher aus dem Valenzband zu entfernen. Des Weiteren ist deutlich festzustellen, dass sowohl die größeren als auch die kleineren Partikel eine isolierende Corona zeigen, d.h die Austrittsarbeit gegenüber den PEDOT-Partikeln und der Siliziumoberfläche deutlich erhöht ist.

Der in nicht-wässriger Emulsion eingesetzte Emulgator ist ein Blockcopolymer bestehend aus PI und PMMA. Da beide Polymere elektrische Isolatoren sind und demzufolge auch sehr hohe Austrittsarbeiten aufweisen, kann eine mögliche Erklärung für die Beobachtung der isolierenden Corona darin zu finden sein, dass die Partikel gemäß Abbildung 90 eine Schale aus zurückgebliebenem PI-b-PMMA-Copolymer tragen.

Mit dieser Annahme ist es auch möglich, die geringen makroskopischen Leitfähigkeiten der in nicht-wässriger Emulsion dargestellten konjugierten Polymere zu verstehen. Auf Grund der isolierenden Hülle um die konjugierten Polymerpartikel ist es wahrscheinlich, dass die interpartikuläre Übertragung der Ladungsträger erschwert wird. Dies führt zu einer Verminderung der zur Verfügung stehenden Perkolationswege und kann somit dafür verantwortlich gemacht werden, dass die makroskopische Leitfähigkeit geringer ausfällt, als es zu Beginn der Arbeit erwartet wurde. Da der Emulgator in den PEDOT- und Polyacetylen-Latexpartikeln mittels IR-Spektroskopie nicht mehr nachgewiesen werden kann, kann man allerdings davon ausgehen, dass der verbliebende Emulgatoranteil recht gering ist ($< 5\%$), weshalb trotz der Polymerschale elektrische Leitfähigkeiten bestimmt werden konnten.

9.5 Zusammenfassung

Ausgehend von diesen Ergebnissen kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die nicht-wässrige Emulsion aus Acetonitril dispergiert in Cyclohexan sowohl für katalytische als auch für oxidative Polymerisationen eingesetzt werden kann. Durch die Anwendung der nicht-wässrigen Emulsionen gelang es in einem Syntheseschritt, sowohl elektrisch leitfähige Polyacetylen- als auch PEDOT-Latexpartikel darzustellen.

Die Charakterisierung der elektrischen Leitfähigkeit ergab, dass sowohl die mit Iod dotierten Polyacetylen- als auch die PEDOT-Latexpartikel metallische Leitfähigkeiten zeigten. Die makroskopisch gemessenen Leitfähigkeiten stellten sich allerdings mit unter 0,3 S/cm als recht gering heraus. Wie anhand von KPFM-Messungen gezeigt werden konnte, kann eine mögliche Erklärung hierfür zurückgebliebener Emulgator sein, welcher eine isolierende Hülle auf den Latexpartikeln bildet und somit die interpartikuläre Übertragung der elektrischen Ladungsträger erschwert. Bedingt durch ihre geringen Leitfähigkeiten sind die dargestellten Latexpartikel demzufolge nicht für Anwendungen geeignet, in welchen ein hoher Ladungsträgertransport benötigt wird (z.B. in Solarzellen oder in organischen Leuchtdioden). Allerdings sind potentielle Anwendungsgebiete der konjugierten Polymerlatexpartikel im Bereich der antistatischen Ausrüstung von Kunststoffbauteilen auszumachen. Hierbei werden meist nur geringe elektrische Leitfähigkeiten und hohe Kompatibilität mit dem auszurüstenden Kunststoff benötigt. Vor allem die Frage der Kompatibilität zwischen dem leitfähigen Polymerpartikel und der ihn umgebenden Kunststoffmatrix könnte dabei durch den verbliebenen PI-b-PMMA-Emulgator deutlich vereinfacht werden.

10 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung von Latexpartikeln in nicht-wässrigen Emulsionssystemen. Hintergrund der Untersuchungen war die Frage, ob es durch die Anwendung von nicht-wässrigen Emulsionen ermöglicht werden kann, sowohl wassersensitive Monomere als auch feuchtigkeitsempfindliche Polymerisationen zur Darstellung von Polymer-Latices und deren Primärdispersionen einzusetzen. Von besonderem Interesse waren hierbei neben den radikalischen, katalytischen und oxidativen Polymerisationen vor allem die Polykondensationen und –additionen. Dies liegt besonders darin begründet, dass die Durchführung von Heterophasenpolymerisationen nach dem heutigen Stand der Technik vor allem auf den Bereich der radikalischen Polymerisation beschränkt ist. Durch die Erweiterung der Heterophasenprozesse auf nicht-wässrige Systeme wird es ermöglicht, auch Latexpartikel und Dispersionen von Polykondensaten oder Polyaddukten zu erhalten. Diese sind von spezieller Bedeutung, da sie auf Grund ihrer erstklassigen und gut einstellbaren mechanischen Eigenschaften zahlreiche industrielle Anwendungsmöglichkeiten von der Beschichtungs-, Kosmetik- und Automobilindustrie bis hin zur Elektronikindustrie finden werden.^{92,94,144,146}

Das Basiskonzept der Arbeit bestand darin, nicht-wässrige Emulsionen auf der Basis zweier nicht mischbarer organischer Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität auszubilden und anschließend die dispergierte Phase der Emulsion zur Synthese der Latexpartikel auszunutzen.

Um dies zu erreichen und zugleich die Polymerisation polarer Monomere zu gewährleisten, wurden zunächst verschiedene nicht-wässrige Emulsionssysteme erarbeitet, welche als dispergierte Phase ein polares und als kontinuierliche Phase ein unpolares Lösungsmittel enthalten. Da niedermolekulare Tenside keine stabilisierende Wirkung auf diese Emulsionen zeigten, wurden mittels anionischer Polymerisation verschiedene Poly(isopren-block-methylmethacrylat)-(PI-b-PMMA)-Copolymere hergestellt. Wie sich erwies, waren diese auf Grund ihrer biphasischen Struktur in der Lage, bei einem Blockverhältnis von etwa 70 % PI und 30 % PMMA, Emulsionen von Acetonitril, DMF oder NMP in verschiedenen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie Cyclohexan, Hexan oder Tetradecan zu stabilisieren. Für die Systeme DMF emulgiert in n-Hexan oder Acetonitril dispergiert in Cyclohexan lag die Größe der dispergierten Tröpfchen dabei in allen Fällen in einem Bereich von 30 bis 100 nm.

Wie außerdem demonstriert werden konnte, war es möglich, diese durch die Variation der Emulgatorkonzentration zu kontrollieren (Abbildung 93).

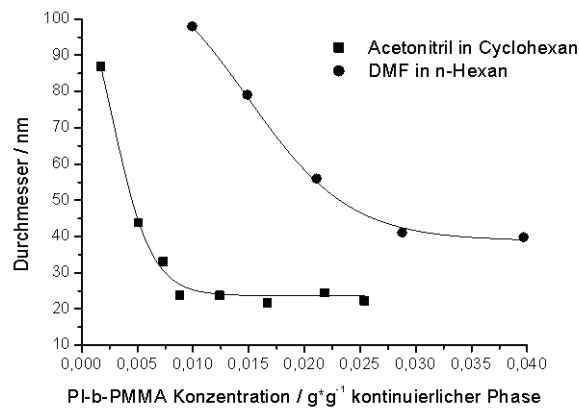


Abbildung 93: Durchmesser der dispergierten Tröpfchen als Funktion der Emulgatorkonzentration für verschiedene nicht-wässrige Emulsionen, charakterisiert mittels DLS bei einem Streuwinkel von 90° (ungewichtet)

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde in den nachfolgenden Untersuchungen zunächst die Anwendbarkeit solcher Emulsionen zur Darstellung von Polymer-Latexpartikeln mittels radikalischer Polymerisation studiert. Initiatoren wie AIBN, V-50 oder $K_2S_2O_8$ stellten sich dabei als ungeeignet heraus, da diese entweder sehr hohe Zerfallstemperaturen benötigten, welche zur Destabilisierung der Emulsionen führten oder in den eingesetzten polaren Phasen nicht löslich waren. Um dies zu verhindern, wurde ein nur in der dispergierten Phase löslicher Photoinitiator (Irgacure 819) zur Darstellung von verschiedenen Polyacrylat-Latexpartikeln verwendet.

Wie sich zeigte, lag die Größe der Polymer-Latexpartikel in diesen Fällen unter 50 nm. Im Vergleich zur nicht-wässrigen Dispersionspolymerisation erwies sich, dass das neu entwickelte Emulsionsverfahren zu deutlich kleineren Partikeln führt, was auf den zur Dispersionspolymerisation unterschiedlichen Polymerisationsmechanismus der nicht-wässrigen Emulsion zurückgeführt werden könnte. Der vorgeschlagene Mechanismus ähnelt vom kinetischen Ablauf zwar der traditionellen Emulsionspolymerisation, unterscheidet sich von dieser aber in der Tatsache, dass die Polymerisation innerhalb vorher festgelegter Tröpfchen stattfindet und es vermutlich zu keiner nennenswerten Diffusion der Initiator-moleküle bzw. -radikale kommt. Durch die nicht notwendige Diffusion des Initiators von der kontinuierlichen in die dispergierte Phase kann davon ausgegangen werden, dass somit die

Dauer der ersten Phase des kinetischen Mechanismus deutlich kürzer als in der traditionellen Emulsionspolymerisation ist.

Um zu zeigen, dass die hier entwickelten nicht-wässrigen Emulsionen auch zur Durchführung von Polykondensationen geeignet sind, wurden sowohl Untersuchungen zur Darstellung von aliphatischen und aromatischen Polyester-Latexpartikeln als auch zur Synthese von Nylon-6,6-Latexpartikeln durchgeführt. Hierzu wurden verschiedene Diole bzw. Diamine innerhalb der polaren Phase gelöst und in der unpolaren Phase dispergiert. Durch die Zugabe von verschiedenen Disäuredichloriden wie z.B. Adipinsäuredichlorid oder Terephthalsäuredichlorid zur kontinuierlichen Phase wurde die Polykondensation durch Diffusion dieser Komponente in die dispergierte Phase gestartet. Der Einsatz von Pyridin oder Triethylamin in der Nichtgleichgewichts-Polykondensation führte dabei unter milden Bedingungen zur schnellen und einfachen Bildung von sphärischen Latexpartikeln. Diese zeigten für alle durchgeführten Polykondensationen eine Größe von deutlich unter 150 nm. Die Molekulargewichte (M_n) der erhaltenen Polyester betragen bis zu 13 000 g/mol. Verglichen mit den in wässriger Miniemulsion erreichten Werten (M_n 1 800 g/mol) sind diese bis zu siebenfach höher.

Bisher wurden hochmolekulare Polyester-Latexpartikel meist als Sekundärdispersionen durch das Verteilen von Polymerschmelzen in Siliconöl oder flüssigem CO_2 dargestellt. Die Besonderheit des entwickelten Prozesses ist demzufolge die Möglichkeit, nun erstmals sowohl hochmolekulare Polyester- als auch Polyamid-Latexpartikel auf einfachem Wege als Primärdispersion darzustellen.

Um die breite Anwendbarkeit der nicht-wässrigen Emulsionen aufzuzeigen, wurde in weiteren Beispielen auf die Durchführung von Polyadditionsreaktionen in nicht-wässriger Emulsion eingegangen. Hierfür wurde analog zu den Polykondensationsversuchen in der dispergierten polaren Phase ein Diol vorgelegt und die Polyadditionsreaktionen durch Zugabe verschiedener Diisocyanate durchgeführt. Zur Beschleunigung der ablaufenden Polyadditionsreaktion wurde Dibutylzinndiacetat als Katalysator eingesetzt. Diese Vorgehensweise führte zur Ausbildung von sphärischen Polyurethanpartikeln. Neben aliphatischen Polyurethanen gelang es dabei, auch aromatische Polyurethane als Polymer-Latexpartikel zu erhalten. Dies ist von spezieller Bedeutung, da die Darstellung aromatischer Polyurethane auf Grund der schnellen Reaktion aromatischer Diisocyanate mit Wasser besonders feuchtigkeitsempfindlich ist und demzufolge bisher nicht in wässriger Emulsion durchgeführt werden konnte. Die

hierbei erreichten Molekulargewichte und Umsätze lagen bei bis zu 40 000 g/mol bzw. 99,0 %. Diese sind im Vergleich zu den von Dyllick-Brenzinger und Landfester durchgeführten Studien zur Darstellung von Polyurethan-Latexpartikeln in wässriger Miniemulsionspolymerisation außergewöhnlich hoch (M_n maximal 13 000 g/mol). Es kann davon ausgegangen werden, dass hauptsächlich zwei Faktoren für diese hohen Molekulargewichte und Umsätze verantwortlich sind: Zum einen die wasserfreien Bedingungen, welche die Hydrolyse der Isocyanatgruppen verhindern, und zum anderen die teilweise erfüllten Schotten-Baumann-Bedingungen, welche an der Grenzfläche zwischen dispergierter und kontinuierlicher Phase eine durch Diffusion kontrollierte ausgeglichene Stöchiometrie zwischen Diisocyanat und Diol gewährleisten. Der Ablauf der Reaktion unter wasserfreien Bedingungen konnte auch mittels IR-Spektroskopie bestätigt werden. Dabei konnten keinerlei Harnstoffeinheiten innerhalb der Polyurethane, welche durch eine Nebenreaktion der Diisocyanate mit Wasser entstehen, nachgewiesen werden. Somit ist es erstmals möglich, harnstofffreie Polyurethanpartikel in nur einem Syntheseschritt innerhalb einer Primärdispersion darzustellen.

Die Größen der erhaltenen Polyurethanpartikel lagen in allen Fällen unter 125 nm, was mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt werden konnte. Die elektronenmikroskopische Charakterisierung der Latexpartikel bestätigte dies. In diesem Zusammenhang konnte auch der Nachweis einer sphärischen Form der Polyurethanpartikel erbracht werden (Abbildung 94).

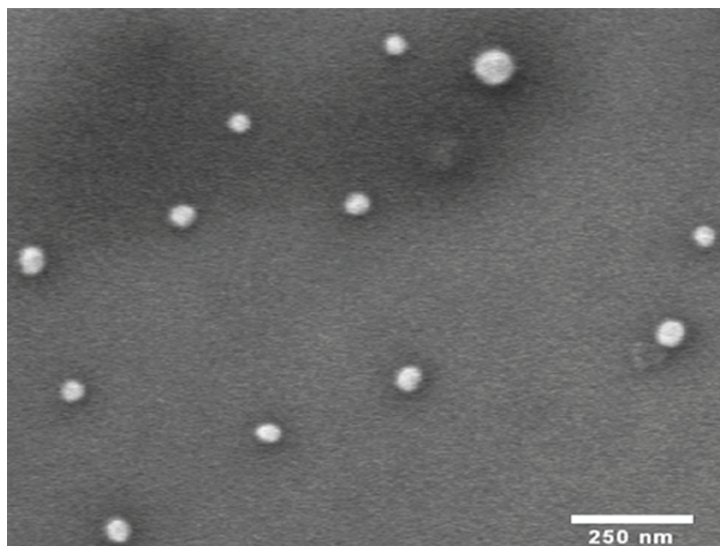


Abbildung 94: SEM-Aufnahme der Polyurethanpartikel

Durch eine gezielte Zugabe von Wasser zur nicht-wässrigen Emulsion und der damit verbundenen teilweisen Hydrolyse der eingesetzten Diisocyanate gelang es, sphärische und auf Grund der Freisetzung von CO_2 poröse Polyurethanpartikel zu erzeugen. Dabei konnte demonstriert werden, dass sich durch dieses Verfahren mikroskalige Polyurethanschaumpartikel mit Porengrößen von unter 200 nm darstellen lassen (Abbildung 95). In traditionellen wässrigen Emulsionssystemen ist die Synthese solcher Partikel nicht möglich, da durch Anwesenheit von Wasser die Reaktion der Isocyanatgruppen nicht gesteuert werden kann und es zur kompletten Hydrolyse der reaktiven Gruppen kommt.

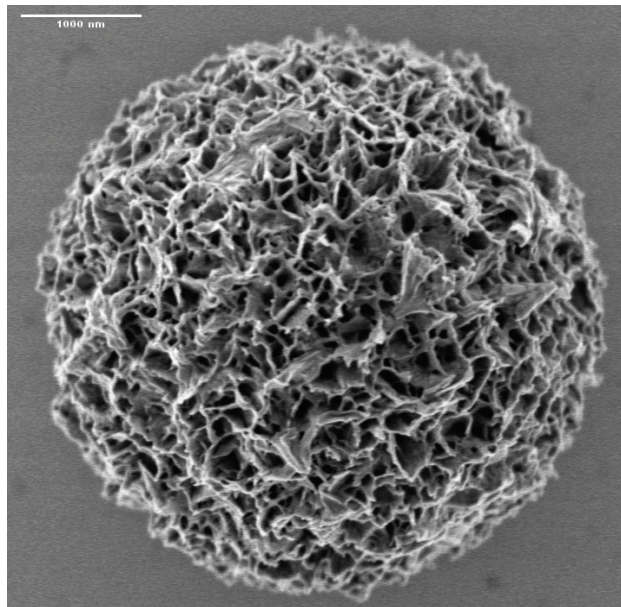


Abbildung 95: SEM-Aufnahme eines Polyurethanschaumpartikels

In ersten Experimenten wurde auch auf die Anwendung von Polyurethanpartikeln eingegangen. Im Falle der aliphatischen Polyurethanpartikel zeigte sich, dass diese sehr gut zur Herstellung von dünnen Beschichtungen und zum Korrosionsschutz von Stahloberflächen geeignet sind. Auf Grund ihrer hohen Oberfläche und der guten Zugänglichkeit der Poren konnten die porösen Polyurethanschaumpartikel zur Fixierung von Katalysatoren für die Ethenpolymerisation erfolgreich eingesetzt werden. Neben diesen Anwendungen kann davon ausgegangen werden, dass die porösen Polyurethanpartikel auf Grund ihrer geringen Porengröße auch sehr gut für Anwendungen im Bereich der Wärmeisolation und als Compositmaterialien zur Gewichtsreduktion von Kunststoffbauteilen geeignet sind.

Neben traditionellen, elektrisch isolierenden Makromolekülen gelang es auch, innerhalb der nicht-wässrigen Emulsionen sphärische und elektrisch leitfähige Polyacetylen-

und Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDOT)-Latexpartikel darzustellen. Als nicht-wässrige Emulsionen wurde hierbei das System aus Acetonitril dispergiert in Cyclohexan eingesetzt. Die Synthese der Polyacetylenpartikel gelang durch die direkte katalytische Polymerisation des gasförmigen Acetylens unter Anwendung eines Luttinger-Katalysators innerhalb der dispergierten Lösungsmittelphase. Im Falle der PEDOT-Latexpartikel wurde zur Darstellung die oxidative Polymerisation mit Eisen(III) gewählt. Dies offenbarte den Vorteil, dass das eingesetzte Eisensalz auf Grund der Komplexbildung durch die Nitrilgruppen des Acetonitrils sehr gut und ausschließlich innerhalb der dispergierten Phase gelöst vorlag und somit die Polymerisation innerhalb der dispergierten Phase fixiert werden konnte.

Die Charakterisierung der elektrischen Leitfähigkeit ergab, dass sowohl die PEDOT als auch nach entsprechender Ioddotierung die Polyacetylen-Latexpartikel metallische Leitfähigkeiten zeigten. Im Vergleich zu den in der Literatur beschriebenen Leitfähigkeiten erweisen sich die dargestellten Partikel allerdings als geringer leitfähig. Wie anhand von kelvinsondenkraftmikroskopischen Messungen gezeigt werden konnte, kann eine mögliche Erklärung hierfür der auf der Partikeloberfläche zurückgebliebene PI-b-PMMA-Copolymer sein. Dieser bildet eine isolierende Hülle auf den Latexpartikeln und erschwert auf diese Weise die interpartikuläre Übertragung der elektrischen Ladungsträger. Bedingt durch ihre geringen Leitfähigkeiten, sind die dargestellten Latexpartikel daher nicht für Anwendungen geeignet, in welchen ein hoher Ladungsträgertransport benötigt wird (z.B. in organische Solarzellen oder Leuchtdioden). Allerdings wäre ein Einsatz solcher elektrisch leitfähiger Polymerpartikel im Bereich der antistatischen Ausrüstung von Kunststoffbauteilen denkbar, da bei dieser Anwendung nur geringe elektrische Leitfähigkeiten benötigt werden. Alternativ dazu ist auch denkbar, die Polymerpartikel mit Hilfe der im Polyisopren enthaltenen C=C-Bindung weiter zu funktionalisieren (z.B. mit einem Oxidase-Enzym oder einem Antigen). Auf diese Weise können sich die konjugierten Polymerlatexpartikel, auf Grund ihrer hohen Oberfläche und Empfindlichkeit gegenüber Redox-Prozessen, als attraktive Kandidaten in der medizinischen Diagnostik und Sensorik einsetzen lassen.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die entwickelten nicht-wässrigen Emulsionen eine äußerst breite Anwendbarkeit zur Darstellung von Polymer-Latexpartikeln aufweisen. Durch die wasserfreien Bedingungen erlauben die beschriebenen Emulsionsprozesse, Latexpartikel und entsprechende nicht-wässrige Dispersionen nicht nur traditionell radikalisch, sondern auch mittels weiterer Polymerisationsmechanismen (katalytisch, oxidativ oder mittels Polykondensation bzw. -addition) darzustellen. Somit kann

davon ausgegangen werden, dass die beschriebenen Emulsionssysteme einen leichten Zugang zu einer Vielzahl von neuen Polymer-Latexpartikeln ermöglichen. Aufbauend auf dieser Arbeit werden momentan Untersuchungen zur Kombination von Kettenwachstums- und Stufenwachstumsreaktionen durchgeführt. Wie erste Ergebnisse gezeigt haben, gelingt es dabei, auf einfache Weise Kern/Schale-Partikel zu erzeugen, wobei der Kern durch eine Polyaddition und die Schale durch eine radikalische Polymerisation hergestellt wird.

Abschließend sollen innerhalb dieser Zusammenfassung die Vor- und die Nachteile der hier untersuchten Emulsionssysteme zur Darstellung von Polymer-Latexpartikeln kritisch diskutiert werden.

Zu den Nachteilen dieser nicht-wässrigen Emulsionsprozesse wäre die Verwendung großer Mengen an organischen Lösungsmitteln zu zählen. Da Lösungsmittel wie DMF, Acetonitril und Cyclohexan toxikologisch nicht unbedenklich sind,²²⁶ ist eine direkte Anwendung der nicht-wässrigen Polymerdispersionen in Verbrauchsgütern wie Wandfarben, Holz- oder Metallbeschichtungen oder auch zur Textilbeschichtung heutzutage sicherlich nicht mehr vorstellbar. Technisch stellen diese Lösungsmittel allerdings keine großen Probleme dar, da sie sehr einfach aus den damit hergestellten oder beschichteten Produkten entfernt und anschließend recycelt werden können.

Die Vorteile des Systems sind dagegen sehr leicht auszumachen. So bietet der hier entwickelte nicht-wässrige Emulsionsprozess erstmals die Möglichkeit, auf breiter Basis auch wasserempfindliche Reaktionen in Emulsion durchzuführen und somit Polymer-Latexpartikel auch durch den Einsatz feuchtigkeitsempfindlicher Monomere aufzubauen. Durch dieses Verfahren ist es nun erstmals möglich Primärdispersionen auf Basis von hochmolekularen Polyester- und Polyurethan-Latexpartikel zu erzeugen. Da die hier dargestellten Polymere im Vergleich zur Literatur deutlich höhere Molekulargewichte zeigen, ist somit zu erwarten, dass diese bessere mechanische Eigenschaften aufweisen. Auf Grund dessen sind Anwendungen, im Bereich der Polymerbeschichtungen oder auch der Einsatz der Latexpartikel in Compositmaterialien zur Verbesserung mechanischer und thermischer Eigenschaften denkbar.

Wie sich dieser Prozess zukünftig entwickeln wird, ist momentan sehr schwierig abzuschätzen, allerdings ist es möglich, dieses nicht-wässrige Heterophasenpolymerisations-system als logische Folge der bisher eingesetzten Emulsions-, Miniemulsions- bzw. Suspensionspolymerisationen zu betrachten. Die Polymerisation in nicht-wässriger Emulsion

wird somit keinerlei Konkurrenz zu den traditionellen Prozessen bedeuten. Vielmehr kann es als eine Ergänzung betrachtet werden, welche je nach Anwendungsgebiet der Partikel und Art der durchzuführenden Reaktion eine vorteilhafte Alternative zu den etablierten Verfahren darstellt.

11 Experimenteller Teil

11.1 Allgemeines

Alle Experimente wurden, wenn notwendig, unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser durch Verwendung eines Schutzgases (Argon bzw. Stickstoff) oder in einer mit Stickstoff gefüllten Glovebox durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden 24 h über Molsieb (4 Å) getrocknet bzw. direkt wasserfrei in p.a. Qualität von Sigma Aldrich oder Acros Organics bezogen und, wenn nicht anders beschrieben, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Tetradecan wurde von Merck KGaA erworben und im Vakuum getrocknet. MMA, t-BMA und Divinylbenzol wurden von Sigma Aldrich erworben und vor den Polymerisationen durch Destillation vom Inhibitor und evtl. Verunreinigungen getrennt. Der Photoinitiator Irgacure-819 wurde von Ciba und 3,4-Ethylendioxythiophen von der Firma Bayer zur Verfügung gestellt. Adipinsäuredichlorid (ADCl) 98%ig, Malonsäuredichlorid (MDCl) 99%ig, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan (CHDM) 99%ig, Terephthalsäuredichlorid (TDCl) 98%ig, wasserfreies Ethylenglycol (EG) 99%ig, 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat) (HMDI) 95%ig, 4,4'-Methylenbis(phenylisocyanat) (MDI) 98%ig, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan (BHC) 99%ig, Dibutylzinndiacetat (DBDA) and Dibutylzinn-2-ethylhexanoate (DBEH) wurden von Sigma-Aldrich erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Acetylgas wurde von Linde AG, Wiesbaden, bezogen. Alle anderen Chemikalien wurden von Acros Organics erworben. Der Perylendiimidfarbstoff wurde von Dr. Sybille Müller überlassen.

11.2 Instrumentelle Analyseverfahren und Hilfsmittel

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die GPC-Messungen erfolgten unter Verwendung von MZ-Gel SDplus 10E6, 10E4, und 500 Säulen. Zur Detektion wurden sowohl Brechungsindex- als auch UV-Detektoren der Firmen Waters, ERC, Rheodyne und Soma eingesetzt. Vor der Chromatographie wurden alle Proben durch einen 0,2 µm Teflonfilter (Millipore) filtriert, um unlösliche Fremdstoffe zu entfernen.

MALDI TOF-Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS)

MALDI-TOF-Massenspektrometrie wurde auf einem Bruker Reflex I Massenspektrometer durchgeführt, welches mit einem Stickstofflaser (Emissionswellenlänge 337 nm) bestückt war. Die Messungen erfolgten im positiven Ionenmodus bei einer Beschleunigungsspannung von 26,5 kV, als Matrix diente 2-(4-Hydroxyphenylazo)benzoesäure (0,1 M in THF). Zur Probenvorbereitung wurden 20 µl der Matrixlösung mit 2 µl der Polymerlösung (1 mg/ml in THF) vermischt. 1 µl der erhaltenen Lösung wurde anschließend auf einen MALDI-Probenhalter getropft und die Lösung langsam eingetrocknet, um die Kristallisation der Matrix zu erlauben.

Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Die rasterelektronenmikroskopische Charakterisierung (SEM) erfolgte durch ein Gemini-1530-Mikroskop von Zeiss bei Beschleunigungsspannungen zwischen 0,75 und 3 kV.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Zur Transmissionsmikroskopie wurde ein Tecnai-F20-Mikroskop der Firma FEI verwendet. Die Probenpräparationen erfolgten durch drop-casting der Polymerdispersionen auf Kohlenstoffnetze.

Krafmikroskopie (AFM und KPFM)

Die AFM- und KPFM-Messungen wurde auf einem Dimension 3100-NanoScope-3a ausgeführt.

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die dynamischen Lichtstremessungen wurden bei niedrigen Konzentrationen ausgeführt (nahezu transparente Dispersionen). Als Instrumente dienten ein Malvern Zetasizer 3000 mit einem festen Streuwinkel von 90° oder ein ALV 5000-Korrelator mit einem He/Ne-Laser (Emissionswellenlänge 632.8 nm). Die Auswertung der Partikelgrößen erfolgte zahlengewichtet im kontinuierlichen Auswerteverfahren.

Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

NMR-Messungen wurden auf verschiedenen Bruker Avance Spektrometern (250, 500 und 700 MHz) unter Verwendung deuterierter Lösungsmittel der Firma Deutero unternommen.

Infrarotspektroskopie (FT-IR-Spektroskopie)

FT-IR-Spektroskopie wurde auf einem Nicolet 730 FT-IR-Spektrometer mit einem single-reflection ATR-Kristall der Firma Thermo-Spectra-Tech durchgeführt. Zur Messung wurde die Probe auf den ATR-Kristall gegeben und mit einem Objektträger fixiert.

Thermische Analyse (DSC)

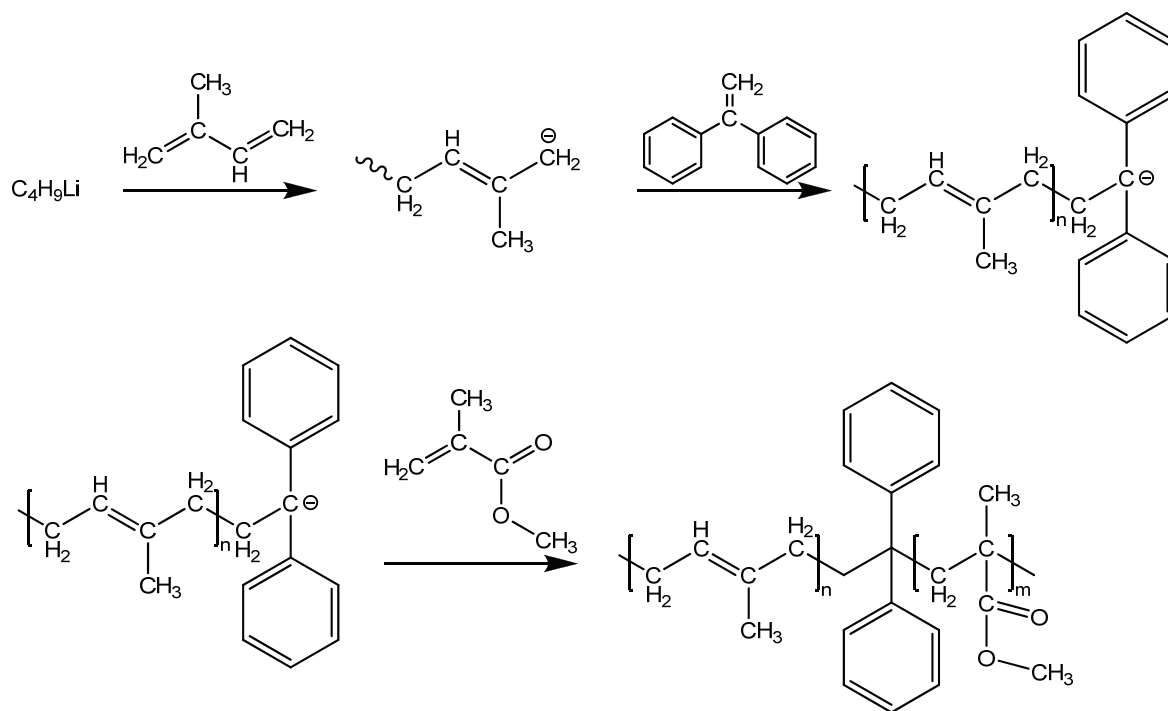
Die thermische Charakterisierung der Polymeren erfolgte unter Stickstoffatmosphäre durch ein Mettler Digital-Scanning-Calorimeter 300 bei Heizraten von 5 und 10 K/min (3 Zyklen).

Sonstige instrumentelle Hilfsmittel

Die profilometrische Charakterisierung erfolgte auf einem Tencor P-10-Step-Profiler. Zur Ultraschallbehandlung diente in allen Fällen ein Bandelin Sonorex RK255H-Ultraschallbad mit einer Leistung von 640 W. Zur fotoinitierten radikalischen Polymerisation wurde eine Osram Xenophot XLX ELG Xenonlampe mit einer Leistung von 250 W verwendet.

11.3 Synthese der Poly(isopren-block-methylmethacrylat)-Copolymere

Die Synthese der PI-b-PMMA-Copolymere erfolgte durch sequentielle anionische Polymerisation (Schema 12):



Schema 12

In einen 1-Liter Kolben mit Teflonhahn wurden ca. 150 ml Cyclohexan unter Schutzatmosphäre destilliert. Isopren wurde über n-Butyllithium destilliert und hiervon 22 ml (15 g, 0,22 mol) in den mit Cyclohexan gefüllten Glaskolben gegeben. Anschließend wurden der Mischung 0,0125 g (0,19 mmol) sec-Butyllithium hinzugegeben und die Reaktion über Nacht unter Schutzatmosphäre gerührt. Am nächsten Tag wurde eine Probe entnommen. Anhand dieser konnte das Molekulargewicht des PI-Präpolymers mittels GPC bestimmt werden (PI-Standard in THF: $M_{n, \text{PI}}=54\ 300$ g/mol, $D_{\text{PI}}=1,07$). Im Anschluss daran wurden der Reaktionsmischung 0,045 ml (0,0465 g, 0,26 mmol) Diphenylethylen hinzugegeben und diese für weitere 12 h gerührt. Unterdessen wurde Methylmethacrylat über Triethylaluminium destilliert und ein weiterer 1-Liter Kolben mit 300 ml destilliertem THF bestückt. Das THF wurde mit sec-Butyllithium und Diphenylethylen bis zur leichten Rotfärbung titriert und anschließend die Polyisoprenlösung langsam unter ständigem Rühren hinzugegeben. Die Mischung wurde auf -78 °C heruntergekühlt und langsam 10 ml (9,0 g, 0,09 mol)

Methylmethacrylat hinzugegeben. Die Lösung entfärbte sich, und die Reaktionsmischung wurde weitere 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam durchmischt. Im Anschluss daran wurde die Reaktion durch Zugabe von Methanol abgebrochen und das Lösungsmittel mittels eines Rotationsverdampfers entfernt. Die Ausbeute betrug 24 g eines farblosen Polymers. Die Zusammensetzung des PI-b-PMMA-Copolymers wurde im Anschluss daran durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie aufgeklärt (Kapitel 4.4), hieraus ergab sich ein $M_{n, \text{PI-b-PMMA}}$ von 89 500 g/mol. Die Dispersität des Blockes wurde mittels GPC bestimmt und betrug 1,15 (PI-Standard in THF).

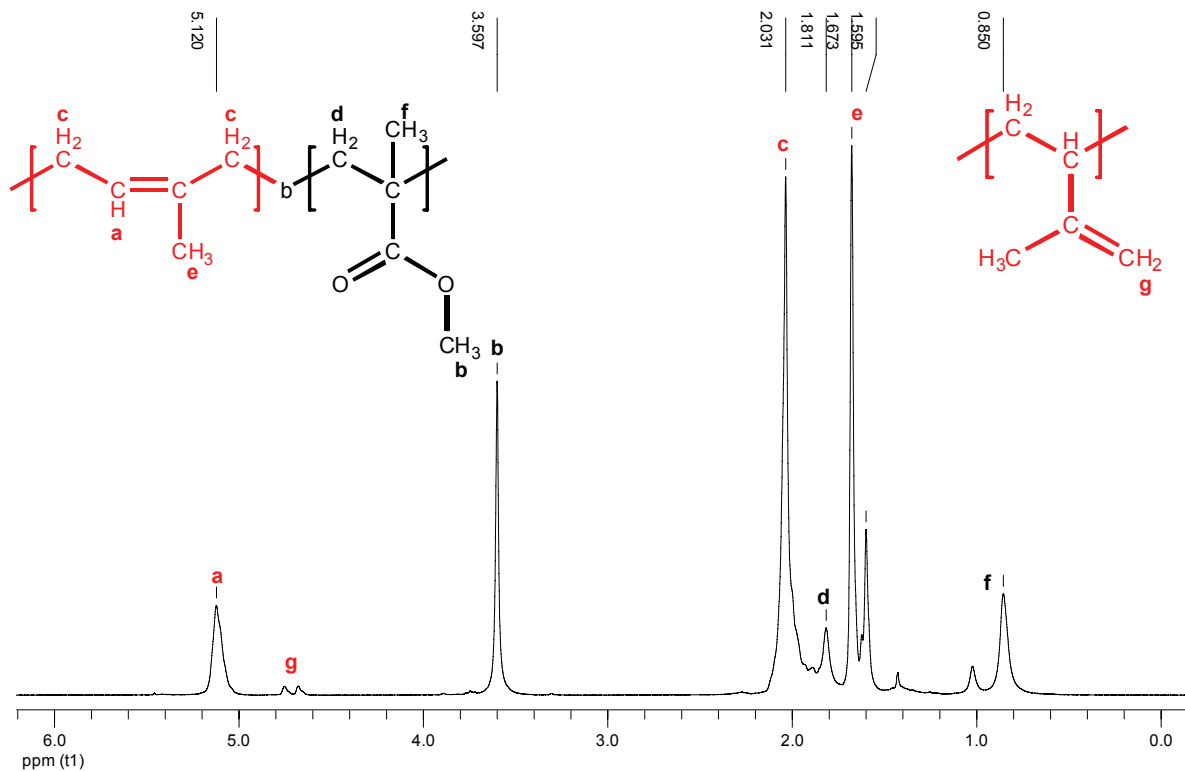
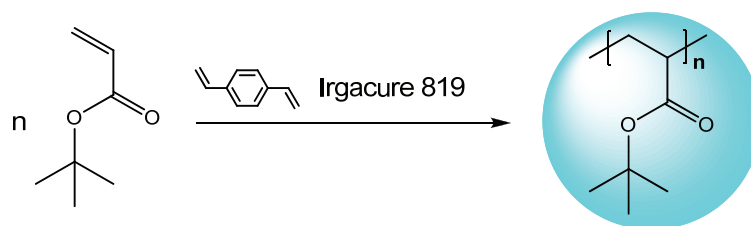


Abbildung 96: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des PI-b-PMMA-Copolymers (250 MHz) in CDCl_3 . Struktur des Polyisoprens: ~94 % cis-1,4-Polyisopren und ~6 % 3,4-Polyisopren

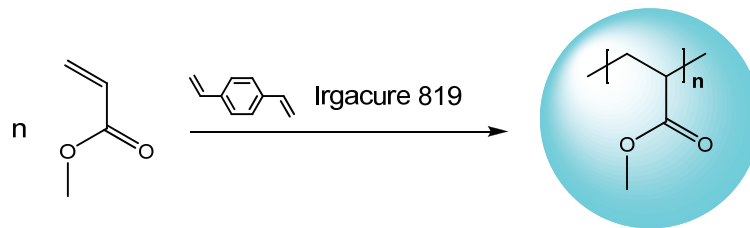
11.4 Poly(tert-butylmethacrylat)-Latices



210 mg PI-b-PMMA Copolymer wurden mit 12,0 g (60 mmol) Tetradecan in einem 50 ml Einhalsrundkolben mit Septum unter Rühren vermischt. 0,032 g Irga-819 wurden anschließend in 1,5 g (36 mmol) Acetonitril aufgelöst und langsam zur Reaktionsmischung gegeben. Die sich bildende Emulsion wurde durch Einleitung von Argon entgast, für 4h unter Lichtausschluss weitergerührt und anschließend für 10 min durch Ultraschall homogenisiert. Nachfolgend wurde der Emulsion langsam 600 mg (4,7 mmol) tert-Butylmethacrylat und 32 mg (0,24 mmol) Divinylbenzol hinzugegeben. Die Polymerisation wurde im Anschluss durch UV-Licht gestartet. Nach 12 h wurde die gebildete Polymerdispersion durch Zugabe eines Überschusses an kontinuierlicher Phase bzw. Methanol ausgefällt. Der farblose Niederschlag wurde zweimal mit Acetonitril gewaschen und anschließend in n-Hexan redispersiert bzw. im Hochvakuum getrocknet.

FT-IR (ATR): 2965 und 2865 $\nu(\text{CH}_2)$, 1720 $\nu(\text{C-O-CO})$, 1365 $\nu(\text{CH}_3)$, 1252 und 1147 cm^{-1} $\delta(\text{C-O-CO})$.

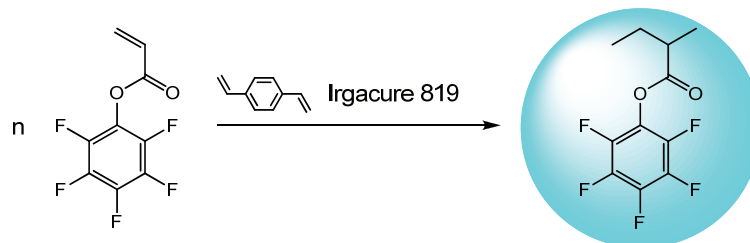
11.5 Poly(methylmethacrylat)-Latices



Die Herstellung der Poly(methylmethacrylat)-Latexpartikel erfolgte analog 11.3.

FT-IR (ATR): 2960 und 2890 $\nu(\text{CH}_2)$, 1724 $\nu(\text{C-O-CO})$, 1353 $\nu(\text{CH}_3)$, 1249 und 1144 cm^{-1} $\delta(\text{C-O-CO})$.

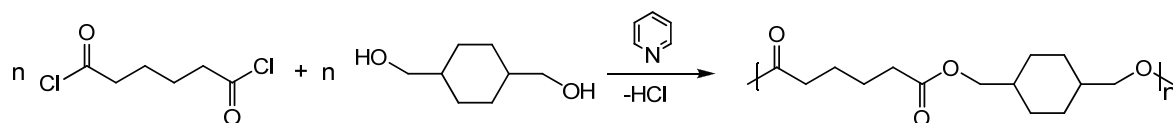
11.6 Poly(pentafluorphenylacrylat)-Latices



Die Herstellung der Poly(pentafluorphenylacrylat)-Latexpartikel erfolgte analog 11.3, als nicht-wässriges Emulsionssystem wurde allerdings DMF in n-Hexan verwendet.

FT-IR (ATR): 2950 und 2870 $\nu(\text{CH}_2)$, 1780 $\nu(\text{C-O-CO})$, 1500 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1200 cm^{-1} $\delta(\text{C-O-CO})$.

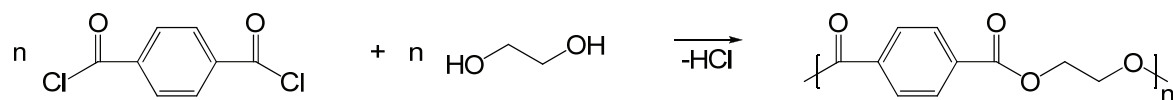
11.7 Aliphatische Polyester-Latices



In einem 100 ml Einhalsrundkolben mit Septum wurden bei Raumtemperatur 0,475 g PI-b-PMMA in 24 g (285 mmol) Cyclohexan unter Rühren aufgelöst. Anschließend wurden 0,86 g (6 mmol) 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan in 3 g (73 mmol) trockenes Acetonitril gegeben und tropfenweise der Cyclohexan/Copolymer-Lösung hinzugefügt. Die Emulsion wurde mit einem Magnetrührer durch intensives Rühren (100 rpm) für 2 h ausgebildet, bevor 0,65 g (8 mmol) Pyridin hinzugegeben wurden. Die Homogenisierung der gebildeten Emulsion erfolgte anschließend durch Ultraschall. 1,24 g (6,6 mmol) Adipinsäuredichlorid wurde nachfolgend mit Hilfe einer Spritzenpumpe tröpfchenweise (ca. 4,8 ml/h) der Emulsion hinzugegeben. Nach 2 h wurde die gebildete Polymerdispersion durch Zugabe eines Überschusses an kontinuierlicher Phase und Methanol ausgefällt. Der farblose Niederschlag wurde zweimal mit Acetonitril gewaschen und anschließend in n-Hexan redispergiert oder im Hochvakuum getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1,4-1,6$ (12H, $-\text{CH}_2-$), $1,7-1,8$ (2H, $-\text{CH}$), $2,2-2,3$ (4H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-$), $3,5-3,9$ (4H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$). FT-IR (ATR): 2900 und 2850 cm^{-1} $\nu(\text{CH}_2)$, 1720 $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{CO})$, 1160 und 1023 cm^{-1} $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{CO})$. GPC (PS-Standard, THF): M_n 9 000 g/mol, D 2,2.

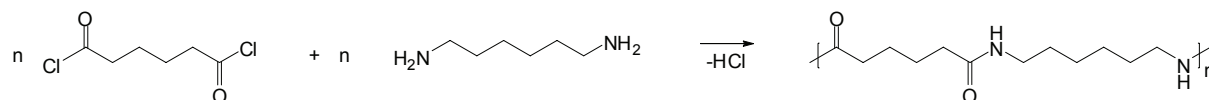
11.8 Teilaromatische Polyester-Latices



Die Synthese der teilaromatischen Polyesterpartikel erfolgte analog zu 11.7. Terephthalsäuredichlorid wurde allerdings nicht direkt zur Emulsion hinzugegeben, sondern zuvor in etwas polarer Phase (etwa 0,5 g) gelöst. Nach Zugabe des in polarer Phase gelösten Säuredichlorides erfolgte eine Homogenisierung der Emulsion mittels Ultraschall.

FT-IR (ATR): 2900 und 2850 cm^{-1} $\nu(\text{CH}_2)$, 1715 $\nu(\text{C-O-CO})$, 1670 $\nu(\text{C=C})$ 1260 und 1050 cm^{-1} $\delta(\text{C-O-CO})$.

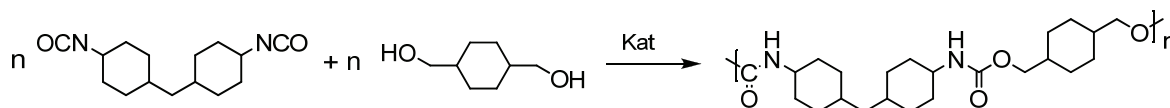
11.9 Polyamid-Latices



Die Synthese der Polyamidpartikel erfolgte analog zu 11.7. Statt eines Diols wurde 1,6-Diaminohexan eingesetzt.

FT-IR (ATR): 3400 $\nu(\text{NH})$, 2900 und 2850 cm^{-1} $\nu(\text{CH}_2)$, 1650 und 1550 cm^{-1} $\nu(\text{CO-NH})$

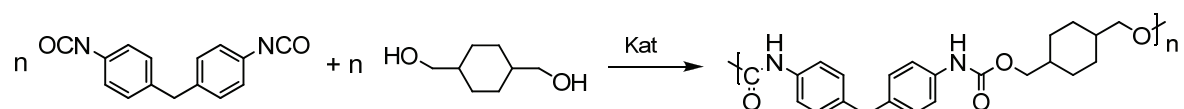
11.10 Aliphatische Polyurethan-Latices



In einem 50 ml Einhalsrundkolben mit Septum wurden bei Raumtemperatur 0,210 g PI-b-PMMA in 12 g (140 mmol) Cyclohexan unter Rühren aufgelöst. Anschließend wurden 0,231 g (1,6 mmol) 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan zusammen mit 0,05 g (0,14 mmol) Dibutylzinndiacetat in 1,5 g (35 mmol) trockenem Acetonitril gelöst und tropfenweise zur Cyclohexan/Copolymer-Lösung gegeben. Die Emulsion wurde durch intensives Rühren für 2 h ausgebildet und anschließend durch Ultraschall (etwa 10 min) homogenisiert. 0,420 g (1,6 mmol) 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanate) wurde der Emulsion mit Hilfe einer Spritzenpumpe tröpfchenweise (ca. 4,8 ml/h) hinzugegeben. Nach 8 h bei 45 °C wurde die gebildete Polymerdispersion durch Zugabe eines Überschusses an kontinuierlicher Phase und Methanol ausgefällt. Der farblose Niederschlag wurde zweimal mit Acetonitril gewaschen und anschließend in n-Hexan redispersiert oder im Hochvakuum getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMF): $\delta = 0,9-1,8$ (26H, $-\text{CH}_2-$; 6H, $-\text{CH}-$), 3,3 (2H, $-\text{CH-N}$), 3,8-3,9 (4H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 6,86-6,98 (2H, $-\text{NH}-$). FT-IR (ATR): 3315 $\nu(\text{NH})$, 2920 und 2852 cm^{-1} $\nu(\text{CH}_2)$, 1690 $\nu(\text{O-CO-N})$, 1520 $\nu(\text{CO-NH})$, 1130 und 1023 cm^{-1} $\delta(\text{C-O-CO})$ cm^{-1} . GPC (PS-Standard, DMF): M_n 16 000 g/mol, D 2,1.

11.11 Teilaromatische Polyurethan-Latices



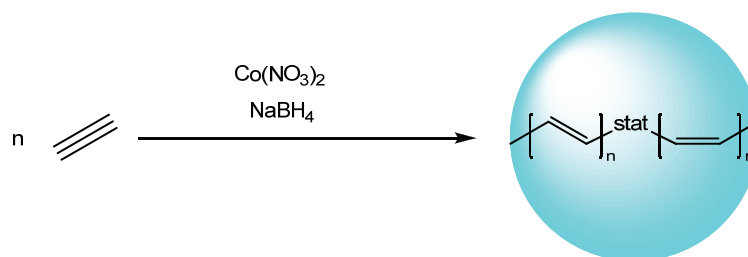
Die Synthese der teilaromatischen Polyurethan-Latices erfolgte analog zu 11.10. 4,4'-Methylenbis(phenylisocyanat) wurde in etwas polarer Phase (etwa 0,5 g Acetonitril oder DMF) gelöst und anschließend mittels einer Spritzenpumpe langsam zur Reaktionsmischung hinzugegeben. Die Reaktion erfolgte innerhalb 4 h bei Raumtemperatur.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMF): $\delta = 1,3-1,5$ (8H, $-\text{CH}_2-$), 1,7-1,8 (2H, $-\text{CH}$), 3,8 (2H, $\text{Ph-CH}_2-\text{Ph}$), 3,8-3,9 (4H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 7,2 (4H, Ph), 7,4 (4H, Ph), 9,5 (2H, $-\text{NH}-$). FT-IR (ATR): 3320 $\nu(\text{NH})$, 2930 und 2845 $\nu(\text{CH}_2)$, 1700 $\nu(\text{O-CO-N})$, 1600 $\nu(\text{C=C})$, 1522 $\nu(\text{CO-NH})$, 1219 und 1041 cm^{-1} $\delta(\text{C-O-CO})$. GPC (PS-Standard, DMF): M_n 11 000 g/mol, D 2,7.

11.12 Poröse Polyurethan-Latexpartikel

Die Synthese der porösen Polyurethan-Latices erfolgte analog zu 11.10. Das zur Schaumbildung notwendige Wasser wurde in entsprechender Menge der polaren Phase vor der Reaktion hinzugefügt. 4,4'-Methylenbis(phenylisocyanat) wurde zuvor in etwas polarer Phase (etwa 0,5 g) gelöst und anschließend mittels einer Spritzenpumpe langsam zur Reaktionsmischung hinzugegeben. Die Reaktion erfolgte innerhalb 4 h bei Raumtemperatur.

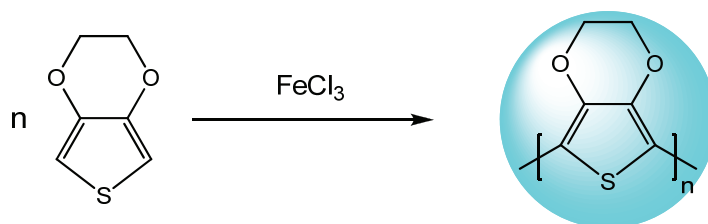
11.13 Polyacetylen-Latexpartikel



0,4 g PI-b-PMMA-Copolymer wurde in 24 g (285 mmol) Cyclohexan bei Raumtemperatur aufgelöst. 0,03 g (8 mmol) NaBH_4 wurde in einer Mischung aus 3 g (73 mmol) Acetonitril und 0,5 g (4 mmol) Ethanol aufgelöst und anschließend tropfenweise der Cyclohexan/Copolymerlösung hinzugegeben. Eine stabile Emulsion wurde durch intensives Rühren für 2 h ausgebildet und durch Ultraschall (etwa 10 min) homogenisiert. Anschließend wurde Acetylen durch die Emulsion geleitet. 0,2 g (0,7 mmol) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ wurden in 1g (24 mmol) Acetonitril aufgelöst und nach 15 min tropfenweise zur mit Acetylen gesättigten Emulsion hinzugegeben. Während des Zutropfens wurde weiter Acetylen durch die Emulsion geleitet. Nach 25 min wurde die gebildete Polymerdispersion durch Zugabe eines Überschusses an Acetonitril ausgefällt. Der schwarze Niederschlag wurde zweimal mit Acetonitril gewaschen und anschließend in Cyclohexan redispersiert oder im Hochvakuum getrocknet.

FT-IR (ATR): 1150 und 746 cm^{-1} $\delta(\text{C}=\text{CH})_{\text{cis}}$, 1110 cm^{-1} $\delta(\text{C}=\text{CH})_{\text{trans}}$.

11.14 Darstellung der Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)-Latexpartikel



0,52 g PI-b-PMMA Copolymer wurde in 24 g (285 mmol) Cyclohexan bei Raumtemperatur aufgelöst. 1,3 g FeCl_3 (8 mmol) wurden in 3 g Acetonitril (73 mmol) aufgelöst und anschließend tropfenweise der Cyclohexan/Copolymerlösung hinzugegeben. Eine stabile Emulsion wurde durch intensives Rühren für 2 h ausgebildet und durch Ultraschall (etwa 10 min) homogenisiert. 0,5 g 3,4-Ethylenedioxythiophen (EDOT) (3,5 mmol) wurden langsam der Emulsion hinzugefügt, während die Reaktion innerhalb von 8 h unter Argon stattfand. Die gebildete Polymerdispersion wurde durch Zugabe eines Überschusses an Acetonitril/Methanol (80/20 vol.-%) ausgefällt. Der blaue Niederschlag wurde zweimal mit Acetonitril gewaschen und anschließend in Cyclohexan redispersiert oder im Hochvakuum getrocknet.

FT-IR (ATR): 2965 und 2865 cm^{-1} $\nu(\text{CH}_2)$, 1470 $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1186 $\nu(\text{C}=\text{C})$ bzw. $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, 1139 und 1080 cm^{-1} $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, 990 und 840 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{S})$, 695 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{S}-\text{C})_{\text{Ring}}$.

11.15 Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit durch Vierpunkt-Messung

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte mittels Vierpunkt-Messung. Jede Probe wurde an zehn verschiedenen Stellen vermessen und die dabei erhaltenen Leitfähigkeiten gemittelt. Zur Messung der Ströme und Spannungen diente ein Keithley 2700 DMM Multimeter, der Messaufbau ist in Abbildung 97 dargestellt.

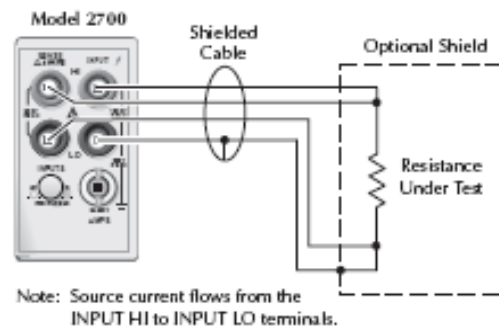


Abbildung 97: Messaufbau zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit

Zur Kontaktierung der Probe wurde eine Jandl Microposition-Probe-Messstation verwendet, Abbildung 98. Der Abstand zwischen den beiden äußeren Kontakten des eingesetzten Messkopfes betrug 0,635 mm, wobei jeder Kontaktstift mit der Kraft von 0,3 N auf die Probe aufgesetzt wurde. Der Spitzenradius der Kontakte betrug 300 μm .



Abbildung 98: Jandl Microposition-Probe-Messstation

Die Berechnung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit erfolgte, nach Bestimmung der Probendicke mittels Rasterelektronenmikroskopie bzw. Profilometrie, durch folgende Formel:

$$\sigma = \frac{\ln 2 \cdot I}{\pi \cdot U \cdot t} \quad S/cm$$

wobei:

I: Strom /A

U: Spannung zwischen den inneren Kontakte /V

$\ln 2/\pi$: Geometrischer Faktor / 1

t: Dicke der Probe / cm

“Die Wissenschaft, sie ist und bleibt,
was einer ab vom andern schreibt.
Doch trotzdem ist, ganz unbestritten,
sie immer weiter fortgeschritten.“

Eugen Roth

12 Literaturverzeichnis

- ¹ D. Hosler, S. L. Burkett, M. J. Tarkanian, *Science* **1999**, *284*, 1988.
- ² J. I. Kroschwitz (Hrsg.), „*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*“, Wiley, New York, **1985**.
- ³ M. Antonietti, K. Tauer, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 207.
- ⁴ E. Stokstad, *Science* **1999**, *284*, 1898.
- ⁵ „*Römpps Chemie Lexikon*“, 9. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, **1993**.
- ⁶ D. Distler, „*Wässrige Polymerdispersionen*“, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- ⁷ E. S. Daniels, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, „*Polymer Colloids*“, Oxford University Press, Oxford, **2002**.
- ⁸ D. Dieterich, *Prog. Org. Coat.* **1981**, *9*, 281.
- ⁹ R. Brückmann, H. Leitner, H. Schöpcke (BASF AG), *US-Patent US4943602*, **1990**.
- ¹⁰ H. Blum, A. Sickert (BAYER AG), *Deutsches Patent DE59607985D*, **2001**.
- ¹¹ H.-P. Rink, W. Löcken, U. Licht, S. Deutrich (BASF AG), *WO-Patent WO/2003/083004*, **2003**.
- ¹² S. Mecking, *Colloid Polym. Sci.* **2007**, *285*, 605.
- ¹³ M. Engelmann, „*Klassische Polymere im Aufwind*“, Proceedings of Gendorf Meeting of the GDCh Fachgruppe Makromolekulare Chemie, Dresden, **1996**.
- ¹⁴ A. J. Defusco, K. C. Sehgal, D. R. Bassett “*Overview of uses of Polymer Latexes*” NATO ASI Ser., Ser. E **1997**, 335.
- ¹⁵ K. Tauer, „*Skripte der Polymerdispersionen*“, Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Golm, **2007**.
- ¹⁶ M. Yasui, T. Shiroya, K. Fujimoto, H. Kawaguchi, *Colloids. Surf. B.* **1997**, *8*, 311.
- ¹⁷ J. A. Molina-Bolivar, F. Galisteo-Gonzalez, M. Quesada-Peres, R. Hidalgo-Alvarez, *Colloid. Polym. Sci.* **1998**, *276*, 1117.

- ¹⁸ F. Fleischhaker, R. Zentel, *Chem. unserer Zeit* **2007**, *41*, 38
- ¹⁹ F. Fleischhaker, A. Arsenault, F. Peiris, V. Kitaev, I. Manners, R. Zentel, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2387.
- ²⁰ P. N. Bartlett, P. R. Birkin, M. A. Ghanem, *Chem. Commun.* **2000**, *17*, 1671.
- ²¹ M. Koch, M. Stork, M. Klapper, K. Müllen, H. Gregorius, *Macromolecules* **2000**, *33*, 7713
- ²² H.-D. Dörfler, *„Grenzflächen und Colloid-disperse Systeme – Physik und Chemie“*, Springer-Verlag, Berlin, **2002**.
- ²³ P. A. Lovell, M. S. El-Aasser, (Hrsg.), *„Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers“*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- ²⁴ M. Antonietti, K. Landfester, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 689.
- ²⁵ F. J. Schork, Y. Luo, W. Smulders, J. P. Russum, A. Butté, K. Fontenot, *Adv. Poly. Sci* **2005**, *175*, 129.
- ²⁶ W. Keim, *„Kunststoffe“*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- ²⁷ B. Vollmert, *„Grundriss der Makromolekularen Chemie“*, E. Vollmert Verlag, Karlsruhe, **1988**.
- ²⁸ H.G. Yuan, G. Kalfes, W.H. Ray, *J. Macromol.-Sci.-Rev. Macromol Chem. Phys.* **1991**, *C31*, 215.
- ²⁹ M. Munzer, E. Trommsdorff, *„Polymerization in Suspension“* in Polymerization Process, C. E. Schildknecht, I. Skeist, (Hrsg.), Wiley, New York, **1977**.
- ³⁰ M. P. Stevens, *„Polymer Chemistry“*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- ³¹ F.L. Buchholz, *„Polyacrylamides and Poly(acrylic acid)“*, in: *„Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry“*, VCH, Weinheim, 5th Edition, 1992, A21, pp. 143–156.
- ³² A. M. van Herk, *„Emulsion Polymerization“*, Blackwell Publishing, Oxford, **2005**.
- ³³ Nina Bechthold, Dissertation *„Polymerisation in Miniemulsion“*, Universität Potsdam, **2000**.
- ³⁴ R. G. W. Norrish, R. R. Smith, *Nature* **1942**, *150*, 336.
- ³⁵ E. Trommsdorff, H. Köhle, P. Lagally, *Makromol. Chem.* **1948**, *1*, 169.
- ³⁶ Steffi Hiller, Dissertation *„Monomerverteilung in Latexsystemen“*, Universität Erlangen-Nürnberg, **2004**.
- ³⁷ A. M. van Herk, *„Emulsion Polymerization“*, Blackwell Publishing, Oxford, **2005**.
- ³⁸ K. Fontenot, F. J. Schork, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *49*, 633.
- ³⁹ M. Antonietti, K. Landfester, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 689.
- ⁴⁰ N. Bechthold, K. Landfester, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4682.
- ⁴¹ B.S. Casey, B.R. Morrison, R.G. Gilbert, *Prog. Polym. Sci.* **1993**, *18*, 1041.
- ⁴² K. Tauer, I. Kühn, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2236.
- ⁴³ K. Landfester, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2006**, *36*, 231.
- ⁴⁴ G. Riess, J. Kohler, C. Tournut, A. Banderet, *Makromol. Chem.* **1967**, *101*, 58.

-
- ⁴⁵ N. R. Cameron, D. C. Sherrington, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 1543.
- ⁴⁶ A. Imhof, D. J. Pine, *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *192*, 368.
- ⁴⁷ J. Periard, A. Banderet, G. Riess, *J. Polym. Sci.: Poly. Lett.* **1970**, *8*, 109.
- ⁴⁸ G. Riess, C. Labbe, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 401.
- ⁴⁹ G. Riess, J. Kohler, C. Tournut, A. Banderet, *Makromol. Chem.* **1967**, *101*, 58.
- ⁵⁰ N. R. Cameron, D. C. Sherrington, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 1543.
- ⁵¹ A. Imhof, D. J. Pine, *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *192*, 368.
- ⁵² J. Periard, A. Banderet, G. Riess, *J. Polym. Sci.: Poly. Lett.* **1970**, *8*, 109.
- ⁵³ G. Riess, C. Labbe, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 401.
- ⁵⁴ J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz, R. L. Scott, „*Regular and Related Solutions*“, Van Nostrand Reinhold, (Hrsg.), New York, **1970**.
- ⁵⁵ C. M. Hansen, „*Hansen Solubility Parameters*“, CRC Press, Boca Raton, **2000**.
- ⁵⁶ K. Schillen, A. Yekta, S. Ni, J. P. S. Farinha, M. A. Winnik, *J. Phys. Chem B* **1999**, *103*, 9090.
- ⁵⁷ O. Tscherkasskaya, S. Ni, M. A. Winnik, *Macromolecules* **1996**, *29*, 610.
- ⁵⁸ G. Riess, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 2007.
- ⁵⁹ G. Riess, G. Hurtez, P. Bahadur, „*Block Copolymers*“ in „*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*“, 2nd Ed., Wiley, New York, **1985**.
- ⁶⁰ M. Antonietti, K. Landfester, *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, *27*, 689.
- ⁶¹ K. E. J. Barrett, „*Dispersion Polymerization in Organic Media*“, John Wiley & Sons, London, **1975**.
- ⁶² G. Riess, C. Labbe, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 401.
- ⁶³ M. Schneider, R. Mülhaupt, *Polym. Bull.* **1994**, *32*, 545.
- ⁶⁴ J. V. Dawkins, G. Taylor, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1980**, *76*, 1263.
- ⁶⁵ J. V. Dawkins, S. A. Shakir, T. G. Croucher, *Eur. Polym. J.* **1987**, *23*, 173.
- ⁶⁶ J. Stejskal, P. Kratochvil, P. Koubik, Z. Tuzar, M. Helmstedt, A. D. Jenkins, *Polymer* **1990**, *31*, 1816.
- ⁶⁷ J. Stejskal, P. Kratochvil, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1992**, *58*, 221.
- ⁶⁸ M. Antonietti, K. Landfester, M. Willert, F. Tiarks (Max-Planck-Gesellschaft), *Deutsches Patent DE19934517A1*, **2001**.
- ⁶⁹ K. Landfester, M. Willert, M. Antonietti, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2370.
- ⁷⁰ I. Capek, *Design. Monom. Polym.* **2003**, *6*, 399.
- ⁷¹ J. M. Asua, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1283.
- ⁷² M. Eberhardt, R. Mruk, R. Zentel, P. Théato, *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 1569.

-
- ⁷³ M. N. Tahir, M. Eberhardt, P. Theato, S. Faiß, A. Janshoff, T. Gorelik, U. Kolb, W. Tremel, *Angew. Chem.* **2005**, *44*, 1.
- ⁷⁴ A. Ledwith, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 431.
- ⁷⁵ „Verbrauch von Standardkunststoffen“, PlasticsEurope, Frankfurt am Main, **2007**.
- ⁷⁶ „Produktions- und Verbrauchsdaten für Kunststoffe in Deutschland unter Einbeziehung der Verwertung 2003“, PlasticsEurope, Frankfurt am Main, **2004**.
- ⁷⁷ L. Illum, S. S. Davis, C. G. Wilson, M. Frier, J. G. Hardy, N. W. Thomas, *Int. J. Pharmacol.* **1982**, *12*, 135.
- ⁷⁸ K. Roy, H. Q. Mao, S. K. Huang, K. W. Leong, *Nat. Med.* **1999**, *5*, 387-391.
- ⁷⁹ V. De LaPoterie, I. Bara (Loreal), *U.S. Patent 5,972,354*, **1999**.
- ⁸⁰ F. Tournilhac, B. Toumi (Loreal), *U.S. Patent 0,039,671 A1*, **2003**.
- ⁸¹ B. C. Ward, S. Wulf (Ticona GmbH), *WO-Patent WO 9,947,585*, **1999**.
- ⁸² K. Blatter, P. Simon (Ticona GmbH), *U.S. Patent 6,150,021*, **2000**.
- ⁸³ H.-G. Elias, „*Makromoleküle*“ 6. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- ⁸⁴ A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1872**, *5*, 280.
- ⁸⁵ W. H. Carothers, *Chem. Revs.* **1931**, *8*, 353.
- ⁸⁶ W. H. Carothers, *Trans. Faraday Soc.* **1936**, *32*, 39.
- ⁸⁷ P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1877.
- ⁸⁸ P. J. Flory, *Chem. Revs.* **1946**, *39*, 137.
- ⁸⁹ P. J. Flory „*Principles of Polymer Chemistry*“, Cornell University Press, Ithaca, **1953**.
- ⁹⁰ S. V. Vinogradova, *Polym. Sci. USSR* **1977**, *19*, 769.
- ⁹¹ A. Fradet, M. Tessier, In „*Synthetic Methods in Step-Growth Polymers*“, M. E. Rogers, T. E. Long, (Hrsg.), John Wiley & Sons, Hoboken, **2003**.
- ⁹² H. Tanaka, T. Kurihashi, *Polym. J.* **2003**, *35*, 359.
- ⁹³ A. Takasu, A. Takemoto, T. Hirabayashi, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 6.
- ⁹⁴ M. Barrère, K. Landfester, *Polymer* **2003**, *44*, 2833.
- ⁹⁵ T. M. Handyside, A. R. Morgan (Courtaulds Coatings Holdings), *WO-Patent 9,200,342*, **1992**.
- ⁹⁶ G. Mura, S. Pozzoli (Otefal SPA), *Eur. Patent 0,661,091*, **1995**.
- ⁹⁷ H. Suzuki (Daicel Huels Ltd.), *U.S. Patent 5,244,984*, **1993**.
- ⁹⁸ V. A. Vasnev, S. V. Vinogradova, *Russ. Chem. Rev.* **1979**, *48*, 16.
- ⁹⁹ T. Galcéra, A. Fradet, E. Maréchal, *Eur. Poly. J.* **1995**, *31*, 733.
- ¹⁰⁰ Beilstein EIV **4**, 171.

-
- ¹⁰¹ D. Garozzo, M. S. Montaudo, C. Pugliesi, F. Saperi, G. Montando, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7983.
- ¹⁰² K. Martin, J. Spickermann, H. J. Räder, K. Müllen, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1996**, *10*, 1471.
- ¹⁰³ J. Spickermann, K. Martin, H. J. Räder, K. Müllen, R. P. Krüger, H. Schlaad, A. H. E. Müller, *Eur. Mass Spectrom.* **1996**, *2*, 161.
- ¹⁰⁴ R. L. Miller „*Polymer Handbook*“, VI/40, 4th ed., J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke (Eds.), Wiley-Interscience, New York, **1999**.
- ¹⁰⁵ E. C. Cho, K. Cho, J. K. Ahn, J. Kim, I.-S. Chang, *Biomacromolecules*, **2006**, *7*, 1679.
- ¹⁰⁶ M. Antonietti, K. Landfester, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 689.
- ¹⁰⁷ S. M. Aharoni, „*n-Nylons: Their Synthesis, Structure and Properties*“, Wiley, New York **1997**.
- ¹⁰⁸ H. Hofmann, in *Kunststoff Handbuch*, Vol 3: Polyamide, Hanser Verlag, München, **1998**.
- ¹⁰⁹ M. Catherine (Loreal), *U.S. Patent* US 2006057092, **2006**.
- ¹¹⁰ C. Guillaume (Loreal), *WO-Patent* WO 2006037665, **2006**.
- ¹¹¹ Q. S. Parvez, E. H. Richard (Amoco), *R.F. Patent* FR2678210, **1992**.
- ¹¹² N. Yoshio, O. Shigeru, A. Takahiro, D. Izumi (Toray Industries), *WO-Patent* WO 2006126563, **2006**.
- ¹¹³ H. G. Jeong, K. B. Jun (Hyosung Corp.), KR 20030087812, **2003**.
- ¹¹⁴ D. Crespy, K. Landfester *Macromolecules* 2005, *38*, **6882**.
- ¹¹⁵ D. G. Jeffs (ECS), ES 2099019, **1997**.
- ¹¹⁶ M. v. d. Berg, D. A. Pons (ABF), *WO-Patent* WO 200116439233, **1991**.
- ¹¹⁷ U. Rohr, „*Funktionelle Farbstoffe mit Perylen- und Coronenchromophoren*“, Dissertation Universität Mainz, **1999**.
- ¹¹⁸ K. Mathauer, A. Böhm, W. Machtle, P. Rossmann, S. Kielhorn-Bayer, K. Müllen (BASF & MPG), EP 1579940123, **1999**.
- ¹¹⁹ H. Hornauer, U. Klause, H.-J. Müller, F. Vieth, B. Risse, *Labormwelt* **2004**, *5*, 38.
- ¹²⁰ B. Lounis, M. Orrit, *Rep. Prog. Phys.* **2005**, *68*, 1129.
- ¹²¹ C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, H. Weinfurter, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 290.
- ¹²² C. Santori, D. Fattal, J. Vuckovic, G. S. Solomon, Y. Yamamoto, *Nature* **2002**, 594.
- ¹²³ B. Lounis, W. E. Moerner, *Nature* **2000**, *407*, 491.
- ¹²⁴ C. H. Bennett, G. Brassard, *Proc. IEEE Int. Conf. Computers, Systems, and Signal Processing*, **1984**, 175.
- ¹²⁵ E. Knill, R. Laflamme, G. J. Milburn, *Nature* **2001**, *409*, 46.

- ¹²⁶ M. Sliwa, C. Flors, I. Österling, J. Hotta, K. Müllen, F. C. De Schryver, J. Hofkens, *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, *19*, 1.
- ¹²⁷ T. Christ, F. Kulzer, P. Bordat, T. Basché, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4192.
- ¹²⁸ T. Vosch et al., *J. Phys. Chem A* **2003**, *107*, 6920.
- ¹²⁹ P. Tinnefeld, K. D. Weston, T. Vosch, M. Cotlet, T. Weil, J. Hofkens, K. Müllen, F.C. De Schryver, M. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14310.
- ¹³⁰ J. Gesquiere, T. Uwada, T. Asahi, H. Masuhara, P. F. Barbara, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1321.
- ¹³¹ S. Masuo, A. Masuhara, T. Akashi, M. Muranushi, S. Machida, H. Kasai, H. Nakanishi, H. Oikawa, A. Itaya, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46*, L268A.
- ¹³² J. Gesquiere, T. Uwada, T. Asahi, H. Masuhara and P. F. Barbara, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1321.
- ¹³³ K. D. Weston, M. Dyck, P. Tinnefeld, C. Müller, D. P. Herten, M. Sauer, *Anal.Chem.* **2002**, *74*, 5342.
- ¹³⁴ R. H. Brown, R. Q. Twiss, *Nature* **1956**, *178*, 1046.
- ¹³⁵ „Verbrauch von Standardkunststoffen“, PlasticsEurope, Frankfurt am Main, **2007**.
- ¹³⁶ „Produktions- und Verbrauchsdaten für Kunststoffe in Deutschland unter Einbeziehung der Verwertung 2003“, PlasticsEurope, Frankfurt am Main, **2004**.
- ¹³⁷ J. Dodge „Polyurethanes and Polyureas“ In: „Synthetic Methods in Step-Growth Polymers“, M. E. Rogers, T. E. Long, (Hrsg.), John Wiley & Sons, Hoboken, **2003**.
- ¹³⁸ J. M. G. Cowie, „Chemie und Physik der synthetischen Polymeren“, Friedr. Vieweg & Sohn, Wiesbaden, **1997**.
- ¹³⁹ R. M. Evans, „Polyurethane Sealants: Technology and Applications“, Technomic, Lancaster, **1993**.
- ¹⁴⁰ K. H. Ramley (American Cyanamid), *U.S. Patent* 4,048,001, **1997**.
- ¹⁴¹ Z. W. Wicks, F. N. Jones, S. P. Pappas, „Organic Coatings: Science and Technology“, Vol 1, Wiley, New York, **1999**.
- ¹⁴² A. T. Chen, R. T. Wojcik, *Metal Finish* **2000**, *96*, 143.
- ¹⁴³ K. Müller, M. Klapper, K. Müllen, *Coll. Polym. Sci.* **2007**, *285*, 1157.
- ¹⁴⁴ F. Tiarks, K. Landfester, M. Antonietti, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2520.
- ¹⁴⁵ M. Li, E.S. Daniels, V. Dimonie, E. S. Sudol, M. S. El-Aasser, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4183.
- ¹⁴⁶ R. Dyllick-Brenzinger, U. Licht, K. Landfester, *Farbe und Lack* **2007**, *11*, 22.
- ¹⁴⁷ J. Dodge „Polyurethanes and Polyureas“ In: „Synthetic Methods in Step-Growth Polymers“, M. E. Rogers, T. E. Long, (Hrsg.), John Wiley & Sons, Hoboken, **2003**.
- ¹⁴⁸ G. Oertel, „Polyurethane“, Carl Hanser Verlag, München, **1993**.
- ¹⁴⁹ O. Bayer, H. Rinke, W. Siefken (IG Farben AG), *DRP728981*, **1937**.

- ¹⁵⁰ D. L. Lyman, *Rev. Macromol. Chem.* **1999**, *1*, 191.
- ¹⁵¹ O. Bayer, *Angew. Chem.* **1947**, *59*, 257.
- ¹⁵² D. Urban, K. Takamura, "Polymer Dispersions and their Industrial Applications", Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- ¹⁵³ D. Dieterich, H. Reiff, *Angew. Makro. Chem.* **1972**, *26*, 85.
- ¹⁵⁴ B. K. Kim, *Colloid Polym. Sci.* **1996**, *274*, 599.
- ¹⁵⁵ D. Dieterich, E. Grigat, W. Iahn In: "Polyurethane Handbook", G. Oertel, (Hrsg.), Hanser Publishers, New York, **1985**.
- ¹⁵⁶ M. Barrère, K. Landfester, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5119.
- ¹⁵⁷ M. Li, E. S. Daniels, V. Dimonie, E. S. Sudol, M. S. El-Aasser, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 4183.
- ¹⁵⁸ E. L. Wittbecker, P. W. Morgan, *J. Polymer Sci.* **1959**, *40*, 289.
- ¹⁵⁹ N. Sombatsompop, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *74*, 1129.
- ¹⁶⁰ G. L. A. Sims, M. W. Angus, I. Crosley, *Polym. Eng. Sci.* **1997**, *37*, 1065.
- ¹⁶¹ X. Wang, E. Ruckenstein, *Biotechnol. Prog.* **1993**, *9*, 661.
- ¹⁶² H. J. M. Bowen, *J. Chem. Soc. A Part I* **1970**, *6*, 1082.
- ¹⁶³ X. Wang, E. Ruckenstein, *Biotechnol. Tech.* **1994**, *8*, 339.
- ¹⁶⁴ A. K. Kleinhempel, „Innovative Dämmstoffe im Bauwesen“, Bremer Energie Konsens, **2005**.
- ¹⁶⁵ V. Schädler, C. du Fresne von Hohenesche, *Chem. unserer Zeit*, **2005**, *39*, 63.
- ¹⁶⁶ M. Crawford, *Science* **1987**, *238*, 1505.
- ¹⁶⁷ R. Herrington, K. Hock, (Hrsg.) „Flexible Polyurethane Foams“, 2nd Ed., Dow Plastics, Midland, **1997**.
- ¹⁶⁸ J. W. Britain, P. G. Gemeinhardt, *J. Appl. Polym. Sci.* **1960**, *4*, 207.
- ¹⁶⁹ E. Spengler, F. L. Fragata, I. C. P. Margarit, O.R. Mattos *Prog. Org. Coat.* **1997**, *30*, 51.
- ¹⁷⁰ J. R. Severn, J. C. Chadwick, R. Duchateau, N. Friederichs, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4073.
- ¹⁷¹ T. J. Pullukat, R. E. Hoff, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1999**, *41*, 389.
- ¹⁷² R. J. L. Graff, G. Kortleve, C. G. Vonk, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1970**, *8*, 735.
- ¹⁷³ P. Pino, R. Mülhaupt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 869.
- ¹⁷⁴ M. Klapper, M. Koch, M. Stork, I. Nenov, K. Müllen, In "Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization", Springer, Berlin, **2001**.
- ¹⁷⁵ M. Klapper, C. G. Clark Jr., K. Müllen, *Polym. Int.* **2007**, in press.
- ¹⁷⁶ A. R. Barron, *Macromol. Sym.* **1995**, *97*, 15.
- ¹⁷⁷ C. Naundorf, „Latexpartikel als Trägermaterialien in der durch Postmetallocene katalysierten Ethenpolymerisation“, Dissertation Universität Mainz, Mainz, **2006**.

- ¹⁷⁸ M Heym, *Angew. Makromol. Chem.* **1997**, *244*, 67.
- ¹⁷⁹ G. W. Ehrenstein, „*Polymer-Werkstoffe*“, 2. Aufl., Carl-Hanser-Verlag, München, **1999**.
- ¹⁸⁰ T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, „*Handbook of Conducting Polymers*“, Dekker, New York, **1997**.
- ¹⁸¹ J. L. Bredas, R. J. Silbey, „*Conjugated Polymers*“, Kluwer, Dordrecht, **1991**.
- ¹⁸² T. Masuda, S. M. Abdul Karim, R. Nomura, *J. Mol. Catal. A* **2000**, *160*, 125.
- ¹⁸³ M. Rehahn, *Chem. unserer Zeit* **2003**, *37*, 18.
- ¹⁸⁴ J. L. Reddinger, J. R. Reynolds, *Polym. Sci.* **1999**, *145*, 57.
- ¹⁸⁵ B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 481.
- ¹⁸⁶ H. Heil, G. Andress, R. Schmechel, H. von Seggern, J. Steiger, K. Bonrad, R. Sprengard *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 124501.
- ¹⁸⁷ S. P. Armes, *Curr. Opin. Coll. Polym. Sci.* **1996**, *2*, 214.
- ¹⁸⁸ J. Jang, M. Chang, H. Hoon, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1616.
- ¹⁸⁹ A. Kros, S. W. F. M. van Hoevell, N. A. J. M. Sommerdijk, R. J. M. Nolte, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1555.
- ¹⁹⁰ X. Gao, Y. Cui, R. M. Levenson, L. W. K. Chung, S. Nie, *Nat. Biotechnol.* **2004**, *22*, 969.
- ¹⁹¹ M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science* **1998**, *281*, 2013.
- ¹⁹² B. Miksa, S. Slomkowski, *Colloid Polym. Sci.* **1995**, *273*, 47.
- ¹⁹³ S. Maeda, R. Corradi, S. P. Armes, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2905.
- ¹⁹⁴ M. R. Pope, S. P. Armes, P. J. Tarcha, *Bioconjugate Chem.* **1996**, *7*, 436.
- ¹⁹⁵ H. Naarmann and N. Theophilou, *Synth. Met.* **1987**, *22*, 1.
- ¹⁹⁶ H. Naarmann and N. Theophilou (BASF AG), EP 295430, **1987**.
- ¹⁹⁷ Q. Pei, G. Zuccarello, M. Ahlskog and O. Inganäs, *Polymer* **1994**, *7*, 1347.
- ¹⁹⁸ J. Edwards, R. Fisher, B. Vincent, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1983**, *4*, 393
- ¹⁹⁹ S. P. Armes, B. Vincent, *Synth. Met.* **1988**, *25*, 171.
- ²⁰⁰ J. O. Krause, M. T. Zarka, U. Anders, R. Weberskirch, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5965.
- ²⁰¹ J. Huber, S. Mecking, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6462.
- ²⁰² L. B. Luttinger, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1591.
- ²⁰³ V. Enkelmann, G. Lieser, W. Müller, G. Wegner, *Angew. Makromol. Chem.* **1981**, *94*, 105.
- ²⁰⁴ J. Fröhner, L. Wuckel, *Acta Polym.* **1987**, *6*, 334.
- ²⁰⁵ T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *Polym. J.* **1971**, *2*, 231.
- ²⁰⁶ L. Terlemezyan, M. Mihailov, B. Ivanova, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **1985**, *6*, 619.

- ²⁰⁷ H. Shirakawa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2642.
- ²⁰⁸ F. Jonas, L. Schrader, *Synth. Met.* **1991**, *831*, 41.
- ²⁰⁹ L. Groenedaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 481.
- ²¹⁰ S. Kirchmeyer, K. Reuter, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2077.
- ²¹¹ A. A. Argun, P. H. Aubert, B. C. Thompson, I. Schwendeman, C. L. Gaupp, J. Hwang, N. J. Pinto, D. B. Tanner, A. G. MacDiarmid, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4401.
- ²¹² R. J. Mortimer, A. L. Dyer, J. R. Reynolds, *Displays* **2006**, *27*, 2.
- ²¹³ K. Müller, M.-K. Park, M. Klapper, W. Knoll, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 1394.
- ²¹⁴ S. A. Sapp, G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2101.
- ²¹⁵ Y. Kudoh, K. Akami, Y. Matsuya, *Synth. Met.* **1998**, *98*, 65.
- ²¹⁶ Y. Kudoh, K. Akami, K. Kusayanagi, Y. Matsuya, *Synth. Met.* **2001**, *123*, 541.
- ²¹⁷ J. W. Choi, M. G. Han, S. K. Oh, S.S. Im, *Synth. Met.* **2004**, *141*, 293.
- ²¹⁸ C. Kvarnström, H. Neugebauer, S. Blomquist, H. J. Ahonen, J. Kankare, A. Ivaska, *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 2739.
- ²¹⁹ S. Szunerits, S. E. Pust, G. Wittstock, *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *389*, 1103.
- ²²⁰ V. Palermo, M. Palma, P. Samori, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 145.
- ²²¹ V. Palermo, A. Liscio, M. Palma, M. Surin, R. Lazzaroni, P. Samori, *Chem. Commun.* **2007**, *32*, 3326.
- ²²² L. Kelvin, *Phil. Mag.* **1898**, *46*, 82.
- ²²³ W. Ziesman *Rev. Sci. Instr.* **1932**, *3*, 367.
- ²²⁴ J. Weaver and H. Wickramasinghe, *J. Vac. Sci. Technol.* **1991**, *9*, 1562.
- ²²⁵ T. Glatzel, "Kelvinsondenkraftmikroskopie am Heteroübergang (Zn,Mg)O / Cu(In,Ga)(S,Se)₂ – Chalkopyrit", Dissertation FU Berlin, **2003**.
- ²²⁶ „Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten“, Verlag Chemie, Weinheim, **1996**.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Kevin Müller

Adresse: Berliner Straße 7
65529 Waldems - Steinfischbach

Telefon: 06087-979989

Geburtsdatum: 3. März 1980

Geburtsort: Wiesbaden

Familienstand: unverheiratet



Ausbildung

09/2004 - 12/2007 **Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz:**
Doktorarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Klaus Müllen

09/2000 - 07/2004 **Europa Fachhochschule Fresenius, Idstein:**
Studiengang: Diplom-Ingenieur Chemie
Schwerpunkt: Produktsynthese und Produktanalytik

08/1990 - 06/1999 **Christian-Wirth-Schule, Usingen:**
Abitur

08/1986 - 07/1990 **Grundschule Weil-Ems, Weilrod**

Arbeitserfahrung

02/2004 - 06/2004 **Procter & Gamble, Schwalbach am Taunus:**
R&D BabyCare, Diplomarbeit, Titel:
“Permeability & Porosity of Superabsorbant Polymer Beds”

09/2002 - 08/2003 **Procter & Gamble, Schwalbach am Taunus:**
R&D Euro-Analytical und R&D BabyCare, berufspraktisches Semester

02/2002 - 03/2002 **Metrohm AG Ionenanalytik, Herisau, Schweiz:**
Praktikum auf dem Gebiet der potentiometrischen Titration

07/1999 - 06/2000 **Naturhistorisches Museum, Mainz:**
Zivildienst im Rahmen einer archäologischen Ausgrabung

Auszeichnungen

07/2005 Diplomarbeit ausgezeichnet mit dem „Max-Buchner-Preis 2005 für technische Chemie an Fachhochschulen“, ausgeschrieben durch die DECHEMA

07/1998 Sieger im Landeswettbewerb „Osteuropa“
Schirmherrschaft: Präsident des Hessischen Landtages

Weitere Qualifikationen und Interessen

Sprachen: Deutsch (Muttersprache), Englisch (fließend), Italienisch (Grundlagen), Latein (Latinum)

Interessen: Angeln, kochen, tanzen, Sport, Astronomie

Wissenschaftliche Beiträge

Patentanmeldung: K. Müller, M. Klapper, K. Müllen, WO2008/009424 A2
Non-Aqueous Emulsion Polymerization

Publikationen: “Preparation of High Molecular Weight Polyurethane Particles by Non-Aqueous Emulsion Polyaddition” K. Müller, M. Klapper, K. Müllen, *Coll. Polym. Sci.* **2007**, in press.

“Polyester Nanoparticles by Non-Aqueous Emulsion Polycondensation” K. Müller, M. Klapper, K. Müllen, *J. Polym. Sci. Part A* **2007**, *45*, 1101.

“Synthesis and Layer-by-Layer Deposition of Spherical Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanoparticles - Toward Fast Switching Times between Reduced and Oxidized States” K. Müller, M.-K. Park, M. Klapper, W. Knoll, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 1394.

“Synthesis of Conjugated Polymer Nanoparticles in Non-Aqueous Emulsions” K. Müller, M. Klapper, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 586.

Präsentationen: “Nicht-Wässrige Emulsionssysteme zur Darstellung von Polymer-nanopartikeln” K. Müller, M. Klapper, K. Müllen, Makromolekulares Kolloquium, Freiburg, 22. – 24. Februar **2007**

“Non-Aqueous Emulsion Systems for the Preparation of Polymer Nanoparticles” K. Müller, M. Klapper, K. Müllen, European Polymer Congress 2007, Portoroz, Slovenia, 02. - 06. Juli **2007**

„Non-Aqueous Emulsion Procedures for the Synthesis of Polymer Nanoparticles” BAYER Doktorandenkurs, August **2006**