

Aus dem Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz

Strukturbildung in Polyurethandispersionen und -filmen

Dissertation zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

Hannes Keller

geboren am 12. Januar 1985 in Nürtingen

Mainz, März 2014

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Mai 2014

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum Oktober 2009 bis März 2014 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz im Arbeitskreis von Prof. Dr. Katharina Landfester angefertigt.

Die Forschung wurde in Kooperation mit der Henkel AG & Co. KGaA in Düsseldorf durchgeführt.

Inhalt

1	Einleitung und Motivation	1
2	Theorie und Grundlagen	3
2.1	Strukturbildung in Polymeren	3
2.1.1	Molekülstruktur von Polymeren	4
2.1.2	Domänenbildung und Phasenseparation	5
2.1.2.1	Assoziation und Domänenbildung	6
2.1.2.2	Phasenseparation	8
2.1.3	Kristallisation	10
2.1.3.1	Homogene Nukleation	11
2.1.3.2	Heterogene Nukleation	12
2.1.3.3	Morphologie von Polymerkristallen	13
2.1.3.4	Sphärolitbildung	14
2.1.3.5	Kristallisation in eingeschränkten Phasendimensionen	15
2.2	Polyurethane	16
2.2.1	Anwendungen	16
2.2.2	Herstellung und Rohstoffe	17
2.2.3	Aufbau, Morphologie und Eigenschaften	20
2.3	Polyurethandispersionen	22
2.3.1	Klassische Herstellungsprozesse	24
2.3.2	Kolloidale Stabilisierung	27
2.3.3	Der Miniemulsions-Prozess	29
2.3.4	Filmbildung von Dispersionen	32
2.3.5	Nachvernetzung von Polyurethanfilmen	33
2.3.6	Polyurethan-Hybriddispersionen mit Acrylatpolymeren	36
2.3.6.1	Synthese von Polyurethan/Acrylat-Hybriddispersionen	36
2.3.6.2	Morphologieausbildung in den Hybridpartikeln	37

3	Kristallisationsfähige Polyurethane in Dispersion	42
3.1	Stabilisierung und Kristallisationsunterdrückung	42
3.1.1	Eingesetzte Polyurethane	42
3.1.2	Miniemulsionen	45
3.1.3	Dispersionsstabilität und Kristallisationsinhibierung.....	46
3.1.4	Kristallnukleation und -wachstum	50
3.1.5	Kristallinitätsgrad	52
3.1.6	Kristallmorphologie	54
3.1.7	Kristallitgröße.....	55
3.1.8	Thermoreversibilität der Kristallisation	58
3.1.9	Mechanische Eigenschaften	59
3.2	Kettenverlängerung	63
3.2.1	Molekulargewichtsveränderungen durch Hydrolyse	64
3.2.2	Miniemulsionen.....	66
3.2.3	Molekulargewichte nach Kettenverlängerung	67
3.2.4	Thermische und mechanische Eigenschaften	69
	3.2.4.1 Schmelzverhalten.....	70
	3.2.4.2 Kristallisationsverhalten.....	74
3.3	Zusammenfassung.....	76
4	Reaktionen funktionalisierter Polyurethanpartikel.....	78
4.1	Konzeptbeschreibung: Latent-reaktive Dispersionsmischungen	80
4.2	Diels-Alder-Reaktion: Furan und Maleimid	81
4.2.1	Herstellung der funktionalisierten Polyurethandispersionen	82
4.2.2	Reaktionskinetik.....	84
4.2.3	Stabilität der Miniemulsionsmischungen.....	86
4.2.4	Thermoreversibilität der Reaktion	87
4.3	Michael-Addition: Amin und Acrylat.....	92

4.3.1	Kationische Stabilisierung.....	93
4.3.2	Aminfunktionalisierte Polyurethane.....	93
4.3.3	Acrylatfunktionalisierte Polyurethane.....	97
4.3.4	Michael-Addition	98
4.3.4.1	Eingesetzte Polyurethane	98
4.3.4.2	Eingesetzte Dispersionen.....	99
4.3.4.3	Reaktionskinetik und mechanische Eigenschaften.....	100
4.3.4.4	Stabilität der Mischungen und Reaktion gelagerter Mischungen	103
4.4	Reaktion Amin und Alkylencarbonat.....	104
4.4.1	Alkylencarbonatfunktionalisierte Polyurethane	105
4.4.2	Reaktion	106
4.4.2.1	Eingesetzte Polyurethane	106
4.4.2.2	Eingesetzte Dispersionen.....	107
4.4.2.3	Reaktionskinetik und mechanische Eigenschaften.....	107
4.4.2.4	Stabilität der Mischungen und Reaktion gelagerter Mischungen	110
4.5	Vergleich der Reaktionen mit aminfunktionalisierten Polyurethanen	112
4.6	Reaktion maleimidfunktionalisierter Partikel	114
4.7	Zusammenfassung.....	115
5	Hybriddispersionen mit Acrylatpolymeren	118
5.1	Morphologie und Eigenschaften der Hybride.....	118
5.1.1	Dispersionseigenschaften und Molekülstruktur.....	120
5.1.2	Filmeigenschaften makroskopischer Filme	126
5.1.3	Beschaffenheit der Filmoberfläche	131
5.1.4	Schmelzverhalten und Kristallinitätsgrad	134
5.1.5	Sphärolitbildung bei unterschiedlichen Temperaturen	137
5.1.6	Mechanische Eigenschaften	138
5.2	Kettenverlängerung	141

5.2.1	Miniemulsionen.....	141
5.2.2	Klebetests.....	145
5.3	Zusammenfassung.....	146
6	Schlussfolgerungen und Ausblick.....	148
7	Besonders relevante Methoden	151
7.1	Isocyanattitration nach Spielberger	151
7.2	Polarisations-Mikroskopie.....	151
7.3	Oszillatorische Rheologie.....	153
8	Experimenteller Teil	156
8.1	Messmethoden.....	156
8.1.1	Isocyanattitration nach Spielberger.....	156
8.1.2	Aminzahl.....	156
8.1.3	Polarisations-Mikroskopie.....	156
8.1.4	Oszillatorische Rheologie	157
8.1.5	Viskositätsbestimmung der Dispersionen	157
8.1.6	Dynamische Lichtstreuung (DLS)	157
8.1.7	Gelpermeations-Chromatografie (GPC)	157
8.1.8	Klebetests.....	157
8.1.9	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	158
8.1.10	Weitwinkel-Röntgenbeugung (WAXS).....	158
8.1.11	Bestimmung des Gelgehalts.....	158
8.1.12	Kryoschneiden von Polymerfilmen.....	158
8.1.13	Rasterkraft-Mikroskopie (AFM)	159
8.1.14	Rasterelektronen-Mikroskopie (SEM)	159
8.1.15	Transmissionselektronen-Mikroskopie (TEM).....	159
8.1.16	Kernresonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie)	159
8.1.17	Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie).....	159

8.1.18 Nah-Infrarot-Spektroskopie (NIR-Spektroskopie)	160
8.1.19 Gas-Chromatografie (GC)	160
8.1.20 Flüssig-Chromatografie (HPLC).....	160
8.2 Synthesen	160
8.2.1 Durchführung.....	160
8.2.1.1 Polyurethansynthesen.....	160
8.2.1.2 Miniemulgierung	161
8.2.1.3 Kettenverlängerung	161
8.2.1.4 Lösungsmittelentfernung	161
8.2.1.5 Polymerisation.....	161
8.2.1.6 Synthese Diketimin.....	162
8.2.1.7 Umsetzung PUD 4M mit Cystein	162
8.2.2 Polyurethanzusammensetzungen und Synthesebedingungen	162
8.2.2.1 Abschnitt 3.1.....	162
8.2.2.2 Abschnitt 3.2.....	163
8.2.2.3 Abschnitt 4.2.....	164
8.2.2.4 Abschnitte 4.3 und 4.4.....	165
8.2.2.5 Abschnitt 5.1.....	166
8.2.2.6 Abschnitt 5.2.....	167
8.2.3 Verwendete Chemikalien.....	168
9 Abkürzungen und Symbole	170
10 Literaturverzeichnis	172

1 Einleitung und Motivation

Während die Weltbevölkerung wächst, steigt auch die globale Industrieproduktion und der Verbrauch von Energie sowie Rohstoffen wie Öl, Gas, Kohle und Erzen^[1-3]. Sofern kein Fortschritt im Bereich der Nachhaltigkeit erzielt werden kann, führt dies zu einer zunehmenden Verschmutzung der Umwelt. Ein nachhaltiges und ressourcenschonendes Wirtschaften rückt daher vermehrt in den Fokus der Gesellschaft und für industrielle Prozesse werden umweltverträglichere Lösungen gesucht. Im Bereich der Polymerchemie sind beispielsweise nachwachsende Rohstoffe, energieeffiziente Herstellungsprozesse und Verarbeitbarkeit sowie Endanwendung ohne toxikologische Nebenprodukte wünschenswert.

Ein Ansatz zur Lösung dieser Problematik kann in der Natur gefunden werden: In lebenden Organismen werden zahlreiche Polymere direkt in wässriger Lösung hergestellt. Insbesondere bei Proteinen sind selbst Hochleistungspolymere zu finden, wie beispielsweise von Spinnen und Insekten fabrizierte Seiden^[4-6]. Neben der Herstellung und Anwendung aus wässriger Lösung zeichnen sich diese Proteine durch ihre außerordentlich komplexen Strukturen aus, welche die außergewöhnlichen Eigenschaften ermöglichen.

Mit der kontrollierten Abfolge von Monomeren können Faltblatt- oder helikale Strukturen geschaffen werden, durch gezielte Wechselwirkungen und die Ausbildung von Assoziaten ist eine definierte dreidimensionale Ausrichtung der Makromoleküle im Raum möglich. Zusätzlich können sich einzelne Molekülteile oder ganze Proteine gezielt aneinander anlagern. Durch diese vielfältige Strukturchemie können Proteine zahlreiche Aufgaben in lebenden Organismen übernehmen. Neben der genannten Ausbildung fester Fasern übernehmen sie beispielsweise die Katalyse von Stoffwechselprozessen und sind an der Erkennung von Molekülen beteiligt^[7]. Die hierfür nötige Strukturbildung erfolgt oftmals auf mehreren Ebenen, wodurch die Polymereigenschaften signifikant verändert werden.

Nachteilig ist allerdings, dass die Synthese von Biopolymeren häufig nur in relativ geringem Maßstab und verhältnismäßig langsam vonstatten geht. Interessanterweise bieten Polyurethane eine ähnlich hohe Vielfalt zur Strukturbildung, sind aber im technischen Einsatz leichter handhabbar. Mit einer Vielzahl an verwendbaren Einzelbausteinen und einem segmentierten Aufbau lassen sich mit Polyurethanen definierte Strukturen auf mehreren Ebenen erschaffen, wie beispielsweise eine Morphologie mit Domänen und Überstrukturen. Durch die vielfältigen Möglichkeiten in Polymerzusammensetzung und

Morphologie erfüllen Polyurethane in industriellen Anwendungen bereits ein breites Spektrum an Aufgaben. Ferner ist bei Polyurethanen eine umweltfreundliche Applikation direkt aus wässriger Dispersion möglich und wässrige Polyurethandispersionen werden bereits im Kilotonnen-Maßstab für die Herstellung von Klebstoffen und Beschichtungen eingesetzt^[8].

Die technischen Möglichkeiten von Polyurethandispersionen scheinen jedoch keineswegs ausgeschöpft zu sein. Höhere mechanische Festigkeiten, eine gesteigerte Temperaturstabilität oder eine thermische Schaltbarkeit könnten beispielsweise weitere Anwendungsfelder erschließen. Die vorliegende Arbeit widmet sich der Frage, inwieweit eine Strukturbildung in Polyurethansystemen durch wasserbasierte Methoden erreicht bzw. verbessert werden kann. Wie im Folgenden gezeigt werden wird, sind dabei neuartige Funktionsmaterialien zugänglich, welche aus organischer Lösung nicht hergestellt werden können.

Die kapitelübergreifend eingesetzten Synthesen liefern Polyurethane mit Blockpolymerstruktur, in welchen beispielsweise funktionelle Gruppen, kristallisierbare Segmente und verschiedene Hartsegmente integriert werden können. Mit dieser Methode soll in den Polymeren eine Zusammenstellung gewünschter Eigenschaften nach dem Baukastenprinzip erfolgen und ein breites Spektrum an Strukturen ermöglicht werden.

Für hohe mechanische Festigkeiten benötigen aus Dispersion erhaltene Polymerfilme oftmals eine Nachvernetzung. Dieses Problem wird durch funktionalisierte Polyurethane und latent-reaktive Dispersionen adressiert, welche erst durch die Entfernung des Wassers miteinander reagieren und ein Netzwerk ausbilden. Neben der chemischen bzw. kovalenten Vernetzung wird als weiteres Konzept eine physikalische Vernetzung über kristalline Bereiche und Hartsegment-Domänen dargestellt. Die Ausbildung dieser Strukturen bzw. Morphologien erfolgt reversibel und erlaubt eine Schaltbarkeit der mechanischen Eigenschaften: Bei Raumtemperatur sind die Filme vorwiegend fest-elastisch, durch eine Temperaturerhöhung sind jedoch ein viskoses Fließen und eine Benetzung von Oberflächen möglich. Ferner werden Polyurethan/Acrylat-Hybridpartikel und -Filme präsentiert, bei welchen über eine Morphologiekontrolle gewünschte Eigenschaften der Einzelkomponenten kombiniert werden.

2 Theorie und Grundlagen

2.1 Strukturbildung in Polymeren

In Abhängigkeit vom Verwendungszweck stellen sich an Polymere die unterschiedlichsten Anforderungen. Für Fasern sind meist Zugfestigkeit und Elastizität entscheidend, bei Formteilen sind typischerweise Zähigkeit, Härte und Strapazierfähigkeit von primärer Bedeutung. Diese Parameter werden wesentlich mit der Struktur der Polymere festgelegt. Die Auswirkung der chemischen Struktur auf die Polymereigenschaften ist daher der wichtigste Aspekt der Polymerchemie^[9].

Thermoplaste und Duromere besitzen beispielsweise unterschiedliche, kovalent geknüpfte Molekülstrukturen und zeigen dadurch ein grundlegend anderes Verhalten: Während Thermoplaste bei höheren Temperaturen in ihre gewünschte Form überführt werden können, ist eine Verformung von Duromeren nicht zerstörungsfrei möglich^[10]. Diese Auswirkungen des Grundaufbaus auf die thermomechanischen Eigenschaften von Polymeren werden in Abschnitt 2.1.1 näher diskutiert.

Ferner können Strukturen durch intra- und intermolekulare Wechselwirkungen von Polymeren entstehen. Für Lebewesen ist die Assoziation von Kettensegmenten in Proteinen von elementarer Bedeutung: Nur durch den gezielten Aufbau der Molekülstruktur sind beispielsweise die hohe katalytische Aktivität von Enzymen^[7], die präzise Erkennung von Botenstoffen im Körper^[7] und die Funktionsfähigkeit der Ionenkanäle in den Zellmembranen von Nervenzellen^[11] möglich. Auch eine drastische Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Polymeren kann durch Assoziate herbeigeführt werden. Die Assoziation und Ausbildung kleiner Domänen wird im ersten Teil von Abschnitt 2.1.2 besprochen.

Eine Assoziation von Kettensegmenten muss jedoch nicht auf wenige Segmente beschränkt sein. In Blockcopolymeren findet häufig eine Phasenseparation statt, durch welche die verschiedenen Blöcke in einzelne Phasen aufgetrennt werden. Hierdurch lassen sich äußerst interessante Anwendungsfelder erschließen. Triblock-Copolymere vom Typ ABA, bei welchen die Glasübergangstemperatur T_g der A-Blöcke über der Anwendungstemperatur liegt, während der B-Block eine niedrige T_g aufweist, können als thermoplastische Elastomere eingesetzt werden. Die harten A-Blöcke wirken hierbei als physikalische Vernetzungspunkte und verhindern eine dauerhafte Verformung während der Verwendung. Durch Erhitzen des Materials über die T_g der A-Blöcke wird das Material jedoch fließfähig und verformbar, da die vormaligen Vernetzungspunkte

erweichen^[10]. Ähnlich ist die Funktionsweise von schlagfestem Polystyrol und schlagzäh modifizierten Epoxiden. Polystyrol und typische Epoxidharze sind spröde Materialien, welche bei der Einwirkung von mechanischen Kräften leicht brechen. Durch den Zusatz von Blockcopolymeren mit einem weichen Block kann in der spröden Matrix eine dispers verteilte Phase mit niedriger T_g gebildet werden. Die weichen Einschlüsse bewirken beim Bruch des Materials eine Verteilung der auftretenden Last auf größere Flächen, der reine Spröbruch kann so verhindert werden^[10]. Die Phasenseparation von Polymeren wird im zweiten Teil von Abschnitt 2.1.2 näher betrachtet.

Ein regelmäßiger Aufbau von Polymeren kann die Ausbildung von kristallinen Bereichen ermöglichen. Die Kristallite stellen physikalische Vernetzungspunkte dar, durch welche die Festigkeit von Polymeren häufig um Größenordnungen erhöht wird^[10]. Da die Kristallite bei höheren Temperaturen aufschmelzen, sind die Materialien thermisch schaltbar. Wie bei den zuvor genannten thermoplastischen Elastomeren verhält sich ein teilkristallines Polymer oberhalb seiner Glasübergangstemperatur elastisch; durch das Aufschmelzen der Kristallite kann eine plastische Verformbarkeit erreicht werden. Die Kristallisation von Polymeren und die Morphologie von Polymerkristallen werden in Abschnitt 2.1.3 beschrieben.

2.1.1 Molekülstruktur von Polymeren

Verzweigungs- und Vernetzungsstellen können weitreichende Veränderungen der Polymereigenschaften mit sich bringen^[9, 10]. Eine schematische Darstellung linearer, verzweigter und vernetzter Strukturen ist in Abbildung 1 illustriert.

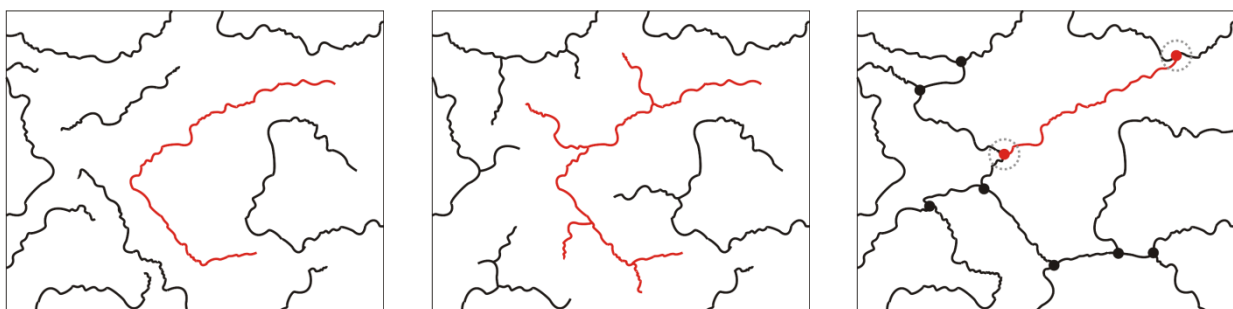


Abbildung 1 – Grafische Illustration der möglichen Molekülstrukturen von Polymeren.

Die Molekülstruktur von Polymeren kann linear (links), verzweigt (Mitte) oder vernetzt (rechts) sein. Zur besseren Erkennbarkeit wurde je eine Polymerkette bzw. ein Kettensegment rot eingefärbt.

Lineare und verzweigte Polymere sind unter mechanischer Belastung fließfähig, sofern sie nicht teilkristallin sind oder sich in einem glasartigen Zustand befinden. Dies ist bei-

spielsweise bei Thermoplasten der Fall, welche bei höheren Temperaturen in einen fließfähigen Zustand überführt werden. Für die mechanischen Eigenschaften ist bei amorphen, linearen Polymeren das Molekulargewicht maßgeblich verantwortlich: Bei längeren Ketten sind mehr Möglichkeiten zu intermolekularen Wechselwirkungen gegeben, welche ein viskoses Fließen erschweren. Ferner können sich bei längeren Molekülen Verschlaufungen bilden, welche als nicht-permanente Vernetzungspunkte die Festigkeit des Materials erhöhen und bei kurzer Belastung ein Kriechverhalten verhindern (Entropieelastizität) ^[10].

Bei kovalent vernetzten Polymerstrukturen wird im Gegensatz hierzu kein Fließverhalten beobachtet, da für eine dauerhafte Verformung der Materialien chemische Bindungen gebrochen werden müssen. Unter mechanischer Belastung wird stattdessen ein sprödes oder elastisches Verhalten beobachtet. Kovalent vernetzte Polymere sind daher Duromere oder Elastomere, welche nicht zerstörungsfrei in eine neue Grundform gebracht werden können und sich nicht als Lösung oder Schmelze verarbeiten lassen.

Vernetzte Polymere weisen ein sehr hohes Molekulargewicht auf, die Molekülnetzwerke können makroskopische Dimensionen annehmen. Daher kann das Molekulargewicht nicht mit gängigen Methoden bestimmt werden. Der bedeutendste Parameter für die mechanischen Eigenschaften ist der mittlere Abstand zwischen den Vernetzungsstellen: Mit zunehmender Vernetzungsdichte steigen Glasübergangstemperatur und Festigkeit der Polymere an, die Elastizität nimmt ab. Elastomere weisen daher typischerweise ein weitmaschiges Netzwerk auf, Duromere sind tendenziell dicht vernetzt.

In ihrem Lösungsverhalten unterscheiden sich die beschriebenen Molekülstrukturen ebenfalls. Lineare und verzweigte Polymere können in geeigneten Lösungsmitteln prinzipiell in Lösung überführt werden, bei kovalent vernetzten Polymeren kann lediglich ein Aufquellen der dreidimensionalen Strukturen stattfinden.

Die Abfolge und Konfiguration der eingebauten Monomere sind weitere Parameter für Variationen in der Molekülstruktur. Gewisse Monomersequenzen können über intra- und intermolekulare Wechselwirkungen die Ausbildung bestimmter Morphologien bewirken, welche die Eigenschaften der Polymere maßgeblich beeinflussen. Mit der Entstehung dieser Morphologien beschäftigt sich das nächste Kapitel.

2.1.2 Domänenbildung und Phasenseparation

Makromoleküle können aus verschiedenartigen Kettensegmenten aufgebaut sein, welche in ihren Möglichkeiten zu inter- und intramolekularen Wechselwirkungen deutlich

varyieren. Als Wechselwirkungen sind beispielsweise Dipol-Dipol-Kräfte, ionische Wechselwirkungen, die Ausbildung von Wasserstoffbrücken oder die Entstehung von Charge-Transfer-Komplexen denkbar. Sofern sich in den Polymeren Kettensegmente mit stark unterschiedlichen Gruppen befinden, neigen die Segmente mit gleichartigen Möglichkeiten der Wechselwirkung zur Assoziation. Diese Assoziate können kleinere Domänen darstellen, in welchen die Segmente konzentrierter vorliegen; bei starken Unterschieden längerer Kettensegmente kommt es zur Phasenseparation. Die Grenzen zwischen Domänenbildung und Phasenseparation sind fließend, daher soll hier keine einschränkende Definition erfolgen. Im folgenden Kapitel wird zunächst die Assoziation und Ausbildung kleiner Domänen beschrieben (Abschnitt 2.1.2.1), im zweiten Teil des Kapitels werden phasenseparierte Systeme näher betrachtet (Abschnitt 2.1.2.2).

2.1.2.1 Assoziation und Domänenbildung

Die Assoziation von Kettensegmenten hängt stark vom umgebenden Medium ab und lässt sich vermutlich am anschaulichsten am Beispiel der Bildung von Mizellen in Wasser beschreiben. Mizellen entstehen aus Tensiden, welche eine hydrophile Kopfgruppe und einen hydrophoben Rest tragen. Während die hydrophilen Molekülteile gut in Wasser löslich sind, lagern sich die hydrophoben Segmente vorzugsweise in assoziativen Aggregaten zusammen^[12]. Eine solche Ausbildung hydrophober Assoziate wird beispielsweise bei Assoziativverdickern genutzt, welche als Rheologieadditive für wässrige Lösungen und Dispersionen eingesetzt werden. Die Struktur eines in Wasser gelösten Assoziativverdickers ist in Abbildung 2 dargestellt.

Ein Assoziativverdicker besteht typischerweise aus verzweigten Makromolekülen, welche in der Hauptkette vorwiegend wasserlösliche Segmente enthalten. Die Kettenenden sind üblicherweise hydrophob und neigen zur Bildung von assoziativen Aggregaten. Beim Auftreten von Scherkräften wirken die in mehreren Aggregaten verankerten Moleküle den äußeren Kräften entgegen und erhöhen die Viskosität^[13, 14]; die assoziierten Segmente stellen somit physikalische Vernetzungspunkte dar.

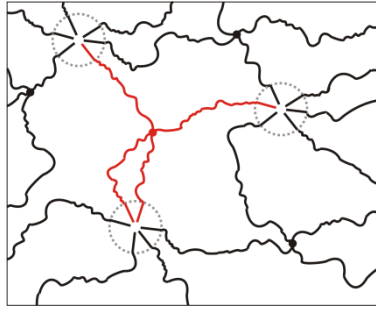


Abbildung 2 – Illustration des Wirkungsprinzips eines Assoziativverdickers.

Hydrophobe Kettenenden eines hydrophilen Polymers neigen in Wasser zur Ausbildung von Assoziaten (gepunktet eingekreist). Bei einer Scherung wirken die in mehreren Assoziaten verankerten Moleküle den Scherkräften entgegen. Zur besseren Erkennbarkeit wurde ein Molekül rot eingefärbt.

Die Assoziation von Kettensegmenten ist bei vielen biologischen Materialien ebenfalls essenziell. Von Spinnen und Insekten gebildete Seiden sind hochfeste Proteinfasern, welche aufgrund ihrer Segmentstruktur eine Domänenmorphologie ausbilden und trotz hoher Zugfestigkeiten noch äußerst elastisch sind^[4-6]. Ferner kann die Assoziation von funktionellen Gruppen und Kettensegmenten in Proteinen die Ausbildung von hierarchischen Strukturen ermöglichen^[7]: Durch bestimmte Aminosäuresequenzen (Primärstruktur) können mittels Wasserstoffbrücken Helizes und Faltblattstrukturen entstehen (Sekundärstruktur). Eine Bildung weiterer Domänen kann über die Wechselwirkung von Seitenketten erfolgen (Tertiärstruktur), wodurch das Protein in seine finale Form überführt wird. Neben Wasserstoffbrücken sind zur Strukturgebung hydrophobe und ionische Wechselwirkungen von Bedeutung, eine Fixierung der Tertiärstruktur findet häufig durch kovalente Disulfidbrücken statt. Als höchste Hierarchieebene können sich die Proteinuntereinheiten zu komplexeren Strukturen zusammenlagern (Quartärstruktur).

Allein durch ionische Wechselwirkungen kann ebenfalls eine Domänenbildung erfolgen, beispielsweise bei zwitterionenhaltigen Polymethacrylaten^[15]. Die Domänen agieren hierbei als physikalische Vernetzungsstellen und ermöglichen trotz linearer Molekülstruktur ein elastomeres Verhalten.

Thermodynamisch betrachtet können verschiedene Triebkräfte für die Bildung von Assoziaten verantwortlich sein, hierbei ist insbesondere die Polarität des Mediums entscheidend^[16]. In polarer Umgebung mit Wasserstoffbrücken kann die positive Bildungs-entropie von ionischen^[17] und hydrophoben^[18, 19] Wechselwirkungen eine Ausbildung von Assoziaten bewirken; in unpolarer Umgebung ohne Wasserstoffbrücken ist eine negative Bildungsenthalpie für Assoziate durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen^[18, 19] oder Wasserstoffbrücken^[20] möglich.

2.1.2.2 Phasenseparation

Mit zunehmender Größe von Domänen gelangt man zu klassischen phasenseparierten Morphologien. Die Phasenseparation von Polymeren weist im Vergleich zu niedermolekularen Verbindungen einige Besonderheiten auf, welche in diesem Unterkapitel näher betrachtet werden.

Für eine Mischung von Makromolekülen gibt es im Vergleich zu niedermolekularen Verbindungen eine geringere Anzahl an Anordnungsmöglichkeiten, da die einzelnen Kettensegmente aneinander angebunden sind und somit benachbarte Raumelemente einnehmen müssen (Gittermodell der Flory-Huggins-Theorie^[21-23]). Aufgrund dessen nimmt die Mischungsentropie von Polymerblends lediglich kleine Werte an. Zum Ausgleich der geringen Entropiewerte wird eine negative oder nur schwach positive Mischungsenthalpie benötigt. Eine negative Mischungsenthalpie wird erreicht, sofern die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Polymertypen stärker sind als die Wechselwirkungen mit Makromolekülen desselben Typs. Da die Wechselwirkungen mit gleichartigen Kettensegmenten jedoch häufig stärker sind, ist für die meisten Polymersysteme nur eine sehr begrenzte Mischbarkeit gegeben und es kommt zur Phasenseparation.

Zwischen phasenseparierten Polymeren liegt eine Grenzfläche vor, deren Schaffung Energie kostet. Daher trennen sich feinteilig phasenseparierte Polymerblends mit der Zeit bevorzugt in makroskopische Phasen ($\gg 1 \mu\text{m}$) auf, um die Grenzfläche zwischen den Komponenten zu minimieren. Die makroskopisch separierten Materialien weisen meist schlechtere Eigenschaften auf als ihre einzelnen Bestandteile, da zwischen den Einzelphasen nur schwache Adhäsionskräfte wirken^[10]: Die Phasengrenzflächen stellen aufgrund der schwachen Wechselwirkungen Fehlstellen für die Übertragung auftretender Kräfte und Spannungen dar.

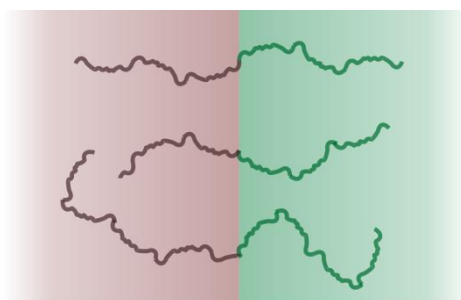


Abbildung 3 – Grafische Darstellung der Separation eines Diblockcopolymeren in zwei Phasen.

In Blockcopolymeren sind verschiedene Polymerketten kovalent miteinander verknüpft, unverträgliche Blöcke können jedoch weiterhin in unterschiedliche Phasen separieren. Die Anordnung eines Diblockcopolymeren über zwei Phasen ist in Abbildung 3 illustriert.

Aufgrund der kovalenten Verknüpfung können mechanische Kräfte besser über die Phasengrenze hinweg übertragen werden. Ferner verhindert die Anbindung der Polymere eine Auftrennung in makroskopische Phasen: Blockcopolymeren trennen sich lediglich in Phasen auf, welche im Größenbereich der einzelnen Blöcke liegen (typischerweise auf der Nanometerskala). Die Morphologie von Blockcopolymerfilmen hängt insbesondere von den Volumenanteilen der Einzelblöcke ab^[10], für Diblockcopolymeren typische Strukturen sind in Abbildung 4 dargestellt.

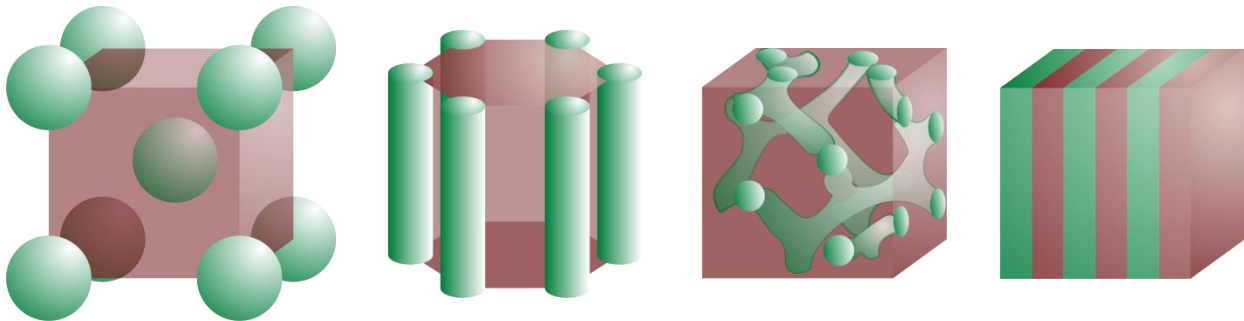


Abbildung 4 – Typische Morphologien von Diblockcopolymeren.

Die Morphologien sind nach steigendem Volumenbruch der Minder mengenkomponente (grün) geordnet. Von links nach rechts: kubisch innen-zentrierte Kugeln (bcc); hexagonal angeordnete Zylinder; doppeltes Gyroidgitter; Lamellen beider Phasen.

Die dargestellten Strukturen sind nach Volumenanteil der Minder mengenkomponente (grün) geordnet. Bei niedrigem Anteil bilden sich zunächst sphärische Einschlüsse, mit zunehmendem Volumenanteil werden bevorzugt hexagonale, gyroide und lamellare Strukturen gebildet^[24]. Diese idealen Strukturen bilden sich insbesondere bei starker Unverträglichkeit der Einzelkomponenten. Als weiterführende Literatur können Arbeiten von Förster und Antonietti empfohlen werden^[25-27]. Eine noch vielseitigere Strukturchemie bieten Triblockcopolymeren, welche unter anderem von Stadler und Leibler untersucht wurden^[28, 29]. Neben den Morphologien mit stark ausgeprägter Ordnung können jedoch auch ungeordnete nanoskalige Strukturen hochinteressante Materialeigenschaften liefern^[30].

Ein großer Nachteil für die Anwendung von Blockcopolymeren ist die typischerweise aufwändige Herstellung mittels kontrollierter oder lebender Polymerisationstechniken, woraus ein vergleichsweise hoher Preis resultiert und die Verbreitung der Materialien erschwert wird. Eine alternative Syntheseroute für nanostrukturierte Polymerfilme kann

unter Zuhilfenahme einer Templatmethode erfolgen: Viele Polymerdispersionen enthalten bereits Polymerpartikel im Nanometerbereich; nach Trocknung von Polymerdispersionen oder Dispersionsmischungen können Morphologien in der gewünschten Größenordnung erhalten werden^[31, 32]. Problematisch für simple Polymerblends sind jedoch die zuvor geschilderten schwachen Wechselwirkungen an der Phasengrenze sowie die Tendenz zur Auftrennung in makroskopische Phasen. Daher ist bei der Herstellung strukturierter Filme aus Dispersion ebenfalls eine Anbindung der einzelnen Polymertypen empfehlenswert. Die kovalente Verknüpfung ist in Polymer-Hybriddispersionen gegeben: In den Hybriddispersionen befinden sich bereits beide Polymertypen kovalent angebunden in jedem Partikel^[33]. Bei mehrphasigen Hybridpartikeln können die nanoskaligen Morphologien nach Trocknung erhalten bleiben, aufgrund der kovalenten Verknüpfung ist eine gute Kraftübertragung über die Phasengrenzen hinweg zu erwarten.

2.1.3 Kristallisation

Bei der Kristallisation von Polymeren lagern sich Kettensegmente zu geordneten Strukturen mit Translationssymmetrie zusammen. Sofern die Polymerketten hierbei in mehrere Kristallite eingebaut werden, kommt es zur physikalischen Vernetzung der Polymerprobe, wie in Abbildung 5 grafisch illustriert.

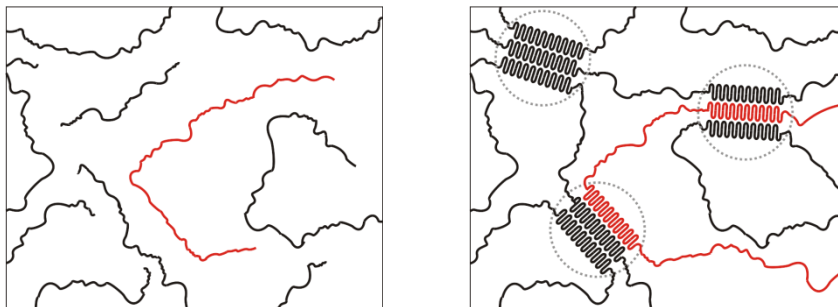


Abbildung 5 – Illustration der physikalischen Vernetzung von Polymeren durch Kristallite.

Amorphe lineare Polymere (links) werden in mehrere Kristallite eingebaut (rechts), die Kristallite agieren als physikalische Vernetzungspunkte (gekennzeichnet durch gepunktete Kreise). Zur besseren Erkennbarkeit wurde jeweils eine Polymerkette rot hervorgehoben.

Teilkristalline Polymere verhalten sich aufgrund der physikalischen Vernetzung häufig wie die in Abschnitt 2.1.1 beschriebenen vernetzten Polymere. Im Gegensatz zu den gängigen chemischen Vernetzungsmethoden ist die Kristallisation jedoch reversibel und thermisch schaltbar: Durch Abkühlen und Kristallisation kann ein Film linearer Polymere in einen fest-elastischen Zustand überführt werden. Die Form der Probe wird dadurch fixiert und ein viskoses Fließen ist nicht mehr möglich. Durch Erhitzen und Schmelzen

der Probe werden die Vernetzungsstellen aufgelöst, der Film wird erneut fließfähig und deformierbar.

Thermodynamisch betrachtet entsteht bei der Kristallisation von Polymeren wie bei niedermolekularen Verbindungen eine neue Phase. Aufgrund der hohen Molekulargewichte und häufig inhomogenen Zusammensetzungen treten bei Polymeren jedoch einige Besonderheiten auf. Die Polymerketten müssen Anordnungen mit Translations-symmetrie einnehmen können^[10] und somit aus identischen Wiederholungseinheiten bestehen. Diese Grundbedingung wird von linearen Homopolymer(blöck)en mit Stereo-regularität erfüllt.

2.1.3.1 Homogene Nukleation

Bei der Bildung von Kristallen lagern sich zunächst durch thermische Fluktuationen wenige Teilchen zu Clustern zusammen^[34-38]. Zwischen dem sich bildenden Kristall und der amorphen Matrix entsteht dabei eine Grenzfläche, deren Schaffung Energie kostet. Da der Cluster im Verhältnis zu seinem Volumen eine sehr große Oberfläche aufweist, muss diese Grenzflächenenergie mit berücksichtigt werden. In Abbildung 6 ist die freie Umwandlungsenthalpie für den Fall kugelförmiger Cluster in einen Volumen- und einen Grenzflächenterm aufgesplittet.

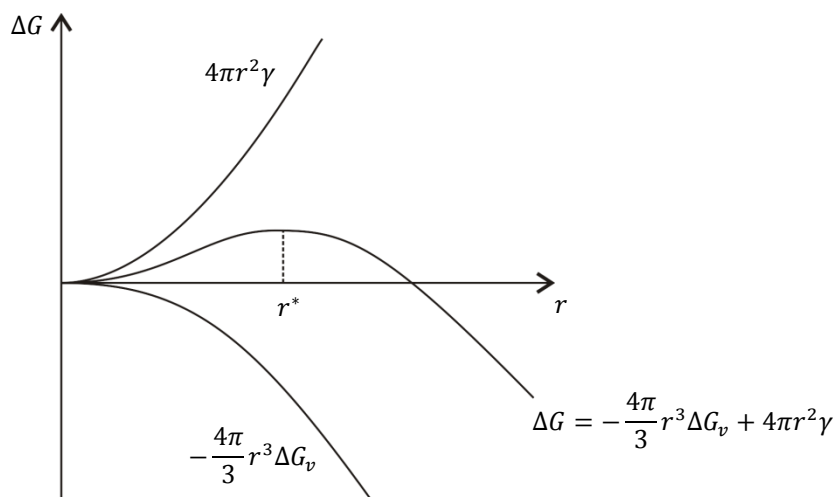


Abbildung 6 – Die freie Umwandlungsenthalpie ΔG von Kristalliten^[34] in Abhängigkeit von der Größe r .

Die freie Umwandlungsenthalpie besteht aus einem Oberflächenterm (Kurve mit positiver Steigung) und einem Volumenterm (Kurve mit negativer Steigung). Der Oberflächenterm hängt von der Grenzflächen-spannung zwischen Kristallit und amorpher Matrix γ ab, der Volumenterm von der freien Umwandlung-senthalpie pro Volumen ΔG_v . Ab dem kritischen Radius r^* ist ein weiteres Wachstum der Kristallite thermodynamisch begünstigt.

Die freie Umwandlungsenthalpie weist für die sphärischen Cluster einen Maximalwert bei einem kritischen Radius r^* auf, Kristalle mit kleinerem Radius sind thermodynamisch instabil. Erst bei größeren Kristallen (Nuklei) ist ein weiteres Wachstum begünstigt, daher muss für die Entstehung eines Nukleus eine freie Aktivierungsenthalpie überwunden werden. Die Kristallisation ist somit ein Zwei-Stufen-Prozess: Es ist zunächst die Bildung stabiler Nuklei erforderlich, bevor diese in einem zweiten Schritt weiter wachsen können.

2.1.3.2 Heterogene Nukleation

Neben der zuvor beschriebenen homogenen Nukleation kann die Nukleation auch durch Fremdschubstanzen katalysiert werden^[37-39]. Die Bildung von Clustern findet hierbei auf den Oberflächen von Fremdpartikeln statt (heterogene Nukleation), wodurch die Grenzfläche zur amorphen Mutterphase verringert wird. Die Entstehung eines Clusters in Kugelsegmentform ist in Abbildung 7 dargestellt; die Grenzflächenspannungen zwischen den Phasen bestimmen dabei den Kontaktwinkel und die Benetzung der Oberfläche.

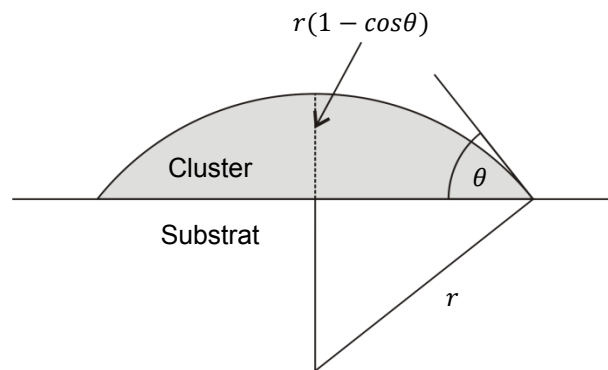


Abbildung 7 – Grafische Illustration der Bildung eines heterogenen Nukleus.

Durch die Benetzung eines Substrats wird die freie Aktivierungsenthalpie zur Bildung von Nuklei herabgesetzt, hierbei ist insbesondere der Kontaktwinkel θ der Benetzung von Bedeutung.

Mit der Benetzung der Fremdpartikeloberfläche wird die freie Aktivierungsenthalpie zur Bildung des Nukleus drastisch abgesenkt. Daher findet bei einer ausreichenden Konzentration an geeigneten Fremdschubstanzen vorwiegend die heterogene Nukleation statt. Gerade in natürlichen Systemen ist die heterogene Nukleation typisch, da hier üblicherweise keine Reinstoffe vorliegen, sondern verhältnismäßig hohe Konzentrationen an Fremdschubstanzen enthalten sind.

Abseits der zuvor diskutierten klassischen Nukleationstheorie gibt es Hinweise zu anderen Nukleationsmechanismen. So sind beispielsweise stabile „Pränukleations-Cluster“ bekannt, welche die Aktivierungsenergie zur Bildung von Nuklei herabsetzen können^[40].

2.1.3.3 Morphologie von Polymerkristallen

Nach ihrer Entstehung ist ein weiteres Wachstum der Nuklei begünstigt. Dies geschieht durch die Anlagerung weiterer Grundeinheiten und findet bei niedermolekularen Substanzen relativ schnell statt. Ein Wachstum von Polymerkristallen benötigt vergleichsweise deutlich mehr Zeit^[10], typischerweise werden erst weit vom Gleichgewicht entfernt messbare Kristallisationsgeschwindigkeiten erreicht. Durch die forcierten Bedingungen werden die entstehenden Morphologien maßgeblich von der Temperatur beeinflusst, in ihrem Grundaufbau unterscheiden sich Polymerkristalle deutlich von ihren niedermolekularen Analoga: Polyethylen-Einkristalle können aus verdünnten, unterkühlten Lösungen abgeschieden werden und weisen die Form eines flachen Pyramidenmantels auf^[41-43]. Wie in Abbildung 8 dargestellt, besteht der Pyramidenmantel aus einer Kristallitlamelle, in welcher die Polymerketten eine parallele Anordnung einnehmen. Ober- sowie unterhalb der Lamellen erfolgt ein Aus- und Wiedereintritt der Polymerketten, hierbei sind benachbarte oder irreguläre Wiedereintritte (Schaltbrett-Modell) denkbar.

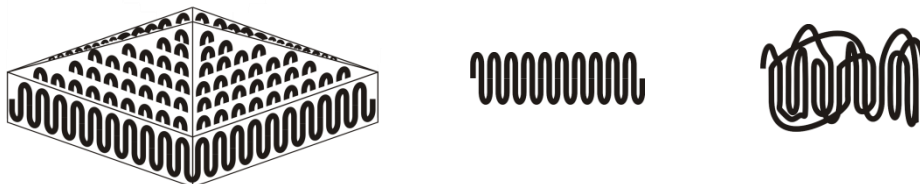


Abbildung 8 – Schematische Abbildung eines Polymereinkristalls (links), die geordnete Rückfaltung in einem Kristalliten (Mitte) sowie die irreguläre Rückfaltung nach dem Schaltbrett-Modell (rechts).

Reproduziert aus^[10].

Bei den beschriebenen Polyethylen-Einkristallen dominiert der geordnete Wiedereintritt von Polymerketten in den Kristall; weniger einheitlich sind aus Schmelzen kristallisierte Polymere aufgebaut. Aus Schmelzen werden meist Schichten von Kristallitlamellen erhalten, zwischen welchen sich amorphes Material befindet. Neben dem Wiedereintritt von Polymerketten in denselben Kristallit ist ein Eintritt in weitere Kristallite möglich. Wie in der Einführung des Unterkapitels beschrieben, führt dies zur physikalischen Vernetzung der Probe.

Die Kristallitlamellen bilden sich aus den Polymerschmelzen vermutlich ohne eine vollständige Umordnung der Ketten; das Kristallwachstum könnte, wie in Abbildung 9 dargestellt, durch geringe Konformationsänderungen stattfinden.

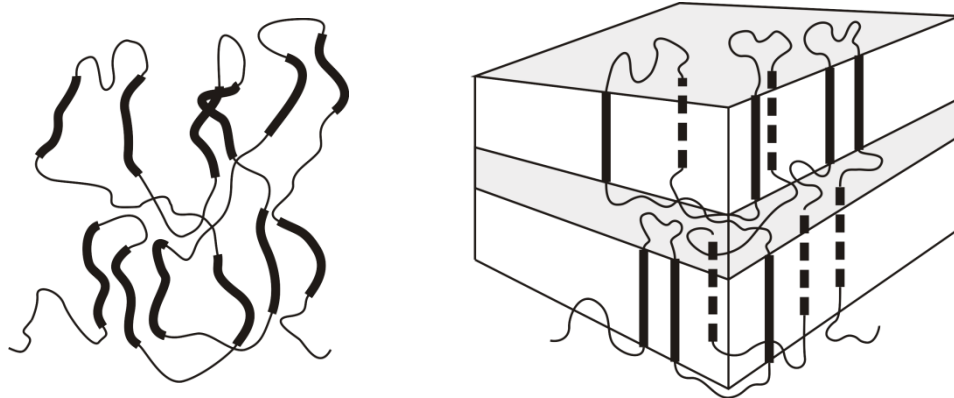


Abbildung 9 – Grafische Darstellung der Kristallisation mit geringen Konformationsänderungen.
Reproduziert aus ^[10].

Während des Kristallwachstums findet an den Wachstumsflächen der Kristalle sowohl die Anlagerung von Polymersegmenten als auch ein erneutes Loslösen statt. Für unterschiedliche Lamellenstärken variieren die freien Aktivierungsenthalpien dieses Prozesses, weshalb die entstehende Lamellendicke von der Kristallisationstemperatur abhängig ist. Typischerweise ist auch eine nachträgliche Optimierung von Kristalliten durch Tempern möglich, wodurch die Lamellenstärke vergrößert wird ^[44, 45]. Der Kristallisationsmechanismus von Polymeren ist jedoch nur unvollständig verstanden und in der Literatur wird derzeit noch kontrovers diskutiert, inwiefern entropische und enthalpische Triebkräfte die Kristallbildung beeinflussen ^[10].

Da mit einer Vergrößerung der Lamellenstärke das Verhältnis zwischen Grenzfläche und Volumen des Kristallits verkleinert wird, korreliert die Dicke der Lamellen mit dem Schmelzpunkt: Der Schmelzpunkt steigt mit zunehmender Lamellenstärke an.

2.1.3.4 Sphärolitbildung

Viele aus der Schmelze kristallisierte Polymere bilden Sphärolite, welche aus gestapelten Kristalllamellen bestehen ^[10]. Die Lamellen sind hierbei lokal parallel angeordnet. Global bilden sie Fibrillen, welche in Relation zum Sphärolitzentrum radial angeordnet sind. Wachstum und Aufbau eines Sphärolits sind in Abbildung 10 illustriert.

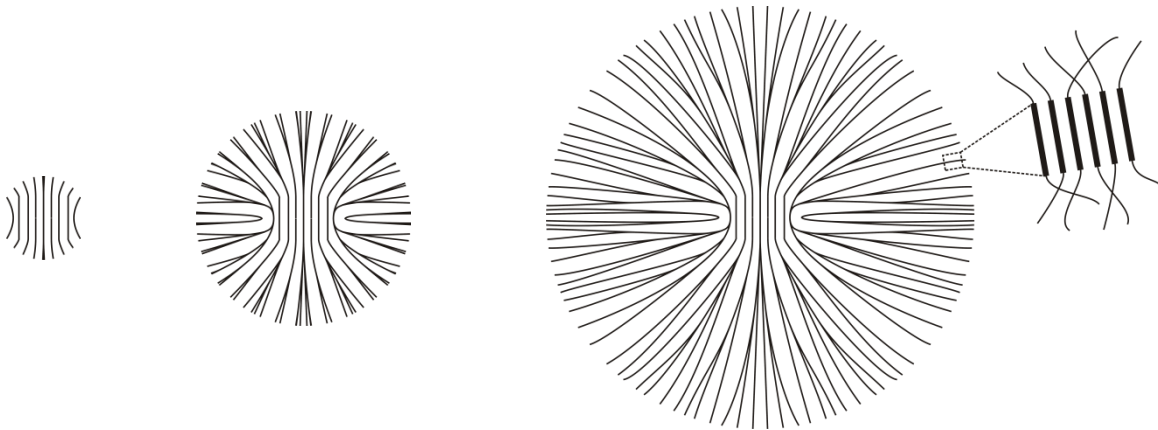


Abbildung 10 – Grafische Illustration des Sphärolitenwachstums.

Nach der Ausbildung weniger Lamellen (links) erfolgt ein radiales Wachstum von Fibrillen nach außen (Mitte und rechts). Die Anordnung einer Lamelle in den Sphärolitfibrillen ist ebenfalls dargestellt.

Das Wachstum der Sphärolite beginnt mit einem Kristallisationskeim und findet anschließend radial vom Zentrum weg statt. Während ihres Wachstums weisen die Sphärolite zunächst eine sphärische Gestalt auf, mit dem Aufeinandertreffen von Sphäroliten wird das Wachstum schließlich räumlich beschränkt. Aufgrund der statistischen Keimbildung resultieren makroskopisch irreguläre Strukturen. Die Anisotropie von Polymerkristallen und ihre radiale Anordnung ermöglicht eine Beobachtung der Sphärolite im Polarisations-Mikroskop, wo sie als Malteserkreuze sichtbar werden (vgl. Abschnitte 3.1.4 und 7.2).

2.1.3.5 Kristallisation in eingeschränkten Phasendimensionen

Bei Phasendimensionen ab dem unteren Mikrometerbereich ändert sich der Mechanismus der Kristallisation^[38, 39, 46, 47]. Dies wurde von Turnbull zunächst für kleine Quecksilbertröpfchen gezeigt und konnte später auf verschiedene Blockcopolymer-Phasen und Dispersionen übertragen werden. Da ein Kristallwachstum über die Grenzen disperser Phasen hinweg nicht möglich ist, muss bei fein verteilten Systemen jede separierte Phase einzeln nukleiert werden. Die Fremdsbstanzen, welche in makroskopischen Phasen eine heterogene Nukleation ermöglichen, werden auf die separierten Bereiche verstreut und bei hohem Zerteilungsgrad befinden sich nur noch in wenigen der isolierten Phasen Fremdpartikel. Daher findet die Nukleation in den meisten nano- sowie mesoskopisch separierten Bereichen aus homogener Phase statt und für die Kristallisation werden stärkere Unterkühlungen nötig. Dieser Größeneffekt wurde in feinteiligen Dispersionen sowohl für niedermolekulare Verbindungen^[48], als auch für Polymere^[49] gefunden.

2.2 Polyurethane

Polyurethane können eine Vielzahl der Strukturmerkmale aus dem vorigen Kapitel aufweisen. Mit einem segmentierten Aufbau sind assoziative Wechselwirkungen und die Ausbildung von Domänen typisch, ferner sind auch teilkristalline Polyurethane verbreitet. Dies ermöglicht ein breites Anwendungsspektrum, welches in Abschnitt 2.2.1 beschrieben wird. Zur Herstellung von Polyurethanen übliche Rohstoffe und Reaktionen werden in Abschnitt 2.2.2 aufgezeigt; Abschnitt 2.2.3 befasst sich mit typischen Strukturen und Morphologien der Polyurethane.

2.2.1 Anwendungen

Polyurethane sind durch einen Verbrauch von 3,3 Millionen Jahrestonnen allein in Europa und mit einem Marktanteil von 7 Gew.% (2011)^[50] eines der häufigsten eingesetzten Polymere. Eine Aufschlüsselung der Haupteinsatzgebiete von Polyurethanen ist in Abbildung 11 dargestellt.

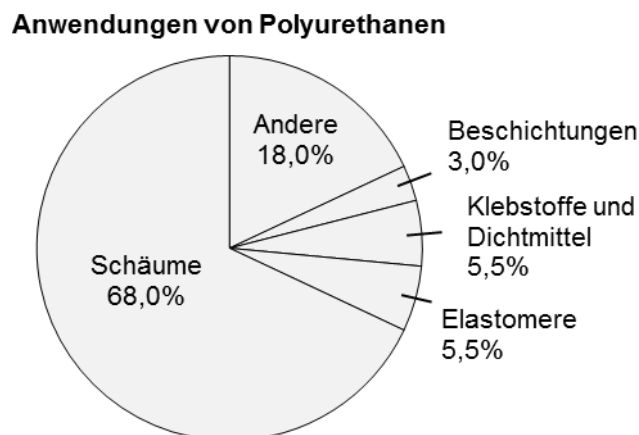


Abbildung 11 – Anwendungsgebiete von Polyurethanen nach Masse (2006)^[51].

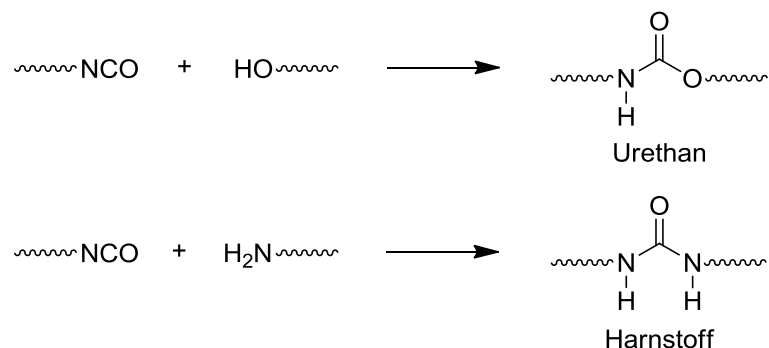
Die in der vorliegenden Arbeit besprochenen Polyurethandispersionen werden insbesondere im Beschichtungs-, Dichtmittel- und Klebstoffsektor eingesetzt.

Die meistverwendeten Kunststoffe^[50] Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC) und Polystyrol (PS) sind strukturell relativ simpel aufgebaut und werden vorwiegend für Massenanwendungen wie Verpackungen eingesetzt. Im Gegensatz hierzu können Polyurethane außerordentlich vielseitig und komplex strukturiert sein, wodurch ein sehr breites Verwendungsspektrum ermöglicht wird. Das größte Anwendungsgebiet^[52] der Polyurethane sind Schaumstoffe, welche als Weichschaumstoffe beispielsweise in Polstermöbeln und Matratzen eingesetzt werden. Hartschaumstoffe

finden in der Kälte- und Wärmedämmung sowie im Leichtbau Verwendung. Als Elastomere werden Polyurethane aufgrund ihrer hohen Belastbarkeit, der ausgeprägten Dämpfungseigenschaften und des geringen Abriebs eingesetzt. Der geringe Abrieb ermöglicht auch den Einsatz als Beschichtung; stark beanspruchte Böden von Turnhallen werden beispielsweise häufig mit Polyurethanen versiegelt. Polyurethanbeschichtungen eignen sich ferner zum Korrosionsschutz von Metallen sowie als Anstrich von Holz. Aufgrund ihrer elastischen Eigenschaften und der guten Wechselwirkung mit vielen Substraten werden Polyurethane häufig auch als Klebstoffe eingesetzt^[53], sie sind selbst für sehr flexible Substrate und über einen weiten Temperaturbereich hinweg einsetzbar. So werden Polyurethane für die Verklebung von Elastomeren, Holz, Folien, Textilien und Papier verwendet. Der Beschichtungs-, Dichtmittel- und Klebstoffsektor sind Hauptanwendungsgebiete der in der vorliegenden Arbeit besprochenen Polyurethandispersionen (vgl. Abschnitt 2.3), welche insgesamt einen Markt mit 267 Kilotonnen pro Jahr (2012) bedienen^[8]. Neben den mengenmäßig großen Einsatzgebieten werden Polyurethane als Fasern in Textilien (Elastane), als Mikroapseln sowie als thermoplastisches Formmaterial (TPU) verwendet^[52].

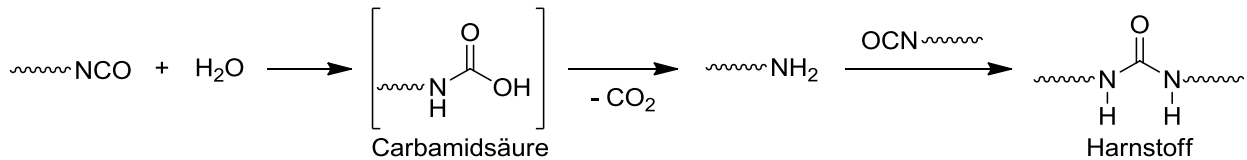
2.2.2 Herstellung und Rohstoffe

Polyurethane werden üblicherweise aus Isocyanaten und Alkoholen oder Aminen hergestellt^[52-57]. Die Reaktion der Isocyanatgruppe mit einem Alkohol führt wie in Schema 1 dargestellt zur Bildung der namensgebenden Urethangruppe, bei der Reaktion von Isocyanaten mit primären oder sekundären Aminen entstehen Harnstoffgruppen. Es ist allgemein üblich, Reaktionsprodukte mit anteiligen Harnstoffgruppen ebenfalls als Polyurethane zu bezeichnen.



Schema 1 – Herstellung von Urethan- und Harnstoffgruppen durch die Reaktion von Isocyanaten mit Alkoholen und Aminen.

Mit der stufenweisen Addition von di- und höherfunktionellen Bausteinen entstehen Dimere, Oligomere und schließlich Polymere. Die Additionsreaktionen an die Isocyanatgruppe sind stark exotherm, weshalb für die Polyurethanherstellung häufig eine Kühlung erforderlich ist. Die Isocyanate können ebenfalls mit Wasser reagieren, die Reaktion ist in Schema 2 dargestellt.



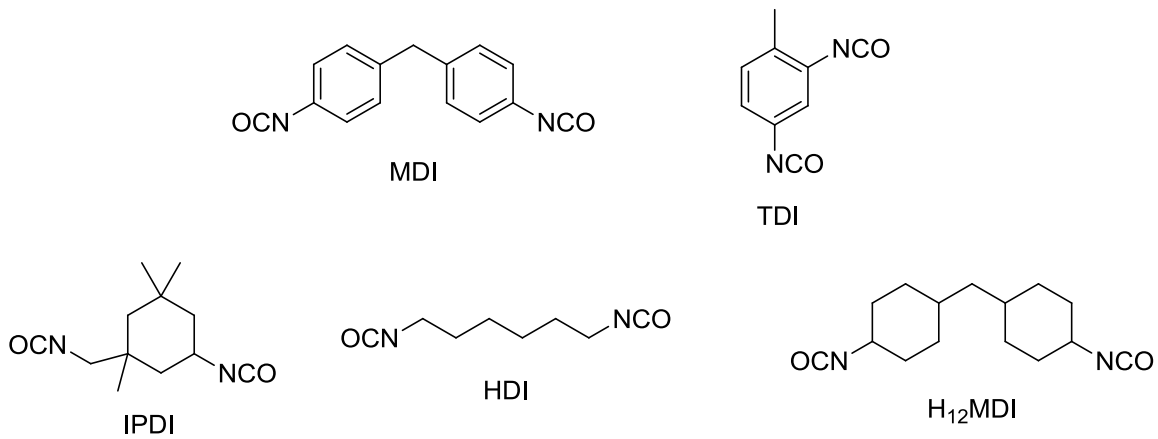
Schema 2 – Nebenreaktion von Isocyanaten mit Wasser.

Die Addition von Wasser führt intermediär zu einer instabilen Carbaminsäure, welche unter Abspaltung von Kohlenstoffdioxid zu einem Amin zerfällt. Das entstandene Amin kann mit weiteren Isocyanaten zu Harnstoffgruppen reagieren.

Die Addition von Wasser führt zunächst zur Bildung einer Carbaminsäure, welche unter Abspaltung von Kohlenstoffdioxid zu einer Aminogruppe zerfällt. Das entstandene Amin kann anschließend mit einer weiteren Isocyanatgruppe reagieren, das Molekulargewicht wird folglich mit der Reaktion erhöht. Bei der Herstellung von Schaumstoffen dient das entstehende Kohlenstoffdioxid als Triebmittel, für die meisten anderen Anwendungszwecke ist die Einführung zahlreicher Harnstoffgruppen durch die Nebenreaktion mit Wasser nicht erwünscht.

Als industrielle Rohstoffe zur Polyurethanherstellung dienen praktisch nur wenige Diisocyanate, welche für die vielseitigen Eigenschaften und Anwendungen der Polyurethane mit einer Vielzahl an verschiedenen Alkoholen (Polyolen) und Aminen kombiniert werden können. Die bedeutendsten Diisocyanate sind in Schema 3 dargestellt.

Die aromatischen Diisocyanate Toluoldiisocyanat (TDI; meist vorwiegend 2,4-substituiert) und 4,4'-Methylenbis(phenyldiisocyanat) (MDI) sind äußerst reaktiv und bilden Polyurethane mit höherer mechanischer Festigkeit; die aliphatischen Diisocyanate Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylen-diisocyanat (HDI) und vollhydriertes MDI (H₁₂MDI) sind weniger reaktiv gegenüber Wasser und somit für Polyurethandispersio-nen (vgl. Abschnitt 2.3) besser geeignet. Ferner weisen aus aliphatischen Diisocyanaten hergestellte Polyurethane im UV-Licht höhere Stabilitäten auf. Für die Einführung von Verzweigungsstellen sowie als latent-reaktive Systeme werden teilweise Addukte^[57] der aufgeführten Diisocyanate eingesetzt.

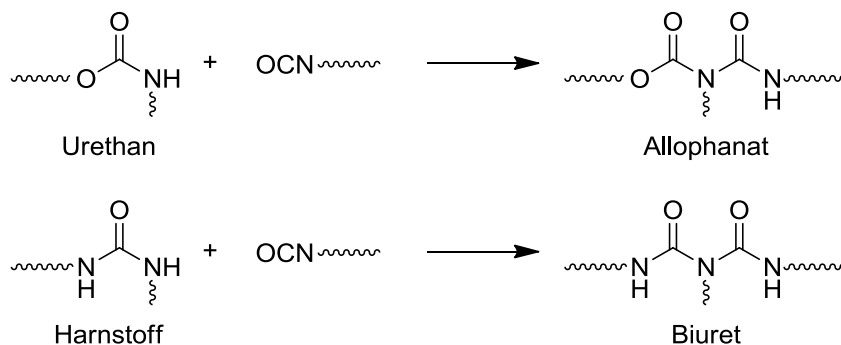


Schema 3 – Struktur der industriell eingesetzten Diisocyanate MDI, TDI, IPDI, HDI und H₁₂MDI.

Von MDI sind das 2,4'- sowie das 2,2'-Isomer ebenfalls kommerziell erhältlich, TDI ist meist als 2,4-, 2,6-Isomerenmischung im Handel verfügbar. IPDI liegt üblicherweise als *cis/trans*-Gemisch im Verhältnis 3:1 vor.

Die eingesetzten Polyole sind typischerweise selbst Polymere, am häufigsten werden Polyether und Polyester als Rohstoffe eingesetzt. In geringeren Mengen werden Polyole aus nachwachsenden Rohstoffen^[57, 58] und Polycarbonat-Polyole genutzt. Zusätzlich zu den polymeren Polyolen werden häufig kleinere Mengen an niedermolekularen Diolen eingesetzt, um die Konzentration von Urethan- oder Harnstoffgruppen im Polyurethan anzupassen oder das Molekulargewicht von isocyanatreaktiven Präpolymeren zu erhöhen.

Da die Reaktion von Isocyanaten mit Alkoholen bei industriell sinnvollen Reaktionsbedingungen relativ langsam verläuft, ist der Einsatz von Katalysatoren üblich. Typischerweise werden Metallkatalysatoren auf Basis von Zinn, Zink, Bismut oder Titan verwendet; bei metallfreien Systemen wird meist mit tertiären Aminen zur Reaktionsbeschleunigung gearbeitet^[56].



Schema 4 – Bildung von Allophanat- und Biuretgruppen aus Urethanen bzw. Harnstoffen mit Isocyanaten.

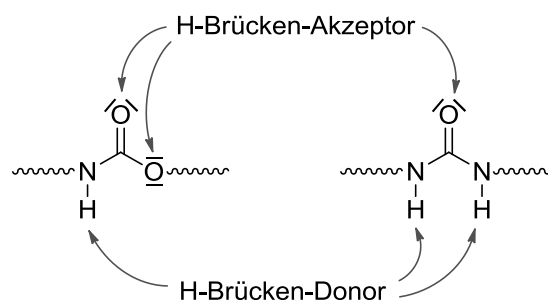
Bei höheren Temperaturen, durch den Einsatz unselektiver Katalysatoren sowie bei Anwesenheit von Verunreinigungen können Isocyanate auch mit Urethan- und Harnstoffgruppen reagieren. Diese oft ungewünschten Nebenreaktionen sind in Schema 4 dargestellt. Die erhaltenen Reaktionsprodukte, Allophanate und Biuretgruppen, können analog mit weiteren Isocyanatgruppen reagieren.

Die Bildung der dargestellten Allophanate und Biuretgruppen führt zur Einführung von Verzweigungsstellen und zur Vernetzung der Polyurethane. Da die Urethan- und Harnstoffgruppen verhältnismäßig schwache Nucleophile sind, finden diese Reaktionen bei kontrollierten Reaktionsbedingungen jedoch praktisch nicht statt.

2.2.3 Aufbau, Morphologie und Eigenschaften

Die aus Diisocyanaten und Polyolen hergestellten Polyurethane sind segmentierte Polymere^[56, 57]. An den vormals niedermolekularen Diisocyanaten werden Urethan- und Harnstoffgruppen gebildet, dazwischen befinden sich Blöcke der eingesetzten Polyole. Durch die Verwendung mehrerer Polyole können Blockcopolymere auf einfachem Wege hergestellt werden. Da eine Vielzahl an Polyolen kommerziell verfügbar ist, können die Polyurethane nach dem Baukastenprinzip aufgebaut werden und so die unterschiedlichsten Anwendungsgebiete bedienen.

Von besonderer Bedeutung für die Eigenschaften der Polyurethane sind neben den verwendeten Polyolen die Urethan- und Harnstoffgruppen. Diese können wie in Schema 5 dargestellt als Wasserstoffbrücken-Donor und -Akzeptor fungieren.



Schema 5 – Fähigkeit von Urethanen und Harnstoffen zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken. Urethan- und Harnstoffgruppen können wie dargestellt als H-Brücken-Donor und H-Brücken-Akzeptor wirken und beeinflussen daher die Eigenschaften von Polyurethanen maßgeblich.

Wasserstoffbrücken können zu weiteren Urethan- und Harnstoffgruppen sowie zu Polyether- und Polyester-Polyolen aufgebaut werden. Die Wasserstoffbrücken zwischen Urethan- und Harnstoffgruppen sind besonders stark, daher neigen diese Gruppen zur Ausbildung von Assoziaten. Vor allem der Einsatz von niedermolekularen Diolen oder Diaminen in den Polyurethanen führt zu lokalen Aufkonzentrationen und zur Ausbildung einer Domänenstruktur. In den entstandenen Domänen sind die Polymerketten über Wasserstoffbrücken aneinander gebunden, die Polyurethane werden über die urethan- und harnstoffreichen Domänen physikalisch vernetzt^[57]. Dies ist in Abbildung 12 schematisch dargestellt. Aufgrund ihres typischerweise zähartigen Verhaltens werden die urethan- und harnstoffreichen Domänen als Hartsegment bezeichnet. Die dazwischenliegenden Polyolsegmente sind weicher und werden daher Weichsegment genannt.

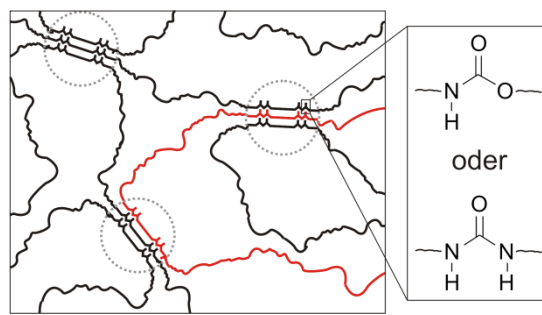


Abbildung 12 – Schematische Darstellung der Hart- und Weichsegment-Phasenseparation.

Urethan- und Harnstoffgruppen neigen mit ihren typischerweise starken Wasserstoffbrücken zur Ausbildung von assoziativen Domänen. Dadurch entstehen physikalische Vernetzungsstellen in den Polyurethanen. Zur besseren Erkennbarkeit ist eine Polymerkette rot hervorgehoben.

Die aus Addukten von niedermolekularen Diolen und Diisocyanaten gebildeten Domänen können amorph oder kristallin sein: Mit IPDI entstehen typischerweise amorphe Strukturen; durch den Einsatz der symmetrischen Diisocyanate HDI und MDI sowie teilweise mit TDI können kristalline Domänen erhalten werden. Der Schmelzbereich der Hartsegmentdomänen hängt stark von deren Struktur ab und kann bereits um 25 °C liegen, häufig werden in der Literatur jedoch Temperaturen über 150 °C genannt^[59-63]. Ferner kann das Hartsegment supramolekulare Überstrukturen ausbilden^[57, 62]. In Anlehnung an die Strukturbildung in Proteinen wird die Domänenmorphologie in Polyurethan auch als Tertiärstruktur bezeichnet, aus kristallinem Hartsegment entstandene Sphärolite können als Quartärstruktur betrachtet werden^[57].

Zwischen den Hartsegmentdomänen liegt kovalent angebunden das Weichsegment. Durch die Flexibilität der Polyole und deren kovalente Verknüpfung mit dem Hartsegment weisen Polyurethane meist ein äußerst elastisches Verhalten auf. Polyurethane

mit Hartsegmentdomänen können daher selbst bei linearem Polymeraufbau – ohne kovalente Verknüpfung zwischen den Ketten – zum Einsatz als Elastomere geeignet sein. Die Elastizität linearer Polyurethane zeigt sich beispielsweise bei thermoplastischen Polyurethanen (TPUs), welche bei Raumtemperatur relativ elastisch sind, jedoch bei höheren Temperaturen extrudiert werden können.

Noch wesentlicher ausgeprägt als bei Urethangruppen ist die Domänenbildung mit Harnstoffgruppen; bereits einzelne Harnstoffgruppen können einen Hartsegmentcharakter zeigen^[57]. Die stärkeren Wasserstoffbrücken der Harnstoffgruppen führen zu einer deutlicheren Entmischung von Hartsegment und Polyolen, zusätzlich steigt die Glasübergangstemperatur bzw. der Schmelzbereich der Hartsegmentdomänen an^[63]. Polyharnstoffe weisen daher meist höhere mechanische Festigkeiten und eine geringere Thermoplastizität auf.

Aufgrund des großen Einflusses der Domänenstrukturen auf die Materialeigenschaften sind für kommerzielle Anwendung das Verhältnis von Urethan- und Harnstoffgruppen sowie der Gehalt an niedermolekularen Diaminen und Diolen äußerst wichtig. So können beispielsweise segmentierte Polyurethane hergestellt werden, welche selbst die Zähigkeit von Naturseiden übertreffen^[62].

Um die Komplexität in der vorliegenden Arbeit zu reduzieren, wurde vorwiegend ohne niedermolekulare Diole gearbeitet. Als Diisocyanat wurde das asymmetrische IPDI verwendet, von welchem im Verhältnis zu HDI oder MDI eine deutlich geringere Tendenz zur Domänenbildung erwartet wird. Der Einsatz niedermolekularer Amine beschränkt sich auf die Kettenverlängerung (vgl. Kapitel 3.2 und 5.2), der Fokus liegt dort auf Untersuchungen zur Kristallisation von Polyolen. Trotzdem stellt die gezielte Synthese von Hart- und Weichsegment-Domänenstrukturen einen Eckpfeiler der Polyurethanchemie dar, wodurch prinzipiell eine Vielzahl an Weiterentwicklungen ermöglicht wird.

2.3 Polyurethandispersionen

Hochmolekulare Polymere zeigen bei Raumtemperatur typischerweise ein fest-elastisches oder sehr viskoses Verhalten. Für Anwendungen, in welchen die Polymere nicht direkt in ihrer endgültigen Form hergestellt werden können, stellt dies ein Problem für die Umsetzung dar: Beispielsweise bei Klebstoffen und Beschichtungen müssen Polymere homogen auf einem Substrat aufgebracht werden, eine Polymerisation direkt auf dem Substrat ist jedoch häufig technisch nicht realisierbar. In der Vergangenheit wur-

den daher oft präsynthetisierte Polymere in organischen Lösungsmitteln eingesetzt, um nach der Trocknung auf dem Substrat homogene Filme zu erhalten. Die Lösungsmittel werden nach der Applikation häufig nicht zurückgewonnen, sondern auf unökonomische und ökologisch fragwürdige Weise in die Umwelt entlassen oder in Abluftanlagen verbrannt. Zusätzlich gibt es gesundheitliche Risiken für den Anwender sowie sicherheitstechnische Gefahren durch die hohe Brennbarkeit vieler Lösungsmittel. Lösungsmittelbasierte Klebstoffe und Beschichtungen werden daher zunehmend durch umweltfreundlichere wasserbasierte Polymerdispersionen ersetzt [8, 64, 65].

In den Dispersionen befinden sich die Polymere in Nano- oder Mikropartikeln (disperse Phase), welche von der kontinuierlichen Wasserphase umgeben sind. Bei typischen Feststoffanteilen von bis zu 50 Gew.% wird die Viskosität von Polymerdispersionen praktisch ausschließlich von der Fließfähigkeit des Wassers sowie durch Partikel-Partikel-Wechselwirkungen bestimmt. Daher können Dispersionen von Polymeren mit hohem Molekulargewicht noch niederviskos und einfach einsetzbar sein. Selbst die Applikation von (teil)vernetzten Polymerpartikeln ist möglich [54].

Bei Polyurethanen findet der Trend von lösungsmittelbasierten Systemen zu Polyurethandispersionen (PUDs) ebenfalls statt. Im Gegensatz zu anderen Dispersionen weisen Polyurethandispersionen einige Besonderheiten auf. Da Isocyanate mit Wasser reagieren können, wird die Synthese von Polyurethanen typischerweise nicht direkt in den Dispersionspartikeln durchgeführt. Klassische Synthesen arbeiten mit Präpolymeren, welche zunächst in Substanz oder Lösung hergestellt werden und nach Emulgierung kettenverlängert werden können (vgl. Abschnitt 2.3.1). Die kolloidale Stabilisierung erfolgt häufig über den Einsatz hydrophiler Polyole, in der Literatur beschriebene Systeme werden in Abschnitt 2.3.2 aufgezeigt. Das in dieser Arbeit verwendete Miniemulsionsverfahren und seine Vorteile werden in Abschnitt 2.3.3 erläutert. Der größte Teil an kommerziell eingesetzten Polyurethandispersionen wird zur Applikation getrocknet, weshalb ein auf Polyurethandispersionen anwendbarer Mechanismus der Filmbildung in Abschnitt 2.3.4 beschrieben wird. Nach Verfilmung sind häufig Nachvernetzungsreaktionen zur Maximierung der mechanischen Eigenschaften nötig. Die hierfür eingesetzten Reaktionen werden in Abschnitt 2.3.5 diskutiert. Neben Dispersionen von Polyurethan-Homopolymeren sind Hybriddispersionen für viele Anwendungen hochinteressant: In den Hybriden können die Eigenschaften von Polyurethanen mit den Vorteilen weiterer Polymerklassen kombiniert werden. Zusätzlich ergeben sich weitere Möglichkeiten zur gezielten Synthese strukturierter Polymerfilme. Die in der vorliegenden Arbeit näher untersuchten Polyurethan/Acrylat-Dispersionen werden in Abschnitt 2.3.6 besprochen.

2.3.1 Klassische Herstellungsprozesse

Die Herstellung bestimmter Polymerklassen kann direkt in Heterophasensystemen erfolgen, beispielsweise durch die Polymerisation von Vinylmonomeren in Emulsion^[66]. Aufgrund der möglichen Hydrolyse von Isocyanaten ist eine kontrollierte und effiziente Synthese von Polyurethanen in Kontakt mit Wasser jedoch nicht ohne Weiteres möglich (vgl. Abschnitt 2.2.2). Ebenfalls als schwierig gestaltet sich die Emulgierung präsynthetisierter Polyurethane. Aufgrund der starken intermolekularen Wechselwirkungen von Urethan- und Harnstoffgruppen sind hochmolekulare Polyurethane selbst unter Zuhilfenahme von organischen Lösungsmitteln relativ viskos.

Dieses Synthesedilemma wird technisch durch eine Zweistufensynthese der Polyurethane gelöst, im Folgenden wird der in Abbildung 13 illustrierte Präpolymer-Mischprozess^[52, 53, 64, 65, 67] beschrieben. Als erster Schritt wird mit einem Überschuss an Diisocyanat in Lösung oder Substanz ein isocyanateterminiertes Präpolymer gebildet. Die Synthese unter Wasserausschluss ermöglicht eine hohe Kontrolle über die Molekulargewichtsverteilung und die Zusammensetzung des Präpolymers. Aufgrund des moderaten Molekulargewichts weist das Präpolymer eine verhältnismäßig niedrige Viskosität auf, welche eine anschließende Emulgierung erlaubt. Häufig werden zur weiteren Absenkung der Viskosität Hilfslösungsmittel wie Aceton und *N*-Methylpyrrolidon (NMP) eingesetzt.

Als zweiter Schritt der Polyurethansynthese wird eine Kettenverlängerung des emulgierten Präpolymers mit di- oder höherfunktionellen Nukleophilen durchgeführt. Typischerweise werden hierfür wässrige Lösungen von primären oder sekundären Aminen in die isocyanathaltigen Dispersionen eingerührt. Die nukleophilen Amine diffundieren zu den Präpolymer-Partikeln und reagieren relativ schnell mit den Isocyanatgruppen, wodurch ein kontrollierter Aufbau des Molekulargewichts erfolgt und die Hydrolyse von Isocyanaten minimiert wird. Abschließend können niedrigsiedende Lösungsmittel (beispielsweise Aceton) destillativ entfernt werden, hochsiedende Lösungsmittel verbleiben in der Dispersion.

Bei anderen großtechnisch genutzten Herstellungsmethoden^[52, 53, 64, 65, 67] für Polyurethandispersionen wird ebenfalls mit isocyanateterminierten Präpolymeren gearbeitet. Der Aceton-Prozess ähnelt dem Präpolymer-Misch-Prozess; bei diesem Verfahren wird jedoch noch vor der Emulgierung eine (teilweise) Kettenverlängerung in Aceton durchgeführt.

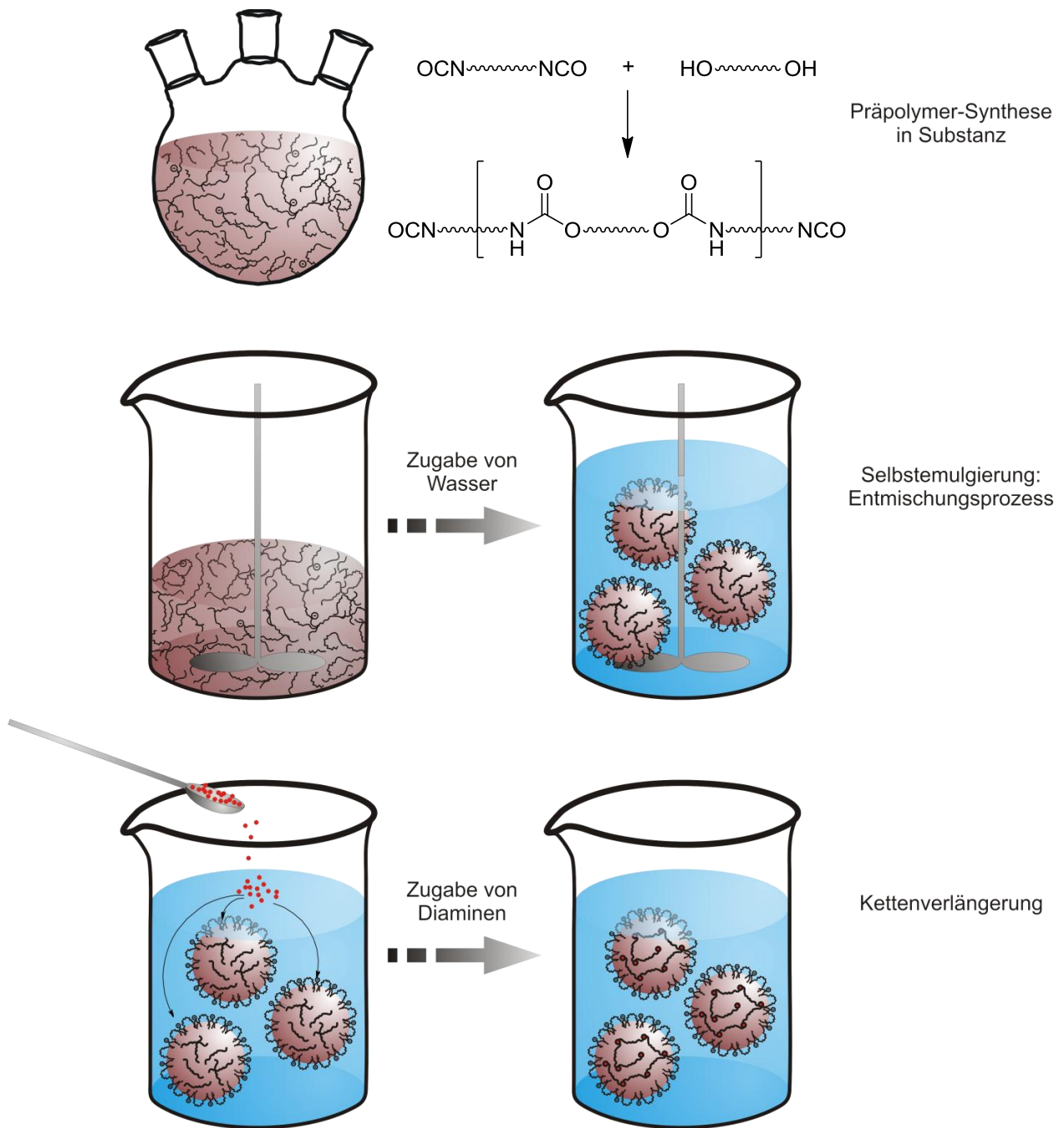
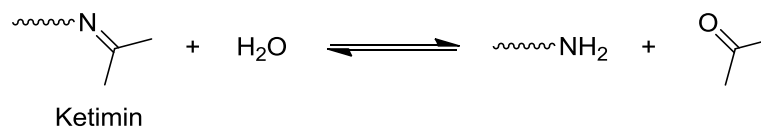


Abbildung 13 – Schematische Darstellung des Präpolymer-Misch-Prozesses.

Typischerweise wird das Verfahren in mehreren Schritten durchgeführt: Zunächst erfolgt eine Präpolymersynthese in Substanz, anschließend wird ggf. ein Lösungsmittel (oftmals Aceton oder NMP) zugegeben. Durch ein langsames Einrühren von Wasser findet die Bildung von Partikeln über einen Entmischungsprozess statt. In Dispersion erfolgt durch die Zugabe von Diaminen eine Kettenverlängerung der Präpolymere, flüchtige Lösungsmittel können am Ende destillativ entfernt werden.

Im Gegensatz hierzu wird im Emulgator-Scher-Prozess teilweise gar keine kontrollierte Kettenverlängerung mit Aminen durchgeführt, die Präpolymere hydrolysieren in Kontakt mit Wasser. Beim Ketimin-Ketazin-Prozess werden die zur Kettenverlängerung eingesetzten Diamine (oder Hydrazin) mit Ketonen geschützt und gemeinsam mit den Präpolymeren emulgiert. Die genutzte Blockierungsreaktion ist in Schema 6 dargestellt, das entstandene Ketimin verhält sich gegenüber Isocyanaten inert. In Kontakt mit Wasser hydrolysieren die Ketimine (oder Ketazine im Falle von Hydrazin) und reagieren mit den Präpolymeren.



Schema 6 – Strukturformel eines Ketimins und dessen Reaktion Wasser.

Die Ketimine können im Ketimin-Prozess mit Präpolymeren vermischt werden und verhalten sich den Isocyanatgruppen gegenüber zunächst inert. Erst während bzw. nach der Emulgierung erfolgt die Reaktion mit Wasser, wodurch die Aminogruppen zur Kettenverlängerung der Präpolymere freigesetzt werden.

Eine Kettenverlängerung ohne Isocyanatchemie wird beim Schmelz-Dispergier-Prozess durchgeführt. Hierfür werden isocyanatterminierte Präpolymere in Substanz mit Harnstoff umgesetzt, die Kettenverlängerung in Dispersion kann durch eine Kondensation mit Formaldehyd erfolgen.

Das Emulgierverfahren wird üblicherweise in Abhängigkeit von den Anteilen an hydrophilen Polyolen in den Präpolymeren gewählt. Relativ hydrophile Präpolymere sind selbstdispergierend und können unter schwachem Rühren in die wässrige Phase eingebracht werden; schwächer hydrophile Präpolymere benötigen stärkere Scherkräfte zur Emulgierung. Alternativ kann eine Fällungs-Dispergierung zur Partikelbildung genutzt werden, welche für den Aceton-Prozess in der Literatur beschrieben ist^[67]: Zu einer Polyurethan/Aceton-Lösung wird langsam Wasser gegeben. Hierdurch findet zunächst eine Bildung von hydrophilen und hydrophoben Domänen statt, die vormals klare Lösung wird trüb. Durch eine weitere Zugabe von Wasser kommt es zur Phasenseparation und die Polyurethanpartikel entstehen.

Präpolymere ohne hydrophile Gruppen können nur durch den Einsatz von Scherkräften und externen Tensiden emulgiert werden. Von den gängigen Herstellungsverfahren ist dies nur beim Emulgator-Scher-Prozess der Fall. Bei den anderen Synthesemethoden werden hydrophile Gruppen zur kolloidalen Stabilisierung der Dispersionen in die Polyurethane eingebaut, dies wird im nächsten Unterkapitel näher beschrieben.

2.3.2 Kolloidale Stabilisierung

Polymerdispersionen weisen eine große Grenzfläche zwischen den Partikeln und dem umgebenden Wasser auf. Daher sind die Dispersionen üblicherweise thermodynamisch instabil und bei einem direkten Kontakt von flüssig-viskosen Polymerpartikeln ist deren Zusammenfließen (Koaleszenz) zu erwarten. Die Koaleszenz zweier Polymerpartikel ist in Abbildung 14 dargestellt.

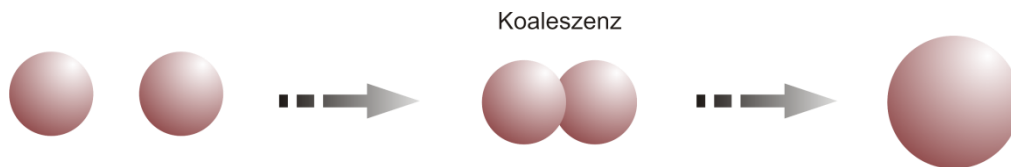


Abbildung 14 – Grafische Darstellung der Koaleszenz von Polymerpartikeln.

Zum Partikelkontakt führt gegebenenfalls bereits die thermische Bewegung der Partikel; zusätzlich bewirken van der Waals-Kräfte eine interpartikuläre Anziehung. Diesen Anziehungskräften kann durch den Einsatz von externen Tensiden entgegengewirkt werden, welche aufgrund ihrer amphiphilen Struktur an der Partikel/Wasser-Grenzfläche adsorbiert werden^[12]. Der Aufbau und die Funktionsweise der Tenside sind in Abbildung 15 illustriert.

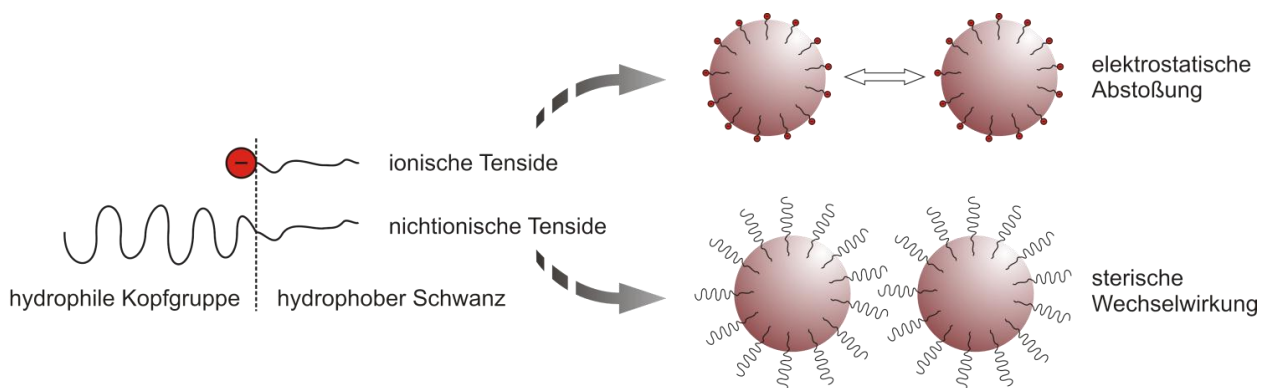


Abbildung 15 – Aufbau von Tensiden und deren Funktionsweise zur Partikelstabilisierung.

Ionische Tenside bauen eine elektrostatische Doppelschicht auf, über welche eine Partikelabstoßung erfolgt. Bei nichtionischen Tensiden findet mit einer Durchdringung von hydrophilen Kettensegmenten eine entropische Abstoßung statt.

Ionische Tenside führen zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht, welche die Partikel umgibt (DLVO-Theorie nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek^[68, 69]). Bei größeren Ladungsdichten auf der Partikeloberfläche und einer ausreichenden Dicke der Doppelschicht verhindern Abstoßungskräfte eine Koaleszenz von Partikeln. Wäh-

rend die Partikelstabilisierung mit ionischen Tensiden auf elektrischer Abstoßung beruht, kann durch die Adsorption von nichtionischen Tensiden eine sterische Stabilisierung von Partikeln erfolgen: Die für wässrige Dispersionen eingesetzten nichtionischen Tenside weisen hydrophile Ketten auf, welche in der kontinuierlichen Phase solubilisiert sind. Bei der Annäherung von Partikeln durchdringen sich die solubilierten Kettensegmente, wodurch deren konformative Freiheit eingeschränkt wird. Zusätzlich verringert sich die lokale Konzentration an Molekülen der kontinuierlichen Phase und die Entropie nimmt ab. Daher führt die Durchdringung von solubilierten Tensidsegmenten zu einer Abstoßung der Partikel.

Bei Polyurethandispersionen ist die kolloidale Stabilisierung durch zusätzliche (bzw. externe) Tenside unüblich. Stattdessen werden typischerweise stabilisierende Gruppen mit äquivalenten Eigenschaften vor der Emulgierung in die Polyurethane eingebaut^[52-54, 65]. Ein großer Vorteil von angebundenen Gruppen im Vergleich zu externen Tensiden ist die Verhinderung der Migration im getrockneten Polymerfilm: Tenside neigen aufgrund ihrer amphiphilen Struktur zur Aufkonzentration an Phasengrenzflächen, wodurch beispielsweise die Haftung von Klebstoffen oder Beschichtungen verringert werden kann^[70].

Als stabilisierende Segmente haben sich wenige Gruppen und Polymere industriell etabliert: Für die nichtionische Partikelstabilisierung werden bei der Präpolymersynthese Polyethylenoxide oder Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere mit hohem Ethylenoxidanteil in die Polyurethane eingebaut. Zur anionischen Stabilisierung ist der Einsatz von Carbonsäuren wie Dimethylolpropionsäure (DMPA) bei der Präpolymersynthese üblich, vor der Emulgierung erfolgt eine Deprotonierung zum Carboxylat. Diolfunktionisierte Sulf(on)ate können ebenfalls direkt in die Präpolymere eingebaut werden, lediglich beim Aceton-Prozess ist die Anbindung von Sulfonaten über eine Kettenverlängerung Standard. Die Herstellung kationischer Polyurethandispersionen erfolgt typischerweise über die Protonierung oder Quaternierung von tertiären Aminen in den Präpolymeren und eine anschließende Emulgierung. Sowohl rein anionisch^[71-74] und kationisch^[71, 74, 75] stabilisierte, als auch nichtionische^[76, 77] Polyurethandispersionen werden in der Literatur beschrieben. Industriell wird für eine optimale Stabilität bevorzugt die Kombination von ionischer und nichtionischer Partikelstabilisierung verwendet^[53, 54].

Der Gesamtgehalt an hydrophilen Gruppen wird für viele Anwendungen auf ein Minimum reduziert, um nach Trocknung der Polyurethandispersionen eine geringe Quellbarkeit mit Wasser und eine gute Hydrolysebeständigkeit zu erreichen^[65, 67]. Die Anwesen-

heit von ionischen Gruppen kann sich jedoch positiv auf die mechanischen Eigenschaften der Polyurethanfilme auswirken^[53, 56, 78] (vgl. auch Abschnitt 2.1.2.1).

2.3.3 Der Miniemulsions-Prozess

Eine relativ neue und nach Wissen des Autors großtechnisch noch nicht eingesetzte Syntheseroute für Polyurethandispersionen ist der Miniemulsions-Prozess. Ähnlich den klassischen Verfahren kann auch hier über eine Zweistufensynthese mit Präpolymeren gearbeitet werden^[79] (vgl. Abschnitt 2.3.1); der Miniemulsions-Prozess bietet jedoch Möglichkeiten zur Modifikation von Polyurethandispersionen, welche mit den anderen Verfahren nicht realisierbar sind. Die Besonderheiten und die bereits verfügbare Literatur werden in diesem Abschnitt besprochen.

Ursprünglich wurde der Miniemulsions-Prozess von Ugelstad et al. für die Synthese nanoskaliger Vinylmonomertröpfchen und deren anschließende Polymerisation konzipiert^[80-82]. Die Herstellung stabiler nanoskaliger Emulsionen gestaltet sich üblicherweise schwierig, da diese zwischen Tröpfchen und Wasser eine große Gesamtgrenzfläche aufweisen. Bei geringen Tensidmengen sind die Emulsionen thermodynamisch instabil; lediglich durch den Einsatz verhältnismäßig großer Anteile an Tensid können thermodynamisch stabile Systeme (Mikroemulsionen) erhalten werden. Für viele Anwendungen ist der hohe Tensideinsatz jedoch unpraktisch und unökonomisch. Bei Klebstoffen und Beschichtungen können die großen Mengen an Tensid beispielsweise verringerte Wasserfestigkeiten und eine schlechtere Haftung auf dem Substrat bewirken^[70].

Wird der Tensidanteil herabgesetzt, so können aufgrund der steigenden Grenzflächenspannung lediglich mit hohen Scherkräften nanoskalige Emulsionen hergestellt werden. Beim Miniemulsions-Prozess erfolgt typischerweise eine starke Scherung in einem Strömungsprofil (mittels Hochdruckhomogenisation oder in Mikrokanälen) oder durch Kavitationen (Ultraschall). Die Tröpfchen werden durch die Scherung zerkleinert, bis sie teilweise mit den vorhandenen Mengen an Tensid nicht mehr stabilisiert werden können und wieder koaleszieren. Es entsteht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Zerkleinerung und Koaleszenz^[83] (engl. „fission and fusion“) und die Tröpfchengrößenverteilung wird mit der Zeit schmaler. Nach der Miniemulgierung sind praktisch alle Tensidmoleküle an der Tröpfchen/Wasser-Grenzfläche adsorbiert und die maximal mögliche Grenzfläche wird von den eingesetzten Tensiden gegen Koaleszenz geschützt. Die verwendeten Tensidmengen werden somit optimal zur Bildung minimaler Tröpfchengrößen genutzt.

Neben der Koaleszenz sind bei den typischerweise 50 bis 500 nm großen Miniemulsionströpfchen Diffusion und Partikelreifung möglich: Kleine Tröpfchen weisen im Vergleich zu ihrem Volumen eine große Oberfläche auf und sind aufgrund der höheren Grenzflächenenergie pro Volumeneinheit thermodynamisch weniger stabil als größere Tröpfchen. Bei einer Restlöslichkeit, wie sie für niedermolekularen Substanzen in Wasser typisch ist, findet daher eine Diffusion von kleineren zu größeren Tröpfchen statt. Dieser Prozess wird durch den höheren Laplace-Druck kleinerer Tröpfchen getrieben und als Ostwald-Reifung bezeichnet^[84, 85]. Um die Reifung größerer Partikel einzudämmen, werden wässrigen Miniemulsionen häufig stark hydrophobe niedermolekulare Verbindungen (Ultrahydrophob) oder wasserunlösliche Polymere zugesetzt^[81, 82]. Die schwerlöslichen Moleküle bauen in den Tröpfchen einen osmotischen Druck auf, welcher dem Laplace-Druck entgegenwirkt und die Ostwald-Reifung zurückdrängt.

Im gehemmten Stofftransport liegt ein großer Vorteil des Miniemulsions-Prozesses. Bei der klassischen radikalischen Emulsionspolymerisation findet der Hauptteil der Polymerisation, wie in Abbildung 16 dargestellt, in mit Monomeren gequollenen Mizellen statt; die Monomere müssen während des Verfahrens durch die kontinuierliche Phase nachdiffundieren. Eine Polymerisation von schwerlöslichen Monomeren ist mit diesem Verfahren daher nicht möglich.

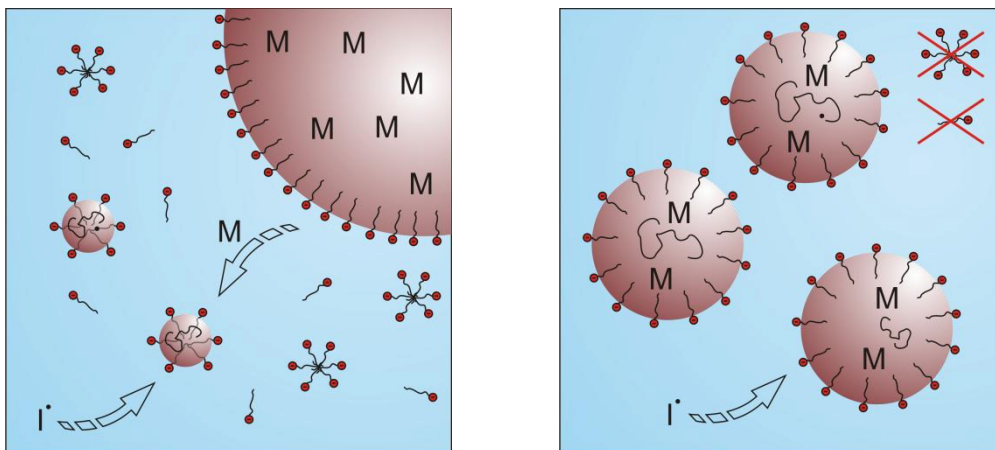


Abbildung 16 – Grafische Darstellung der Unterschiede zwischen klassischer Emulsionspolymerisation (links) und der Miniemulsionspolymerisation (rechts).

Bei der Emulsionspolymerisation erfolgt das Kettenwachstum hauptsächlich in gequollenen Mizellen, während Monomer aus großen Tröpfchen nachdiffundiert. Im Gegensatz hierzu erfolgt das Kettenwachstum bei der Miniemulsionspolymerisation direkt in den Monomertröpfchen. In Miniemulsionen befinden sich ferner keine Mizellen und praktisch kein freies Tensid.

Im Gegensatz zur klassischen Emulsionspolymerisation findet das Kettenwachstum bei der radikalischen Miniemulsionspolymerisation direkt in den Monomertröpfchen statt, die Identität der Tröpfchen bleibt hierbei erhalten^[81, 82]. Die Monomertröpfchen stellen somit in guter Näherung Nanoreaktoren dar, in welchen auch Monomere mit vernachlässigbarer Wasserlöslichkeit polymerisiert werden können. Ferner ist die Einarbeitung von präsynthetisierten Polymeren und sogar anorganischen Feststoffen in die Tröpfchen möglich^[33, 86]. Der Miniemulsions-Prozess eignet sich daher bestens für die Herstellung von organischen und anorganischen Hybridsystemen. In der vorliegenden Arbeit wird der Miniemulsions-Prozess für die Synthese von Polyurethan/Polyacrylat-Hybriddispersionen herangezogen, welche in Abschnitt 2.3.6 und Kapitel 5 diskutiert werden.

Für die Synthese von Polyurethan-Homopolymer-Dispersionen bietet der Miniemulsions-Prozess ebenfalls Vorteile. Wie zuvor für Miniemulsionen generell beschrieben, sollte auch bei Polyurethandispersionen eine optimale Nutzung stabilisierender Gruppen erfolgen. Die im Vergleich zu klassischen Verfahren deutlich höheren Scherkräfte bei der Emulgierung sollten die Emulgierung viskoserer und damit höhermolekularer Polyurethane ermöglichen.

Die Herstellung von wässrigen Polyurethan-Homopolymer-Dispersionen mit dem Miniemulsions-Prozess ist in wenigen Publikationen beschrieben. Der Hauptteil der vorhandenen Literatur beschreibt die vollständige Polyadditionsreaktion in Dispersion^[87-90], hierfür werden die Isocyanate und Polyole zusammen mit einem Katalysator emulgiert. Eine Hydrolyse der Isocyanate in Kontakt mit Wasser lässt sich jedoch selbst bei optimierter Zusammensetzung und Reaktionsführung nicht verhindern (vgl. auch Abschnitt 2.2.2).

Lediglich in einer Publikation^[79] wurden Präpolymere eingesetzt, um mit dem Miniemulsions-Prozess Polyurethan-Homopolymer-Dispersionen herzustellen. Hierbei wurde unter Zuhilfenahme von externen Tensiden ein isocyanatterminiertes Präpolymer niedriger Molmasse ($1300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) emulgiert und mit aliphatischen Alkoholen kettenverlängert. Aufgrund der schwachen Nukleophilie der eingesetzten Alkohole und dem niedrigen Molekulargewicht des eingesetzten Präpolymers ist die Hydrolyse von Isocyanatgruppen jedoch signifikant.

Wie von kommerziell verwendeten Polyurethanen bekannt ist, sind überdurchschnittliche Eigenschaften meist nur mit einer segmentierten Molekülstruktur erreichbar^[57]. Hierbei sind eine hohe Kontrolle über den Anteil an Urethangruppen und eine Minimierung der Hydrolyse von Isocyanatgruppen von besonderer Bedeutung. Für einen

kontrollierten Polymeraufbau werden daher in der vorliegenden Arbeit Präpolymere und Polyurethane mit deutlich größeren Molekulargewichten als in der zuvor beschriebenen Literatur emulgiert. Dies ermöglicht einen höheren Gehalt an Urethangruppen und minimiert die mögliche Nebenreaktion mit Wasser. Die Präpolymere können nach der Miniemulgierung mit nukleophilen Aminen kettenverlängert werden (Abschnitt 3.2), um die Molekulargewichte weiter zu erhöhen. Ferner wird der Einsatz von kristallisierbaren Polyolen beschrieben, wodurch thermisch schaltbare Filme erhalten werden (Kapitel 3). Da die Präpolymere relativ hochmolekular und hydrophob sind, wird auf den Einsatz eines weiteren Ultrahydrophobs verzichtet.

2.3.4 Filmbildung von Dispersionen

Polyurethandispersionen werden für die meisten Anwendungen getrocknet und als Polymerfilm eingesetzt. Da der Verfilmungsprozess die Eigenschaften der erhaltenen Filme maßgeblich beeinflussen kann, wird der Filmbildungsmechanismus in diesem Abschnitt näher betrachtet. Ein von Vanderhoff vorgeschlagenes Drei-Stufen-Modell für die Verfilmung von Polymerdispersionen ist in Abbildung 17 illustriert^[91-93].

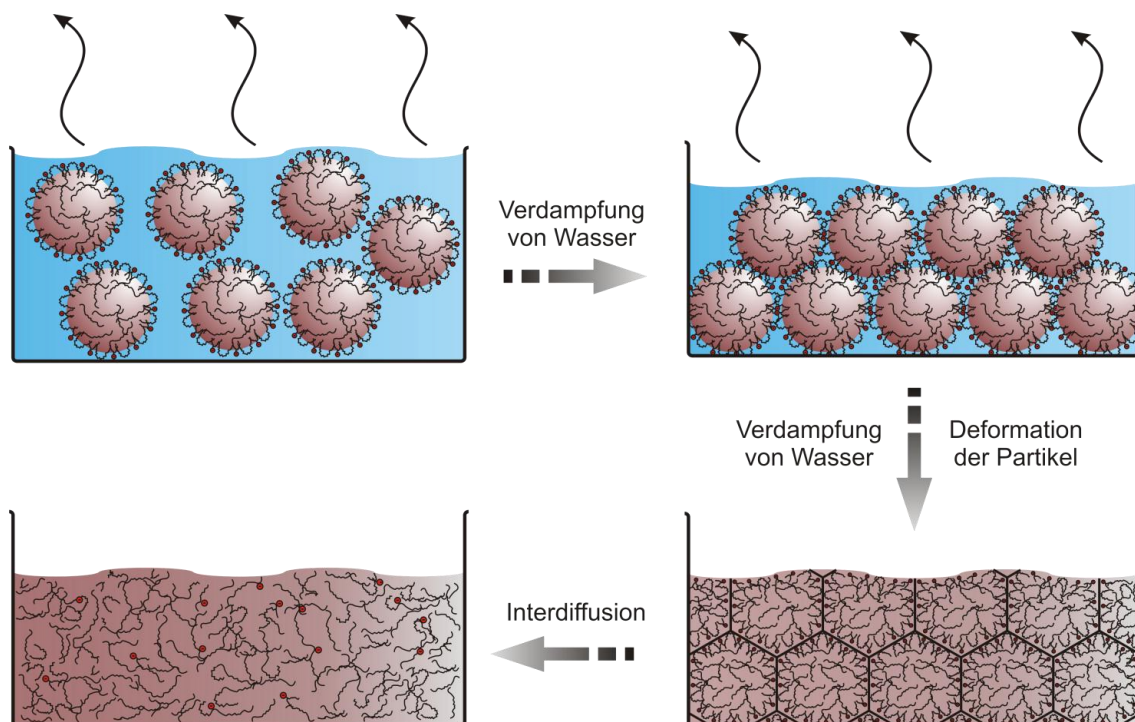


Abbildung 17 – Grafische Darstellung der Filmbildung bei Polymerdispersionen.

Die Verfilmung erfolgt in drei Schritten. Zunächst verdunstet Wasser, bis die Partikel in Kontakt kommen. Eine weitere Verdunstung von Wasser führt zur Deformation der Partikel. Die Interdiffusion von Polymerketten über die Partikelgrenzflächen hinweg führt schließlich zur Bildung eines homogenen Films.

Im ersten Schritt der Filmbildung verdunstet zunächst Wasser, bis sich die sphärischen Partikel berühren. Mit dem weiteren Verlust an Wasser erfolgt durch Kapillarkräfte eine Deformation der Partikel und Zwischenräume werden geschlossen. Dieser Schritt findet üblicherweise lediglich oberhalb der Mindestfilmbildetemperatur statt, welche für die Partikeldeformation nötig ist. Typische Werte der Mindestfilmbildetemperatur liegen aufgrund der weichmachenden Wirkung des Wassers unterhalb der Glasübergangstemperatur der Polymere. Als letzter Schritt der Filmbildung findet bei ausreichender Mobilität der Polymere eine Interdiffusion über die Partikelgrenzen hinweg statt.

2.3.5 Nachvernetzung von Polyurethanfilmen

Im vorigen Abschnitt wurde die Interdiffusion von Polymerketten als letzter Schritt der Filmbildung dargestellt. Eine Interdiffusion ist jedoch nur mit linearen oder verzweigten Polymeren möglich, bei Polymernetzwerken kann keine vollständige Interdiffusion erfolgen (vgl. Abschnitt 2.1.1). Die Grenzphasen von (teil)vernetzten Partikeln stellen daher mechanische Schwachstellen in den Polymerfilmen dar, welche für viele Anwendungen nachträglich verstärkt werden. Beispielsweise ist bei dispersionsbasierten Klebstoffen und Beschichtungen eine Nachvernetzung der getrockneten Polymerfilme üblich. Für die interpartikuläre Vernetzung von Filmen aus Polyurethandispersionen sind in der Literatur mehrere Systeme beschrieben, welche verschiedene Vor- und Nachteile mit sich bringen:

Bei Klebstoffanwendungen werden oftmals hydrophil modifizierte Polyisocyanate in die Polyurethandispersionen eingerührt^[54]. In Abbildung 18 ist die Nachvernetzung im Film schematisch dargestellt.

Nach der Verfilmung erfolgt eine Vernetzung durch die Reaktion der Isocyanate mit Hydroxyl- und Amingruppen der Polyurethane. Aufgrund der möglichen Hydrolyse von Isocyanatgruppen müssen die Polyurethandispersionen bei dieser Aushärtungsmethode praktisch direkt vor der Anwendung mit den hydrophilen Isocyanaten gemischt werden.

Eine Alternative zu hydrophilen Polyisocyanaten ist die gemeinsame Dispergierung von hydrophoben Polyisocyanaten und hydrophilen Polyolen^[54], die hergestellte Härterdispersion kann mit einer Polyurethandispersion vermischt und verfilmt werden. Wie bei den hydrophilen Polyisocyanaten findet auch hier eine langsame Hydrolyse der Isocyanatgruppen statt, weshalb die Härterdispersionen frisch hergestellt und praktisch direkt umgesetzt werden müssen.

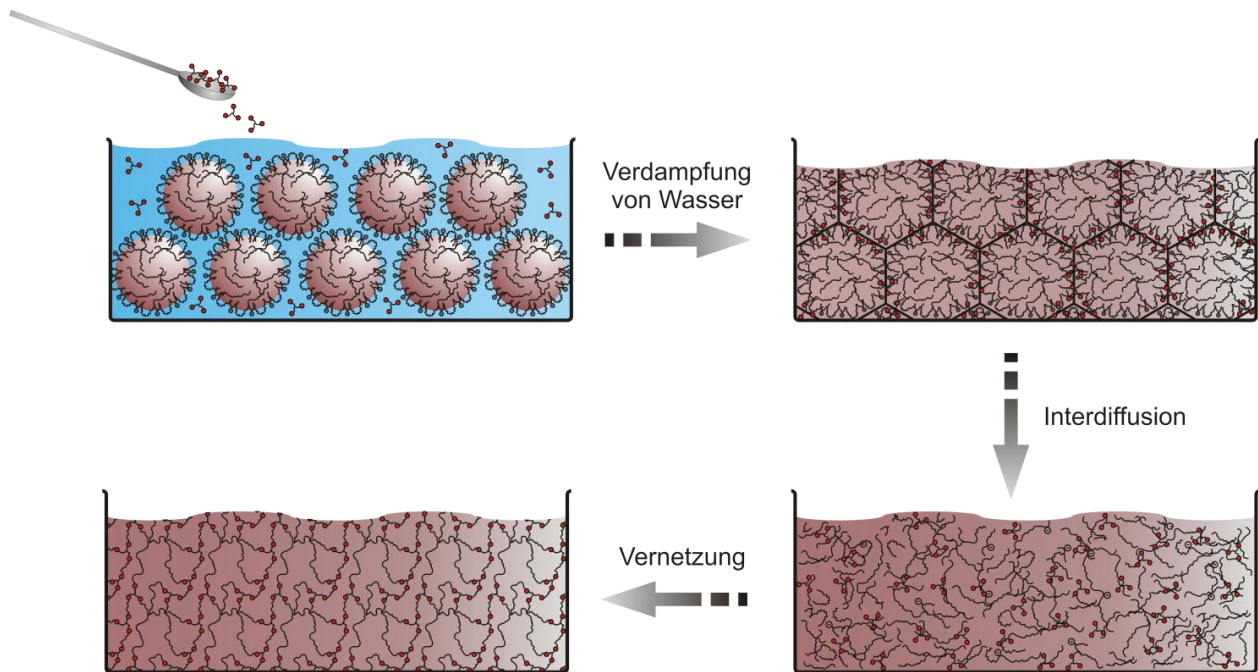
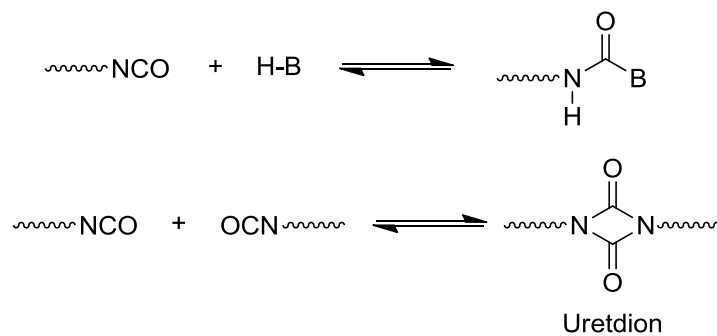


Abbildung 18 – Grafische Illustration der Nachvernetzung von Polyurethanfilmen mit hydrophil modifizierten Polyisocyanaten.

Durch die Zugabe von hydrophil modifizierten Polyisocyanaten (oben links) kann nach Verdampfung von Wasser (oben rechts) und Interdiffusion (unten rechts) eine Nachvernetzung der Polyurethane erfolgen (unten links).

Latent-reaktive Systeme können mit isocyanathaltigen Mikropartikeln hergestellt werden ^[54, 94, 95]. Hierfür werden als Härterkomponente meist feste aromatische Isocyanate dispergiert und mit einer Aminlösung oberflächendeaktiviert. In Mischungen mit Polyurethandispersionen sind die Härterpartikel bei Raumtemperatur relativ lange stabil, eine Reaktion mit Polyurethanen erfolgt nach Trocknung und Wärmeaktivierung bei Temperaturen über 60 °C ^[95]. Da die Isocyanate in diesem System vor der Aktivierung in relativ großen Mikropartikeln lokalisiert sind, ist eine Diffusion und homogene Verteilung von Isocyanaten im Film kritisch für hohe mechanische Festigkeiten. Problematisch sind für einige Anwendungen die aromatischen Isocyanate, welche zur Vergilbung neigen und daher für lichtstabile Filme oftmals nicht eingesetzt werden können.

Für Beschichtungen werden teilweise blockierte Isocyanate eingesetzt, welche aus Isocyanaten und C-H-, N-H-, O-H- oder S-H-aziden Verbindungen hergestellt werden ^[96]. Die Blockierung und Deblockierung eines Isocyanats sind in Schema 7 dargestellt, als Blockierungsreagenz werden beispielsweise cyclische Amide, Ketoxime oder Malonester eingesetzt. Eine elegante Variante von blockierten Isocyanaten ist die ebenfalls dargestellte Dimerisierung von Isocyanaten zu Uretdionen; durch die Deblockierung werden hierbei zwei Isocyanatgruppen freigesetzt.



Schema 7 – Blockierte Isocyanate und Uretdione.

Blockierte Isocyanate können aus Isocyanaten und aziden Verbindungen H-B hergestellt werden (oben), Uretdione durch die Dimerisierung von Isocyanaten (unten). Beide lassen sich bei höheren Temperaturen in ihre Ausgangsprodukte aufspalten.

Da sich die blockierten Isocyanate gegenüber Wasser und anderen Nucleophilen inert verhalten, können sie bereits vor der Emulgierung mit den Polyurethanen gemischt werden. Zur Aushärtung wird das Isocyanat thermisch freigesetzt und es erfolgt die Reaktion mit den Hydroxyl- und Amingruppen der Polyurethane. Ein großer Nachteil dieser Vernetzungsmethode sind die typischerweise benötigten Deblockierungstemperaturen im Bereich von 120 bis 200 °C^[97].

Abseits der Isocyanat-Chemie ist eine Umsetzung von carboxylat- oder hydroxyfunktionalisierten Polyurethanen mit Melaminharzen^[98], Epoxiden^[99], Carbodiimiden^[100] oder Aziridinen^[101] möglich.

Die Vielfalt an beschriebenen Vernetzungsreaktionen deutet die Schwierigkeiten an, ein geeignetes System für die Nachvernetzung von verfilmten Polyurethandispersionen zu finden. In Wasser stabile Elektrophile sind typischerweise reaktionsträge und benötigen lange Reaktionszeiten. Reaktive Elektrophile wie Isocyanate ermöglichen eine relativ schnelle Vernetzung der Filme, reagieren im ungeschützten Zustand jedoch mit Wasser und sind in Mischung mit Polyurethandispersionen nicht lagerstabil. Der Einsatz von geschützten Elektrophilen umgeht zwar die Probleme der Reaktivität, erfordert allerdings eine zusätzliche Aktivierung vor der Reaktion.

Im Kapitel 4 dieser Arbeit wird eine alternative Herangehensweise für die Nachvernetzung dargestellt: Reaktive Mischungen von funktionalisierten Polyurethandispersionen können als selbsthärtendes System eingesetzt werden. Die hierbei verwendeten Gruppen – Amine, Acrylate, Alkylencarbonate, Furane und Maleimide – weisen eine hohe Reaktivität auf und sind dennoch in Wasser äußerst stabil. Mit der chemischen Nachvernetzung können die mechanischen Festigkeiten der hergestellten Polymerfilme

drastisch gesteigert werden, ferner ist eine Kombination mit den ebenfalls in dieser Arbeit vorgestellten physikalischen Vernetzungsmethoden denkbar.

2.3.6 Polyurethan-Hybriddispersionen mit Acrylatpolymeren

Eine Kombination von Polyurethanen und Acrylatpolymeren in Hybriddispersionen erscheint besonders naheliegend, da beide Polymerklassen für Klebstoffe und Beschichtungen verwendet werden und jeweils verschiedene Vorteile aufweisen. So sind Polyurethane äußerst elastisch und abriebfest, Acrylatpolymere^[70, 102] zeichnen sich typischerweise durch eine stärkere Hydrolyseresistenz und einen höheren Glanz aus.

Die Grundbausteine von Acrylatpolymeren sind Acrylsäure(ester), häufig werden auch Methacrylsäure(ester) und Styrol mit den Acrylatmonomeren copolymerisiert. In dieser Arbeit werden daher neben Acrylat-Homopolymeren auch Methacrylatpolymere und Copolymere mit Styrol als Acrylatpolymere bezeichnet.

Mit einer breiten Palette an kommerziell verfügbaren Monomeren werden die Eigenschaften der Acrylatpolymere für die jeweiligen Anwendungszwecke angepasst. Der Hauptparameter ist hierbei oftmals die Glasübergangstemperatur, welche mit den üblichen Monomeren über einen weiten Bereich eingestellt werden kann. Zusätzlich ist die Einführung von Comonomeren mit funktionellen Gruppen wie Carbonsäuren, Epoxiden und Alkoholen verbreitet, wodurch eine nachträgliche Optimierung der Materialeigenschaften ermöglicht wird.

2.3.6.1 Synthese von Polyurethan/Acrylat-Hybriddispersionen

In der Literatur sind verschiedene Syntheserouten zur Herstellung von Dispersionen mit Polyurethanen und Acrylatpolymeren beschrieben^[33]. Eine Möglichkeit stellt die Verwendung präsynthetisierter Polyurethandispersionen dar^[103-107], die Acrylatkomponente wird der PUD als Monomer oder Monomeremulsion zugeführt. In einer anschließenden radikalischen Polymerisation in Gegenwart der Polyurethan-Saat werden die Hybridpartikel gebildet. Zusätzlich zu den gewünschten Hybridpartikeln werden dabei typischerweise Homopolymer-Partikel aus reinem Acrylat und/oder PU gebildet. Fraglich ist der Grad der Anbindung zwischen Polyurethan und Acrylat, wenn keine polymerisierbaren Gruppen im Polyurethan eingebaut werden und lediglich eine Verknüpfung über Kettentansferreaktionen möglich ist. Weiter wird die Umsetzbarkeit dieses Verfahren in der Wahl der Acrylate eingeschränkt: Da die Acrylatmonomere durch die Wasserphase zu den Polyurethanpartikeln diffundieren müssen, ist eine

Mindestlöslichkeit in Wasser erforderlich. Die typischerweise nötigen Hilfslösungsmittel für die Herstellung der Polyurethandispersion stellen einen weiteren Nachteil für diese Synthesemethode dar.

Ein direkteres Verfahren ist die Emulgierung homogener Polyurethan/Acrylatmonomer-Lösungen^[108-111]. Da die Monomere die Viskosität der dispersen Phase senken, kann die Synthese teilweise ohne den Zusatz von Hilfslösungsmitteln durchgeführt werden. Der Miniemulsionsprozess erscheint besonders vielversprechend für eine direkte Emulgierung von PU/Monomer-Lösungen und wurde für die Synthese von PU/Acrylat-Hybriddispersionen auch bereits verwendet^[79, 112-117]. Im Vergleich zu klassischen Emulgierv Verfahren mit relativ geringen Scherkräften kann durch den Einsatz von hohen Scherkräften bei der Herstellung von Miniemulsionen eine weitere Reduktion der Partikelgrößen erwartet werden. Da die gebildeten Partikel aus homogener PU/Monomer-Lösung stammen und die Partikelidentität während der Polymerisation erhalten bleibt, ist die Entstehung von Homopolymer-Partikeln bei dieser Syntheseroute vernachlässigbar.

Die Möglichkeit, Polyurethane gemeinsam mit Vinylpolymeren direkt in Miniemulsion zu synthetisieren, ist in der Literatur ebenfalls beschrieben^[118, 119]. Wie auch bei homopolymeren Polyurethandispersionen führt die Hydrolysereaktion jedoch auch im Falle von Hybriddispersionen zu weniger attraktiven Produkten, da lediglich eine geringe Kontrolle über den Aufbau der Segmentstruktur erfolgt.

2.3.6.2 Morphologieausbildung in den Hybridpartikeln

In Abhängigkeit von den Zusammensetzungen der Polyurethan- und Acrylatkomponenten können Hybridpartikel mit unterschiedlichen Morphologien synthetisiert werden. Entscheidend für die Mischbarkeit der Polymere und damit für die erhaltene Morphologie ist, wie in Abschnitt 2.1.2.2 beschrieben, insbesondere die Mischungsenthalpie (Flory-Huggins-Theorie) und damit die Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Polymeren. In der Literatur sind sowohl homogene^[105, 120] Hybridpartikel, als auch phasenseparierte Morphologien^[103, 107, 112, 121, 122] beschrieben.

Im Hinblick auf mögliche Anwendungen stellt sich daher die Frage, welcher Typ Morphologie bevorzugt wird. Polyurethane weisen im Vergleich zu Acrylatpolymeren oftmals ein interessanteres Eigenschaftsprofil auf; gerade die stark ausgeprägte Elastizität und ein gutes Adhäsionsvermögen auf vielen Substraten^[123] führen zu einer hohen Attraktivität der Polyurethane. Für Anwendungen, bei welchen eine starke Wechselwirkung mit einem Substrat benötigt wird, erscheint es daher sinnvoll, eine polyurethanreiche

Phase in Kontakt mit dem Substrat zu bringen. Wie grafisch in Abbildung 19 dargestellt, sollte dies bei der Verfilmung von Kern-Schale-Partikeln mit acrylatreichen Kernen (grün) und polyurethanreichen Schalen (rot) der Fall sein.

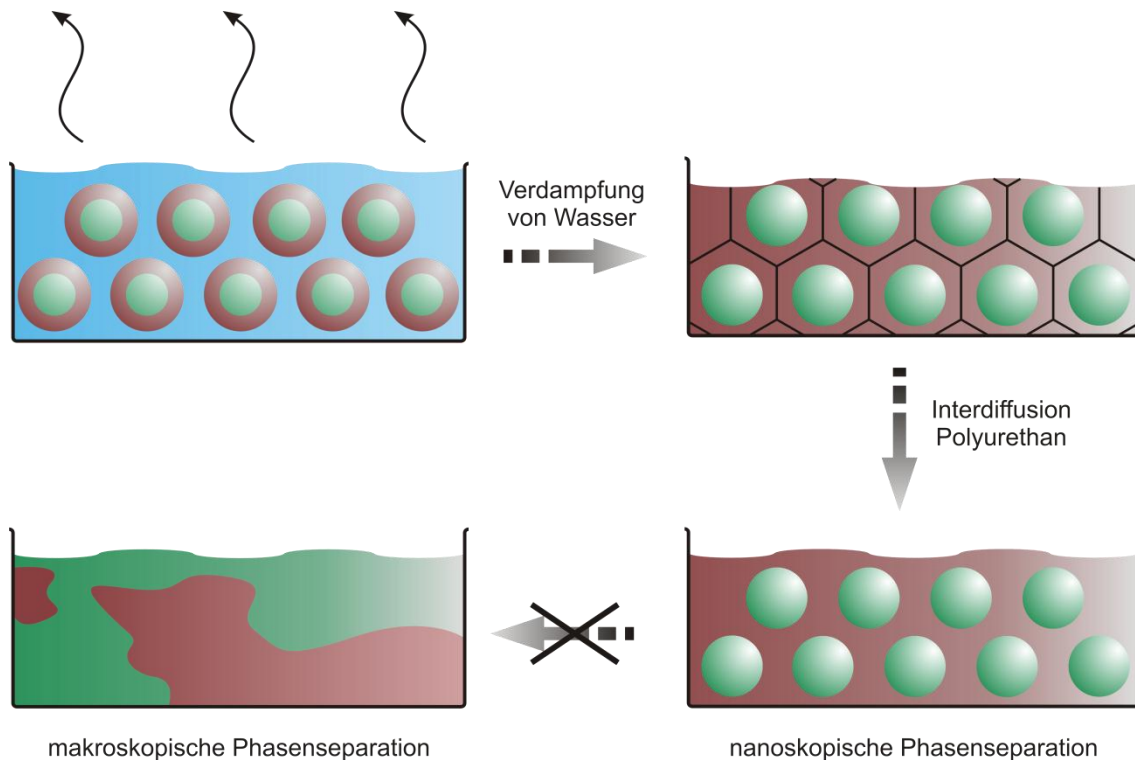


Abbildung 19 – Illustration der erwarteten Filmbildung von Kern-Schale-Hybridpartikeln.

Zunächst erfolgt eine Verdunstung von Wasser, bis die Partikel in Kontakt kommen und die Polyurethanhüllen (rot) deformieren. Anschließend erfolgt die Interdiffusion der Polyurethanketten. Die Acrylatkerne (grün) verbleiben als nanoskopische Inklusionen in der Polyurethanmatrix, eine kovalente Anbindung der beiden Polymerklassen sollte die makroskopische Phasenseparation verhindern.

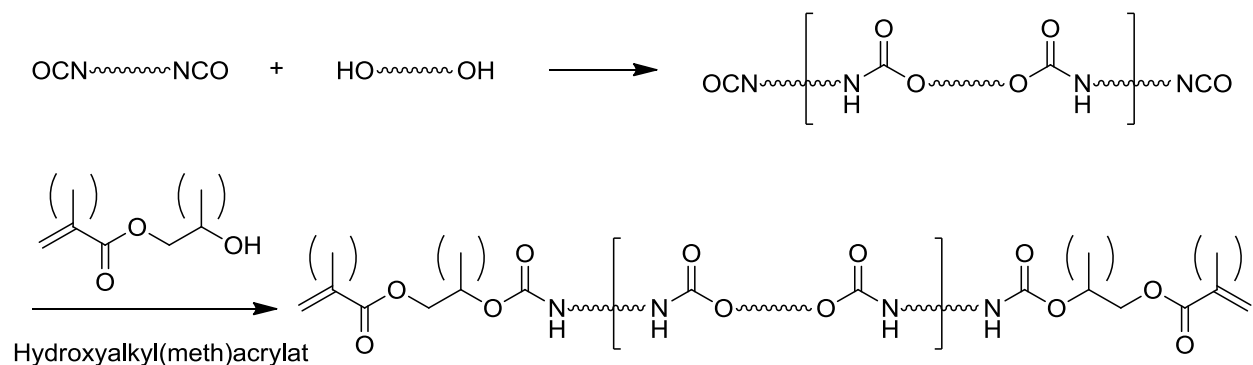
Der vorgeschlagene Mechanismus zur Filmbildung ist bestehender Literatur nachempfunden (siehe Abschnitt 2.3.4). Nach der Verdunstung des Wassers kommen die polyurethanreichen Schalen in Kontakt. Anschließend kann sich durch die Interdiffusion von polyurethanreichen Molekülen über ehemalige Partikelgrenzen hinweg eine kontinuierliche Polyurethanmatrix bilden. Im Gegensatz hierzu sollte die acrylatreiche Phase als nanoskalige Inklusion in der Matrix verbleiben.

Welches Polymer die Hülle der Kern-Schale-Partikel bildet, wird von der Hydrophilie der eingesetzten Polyurethane und Acrylatpolymere bestimmt^[122]. Die hydrophilere Polymerklasse bildet bevorzugt die Partikelhülle, während das hydrophobere Polymer im Partikelinneren angereichert wird. In der vorliegenden Arbeit wird ein hydrophiles Polyurethan mit Sulfonatgruppen und ethylenoxidreichen Polyolen zur Bildung der Partikel-

hüllen eingesetzt, die verwendete Acrylatmischung basiert auf hydrophobem Butyl-(meth)acrylat und sollte damit den Partikelkern ausbilden.

Um eine Auftrennung in makroskopische Phasen zu verhindern, werden in der vorliegenden Arbeit die folgenden Ansätze verfolgt und kombiniert: Zunächst sollte die partielle kovalente Anbindung von polyurethan- und acrylatreichen Phasen die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Polymertypen verringern. Mit der kovalenten Verknüpfung sollte sich ferner die mechanische Festigkeit der Filme deutlich erhöhen, da eine bessere Kraftübertragung über die Phasengrenzen ermöglicht wird (vgl. Abschnitt 2.1.2.2). Zusätzlich erscheint eine schwache Vernetzung der Acrylatkerne sinnvoll, um die Diffusion in den Polymerfilmen zu verlangsamen und eine stärkere Deformation der Kerne zu verhindern.

Die kovalente Anbindung der zwei Polymerklassen kann über polymerisierbare Gruppen im Polyurethan erfolgen. In bestehender Literatur werden hierfür typischerweise isocyanatreaktive Präpolymere mit 2-Hydroxyethylacrylat (HEA), 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) oder 2-Hydroxypropylacrylat (HPA) umgesetzt^[103, 106, 107, 110, 121]. Die Durchführung dieser Synthese ist in Schema 8 dargestellt.



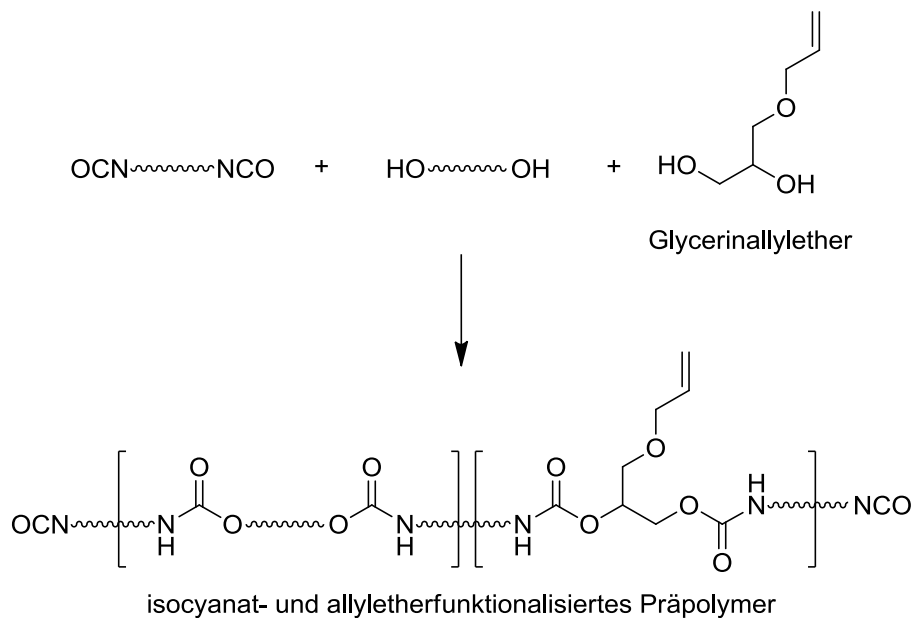
Schema 8 – Typische Zweistufen-Synthese von (meth)acrylatfunktionalisierten Polyurethanen.

Zunächst wird ein isocyanatterminiertes Präpolymer synthetisiert, anschließend wird dieses mit einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat umgesetzt.

Die (Meth)Acrylatgruppen an den Polyurethanen sind strukturell mit den zur Polymerisation eingesetzten Acrylat- oder Methacrylatmonomeren identisch und unterscheiden sich in ihrer Reaktivität von diesen nur geringfügig. Daher kann eine Verknüpfung zwischen Polyurethan und Acrylat bereits bei geringen Umsätzen der radikalischen Polymerisation stattfinden. Die hierbei gebildeten Pfropf-Copolymere erhöhen die Kompatibilität von Polyurethanen und Acrylatpolymeren und sollten somit eine Phasenseparation in polyurethanreiche und acrylatreiche Phasen behindern oder vollständig inhibieren.

In letzterem Fall würden statt den Kern-Schale-Partikeln homogene Partikel erhalten werden. Ein zusätzlicher Nachteil dieser Methode ist die Erschöpfung von Isocyanatgruppen bei der terminalen Funktionalisierung. Die Isocyanatgruppen stehen somit nicht mehr für eine weitere Funktionalisierung oder Kettenverlängerungsreaktion zur Verfügung.

Um die geschilderten Probleme zu umgehen, wird in dieser Arbeit eine alternative Methode für die kovalente Bindung zwischen Polyurethan und Acrylatpolymeren vorgestellt. Statt einer terminalen Funktionalisierung mit (Meth)Acrylaten können Diole mit Allyl-Seitengruppe in die Polyurethane eingeführt werden. Der Einbau von Glycerinallylether (GAE) in ein Polyurethan-Präpolymer ist in Schema 9 dargestellt.



Schema 9 – Herstellung isocyanat- und allyletherfunktionalisierter Präpolymere in der vorliegenden Arbeit.

Allylgruppen sind dafür bekannt, in radikalischen Polymerisationen von Acrylatmonomeren verhältnismäßig langsam zu reagieren. Dieser Aspekt wird beispielsweise bei polymerisierbaren Tensiden genutzt: In einer Emulsionspolymerisation kann das Tensid im Falle einer schnellen Reaktion mit Monomeren in den wachsenden Partikeln begraben werden und somit nicht mehr für die kolloidale Stabilisierung zur Verfügung stehen^[124]. Daher wird eine späte Reaktion von polymerisierbarem Tensid bei hohen Umsätzen bevorzugt.

Die vorwiegend bei hohen Acrylatumsätzen erfolgende Reaktion der Allylgruppen soll wie in Abbildung 20 illustriert die Phasenseparation begünstigen.

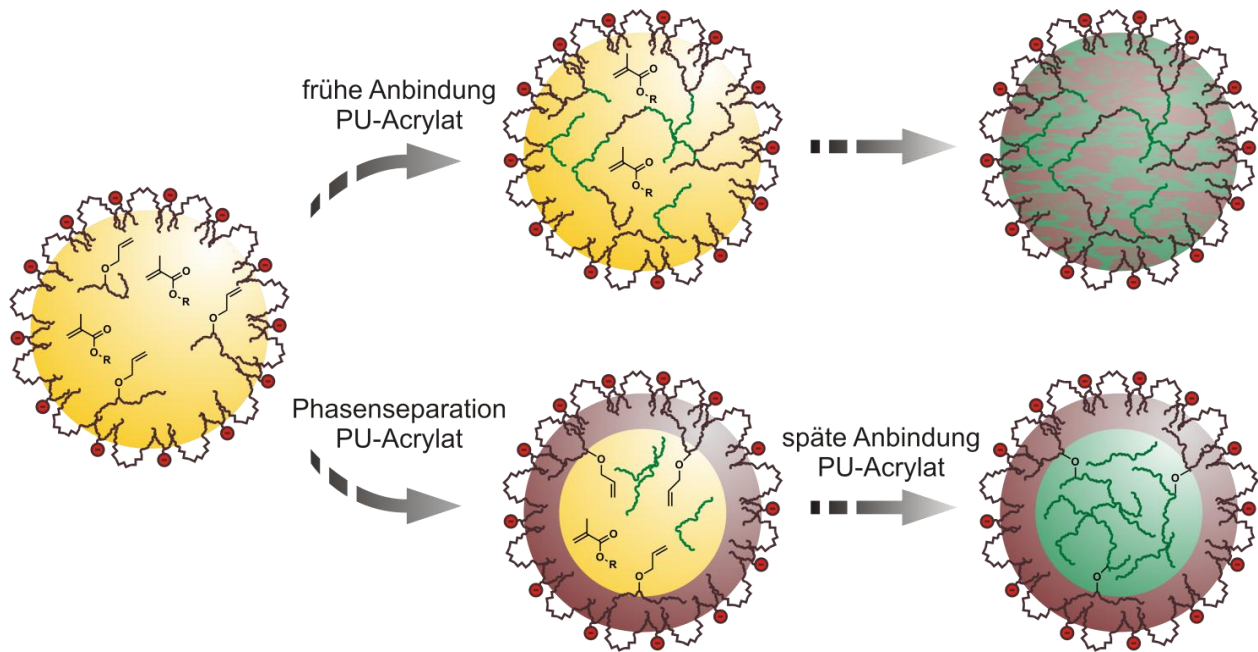


Abbildung 20 – Grafische Darstellung der Arbeitshypothese zu Anbindung PU/Acrylat und der Phasenseparation.

Im Falle einer frühen Anbindung der beiden Polymerklassen wird eine Phasenseparation vermutlich deutlich erschwert. Dies kann insbesondere bei Einsatz von höherfunktionellen Acrylaten sowie acrylatfunktionalisierten Polyurethanen erwartet werden. Im Gegensatz hierzu sollte bei einer frühen Phasenseparation die Morphologie bereits festgesetzt sein, wenn die Anbindung erfolgt.

Der dargestellten Grafik liegt folgendes Modell zugrunde: Zu Beginn der radikalischen Polymerisation liegt eine homogene Lösung des Polyurethans in Acrylatmonomeren vor. Durch die Bildung von Acrylatpolymeren wird bei niedrigen bis mittleren Umsätzen eine Unverträglichkeit der Mischung erwartet, wodurch es zur Phasenseparation kommt. Das gebildete Acrylatpolymer sollte sich zu diesem Zeitpunkt relativ gut vom Polyurethan separieren können, da die Anbindung an das Polyurethan erst in einem geringen Umfang stattgefunden hat. Ferner ist durch die Anwesenheit unpolymerisierter Acrylatmonomere eine ausreichende Mobilität der Polymere zu erwarten. Erst bei hohen Acrylatumsätzen wird der Hauptteil der Allylgruppen umgesetzt, nachdem die Morphologie bereits ausgebildet wurde.

Das beschriebene Herstellungskonzept wird in Kapitel 5 für die Synthese von Polyurethan/Acrylat-Hybriddispersionen eingesetzt. Neben den Einflüssen einer kovalenten Anbindung über Allylgruppen wird die Morphologie der hergestellten Partikel detailliert untersucht (Abschnitt 5.1). Wie bei der Synthese von Homopolymer-Dispersionen, kann auch bei den Hybriden eine Kettenverlängerung erfolgen, welche im zweiten Teil des Kapitels untersucht wird (Abschnitt 5.2).

3 Kristallisationsfähige Polyurethane in Dispersion

Bereits im Theorieteil dieser Arbeit wurden Polymerkristalle und deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von Polymeren diskutiert (Abschnitt 2.1.3). Für eine Vielzahl an Anwendungen ist insbesondere die thermische Schaltbarkeit der Kristallisation interessant, wie beispielsweise bei Klebstoffanwendungen: Im geschmolzenen Zustand sind die Polyurethanfilme zähviskos und klebrig, nach Zusammenführen der Füge­teile kann durch die Kristallisation eine schnelle Klebefestigkeit erreicht werden^[54].

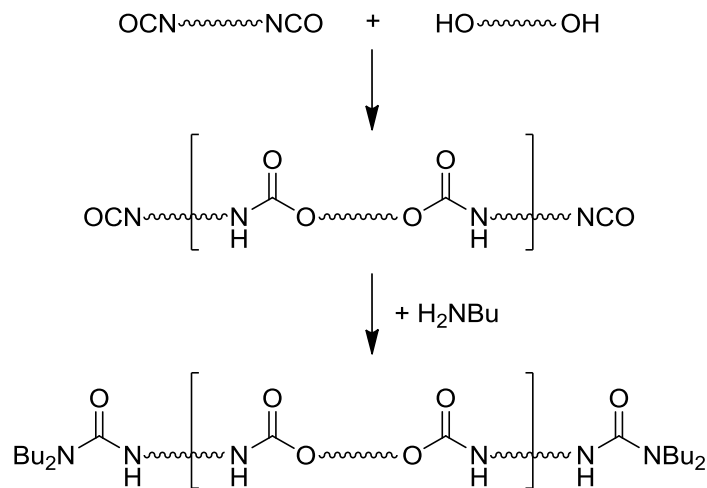
Im ersten Teil dieses Kapitels werden kristallisierbare Polyurethane und deren Disper­sionen diskutiert. Unter Zuhilfenahme verschiedener analytischer Methoden wird eine Hypothese aufgestellt, welche drastische Stabilitätsunterschiede der Dispersionen durch eine physikochemische Kristallisationsunterdrückung erklärt. Trotz der unterdrückten Kristallisation in den Polyurethanpartikeln können aus den Dispersionen nach Trocknung jedoch hochkristalline Filme erhalten werden.

Im zweiten Teil dieses Kapitels wird die Kettenverlängerung von Polyurethan-Präpoly­meren in Dispersion näher untersucht. Neben der Erhöhung des Molekulargewichts führt die Zugabe von Diaminen zur Ausbildung verschiedener Hartsegmente, welche einen starken Einfluss auf die Kristallisation von Polyester-Segmenten in den Polyure­thanen zeigen.

3.1 Stabilisierung und Kristallisationsunterdrückung

3.1.1 Eingesetzte Polyurethane

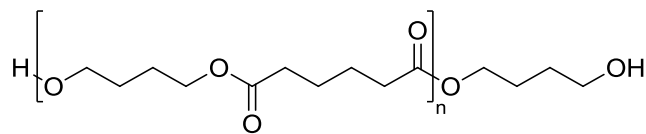
Die im Folgenden beschriebenen Polyurethane wurden mit dem in Schema 10 illustrier­ten Zweistufenprozess hergestellt. Mit Polyolen und Isophorondiisocyanat wurde zunächst ein isocyanatterminiertes Präpolymer synthetisiert. Anschließend wurden die Isocyanatgruppen mit Dibutylamin umgesetzt. Die erhaltenen Polyurethane sind somit unreaktiv gegenüber Wasser.



Schema 10 – Darstellung der zweistufigen Polyurethansynthese.

Zunächst erfolgt eine Präpolymersynthese in Substanz, nach Zugabe von trockenem Ethylacetat werden die verbliebenen Isocyanatgruppen mit Dibutylamin umgesetzt. Das erhaltene Polyurethan ist frei von Isocyanatgruppen und verhält sich gegenüber Wasser inert.

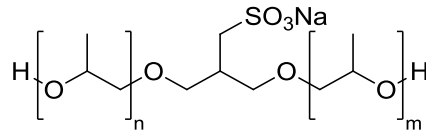
Als Hauptkomponente (75 Gew.%) wurde ein teilkristalliner Polyester, Polytetramethylenadipat (PTMA), eingesetzt. Die Struktur von PTMA ist in Schema 11 dargestellt, die Schmelztemperatur von reinem PTMA liegt bei 60 °C ($M_n = 14700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[125].



Schema 11 – Struktur von Polytetramethylenadipat (PTMA).

Das eingesetzte PTMA besitzt ein M_n von ca. $3000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und ist hydroxylterminiert.

Für die kolloidale Stabilisierung wurden ein sulfoniertes Polyetherpolyol (SPPO; Schema 12) sowie verschiedene nichtionische Polymere auf Basis von Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO) eingesetzt. Im Vergleich zu den in der Literatur oftmals beschriebenen carboxylatstabilisierten Polyurethanpartikeln^[126-128] wird die Sulfonatgruppe im sulfonierten Polyetherpolyol bei niedrigen pH-Werten nicht protoniert und es kann auch bei pH-Schwankungen eine hohe kolloidale Stabilität erwartet werden. Dies ist insbesondere bei der Applikation von Polyurethandispersionen auf sauren Oberflächen von Bedeutung, da eine vorzeitige Koagulation durch die Protonierung der Carboxylatgruppen zu inhomogenen Filmen führen würde. Ferner weist die propoxylierte Verbindung typischerweise sehr gute Löslichkeiten in der Polyolmischung auf, während das für Carboxylatgruppen meist eingesetzte DMPA ohne den Einsatz von *N*-Methylpyrrolidon mit vielen Polyolen kaum mischbar ist.



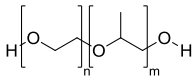
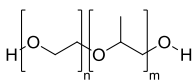
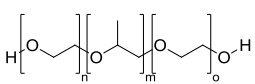
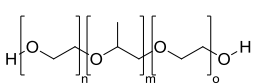
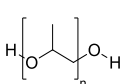
Schema 12 – Sulfoniertes Polyetherpolyol (SPPO).

Die vorgeschlagene Struktur wurde mit verschiedenen analytischen Methoden (OH-Zahl, NMR, Elementaranalyse) ermittelt.

Die Typen der verwendeten nichtionischen Polyetherpolyole im PU wurden variiert, ein Überblick über die Bezeichnungen und zugehörigen Strukturen ist in Tabelle 1 gegeben.

Tabelle 1 – Eingesetzte nichtionische Polyetherpolyole.

Die Polyole sind Copolymere von Ethylenoxid- und Propylenoxidmonomere und weisen alle ein Molekulargewicht von $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Zahlenmittel) auf. Durch ihren variierenden Ethylenoxidgehalt unterscheiden sich die Polyole in ihrer Hydrophilie.

PU	Anteil nichtionischer Polyether	Aufbau der Polyether	EO/PO nach Gew.	HLB-Wert ^[129]
3A	8 Gew.% EOPO-80	 (statistisch)	8/2	15
3B	4 Gew.% EOPO-80	 (statistisch)	9/11	9
	4 Gew.% EOPO-10	 (triblock)		
3C	8 Gew.% EOPO-10	 (triblock)	1/9	3
3D	8 Gew.% EOPO-0		0/10	0

Die Polyetherpolyole weisen alle ein Molekulargewicht von $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und vergleichbare Viskositäten auf (830 bis 1160 mPas via Brookfield, Spindel 2, 50 rpm bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$). Unterschiede liegen in ihrer Monomerverteilung (statistisch bzw. Blockcopolymer) und dem Gehalt an Ethylenoxid. Mit dem Ethylenoxid-Gehalt verändert sich die Hydrophilie, welche durch den HLB-Wert dargestellt werden kann (hydrophilic-lipophilic balance; Werte zwischen 20-hydrophil und 0-hydrophob)^[129]. Ein rein auf Ethylenoxid basieren-

des Polyol wurde nicht eingesetzt, da die kristallinen Polyethylenoxide zur Synthese aufgeschmolzen werden müssen und im industriellen Maßstab schwerer handhabbar sind. Die Polyurethane wurden mit einem berechneten M_n von $5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ hergestellt, zu den Proben gehörende GPC-Messkurven sind in Abbildung 21 illustriert.

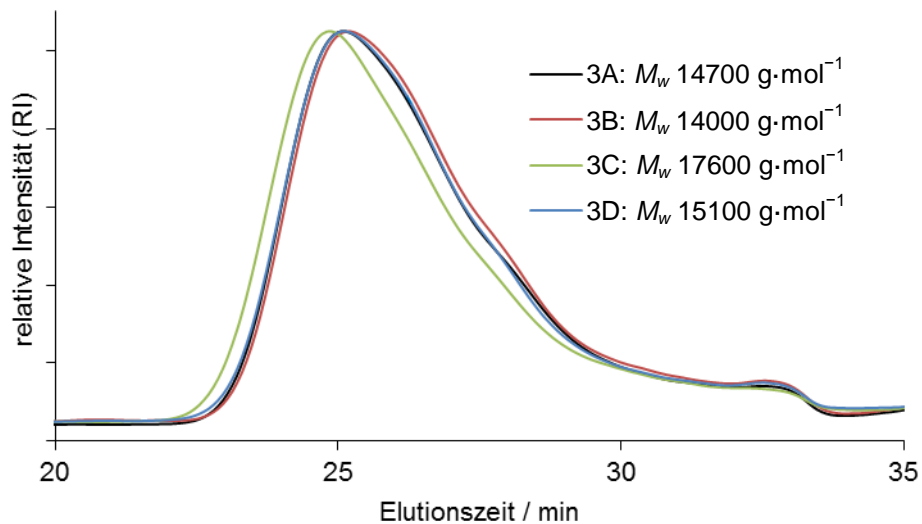


Abbildung 21 – GPC-Eluogramm der Polyurethane 3A-3D und die zugehörigen apparenten Molekulargewichte (Legende).

Die dargestellten Messkurven wurden mit einem Brechungsindex-Detektor (RI) ermittelt, als Elutionsmittel wurde Tetrahydrofuran (THF) mit 0,1 Vol.% Diethylamin eingesetzt.

Aus den Messdaten wird eine hohe Reproduzierbarkeit der Polyurethansynthesen deutlich; lediglich Polyurethan 3C weist ein geringfügig höheres Molekulargewicht auf.

3.1.2 Miniemulsionen

Die Polyurethane 3A-3D wurden 50 gew.%ig in Ethylacetat gelöst und miniemulgiert, im Anschluss gemessene DLS-Werte sind in Abbildung 22 dargestellt.

Die aufgeführten DLS-Werte wurden vor Verdampfung des Ethylacetats erhalten. Aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit (7,7 Gew.% bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[130]) sollte Ethylacetat jedoch bei der Verdünnung zur DLS-Messung praktisch vollständig in die Wasserphase diffundieren und somit keinen messbaren Einfluss auf die ermittelten Partikelgrößen besitzen.

Die mittleren Teilchengrößen nehmen mit zunehmendem Ethylenoxid-Gehalt ab. Dieser Trend ist aus der Literatur bekannt ^[82]: eine Zunahme der Hydrophilie reduziert die Grenzflächenspannung zwischen Partikeln und Wasser, wodurch kleinere Partikel erhalten werden. Ferner könnten die ethylenoxidreichen Segmente eine sterische Stabilisierung der Partikel ermöglichen (vgl. Abschnitt 2.3.2).

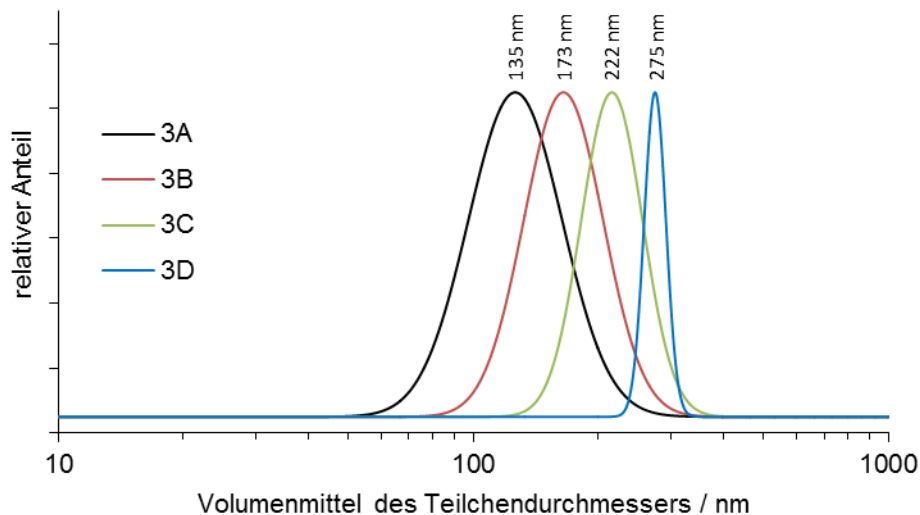


Abbildung 22 – DLS-Ergebnisse der Miniemulsionen 3A-3D.

Dargestellt ist die berechnete logarithmische Normalverteilung.

Interessanterweise wird die Partikelgrößenverteilung schmaler, wenn ein höherer Anteil an Propylenoxid eingeführt wird. Nachfolgend werden weitere Daten dargestellt, welche in Abhängigkeit von der Zusammensetzung unterschiedliche Partikelmorphologien nahelegen. Während sich die propylenoxidreichen Polyurethanketten wohl vorwiegend im Partikelinneren befinden, sollten die hydrophilen ethylenoxidreichen Segmente eine starke Wechselwirkung mit Wasser eingehen und daher bevorzugt an der Partikelgrenzfläche vorliegen. Da Polyether-Segmente im Vergleich zu Polyesterketten mit Urethan- und Harnstoffgruppen schwächere Wasserstoffbrücken aufbauen^[56], ist eine Absenkung der Viskosität durch die propylenoxidreichen Polyole im Partikelinneren zu erwarten. Daraus können Auswirkungen auf den Emulgierprozess resultieren: Eine niedrigere Viskosität begünstigt die Deformation der Partikel im Hochdruckhomogenisator, das dynamische Gleichgewicht von Spaltung und Koaleszenz der Partikel (siehe Abschnitt 2.3.3) könnte sich schneller einstellen und es würden schmalere Größenverteilungen erhalten werden. Die engere Partikelgrößenverteilung bei Einsatz propylenoxidreicher Polyole kann somit über eine Absenkung der Viskosität in den Partikeln erklärt werden.

3.1.3 Dispersionsstabilität und Kristallisationsinhibierung

Für die folgenden Experimente wurde Ethylacetat aus den Miniemulsionen abdestilliert und der Feststoffgehalt auf 20 Gew.% eingestellt. Die Dispersionen 3C und 3D erwiesen sich danach für über 6 Monate als stabil; die Miniemulsionen 3A und 3B bildeten über 2 Monate einen Niederschlag. Um die kolloidale Stabilität näher zu

untersuchen, wurden die Miniemulsionen reproduziert und der Feststoffgehalt mittels Destillation von Wasser auf 40 Gew.% erhöht. In Miniemulsion 3A bildete sich bei erhöhtem Feststoffgehalt ein mit Wasser gequollenes Koagulat, welches mittels DSC untersucht wurde; Abbildung 23 zeigt DSC-Messkurven der Dispersionen 3A-3D und frischem Koagulat der Dispersion 3A.

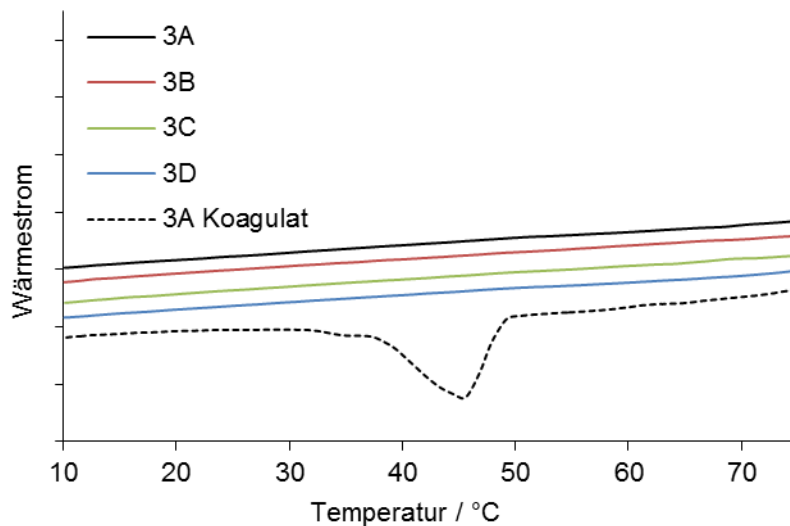


Abbildung 23 – DSC-Daten der Dispersionen 3A-3D und von frischem Koagulat der Dispersion 3A. Die Messkurven wurden mit einer Heizrate von $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ erhalten.

Während das frische Koagulat einen Schmelzpeak aufweist, sind die stabilen Dispersionen den DSC-Daten zufolge amorph. Weitwinkel-Röntgenbeugungs-Daten (WAXS-Daten) von der stabilen Dispersion 3A befinden sich in Abbildung 24. Hierbei sind sowohl die gemessenen Daten selbst, als auch eine vom Hintergrund (Wasser) befreite Messkurve dargestellt. Die Kurven weisen keine diskreten Peaks auf, in den stabilen Dispersionen wurde somit kein Hinweis auf kristalline Bereiche gefunden.

Der beschriebene Stabilitätstrend von Dispersionen kristallisierbarer Polyurethane wurde bei der Forschung für die vorliegende Dissertation häufig beobachtet. Ohne propylenoxidreiche Polyetherpolyole konnten keine langzeitstabilen Polyurethandispersionen hergestellt werden, die synthetisierten Miniemulsionen waren typischerweise nur wenige Tage stabil. Mit der Einführung von propylenoxidreichen Polyethern erhöhte sich die Langzeitstabilität der meisten Dispersionen jedoch drastisch.

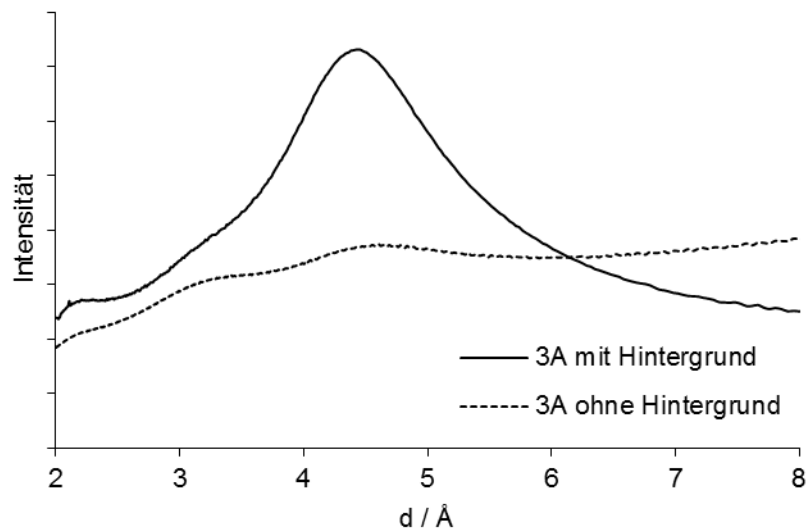


Abbildung 24 – Röntgenbeugung an Dispersion 3A mit und ohne Hintergrund.

Die dargestellten Daten wurden an der European Synchrotron Radiation Facility, Beamline ID15C in Transmissionsgeometrie erhalten. Nach Subtraktion des Hintergrundspektrums (Wasser) verschwindet die breite Schulter zwischen 4 und 5 Å praktisch vollständig. Es wurden keine diskreten Reflexe und somit keine kristallinen Bereiche detektiert.

SEM-Aufnahmen der verdünnten, getrockneten Dispersionen befinden sich in Abbildung 25. In den Aufnahmen ist ein hoher Anteil an kleinen Partikeln im unteren Nanometerbereich erkennbar, welcher mittels DLS nicht beobachtet wurde. Die kleinen Partikel bestehen vermutlich aus wasserlöslichen Anteilen der Polyurethane, welche sich erst beim Trocknen zusammenlagern. Im Vergleich zum restlichen Material stellen die kleinen Partikel jedoch lediglich eine kleine Volumenfraktion dar. Die Durchmesser der eigentlichen Dispersionspartikel liegen in der oberen Nanometer- sowie unteren Mikrometerskala. Diese Partikel sind durch eine starke Tendenz zur Filmbildung abgeflacht, verformt und teilweise koalesziert.

Bei Probe 3A sind zwei Polyurethanphasen sichtbar. Polyurethan 3B zeigt kleinere Bereiche, welche zu einer zweiten Phase gehören könnten. Im Gegensatz dazu weisen die Aufnahmen 3C und 3D keine multiplen Phasen auf. Vermutlich sind die zwei Phasen in Probe 3A polyether- und polyesterreiche Polyurethanketten: In Dispersion werden die hydrophileren Polyetherblöcke tendenziell an die Partikelgrenzfläche gezogen, während das polyesterreiche Polyurethan im Partikelinneren verbleibt. Die Abwesenheit multipler Phasen bei den Proben 3C und 3D lässt auf eine Mischbarkeit propylenoxidreicher Segmente mit Polyestersegmenten schließen.

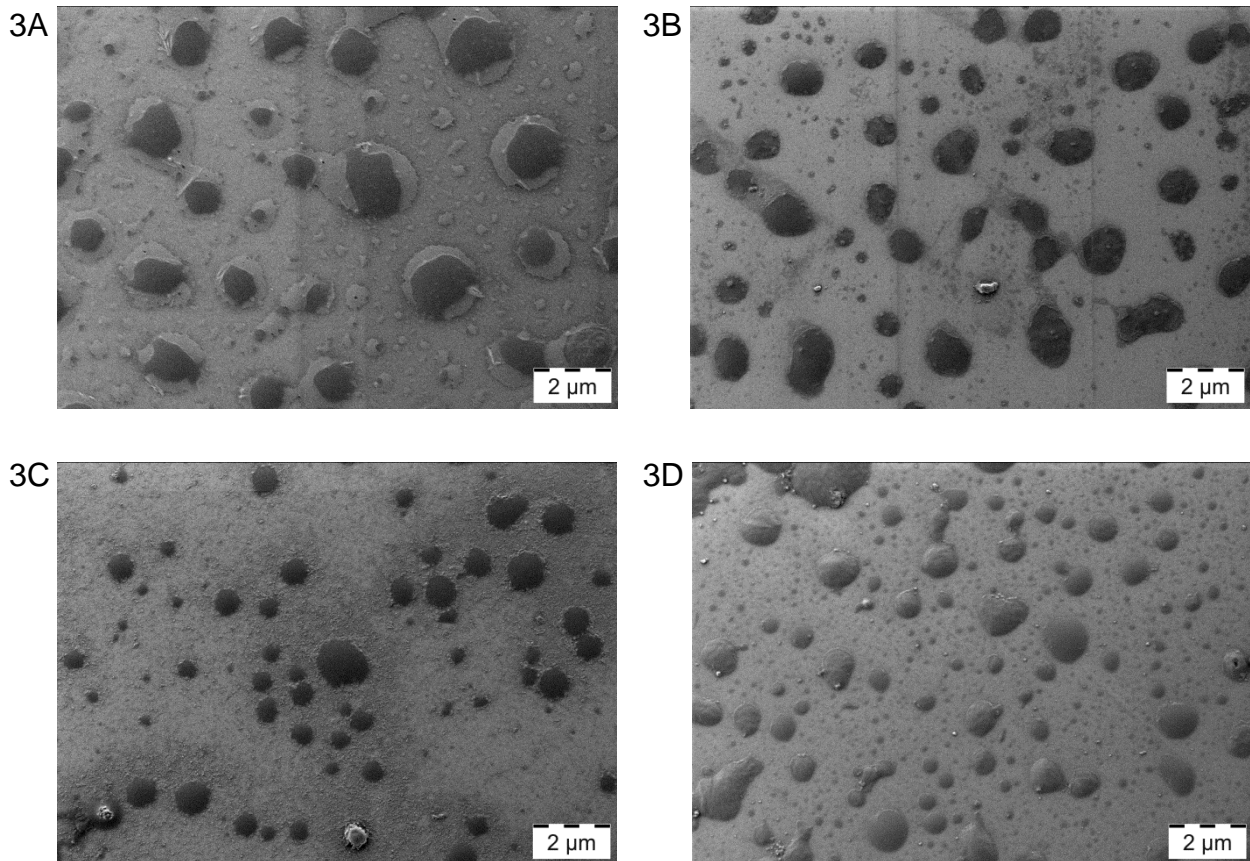


Abbildung 25 – SEM-Aufnahmen von den getrockneten Miniemulsionen 3A-3D.

Die Dispersionen wurden für die Messungen stark verdünnt und auf Silizium-Wafern getrocknet. In den großen Partikeln der Proben 3A und 3B ist eine Phasenseparation erkennbar, bei den Polyurethananen 3C und 3D scheint keine Phasenseparation der Polyurethane stattzufinden.

Eine interessante Folgerung kann aus der Kompatibilität der propylenoxidreichen Polyurethane mit polyesterreichen PUs gezogen werden. Da die Polyesterketten zur Kristallisation von anderen Segmenten separieren müssen, sollte die Präsenz der anderen Segmente den Kristallisationsprozess verlangsamen. Daher wird für die Proben 3C und 3D eine geringere Tendenz zur Kristallisation erwartet, während bei den ethylenoxidreichen Polyurethananen eine höhere Kristallisationsrate vorliegen sollte.

Möglicherweise ist die Kristallisation in Dispersion für die Stabilitätsprobleme bei ethylenoxidreichen Polyurethananen verantwortlich. Wenn sich ein Kristallit an der Partikel/Wasser-Grenzfläche bildet, sollten die Mobilität und Präsenz stabilisierter Gruppen lokal stark verringert werden. Diese „Löcher“ in der Stabilisierungsschicht würden die Isotropie des Abstoßungspotentials aufheben, und die für kugelsymmetrische Systeme geltende DLVO-Theorie müsste modifiziert werden: Für die Annäherung zweier Partikel mit einander zugewandten Oberflächenkristalliten ergeben sich reduzierte interpartikuläre Abstoßungskräfte und die Koagulation von Partikeln wird ermöglicht. Dieser Prozess ist in Abbildung 26 illustriert. Ferner ist eine kristallisations-

induzierte Änderung der Partikelform denkbar. Eine nicht-sphärische Partikelgeometrie würde die Isotropie der interpartikulären Anziehungskräfte brechen und könnte über starke gerichtete Anziehungskräfte ebenfalls eine Koagulation ermöglichen.

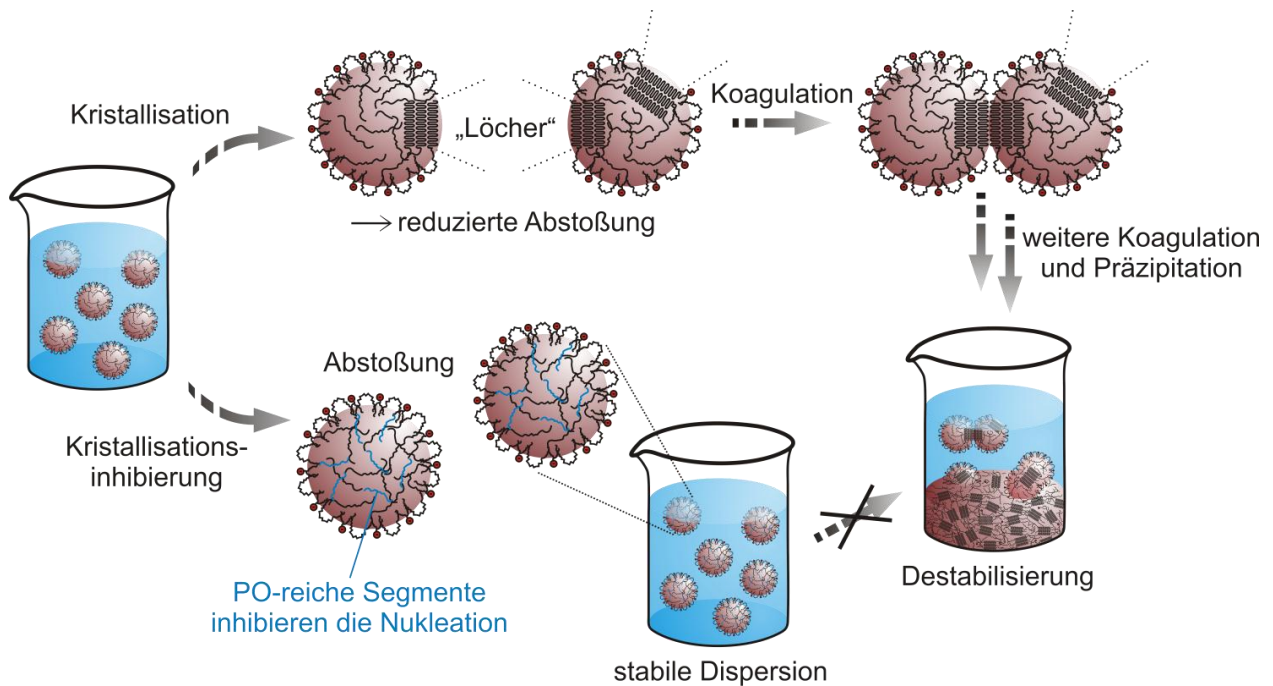


Abbildung 26 – Grafische Illustration der Hypothese zur Abhängigkeit der kolloidalen Stabilität von der Kristallisation.

Durch die Kristallisation in den Partikeln entstehen „Löcher“ in der stabilisierenden Schicht. Im Gegensatz hierzu kann die Kristallisation durch propylenoxidreiche Polyole inhibiert werden, die erhaltenen Dispersionen weisen eine erheblich größere Langzeitstabilität auf.

In den langzeitstabilen Dispersionen 3C und 3D hingegen findet keine Kristallisation statt: Der Einbau propylenoxidreicher Segmente scheint zu einer physikochemischen Kristallisationsinhibierung zu führen. In den folgenden Unterkapiteln (3.1.4, 3.1.5) werden weitere Daten diskutiert, welche diese Hypothese stützen.

3.1.4 Kristallnukleation und -wachstum

Die Dispersionen wurden getrocknet und die erhaltenen Filme thermisch vorbehandelt. Hierfür wurden die Polymere zunächst 1 h auf 70 °C erhitzt, um vorhandene Kristallite und Nuklei zu schmelzen. Anschließend erfolgten Nukleation und Wachstum durch Abkühlen auf 5 °C und eine Lagerung für 1 h bei derselben Temperatur. Eine nachfolgende Optimierung der Kristallite erfolgte für 1 h bei 40 °C. Diese thermische Vorbehandlung wurde auch für alle folgenden Untersuchungen an den Polyurethanen durchgeführt. In Aufsicht erstellte Aufnahmen aus dem Polarisations-Mikroskop sind in Abbildung 27 gezeigt, hierbei wurden gekreuzte Polarisatoren eingesetzt.

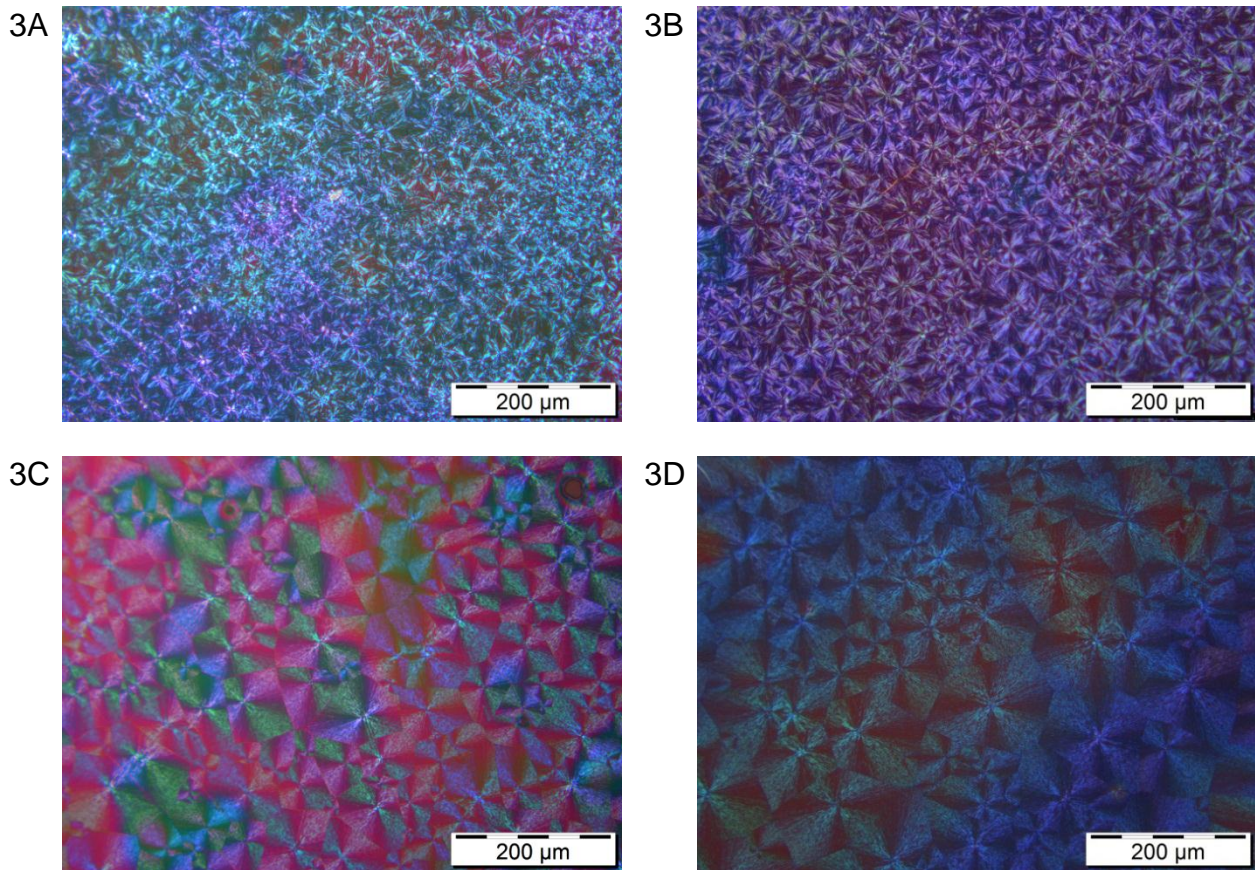


Abbildung 27 – Im Auflicht erhaltene Bilder aus dem Polarisations-Mikroskop.

Die Polyurethane 3A-3D wurden als Dispersion mittels Spin-Coating auf Silizium-Wafer aufgebracht und getrocknet.

Auf den Bildern sind Sphärolite zu sehen, welche während des Wachstums auf einander trafen. Mit abnehmendem Ethylenoxid-Gehalt nimmt die mittlere Sphärolitgröße zu; diese Variationen der Größe können durch Unterschiede in der Kristallnukleation und im Kristallwachstum erklärt werden. Die Nukleation erfolgt bei hohem Ethylenoxid-Gehalt am schnellsten, daher werden hier die meisten Sphärolite beobachtet. Im Gegensatz hierzu scheinen die propylenoxidreichen Segmente die Nukleation deutlich zu verlangsamen.

Das in Kapitel 3.1.3 beschriebene Phasenverhalten ist neben den Einflüssen in Dispersion wahrscheinlich auch maßgeblich für die Kristallisationskinetik in Substanz verantwortlich. Eine verlangsamte Nukleation aufgrund propylenoxidreicher Segmente scheint hier das Verhältnis von Nukleation zu Wachstum zu verringern, wodurch in den Proben 3C und 3D größere Sphärolite gebildet werden.

Die beschriebenen Bilder aus dem Polarisations-Mikroskop wurden von dünnen Filmen erhalten, zum Vergleich mit dickeren Filmen wurden SEM-Aufnahmen eines dünnen (untere Mikrometerskala) und eines dickeren Films (circa 1 mm) erstellt. Die erhaltenen Aufnahmen sind in Abbildung 28 gegenübergestellt.

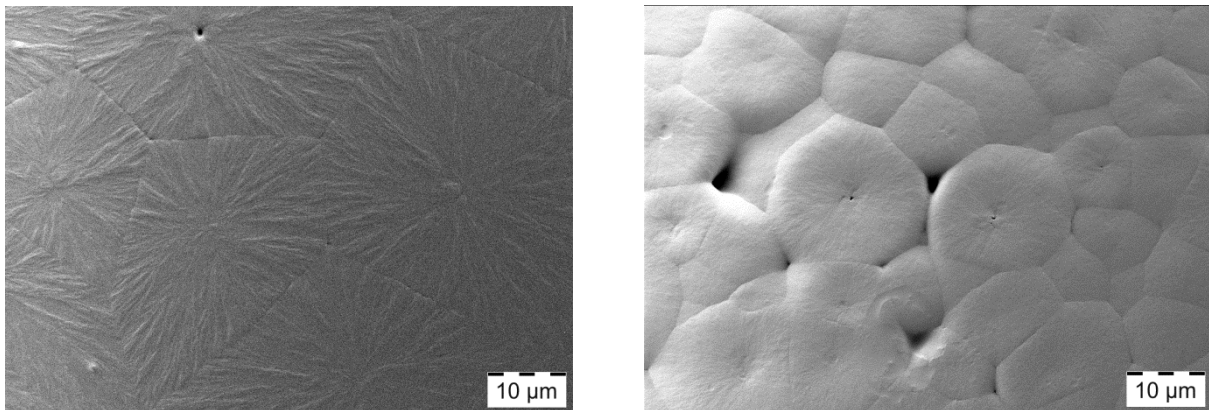


Abbildung 28 – SEM-Aufnahmen eines dünnen Films (links; untere Mikrometerskala) und eines dickeren Films (rechts; ca. 1 mm).

Beide Aufnahmen stammen von der Probe 3C.

In beiden Aufnahmen sind Sphärolite zu sehen; bei der Aufnahme des dünnen Films sind zusätzlich Kristalllamellen erkennbar, welche sich radial vom Zentrum weg über die Sphäroliten erstrecken. Die Sphäroliten im dicken Film sind kleiner, hier könnten aufgrund des größeren Volumens pro Oberfläche mehr Nukleationszentren vorhanden gewesen sein.

Da die Kristallisation in Substanz problemlos stattfindet, muss es sich bei der diskutierten Kristallisationsinhibierung in Dispersion (Kapitel 3.1.3) um einen kooperativen Effekt handeln: Sowohl die erschwerte Kristallisation in eingeschränkten Dimensionen (vgl. Abschnitt 2.1.3.5), als auch die verlangsamte Nukleation durch die propylenoxidreichen Segmente werden zur vollständigen Inhibierung benötigt.

3.1.5 Kristallinitätsgrad

Eine quantitative Analyse des Kristallinitätsgrades wurde mittels DSC durchgeführt, die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 29 dargestellt. Hierbei wurden sowohl Filme aus Dispersion, als auch aus homogener Lösung untersucht. Interessanterweise enthalten alle Proben trotz Temperns bei 40 °C einen kleinen Schmelzpeak zwischen 30 und 40 °C. Vermutlich war 1 h bei 40 °C in der thermischen Vorbehandlung zu kurz für die vollständige Optimierung der Kristallite.

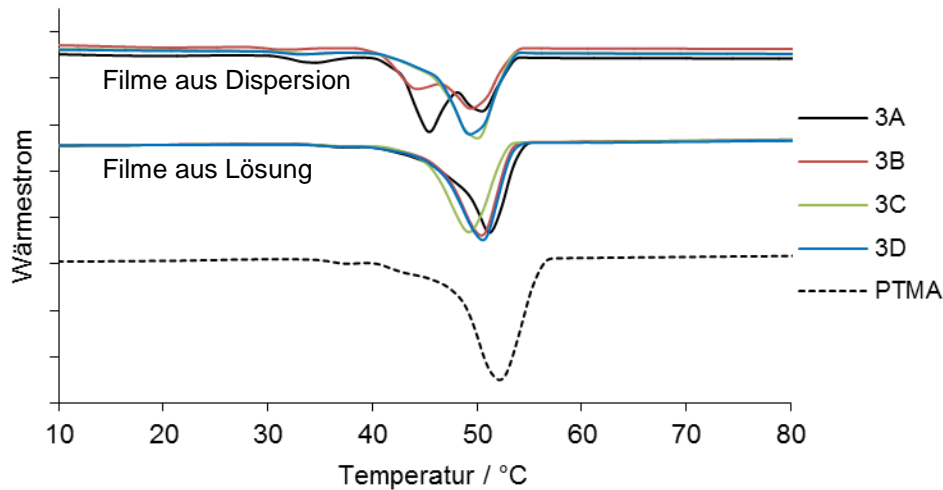


Abbildung 29 – DSC-Ergebnisse der Polyurethanfilme 3A-3D und dem darin enthaltenen PTMA.

Für die Untersuchung wurden Filme aus Dispersion (oben) und Lösung (Mitte) hergestellt; als Referenz sind die Messergebnisse von reinem PTMA gegeben (unten). Die Messkurven wurden mit einer Heizrate von $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ erhalten.

Die Polyurethane aus Lösung weisen ein sehr ähnliches Schmelzverhalten auf und zeigen ferner nur geringfügige Unterschiede zu den propylenoxidreichen Polyurethanfilmen 3C und 3D aus Dispersion: Praktisch das gesamte kristalline Material schmilzt in einem Schmelzbereich mit Peakmaximum bei 50 °C .

Die Filme 3A und 3B aus Dispersion besitzen eine weitere Kristallitpopulation mit einem Schmelzpeak um circa 45 °C . Vermutlich ist dies auf die in Kapitel 3.1.3 diskutierte Phasenseparation zurückführbar. Die ethylenoxidreichen Polyurethane separieren offensichtlich an die Phasengrenzfläche und unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung von dem Material im Kern. Da die phasenseparierte Morphologie vermutlich (zunächst) nach Trocknen der Dispersion erhalten bleibt, ist auch das Kristallisationsverhalten von PTMA-Segmenten in beiden Phasen unterschiedlich. Diese Hypothese erklärt auch das Fehlen einer zweiten Kristallitpopulation in den Filmen 3A und 3B aus Lösung. Da hier kein Wasser vorhanden ist, findet keine Phasenseparation statt und es werden keine Unterschiede zu den Filmen 3C und 3D gefunden. Die Phasenseparation ethylenoxidreicher Polyurethane in Dispersion ist somit auch im thermischen Verhalten erkennbar.

Quantitative Daten aus den DSC-Untersuchungen sind in Tabelle 2 aufgeführt; der Gehalt an kristallinem Material wurde mit $107 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[131] für vollkristallines Polytetramethylenadipat berechnet.

Tabelle 2 – Kristalliner Anteil von Polyurethanfilmen aus Dispersion und Lösung.

Zur Berechnung des Kristallinitätsgrades wurden die via DSC ermittelten Schmelzenthalpien und $107 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[131] für vollkristallines Polytetramethylenadipat eingesetzt.

Probe	kristalliner Anteil, aus Dispersion / Gew.%	kristalliner Anteil, aus Lösung / Gew.%
3A	43 ± 1	46 ± 2
3B	42 ± 2	46 ± 2
3C	45 ± 1	46 ± 0
3D	45 ± 0	47 ± 1
PTMA	68 ± 1	68 ± 1
PTMA · 0,75 (Gehalt im PU)	51	51

Der Anteil an kristallinem Material liegt in allen Filmen zwischen 40 und 50 Gew.%, einem relativ hohen Wert für teilkristalline Polymere. Im Vergleich zu den Filmen aus Lösung weisen die Filme aus Dispersion um 1 bis 4 Prozentpunkte niedrigere Kristallinitätsgrade auf, insbesondere für die hydrophilen Polyurethane 3A und 3B wurden hier etwas geringere Werte gemessen. Wie zuvor bei den Messkurven diskutiert wurde, könnten die Unterschiede auf die phasenseparierte Morphologie der Filme aus Dispersion zurückgeführt werden.

3.1.6 Kristallmorphologie

Von dem verwendeten Polytetramethylenadipat sind zwei Kristallmodifikationen bekannt, welche in Abhängigkeit von den Nukleationsbedingungen gebildet werden. In reinen Polytetramethylenadipat-Filmen wird die α -Morphologie durch eine Kristallitnukleation bei 32 °C und höheren Temperaturen erhalten. Bei 27 °C und niedrigeren Temperaturen bildet sich die thermodynamisch weniger stabile β -Modifikation^[132, 133]. Interessierten Lesern kann eine in der Literatur^[134, 135] gezeigte grafische Darstellung der Elementarzelle der α -Morphologie empfohlen werden. Die Kristallitmorphologien wurden mit WAXS untersucht; die gemessenen Streuintensitäten sind in Abbildung 30 dargestellt.

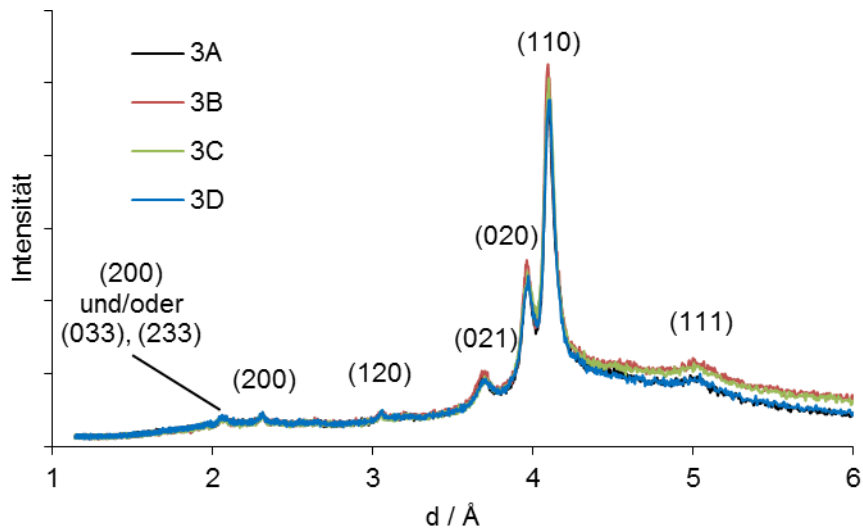


Abbildung 30 – WAXS-Ergebnisse der Polyurethane 3A-3D.

Für die Messungen wurden die Dispersionen getrocknet und in flüssigem Stickstoff zu einem feinen Pulver zermörsert. Die Markierungen auf den Peaks gehören zu Ebenen der α -Morphologie^[136].

Die erhaltenen Daten ähneln sich sehr stark und stimmen mit der α -Modifikation überein^[136]. Interessanterweise wurde die β -Form trotz Nukleation bei 5 °C nicht erhalten. Die α -Modifikation wird auch für ein IPDI-basiertes Polyurethan in der Literatur beschrieben^[137], hier wurden jedoch andere Kristallisationsbedingungen gewählt (Kühlrate aus Schmelze 5 K·h⁻¹).

Bestehende Literatur zeigt, dass die gebildete PTMA-Modifikation vom eingesetzten Diisocyanat abhängt^[137]: Während die α -Modifikation bei mit reinem IPDI synthetisierten Polyurethanen erhalten wurde, führt die Einführung zunehmender Mengen von MDI zur Entstehung der β -Modifikation. Diese Beobachtungen stimmen auch mit weiteren Untersuchungen überein, bei welchen eine starke Wechselwirkung zwischen Urethangruppen und kristallisierbaren PTMA-Segmenten nachgewiesen wurde^[138]. Die Kristallitnukleation wird somit sowohl vom Weich- als auch vom Hartsegment beeinflusst, der drastische Einfluss verschiedener Hartsegmentstrukturen auf die Kristallisationskinetik wird in der vorliegenden Arbeit in Abschnitt 3.2 untersucht.

3.1.7 Kristallitgröße

Die Kristallitgröße wurde, wie in Abbildung 31 dargestellt, in verschiedenen Richtungen relativ zur Lage der Polymerketten bestimmt. WAXS und Rasterkraft-Mikroskopie (AFM) liefern hierbei komplementäre Daten zu den Kristallitdimensionen.

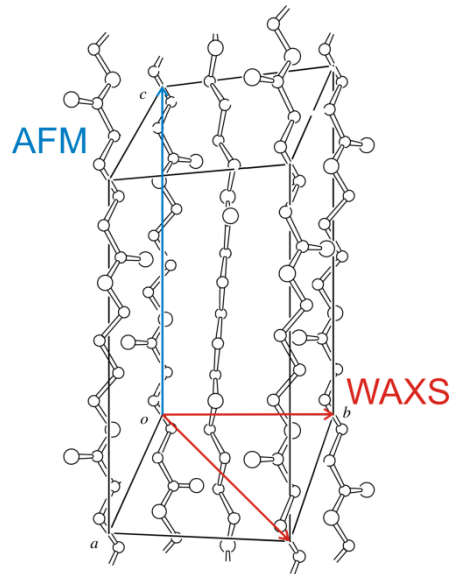


Abbildung 31 – Elementarzelle^[135] der α -Morphologie von PTMA-Kristalliten und die Richtungen der mittels WAXS und AFM bestimmten Kristallitgrößen.

Aus den WAXS-Daten wurden mit der Scherrer-Gleichung^[139, 140] die zugehörigen Kristallitgrößen berechnet. Werte für zwei Peaks, welche den Wachstumsflächen der α -Modifikation entsprechen^[141], sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3 – Mit der Scherrer-Gleichung berechnete Kristallitgrößen.

Für die Berechnung wurden die Halbwertsbreiten aus den WAXS-Messungen herangezogen.

Probe	Kristallitgröße (110) / nm	Kristallitgröße (020) / nm
3A	26	29
3B	27	27
3C	26	24
3D	26	27

Aus den Peaks wurden mit der Scherrer-Gleichung Kristallitgrößen zwischen 24 und 29 nm ermittelt, die berechneten Längen liegen in der Lamellenebene (quer zu den PTMA-Ketten). Eine Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit der Proben wurde mit AFM durchgeführt, Aufnahmen sind in Abbildung 32 gezeigt.

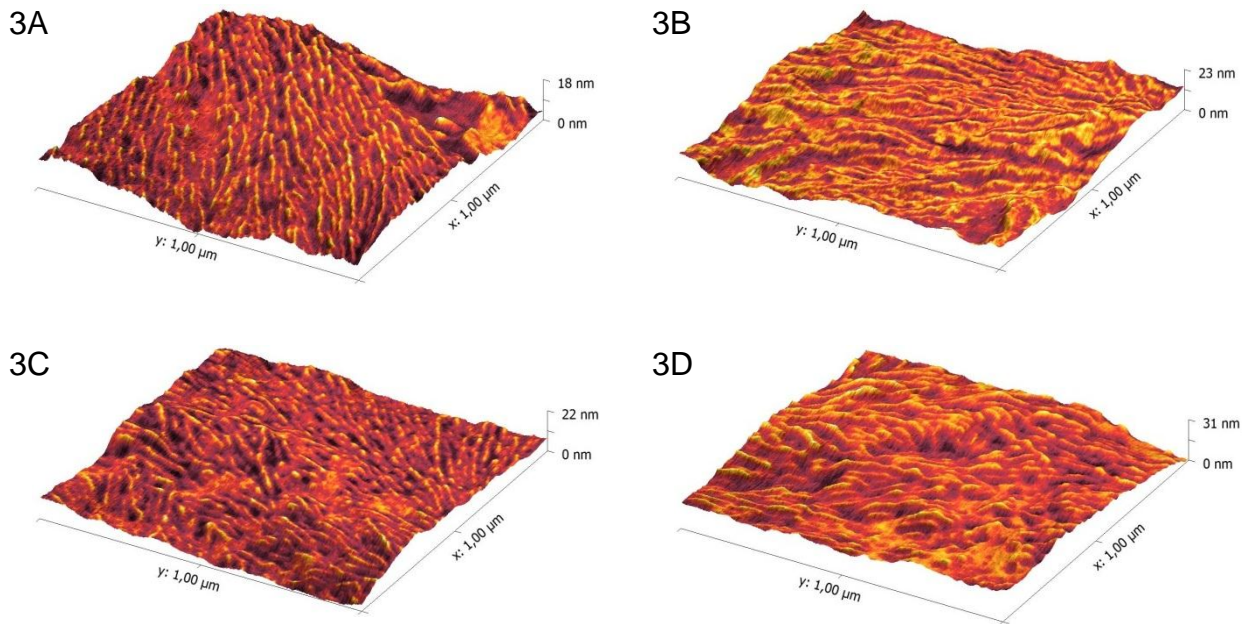


Abbildung 32 – AFM-Aufnahmen der Polyurethane 3A-3D.

In den Bildern wird das gemessene Höhenprofil auf die z-Achse projiziert, die ermittelten Phasenwerte sind durch die Farbgebung dargestellt.

Die Proben ähneln sich in ihrer Oberflächenbeschaffenheit. Nadelförmige Strukturen erstrecken sich über die vermessenen Oberflächen, hierbei handelt es sich um Kristallitlamellen der PTMA-Segmente. Die PTMA-Ketten selbst liegen orthogonal zu den sichtbaren Lamellen (vgl. auch Abschnitt 2.1.3.4 zur Anordnung von Polymerketten in Sphäroliten). Eine in Abbildung 33 dargestellte Analyse des Phasenbilds zeigt, dass die Lamellendicke ca. 10 nm beträgt. Die Auswertung des korrespondierenden Höhenbilds konnte keine klare Aussage liefern.

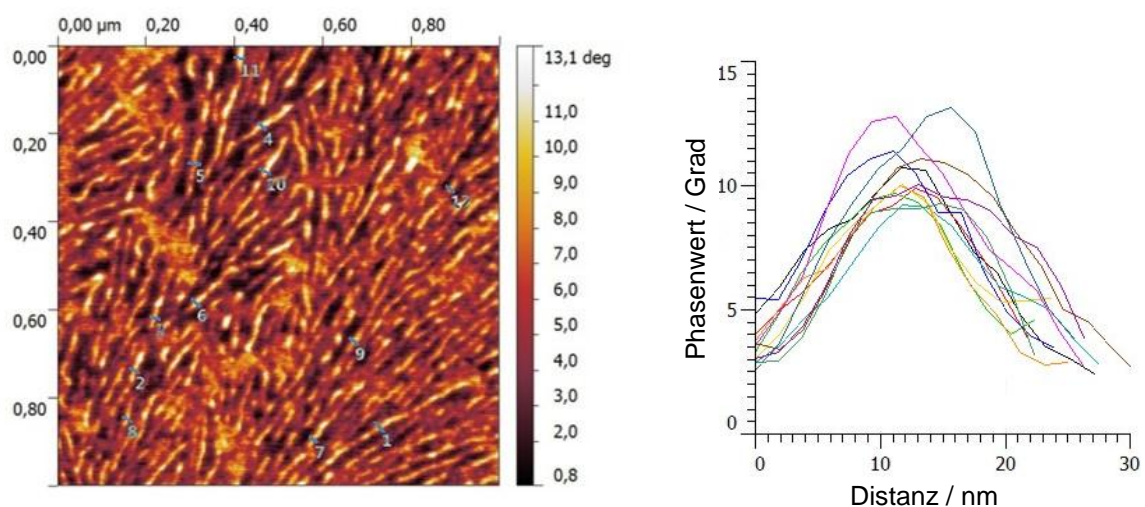


Abbildung 33 – Auswertung des Phasenbilds einer AFM-Aufnahme von Polyurethan 3C zur Bestimmung der Kristallitgröße.

Da eine Kette mit Molekulargewicht $3000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ komplett gestreckt ca. 21 nm lang ist (15 Wiederholungseinheiten; $1,420 \text{ nm}$ pro Wiederholungseinheit^[136]) und zwischen den Lamellen amorphe Bereiche liegen, werden typische PTMA-Ketten nur in jeweils einem Kristalliten eingebaut.

3.1.8 Thermoreversibilität der Kristallisation

Die Oberflächenbeschaffenheit des Films 3C wurde bei verschiedenen Temperaturen mittels AFM untersucht, die erhaltenen Bilder sind in Abbildung 34 gezeigt.

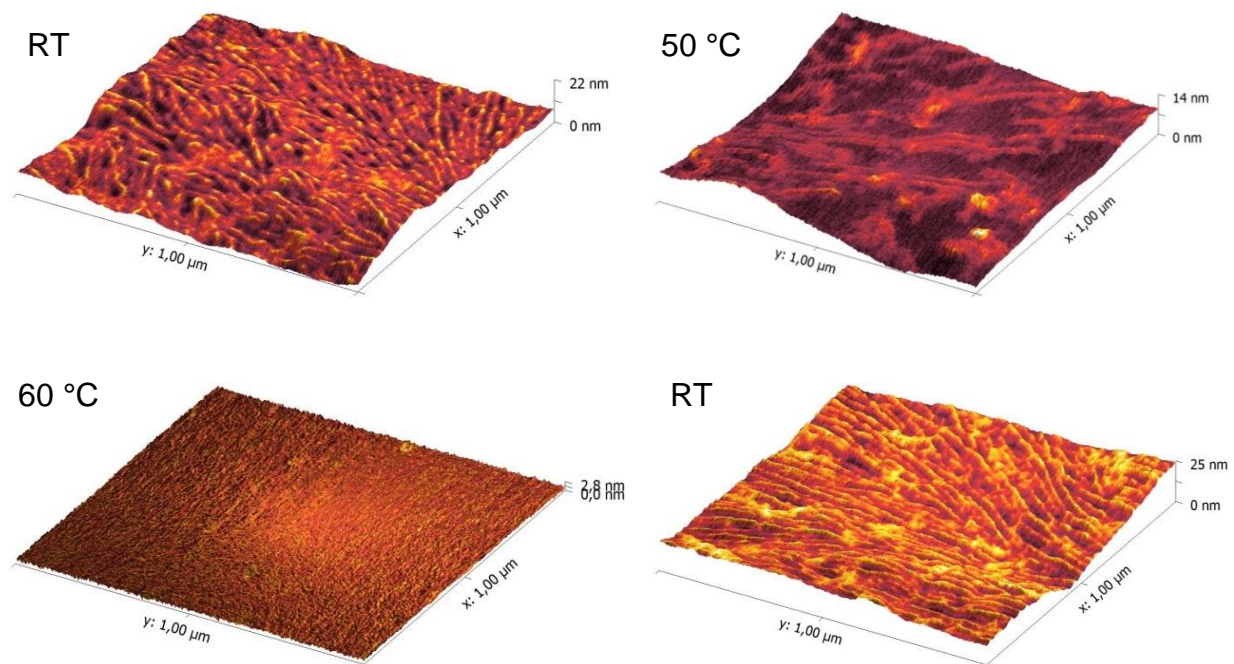


Abbildung 34 – AFM-Aufnahmen von Film 3C bei verschiedenen Temperaturen.

Zur Einstellung des thermischen Gleichgewichts wurde die Temperatur vor den Messungen jeweils 1 h konstant gehalten. Die gemessene Höhe ist in den Bildern als dreidimensionale Kontur dargestellt, die korrespondierende Phase wird durch die Farbe illustriert.

Bei Raumtemperatur sind die Kristallitlamellen deutlich sichtbar. Nach der Temperaturerhöhung auf 50 °C für 1 h ist nur noch ein Teil der Kristallite erkennbar und bei 60 °C wird schließlich eine glatte Oberfläche gefunden. Durch die Rekristallisation des Films werden die Lamellen bei Raumtemperatur erneut sichtbar. Zusätzlich wurde die Kristallinität bei verschiedenen Temperaturen mittels WAXS untersucht. Die Messdaten sind in Abbildung 35 illustriert.

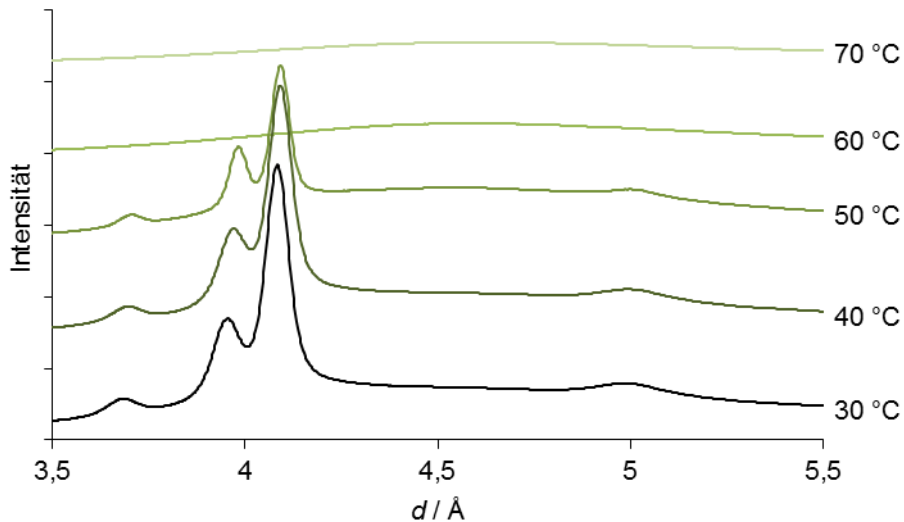


Abbildung 35 – WAXS-Untersuchung an Polyurethan 3C bei verschiedenen Temperaturen.

Hierfür wurden ein feines Pulver der Probe 3C aufgeheizt, die Messungen erfolgten jeweils über 1 h und wurden 5 min nach der Einstellung des thermischen Gleichgewichts begonnen.

Bei 30 und 40 °C sind diskrete Reflexe der hochkristallinen Probe sichtbar. Wie bereits bei der AFM-Untersuchung gefunden wurde, zeigen auch die WAXS-Ergebnisse eine verminderte Kristallinität bei 50 °C. Mit einer Temperaturerhöhung auf 60 und 70 °C verbleibt lediglich ein diffuser Halo, die Probe befindet sich hier vollständig im geschmolzenen Zustand.

3.1.9 Mechanische Eigenschaften

In den vorherigen Abschnitten wurden die Entstehung der Kristallite, deren Morphologie und Kristallinitätsgrad sowie deren Schmelzverhalten beschrieben, nachfolgend werden nun die zugehörigen mechanischen Eigenschaften diskutiert. Für die Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften wurden in einem Rheometer temperaturabhängige Oszillationsmessungen durchgeführt. Bei einer Heiz- und Kühlrate von $0,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ erhaltene Moduln sind in Abbildung 36 dargestellt.

Während ihrer Auftragung auf das Rheometer erschienen die Polyurethane bei 80 °C als niederviskose Flüssigkeiten und die in diesem Temperaturbereich gemessenen Moduln liegen erwartungsgemäß niedrig. Den gemessenen Absolutwerten der Proben kann bei hohen Temperaturen kein Trend zugeordnet werden, die Werte liegen jedoch in einem Bereich, welcher nach dem Dahlquist-Kriterium^[14, 142, 143] haftklebrig ist ($G' < 330 \text{ kPa}$ bei $1 \text{ Hz} = 6,28 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$; ähnliche Messfrequenz verwendet). Mit dem Abkühlen der Proben steigen die Moduln zwischen 35 und 25 °C durch die Kristallisation von

PTMA-Segmenten um mehrere Größenordnungen (logarithmische Skala!). Die Probeneigenschaften wechseln von einem primär flüssigen Zustand ($G'' \gg G'$) zu einem vorwiegend fest-elastischem Verhalten ($G'' \ll G'$; vgl. Abschnitt 8.1.4). Nach der Kristallisation ähneln sich die Proben.

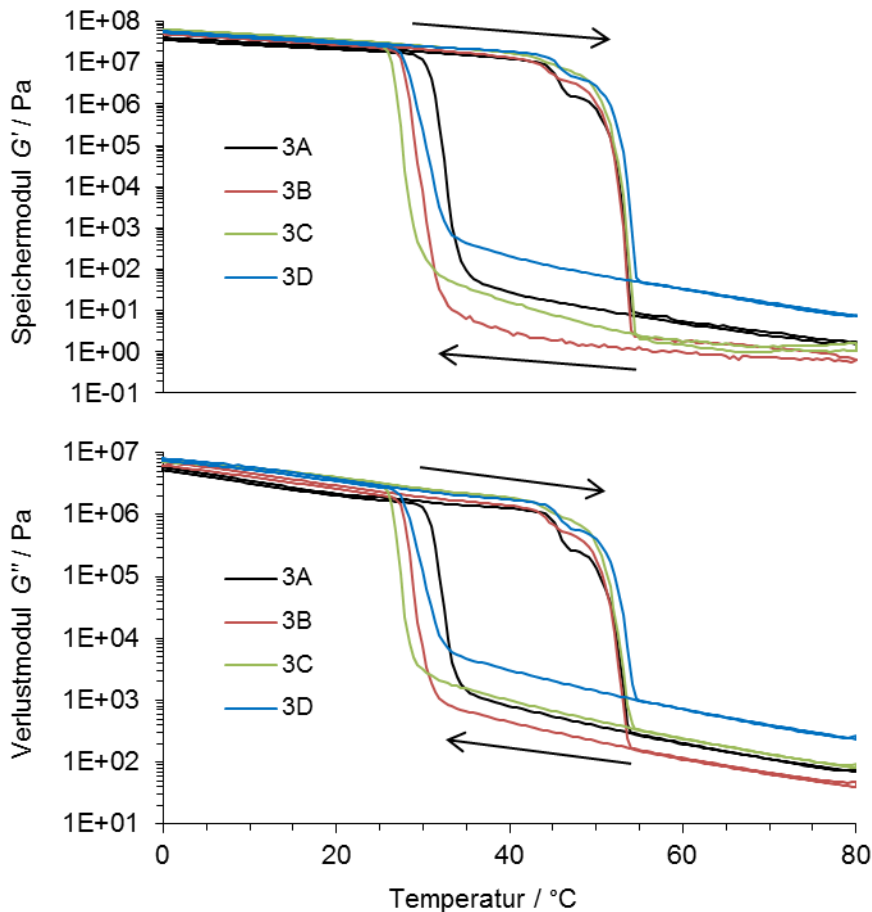


Abbildung 36 – Ergebnisse der oszillatorischen Rheologie von den Polyurethanen 3A-3D.

Die Messungen wurden mit einer Heiz- und Kühlrate von $0,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, einer Deformation von $1-0,01\%$ (Rampe von $+80$ bis $-20 \text{ }^\circ\text{C}$) und einer Messfrequenz von $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ durchgeführt.

Beim Aufheizen der Polyurethane wird zwischen 50 und $55 \text{ }^\circ\text{C}$ das Schmelzen der PTMA-Kristallite und der damit verbundene Abfall der Moduln beobachtet. Der Schmelzbereich ist bei den Proben sehr ähnlich, mit sinkendem Ethylenoxid-Gehalt wird eine kaum signifikante Verschiebung zu höheren Schmelztemperaturen verzeichnet. Interessanterweise erfolgt das Schmelzen in zwei Stufen. Dieses Verhalten kann bei den Polyurethanen auch mittels DSC bei gleicher thermischer Vorbehandlung beobachtet werden; es werden beim Abkühlen mit $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ somit zwei Kristallitpopulationen gebildet.

Ein wichtiges Ergebnis ist der sprunghafte Anstieg der Moduln durch die Kristallisation. Der Wechsel von der viskoelastischen Flüssigkeit zum fest-elastischen Festkörper ist für viele Anwendungen äußerst interessant: Während Oberflächen von den praktisch flüssigen Polyurethanen homogen benetzt werden können, führt die Kristallisation physikalische Vernetzungspunkte ein. Der kristallisierte Film weist daher ein fest-elastisches Verhalten auf und bietet eine starke Filmkohäsion, welche beispielsweise in Klebstoffen und Beschichtungen erwünscht ist.

Mit einer Extrapolation der bei hohen Temperaturen erhaltenen Rheologiedaten kann eine Abschätzung des Verhaltens nicht-kristallisierter Polyurethane mit derselben Zusammensetzung bei Raumtemperatur erfolgen. Dies ist in Abbildung 37 dargestellt.

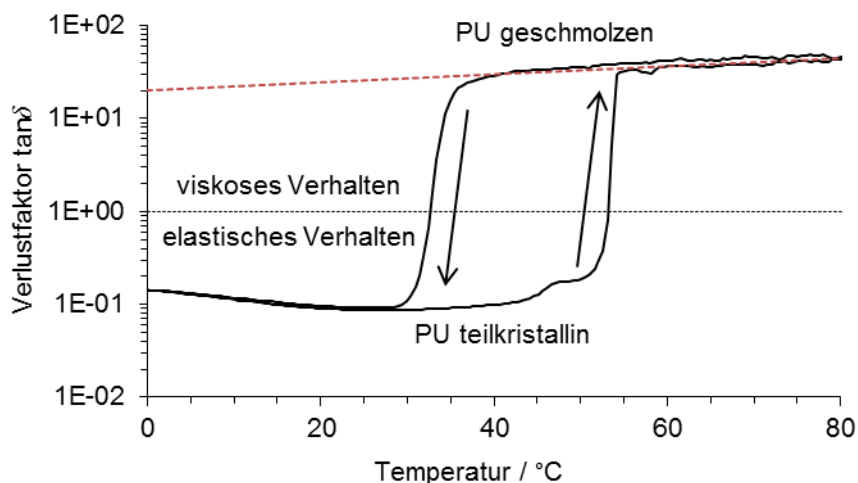


Abbildung 37 – Extrapolation (rot) von Rheologiedaten am Beispiel von PU 3A (schwarz).

Die Extrapolation des Verlustfaktors $\tan\delta$ der geschmolzenen Probe auf Raumtemperatur lässt ein viskoses Verhalten erwarten.

Die Extrapolation zeigt ein flüssig-viskoses Verhalten bei Raumtemperatur ($\tan\delta > 1$ bzw. $G'' \gg G'$), dieses Verhalten kann für die nicht-kristallinen Polyurethanpartikel in Dispersion angenommen werden. Wie für diese flüssig-viskosen Partikel erwartet wird, entstehen durch die Trocknung der Dispersionen bei Raumtemperatur makroskopisch homogene Filme. Ein bei Raumtemperatur hergestellter Film von Probe 3C wurde mittels AFM untersucht, erhaltene Aufnahmen sind in Abbildung 38 dargestellt.

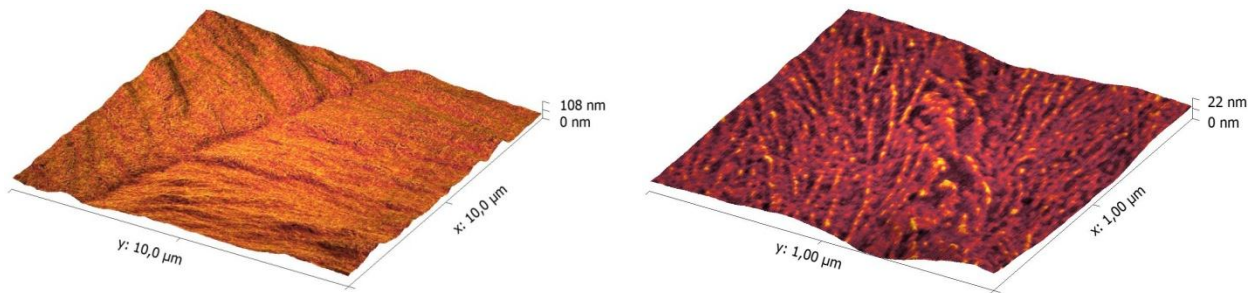


Abbildung 38 – AFM-Bilder eines bei Raumtemperatur getrockneten Films von Dispersion 3C.

Die Übersichtsaufnahme (links) zeigt die Korngrenze zwischen zwei Sphäroliten, der Ausschnitt die Oberfläche auf einem Sphäroliten. Die gemessene Höhe ist in den Bildern als dreidimensionale Kontur dargestellt, die korrespondierende Phase wird durch die Farbe illustriert.

In der linken AFM-Aufnahme ist eine Korngrenze zwischen zwei Sphäroliten zu sehen, welche sich als Einschnitt über die Abbildung erstreckt. Die Sphäroliten liegen hierbei im Mikrometerbereich und sind somit deutlich größer als die vormaligen Miniemulsionspartikel. Daher muss die Entstehung der Sphärolite vor oder während der Verfilmung stattgefunden haben. Der kleinere Ausschnitt rechts bestätigt dies, auch hier sind keine Konturen vormaliger Partikel erkennbar. Eine grafische Darstellung des vorgeschlagenen Filmbildungsmechanismus ist in Abbildung 39 gegeben.

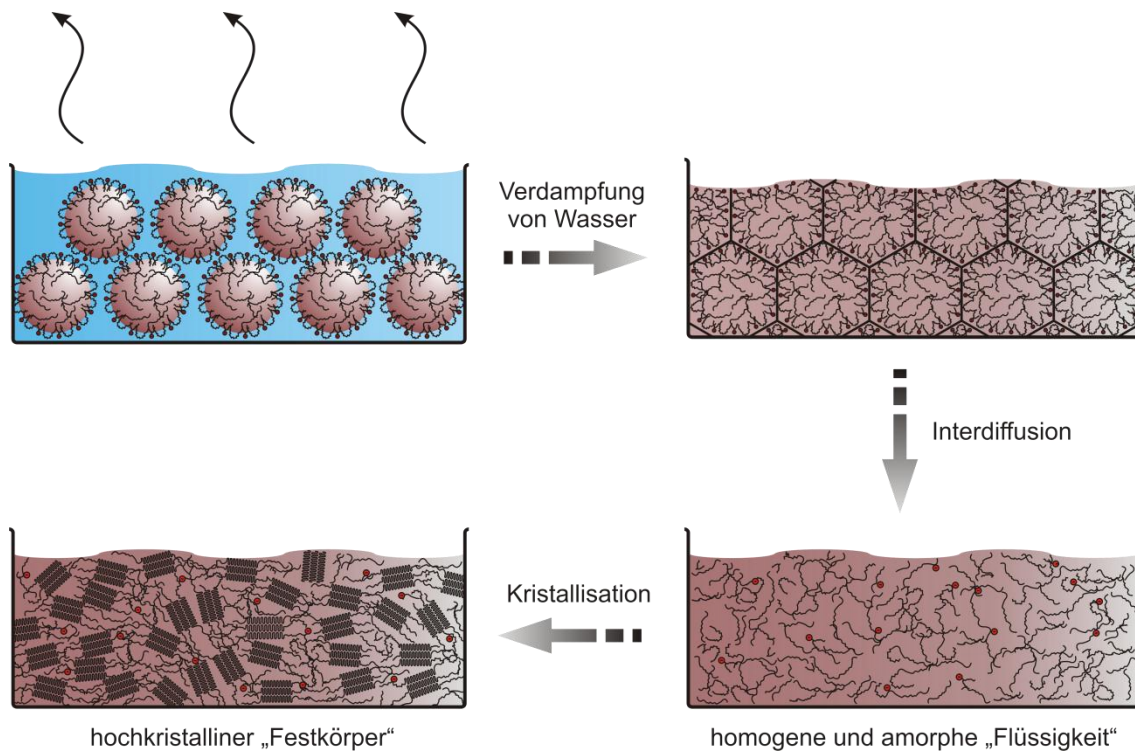


Abbildung 39 – Vorgeschlagener Filmbildungsmechanismus für kristallisierbare Polyurethandispersionen bei Raumtemperatur.

Zunächst erfolgt eine Verdunstung von Wasser, bis die Partikel in Kontakt kommen und deformiert werden. Anschließend erfolgt die Interdiffusion der linearen Polyurethanketten. Keimbildung und Kristallwachstum finden erst während oder nach der Interdiffusion statt.

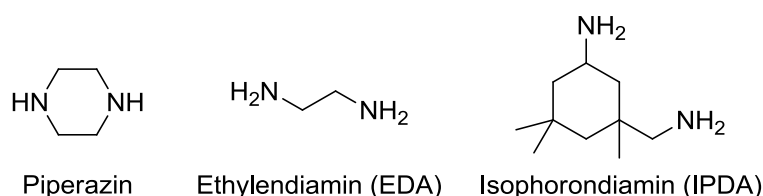
In Dispersion wird die Keimbildung physikochemisch und durch die eingeschränkten Dimensionen inhibiert, wodurch bei der Verfilmung eine Deformation von Partikeln und die Interdiffusion von Polyurethanen ermöglicht werden. Somit sollten zunächst homogene und (weitestgehend) amorphe Filme entstehen. Die Keimbildung und das Kristallwachstum finden erst während oder nach der Interdiffusion von Polyurethanketten statt.

Die kinetische Hemmung einer Kristallisation fördert somit neben der Dispersionsstabilität auch die Bildung homogener, hochkristalliner Filme bei Raumtemperatur. Im nachfolgenden Abschnitt wird die Kettenverlängerung von Präpolymeren in Dispersion beschrieben, die entstehenden Hartsegmentstrukturen können ebenfalls einen starken Einfluss auf die Kristallisationskinetik ausüben.

3.2 Kettenverlängerung

In Kapitel 2.3.1 wurde die Kettenverlängerung zur Erhöhung des Molekulargewichts von Polyurethanen in Dispersion beschrieben. Da sich diese Methode auch für Miniemulsionen anbietet, wird im folgenden Abschnitt die Kettenverlängerung von Präpolymeren mit variierenden Mengen verschiedener Diamine dargestellt.

In Vorexperimenten führte eine Verwendung von hochmolekularen Diaminen (Diaminopolyalkylenglykole von Huntsman: Jeffamine ED-600 und D-2000; $M_n = 600$ und $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) zur Destabilisierung der Dispersionen, vermutlich aufgrund einer Überbrückung von Partikeln. Daher wurden für die folgenden Untersuchungen die in Schema 13 dargestellten Kettenverlängerer Piperazin, Ethylendiamin (EDA) und Isophorondiamin (IPDA) ausgewählt. Die verwendeten Diamine stellen lediglich eine kleine Auswahl an Möglichkeiten dar, zur Herstellung von teilvernetzten Polyurethanpartikeln könnten beispielsweise höherfunktionelle Amine eingesetzt werden.



Schema 13 – Strukturformeln der eingesetzten Kettenverlängerer Piperazin, Ethylendiamin und Isophorondiamin.

Piperazin und Ethylendiamin sind symmetrische Diamine, beide Aminogruppen weisen in den Verbindungen jeweils dieselbe Reaktivität auf. Bei Isophorondiamin unterscheiden sich die beiden Aminogruppen in ihrer Nukleophilie. Die am sekundären Kohlen-

stoffatom gebundene Aminogruppe ist aufgrund der Fixierung am voluminösen Sechsering sterisch schwerer zugänglich und somit weniger nukleophil.

Neben der Natur des verwendeten Kettenverlängerers ist die eingesetzte Menge entscheidend: Bei einem Unterschuss findet lediglich teilweise eine Kettenverlängerung mit dem Diamin statt, verbleibende Isocyanatgruppen reagieren in Hydrolyse- und Folgereaktionen. Im Falle eines Überschusses des Diamins werden nicht alle Aminogruppen umgesetzt. Unreagierte Diamine könnten bei einer Nachvernetzung Probleme bereiten: Die wasserlöslichen und reaktiven Verbindungen können beispielsweise mit hydrophilen Isocyanat-Härtern (vgl. Abschnitt 2.3.5) reagieren und die mechanische Festigkeit der entstehenden Filme verringern. Ein Diamin-Überschuss sollte daher nach Möglichkeit vermieden werden.

In diesem Kapitel wird ermittelt, wie sich Typ und Menge der zur Kettenverlängerung eingesetzten Diamine auf das Molekulargewicht und die thermomechanischen Eigenschaften der Polyurethane auswirken.

3.2.1 Molekulargewichtsveränderungen durch Hydrolyse

Für eine kontrollierte Kettenverlängerung muss eine Hydrolyse von Isocyanatgruppen weitestgehend ausgeschlossen werden. Zusätzlich zu den Kettenverlängerungsexperimenten wurde daher ein Experiment zur Bestimmung der Hydrolyse vor Kettenverlängerung durchgeführt. Da die Nebenreaktion mit Wasser zur Erhöhung des Molekulargewichts führt (vgl. Abschnitt 2.2.2), kann sie mittels GPC ermittelt werden. In Tabelle 4 sind Molekulargewichte des eingesetzten Präpolymers vor und nach Emulgierung, sowie nach vollständiger Hydrolyse aufgeführt. Bei dem Präpolymer wurde vor bzw. nach Emulgierung eine Umsetzung mit Dibutylamin durchgeführt, um eine weitere Hydrolyse während der Messung zu verhindern.

Die Molekulargewichte vor und nach Emulgierung unterscheiden sich praktisch nicht, im Gegensatz hierzu führt die vollständige Hydrolyse zu deutlich höheren Molekulargewichten. Während der Emulgierung findet die Reaktion von Isocyanaten mit Wasser somit lediglich in einem relativ geringen Umfang statt.

Tabelle 4 – Apparente Molekulargewichte (GPC) des Polyurethans bzw. Präpolymers vor der Emulgierung, nach der Emulgierung, sowie nach vollständiger Hydrolyse.

Für die Messwerte vor und nach der Emulgierung wurden die Präpolymere mit Dibutylamin umgesetzt, um eine weitere Hydrolyse zu vermeiden. Als Elutionsmittel wurde THF eingesetzt.

Probe	$M_w / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_p / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Präpolymer vor Emulgierung	18800	22300
Präpolymer nach Emulgierung	18300	21800
hydrolysiertes Präpolymer	115000	114000

Da die praktische Durchführung der Kettenverlängerung ebenfalls Zeit benötigt, wurde die Hydrolyse nach Miniemulgierung anhand eines Modellsystems NIR-spektroskopisch untersucht (IPDI-basiertes Präpolymer mit theoretischem $M_n = 8000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die erhaltene Hydrolysekinetik bei verschiedenen Temperaturen ist in Abbildung 40 dargestellt.

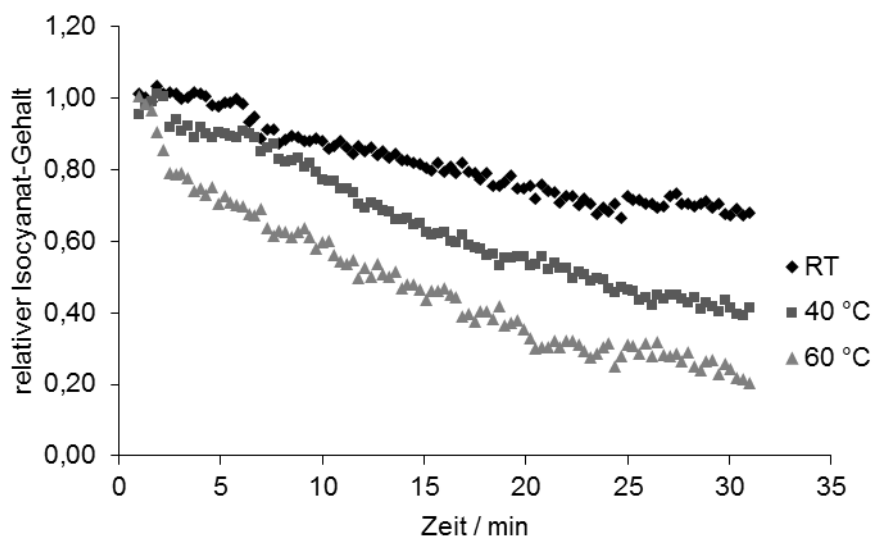


Abbildung 40 – Hydrolysekinetik eines Polyurethan-Präpolymers bei verschiedenen Temperaturen. Für die Untersuchung wurde ein IPDI-basiertes Präpolymer mit $M_n 8000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ emulgiert.

Die in dieser Arbeit bei Raumtemperatur durchgeführte Kettenverlängerung erfolgte bei den Probenreihen ca. 10-20 min nach der Emulgierung. Dem Modellsystem nach sollten dabei 80-90% der Isocyanatgruppen für die Kettenverlängerung verfügbar gewesen sein.

Nach der Zugabe eines geringen Überschusses an Diamin zu einer Präpolymer-Dispersion werden innerhalb von 1 min keine Isocyanatgruppen mehr detektiert. Die nukleophilen Amine reagieren somit äußerst schnell mit Isocyanatgruppen und nur bei einem

Unterschuss an Diamin sollte eine weitere Hydrolyse erfolgen. Mit einer direkt im Anschluss an die Emulgierung durchgeführten Kettenverlängerung ist daher eine hohe Kontrolle über die Polymerstruktur möglich.

3.2.2 Miniemulsionen

Für die durchgeführten Kettenverlängerungsexperimente wurde ein Polyurethan-Präpolymer synthetisiert, in Aceton gelöst und miniemulgiert. Anschließend wurde die hergestellte Miniemulsion aufgeteilt und mit den Kettenverlängerern vermischt. Von den Diaminen wurden hierfür wässrige Lösungen mit 10 bis 120 mol% relativ zu Isocyanatgruppen vorbereitet, der Gehalt an Isocyanatgruppen wurde über den Feststoffgehalt der Dispersion sowie das Molekulargewicht des Präpolymeren bestimmt.

Durch die Zugabe der niedermolekularen Amine wurde keine kolloidale Destabilisierung induziert, gemessene Teilchengrößen vor und nach Kettenverlängerung sind in Tabelle 5 dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind hierbei lediglich die Proben mit den größten Mengen an eingesetzten Kettenverlängerern aufgeführt.

Tabelle 5 – DLS-Daten der Präpolymer-Dispersion vor der Kettenverlängerung sowie nach Zugabe von je 120 mol% Diamin.

Probe	d_z / nm	PDI
vor Kettenverlängerung	164	0,02
120 mol% Piperazin	178	0,12
120 mol% EDA	176	0,04
120 mol% IPDA	169	0,02

Das z-Mittel der Teilchengrößen liegt bei den Dispersionen zwischen 160 und 180 nm. Die Unterschiede der Partikelgrößen sind relativ gering und es wird keine Koagulation von Partikeln beobachtet. Lediglich nach der Zugabe von Piperazin werden etwas breitere Partikelgrößenverteilungen gemessen. Mit der Kettenverlängerung kann in den Partikeln somit eine Reaktion zur Modifizierung der Polymereigenschaften durchgeführt werden, ohne deren kolloidale Stabilität zu kompromittieren.

3.2.3 Molekulargewichte nach Kettenverlängerung

Die Entwicklung der Molekulargewichte durch Kettenverlängerung und Hydrolyse wurde mittels GPC untersucht, eine Auswahl an Messkurven ist in Abbildung 41 dargestellt.

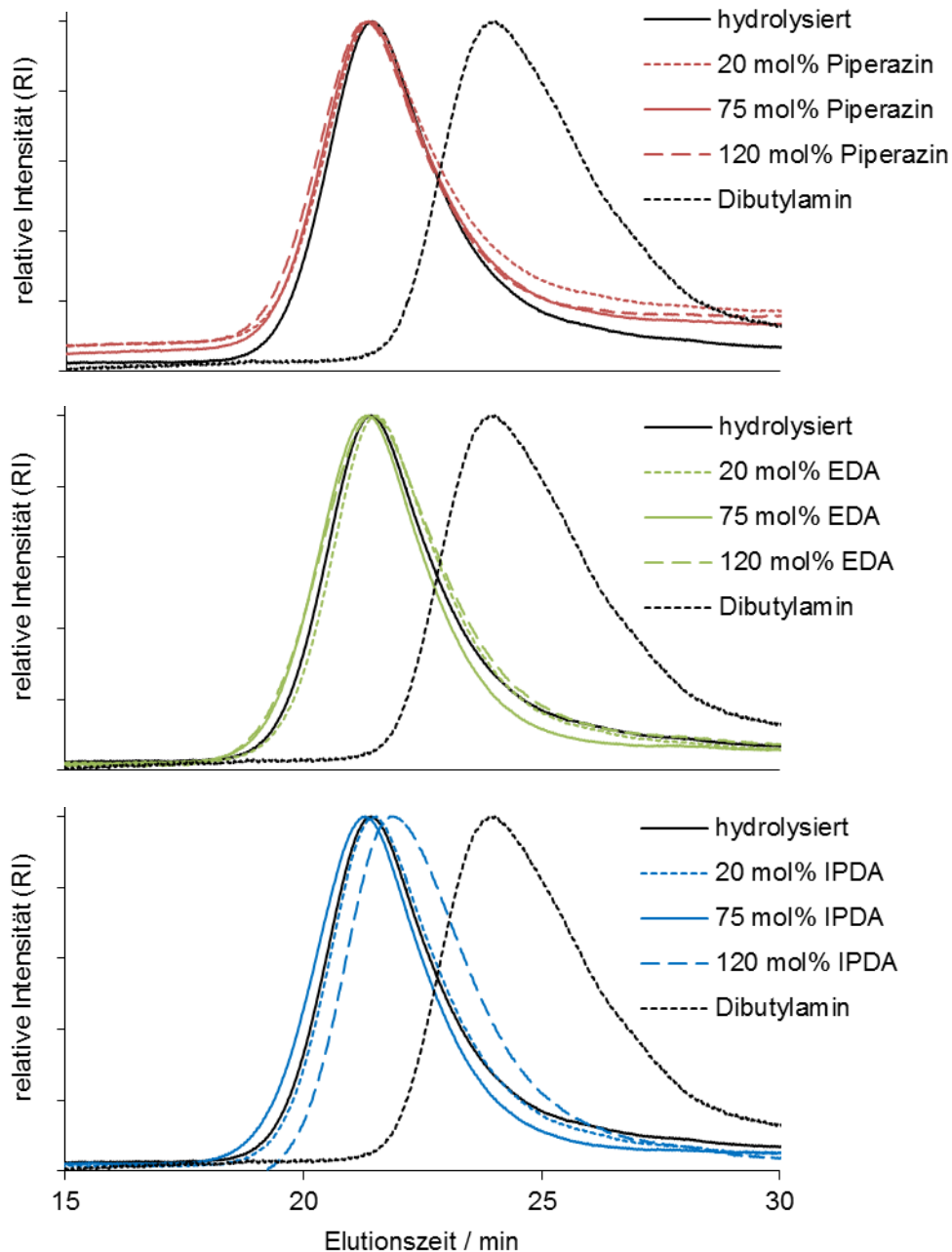


Abbildung 41 – GPC-Ergebnisse des Präpolymers nach Kettenverlängerung und Hydrolyse. Als Referenz ist zusätzlich die Messkurve des mit Dibutylamin umgesetzten Präpolymers dargestellt.

Die nach gezielter Kettenverlängerung und durch vollständige Hydrolyse erhaltenen Molekulargewichte liegen in einem ähnlichen Bereich. Lediglich bei dem Einsatz einer großen Menge an IPDA werden niedrigere Molekulargewichte beobachtet.

Die Entwicklung des Peakmolekulargewichts (M_p ; GPC) ist für die drei verwendeten Kettenverlängerer in Abbildung 42 grafisch dargestellt, zusätzlich sind hier die Mengen an nicht umgesetztem Diamin abgebildet (GC).

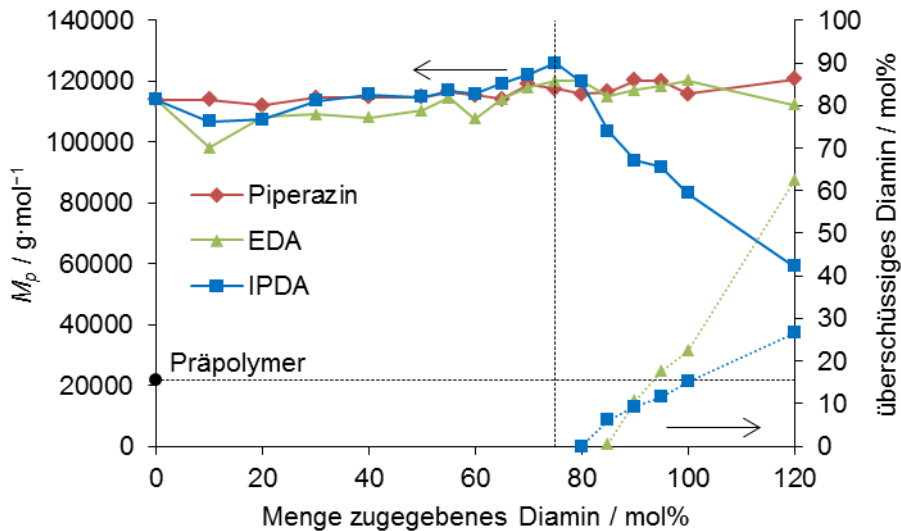


Abbildung 42 – Peakmolekulargewicht M_p aus GPC-Daten und mittels GC ermittelte Mengen an überschüssigem Diamin nach Kettenverlängerung und Hydrolyse.

Die gestrichelten Linien stellen das Peakmolekulargewicht des Präpolymers (horizontal) und die vermutlich optimale Menge an Diamin von 75 Gew.% (vertikal) dar. Die Menge an überschüssigem Diamin ist auf 100 mol% Kettenverlängerer bezogen.

Bei der Verwendung von Piperazin und Ethylendiamin findet relativ zur Hydrolyse lediglich eine leichte Zunahme des Molekulargewichts statt. Diesem Trend folgen die Dispersionen mit Isophorondiamin bis zur Zugabe von 75 mol%, anschließend fallen die Messwerte deutlich ab.

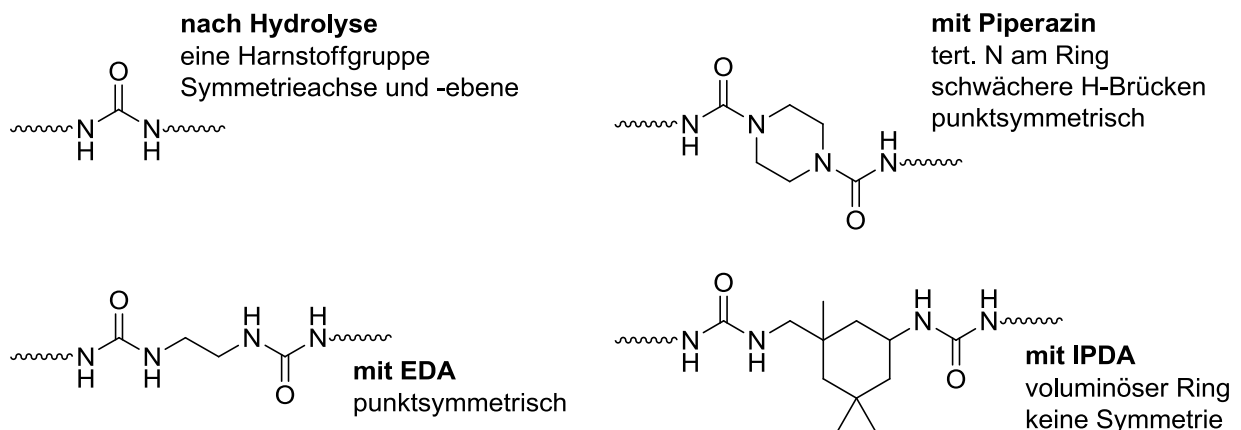
Das abweichende Verhalten von Isophorondiamin kann mit den zwei unterschiedlich reaktiven Aminogruppen erklärt werden. Bis zum Einsatz von 75 mol% Kettenverlängerer reagieren beide Aminogruppen von IPDA mit Isocyanaten, das Resultat ist dem Einsatz von Piperazin und EDA ähnlich. Bei größeren Mengen reagiert zunehmend lediglich die nukleophilere Aminogruppe und anstelle der geplanten Kettenverlängerungsreaktion findet eine terminale Blockierung statt („Endcap“). Mit IPDA ist somit eine Herstellung aminfunktionalisierter Polyurethane möglich.

Gaschromatografisch werden IPDA und EDA ab einer Zugabe von 80 bzw. 85 mol% quantitativ nachgewiesen. Mit zunehmendem Einsatz der Kettenverlängerer steigen die mittels GC ermittelten Mengen, das überschüssige Amin reagiert nicht vollständig mit den Präpolymeren. Bei Isophorondiamin werden im Mittel deutlich geringere Mengen

gefunden als bei Ethylendiamin, die Unterschiede zwischen EDA und IPDA sind auf die zwei verschiedenen reaktiven Aminogruppen in Isophorondiamin zurückführbar. Aufgrund der geringeren Reaktivität des am aliphatischen Ring gebundenen Amins findet mit IPDA wie zuvor diskutiert bevorzugt eine terminale Blockierung statt und es werden im Vergleich zu EDA größere Mengen des Diamins aufgebraucht. Piperazin konnte gaschromatografisch nicht nachgewiesen werden, möglicherweise fand eine Reaktion des nukleophileren sekundären Amins mit Polyester-Segmenten statt.

3.2.4 Thermische und mechanische Eigenschaften

Wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben wurde, können sich die thermischen und mechanischen Eigenschaften der Polyurethane durch den Einbau unterschiedlicher Hartsegmente drastisch ändern. In Schema 14 sind Hartsegmentstrukturen dargestellt, welche sich durch die hier eingesetzten Kettenverlängerer und die Hydrolyse bilden können.



Schema 14 – Mit den eingesetzten Kettenverlängerern gebildete Hartsegmentstrukturen.

Die entstehenden Strukturen unterscheiden sich insbesondere in ihrer Symmetrie und ihren Möglichkeiten zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken.

Während mit der Hydrolyse eine Harnstoffgruppe gebildet wird, entstehen durch die Reaktion von Kettenverlängerern jeweils zwei Harnstoffgruppen. Für eine optimale Nutzung reaktiver Isocyanatgruppen erscheint die gezielte Kettenverlängerung daher vorteilhafter. Ferner unterscheiden sich die Harnstoffgruppen beziehungsweise das Hartsegment in ihrem Aufbau: Mit Ethylendiamin und Isophorondiamin werden disubstituierte Harnstoffe gebildet; bei Verwendung von Piperazin werden trisubstituierte Harnstoffgruppen erhalten. Da die trisubstituierten Harnstoffgruppen lediglich ein stickstoffgebundenes Wasserstoffatom tragen, weisen diese eine verminderte Fähigkeit auf, als Wasserstoffbrückendonator zu agieren. Zusätzlich werden intermolekulare Wechselwirkungen durch die Fixierung der Harnstoffgruppen am Piperazinring erschwert.

Ethylendiamin und Isophorondiamin unterscheiden sich in der aliphatischen Brücke zwischen den Harnstoffgruppen. Während mit dem relativ flexiblen EDA Hartsegmentdomänen mit stark ausgeprägter Symmetrie denkbar sind, kann mit IPDA nur schwer eine Hartsegmentdomäne mit hoher Ordnung aufgebaut werden: Bei IPDA werden die Harnstoffgruppen durch einen sterisch anspruchsvollen Spacer getrennt, ferner liegen die Harnstoffgruppen relativ zueinander verdreht vor. Daher sollte Ethylendiamin eine stärker ausgeprägte Entmischung von Hart- und Weichsegmentdomänen bewirken.

Zusammengefasst sollten mit Piperazin und durch Hydrolyse schwächere intermolekulare Wechselwirkungen aufgebaut werden als bei EDA und IPDA. Mit EDA ist eine stark ausgeprägte Entmischung von Hart- und Weichsegment zu erwarten.

3.2.4.1 Schmelzverhalten

Für die folgenden thermischen Untersuchungen wurden die Polyurethandispersionen getrocknet und analog zu den Polymeren aus Abschnitt 3.1 thermisch vorbehandelt (1 h 70 °C, 1 h 5 °C, 1 h 40 °C). Aus DSC-Messungen erhaltene Daten sind in Abbildung 43 dargestellt. Zusätzlich sind Messkurven aufgeführt, welche nach weiterem Tempern über eine Woche bei 40 °C erhalten wurden.

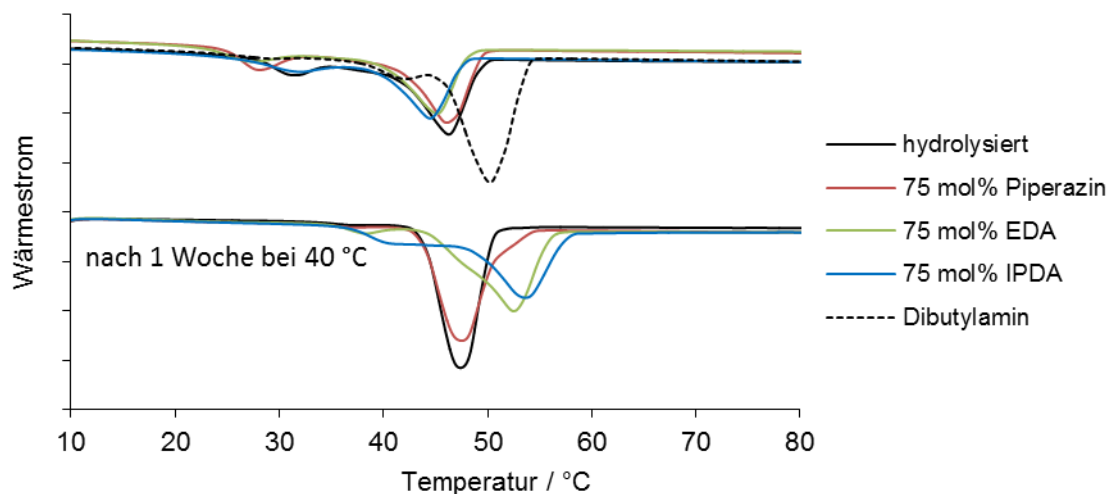


Abbildung 43 – DSC-Kurven von Filmen der kettenverlängerten und hydrolysierten Präpolymere.

Die Messdaten wurden durch Aufheizen der Proben mit $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ erhalten. Die oberen Proben wurden wie üblich thermisch vorbehandelt, bei den unten dargestellten Proben wurde zur Vorbehandlung ein anderes Temperaturprogramm eingesetzt (1 h 70 °C, 1 h 5 °C, 1 Woche 40 °C).

In den Messkurven kann das Schmelzen von PTMA-Segmenten beobachtet werden. Bei den wie üblich thermisch vorbehandelten Proben sind die Schmelzpeaks der kettenverlängerten Proben im Vergleich zur mit Dibutylamin umgesetzten Probe um 4 bis 5 °C

zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Vermutlich ist dies auf die Wechselwirkungen mit dem Hartsegment und ein höheres Molekulargewicht zurückzuführen, wodurch die Mobilität der PTMA-Segmente verringert wird und kleinere Kristallite gebildet werden.

Mit einem Erwärmen auf 40 °C für eine Woche verschiebt sich das Peakmaximum bei EDA und IPDA zu deutlich höheren Werten, bei den vollhydrolysierten und mit Piperazin kettenverlängerten Proben findet hingegen lediglich eine sehr geringfügige Verschiebung des Maximums statt. Interessanterweise liegen die Schmelzbereiche beim Einsatz von EDA und IPDA nach kurzem Tempern am niedrigsten und nach längerem Tempern am höchsten. Es findet hier somit der größte Grad an Umorganisation in der Probe statt. Möglicherweise erfolgt mit den EDA- und IPDA-Hartsegmenten nicht nur die Optimierung von Kristalliten, sondern ferner noch eine Optimierung der Domänenmorphologie.

Mit den DSC-Daten ermittelte Kristallinitätsgrade sind in Tabelle 6 dargestellt, eine Übersicht mit weiteren Werten befindet sich in Abbildung 44. Der Gehalt an kristallinem Material wurde mit $107 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ [131] für vollkristallines Polytetramethylenadipat berechnet.

Tabelle 6 – Ausgewählte Werte des Kristallinitätsgrades.

Eine thermische Vorbehandlung erfolgte für 1 h bei 70 °C, 1 h bei 5 °C und 1 h bei 40 °C (linke Spalte) und 1 h bei 70 °C, 1 h bei 5 °C und 1 Woche bei 40 °C (rechte Spalte). Die kristallinen Anteile wurden mit $107 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ [131] für vollkristallines PTMA aus den Schmelzenthalpien der DSC-Untersuchung berechnet.

Probe	kristalliner Anteil, 1 h bei 40 °C / Gew.%	kristalliner Anteil, 1 Woche bei 40 °C / Gew.%
Dibutylamin	42	nicht untersucht
hydrolysiert	21	34
75 mol% Piperazin	22	33
75 mol% EDA	19	28
75 mol% IPDA	15	33

Der kristalline Anteil des mit Dibutylamin umgesetzten Präpolymers ist vergleichbar zu den Proben aus Abschnitt 3.1, die Kettenverlängerung führt bei gleicher thermischer Vorbehandlung zu einer deutlichen Absenkung des Kristallinitätsgrades. Statt eines kristallinen Anteils von 42 Gew.% werden nach Kettenverlängerung sowie Hydrolyse Werte zwischen 15 und 22 Gew.% gefunden. Die Kristallisation wird durch das höhere Molekulargewicht und das gebildete Hartsegment somit verlangsamt oder inhibiert.

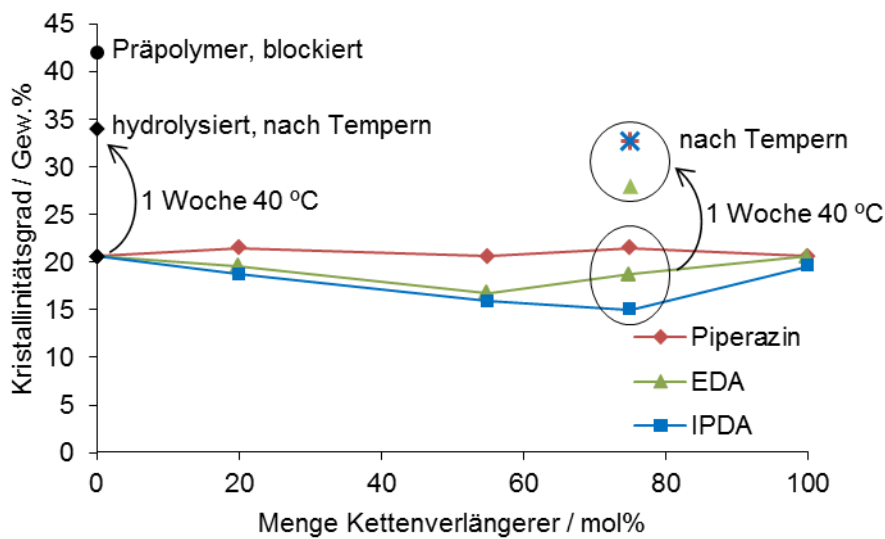


Abbildung 44 – Kristallinitätsgrade von kettenverlängerten und hydrolysierten Präpolymeren.

Die Kristallinitätsgrade wurden aus den zuvor beschriebenen DSC-Daten ermittelt. Zusätzlich zu den wie üblich thermisch vorbehandelten Polyurethanen (1 h bei 70 °C, 1 h bei 5 °C und 1 h bei 40 °C) wurden ausgewählte Proben eine weitere Woche bei 40 °C getempert.

Durch ein weiteres Tempern über eine Woche bei 40 °C kann der Kristallinitätsgrad der kettenverlängerten und hydrolysierten Proben auf 28 bis 34 Gew.% erhöht werden. Wie bei den zuvor diskutierten DSC-Messkurven ist dies auf eine nachträgliche Optimierung der PTMA-Kristallite zurückzuführen.

Zwischen den eingesetzten Kettenverlängern gefundene Unterschiede können weitestgehend auf die verschiedenen Möglichkeiten zur intermolekularen Wechselwirkung zurückgeführt werden, da die apparenten Molekulargewichte abgesehen vom Einsatz großer Mengen an IPDA praktisch gleich sind (vgl. Abschnitt 3.2.3). Ohne längeres Tempern werden bei dem aus Piperazin gebildeten Hartsegment und den vollhydrolysierten Präpolymeren die höchsten Kristallinitätsgrade ermittelt. Vermutlich sind die im Vergleich zum IPDA- und EDA-Hartsegment schwächeren intermolekularen Wechselwirkungen hierfür verantwortlich und die PTMA-Ketten weisen somit eine höhere Mobilität auf.

Mit IPDA wurden ohne längeres Tempern die niedrigsten Kristallinitätsgrade ermittelt, somit liegen hier die stärksten Wechselwirkungen zwischen dem Hartsegment und PTMA-Ketten vor. Dies könnte auf eine bessere Mischbarkeit von Hart- und Weichsegment zurückgeführt werden, wodurch eine höhere Anzahl an Harnstoffgruppen mit den PTMA-Ketten wechselwirken kann (vgl. Einleitung des Abschnitts).

Nach einer Woche bei 40 °C wurde mit EDA der niedrigste Kristallinitätsgrad gefunden. Hierfür könnte die diskutierte stark phasenseparierte Morphologie verantwortlich sein, durch welche eine Kristalloptimierung erschwert wird.

Für die Bestimmung der thermomechanischen Eigenschaften wurden bei 5 °C kristallisierte Filme mit 2 K·min⁻¹ im Rheometer erwärmt. Dabei erhaltene Messkurven sind in Abbildung 45 dargestellt.

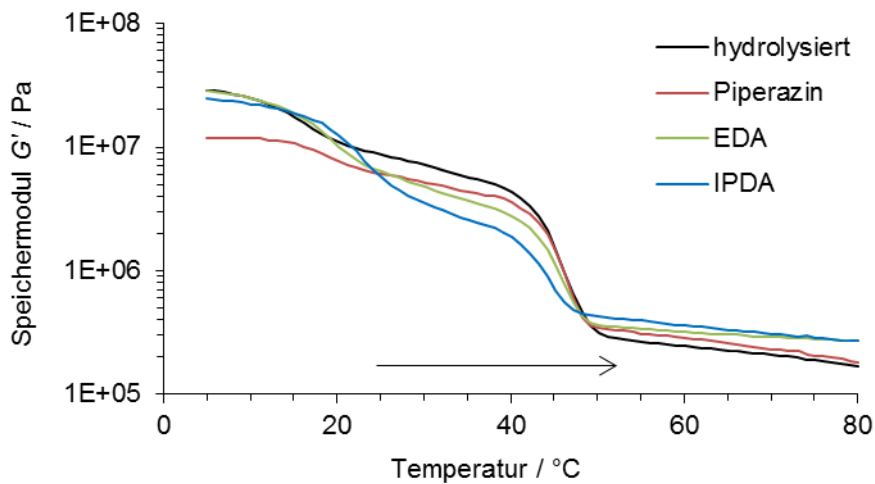


Abbildung 45 – Speichermoduln aus der oszillatorischen Rheologie, erhalten von Polyurethanen nach Kristallisation bei 5 °C.

Dargestellt sind mit jeweils 75 mol% Diamin kettenverlängerte Präpolymere und das vollhydrolysierte Präpolymer. Die Proben wurden mit 2 K·min⁻¹ erwärmt, die Messungen erfolgten mit einer Deformation von 0,01% und mit 10 rad·s⁻¹.

Die abgebildeten Absolutwerte der Speichermoduln erwiesen sich bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts als schwer reproduzierbar, vermutlich sind makroskopische Defekte in den Filmen hierfür verantwortlich. Für die Diskussion der Kurvenform und Übergangstemperatur erscheinen die Messwerte jedoch dennoch geeignet. Alle Messkurven weisen die gleiche Grundform auf, der bei den DSC-Daten gefundene Glasübergang und das Schmelzen sind durch eine deutliche Verringerung der Moduln sichtbar. Bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts weisen die kettenverlängerten Proben höhere Speichermoduln als das vollhydrolysierte Präpolymer auf, die höchsten Werte werden mit EDA und IPDA gefunden. Dieser Trend stimmt mit der vermuteten Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen relativ gut überein, lediglich von EDA könnte im Verhältnis zu IPDA ein höherer Wert erwartet werden.

3.2.4.2 Kristallisationsverhalten

Für die Bestimmung der thermomechanischen Eigenschaften der Polyurethane wurden die Dispersionen getrocknet und im Rheometer aufgeschmolzen. Im Gegensatz zu den nicht kettenverlängerten Polyurethanen (vgl. Abschnitt 3.1.9) erschienen die geschmolzenen Filme nicht viskos-fließfähig, sondern zäh-elastisch. Die Polyurethane wurden mit $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ zur Kristallisation auf 5 °C abgekühlt, nachfolgend wurde isotherm die Entwicklung der Speichermoduln gemessen. Hierbei erhaltene Messkurven sind in Abbildung 46 dargestellt.

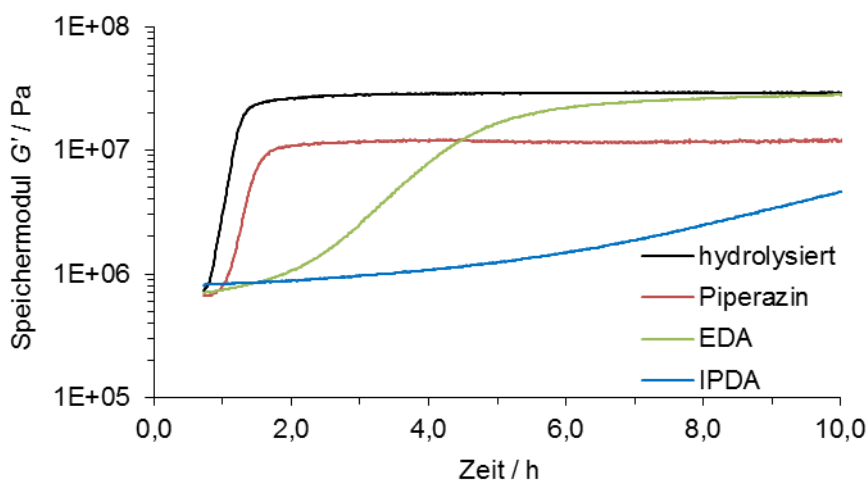


Abbildung 46 – Isotherm bei 5 °C und mit konstanten Parametern erhaltene Messkurven aus der oszillatorischen Rheologie.

Aufgeführt sind mit jeweils 75 mol% Diamin kettenverlängerte Präpolymere und das vollhydrolysierte Präpolymer. Vor den Messungen wurden die Proben mit $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ von 80 °C auf 5 °C abgekühlt, die Messungen erfolgten bei $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ und mit einer Deformation von 0,01%. Die Messkurven sind für eine bessere Unterscheidbarkeit der Proben lediglich über 10 h dargestellt, für nachfolgende Auswertungen wurde jedoch der gesamte Messbereich herangezogen.

In ihrer Kristallisationskinetik unterscheiden sich die vermessenen Proben drastisch. Während ein mit Dibutylamin terminiertes Polyurethan bereits beim Abkühlen auf 5 °C kristallisierte (nicht abgebildet), benötigt die Kristallisation kettenverlängerter und hydrolysierter Filme oft Stunden bis Tage. In allen Filmen findet jedoch ein deutlicher Anstieg der Speichermoduln statt. Die Absolutwerte der kristallisierten Proben sind wie im vorigen Abschnitt beschrieben nicht aussagekräftig. Da mit der Präsenz von Fehlstellen jedoch lediglich eine Verschiebung hin zu niedrigeren Moduln stattfindet, eignet sich die Rheologie dennoch als Messmethode für die Kristallisationskinetik.

Zur weiteren Analyse wurden die Wendepunkte mehrerer Kurven ermittelt, um den Einfluss von Typ und Menge des eingesetzten Kettenverlängerers zu bestimmen. Die erhaltenen Werte sind in Abbildung 47 dargestellt. Von den untersuchten Proben weist lediglich das mit 100 mol% IPDA hergestellte Polyurethan ein etwas niedrigeres Molekulargewicht auf (vgl. Abschnitt 3.2.3), alle anderen Proben besitzen ähnliche Molekulargewichte. Daher sind die unterschiedlichen Kristallisationszeiten abgesehen von der Probe mit 100 mol% IPDA primär auf die verschiedenen Hartsegmentstrukturen zurückzuführen.

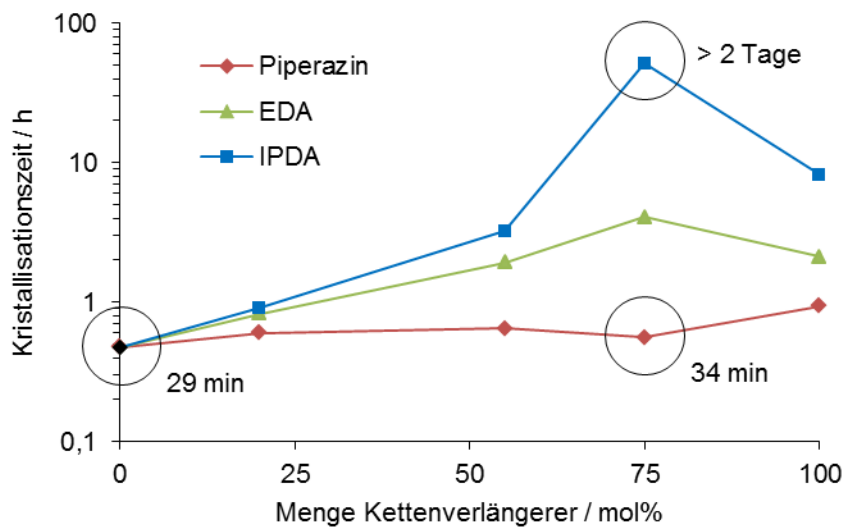


Abbildung 47 – Kristallisationszeiten von kettenverlängerten und hydrolysierten Präpolymeren.
Die angegebenen Kristallisationszeiten sind Wendepunkte aus den zuvor dargestellten isothermen Messkurven bei 5 °C.

Alle Kettenverlängerer bewirken eine Zunahme der Kristallisationszeit im Vergleich zur vollhydrolysierten Probe. Insbesondere EDA und IPDA führen zu einer drastischen Herabsetzung der Kristallisationsgeschwindigkeit, hier zeigt sich der größte Einfluss bei Zugabe von 75 mol% Kettenverlängerer. Der besonders stark ausgeprägte Einfluss von IPDA könnte auf die relativ sperrigen cyclischen Spacer zwischen den Harnstoffgruppen zurückgeführt werden. Im Vergleich zum flexibleren EDA wird hier eine dichte und geordnete Packung im Hartsegment deutlich erschwert, wodurch der Grad der Phasenseparation in Hart- und Weichsegmentdomänen vermutlich verringert wird. Die hiermit verbundene höhere Konzentration an Harnstoffgruppen in den Weichsegmentdomänen sollte die Kristallisationsgeschwindigkeit herabsetzen.

Der geringste Effekt zeigt sich bei der Verwendung von Piperazin, die Kristallisation findet hier im Vergleich zur vollhydrolysierten Probe nur geringfügig langsamer statt. Interessanterweise liegt hier der Maximalwert bei 100 mol% Kettenverlängerer, vermutlich sind mit Piperazin die Wechselwirkungen zwischen Hartsegment und PTMA-Segmenten deutlich schwächer als beim Einsatz von IPDA oder EDA.

Insgesamt zeigt sich bei den Polyurethanen mit sehr ähnlichen Molekulargewichten ein drastischer Einfluss einzelner Segmente auf die thermomechanischen Eigenschaften. Gerade mit dem Einbau eines Hartsegments mit starker Wechselwirkung zu PTMA-Segmenten wird die Kristallisationsgeschwindigkeit drastisch herabgesetzt und die Kristallisation kann über ein weites Zeitfenster für mögliche Anwendungen eingestellt werden.

3.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die physikalische Vernetzung von Polyurethanen durch Kristallite und Hartsegmentdomänen betrachtet. Für die Untersuchungen zur Kristallisation wurden Polyurethane mit einem kristallisierbaren Polyester synthetisiert und anschließend emulgiert. Interessanterweise wurden beim Einsatz verschieden hydrophiler Polyether-Polyole signifikante Stabilitätsunterschiede beobachtet. Während propylenoxidreiche Polyurethane eine hohe kolloidale Stabilität aufwiesen, zeigte sich bei ethylenoxidreichen Polyurethanen eine deutlich verminderte Langzeitstabilität. Gestützt von einer breit aufgestellten Analytik wurde hierzu eine Hypothese aufgestellt: Hydrophobe propylenoxidreiche Segmente mischen sich homogen mit Polyester-Segmenten und inhibieren die Kristallitnukleation in den Partikeln. Bei hydrophilen ethylenoxidreichen Segmenten hingegen findet in Gegenwart von Wasser eine Phasenseparation statt, die Kristallitnukleation wird hier nicht zurückgedrängt. Durch die Bildung von Kristalliten an den Partikeloberflächen wird das kugelsymmetrische Abstoßungspotential um die Partikel durchbrochen und eine Koagulation von Partikeln ermöglicht.

Eine Kristallisationsinhibierung findet jedoch nur in Dispersion statt; nach dem Trocknen der Miniemulsionen werden auch aus amorphen Partikeln hochkristalline Filme erhalten. Die Inhibierung scheint somit ein kombinierter Effekt von propylenoxidreichen Segmenten und den eingeschränkten Dimensionen der Partikel zu sein. Mit der Kristallisation werden in den Polyurethanen physikalische Vernetzungsstellen eingeführt und die zuvor fließfähigen Polymere bilden elastische, mechanisch feste Filme.

Neben der physikalischen Vernetzung mit Kristalliten wurden verschiedene Hartsegmente untersucht. Diese wurden durch eine Kettenverlängerung isocyanatterminierter Präpolymere in Dispersion eingeführt. Der Einsatz von nukleophilen Diaminen als Kettenverlängerer erlaubte hierbei signifikante Modifikationen der Polymereigenschaften unter Erhaltung der kolloidalen Stabilität.

Aufgrund einer teilweisen Hydrolyse von Isocyanatgruppen erwiesen sich 75 mol% Kettenverlängerer als maximale Menge, bei welcher kein überschüssiges Diamin in der Dispersion verblieb. Während mit dieser Menge praktisch dieselben Molekulargewichte wie bei der vollständigen Hydrolyse von Isocyanatgruppen gefunden wurde, konnten mit den verwendeten Diaminen jedoch unterschiedliche thermomechanische Eigenschaften erhalten werden. Mit Piperazin und durch Hydrolyse wird ein Hartsegment gebildet, welches relativ schwache intermolekulare Wechselwirkungen eingeht. Im Gegensatz hierzu finden deutlich stärkere Veränderungen durch den Einsatz von Ethylendiamin und Isophorondiamin statt, welche insbesondere die Kristallisationskinetik von Polyester-Segmenten beeinflussen. Bei Ethylendiamin wurde dies auf eine hohe Symmetrie des gebildeten Hartsegments und die Separation in Hart- und Weichsegmentdomänen zurückgeführt. Das asymmetrische Isophorondiamin liegt im Vergleich hierzu vermutlich stärker mit dem Weichsegment vermischt vor, wodurch die Kristallisationsgeschwindigkeit am stärksten herabgesetzt wird. Relativ zur Hydrolyse verläuft die Kristallisation hier um mehr als zwei Größenordnungen langsamer.

Sowohl über das Weich- als auch das Hartsegment ist eine physikalische Vernetzung der Polyurethane realisierbar. Dies ist gerade für Polyurethandispersionen wichtig, welche typischerweise lineare Polymerketten enthalten und andernfalls keine Filme mit hoher mechanischer Festigkeit ausbilden. Neben der physikalischen Vernetzung kann auch eine chemische Vernetzung über kovalente Bindungen durchgeführt werden, welche anhand mehrerer Systeme im folgenden Kapitel dargestellt wird.

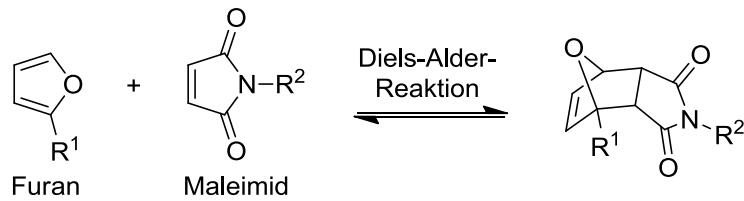
4 Reaktionen funktionalisierter Polyurethanpartikel

Wie bereits im vorigen Kapitel beschrieben wurde, ist für hohe mechanische Festigkeiten verfilmter Polyurethandispersionen eine Vernetzung nötig. Während die zuvor dargestellte physikalische Vernetzung typischerweise schnell erfolgt und oftmals durch ein einfaches Abkühlen der Filme erreicht werden kann, versagen viele physikalische Vernetzungsstellen bei höheren Temperaturen: Kristalline Bereiche schmelzen, glasartige Domänen erweichen. Ferner weisen die Wasserstoffbrücken und Van-der-Waals-Wechselwirkungen der physikalischen Vernetzungspunkte im Vergleich zu typischen kovalenten Bindungen eine niedrige Bildungsenthalpie auf^[144]. Mit rein physikalisch vernetzten Polymeren kann daher bei einer mechanischen Dauerbelastung ein langsames Nachgeben nicht ausgeschlossen werden. Für Anwendungen mit entsprechendem Anforderungsprofil wird somit eine (zusätzliche) chemische Vernetzung benötigt. In diesem Kapitel werden verschieden funktionalisierte Polyurethane und Reaktionen zur Einführung kovalenter Bindungen vorgestellt. Die definierte Funktionalisierung aller Polyurethanketten und eine hohe Kontrolle über die Polymerzusammensetzung ermöglichen dabei die Herstellung von Filmen mit besonders hohen mechanischen Festigkeiten.

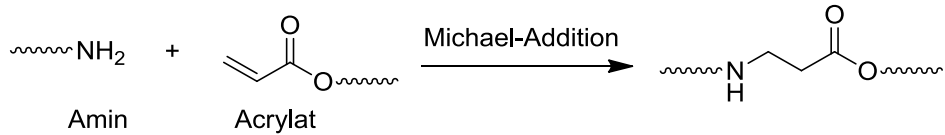
Während hierbei ein vorwiegend materialwissenschaftlicher Blick auf die Modifikation mechanischer Eigenschaften geworfen wird, so sind die hochfunktionalisierten Partikel mit definierten Polymerstrukturen auch für Anwendungsfelder jenseits der Materialwissenschaften relevant. Furan- und Maleimidgruppen können beispielsweise für die Funktionalisierung polymerer Nanopartikel und Mizellen herangezogen werden^[145-148]. Maleimidgruppen reagieren mit Thiolen unter milden Bedingungen in sehr hohen Ausbeuten, eine häufig verwendete „Click“-Reaktion^[149]. Die Funktionalisierung mit Peptiden oder Antikörpern, der Einschluss biologisch aktiver Substanzen sowie die Markierung zur Verwendung als Sensoren sind nur wenige der vielen Möglichkeiten, welche sich hierbei bieten. Am Ende des Kapitels wird als Beispiel für eine Partikelfunktionalisierung mit Biomolekülen die Umsetzung maleimidfunktionalisierter Partikel mit der Aminosäure Cystein gezeigt.

Ein Überblick zu den eingesetzten Reaktionen befindet sich in Schema 15. Die Diels-Alder-Reaktion (Abschnitt 4.2) eignet sich als Gleichgewichtsreaktion zum Aufbau thermoresponsiver Polymere, welche bei höheren Temperaturen reversibel aufgebrochen werden können. Hierbei werden difunktionelle Polyurethane eingesetzt, um lineare Reaktionsprodukte zu erhalten und das temperaturabhängige Gleichgewicht der Reaktion genauer untersuchen zu können.

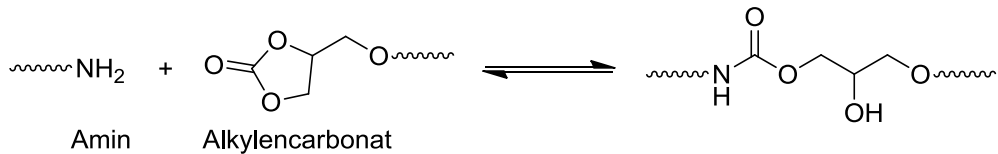
Abschnitt 4.2



Abschnitt 4.3



Abschnitt 4.4



Schema 15 – Vorgestellte Reaktionen von funktionalisierten Polyurethanen.

Die Diels-Alder-Reaktion (Abschnitt 4.2) ermöglicht eine thermoreversible kovalente Vernetzung, die hierfür eingesetzten Maleimide können auch eine „Click“-Reaktion mit Thiolen eingehen.

Aminfunktionalisierte Polyurethane werden in der vorliegenden Arbeit mit acrylat- (Abschnitt 4.3) und alkylencarbonatfunktionalisierten Polyurethanen (Abschnitt 4.4) umgesetzt. Bei der Reaktion der Amine mit dem Alkylencarbonat-Polyurethan kann ein weiteres Isomer entstehen, welches in diesem Schema nicht abgebildet ist.

Als weitere Möglichkeiten zur Einführung kovalenter Bindungen sind die Umsetzungen hochfunktionalisierter Amin-Polyurethane mit acrylat- und alkylencarbonatfunktionalisierten Polyurethanen dargestellt. Der Einsatz tetrafunktionaler Amine führt hierbei zu vernetzten Filmen, welche zwar analytisch schwerer greifbar sind, jedoch bereits in großer Nähe zu Klebstoffanwendungen stehen. Die Michael-Addition von Aminen an Acrylate ist für ihre hohen Ausbeuten bekannt und wird mit den entsprechend funktionalisierten Polyurethanen in Abschnitt 4.3 dargestellt. Acrylatfunktionalisierte Polyurethane eignen sich ferner für strahlungshärtende Beschichtungen, welche in industriellen Anwendungen eingesetzt werden^[54, 70]. In der Umsetzung von amin- und alkylencarbonatfunktionalisierten Polyurethanen werden ohne den Einsatz von Isocyanaten weitere Urethangruppen gebildet. Diese äußerst interessante Reaktion wird in Abschnitt 4.4 beschrieben.

4.1 Konzeptbeschreibung: Latent-reaktive Dispersionsmischungen

In diesem Kapitel werden funktionalisierte Polyurethane mit unterschiedlicher Reaktivität getrennt synthetisiert und emulgiert. Anschließend werden die erhaltenen Dispersionen gemischt, wie in Abbildung 48 illustriert. Da die komplementären Gruppen durch das Wasser voneinander separiert vorliegen, sollten diese latent-reaktiven Mischungen stabil bleiben, ohne dass eine Reaktion stattfindet.

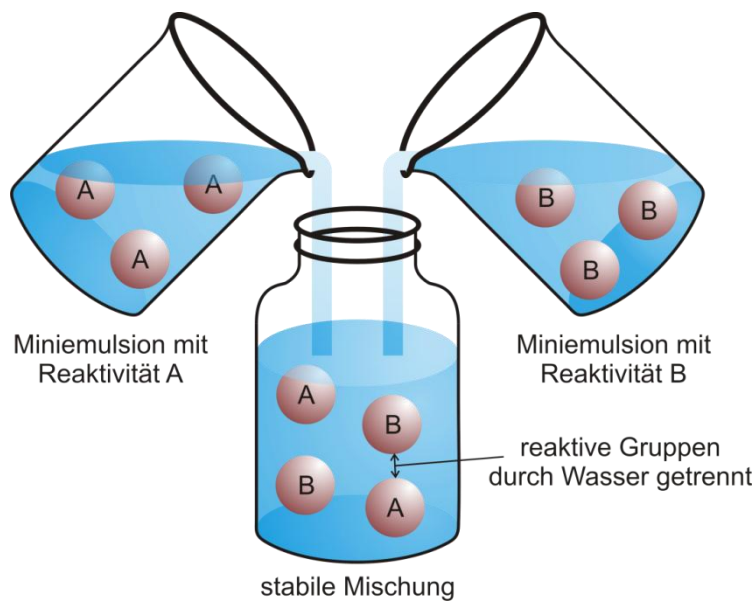


Abbildung 48 – Grafische Illustration der Herstellung latent-reaktiver Dispersionsmischungen.

Die Dispersionen mit unterschiedlicher Reaktivität werden getrennt hergestellt und anschließend gemischt. Da die reaktiven Gruppen durch die Wasserphase getrennt vorliegen, sollte in der Mischung keine Reaktion stattfinden.

Bei der Trocknung der Mischungen kommen die vormals getrennten Partikel, wie in Abbildung 49 dargestellt, in Kontakt und durch die Interdiffusion von Polymerketten wird eine Reaktion der funktionellen Gruppen ermöglicht.

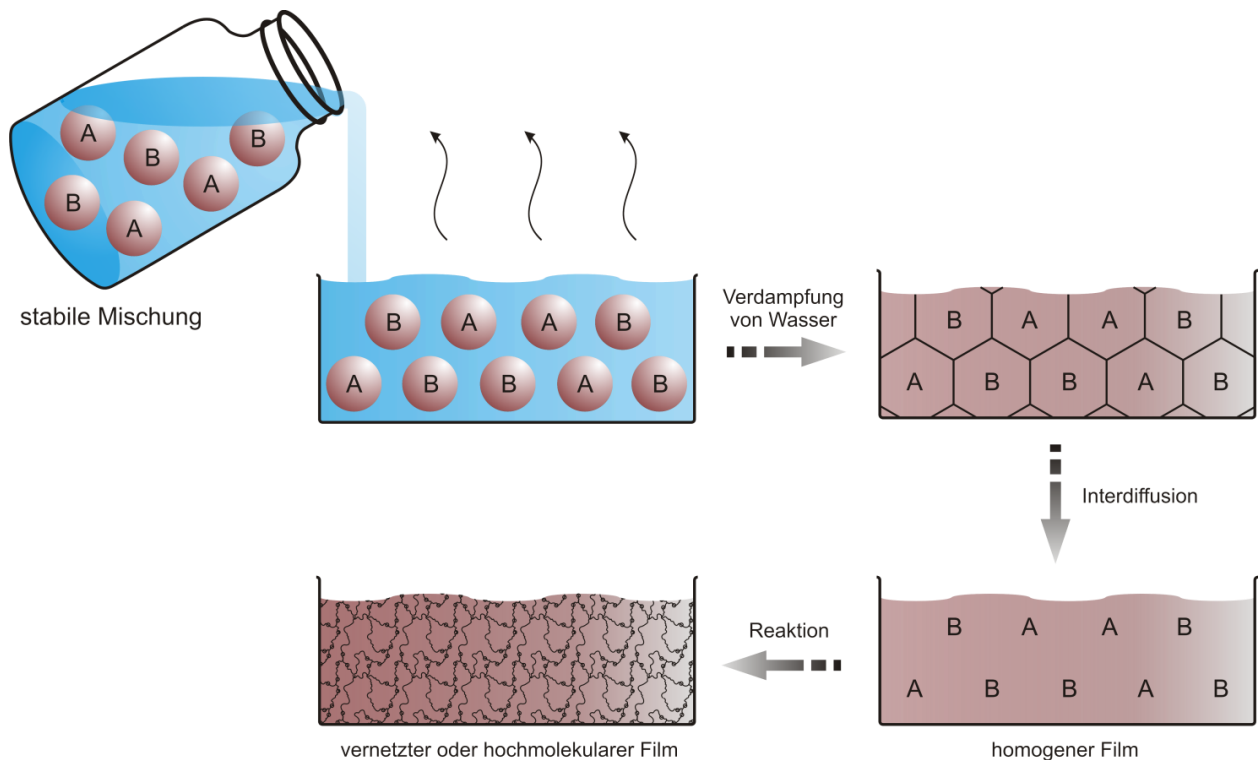


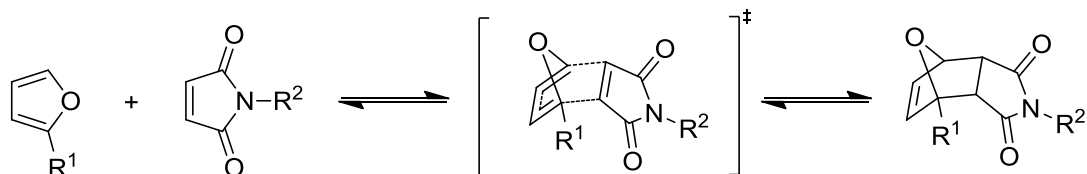
Abbildung 49 – Prinzip der Verfilmung latent reaktiver Dispersionsmischungen.

Zunächst verdampft Wasser von der Dispersionsmischung, bis die Partikel miteinander in Kontakt kommen. Nach bzw. während der Interdiffusion kommen die reaktiven Gruppen miteinander in Kontakt und reagieren zu einem vernetzten oder hochmolekularen Film.

Die Reaktionen sollen die in Abschnitt 2.3.5 diskutierte Nachvernetzung herbeiführen und so zu Filmen mit hoher mechanischer Festigkeit führen.

4.2 Diels-Alder-Reaktion: Furan und Maleimid

Die Diels-Alder-Reaktion ist eine [4+2]-Cycloaddition, welche bei den meisten Systemen thermoreversibel über einen konzertierten Mechanismus verläuft^[150, 151]. Im Folgenden wird die Diels-Alder-Reaktion zwischen Furanen und Maleimiden betrachtet, welche in Schema 16 dargestellt ist.



Schema 16 – Diels-Alder-Reaktion zwischen Furanen und Maleimiden.

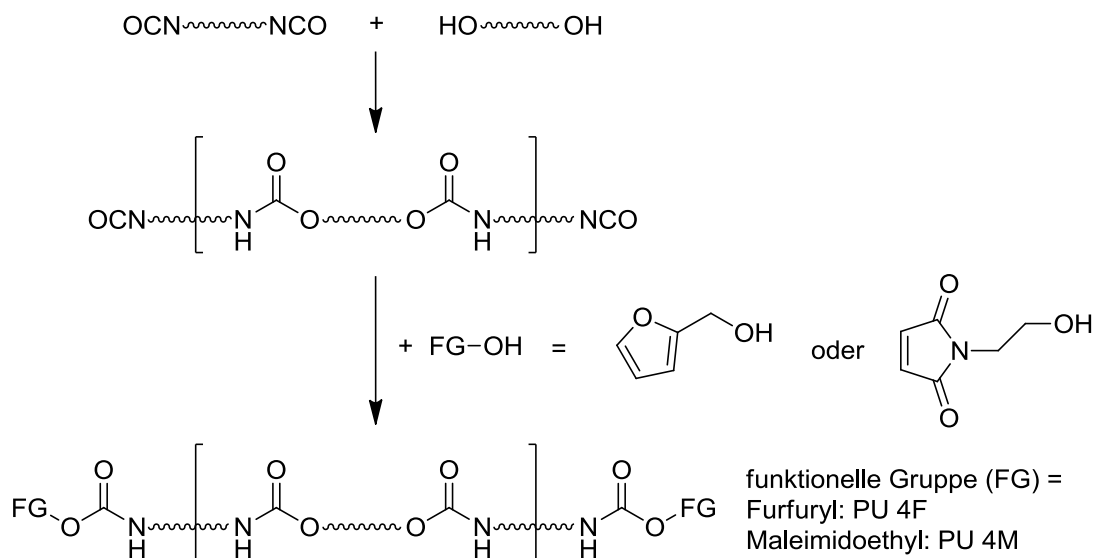
Die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Furanen und Maleimide sind über die Substituenten R^1 und R^2 an die Polyurethane angebunden. Die Reaktion ist thermoreversibel und verläuft konzertiert. Bei Temperaturen ab 90 bis 110 °C findet die als Retro-Diels-Alder-Reaktion bezeichnete Rückreaktion statt.

Mit Furanen und Maleimiden findet unterhalb von 60 bis 65 °C vorrangig die Adduktbildung statt^[152, 153] während die Rückreaktion (Retro-Diels-Alder-Reaktion) nach Literaturangaben ab 90 bis 110 °C dominiert^[152, 153]. Bei dazwischenliegenden Bedingungen hängt das Produkt/Edukt-Verhältnis der Gleichgewichtsreaktion stark von der Temperatur ab.

Die reaktiven Furan- und Maleimidgruppen können als Seitengruppen^[154-156] angebunden werden oder in das Polymerrückgrat^[152, 157-159] eingebaut werden, um anschließend polymeranaloge Reaktionen sowie Polyadditionen zu ermöglichen. Äußerst interessant ist hierbei insbesondere die Thermoreversibilität der Diels-Alder-Reaktion, durch welche selbstheilende Materialien hergestellt werden können^[152, 155, 156].

4.2.1 Herstellung der funktionalisierten Polyurethandispersionen

Die funktionalisierten Polyurethane wurden in zwei Stufen synthetisiert, wie in Schema 17 illustriert. Zunächst wurden isocyanatreaktive Präpolymere hergestellt, diese wurden anschließend mit Furfurylalkohol oder *N*-Hydroxyethylmaleimid umgesetzt.



Schema 17 – Herstellung furan- und maleimidfunktionalisierter Polyurethane in zwei Schritten.

Zunächst erfolgt die Synthese isocyanateterminierter Präpolymere, welche anschließend mit Furfurylalkohol oder *N*-Hydroxyethylmaleimid zu PU 4F bzw. PU 4M umgesetzt werden.

Die Zusammensetzung des Polyurethans basierte dabei primär aus Isophorondiamin und Polypropylenoxid. Zur anionischen und nichtionischen Partikelstabilisierung wurden die in Kapitel 3 beschriebenen hydrophilen Polyole EOPO-80 und SPPO eingesetzt. Mit den Proben erhaltene GPC-Messkurven sind in Abbildung 50 dargestellt. Die

erhaltenen Polyurethane werden im Folgenden als 4F (Furfuryl-Endgruppe) und 4M (Maleimidoethyl-Endgruppe) bezeichnet.

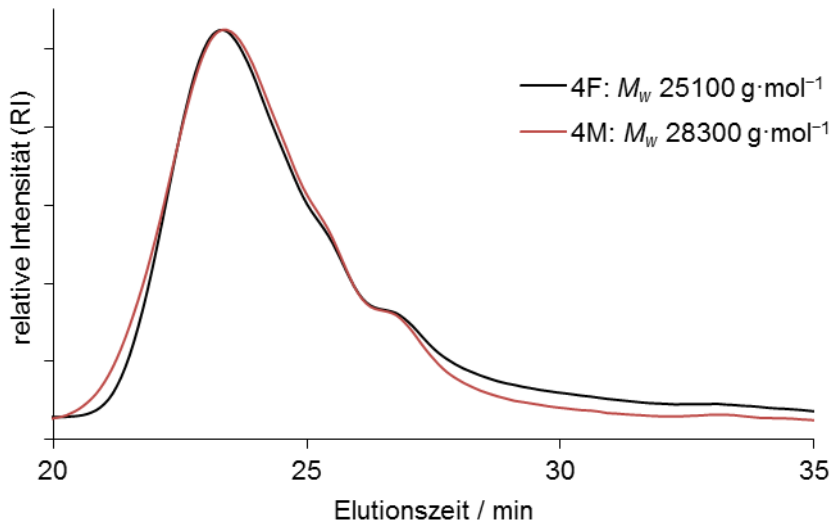


Abbildung 50 – GPC-Daten der furan- und maleimidfunktionalisierten Polyurethane 4F und 4M.

Die dargestellten Messkurven wurden mit einem Brechungsindex-Detektor (RI) ermittelt, als Elutionsmittel wurde Tetrahydrofuran eingesetzt.

Die verwendeten Polyurethane besitzen eine fast identische Molekulargewichtsverteilung, es konnte somit eine hohe Reproduzierbarkeit der Synthese erreicht werden. Die Polyurethane wurden miniemulgiert, ermittelte Eigenschaften der erhaltenen Dispersionen sind in Abbildung 51 dargestellt. Für die Emulgierung wurde Aceton als Hilfslösungsmittel eingesetzt, welches nach der Homogenisierung destillativ entfernt wurde.

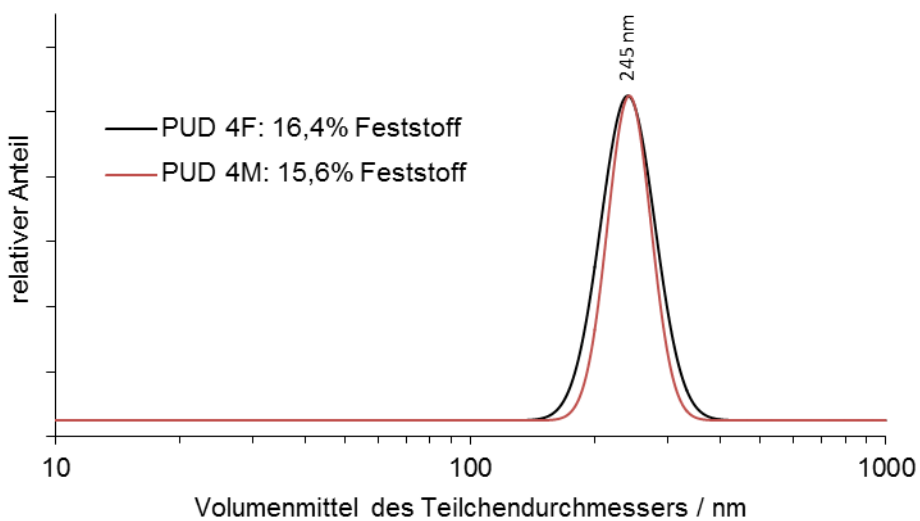


Abbildung 51 – DLS-Ergebnisse von PUD 4F und PUD 4M.

Dargestellt ist die berechnete logarithmische Normalverteilung, die Legende enthält den ermittelten Feststoffgehalt.

Die synthetisierten Miniemulsionen weisen praktisch die gleichen Partikelgrößen sowie Größenverteilungen auf. Die Ergebnisse weisen neben einer hohen Reproduzierbarkeit darauf hin, dass die Art der terminalen Funktionalisierung der Polyurethane hier keinen maßgeblichen Einfluss auf die Partikelbildung hat.

4.2.2 Reaktionskinetik

Die Miniemulsionen mit Furan- und Maleimidfunktionalität wurden in äquimolarem Verhältnis zusammengeführt. Anschließend wurde die Mischung getrocknet und bei 50 °C gelagert, um die Diels-Alder-Reaktion zu untersuchen. Die Entwicklung des Molekulargewichts während der Lagerung ist in Abbildung 52 gezeigt.

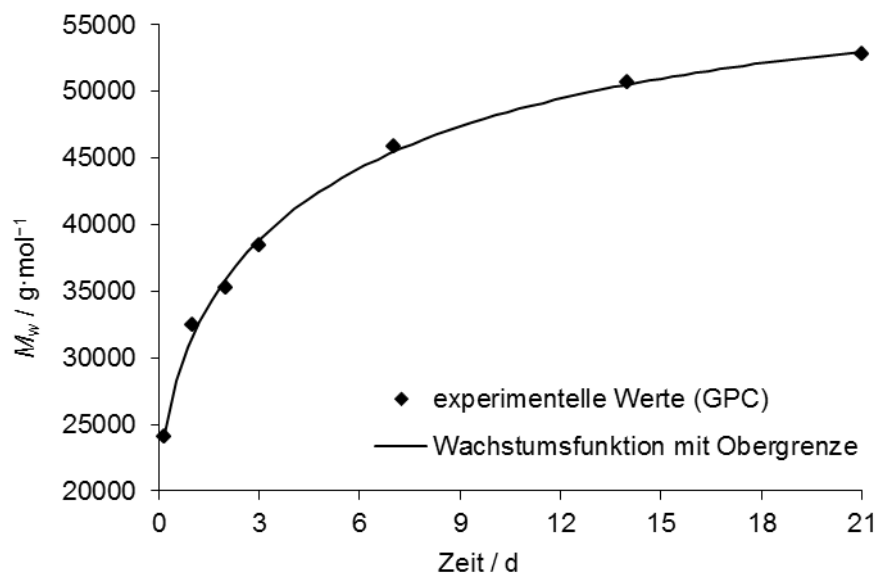


Abbildung 52 – Reaktionskinetik der Diels-Alder-Reaktion bei 50 °C (GPC und Kurvenfit).

Auf die mittels GPC erhaltenen Werte (diskrete Punkte) wurde mit guter Übereinstimmung eine Wachstumsfunktion mit Obergrenze angepasst (durchgezogene Linie). Diese Kinetik ist mit einer reversiblen Diels-Alder-Reaktion kongruent, für welche ein temperaturabhängiges Ceiling-Molekulargewicht erwartet werden kann.

Über die Zeit wird ein Anstieg im Molekulargewicht beobachtet, was auf die Diels-Alder-Reaktion zurückgeführt werden kann. Nach etwa einer Woche ist das Molekulargewicht um den Faktor 2 gestiegen; über 3 Wochen wurde ein Anstieg von 24100 auf ca. 52800 g·mol⁻¹ verzeichnet.

Mit der Formel

$$\text{Umsatz} = 1 - \frac{M_w(\text{Beginn})}{M_w(\text{Ende})},$$

entspricht dies einem Umsatz von 54%. Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurde ein ähnlicher Wert ermittelt (Integral des Peaks bei 5,4 ppm; Proton in Position 5 des Furanrings zugeordnet; 66% Umsatz).

Polymere, welche in Gleichgewichtsreaktionen (z.B. radikalischen Polymerisationen) gebildet werden, weisen ein temperaturabhängiges Ceiling-Molekulargewicht auf^[160]. Da die verwendete Reaktion reversibel ist, wird hier ebenfalls eine solche thermodynamische Begrenzung des maximal möglichen Molekulargewichts erwartet. Aufgrund dessen wurde eine Wachstumsfunktion mit Obergrenze auf die gemessene Reaktionskinetik angepasst:

$$M_w = M_{w,max} - a \cdot \exp(-(bt)^c).$$

Die errechnete Funktion ist im Grafen als durchgezogene Linie dargestellt. Aus den Anpassungsdaten ergibt sich für das maximale Gewichtsmittel der Molmasse ($M_{w,max}$) ein Wert von ca. $58000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Die mechanischen Eigenschaften wurden mittels Rheologieexperimenten näher untersucht. Da sich die reinen maleimidfunktionalisierten Polyurethane und Dispersionen bei einer längeren Lagerung deutlich veränderten, wurden für die Rheologieexperimente neue PU-Chargen und PUDs synthetisiert. Vermutlich erfolgte während der Lagerung eine radikalische Polymerisation der Maleimidgruppen, welche in der Literatur beschrieben ist^[161]. Die radikalische Polymerisation könnte für zukünftige Anwendungen durch den Einsatz von Radikalfängern unterbunden werden, um lagerstabile Dispersionen zu ermöglichen.

Eine äquimolare Mischung von furan- und maleimidfunktionalisierten Polyurethandispersionen wurde getrocknet und 21 Tage bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert; nach der Lagerung sollten in der Probe weitestgehend Gleichgewichtsbedingungen vorliegen. Zum Vergleich wurden reine furan- und maleimidfunktionalisierte Dispersionen ebenfalls getrocknet. Die Ergebnisse der Rheologieuntersuchungen sind in Abbildung 53 dargestellt.

Ein Vergleich des maleimidfunktionalisierten Polyurethans mit seinem Furan-Gegenstück zeigt höhere Moduln und verringerte Werte von $\tan\delta$ für das Maleimid-PU. Hierfür sind zwei Ursachen denkbar. Zunächst könnten die Carbonylgruppen im Maleimid stärkere intermolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden als die Furanringe, ferner war das Molekulargewicht von PU 4M geringfügig höher.

Die Unterschiede zwischen den reinen funktionalisierten Polyurethanen und dem reagierten Film sind deutlich stärker ausgeprägt. Während der Verlustmodul der Mi-

schung um etwa eine Größenordnung höher liegt, steigt der Speichermodul um bis zu 3 Größenordnungen an. Es findet mit der Reaktion somit eine deutliche Verfestigung des Films statt.

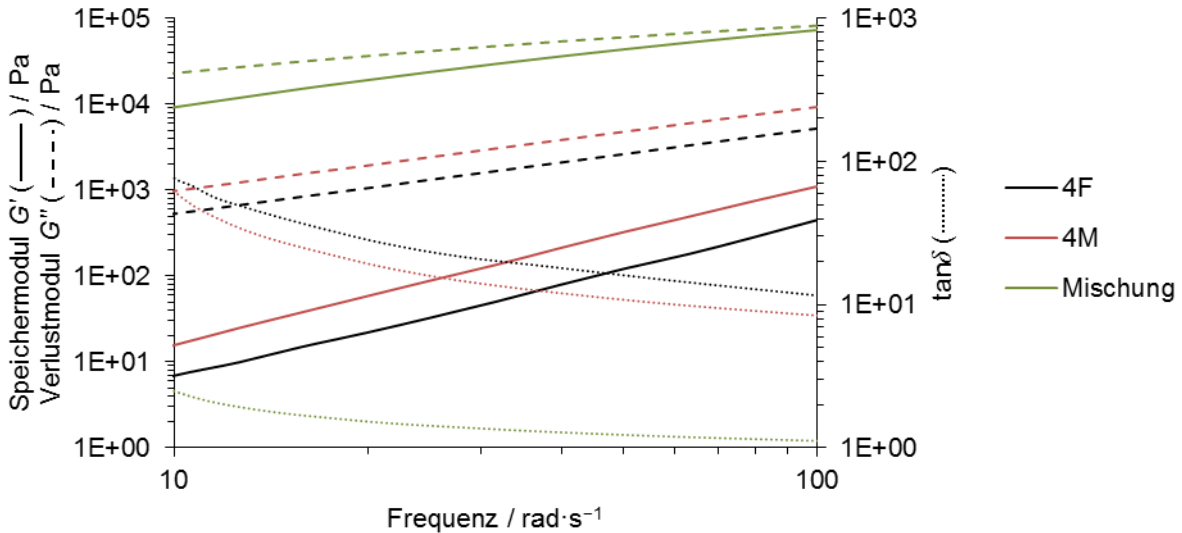


Abbildung 53 – Oszillatorische Rheologie der Proben 4F, 4M und einer vorreagierten Mischung.

Für die Untersuchungen wurden die funktionalisierten PUDs einzeln und als äquimolare Mischung nach Endgruppen verfilmt. Die Mischung wurde vor der Messung 21 d bei 50 °C gelagert. Für die Messungen wurde eine Deformation von 0,1% bei 50 °C eingesetzt.

Die $\tan\delta$ -Werte der reinen funktionalisierten PUs sind relativ hoch. Dies bedeutet, dass sich die Materialien wie viskose Flüssigkeiten verhalten (vgl. Abschnitt 8.1.4). Ein flüssiges Verhalten ist in Anwendungen wichtig, bei welchen Oberflächen homogen bedeckt werden sollen. Mit der Aushärtung verändern sich die viskoelastischen Eigenschaften und der Festkörpercharakter nimmt deutlich zu. Dieser Wechsel zu einem vorwiegend festen und elastischen Verhalten wird in Beschichtungen oder Verklebungen benötigt, wo die Filme hohen mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt werden.

Während die Rheologiedaten bereits eine hohe Nützlichkeit für kommerzielle Anwendungen aufzeigen, wurden zwecks der vereinfachten Analytik lediglich lineare Polyurethane eingesetzt. Bei Einführung höherfunktioneller Polyurethane sollten vernetzte Polymerfilme erhalten werden. Das feststoffartige und elastische Verhalten wäre dann noch stärker ausgeprägt, viskoses Fließen oder Kriechen wären nicht mehr möglich.

4.2.3 Stabilität der Miniemulsionsmischungen

Die kolloidale Stabilität von Miniemulsionsmischungen ist eine Grundvoraussetzung für das Konzept latent-reaktiver Dispersionen. Reaktionen zwischen Furan- und Maleimid-

gruppen im Heterophasensystem könnten jedoch zur Bildung von Partikelaggregaten führen und somit die kolloidale Stabilität kompromittieren. Diese Aggregate von Partikeln wären mittels DLS detektierbar, es würden ein Anstieg der Teilchengrößen sowie eine Verbreiterung der Größenverteilung gemessen werden. Im Extremfall könnten die Aggregate einen Niederschlag bilden und bereits visuell beobachtbar werden.

Um die kolloidale Stabilität zu untersuchen, wurde eine äquimolare Mischung von Furan- und maleimidfunktionalisierten Miniemulsionen hergestellt (16,0% Feststoffanteil) und bei 50 °C gelagert. Hierbei wurde kein Koagulat beobachtet, gemessene DLS-Werte sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7 – DLS-Ergebnisse einer bei 50 °C gelagerten Mischung der Dispersionen 4F und 4M.
Die Mischung wies einen Feststoffgehalt von 16,0% auf.

Zeit / d	d_v / nm	Standardabweichung
0	250	0,17
7	249	0,17
28	249	0,19

Die mittleren Partikelgrößen der Miniemulsionsmischung bleiben bei der Lagerung konstant und Änderungen der Standardabweichung befinden sich im Fehlerbereich der Messmethode. Die kolloidale Stabilität scheint somit nicht beeinträchtigt zu werden. Tests mit gelagerten Mischungen zeigten weiterhin, dass die Reaktivität der Dispersionsmischungen erhalten bleibt.

4.2.4 Thermoreversibilität der Reaktion

Wie bereits zuvor erwähnt, können mit der thermoreversiblen Diels-Alder-Reaktion selbstheilende Materialien hergestellt werden. Für eine Untersuchung der Rückreaktion ist zunächst die Adduktbildung nötig. Hierfür wurde eine Miniemulsionsmischung mit Furan- und maleimidfunktionalisierten Polyurethanen getrocknet und einen Monat bei 50 °C vorreagiert. Anschließend wurden die Proben bei 60, 70 und 90 °C für 3 Tage unter Stickstoffatmosphäre gelagert. Die erhaltenen GPC-Messkurven sind in Abbildung 54 gezeigt.

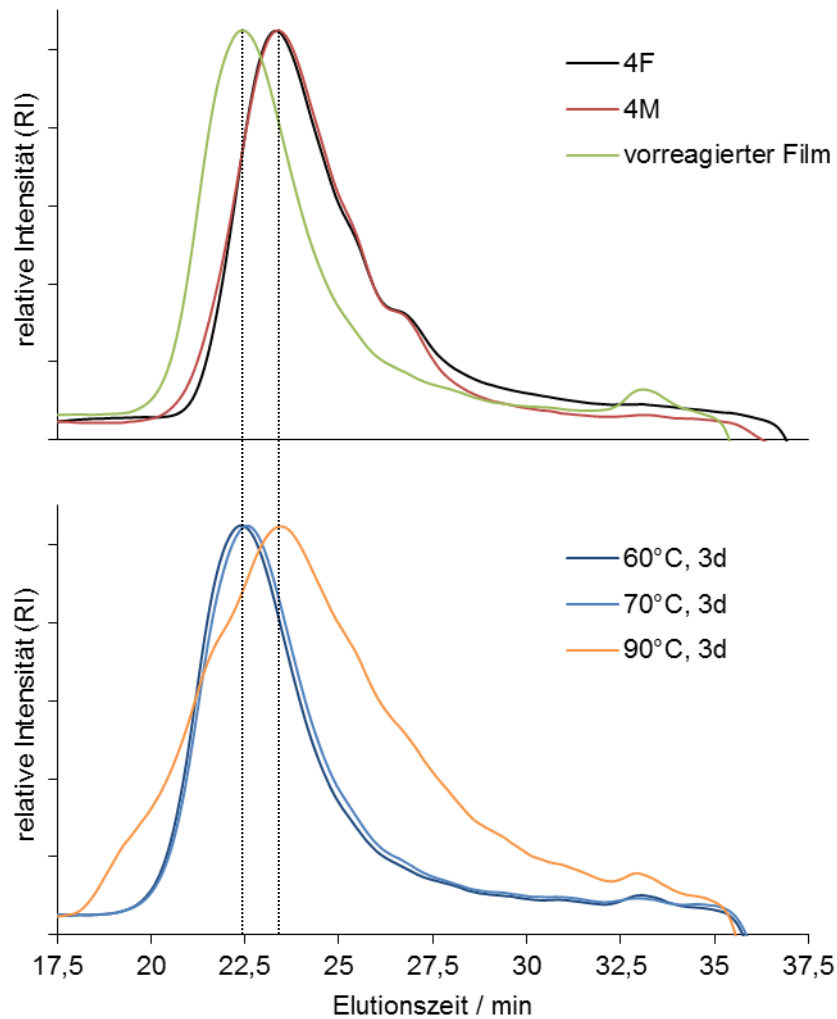


Abbildung 54 – GPC-Elugramme von Polyurethanfilmen vor (oben) und nach der Retro-Diels-Alder-Reaktion (unten).

Ein vorreagierter Film (1 Woche bei 50 °C) wurde für 3 d bei verschiedenen Temperaturen gelagert und mittels GPC untersucht. Als Referenz für eine vollständige Rückreaktion zu den Edukten sind Elugramme der Polyurethanrohstoffe 4F und 4M ebenfalls aufgeführt.

Die Molekulargewichtsverteilungen der reinen furan- und maleimidfunktionalisierten Polyurethane sind Referenzwerte für die vollständige Rückreaktion. Geringere Molekulargewichte als die der reinen Polyurethane weisen auf eine Materialzersetzung hin. Der eine Woche bei 50 °C vorreagierte Film stellt den Ausgangspunkt des Thermoreversibilitätsexperiments dar und dient als Referenz für die Erhöhung oder Erniedrigung des Molekulargewichts bei höheren Temperaturen.

Das Molekulargewicht scheint sich während der Lagerung bei 60 oder 70 °C kaum zu ändern. Es scheint in diesem Temperaturbereich somit weder eine Vor- noch Rückreaktion stattzufinden. Vermutlich liegt die Reaktion für die gegebenen Molekulargewichte in diesem Temperaturbereich nahe dem Gleichgewicht.

Bei 90 °C treten zwei Effekte auf. Zum einen wird hochmolekulares Material gebildet; zum anderen wird das Kurvenmaximum zu niedrigeren Werten hin verschoben. Die Peakverschiebung erfolgt zu den Molekulargewichten der PU-Startmaterialien und kann der Retro-Diels-Alder-Reaktion zugeordnet werden. Hochmolekulare Polymere wurden wahrscheinlich durch die bereits erwähnte radikalische Polymerisation des Maleimids gebildet.

Um die Molekulargewichtsentwicklung bei den entsprechenden Temperaturen näher zu beschreiben, ist die Änderung des Peakmolekulargewichts (Kurvenmaximum in der GPC; M_p) über die Zeit in Abbildung 55 illustriert. Im vorliegenden Fall wurde das Peakmolekulargewicht gewählt, da die Maleimidpolymerisation bei höheren Temperaturen das Gewichtsmittel stark beeinflusst.

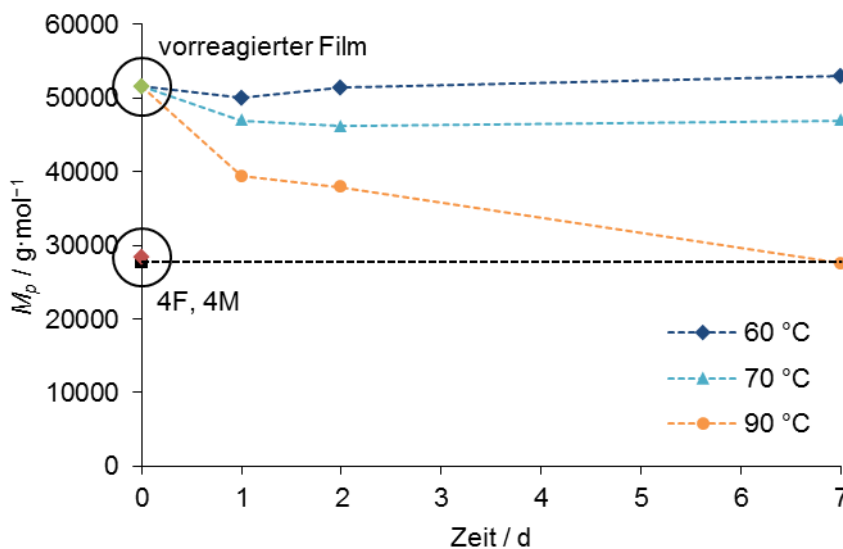


Abbildung 55 – Entwicklung des Peakmolekulargewichts und Retro-Diels-Alder-Reaktion bei verschiedenen Temperaturen.

Ein vorreagierter Film (1 Woche bei 50 °C) wurde für 3 d bei verschiedenen Temperaturen gelagert und mittels GPC untersucht. Als Referenz für eine vollständige Rückreaktion zu den Edukten sind Elugramme der Polyurethanrohstoffe 4F und 4M ebenfalls aufgeführt.

Mit der Erhöhung der Temperatur auf 60 °C ändert sich das Peakmolekulargewicht kaum. Dies legt nahe, dass 60 °C die Gleichgewichtstemperatur für das gegebene Molekulargewicht darstellt. Bei 70 °C nimmt das Molekulargewicht zunächst ab und bleibt anschließend konstant. Vermutlich wird das Peakmolekulargewicht an den neuen Gleichgewichtswert dieser Temperatur angepasst.

Der Temperaturanstieg auf 90 °C hat niedrigere Molekulargewichte zur Folge; der M_p -Wert der reinen furan- und maleimidfunktionalisierten Polyurethane wird nach einer Woche erreicht. Daraus kann geschlossen werden, dass die Retro-Diels-Alder-Reaktion nahezu vollständig abläuft.

Um die Reversibilität der verwendeten Diels-Alder-Reaktion weiter zu untersuchen, wurde ein Rheologieexperiment mit Intervallen bei zwei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Eine Ausgangstemperatur von 50 °C sollte zunächst die Startwerte der Moduln liefern. Bei 90 °C wird eine Erniedrigung der Moduln durch die Retro-Diels-Alder-Reaktion erwartet. Das letzte Intervall bei 50 °C sollte die Diels-Alder-Reaktion induzieren und die Moduln zurück auf die Ausgangswerte erhöhen. Für eine Bestimmung der Effekte, welche nicht von der Diels-Alder-Reaktion stammen, wurden die reinen funktionalisierten Polyurethane ebenfalls vermessen. Die erhaltenen Daten sind in Abbildung 56 abgebildet; alle Filme wurden vor den Messungen getrocknet und eine Woche bei 50 °C gelagert.

Im ersten Intervall bleiben die Moduln der reinen Polyurethane nahezu konstant, wobei eine leichte Zunahme beobachtet werden kann. Die schwache Zunahme könnte auf eine scherinduzierte parallele Ausrichtung der Polyurethanketten zurückgeführt werden, welche stärkere intermolekulare Wechselwirkungen der Urethangruppen ermöglicht. Bei 90 °C nehmen die Speichermoduln über die Zeit drastisch ab, während bei den Verlustmoduln in diesem Intervall eine leichte Zunahme zu verzeichnen ist. Möglicherweise wird die Abnahme der Speichermoduln von einer langsamen Auflösung oder Umorientierung intermolekularer Wasserstoffbrücken verursacht. Die gemessenen Werte im abschließenden Intervall sind relativ konstant für die reinen Polyurethane und die Moduln des ersten Intervalls werden bereits nach kurzer Zeit wieder erreicht.

Die vorreagierte Mischung zeigt ein anderes Verhalten. Die Moduln sind zunächst im ersten Zeitintervall relativ konstant. Womöglich erfolgt die vermutete Ausrichtung der Polyurethanketten bei höherem Molekulargewicht deutlich langsamer und die Änderungen sind schwächer ausgeprägt. Sowohl der Speicher- als auch der Verlustmodul fallen in der Mischung im zweiten Intervall deutlich stärker ab als bei den reinen Polyurethananen, was als deutlicher Hinweis auf eine stattfindende Retro-Diels-Alder-Reaktion interpretiert werden kann.

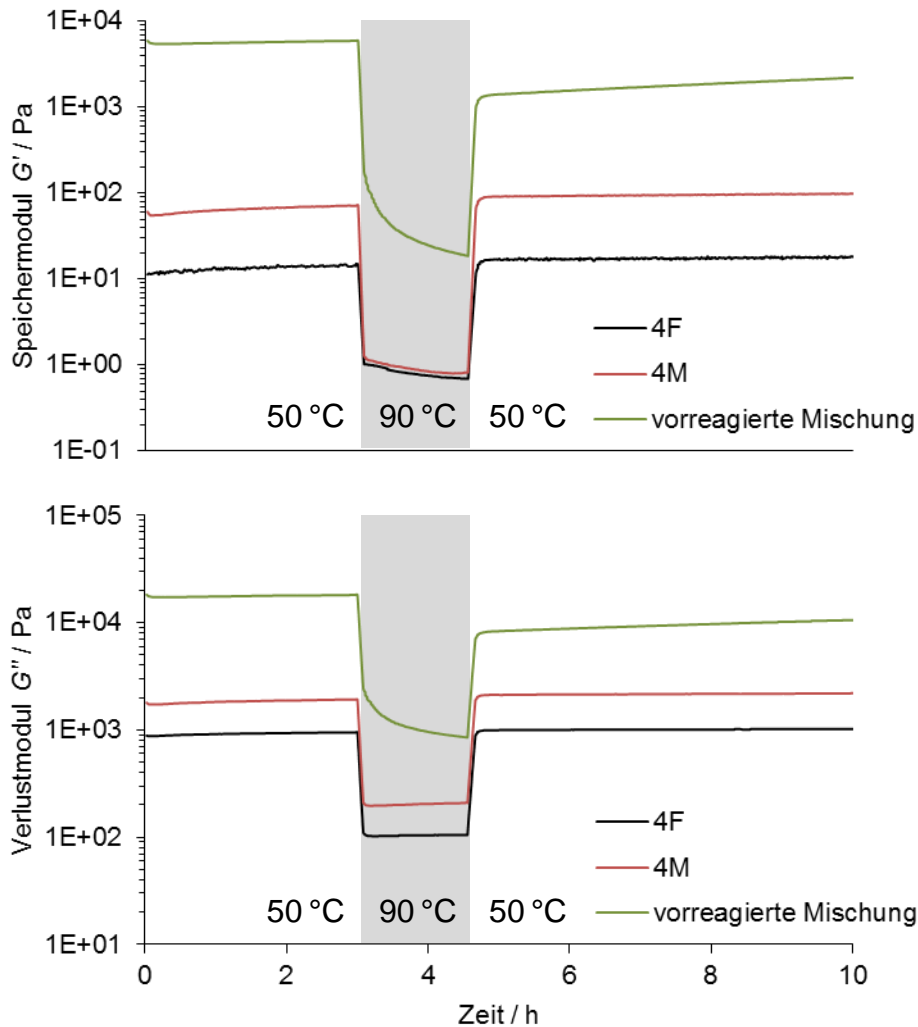


Abbildung 56 – Rheologieeigenschaften einer vorreagierten Mischung (1 Woche bei 50 °C) und der Polyurethane 4F sowie 4M bei verschiedenen Temperaturen.

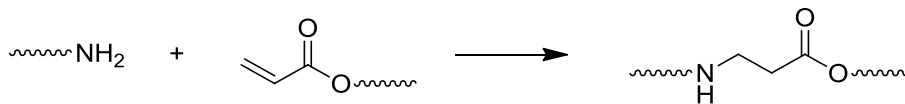
Für die Ermittlung der Diels-Alder- und Retro-Diels-Alder-Reaktion sind insbesondere die Veränderungen in der Mischung während der Verweilzeit bei den entsprechenden Temperaturen von Interesse. Die dargestellten Daten wurden bei einer konstanten Oszillation von $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ erhalten, mit einer Deformation von 0,1% bei 50 °C und 10% bei 90 °C (jeweils im linear-elastischen Bereich).

Im letzten Intervall werden die Werte des ersten Intervalls bei 50 °C zunächst nicht erreicht. Dies steht im Gegensatz zu den reinen Polyurethanen, bei welchen die Moduln in den Intervallen bei 50 °C relativ ähnlich sind. Der „Sprung“ von Messwerten zwischen den Intervallen kann auf die Retro-Diels-Alder-Reaktion bei 90 °C zurückgeführt werden. Ein weiterer Unterschied zwischen Mischung und reinen, funktionalisierten Polyurethanen zeigt sich im zeitlichen Verlauf der Moduln. Während die reinen Polyurethane praktisch konstante Werte aufweisen, steigen die Werte der Mischung langsam an. Hier findet wohl die Reaktion zu den Diels-Alder-Addukten hin statt.

Die aufgeführten Daten zeigen die Thermoreversibilität der verwendeten Reaktion, welche für kommerzielle Anwendungen äußerst interessant erscheint. Insbesondere eine Verwendung für selbstheilende und thermoresponsive Materialien kann empfohlen werden. Während die radikalische Polymerisation der Maleimidgruppen in der vorliegenden Arbeit als Nachteil erscheint, so kann diese durch die Zugabe von Radikalfängern zur Reaktionsmischung unterdrückt werden.

4.3 Michael-Addition: Amin und Acrylat

Bei der Michael-Addition handelt es sich um die Reaktion von Nucleophilen mit akzeptorsubstituierten Alkenen. Im folgenden Kapitel wird die in Schema 18 dargestellte nucleophile Addition von Aminen an Acrylate näher betrachtet (Aza-Michael-Addition).



Schema 18 – Michael-Addition eines Amins an ein Acrylat.

Es wurden difunktionelle Acrylat-Polyurethane und tetrafunktionelle Amin-Polyurethane eingesetzt, um hochvernetzte Filme zu erhalten. Eine GPC-Analytik der Reaktionsprodukte ist daher nicht möglich.

Die Michael-Addition von Aminen an Acrylate läuft typischerweise bereits unter milden Bedingungen und in hohen Ausbeuten ab^[162]. Eine Funktionalisierung von Polyurethanen mit Amino- und Acrylatgruppen erscheint daher für die Nachvernetzung von Polyurethanfilmen äußerst interessant.

Wie im vorigen Abschnitt für das betrachtete Diels-Alder-System beschrieben, werden auch in diesem Kapitel die funktionalisierten Dispersionen voneinander separat hergestellt und anschließend zusammengeführt. Nach Trocknung der Dispersionsmischung kommen die vormals getrennten funktionellen Gruppen im Polymerfilm in Kontakt, wodurch deren Reaktion ermöglicht werden sollte.

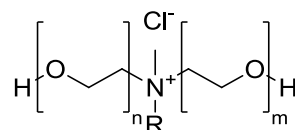
Im Gegensatz zur Diels-Alder-Reaktion ist die eingesetzte Michael-Addition praktisch nicht reversibel. Ferner werden tetrafunktionelle Amin-Polyurethane verwendet, um hochvernetzte Filme erhalten zu können, welche in Klebstoffanwendungen kein Kriechverhalten zeigen. Da mit den vernetzten Filmen keine GPC-Analytik durchführbar ist, werden die Reaktionsprodukte stattdessen mittels Nah-Infrarot-Spektroskopie (NIR-Spektroskopie) und oszillatorischer Rheologie untersucht.

4.3.1 Kationische Stabilisierung

Die vorgeschlagenen Aminogruppen im Polyurethan können die kolloidale Stabilisierung der Dispersion stören: ein Teil der Aminogruppen wird in Wasser protoniert und kann als Ammoniumkationen mit den Ionen der elektrostatischen Doppelschicht wechselwirken. Die in den vorigen Kapiteln beschriebenen Polyurethane tragen anionische Sulfonatgruppen. Da die kationischen Ammoniumgruppen hierzu entgegengesetzt geladen sind, wird die Nettoladung auf der Partikeloberfläche durch die Bildung von Ammoniumionen verringert. Mit der kleineren Gesamtladung wird die interpartikuläre Abstoßung abgeschwächt und die kolloidale Stabilität kompromittiert. Dies wurde in Vorexperimenten beobachtet, bei welchen lediglich eine geringe Aminofunktionalisierung in Kombination mit der anionischen Stabilisierung möglich war.

Der umgekehrte Trend kann bei kationischen Polyurethandispersionen erwartet werden. Die Ammoniumionen steigern die Nettoladung der Partikel, womit üblicherweise eine Erhöhung der kolloidalen Stabilität verbunden ist. Kationische Polyurethandispersionen erscheinen somit für die Einführung von Aminogruppen besonders geeignet.

Statt des anionischen Diols SPPO wurde für die nachfolgenden Experimente das in Schema 19 dargestellte Ammonium-Polyetherpolyol (APEO) eingesetzt.



Schema 19 – Struktur des eingesetzten Ammonium-Polyetherpolyols (APEO).

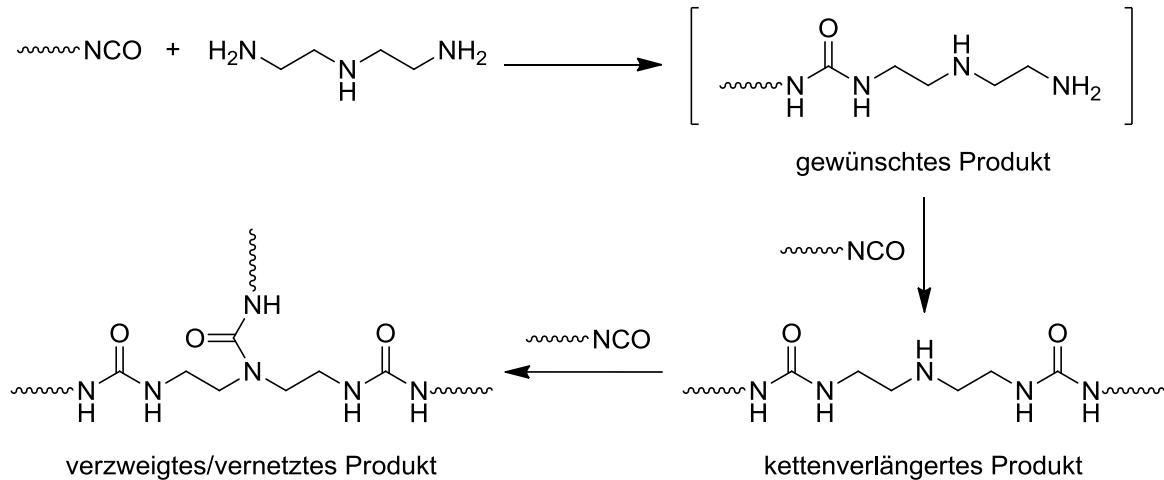
Hergestellt wird die ethoxylierte Verbindung mit aliphatischem Rest R aus Kokosöl, im Mittel betragen die Indices n und m zusammen 15. Das Molekulargewicht von APEO beträgt ca. $950 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Im Vergleich zu protonierten tertiären Aminen, welche in der Literatur häufig beschrieben werden (vgl. Abschnitt 2.3.2), trägt das verwendete Ammoniumion eine permanente Ladung und wird bei hohen pH-Werten nicht deprotoniert. Daher kann auch bei pH-Wert-Schwankungen eine hohe Stabilität der Dispersionen erwartet werden.

4.3.2 Aminfunktionalisierte Polyurethane

Die Herstellung stark aminfunktionalisierter Polyurethane gestaltet sich schwierig; aufgrund der Nukleophilie von Aminogruppen erscheint die direkte Umsetzung von isocyanatterminierten Präpolymeren mit multifunktionellen Aminen nicht sinnvoll. Bei der Reaktion würden zunächst wie in Schema 20 dargestellt aminfunktionalisierte Polyure-

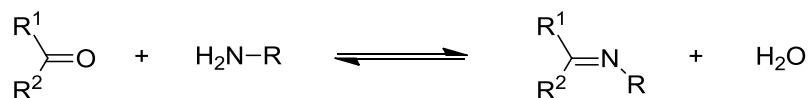
thane gebildet werden, diese können jedoch mit weiteren Isocyanatgruppen reagieren. Die Folgereaktionen der aminfunktionalisierten Polyurethane liefern schließlich stark kettenverlängerte und vernetzte Produkte, welche üblicherweise nicht emulgiert werden können.



Schema 20 – Reaktion von Diethylentriamin mit Polyurethan-Präpolymeren

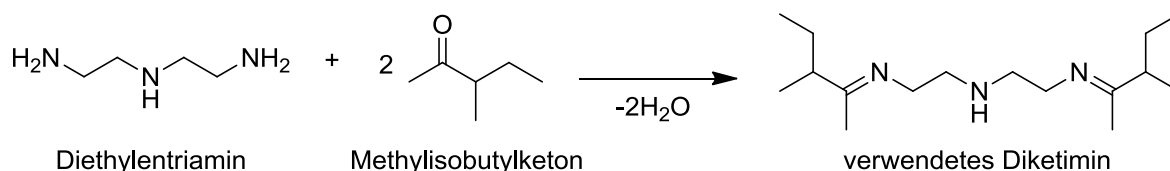
Die Addition von Diethylentriamin an ein Polyurethan-Präpolymer führt intermediär zum gewünschten aminfunktionalisierten Polyurethan. Dieses Zwischenprodukt kann jedoch mit weiteren Präpolymeren reagieren, wodurch nicht emulgierbare kettenverlängerte und vernetzte Produkte erhalten werden.

Um die geschilderten Probleme zu verhindern, werden in diesem Kapitel Ketimine als Schutzgruppe eingesetzt. Die gegenüber Isocyanatgruppen inerten Ketimine werden in der Literatur in Kombination mit isocyanatterminierten Präpolymeren für feuchtigkeits-härtende Einkomponentenklebstoffe vorgeschlagen^[163-165] und finden im Ketimin-Prozess Anwendung (vgl. Abschnitt 2.3.1). Übliche Synthesen für Ketimine setzen Ketone und primäre Amine ein, die Reaktion ist in Schema 21 dargestellt.



Schema 21 – Typische Synthese eines Ketimins aus einem Keton und einem primären Amin unter Abspaltung von Wasser.

Da die Bildung von Ketiminen aus diesen Rohstoffen reversibel ist, schließen typische Syntheserouten eine Entfernung des entstehenden Wassers ein^[163, 164, 166-169]. Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Diketimin wurde wie in Schema 22 illustriert aus Diethylentriamin und Methylisobutylketon synthetisiert. Methylisobutylketon wurde hierbei überstöchiometrisch eingesetzt, der Überschuss dient bei der späteren Emulgierung des Polyurethans als weiteres Hilfslösungsmittel.



Schema 22 – Verwendetes Diketimin.

Das verwendete Diketimin kann auf einfachem Wege und bei milden Bedingungen aus Diethylentriamin und Methylisobutylketon hergestellt werden. Mit Molekularsieb wurde das entstehende Wasser aus dem Gleichgewicht entfernt, alternativ kann auch mit einem Wasserabscheider gearbeitet werden.

Die Synthese wurde bei Raumtemperatur durchgeführt (20 h) und ist bestehender Literatur nachempfunden^[166, 167]. Entstehendes Wasser wurde hierbei mittels Molekularsieb aus dem Gleichgewicht entfernt. Eine destillative Entnahme des Wassers ist ferner mit einem Wasserabscheider möglich und kann für den technischen Maßstab empfohlen werden. Aufgrund der milderer Reaktionsbedingungen wurde für die nachfolgenden Experimente jedoch die Umsetzung über Molekularsieb bevorzugt. Neben Methylisobutylketon kann als Keton Aceton verwendet werden, das hierbei entstehende Ketimin erwies sich jedoch als deutlich hydrolyselabiler und schwerer handhabbar.

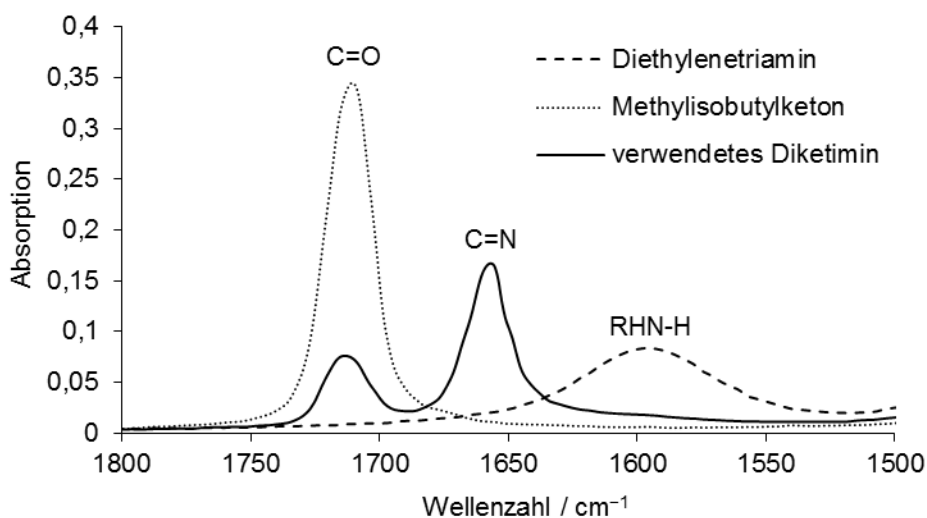
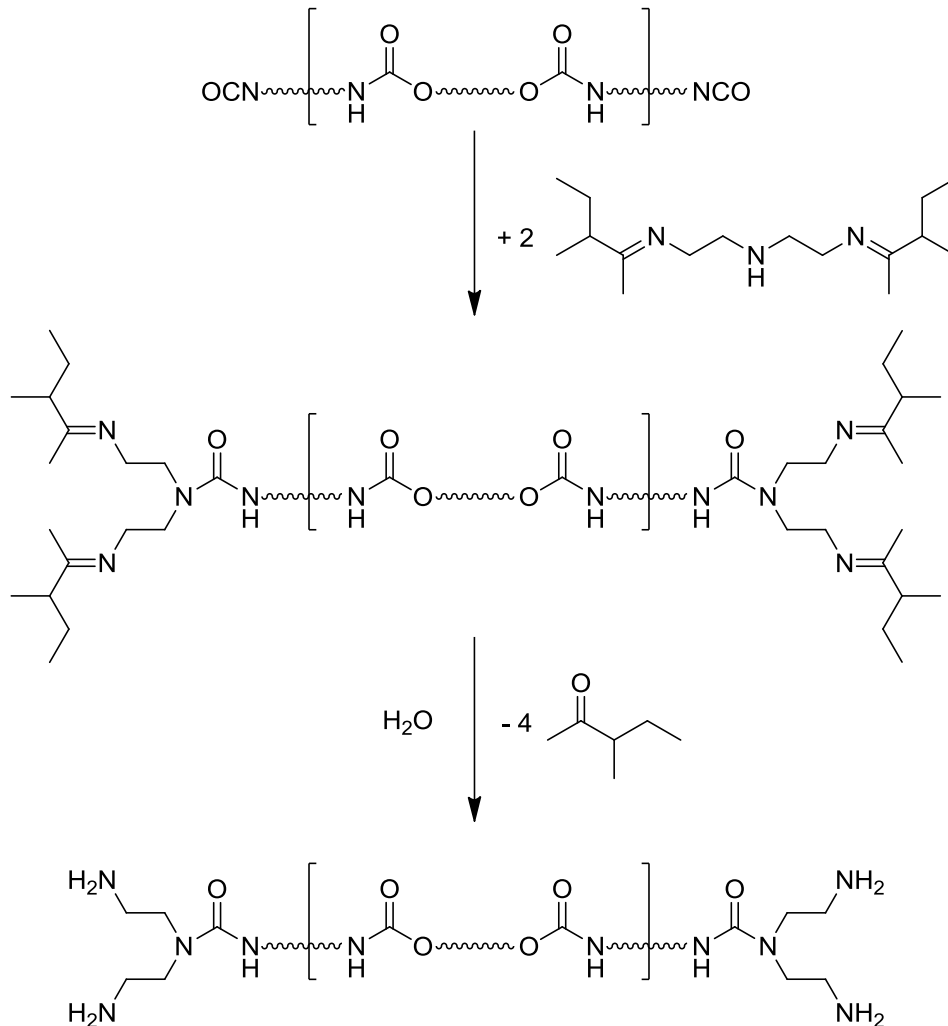


Abbildung 57 – Ausschnitt der IR-Spektren des Diketimins und der zugehörigen Edukte.

Durch den Überschuss von Methylisobutylketon ist die zur C=O-Valenzschwingung gehörende Bande bei 1714 cm⁻¹ noch im Spektrum des Diketimins enthalten.

Die Umsetzung des eingesetzten Diethylentriamins kann mittels FTIR verfolgt werden, hierbei wurde die Bande bei circa 1600 cm⁻¹ betrachtet, welche der N-H-Biegeschwingung der primären Aminogruppen entspricht. Die IR-Spektren der Edukte und des entstehenden Diketimins im Wellenzahlenbereich von 1500 bis 1800 cm⁻¹ sind in Abbildung 57 dargestellt.

Das in der Umsetzung erhaltene Diketimin enthält lediglich noch eine sekundäre Aminogruppe und mit isocyanatterminierten Präpolymeren findet, wie in Schema 23 dargestellt, eine terminale Blockierung statt.



Schema 23 – Synthese von aminofunktionalisierten Polyurethanen mit dem Diketimin.

Ein isocyanatterminiertes Präpolymer wird zunächst mit dem zuvor beschriebenen Diketimin umgesetzt, anschließend werden durch die Hydrolyse der Ketimingruppen die Amine freigesetzt. Mit der dargestellten Synthese werden tetrafunktionelle Polyurethane erhalten.

In Kontakt mit Wasser können die Ketimine schließlich hydrolysiert werden, um die primären Aminogruppen wieder freizusetzen. Die Hydrolysereaktion erfolgt relativ schnell und findet bei Raumtemperatur in weniger als einer Minute quantitativ statt (mittels FTIR am Diketimin in Wasser überprüft). In der vorliegenden Arbeit wurde für die Hydrolyse kein zusätzlicher Arbeitsschritt benötigt, stattdessen erfolgte die Hydrolyse während der Emulgierung. Das freigesetzte Methylisobutylketon wurde gemeinsam mit dem zur Emulgierung eingesetzten Hilfslösungsmittel abdestilliert.

Da die terminal funktionalisierten Polyurethane vier Ketimino-Gruppen tragen, entstehen durch die Hydrolyse tetrafunktionelle Polyurethane. Im Falle einer unvollständigen Endfunktionalisierung würden diese tetrafunktionellen Amine mit verbleibenden Isocyanatgruppen reagieren und eine Vernetzung der Polyurethane bewirken. Dies ist nicht gewünscht, da eine Vernetzung während der Emulgierung die Partikelbildung behindern könnte und ferner aus vernetzten Partikeln vermutlich weniger homogene Filme erhalten werden. Ein Überschuss an Diketimin sollte daher vermieden werden.

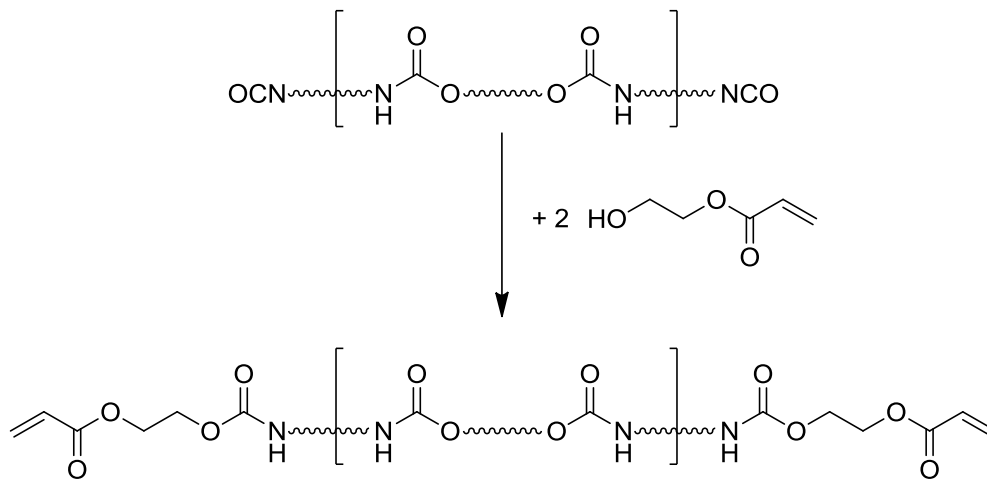
Ein Überschuss des geschützten Amins ist ebenfalls nicht erwünscht, da aus überschüssigem Ketimin bei der Hydrolyse wasserlösliches Diethylentriamin entsteht. Das Triamin kann in Dispersionsmischungen zu den Partikeln der anderen Komponente diffundieren und mit funktionellen Gruppen komplementärer Reaktivität reagieren. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Mischungen mit acrylat- und alkylencarbonatfunktionalisierten Polyurethandispersionen würde dies zu einer Vernetzung der Partikel führen. Somit würden sowohl ein Überschuss als auch ein Überschuss an Diketimin zu einer vorzeitigen Vernetzung von Partikeln führen.

Um das Stöchiometrieproblem zu lösen, wurde die Reaktion schrittweise und unter FTIR-Kontrolle durchgeführt. Eine alternative, in Vorversuchen verwendete Methode, ist die unterstöchiometrische Umsetzung mit dem Diketimin und eine nachfolgende Zugabe von Dibutylamin. Eine geringere Menge an verbleibendem Dibutylamin bewirkt keine Vernetzung und sollte lediglich wenige Acrylatgruppen bzw. Alkylencarbonate in unreaktive Gruppen überführen.

4.3.3 Acrylatfunktionalisierte Polyurethane

Ein acrylatfunktionalisiertes Polyurethan wurde durch die Reaktion eines isocyanatterminierten Präpolymers mit 2-Hydroxyethylacrylat (HEA) synthetisiert. Die Umsetzung ist in Schema 24 dargestellt.

Da Acrylate unter anaeroben Bedingungen polymerisieren, wird die Reaktion oftmals in Anwesenheit von Sauerstoff oder unter Zugabe eines Inhibitors durchgeführt^[116, 122, 170]. In der vorliegenden Arbeit wurde als Radikalfänger 4-*tert*-Butylbrenzcatechin zugegeben, die Menge des Inhibitors wurde auf Basis vorhandener Literatur gewählt^[171].



Schema 24 – Herstellung von acrylatfunktionalisierten Polyurethanen.

Ein isocyanatterminiertes Präpolymer wird mit 2-Hydroxyethylacrylat (HEA) umgesetzt. Um eine anaerobe Polymerisation des Acrylats zu verhindern, wurde die Synthese unter getrockneter Luft und in Anwesenheit eines Radikalfängers (4-*tert*-Butylbrenzcatechin) durchgeführt.

Da bei Vorexperimenten die Zugabe des Inhibitors eine Oligomerisierung der Acrylate nicht verhindern konnte, wurden für die beschriebene Synthese zusätzlich unter aeroben Bedingungen gearbeitet. Hierfür wurde während der terminalen Funktionalisierung trockene Luft über den Reaktionsansatz geleitet.

4.3.4 Michael-Addition

4.3.4.1 Eingesetzte Polyurethane

Für die Michael-Addition wurden amin- (4Am) und acrylatfunktionalisierte Polyurethane (4Ac) wie zuvor beschrieben hergestellt. In Vorversuchen zeigte sich eine bessere Emulgierbarkeit des aminfunktionalisierten Polyurethans, vermutlich aufgrund der hydrophilen Amin-Endgruppen. Um die wasserlöslichen Anteile der Polyurethane zu minimieren, wurde für 4Am daher ein Präpolymer mit höherem Molekulargewicht ($M_n = 12000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) als für 4Ac ($M_n = 8000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) eingesetzt. Ein GPC-Elugramm der Polyurethane ist in Abbildung 58 dargestellt.

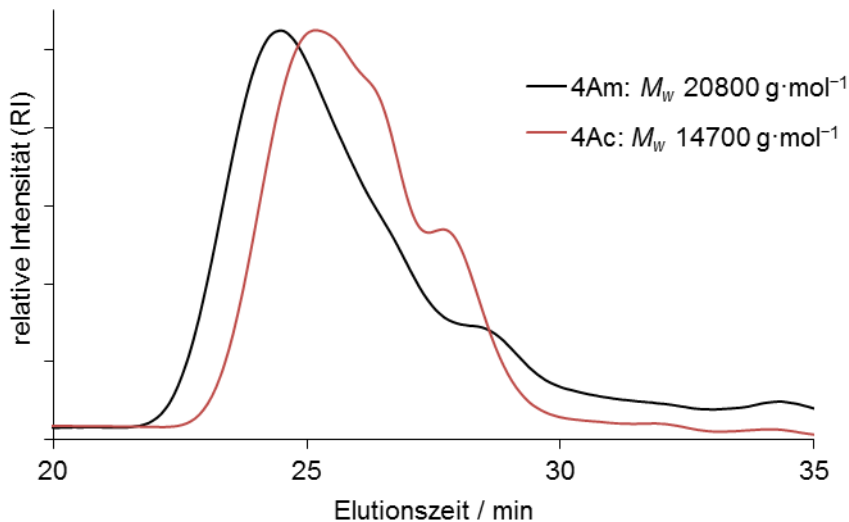


Abbildung 58 – GPC-Eluogramm der Polyurethane 4Am und 4Ac.

Die dargestellten Messkurven wurden mit einem Brechungsindex-Detektor (RI) ermittelt, die Messung erfolgte in THF mit 0,1 Vol.% Diethylamin. Für das aminfunktionalisierte Polyurethan 4Am wurde ein höheres Molekulargewicht eingestellt, um wasserlösliche Anteile zu minimieren.

Im GPC-Eluogramm zeigt 4Am ein höheres Molekulargewicht, wie aufgrund des höhermolekularen Präpolymers erwartet werden kann. Die Aminfunktionalisierung von 4Am wurde titrimetrisch an einer getrockneten Dispersion überprüft und eine hohe Aminfunktionalisierung festgestellt (Aminzahlen von ca. 10). Da die ermittelten Aminzahlen jedoch deutlich schwankten, erscheint die Methode für eine quantitative Bestimmung der Aminogruppen in den Polyurethanen jedoch ungeeignet und das bestimmte Amin-Äquivalentmolgewicht (ca. $5500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) weicht von dem theoretischen ($3000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ab.

4.3.4.2 Eingesetzte Dispersionen

Die Polyurethane wurden jeweils in Aceton gelöst und miniemulgiert, das Aceton wurde nach der Emulgierung destillativ entfernt. Kolloidale Eigenschaften der hergestellten Dispersionen sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8 – Kolloidale Eigenschaften der Dispersionen 4Am und 4Ac.

Probe	d_z / nm	PDI	Feststoffgehalt / %
4Am	152	0,09	22,0
4Ac	91	0,12	22,0

Beide Dispersionen weisen relativ kleine Partikel mit enger Größenverteilung auf. Für das acrylatfunktionalisierte Polyurethan wurden kleinere Partikel erhalten, vermutlich aufgrund des geringeren Molekulargewichts und einer damit verbundenen besseren Emulgierbarkeit.

4.3.4.3 Reaktionskinetik und mechanische Eigenschaften

Die beschriebenen Dispersionen wurden in einem äquimolaren Verhältnis nach den reaktiven Endgruppen gemischt. Hierfür wurden das theoretische M_n der Polyurethane und der ermittelte Feststoffgehalt der Dispersionen verwendet. Anschließend wurde die Mischung jeweils bei 30 und 60 °C getrocknet, gelagert und mittels NIR-Spektroskopie untersucht. Die erste Ableitung der Spektren zeigt hier besonders gut den Reaktionsumsatz, bei 30 °C erhaltene Kurven sind in Abbildung 59 dargestellt.

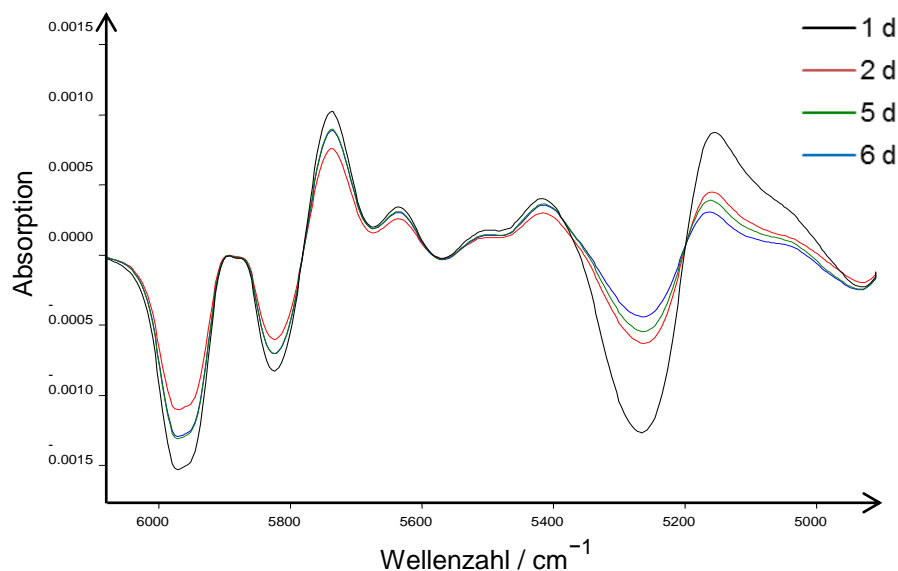


Abbildung 59 – NIR-Spektren eines bei 30 °C gelagerten Films der Mischung 4Am/4Ac. Dargestellt ist jeweils die erste Ableitung der aufgenommenen Spektren.

Die NIR-Spektren weisen charakteristische Banden für die Umsetzung der Polymere auf. Entsprechende IR-Spektren von Edukten und Produkten sind fast identisch und konnten somit nicht für eine Reaktionskontrolle herangezogen werden. Da mittels NIR Oberschwingungen gemessen werden, ist eine genaue Zuordnung der Banden im Gegensatz zur IR-Spektroskopie jedoch praktisch nicht möglich. Die beobachteten Banden können jedoch nicht auf Wasser zurückgeführt werden und es erfolgt somit

eine Umsetzung der funktionalisierten Polyurethane. Für eine quantitative Auswertung wurde die Bande bei 5250 cm^{-1} verwendet, die erhaltenen Werte sind in Abbildung 60 dargestellt.

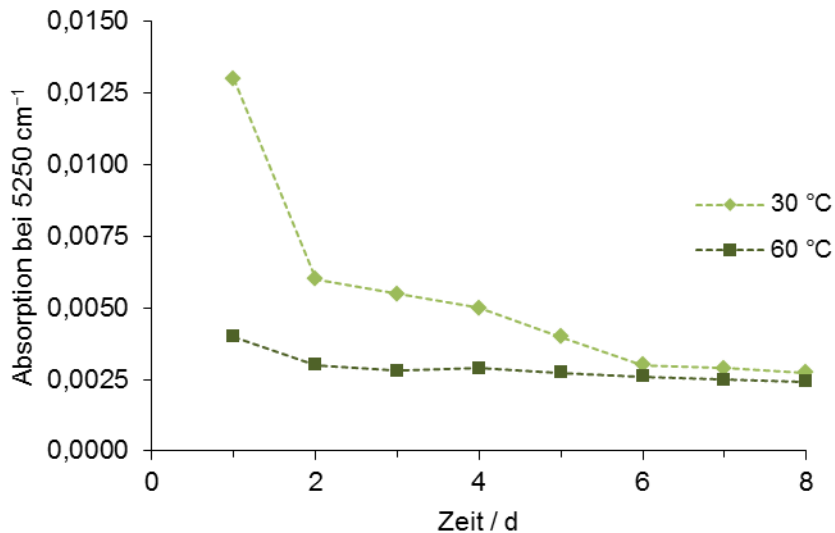


Abbildung 60 – Reaktionskinetik (NIR) für die Mischung 4Am/4Ac nach Trocknung.

Für die Auswertung wurde die Peakhöhe bei 5250 cm^{-1} aus der ersten Ableitung der NIR-Spektren herangezogen.

Beide Temperaturen scheinen für die Umsetzung der funktionellen Gruppen geeignet zu sein: Bei 30 °C erfolgt zunächst eine deutliche Abnahme der gemessenen Bande im NIR, anschließend nehmen die Werte langsamer ab. Im Vergleich hierzu verläuft die Reaktion bei 60 °C im Messbereich gleichmäßiger, eine starke Abnahme hat bei dieser Temperatur wahrscheinlich bereits zwischen 0 und 1 d stattgefunden.

Zusätzlich wurde die Umsetzung mittels oszillatorischer Rheologie untersucht. Messkurven von 4Am, 4Ac, sowie einer 4 d bei 60 °C getrockneten und reagierten Mischung sind in Abbildung 61 dargestellt. In seiner Haptik erwies sich die umgesetzte Mischung als zäh, äußerst elastisch und sehr klebrig. Die Klebrigkeit blieb selbst bei einer Lagerung über Monate noch erhalten.

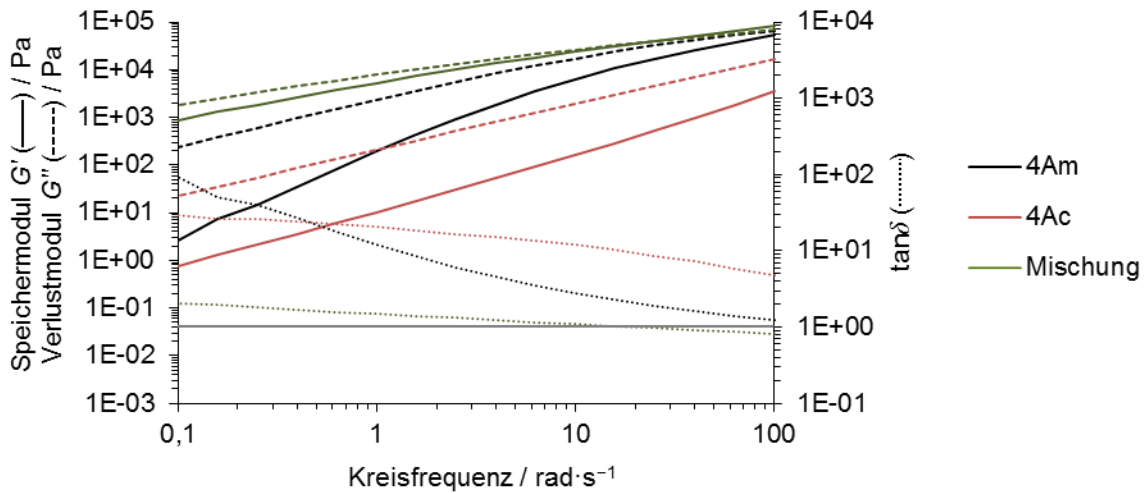


Abbildung 61 – Rheologie der Filme 4Am, 4Ac und der reagierten Mischung 4Am/4Ac.

Die Dispersionsmischung von 4Am und 4Ac wurde 4 d bei 60 °C getrocknet und gelagert. Für die Messungen wurde eine Deformation von 0,01% bei 25 °C eingesetzt. Die horizontale Linie bei $\tan\delta = 1$ zeigt den Wechsel von einem vorwiegend viskosen ($\tan\delta > 1$) zu einem primär fest-elastischen Verhalten ($\tan\delta < 1$).

Die gemessenen Moduln steigen durch die Reaktion der funktionalisierten Filme deutlich an. Ferner findet lediglich im reagierten Film bei Frequenzen zwischen 10 und 100 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ein Wechsel von einem vorwiegend viskosen ($\tan\delta > 1$; $G'' \gg G'$) zu einem primär fest-elastischen Verhalten ($\tan\delta < 1$; $G'' \ll G'$) statt. Der zeitliche Verlauf der Speichermoduln und von $\tan\delta$ bei der Lagerung einer getrockneten Mischung ist in Abbildung 62 dargestellt.

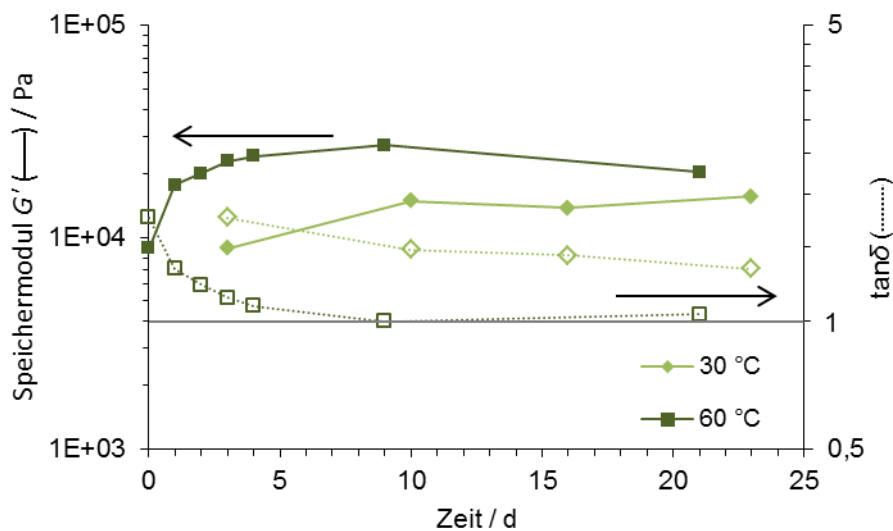


Abbildung 62 – Rheologiedaten der Dispersionsmischung 4Am/4Ac nach Trocknen.

Die vermessenen Filme wurden aus der Dispersionsmischung 4Am/4Ac durch Trocknung und Reaktion bei den entsprechenden Temperaturen erhalten. Für die Messungen wurde eine Deformation von 0,01% bei 25 °C eingesetzt, die dargestellten Werte wurden bei $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ermittelt.

Bei 60 °C wird über 9 d eine Zunahme der Speichermoduln und eine Abnahme von $\tan\delta$ beobachtet. Am stärksten ist dies innerhalb des ersten Tages zu sehen, hier wird ein starker Anstieg des Speichermoduls verzeichnet. Eine lange Lagerung über 21 d führt zu keiner höheren mechanischen Festigkeit, stattdessen wird ein geringfügig niedrigerer Modul gemessen. Bei 30 °C verläuft der Anstieg des Speichermoduls deutlich langsamer, in Übereinstimmung mit der via NIR gemessenen langsameren Kinetik.

4.3.4.4 Stabilität der Mischungen und Reaktion gelagerter Mischungen

Die Lagerstabilität der Dispersionsmischung wurde bei 30 und 60 °C untersucht, hierbei wurde keine Koagulatbildung beobachtet. Gemessene DLS-Werte nach Lagerung sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9 – DLS-Werte der Dispersionsmischung 4Am/4Ac nach Lagerung bei 30 und 60 °C.
Der Feststoffgehalt der Mischung lag bei 22,7%.

Lagerung	30 °C: d_z / nm	30 °C: PDI	60 °C: d_z / nm	60 °C: PDI
frisch	113	0,12	117	0,15
2 Wochen	116	0,11	113	0,12
3 Wochen	118	0,16	118	0,14
4 Wochen	119	0,12	108	0,09

Die DLS-Werte zeigen praktisch keine Veränderungen durch die Lagerung, gemessene Unterschiede liegen im Fehlerbereich der Messmethode. Es wurde somit keine Beeinträchtigung der kolloidalen Stabilität ermittelt. Während und nach der Lagerung wurde zusätzlich die Reaktivität der Dispersionsmischung untersucht. Die mittels oszillatorischer Rheologie erhaltenen Speichermoduln sind in Abbildung 63 dargestellt.

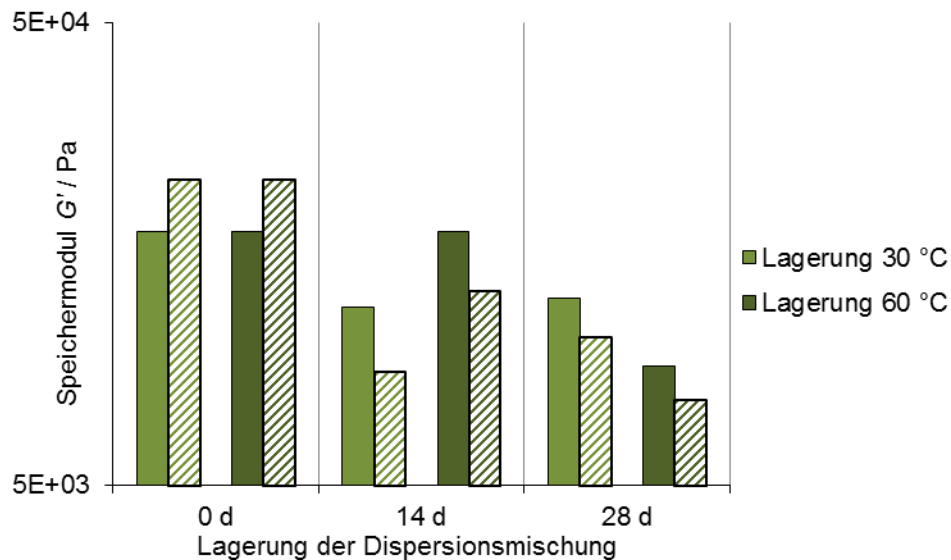


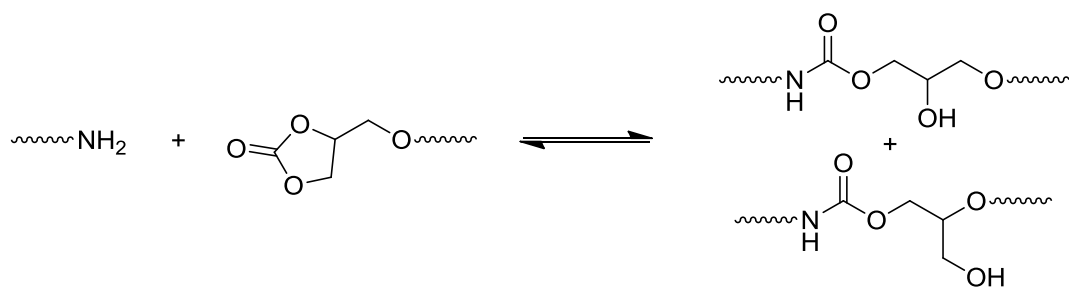
Abbildung 63 – Festigkeit und Reaktivität nach Lagerung der Dispersionsmischung 4Am/4Ac.

Eine Dispersionsmischung von 4Am und 4Ac wurde frisch und nach Lagerung getrocknet. Die Verfilmung und Reaktion wurden bei 60 °C durchgeführt; 1 d nach Verfilmung erhaltene Werte sind mit ausgefüllten Balken illustriert, 3 d nach Verfilmung erhaltene Werte mit schraffierten Balken. Lediglich bei der frischen Mischung ist eine Reaktion und Steigerung der Moduln zu beobachten. Die dargestellten Werte wurden bei $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ermittelt. Die Messung erfolgte bei 25 °C mit 0,01% Deformation.

Im Gegensatz zur frischen Dispersionsmischung findet bei den gelagerten Mischungen kein Anstieg der Speichermoduln mehr statt, es scheint in den Filmen somit keine Reaktion mehr stattzufinden. Vermutlich fand bei der Lagerung eine Diffusion zwischen den Partikeln statt, wodurch eine vorzeitige Reaktion erfolgte. Die vorgestellte Mischung Amin- und acrylatfunktionalisierter Polyurethanpartikel weist somit nur eine relativ begrenzte Lagerstabilität auf und die Mischungen müssten für kommerzielle Anwendungen relativ frisch angesetzt werden.

4.4 Reaktion Amin und Alkylencarbonat

Eine weitere mögliche Reaktion zur Vernetzung von Polyurethanfilmen ist die Ringöffnung von Alkylencarbonatderivaten mit Aminen. Die hierbei gebildeten Strukturen sind in Schema 25 dargestellt.

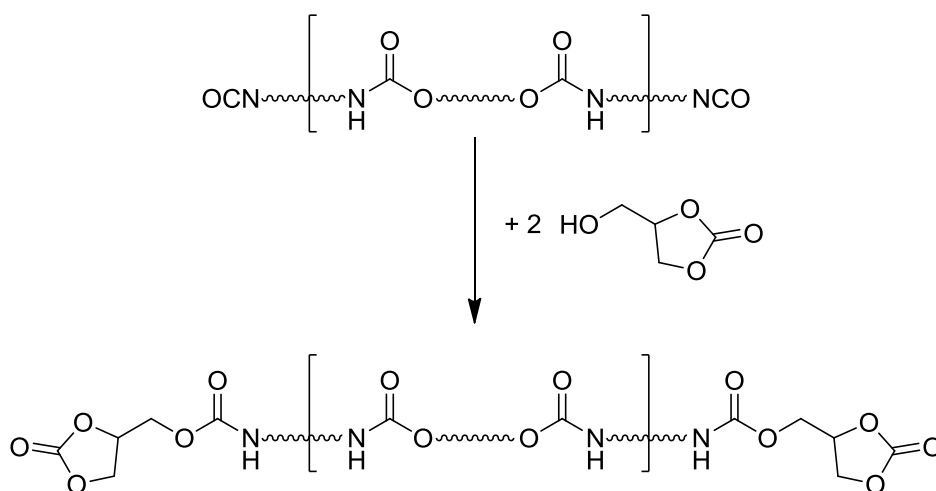


Schema 25 – Reaktion von aliphatischen Aminen mit Ethylencarbonatderivaten.

Mit der dargestellten Reaktion werden unter milden Bedingungen und ohne den Einsatz von Isocyanaten Urethangruppen gebildet^[172-175]. Dieser interessante Ansatz wurde in der Literatur auch bereits zur isocyanatfreien Herstellung von Polyurethanen verwendet^[174, 175]. Insbesondere durch die relativ geringe Toxizität von Alkylencarbonaten und deren gute kommerzielle Verfügbarkeit erscheint diese Syntheseroute für zukünftige Anwendungen äußerst vielversprechend. In der vorliegenden Arbeit kann durch die zusätzlich eingeführten Urethangruppen und den damit verstärkten intermolekularen Wechselwirkungen eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erwartet werden.

4.4.1 Alkylencarbonatfunktionalisierte Polyurethane

Die alkylencarbonatfunktionalisierten Polyurethane können aus isocyanatterminierten Präpolymeren und Glycerincarbonat hergestellt werden, diese Syntheseroute ist in Schema 26 illustriert.



Schema 26 – Synthese des alkylencarbonatfunktionalisierten Polyurethans 4C.
Ein isocyanatterminiertes Präpolymer wird mit Glycerincarbonat umgesetzt.

Die dargestellte Umsetzung erfolgt unter den für Polyurethane typischen Synthesebedingungen problemlos. Eine Reaktionskontrolle ist sowohl via IR-Spektroskopie, als auch über eine Isocyanat-Titration möglich.

4.4.2 Reaktion

4.4.2.1 Eingesetzte Polyurethane

Für die Untersuchungen wurde ein alkylencarbonatfunktionalisiertes Polyurethan mit M_n 8000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ eingesetzt (4C). Als Reaktionspartner wurde das in Abschnitt 4.3 genauer beschriebene Polyurethan 4Am mit M_n 12000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und die daraus hergestellte Dispersion verwendet. Ein GPC-Elugramm der beiden Polyurethane ist in Abbildung 64 dargestellt.

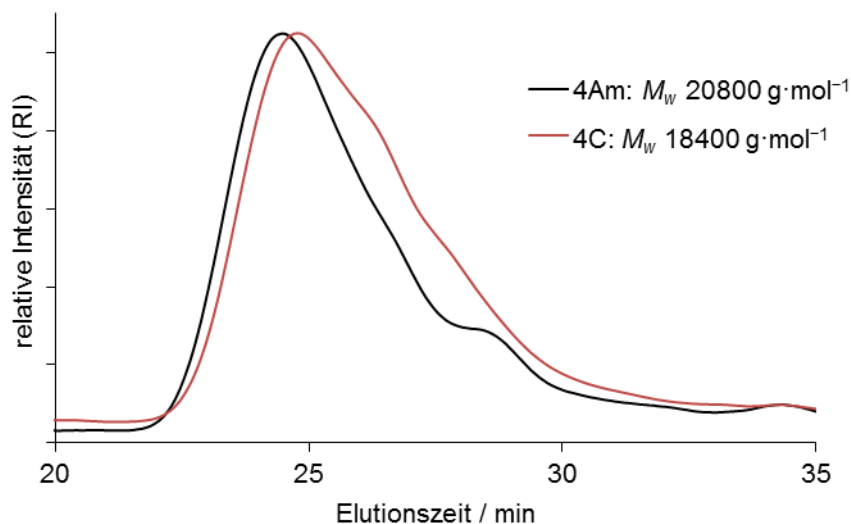


Abbildung 64 – GPC-Elugramm der Polyurethane 4Am und 4C.

Die dargestellten Messkurven wurden mit einem Brechungsindex-Detektor (RI) ermittelt, die Messung erfolgte in THF mit 0,1 Vol.% Diethylamin.

Das für 4Am ermittelte apparente Molekulargewicht liegt etwas über dem von 4C. Dies kann auf das entsprechende eingesetzte Präpolymer mit höherem Molekulargewicht zurückgeführt werden.

4.4.2.2 Eingesetzte Dispersionen

Die Polyurethane wurden jeweils in Aceton gelöst und miniemulgiert, das Aceton wurde nach der Emulgierung destillativ entfernt. Kolloidale Eigenschaften der hergestellten Dispersionen sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10 – Kolloidale Eigenschaften der Dispersionen 4Am und 4C.

Probe	d_z / nm	PDI	Feststoffgehalt / %
4Am	152	0,09	22,0
4C	182	0,08	22,0

Die beiden Polyurethane weisen ähnliche mittlere Teilchengrößen und enge Teilchengrößenverteilungen auf. Interessanterweise ist die mittlere Teilchengröße von 4C deutlich größer als von 4Ac (91 nm), dies kann auf eine höhere Viskosität von Polyurethan 4C zurückgeführt werden.

4.4.2.3 Reaktionskinetik und mechanische Eigenschaften

Die Dispersionen 4Am und 4C wurden in einem äquimolaren Verhältnis nach den reaktiven Endgruppen gemischt. Anschließend wurde die Mischung jeweils bei 30 und 60 °C getrocknet, gelagert und mittels NIR-Spektroskopie untersucht. Die erste Ableitung der erhaltenen Spektren wurde zur Untersuchung des Reaktionsumsatzes herangezogen, bei 30 °C erhaltene Kurven sind in Abbildung 65 dargestellt. Eine Quantifizierung mittels GPC ist mit den vernetzten Produkten wie bei der Michael-Addition in Abschnitt 4.3 nicht möglich.

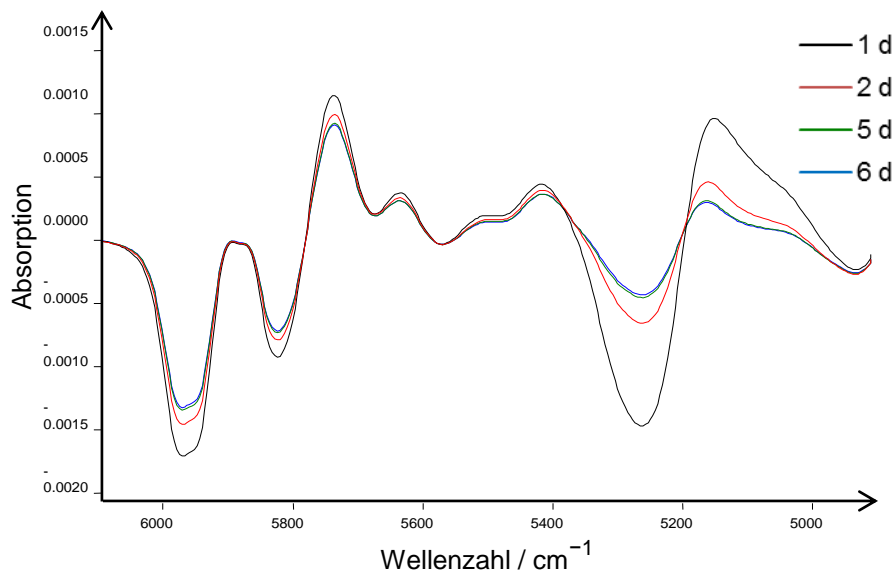


Abbildung 65 – NIR-Spektren eines bei 30 °C gelagerten Films der Mischung 4Am/4C.
 Dargestellt ist jeweils die erste Ableitung der aufgenommenen Spektren.

Wie auch für das System 4Am/4Ac beschrieben wurde, können die mittels NIR gemessenen Oberschwingungen nicht einzelnen Gruppen in den Polymeren zugeordnet werden. Die Veränderungen in den Spektren können jedoch auf die Reaktion der funktionalisierten Polyurethane zurückgeführt werden. Für eine quantitative Auswertung wurde die Bande bei 5250 cm^{-1} herangezogen, die einzelnen Werte sind in Abbildung 66 dargestellt.

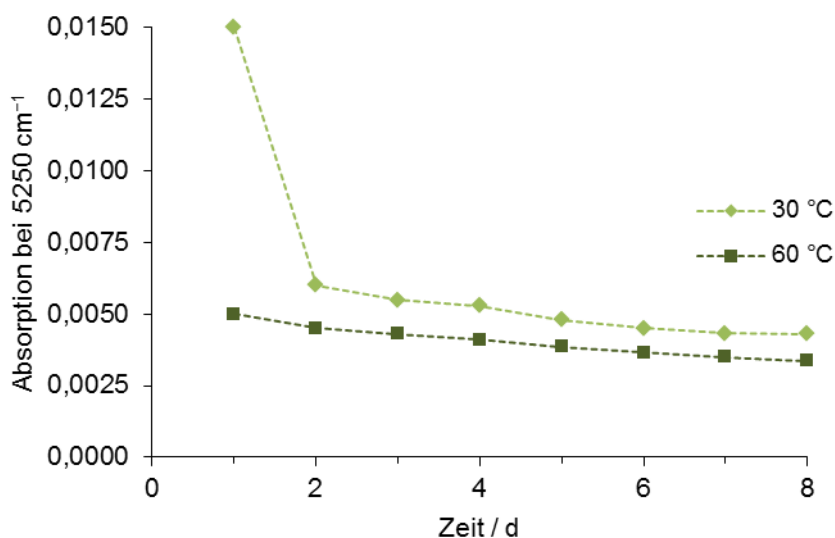


Abbildung 66 – Reaktionskinetik (NIR) für die Mischung 4Am/4C nach Trocknung.
 Für die Auswertung wurde die Peakhöhe bei 5250 cm^{-1} aus der ersten Ableitung der NIR-Spektren herangezogen.

Bei beiden Temperaturen wird eine Abnahme der Werte und damit eine Umsetzung der funktionellen Gruppen beobachtet. Die Reaktion scheint bei 60 °C relativ schnell zu erfolgen und es wird bereits nach 2 d nur noch eine geringfügige Abnahme der Werte verzeichnet. Bei 30 °C verläuft die Umsetzung etwas langsamer, zu 2 d/60 °C vergleichbare Werte werden hier nach 6 d gemessen.

Eine weitere Untersuchung der Filme erfolgte mittels oszillatorischer Rheologie. Messkurven von 4Am, 4C und einer 4 d bei 60 °C getrockneten und reagierten Mischung sind in Abbildung 67 dargestellt. Wie bei den Mischungen mit acrylatfunktionalisierten Polyurethanen wurden auch mit den Alkylencarbonaten nach der Reaktion sehr zähe, elastische und klebrige Filme erhalten. Die Klebrigkeit blieb auch hier über Monate hinweg erhalten.

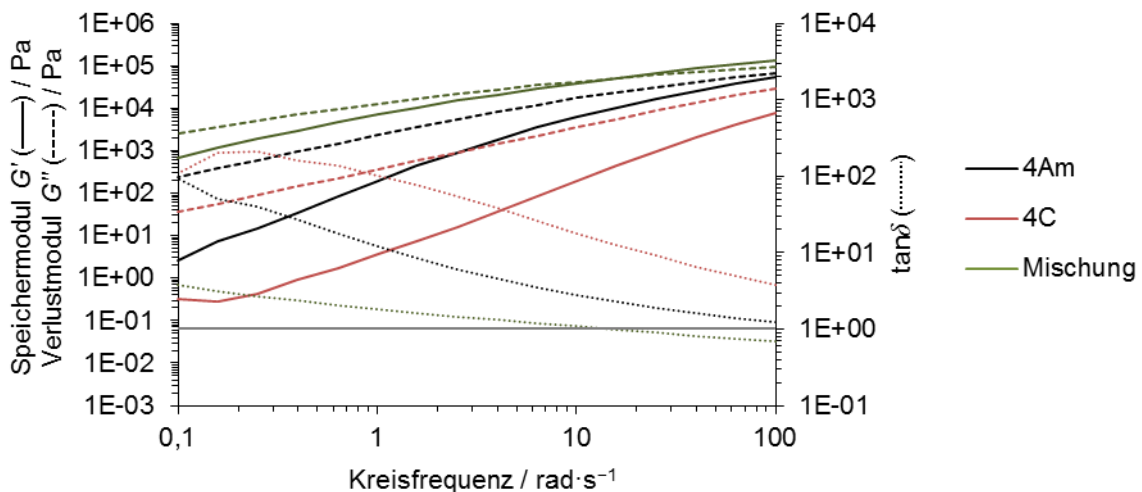


Abbildung 67 – Oszillatorische Rheologie der Filme 4Am, 4C und der reagierten Mischung 4Am/4C. Die Dispersionsmischung von 4Am und 4C wurde 4 d bei 60 °C getrocknet und gelagert. Für die Messungen wurde eine Deformation von 0,01% bei 25 °C eingesetzt. Die horizontale Linie bei $\tan\delta = 1$ zeigt den Wechsel von einem vorwiegend viskosen ($\tan\delta > 1$) zu einem primär fest-elastischen Verhalten ($\tan\delta < 1$).

Die gemessenen Moduln steigen mit der Reaktion in den Filmen deutlich an, $\tan\delta$ nimmt ab. Zwischen 10 und 100 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ findet im reagierten Film ein Wechsel von einem vorwiegend viskosen ($\tan\delta > 1$; $G'' \gg G'$) zu einem primär fest-elastischen Verhalten ($\tan\delta < 1$; $G'' \ll G'$) statt. Von 4C bei 0,1 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ gemessene Werte stellen wahrscheinlich Ausreißer dar. Die Veränderungen der Speichermoduln und von $\tan\delta$ während der Lagerung sind in Abbildung 68 dargestellt.

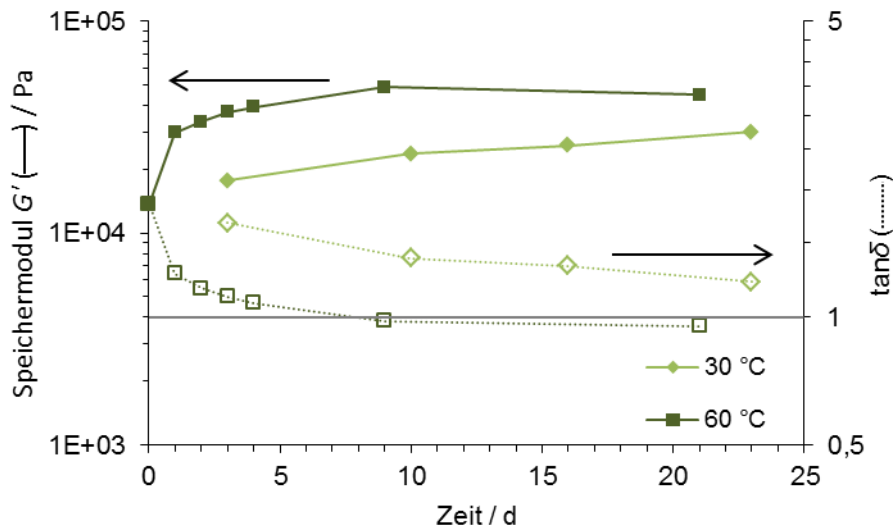


Abbildung 68 – Oszillatorische Rheologie zweier Dispersionsmischungen nach Trocknen.

Die vermessenen Filme wurden aus der Dispersionsmischung 4Am/4C durch Trocknung und Reaktion bei den entsprechenden Temperaturen erhalten. Für die Messungen wurde eine Deformation von 0,01% bei 25 °C eingesetzt, die dargestellten Werte wurden bei $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ermittelt.

Bei 60 °C findet innerhalb des ersten Tages eine starke Zunahme der Speichermoduln statt, hier wird vermutlich ein Großteil der funktionellen Gruppen umgesetzt. Nachfolgend nehmen die Werte langsamer zu und eine Lagerung über 21 d führt schließlich zu einer geringfügigen Abnahme des Speichermoduls. Interessanterweise nimmt $\tan\delta$ im gesamten Messbereich ab, auch bei einer Lagerung über 21 d. Ferner werden ab 9 d Werte von $\tan\delta < 1$ gemessen und das fest-elastische Verhalten überwiegt in den Proben ($G'' \ll G'$). Bei 30 °C wird ein langsamerer Anstieg des Speichermoduls beobachtet, wie mit der via NIR-Spektroskopie ermittelten Kinetik erwartet werden kann.

4.4.2.4 Stabilität der Mischungen und Reaktion gelagerter Mischungen

Die Lagerstabilität der Dispersionsmischung wurde bei 30 und 60 °C untersucht, hierbei erfolgte keine Koagulatbildung. Während der Lagerung erhaltene DLS-Werte sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11 – DLS-Werte der Dispersionsmischung 4Am/4C nach Lagerung bei 30 und 60 °C.
 Der Feststoffgehalt der Mischungen lag bei 22,7%.

Lagerung	30 °C: d_z / nm	30 °C: PDI	60 °C: d_z / nm	60 °C: PDI
frisch	160	0,10	170	0,09
2 Wochen	163	0,10	160	0,11
3 Wochen	170	0,15	169	0,12
4 Wochen	169	0,12	170	0,12

Die gemessenen Unterschiede der DLS-Werte liegen im Fehlerbereich der Messmethode, es wird somit keine Beeinträchtigung der kolloidalen Stabilität gefunden. Die Reaktivität der Dispersionsmischungen nach der Lagerung wurde ebenfalls untersucht. Mittels oszillatorischer Rheologie erhaltene Speichermoduln sind in Abbildung 69 dargestellt.

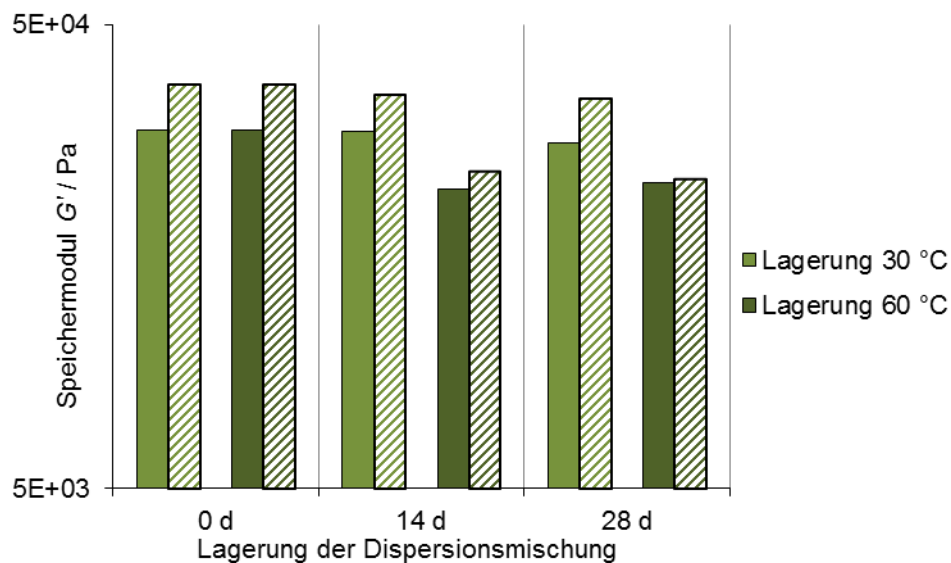


Abbildung 69 – Festigkeit und Reaktivität nach Lagerung der Dispersionsmischung 4Am/4C.

Eine Dispersionsmischung von 4Am und 4C wurde frisch und nach Lagerung getrocknet. Die Verfilmung und Reaktion wurden bei 60 °C durchgeführt; 1 d nach Verfilmung erhaltene Werte sind mit ausgefüllten Balken illustriert, 3 d nach Verfilmung erhaltene Werte mit schraffierten Balken. Bei der frischen Mischung und nach der Lagerung bei 30 °C ist eine Reaktion und Steigerung der Moduln zu beobachten, nach Lagerung bei 60 °C wird eine geringere bis vernachlässigbare Zunahme der Werte beobachtet. Die dargestellten Werte wurden bei $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ermittelt, die Messung erfolgte bei 25 °C mit 0,01% Deformation.

Die bei 30 °C gelagerten Mischungen zeigen praktisch identische Werte im Vergleich zu den frischen Proben. Eine Lagerung bei 60 °C verringert die Reaktivität der Dispersionsmischung, es wird jedoch auch hier noch ein geringer Anstieg der Moduln nach Verfilmung gemessen. Die latent-reaktive Mischung amin- und alkylencarbonatfunktionalisierter Polyurethane weist somit bei moderaten Temperaturen eine gute Lagerstabilität auf und erscheint somit für zukünftige Anwendungen äußerst interessant.

4.5 Vergleich der Reaktionen mit aminfunktionalisierten Polyurethanen

In diesem Abschnitt wird ein Vergleich zwischen den Reaktionen acrylat- und alkylencarbonatfunktionalisierter Polyurethane mit den Amin-Polyurethanen gezogen. Eine Zusammenstellung zur Kinetik aus der NIR-Untersuchung ist in Abbildung 70 dargestellt.

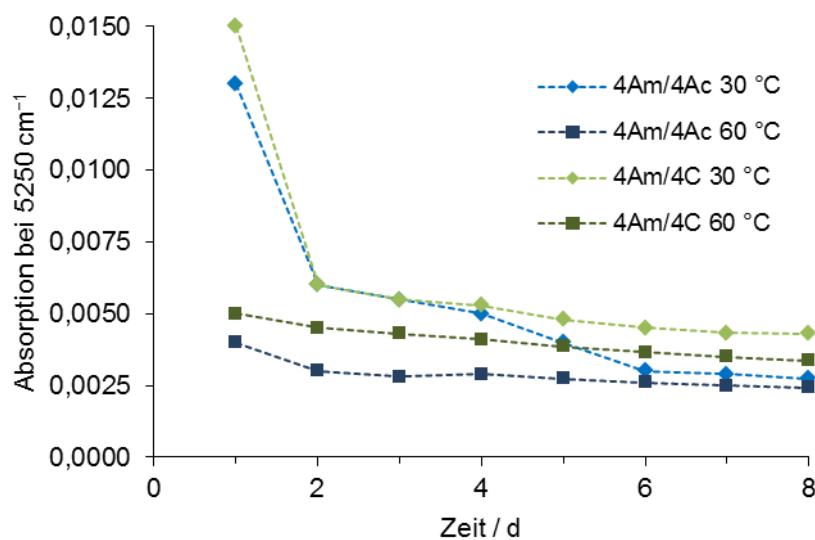


Abbildung 70 – Vergleich der Reaktionskinetik (NIR) von den Mischungen 4Am/4Ac und 4Am/4C. Für die Auswertung wurde die Peakhöhe bei 5250 cm^{-1} aus der ersten Ableitung der NIR-Spektren herangezogen.

Die Kinetiken der beiden Systeme ähneln sich stark, insbesondere bei 60 °C wird in der Tendenz ein praktisch identischer Reaktionsverlauf beobachtet. Bei 30 °C scheint die Reaktion mit den Alkylencarbonaten zunächst etwas langsamer zu verlaufen, nach 6 d ist jedoch eine stärkere Annäherung an die bei 60 °C erhaltenen Werte erreicht. Möglicherweise erfolgt mit den Alkylencarbonaten eine vollständigere Umsetzung. Ein Vergleich der mechanischen Eigenschaften ist in Abbildung 71 dargestellt.

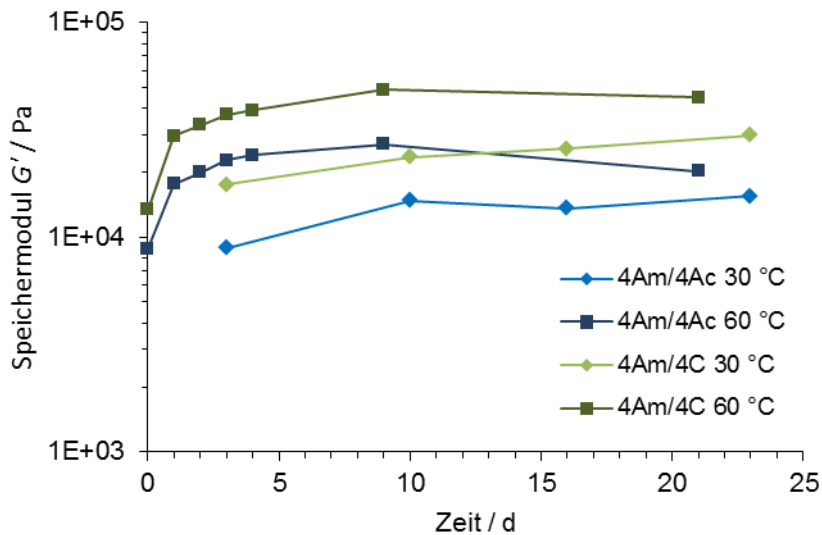


Abbildung 71 – Vergleich der Rheologiedaten von den Mischungen 4Am/4Ac und 4Am/4C.

Die vermessenen Filme wurden durch Trocknung und Reaktion der Mischungen bei den entsprechenden Temperaturen erhalten. Für die Messungen wurde eine Deformation von 0,01% bei 25 °C eingesetzt, die dargestellten Werte wurden bei $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ermittelt.

Wie bei den NIR-Messdaten wird auch mittels oszillatorischer Rheologie für die beiden Reaktionen eine ähnliche Kinetik ermittelt. Der größte Unterschied ist die geringere Abnahme des Speichermoduls bei 60 °C zwischen 9 und 21 d mit der Kombination 4Am/4C. Möglicherweise sind die Reaktionsprodukte von 4Am und 4C stabiler als die in der Michael-Addition entstehenden Gruppen. Alternativ könnte für die geringere Abnahme der Moduln auch eine langsamere Addition von Aminen an die Alkylencarbonate verantwortlich sein, da eine Zersetzung von der fortschreitenden Reaktion überlagert wird.

Insgesamt werden mit der Addition von Aminen an die Alkylencarbonate höhere mechanische Festigkeiten erreicht, was auf die zusätzlich eingeführten Urethangruppen zurückgeführt werden kann. Die alkylencarbonatfunktionalisierten Polyurethane erscheinen daher für zukünftige Anwendungen in Kombination mit Amin-Polyurethanen attraktiver.

Mit der deutlich höheren Lagerstabilität latent-reaktiver Dispersionsmischungen sind die Polyurethane mit Alkylencarbonatfunktionalisierung ebenfalls einer Mischung aus Acrylat- und aminfunktionalisierten Polyurethanen überlegen. Für eine kommerzielle Anwendung kann daher insbesondere die Kombination von alkylencarbonat- und aminfunktionalisierten Polyurethanen empfohlen werden. Die acrylatfunktionalisierten Polyurethane hingegen könnten für eine Strahlenhärtung eingesetzt werden.

4.6 Reaktion maleimidfunktionalisierter Partikel

Um eine Anwendbarkeit der hochfunktionalisierten Polyurethanpartikel außerhalb der Materialwissenschaften zu demonstrieren, wurde Dispersion 4M mit einer Cystein-Lösung in PBS-Puffer versetzt. Dies ist grafisch in Abbildung 72 illustriert.

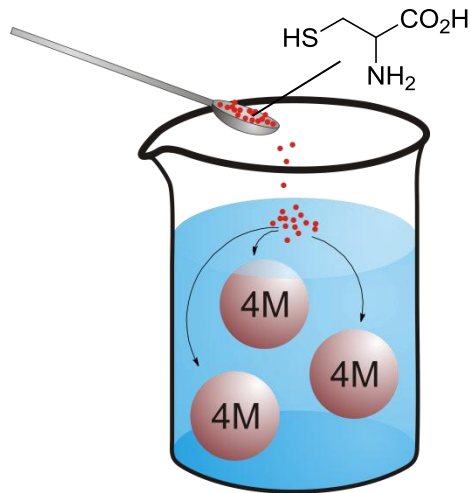
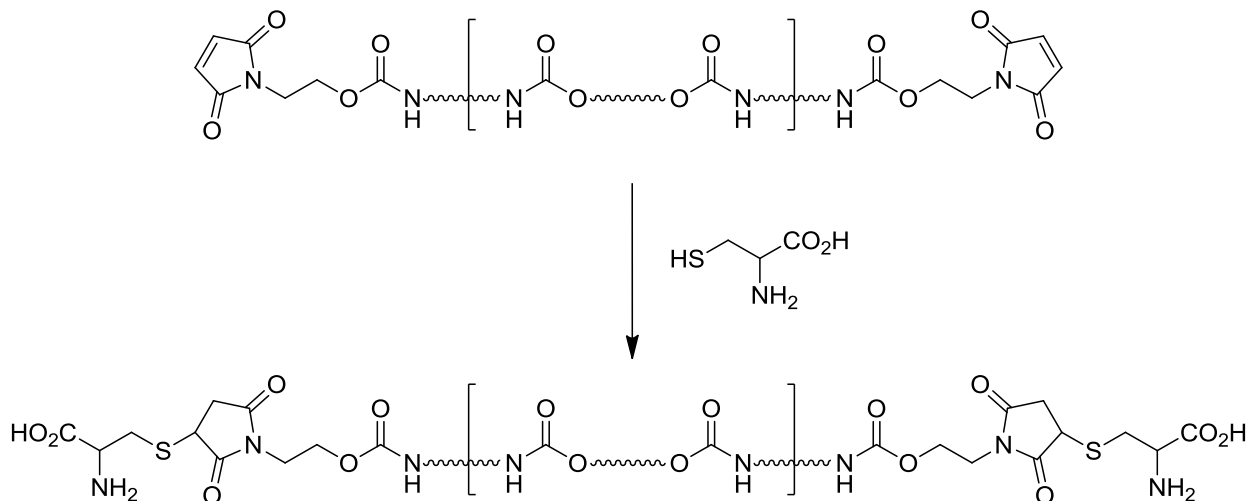


Abbildung 72 – Zugabe einer Cystein-Lösung zu Polyurethandispersion 4M.

Hierbei wird die in Schema 27 illustrierte „Click“-Reaktion von Thiolgruppen des Cysteins mit den Maleimiden erwartet.



Schema 27 – Umsetzung von Polyurethan 4M mit Cystein in Dispersion.

Die Dispersion wurde nach der Umsetzung dialysiert und abzentrifugiert. Im Überstand wurde kein Cystein gefunden (HPLC nach Fluoreszenzderivatisierung: $< 4 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ Cystein; ohne Dialyse in einer nicht-reaktiven Referenz mit PUD 4F: $83 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ Cystein), der getrocknete Rückstand wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Die NMR-Spektren vor und nach der Umsetzung sind in Abbildung 73 dargestellt. Deutlich erkennbar ist das hervorgehobene Verschwinden der Maleimid-Protonen bei 6,7 ppm. Es erfolgt somit eine quantitative Umfunktionalisierung von Polyurethan 4M.

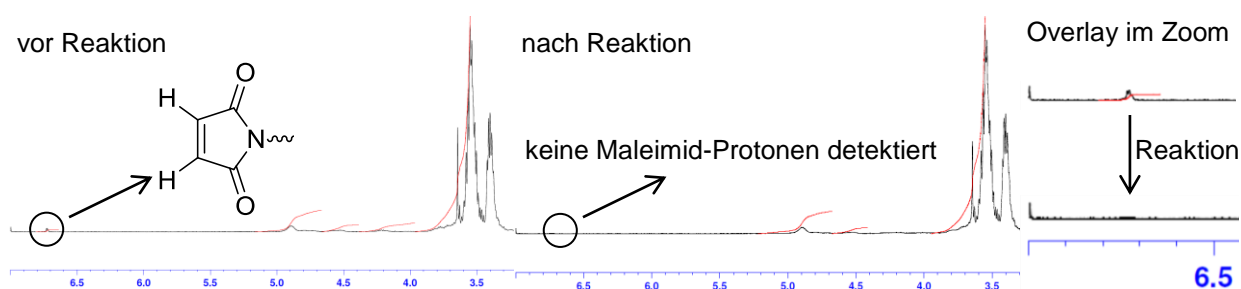


Abbildung 73 – NMR-Spektren von Polyurethan 4M vor und nach der Umsetzung mit Cystein.

Das Verschwinden der Maleimid-Protonen bei 6,7 ppm zeigt die quantitative Umsetzung von 4M. Für den herausgezoomten Bereich wurden die Spektren auf die Höhe des Peaks bei 3,5 ppm normiert.

Die hier demonstrierte Umsetzung zeigt als Modellsystem die prinzipiellen Möglichkeiten mit den funktionalisierten sowie strukturell definierten Polyurethanen. Somit ist eine Modifikation der Polymerpartikel mit Biomolekülen prinzipiell möglich, aber auch eine Markierung für die Verwendung als Sensoren oder eine Umfunktionalisierung mit anderen responsiven Molekülen sind denkbar.

4.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden verschiedenen funktionalisierte Polyurethane miteinander umgesetzt. Die verwendeten hochfunktionalisierten Polyurethane wurden hierfür voneinander getrennt synthetisiert, emulgiert und zu latent-reaktiven Dispersionsmischungen kombiniert. Beim Trocknen der Dispersionsmischungen kamen die verschiedenen funktionellen Gruppen miteinander in Kontakt und reagierten zu hochmolekularen und vernetzten Filmen.

Eine Zusammenstellung von funktionalisierten Polyurethanen und möglichen Reaktionen ist in Abbildung 74 dargestellt. Die in Kapitel 4 hergestellten Polyurethane heben sich dabei insbesondere durch ihre einfach einstellbare Polymerzusammensetzung und ihre definierte Funktionalisierung aller Ketten von anderen funktionalisierten Polymeren ab.

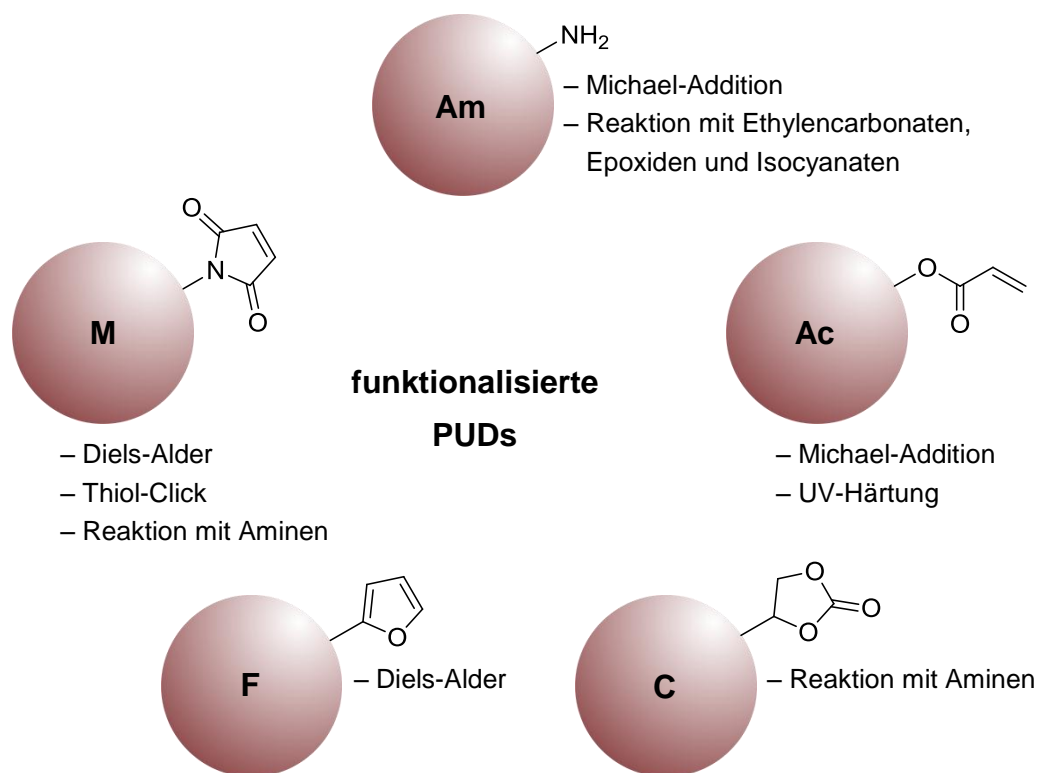


Abbildung 74 – Funktionalisierte Polyurethandispersionen und deren mögliche Umsetzungen.

Die Diels-Alder-Reaktion wurde mit furan- und maleimidfunktionalisierten Polyurethanen durchgeführt. Bei den eingesetzten difunktionellen Polymeren und deren linearen Reaktionsprodukten konnte eine Verschiebung der zunächst fließfähig-viskosen Mischung in Richtung eines fest-elastischen Verhaltens beobachtet werden. Eine bei 50 °C ermittelte Reaktionskinetik entsprach der erwarteten Gleichgewichtsreaktion mit Ceiling-Molekulargewicht. Die verwendete Dispersionsmischung konnte ohne Stabilitätsprobleme über 4 Wochen bei 50 °C gelagert werden und erwies sich noch als reaktiv.

Die Thermoreversibilität der Diels-Alder-Reaktion (Retro-Diels-Alder-Reaktion) wurde ebenfalls betrachtet. Bei 90 °C ließen sich die Edukte der Reaktion zurückgewinnen, durch das Abkühlen der Mischung findet erneut die Reaktion zu den Produkten hin statt. Die Polymere sind somit für die Herstellung thermisch schaltbarer und selbstheilender Materialien geeignet.

Aminfunktionalisierte Polyurethane konnten sowohl mit Acrylat-, als auch mit alkylencarbonatfunktionalisierten Polyurethanen umgesetzt werden. Für eine hohe Funktionalisierung wurden die Amingruppen als Ketimine (geschützte Amine) in die Präpolymere eingeführt, da vergleichbare direkte Syntheserouten nicht möglich sind. Die tetrafunktionalen Amin-Polyurethane ergeben nach der Reaktion mit den difunktionalen Acrylat- und

Alkylencarbonat-Polyurethanen vernetzte Filme. Diese sind klebrig und mechanisch fest und erscheinen für einen zukünftigen Einsatz im Klebstoffbereich bereits äußerst geeignet.

Die latent-reaktiven Mischungen konnten ohne Einbußen der kolloidalen Stabilität über 4 Wochen bei 60 °C gelagert werden. Nach jeweils 2 Wochen wurden die Mischungen verfilmt, hierbei war die Amin-/Acrylat-Mischung nicht mehr reaktiv, während in der Amin-/Alkylencarbonat-Mischung noch eine Reaktion möglich war. Möglicherweise sind hierfür geringfügig unterschiedliche Wasserlöslichkeiten der niedermolekularen Anteile verantwortlich.

Im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften werden nach der Reaktion mit den Alkylencarbonaten bessere Ergebnisse als mit den Acrylat-Polyurethanen erzielt. Vermutlich weisen die Filme mit den zusätzlich eingeführten Urethangruppen und den daher nach Reaktion stärkeren intermolekularen Wechselwirkungen höhere Moduli auf. Für zukünftige Anwendungen kann diese Vernetzungsmethode daher besonders empfohlen werden. Die Acrylat-Polyurethane könnten hingegen für eine Strahlenhärtung von Filmen interessant sein.

Um auf die Verwendbarkeit der Polyurethanpartikel außerhalb der Materialwissenschaften hinzuweisen, wurden maleimidfunktionalisierte Partikel mit der Aminosäure Cystein umgesetzt. Da Cystein in zahlreichen Peptiden und Proteinen enthalten ist, scheint so eine gezielte Funktionalisierung der Partikel mit den Biomolekülen auf einfachem Wege machbar. Die hochfunktionalisierten Partikel mit definierten Polymerstrukturen sind daher auch für biologisch-medizinische Anwendungen äußerst interessant.

5 Hybriddispersionen mit Acrylatpolymeren

In Hybriddispersionen sollen Polyurethane und Acrylatpolymere kombiniert werden, um die Vorzüge der beiden Polymerklassen zu verbinden. Wie im Theorieteil (vgl. Abschnitt 2.3.6) beschrieben wurde, erscheinen hierfür phasenseparierte Hybridpartikel besonders geeignet: Mit einer Kern-Schale-Struktur kann eine polyurethanreiche Phase nach Trocknung in Kontakt mit Oberflächen gebracht werden, während eine kovalente Anbindung der Acrylatpolymere eine makroskopische Phasenseparation verhindern soll.

Im ersten Teil des Kapitels (Abschnitt 5.1) werden mit einer umfangreichen Analytik die Morphologie und Eigenschaften der synthetisierten Hybride beschrieben. Im zweiten Teil (Abschnitt 5.2) wird mit einer Auswahl an Versuchen die Kettenverlängerung von isocyanatterminierten Präpolymeren (in PU/Acrylat-Hybriden) beschrieben, um wie bei den Polyurethan-Homopolymeren weitere Optimierungen der Polymereigenschaften zu ermöglichen.

5.1 Morphologie und Eigenschaften der Hybride

Die verwendeten PU/Acrylat-Hybriddispersionen wurden, wie in Abbildung 75 illustriert, in einem Mehrstufenprozess hergestellt.

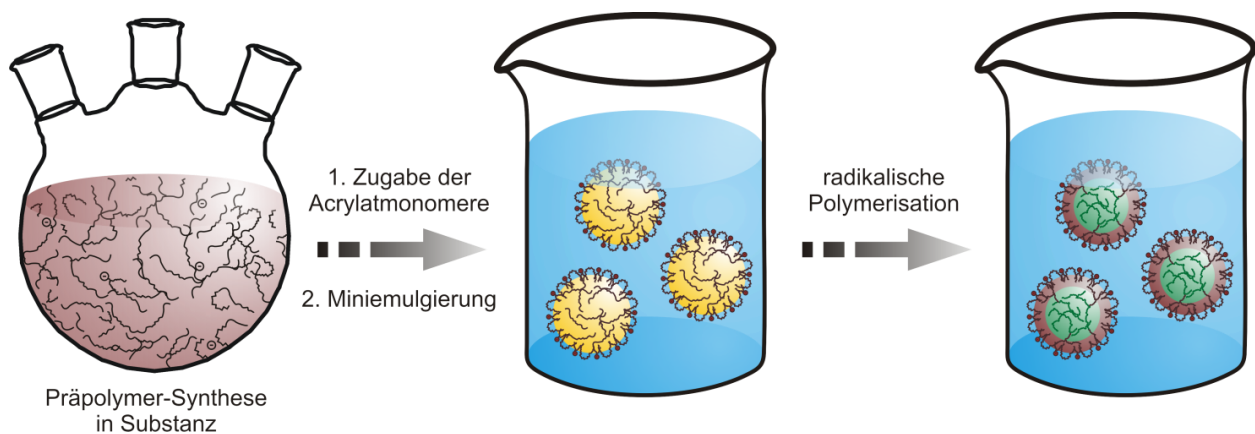


Abbildung 75 – Schematische Illustration der Herstellung von PU/Acrylat-Hybriddispersionen.

Zunächst erfolgt die Synthese eines Polyurethan-Präpolymers in Substanz. Nachfolgend wird das Präpolymer in Acrylatmonomeren gelöst und miniemulgiert. Die Phasenseparation zu Kern-Schale-Partikeln erfolgt während der radikalischen Polymerisation in Dispersion. Eine Kettenverlängerung wurde nicht durchgeführt, stattdessen erfolgt eine vollständige Hydrolyse der Isocyanatgruppen.

Zunächst wurden in Substanz isocyanatreaktive Präpolymere synthetisiert und in einer Acrylatmonomermischung gelöst. Anschließend erfolgten die Miniemulgierung der her-

gestellten Lösung und die Polymerisation der Acrylatmonomere. Eine Kettenverlängerung wurde nicht durchgeführt, weshalb eine vollständige Hydrolyse von Isocyanatgruppen während, beziehungsweise nach der Polymerisation stattfand.

Die eingesetzten Polyurethane enthalten einen hohen Polyesteranteil (73 Gew.%), um eine Wärmeaktivierung der hergestellten Hybride zu ermöglichen (vgl. auch Kapitel 3). Für die kolloidale Stabilität wurden die in Kapitel 3.1 diskutierten Copolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid (EOPO-80 und EOPO-10) sowie das dort beschriebene sulfonierte Polyether-Polyol SPPO verwendet; die kolloidstabilisierenden Komponenten wurden in das Polyurethan eingebaut um selbststabilisierende Dispersionen zu erhalten.

Aus vorwiegend theoretischen Überlegungen wurde eine komplexe Acrylatmischung ausgewählt, welche in Tabelle 12 aufgeführt ist. Als Acrylatmischung wurden neben den eigentlichen Acrylatmonomeren auch Methacrylate und Styrol eingesetzt, die entstehenden Copolymere werden in der vorliegenden Arbeit ebenfalls als Acrylatpolymere bezeichnet.

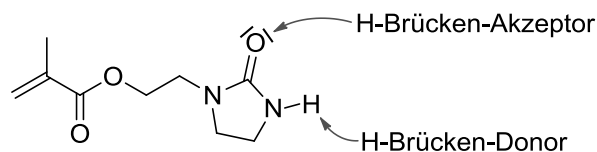
Tabelle 12 – Zusammensetzung der Acrylatphase.

Die Glasübergangstemperatur von Ureidomethacrylat wurde in der Literatur noch nicht beschrieben, die T_g der Mischung liegt nach der Fox-Gleichung^[176] bei -32 °C (ohne Ureidomethacrylat und Vernetzer berechnet).

Name	Anteil / Gew.%	$T_g / \text{°C}$ ^[70]	Intention
Butylacrylat	65-60	-54	hydrophob, niedriger T_g
Methylmethacrylat	15	104	Lösungsmittleigenschaften
2-Ethylhexylmethacrylat	10	-11	Ultrahydrophob
Ureidomethacrylat	5		Lösungsmittleigenschaften
Styrol	5	100	UV-Marker
Trippropylenglykoldiacrylat	0-5		Vernetzer

Der Auswahl der Monomere wurden folgende Intentionen zugrunde gelegt: Die Mischung basiert auf Butylacrylat, welches aufgrund seiner Hydrophobizität die gewünschte Kern-Schale-Morphologie fördern sollte. Zusätzlich weist Polybutylacrylat eine niedrige Glasübergangstemperatur auf (-54 °C ^[70]), die für viele Klebstoffanwendungen wünschenswert ist. 2-Ethylhexylmethacrylat wurde als polymerisierbares Ultrahydrophob zugesetzt, um die Monomerdiffusion in Dispersion vor der radikalischen

Polymerisation zurückzudrängen. Das aromatische Styrol wurde als UV-Marker ausgesucht, um das rein aliphatische Polyurethan und Acrylatpolymere bei GPC-Untersuchungen unterscheiden zu können. Die hydrophilen Monomere Ureidomethacrylat und Methylmethacrylat erwiesen sich in Vortests als gute Polyurethanlösungsmittel, welche die Viskosität für die Emulgierung effektiv absenken. Bei dem in Schema 28 dargestellten Ureidomethacrylat ist hierfür vermutlich insbesondere die Harnstoffgruppe und deren Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken verantwortlich. Tripropylenglykoldiacrylat wurde bei einigen Mischungen als Vernetzer zugesetzt.



Schema 28 – Struktur von Ureidomethacrylat.

Ureidomethacrylat erwies sich als besonders geeignetes Lösungsmittel für Polyurethane, vermutlich aufgrund der enthaltenen Harnstoffgruppe und deren Möglichkeiten zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken.

In den vorliegenden Untersuchungen wurden zwei Parameter variiert. Zum einen soll die Anwesenheit bzw. Abwesenheit von Allylgruppen den Einfluss der kovalenten Anbindung PU/Acrylat auf die Morphologieausbildung und die erhaltenen Eigenschaften aufzeigen. Hierfür wurde im Polyurethanansatz Glycerinallylether (GAE; gezielte Anbindung) gegen Neopentylglykol (keine gezielte Anbindung) getauscht. Als zweite Variable wurden unterschiedliche Mengen des difunktionellen Monomers Tripropylenglykoldiacrylat als Vernetzer eingesetzt.

5.1.1 Dispersionseigenschaften und Molekülstruktur

Für die Dispersionen wurde ein Feststoffanteil von 44 bis 45 Gew.% gewählt, welcher in einem idealen Bereich für viele Klebstoff- und Beschichtungsanwendungen liegt. Die Bezeichnungen und Unterschiede der synthetisierten Hybriddispersionen sind in Tabelle 13 aufgeführt. Nach radikalischer Polymerisation konnte kein Monomergeruch mehr wahrgenommen werden, der theoretisch berechnete Feststoffgehalt wurde erreicht. Es erfolgte somit ein praktisch vollständiger Umsatz der Acrylatmonomere.

Die aufgeführten DLS-Ergebnisse zeigen eine hohe Ähnlichkeit der Dispersionen 5A, 5B und 5D. Die Partikel sind relativ klein und die Größenverteilungen verhältnismäßig eng; Diskrepanzen zu den typischerweise kleineren Partikeln von homopolymeren Poly-

urethandispersionen sind auf die viskoserer und hydrophoberen PU/Acrylatmonomer-Lösungen zurückführbar.

Tabelle 13 – Eigenschaften der Hybriddispersionen 5A-5D.

Zur Synthese der Dispersionen wurde jeweils ein Polyurethan-Präpolymer mit $M_n = 5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ in einem 1:1-Massenverhältnis mit Acrylatmonomeren vermischt. Die angegebenen Mengen an Allylgruppen beziehen sich auf das Polyurethan, die Mengen an Vernetzer auf die Acrylatkomponente.

Probe	Allylgruppen im PU	Vernetzer / Gew.%	d_z / nm	PDI	Gelgehalt / Gew.%
5A	1 Gew.% GAE	–	318	0,29	67,9
5B	1 Gew.% GAE	0,5	317	0,26	78,1
5C	1 Gew.% GAE	5,0	400	0,44	71,0
5D	nein	0,5	324	0,28	51,2

Bei Dispersion 5C, mit einem hohen Gehalt an Vernetzer, wurden im Vergleich zu den anderen Hybriddispersionen größere Partikel mit breiterer Größenverteilung erhalten. Vermutlich sind die schlechteren Lösemittleigenschaften des Diacrylats für eine höhere Viskosität und der somit weiter erschwerte Emulgierprozess hierfür verantwortlich. Ferner sollte mit den hohen Mengen an Diacrylat während der radikalischen Polymerisation eine sehr schnelle Vernetzung erfolgen, wodurch möglicherweise ein Teil der stabilisierenden Polyurethanketten immobilisiert wurde. Dies könnte bei der Polymerisation zu einer teilweisen Aggregation von Partikeln geführt haben.

Der Gelgehalt, welcher sich auf die Trockenmasse an Polymeren bezieht (siehe Abschnitt 8.1.11), zeigt große Unterschiede von den Dispersionen mit gezielter Anbindung von Polyurethan und Acrylat (5A-5C) zum Hybridsystem ohne forcierte Anbindung (5D): Hybridpartikel mit Allylgruppen im Polyurethan weisen nach Polymerisation einen unlöslichen Anteil von 70-80 Gew.% auf. Der Gelgehalt ohne gezielte Anbindung ist deutlich geringer und stellt etwa die Hälfte des Polymeranteils dar. Aus den höheren Gelanteilen der Hybride 5A-5C kann geschlossen werden, dass die Allylgruppen an der radikalischen Polymerisation teilgenommen haben und somit eine kovalente Anbindung von Polyurethan zu Acrylat stattgefunden hat. Ein Teil der Polyurethane wird hierbei vernetzt, beziehungsweise in das (unlösliche) Acrylatnetzwerk eingebunden.

Interessanterweise konnten bei den Hybriden mittels GPC keine quantifizierbaren Mengen von styrolhaltigen Polymeren im löslichen Anteil ermittelt werden (UV-Detektion; Elution in reinem THF). Das Styrol wird somit während der Polymerisation vorwiegend

im vernetzten Polymergel eingebaut. Da Styrol typischerweise problemlos mit Acrylaten copolymerisiert^[70], sollten sich die Acrylate ebenfalls größtenteils im unlöslichen Netzwerk befinden. Im Falle des Gelanteils von 51 Gew.% ohne Allylgruppen würde dies bedeuten, dass die lösliche Fraktion der Probe 5D vorwiegend aus Polyurethan besteht, während die unlösliche Fraktion primär aus Acrylatpolymeren zusammengesetzt ist.

Mit einem IR-Detektor ermittelte GPC-Messkurven der Hybride 5A-5D sind in Abbildung 76 dargestellt.

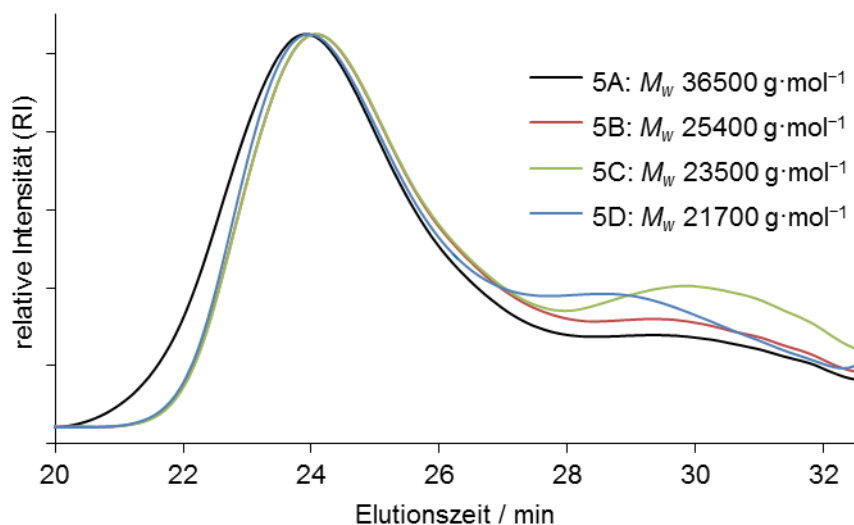


Abbildung 76 – GPC-Eluogramm der Hybridpolymere 5A-5D und die zugehörigen apparenten Molekulargewichte (Legende).

Die dargestellten Messkurven wurden mit einem Brechungsindex-Detektor (RI) ermittelt. Die Messung erfolgte in THF mit 0,1 Vol.% Diethylamin; in reinem THF wurden vergleichbare Kurvenformen gefunden.

Die Proben 5B-5D sind sich in weiten Teilen der Messkurven sehr ähnlich, lediglich bei den niedermolekularen Fraktionen wurden Unterschiede gemessen. Hybrid 5A, welches ohne Diacrylat-Vernetzer hergestellt wurde, besitzt eine vergleichbare Kurvenform, es ist jedoch ein deutlich größerer Anteil an Ketten mit sehr hohem Molekulargewicht enthalten (< 22 min). Die Moleküle mit Elutionszeiten < 22 min sind vermutlich Acrylate sowie Hybridpolymere, welche in Abwesenheit eines Diacrylats nicht mit in das unlösliche Polymernetzwerk eingebunden wurden.

Für eine DSC-Analytik wurden die Miniemulsionen thermisch vorbehandelt (1 h 70 °C; 1 h 5 °C; 1 h 40 °C). Hierbei destabilisierte sich Miniemulsion 5C, die Messergebnisse der anderen Dispersionen sind in Abbildung 77 dargestellt. DSC-Untersuchungen der zugehörigen Filme werden in Abschnitt 5.1.4 aufgeführt und diskutiert.

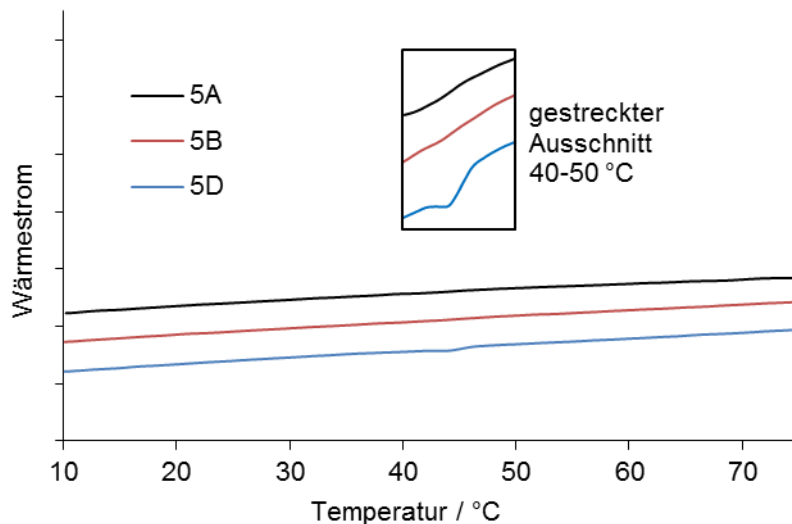


Abbildung 77 – DSC-Messkurven der Dispersionen 5A, 5B und 5D.

Die Messdaten wurden in einem Heizlauf mit $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ erhalten. Zur besseren Erkennbarkeit eines kleinen Schmelzpeaks von Probe 5D wurde der Bereich zwischen 40 und 50 °C vertikal gestreckt.

Während in den Dispersionen 5A und 5B kein kristallines Material detektierbar ist, wurde ein schwacher Schmelzpeak für Miniemulsion 5D gefunden. Da in Dispersion 5D kein Koagulat beobachtet wurde, ist ein Teil der Hybridpartikel kristallisiert, ohne eine Destabilisierung zu verursachen. Vermutlich werden hier im Gegensatz zu den Homopolymer-Partikeln aus Kapitel 3 keine Stabilitätsprobleme beobachtet, da die Hybridpartikel deutlich größer sind: Ein Kristallit blockiert hier einen deutlich geringeren Anteil der Oberfläche, wodurch die verbleibende kolloidale Stabilisierung ausreichen könnte, um eine Koagulation zu verhindern. Ferner sollte die Kristallisation bevorzugt bei den größten Partikeln stattfinden, welche mit höherer Wahrscheinlichkeit Kristallisationskeime enthalten. Mit steigender Partikelgröße wird der blockierte Anteil an Partikeloberfläche weiter verringert. Eine bevorzugte Bildung von Kristalliten im Inneren der Partikel ist ebenfalls denkbar, hierbei könnten Wechselwirkungen mit Acrylatpolymeren oder mit der PU/Acrylat-Grenzfläche das abweichende Verhalten im Verhältnis zu den Homopolymeren erklären.

Die Partikel aus Dispersion 5B wurden elektronenmikroskopisch untersucht, zugehörige SEM-Aufnahmen sind in Abbildung 78 dargestellt. Während eine hohe Anzahl kleinerer Partikel im Bereich von 100 bis 150 nm zu sehen ist, befindet sich der Hauptteil an Masse in Partikeln von 600 nm bis 1 μm . Wie auch nachfolgende TEM-Ergebnisse zeigen, sind die Partikel stark abgeflacht. Durch die deutliche Deformation besitzen die Partikel in den Aufnahmen keine perfekte sphärische Form und erscheinen in den Aufnahmen größer als bei den zugehörigen DLS-Daten.

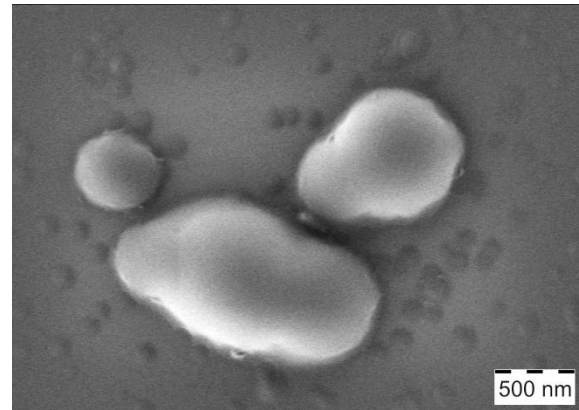
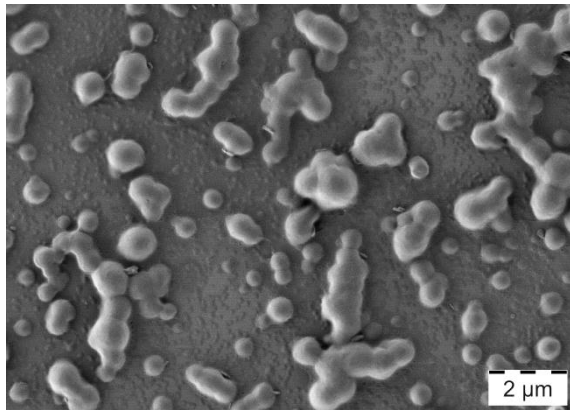


Abbildung 78 – SEM-Aufnahmen der Probe 5B.

Mittels DLS wurden im Zahlenmittel keine Anteile < 80 nm gefunden. Aufgrund der starken Deformation sollten die kleineren Partikel (im SEM 100 bis 150 nm) jedoch unterhalb dieser Größe liegen. Daher bestehen die kleineren Partikel vermutlich aus geringen Mengen von wasserlöslichen Polyurethanen, welche sich während der Trocknung zu Assoziaten zusammenlagern.

Interessanterweise scheinen sich die Hybridpartikel trotz eines Gelgehalts von 78 Gew.% verhältnismäßig einfach zu verformen und zu koaleszieren. Dies ist vermutlich auf eine gute Verformbarkeit der Polyurethanhüllen zurückführbar. Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, stammen die typischen Eigenschaften von Polyurethanen von der Kombination eines flexiblen Weichsegments mit niedriger T_g (vergleichbare Polyurethane: -45 bis -38 °C via DSC; $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) und einem Hartsegment zur physikalischen Vernetzung. Bei der dargestellten Probe sollte die Koaleszenz daher gerade durch die ausgeprägte Flexibilität der in Dispersion weitestgehend amorphen Polyole möglich sein. Für Anwendungen, in welchen die Dispersionen getrocknet und als Film verwendet werden, ist dieses Verhalten sehr wichtig – nur mit gut verformbaren Partikeln können nach Trocknung sehr homogene Filme erhalten werden. Bei den Hybriden helfen somit wie bei den Polyurethan-Homopolymeren (vgl. Abschnitt 3.1) flexible und in Dispersion amorphe Weichsegmente bei der Verfilmung.

TEM-Aufnahmen von isolierten Partikeln der Miniemulsion 5B sind in Abbildung 79 dargestellt. Die oben aufgeführten Bilder wurden hierbei in Aufsicht aufgenommen, die unteren Bilder bei gedrehter TEM-Probe.

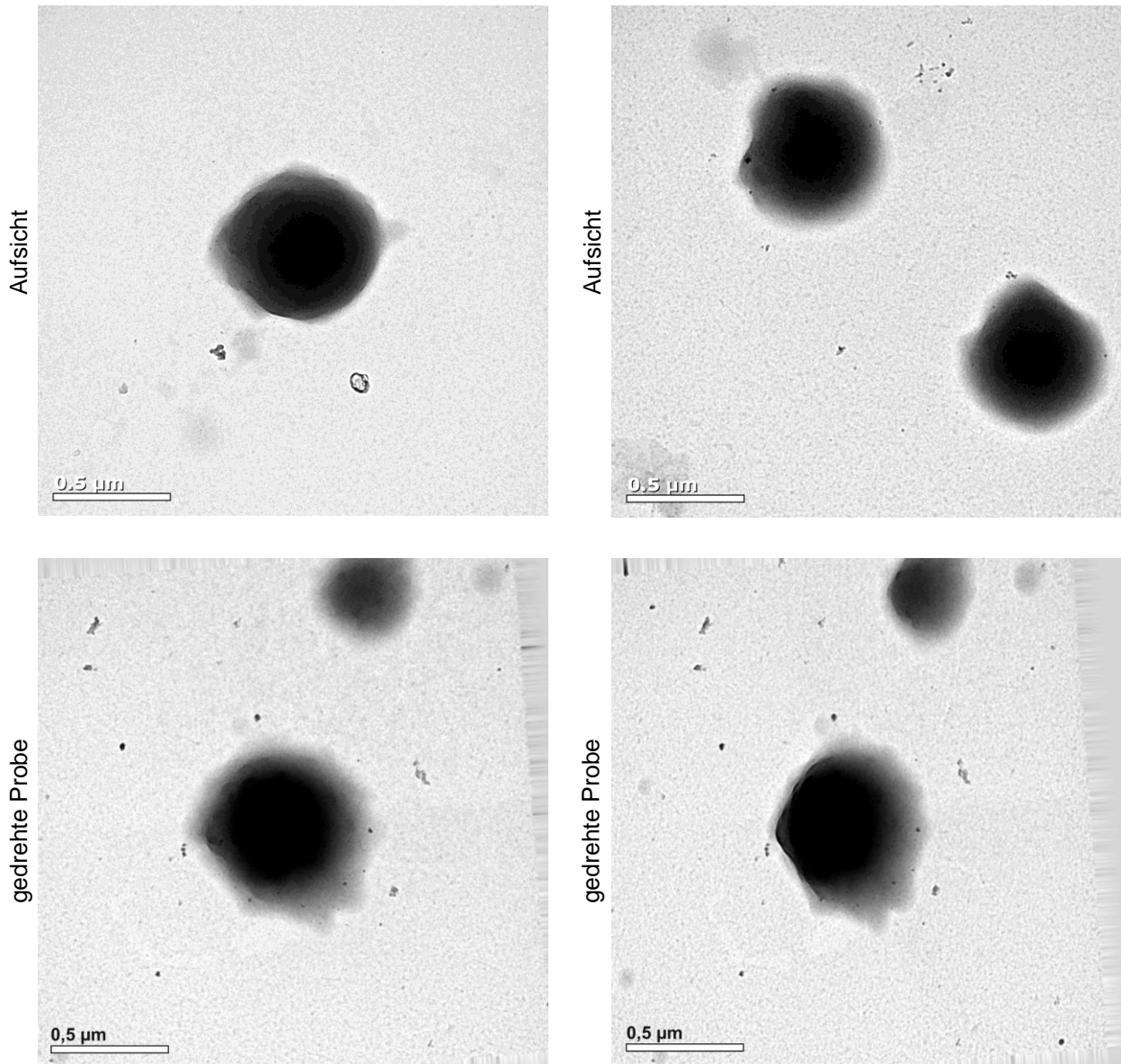


Abbildung 79 – TEM-Aufnahmen von Probe 5B.

Die oberen Bilder wurden in Aufsicht, die unteren mit gedrehter Probe erhalten.

Wie bereits bei den SEM-Aufnahmen beschrieben wurde, sind die Partikel deutlich deformiert, sie besitzen keine perfekte sphärische Struktur nach Trocknung. In den Partikeln ist keine deutliche Phasengrenze erkennbar, wie es bei gutem Phasenkontrast und Kern-Schale-Partikel erwartet werden könnte. Die Bilder der gedrehten Proben deuten jedoch auf eine Strukturierung der Partikel hin: Der mutmaßliche Kern scheint eher formstabil zu sein, während die vermutete Hülle zerfließt und die Oberfläche benetzt.

5.1.2 Filmeigenschaften makroskopischer Filme

Für eine genauere Untersuchung der Morphologie und der Kristallinität der Proben wurden Filme hergestellt und thermisch vorbehandelt (1 h 70 °C; 1 h 5 °C; 1 h 40 °C). Dünne Kryoschnitte dieser Filme wurden mit dem Polarisations-Mikroskop untersucht, die erhaltenen Bilder sind in Abbildung 80 aufgeführt.

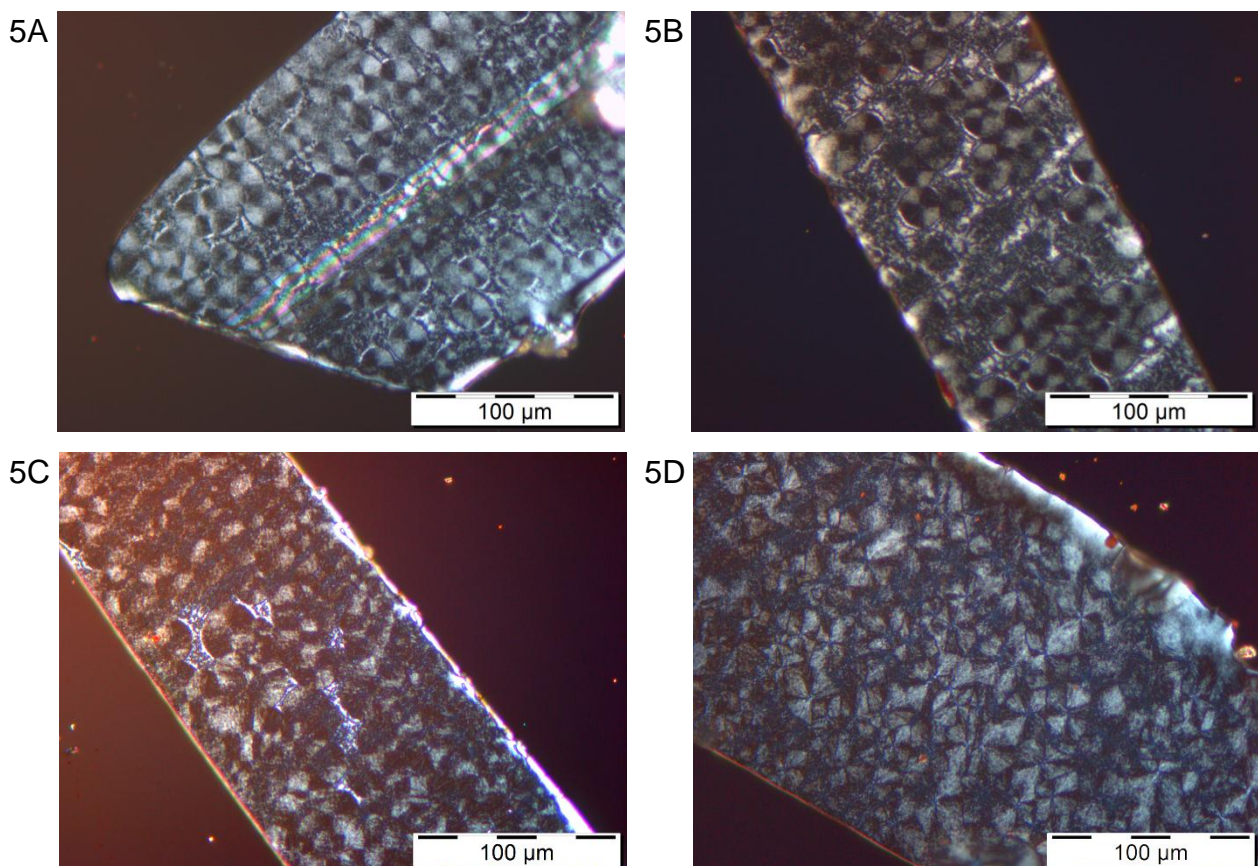


Abbildung 80 – In Auflicht erhaltene optische Aufnahmen mit gekreuzten Polarisatoren von Kryoschnitten der Proben 5A-5D.

Es sind ausgedehnte Sphärolite zu erkennen, die auf eine kontinuierliche Polyurethanmatrix hinweisen.

In den Kryoschnitten befinden sich Sphärolite, welche während ihrer Entstehung aufeinandertrafen. Die Ausbildung von kristallinen Domänen erscheint in einem hochvernetzten interpenetrierten Netzwerk aufgrund von geometrischen Zwängen weniger plausibel als für phasenseparierte Morphologien. Ferner zeigt die Fernordnung über 20 bis 30 µm eine kontinuierliche Matrix mit PTMA-Segmenten, separierte Kristallite würden keine Mikrometerstrukturen aufweisen.

Die Unterschiede zwischen den Aufnahmen lassen sich mit einer in Abschnitt 5.1.5 folgenden Beschreibung der Sphärolitbildung während der thermischen Vorbehandlung (1 h 70 °C; 1 h 5 °C; 1 h 40 °C) erklären: Die Proben 5A-5C enthalten zwei Sphärolit-

typen, welche jeweils bei 5 und 40 °C entstanden; der schneller kristallisierende Hybridfilm 5D weist nur einen Sphärolittyp auf, welcher innerhalb 1 h bei 5 °C gebildet wurde (zur Kristallisationsgeschwindigkeit der Hybride siehe auch Abschnitt 5.1.6).

Mit dem AFM wurde eine weitere Untersuchung an den Kryoschnitten durchgeführt, um nähere Informationen zur Morphologie der Hybridsysteme zu erhalten. Die erhaltenen Aufnahmen sind in Abbildung 81 gezeigt.

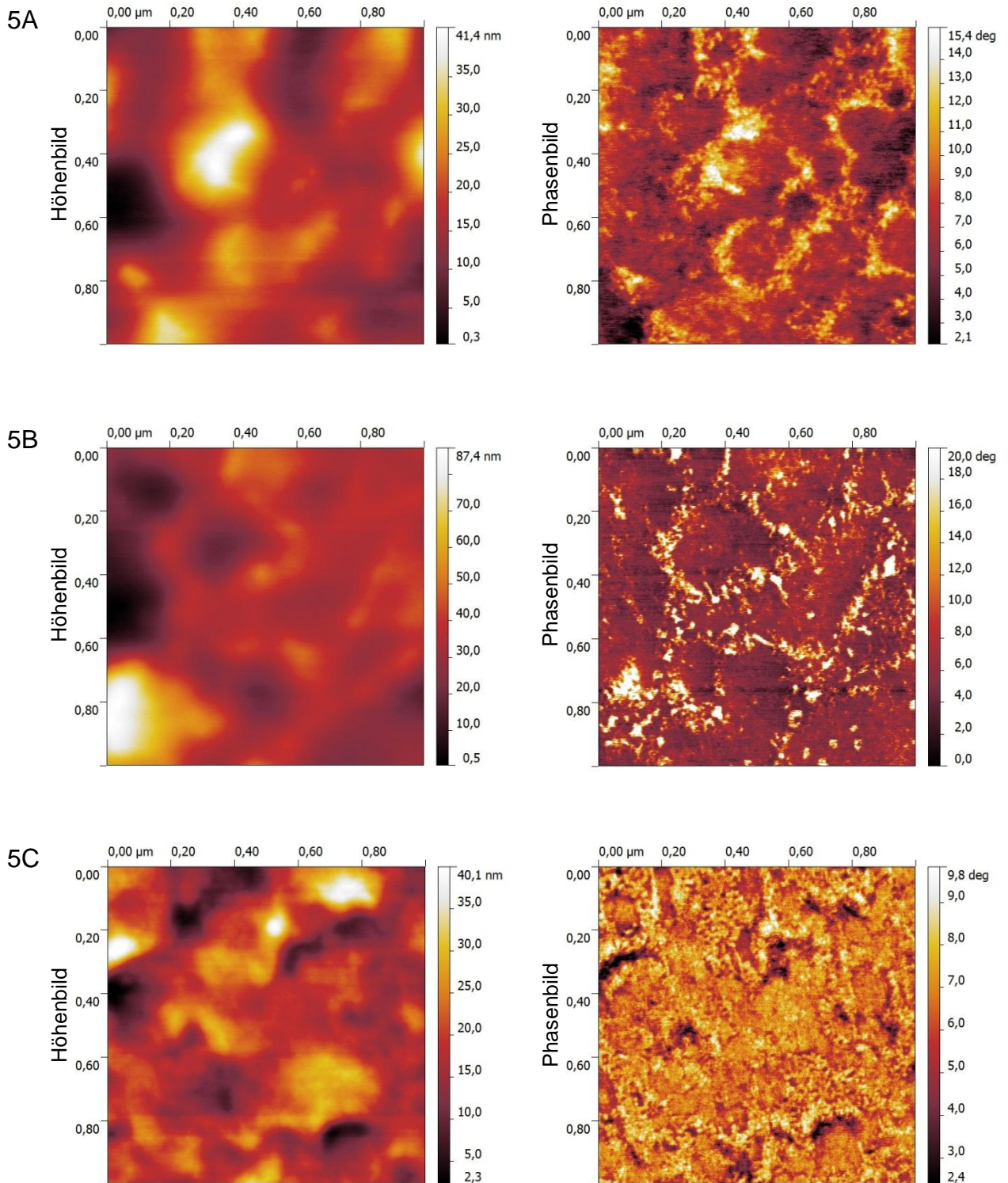
Die Hybride unterscheiden sich hierbei kaum im Höhenprofil, es können jedoch Unterschiede auf den Phasenbildern gefunden werden: Die Proben 5A, 5B und 5D weisen im Vergleich zur Probe 5C einen stärkeren Phasenkontrast zwischen höher- und tieferliegenden Bereichen auf.

Die hohen Phasenwerte in den Hybriden 5A, 5B und 5D entsprechen vermutlich „härteren“ Bereichen, welche aus kristallinen Domänen und/oder Hartsegment des Polyurethans bestehen. Die „weicheren“ Regionen bei niedrigen Phasenwerten können Polyethersegmenten im Polyurethan oder ehemaligen Acrylatkernen mit niedriger Glasübergangstemperatur zugeordnet werden. Eine genauere Betrachtung der Menge an Material bei hoher Phase zeigt, dass dieses nicht allein aus Hartsegmentdomänen bestehen kann, sondern zum Großteil aus kristallinen PTMA-Segmenten bestehen sollte. Die relativ gleichmäßig verteilten weichen Bereiche mit niedriger Phase bestehen vermutlich weitestgehend aus Acrylatpolymeren.

Viele der vermuteten Acrylatkerne weisen eine sphärische Gestalt auf, wie für ehemalige Kern-Schale-Partikel erwartet wird. Insbesondere bei den Proben 5A und 5B sind die harten Bereiche im Phasenbild verteilt und bilden eine Art „Netzstruktur“, welche auf einen Morphologieerhalt bei Filmbildung hindeuten könnte (vgl. Abbildung 19). Weitere „weiche“ Regionen erscheinen als deformierte Kugeln oder könnten aus koaleszierten Kernen bestehen. Die Koaleszenz scheint sich jedoch auf wenige Acrylatkerne zu beschränken – die Entstehung einer makroskopischen Acrylatphase wird nicht beobachtet.

Bei der Probe 5C kann bei Betrachtung der Phasenbilder allein nicht auf verfilmte Kern-Schale-Partikel geschlossen werden, da die Aufnahmen kaum Kontrast aufweisen. Wie bei den optischen Aufnahmen diskutiert, sollte jedoch auch bei Hybrid 5C eine phasen-separierte Struktur mit kontinuierlicher Polyurethanmatrix vorhanden sein. Während der Kontrast gering ist, so sind jedoch glatte und raue Bereiche auf dem Phasenbild erkennbar. Diese Regionen können Acrylatkernen und Polyurethanmatrix zugeordnet werden. Vermutlich weisen die Acrylatkerne bei Probe 5C aufgrund des Einsatzes

großer Mengen an Diacrylat eine hohe Vernetzungsdichte auf und erscheinen daher im AFM bei höheren Phasenwerten.



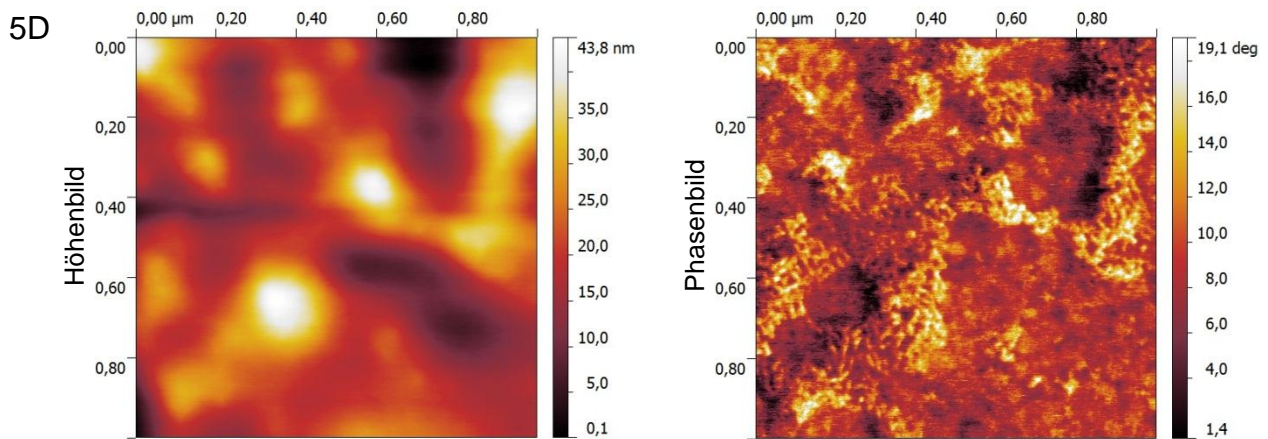


Abbildung 81 – AFM-Aufnahmen von Kryoschnitten der Proben 5A-5D.

Während die Höhenbilder wenige Unterschiede aufweisen und kaum Information liefern, zeigen die Proben 5A, 5B und 5D im Phasenbild Bereiche bei stark unterschiedlichen Phasenwerten, die wohl der Polyurethan- und Acrylatphase entsprechen.

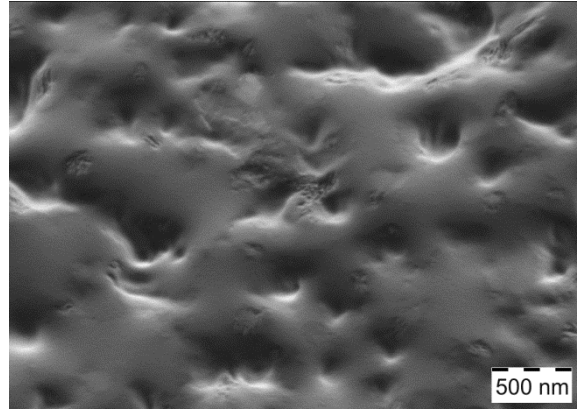
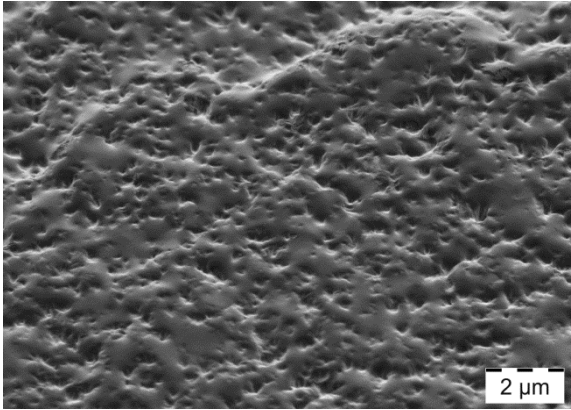
Um den Aufbau makroskopischer Filme weiter zu untersuchen, wurden Filme in flüssigem Stickstoff gebrochen und im SEM untersucht. Dabei erhaltene Aufnahmen sind in Abbildung 82 dargestellt.

In den Aufnahmen der Hybridfilme 5A bis 5C sind sphärische Strukturen zu erkennen, welche aus der Oberfläche hervorstehen. Diese hervorstehenden Kugeln stellen wahrscheinlich Acrylatkerne dar.

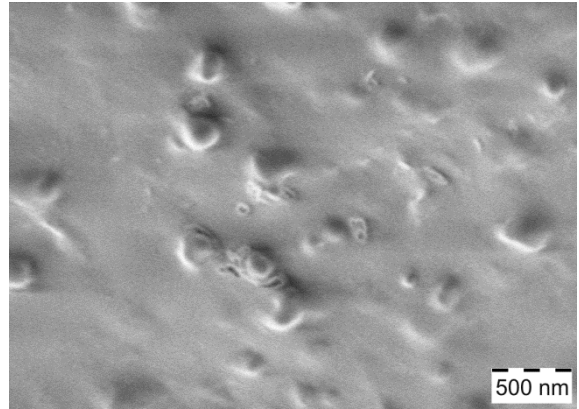
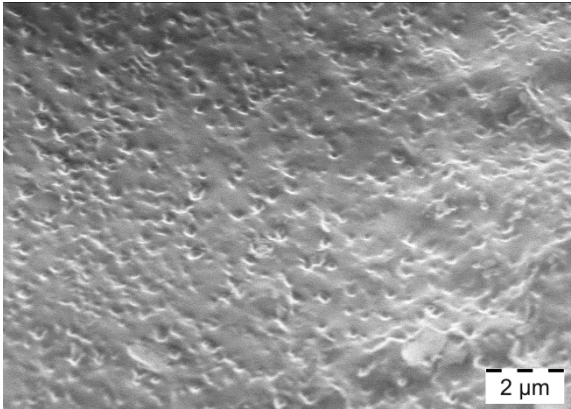
Löcher, welche sich beim Brechen als Negativ zu den hervorstehenden Kernen bilden müssen, werden in den Aufnahmen 5A bis 5C nicht beobachtet. Vermutlich wurden die Löcher beim Erwärmen auf Raumtemperatur durch die gute Verformbarkeit der Polyurethanmatrix nivelliert; die hohe Flexibilität der polyurethanreichen Phase wurde ebenfalls bei den SEM- und TEM-Untersuchungen im vorigen Abschnitt diskutiert. Da die hervorstehenden Kerne auch bei Probe 5C auftreten, werden die Annahmen zur AFM-Untersuchung am Kryoschnitt 5C bestätigt: Trotz eines Mangels an Kontrast im Phasenbild liegt eine phasenseparierte Morphologie vor.

Die Oberfläche von Probe 5D weist weder hervorstehende sphärische Strukturen noch Löcher auf. Dies scheint im Widerspruch mit den AFM-Aufnahmen von Kryoschnitten zu stehen, welche die Präsenz von relativ sphärischen Acrylatkernen aufzeigen. Eine mögliche Erklärung für die Abwesenheit von Löchern und hervorstehenden Kernen ist eine stärkere Nivellierung im Vergleich zu den Proben 5A-5C. Da die Polyurethanphase in Probe 5D praktisch unvernetzt vorliegt, sollte die Mobilität der Matrix im Vergleich zu den anderen Hybriden deutlich höher sein.

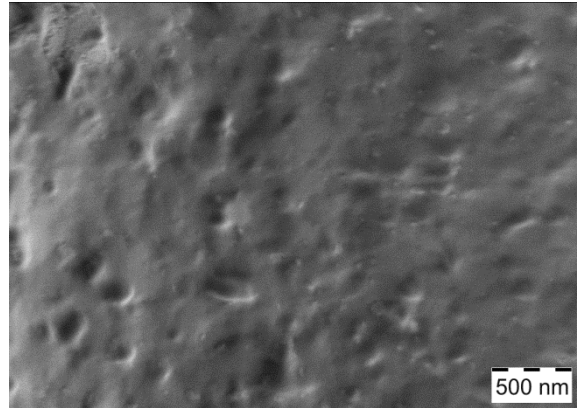
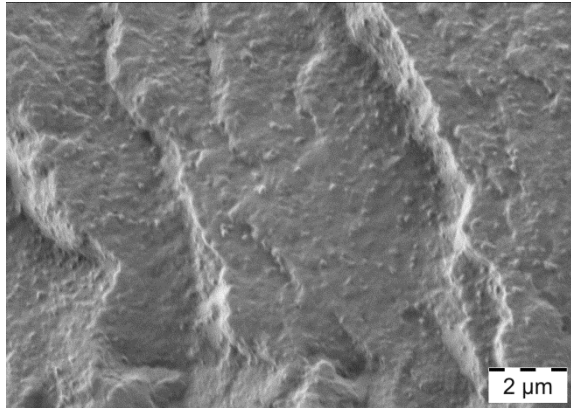
5A



5B



5C



5D

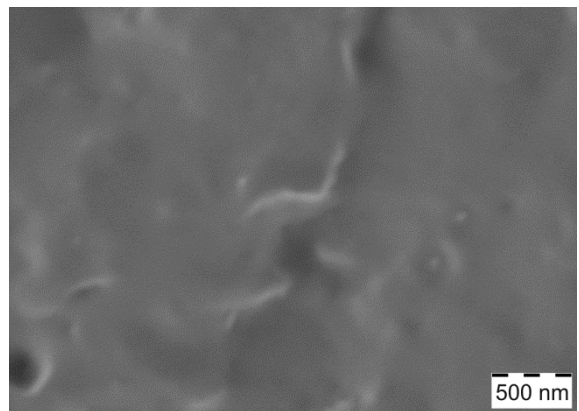
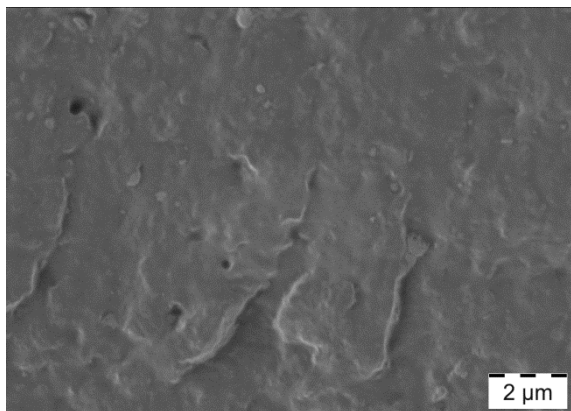


Abbildung 82 – SEM-Aufnahmen von den in flüssigem Stickstoff gebrochenen Hybridfilmen 5A-5D.

Die stark ausgeprägten Nivellierungseigenschaften trotz hohem Vernetzungsgrad sind für viele Anwendungen hochinteressant. Die Koaleszenz von stark vernetzten Partikeln gestaltet sich bei Homopolymerpartikeln als schwierig bis unmöglich, da der vernetzte Anteil eine Verformung und Interdiffusion behindert. Andererseits besitzen vernetzte Polymere jedoch zahlreiche wünschenswerte Qualitäten, wie beispielsweise eine hohe Resistenz gegen Lösungsmittel, starke mechanische Festigkeiten und gute Barriereigenschaften gegen Feuchtigkeit. In den beschriebenen Hybridsystemen ist vorwiegend der Kern vernetzt, während die Hüllen einen homogenen Film bilden können. Auf diese Weise können die Probleme von Dispersionen mit hochvernetzten Polymeren vermieden werden, während eine Erhaltung der gewünschten Eigenschaften möglich ist. Mit den Hybridsystemen ist folglich die kontrollierte Kombination von Polymereigenschaften realisierbar. Daher ist zu erwarten, dass sich auch weitere Vorteile von Polyurethanen und Acrylatpolymeren kombinieren lassen, wie beispielsweise eine hohe Elastizität und Abriebfestigkeit mit guten Hydrolysestabilitäten.

5.1.3 Beschaffenheit der Filmoberfläche

Homogene Filme wurden mittels Spin-Coating hergestellt und anschließend getempert (1 h 70 °C; 1 h 5 °C; 1 h 40 °C). Die Oberfläche dieser Hybridfilme wurde unter dem AFM untersucht, die erhaltenen Aufnahmen befinden sich in Abbildung 83.

Die Höhenprofile der Hybridfilme zeigen abgeflachte sphärische Strukturen im Größenbereich von 200 bis 400 nm, hierbei handelt es sich wahrscheinlich um ehemalige Dispersionspartikel. Im Phasenbild der Filme 5C und 5D zeigen sich zusätzlich kleinere Kugeln mit ca. 75 nm Durchmesser, welche vermutlich ebenfalls einstige Partikel sind.

Ferner enthält Hybridfilm 5B relativ sphärische Strukturen mit etwa 100 nm Durchmesser im Phasenbild. Diese Strukturen sind im Vergleich zu den kleinen Partikeln in den Hybriden 5C und 5D weniger deutlich erkennbar, es kann daher keine eindeutige Zuordnung erfolgen. Es könnte sich hierbei um kleine Partikel handeln. Alternativ ist eine vom Tempern verursachte Aggregation des Polyurethans denkbar, welche zur Minimierung der Grenzflächenenergie ebenfalls in sphärischen Formen resultieren könnte.

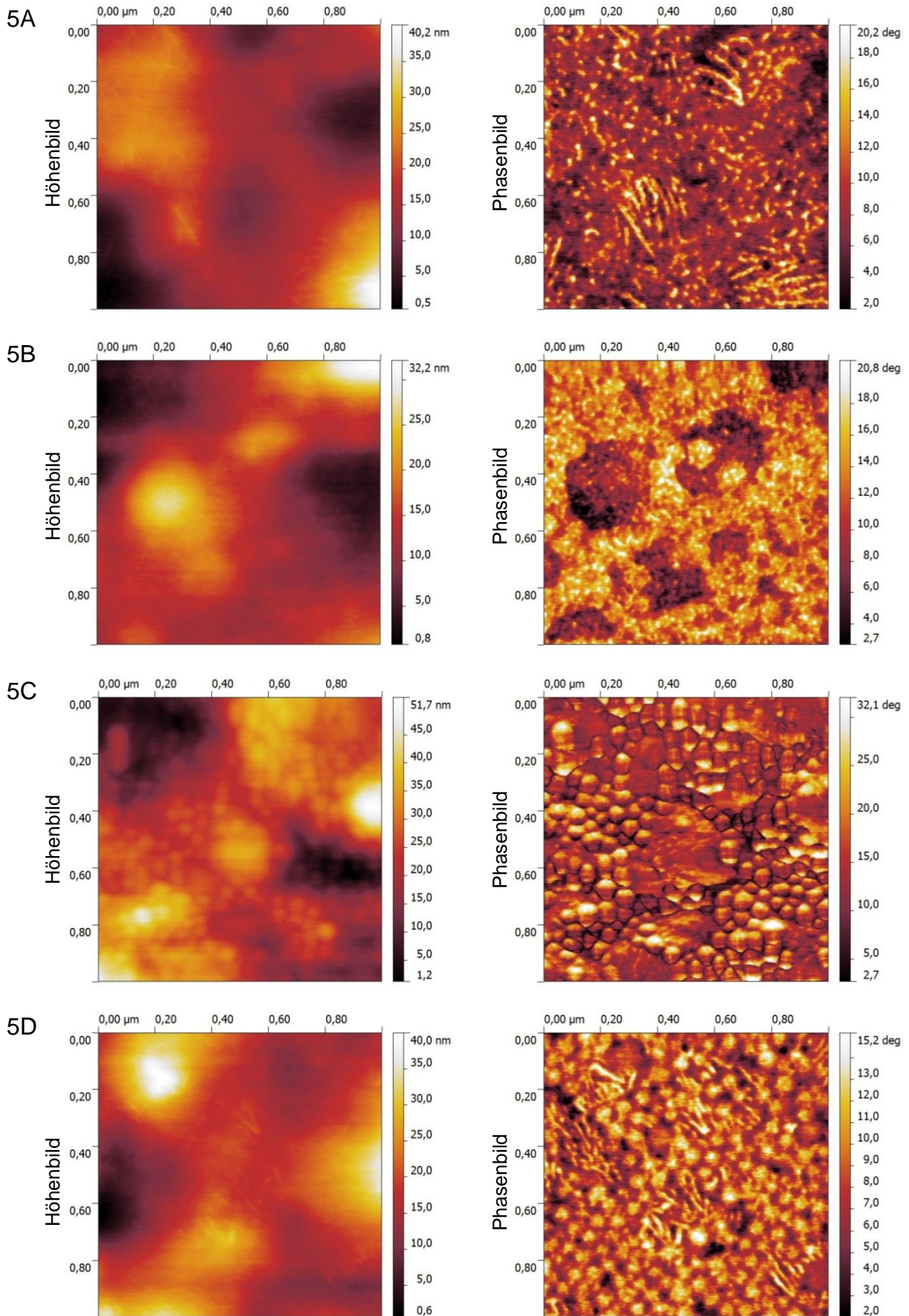


Abbildung 83 – AFM-Aufnahmen von Oberflächen der Hybride 5A-5D.

Vermutlich wurden die beobachteten kleinen Partikel beim Trocknen der Dispersionen bevorzugt an der Filmoberfläche abgeschieden, eine trocknungsinduzierte Entmischung bei polydispersen Partikelgrößenverteilungen sowie bei Partikeln mit unterschiedlicher Zusammensetzung sind in der Literatur bekannt^[91, 177]. Geringe Mengen der kleinen Partikel sollten in diesem Prozess genügen, um die Filmoberfläche vollständig zu bedecken. Dies kann die Diskrepanz zwischen den AFM-Aufnahmen und den mittels DLS bestimmten Größenverteilungen erklären. Ferner können geringfügige Unterschiede in der Partikelgrößenverteilung zur völligen Abwesenheit von kleinen Partikeln auf der Oberfläche führen, wie bei den Hybriden 5A und evtl. 5B beobachtet.

In den Proben 5A und 5D sind auf den Phasenbildern nadelförmige Kristalle erkennbar. Interessanterweise sind die Kristalle maximal 200 nm groß, während im Polarisationsmikroskop Sphäroliten im Mikrometerbereich beobachtet wurden. Daher sind die Kristallite auf der Oberfläche vermutlich nicht für die Strukturen im Filminneren repräsentativ.

In Hybridfilm 5B treten bei niedrigen Phasenwerten runde Bereiche von 200 bis 250 nm auf. Für weitere Informationen ist ein dreidimensionales Übersichtsbild der Probenoberfläche in Abbildung 84 dargestellt.

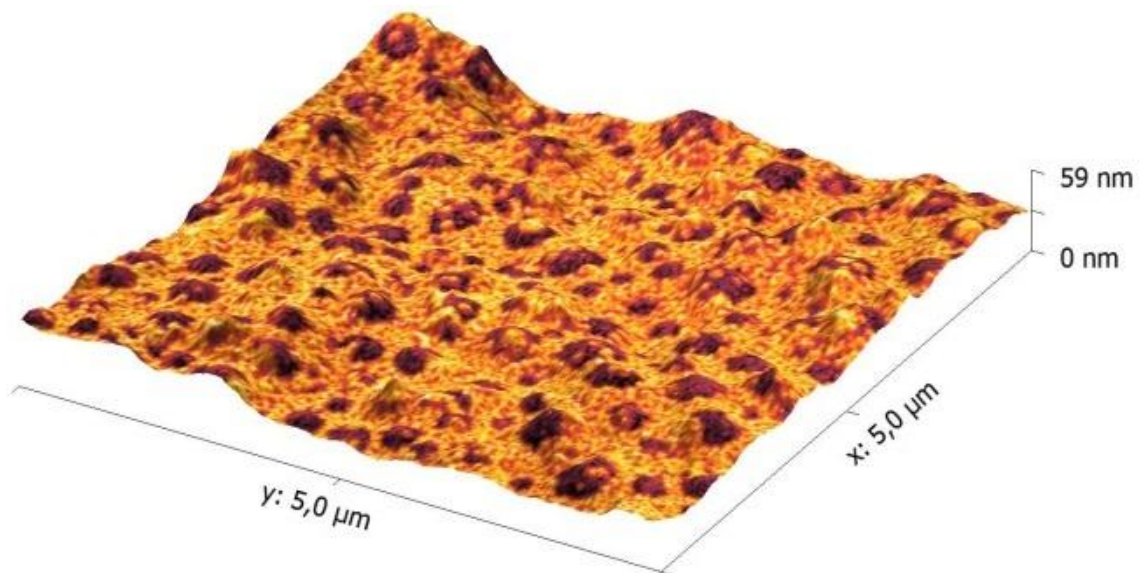


Abbildung 84 – AFM-Aufnahme der Probe 5B.

In der Abbildung wird das gemessene Höhenprofil auf die z-Achse projiziert, die ermittelten Phasenwerte sind durch die Farbgebung dargestellt.

Im dreidimensionalen Grafen sind die Bereiche mit niedrigen Phasenwerten als Hemisphären erkennbar, welche aus der Oberfläche leicht hervorstehen. Ein Vergleich mit den zuvor besprochenen dünnen Schnitten lässt darauf schließen, dass es sich hierbei wahrscheinlich um Acrylatkerne handelt. Vermutlich wurden diese beim Tempern freigelegt, eine Illustration dieses Vorgangs ist in Abbildung 85 dargestellt.

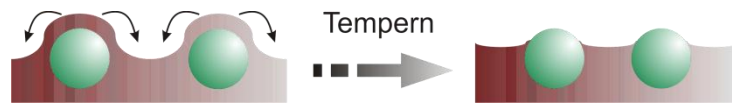


Abbildung 85 – Grafische Darstellung der Freilegung von Acrylatkernen durch das Tempern von Hybridfilmen.

Diese Freilegung der Acrylatkerne impliziert eine hohe Mobilität der Polyurethanmatrix, wie bereits bei den Gefrierbruchproben im SEM gefunden wurde. Die Abwesenheit der Kerne auf den Oberflächen der anderen Hybridfilme kann auf die zuvor diskutierten Trocknungseffekte zurückgeführt werden. Interessanterweise scheint die Freilegung der Acrylatphase trotz der stellenweisen kovalenten Anbindung von Polyurethanen und Acrylatpolymeren stattzufinden. Vermutlich sind die Acrylatkerne aufgrund der lediglich teilweisen Verknüpfung nur mit einer dünnen Schicht an Hybridpolymeren überzogen. Ferner sollten acrylatreiche Polymere im AFM den Acrylatpolymeren ähneln, während Polyurethane und polyurethanreiche Polymere wohl eine sehr hohe Mobilität aufweisen und, wie beobachtet, die Kerne freilegen.

5.1.4 Schmelzverhalten und Kristallinitätsgrad

Das Schmelzverhalten der Hybridfilme wurde kalorimetrisch mittels DSC untersucht, eine Zusammenstellung der erhaltenen Messdaten ist in Abbildung 86 dargestellt.

Die Hybridfilme 5A-5C zeigen ein gleichartiges Schmelzverhalten, mit einem Peakmaximum bei 47 °C. Hybrid 5D schmilzt bei etwas höheren Temperaturen, das Maximum wurde hier bei 50 °C gefunden. Der höher liegende Schmelzbereich bei Film 5D ist vermutlich auf die größere Mobilität des nicht über Allylgruppen an die Acrylate angebondenen Polyurethans zurückführbar, wodurch beim Tempern größere und/oder stabilere Kristallite gebildet wurden.

Trotz des Temperns bei 40 °C wurde bei allen Proben bereits unter 40 °C ein kleiner Schmelzpeak verzeichnet. Dies kann wie bei den Homopolymeren in Abschnitt 3.1.5 auf eine unvollständige Optimierung der Kristallite zurückgeführt werden.

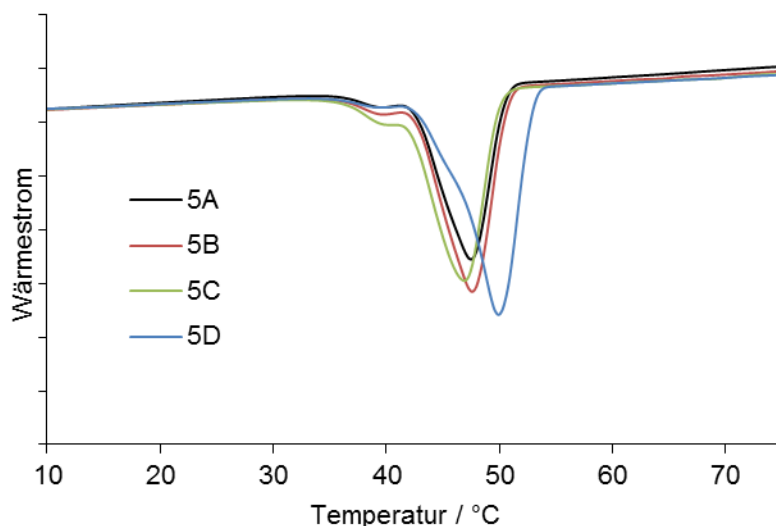


Abbildung 86 – DSC-Messkurven von den Filmen 5A-5D.

Die dargestellten Daten wurden in einem Heizlauf mit $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ erhalten.

Eine quantitative Auswertung der Messdaten wurde ebenfalls durchgeführt, die Ergebnisse sind in Tabelle 14 dargestellt. Für die Berechnung des Gehalts an kristallinem Material wurden $107 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ als Schmelzenthalpie von vollkristallinem PTMA^[131] verwendet.

Tabelle 14 – Kristallinitätsgrad der Hybridfilme 5A-5D.

Der Kristallinitätsgrad wurde aus DSC-Daten mit $107 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[131] für vollkristallines PTMA berechnet. Das Maximum des Schmelzpeaks (T_{max} von T_m) und die Kristallinität bezogen auf den Gehalt an PTMA wurden ebenfalls aus DSC-Daten ermittelt.

Probe	Allylgruppen im PU	Vernetzer	T_{max} von T_m / °C	Kristallinitätsgrad / Gew.%	Kristallinität pro PTMA / Gew.%
5A	1 Gew.% GAE	–	47	16	44
5B	1 Gew.% GAE	0,5 Gew.%	47	17	47
5C	1 Gew.% GAE	5 Gew.%	47	16	44
5D	nein	0,5 Gew.%	50	21	57
PTMA			52	68	68

Die ermittelten Kristallinitätsgrade der Filme 5A-5C weisen eine starke Ähnlichkeit auf, für Hybrid 5D wurde ein höherer Wert erhalten. Interessanterweise liegt der kristalline Anteil pro PTMA-Gehalt im Bereich gleichartiger Polyurethan-Homopolymere (61% pro PTMA-Gehalt für 3A-3C, vgl. Kapitel 3.1.5). Der geringe Einfluss der Acrylatpolymere

auf den Kristallinitätsgrad deutet auf eine fast vollständige Phasenseparation in Hybridfilm 5D hin. Andernfalls sollte die Präsenz von Acrylatpolymeren aufgrund geometrischer Zwänge den Gehalt an kristallinem Material senken.

Die etwas niedriger liegenden Kristallinitätsgrade in den Filmen 5A-5C werden vermutlich durch den höheren Gehalt an vernetzten Polymeren und Hybridpolymeren verursacht. Da jedoch lediglich eine Absenkung der Kristallinität um circa 20% errechnet wurde, kann auch hier eine weitestgehend phasenseparierte Struktur angenommen werden.

Die Kristallinität des Hybridfilms 5B wurde mittels WAXS bei verschiedenen Temperaturen untersucht, die gemessene Streuintensitäten sind in Abbildung 87 dargestellt.

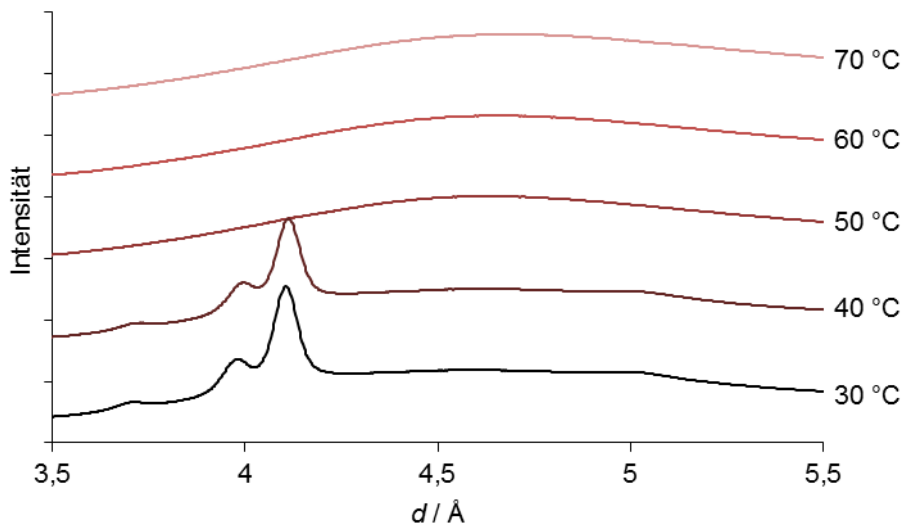


Abbildung 87 – WAXS-Untersuchung an Hybridfilm 5B bei verschiedenen Temperaturen.

Hierfür wurden ein feines Pulver der Probe 5B aufgeheizt, die Messungen erfolgten jeweils über 1 h und wurden 5 min nach der Einstellung des thermischen Gleichgewichts begonnen.

Die Streureflexe von PTMA-Kristalliten werden am deutlichsten bei 30 °C beobachtet, bei 40 °C sind die Peaks bereits etwas kleiner. Ab 50 °C ist die Probe amorph und es werden keine diskreten Reflexe mehr gefunden. Im Vergleich zu den Polyurethan-Homopolymeren aus Kapitel 3 findet somit bereits bei geringeren Temperaturen ein Schmelzen der Kristallite statt. Der niedrigere Schmelzbereich kann auf die Präsenz von Acrylatpolymeren sowie Hybridpolymeren zurückgeführt werden.

Wie auch für Polyurethan-Homopolymere mit vergleichbarer Zusammensetzung gefunden wurde, weisen die Kristallite die α -Morphologie auf (vgl. Kapitel 3.1.6). Die Präsenz der Acrylatpolymere zeigt somit keinen Einfluss auf die Kristallitmorphologie.

5.1.5 Sphärolitbildung bei unterschiedlichen Temperaturen

Mittels Spin-Coating hergestellte Filme der Dispersion 5B wurden bei unterschiedlichen Temperaturen kristallisiert und mikroskopisch untersucht; die erhaltenen Aufnahmen sind in Abbildung 88 aufgeführt.

Die Filme 1-3 wurden bei gleicher thermischer Vorbehandlung erhalten (1 h bei 5 °C, 1 h bei 40 °C) und wurden mittels optischer Mikroskopie (1), optischer Mikroskopie mit gekreuzten Polarisatoren (2) und SEM (3) erhalten. Aufnahme 4 wurde vollständig über 1 d bei 5 °C kristallisiert und stellt das Gegenstück zu Aufnahme 2 dar.

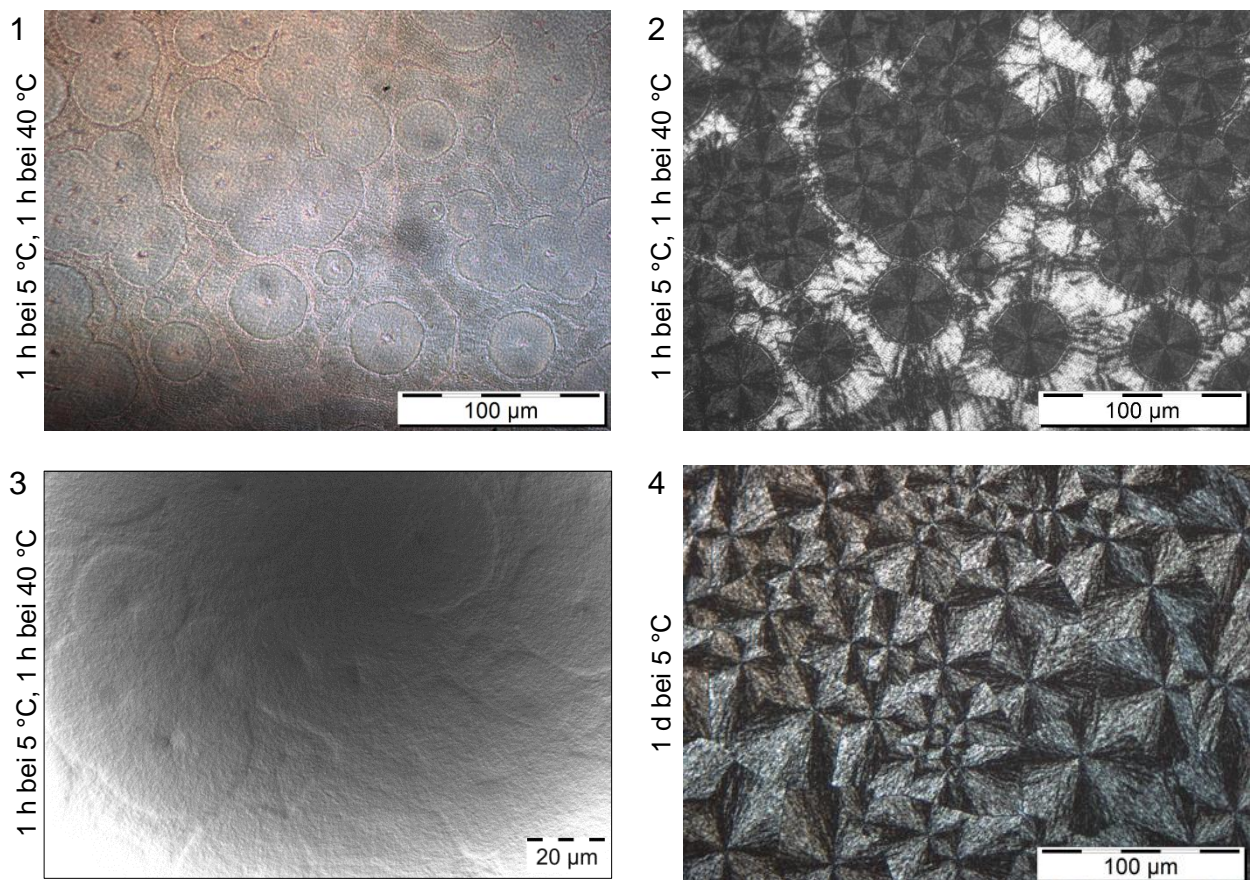


Abbildung 88 – Optische und elektronenmikroskopische Aufnahmen von Filmen der Dispersion 5B, hergestellt mit unterschiedlicher thermischer Vorbehandlung.

Aufnahme 1: optisches Mikroskop; 2: optisches Mikroskop mit gekreuzten Polarisatoren; 3: SEM; 4: optisches Mikroskop mit gekreuzten Polarisatoren.

Eine Gegenüberstellung der beiden Aufnahmen mit gekreuzten Polarisatoren (2 und 4) zeigt eine temperaturabhängige Bildung verschiedener Sphärolittypen: Während in Aufnahme 4 lediglich eine Sorte Sphärolit zu sehen ist, sind in Aufnahme 2 zwei Arten von Sphäroliten enthalten. In dem Hybridfilm von Aufnahme 2 haben sich zunächst die dunkler erscheinenden Sphäroliten bei 5 °C gebildet, anschließend wurden verbliebene

amorphe Bereiche bei 40 °C kristallisiert. Beim zweiten Kristallisationsintervall werden die Sphärolitachsen und damit die Vorzugsrichtung des Kristallwachstums beibehalten. Mit dem Wechsel des Sphärolittyps ging auch eine Änderung im Höhenprofil der Oberfläche einher, wie in der SEM-Aufnahme erkennbar ist. Die Variation des Höhenprofils erklärt die gute Sichtbarkeit der Grenze zwischen den beiden Sphärolittypen im optischen Mikroskop ohne Polarisatoren (Aufnahme 1).

Die in Kapitel 3.1 diskutierten Polyurethane kristallisieren im Vergleich hierzu deutlich schneller, durch das Abkühlen der Filme tritt bei den Homopolymeren nach deutlich kürzerer Zeit eine optische Trübung auf. Die Anwesenheit von Acrylatpolymeren setzt somit die Kristallisationsgeschwindigkeit herab. Durch die Einführung einer weiteren Polymerkomponente kann die Kristallisationskinetik somit signifikant beeinflusst werden. Dies ist insbesondere für viele Klebstoffanwendungen interessant, um beispielsweise bei Kontaktklebstoffen eine längere Verarbeitbarkeit zu ermöglichen.

5.1.6 Mechanische Eigenschaften

Die zuvor diskutierten Daten beschäftigten sich mit den Zusammensetzungen und Morphologien der Hybridsysteme. Um die erörterten Strukturen mit mechanischen Eigenschaften zu korrelieren, werden im Folgenden Rheologiemessungen und Klebetests herangezogen.

Eine Oszillationsmessung wurde für die rheologische Untersuchung eingesetzt, die erhaltenen Speicher- und Verlustmoduln sind in Abbildung 89 dargestellt.

Mit sinkender Temperatur steigen die gemessenen Moduln an; insbesondere zwischen +20 und -10 °C wurden deutliche Zunahmen verzeichnet. Der starke Anstieg in diesem Bereich kann auf die Kristallisation der PTMA-Segmente und die damit verbundene physikalische Vernetzung der Filme zurückgeführt werden.

Insgesamt zeigen die Hybride mit gezielter Anbindung PU/Acrylat (5A-5C) ein gleichartiges Verhalten, deutliche Unterschiede hierzu wurden bei der Probe 5D gefunden. Bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts liegen die Moduln bei Hybridfilm 5D deutlich niedriger, vermutlich aufgrund der höheren Mobilität der Polyurethanmatrix. Ferner ist die Kristallisation in Hybridfilm 5D in einem kürzeren Zeitfenster abgeschlossen, bei den Proben 5A-5C erfolgt mit der gewählten Kühlrate vermutlich keine vollständige Kristallisation. Hierfür sind wahrscheinlich ebenfalls Unterschiede in der Mobilität der Polyurethane verantwortlich. Die hohen Moduln von Hybridfilm 5D bei niedrigen

Temperaturen können auf den höheren Kristallisationsgrad zurückgeführt werden (DSC; Abschnitt 5.1.4).

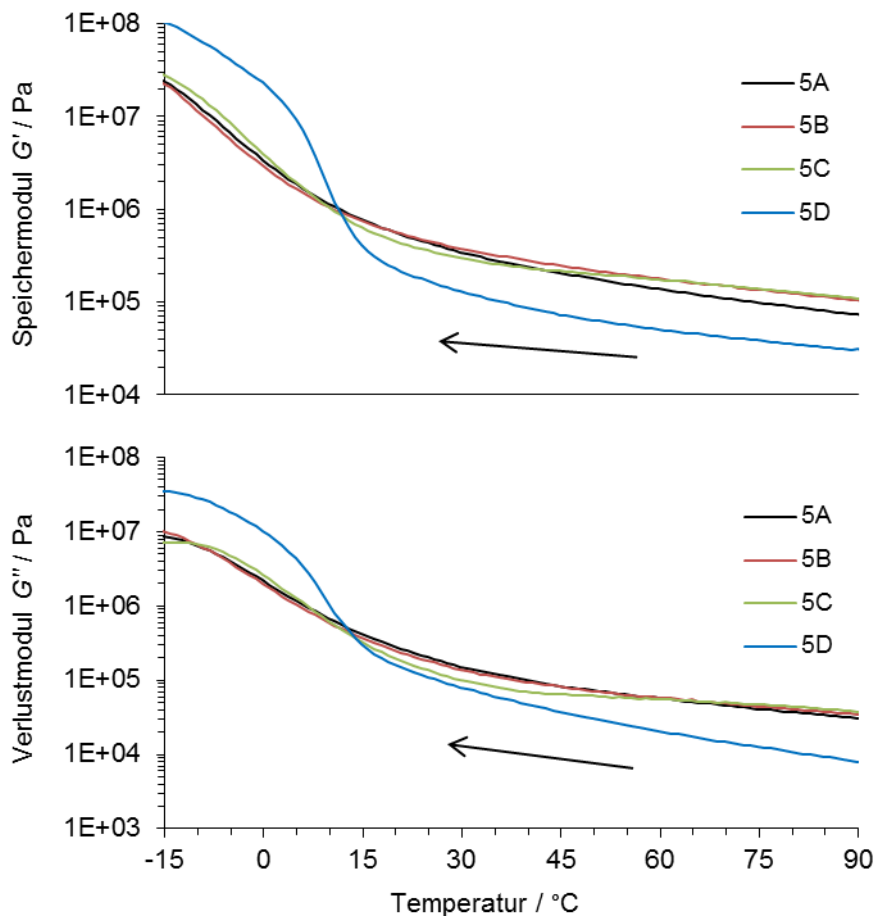


Abbildung 89 – Messergebnisse aus der oszillatorischen Rheologie.

Die dargestellten Abkühlkurven wurden mit $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ aus der Schmelze abgekühlt und mit $0,01\%$ Deformation bei $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ erhalten.

Interessant ist die starke Ähnlichkeit der Proben 5A-5C, in welchen die Menge an Vernetzer variiert wurde. Durch den Einsatz des Vernetzers steigen Vernetzungsdichte und Härte des Acrylatkerns, die gefundenen rheologischen Eigenschaften unterscheiden sich jedoch kaum. Folglich ist für die viskoelastischen Eigenschaften des Films vorwiegend die Polyurethanmatrix verantwortlich, den Acrylat-Inklusionen kommt lediglich eine untergeordnete Rolle zu. Die rheologischen Untersuchungen bestätigen somit die phasenseparierte Morphologie der Hybridfilme.

Im Gegensatz zu den Polyurethan-Homopolymeren aus Abschnitt 3.1.9 liegt $\tan\delta$ bei den Hybridpolymeren im gesamten Temperaturbereich bei Werten < 1 ($G'' \ll G'$), es wird somit ein primär fest-elastisches Verhalten beobachtet. Bei den Hybriden kann durch Erwärmen jedoch das Dahlquist-Kriterium^[14, 142, 143] für die Haftklebrigkeit erreicht

werden ($G' < 330 \text{ kPa}$ bei $1 \text{ Hz} = 6,28 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$; ähnliche Messfrequenz verwendet). Dieses wird bei den Proben 5A-5C zwischen 70 und $90 \text{ }^\circ\text{C}$, bei Hybrid 5D (amorph, vor Kristallisation) bereits bei $35 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. Die Hybridfilme sind somit prinzipiell für den Einsatz als thermoaktivierbare Klebstoffe geeignet und durch Variationen der eingesetzten Menge an GAE (Allylgruppen) im Polyurethan sowie Modifikationen der Glasübergangstemperatur der Acrylatpolymere sollten sich die mechanischen Eigenschaften weiter einstellen lassen.

Für Klebetests wurde die Viskosität der Hybriddispersionen mit einem Assoziativverdicker angehoben. Hybriddispersion 5C wies in Mischung mit dem Assoziativverdicker keine ausreichende Stabilität auf, die anderen Dispersionen wurden mit Pinseln auf vorbereitete Gummiprobekörper aufgetragen, bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und verpresst. Die anschließend in Schälversuchen ermittelten Klebefestigkeiten sind in Tabelle 15 dargestellt. Da die Messwerte Schwankungen unterliegen, sind die Mittelwerte aus einer Dreifachbestimmung angegeben.

Tabelle 15 – Klebefestigkeiten der Hybride 5A, 5B und 5D.

Mit einem Assoziativverdicker versetzte Dispersionen wurden auf vorbehandelte Probekörper aufgestrichen und getrocknet ($60 \text{ }^\circ\text{C}$). Daraufhin wurden die Probekörper verpresst und für 3 min (Anfangsfestigkeit) bzw. 30 min (Endfestigkeit) bei Raumtemperatur gelagert. Anschließend wurde die Klebefestigkeit in einem Schältest ermittelt. Dispersion 5C wies in Mischung mit dem Assoziativverdicker keine ausreichende Stabilität auf und konnte daher nicht untersucht werden.

Probe	Anfangsfestigkeit (3 min) / $\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$	Endfestigkeit (30 min) / $\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$
5A	0,54	1,08
5B	0,47	0,89
5D	0,42	1,17

Die untersuchten Proben verhalten sich relativ ähnlich, die gemessenen Unterschiede der Klebefestigkeiten liegen sowohl bei den Anfangswerten als auch bei den Endwerten im Fehlerbereich der Messmethode. Die Endfestigkeiten liegen jedoch bei deutlich höheren Werten als die Anfangsfestigkeiten, was auf die Kristallisation von PTMA-Segmenten zurückgeführt werden kann. Die physikalische Vernetzung der Proben erhöht somit die Klebefestigkeiten drastisch.

5.2 Kettenverlängerung

Die Synthese von Polyurethan/Acrylat-Hybriddispersionen wurde im vorigen Abschnitt ohne Kettenverlängerung durchgeführt, stattdessen erfolgte die Hydrolyse der Präpolymere in Wasser. In diesem Kapitel wird mit einer Auswahl von Versuchen und grundlegender Analytik die Kettenverlängerung von Hybriddispersionen beschrieben. Als Kettenverlängerer werden Isophorondiamin und der aromatische Alkohol Bisphenol A (BisA) eingesetzt.

5.2.1 Miniemulsionen

Die Synthese der Hybriddispersionen erfolgte mit dem in Abbildung 90 illustrierten Mehrstufenprozess.

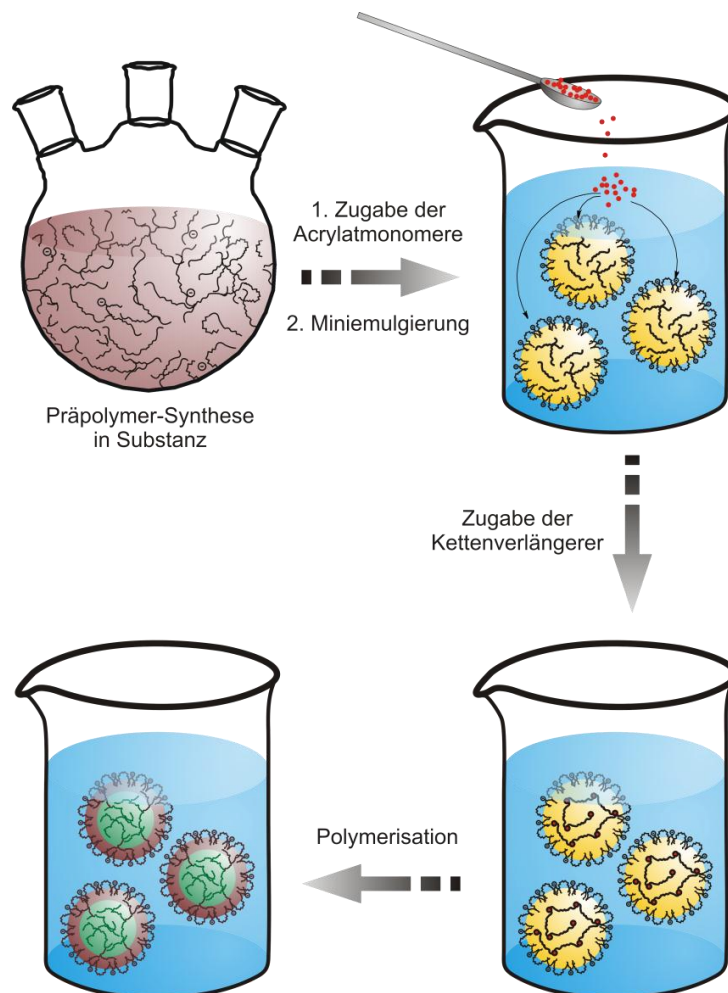


Abbildung 90 – Schematische Illustration der Herstellung von PU/Acrylat-Hybriddispersionen mit Kettenverlängerung.

Zunächst erfolgt die Synthese eines Polyurethan-Präpolymers in Substanz. Nachfolgend wird das Präpolymer in Acrylatmonomeren gelöst und miniemulgiert. Die Kettenverlängerung erfolgt durch die Zugabe von IPDA oder BisA zur Dispersion. Mit der Polymerisation findet die Phasenseparation statt und es werden Kern-Schale-Partikel erhalten.

Analog zur Synthese im vorigen Abschnitt wurden Polyurethan-Präpolymere in einer Monomermischung gelöst und miniemulgiert. Anschließend erfolgte die Kettenverlängerung mit je 80 mol% Isophorondiamin oder BisA, jeweils als Lösung in Aceton. Nach einer Reaktionszeit von 30 min bei Raumtemperatur wurden die Dispersionen auf 45 °C erwärmt, das Redoxsystem getrennt zugetropft und die Temperatur schließlich bis zur vollständigen Umsetzung der Monomere weiter auf 55 °C erhöht.

Für die Herstellung der Dispersionen wurden zwei verschiedene PTMA-basierte Polyurethan-Präpolymere mit einem M_n von je 5000 g·mol⁻¹ eingesetzt: Ein Präpolymer ohne gezielte Anbindungsstellen für die Acrylatkomponente, sowie ein Polyurethan mit Allylgruppen (eingeführt über GAE). Die Zusammensetzung der Acrylatphase ist in Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 16 – Zusammensetzung der Acrylatphase.

Die Glasübergangstemperatur von Ureidomethacrylat wurde in der Literatur noch nicht beschrieben, die T_g der Mischung liegt nach der Fox-Gleichung^[176] bei 21 °C (ohne Ureidomethacrylat berechnet).

Name	Anteil / Gew.%	T_g / °C ^[70]	Intention
Butylmethacrylat	70	20	hydrophob
Methylmethacrylat	15	104	Lösungsmittleigenschaften
2-Ethylhexylmethacrylat	10	-11	Ultrahydrophob
Ureidomethacrylat	5		Lösungsmittleigenschaften

Die Zusammensetzung der Acrylatkomponente ist an die Mischungen aus Abschnitt 5.1 angelehnt. Da jedoch bereits unter relativ milden Bedingungen eine Michael-Addition (vgl. Kapitel 4.3) von Aminen wie dem verwendeten Isophorondiamin an die Acrylat-Monomere stattfinden kann, wurden nur Methacrylat-Monomere mit geringerer Elektrophilie eingesetzt. Ferner sind kein Styrol und keine höherfunktionellen Monomere (Vernetzer) enthalten. Vernetzte Polymere können somit lediglich über die Anbindung PU/Acrylat, sowie durch Übertragungsreaktionen in der radikalischen Polymerisation entstehen.

Die Eigenschaften der erhaltenen Hybriddispersionen sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17 – Eigenschaften der hergestellten Miniemulsionen 5E-5J.

Probe	Allylgruppen im PU	KV	d_z / nm	PDI	Gelgehalt / Gew. %
5E	–	–	326	0,50	31,9
5F*	–	IPDA	483	0,31	0,8
5G	–	BisA	263	0,15	0,2
5H	1 Gew.% GAE	–	518	0,50	64,0
5I	1 Gew.% GAE	IPDA	419	0,27	69,0
5J	1 Gew.% GAE	BisA	285	0,45	12,9

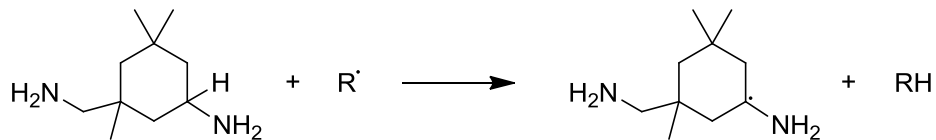
* nicht lagerstabil

Die mittleren Teilchengrößen der Hybride 5E, 5G und 5J lagen zwischen 260 und 330 nm, bei den Dispersionen 5F, 5H und 5I wurden größere Partikel gemessen. Lediglich Hybriddispersion 5F destabilisierte sich in wenigen Tagen, die anderen Dispersionen wiesen eine hohe kolloidale Stabilität auf und bildeten innerhalb eines Monats kein Koagulat.

Der Gelgehalt der Proben variiert sehr stark in Abhängigkeit von deren Zusammensetzungen. Ohne Allylgruppen im verwendeten Polyurethan wurden deutlich geringere Anteile an vernetzten Polymeren gefunden als mit forcierter Anbindung. Den höchsten Gelgehalt weisen die Proben 5H und 5I auf, welche beide mit Allylgruppen im PU-Präpolymer synthetisiert wurden. Die gemessenen Werte liegen hier im Bereich der in Abschnitt 5.1 diskutierten Hybriddispersionen.

Der Einsatz von Bisphenol A führte in beiden Probenreihen zu den niedrigsten Gelanteilen. Aufgrund der vergleichsweise geringen Nukleophilie von Bisphenol A ist die Kettenverlängerung zum Zeitpunkt der Initiation der radikalischen Polymerisation nicht abgeschlossen (IR-Spektroskopie; NCO-Bande bei ca. 2300 cm^{-1}). Die aromatischen Alkohole können somit als Kettenüberträger in die Polymerisation eingreifen und den Gelanteil verringern, wie bereits in der Literatur für Polyurethan/Acrylat-Hybride beschrieben ist^[178].

Interessant ist der deutlich niedrigere Gelgehalt in Dispersion 5F (IPDA) im Vergleich zur vollhydrolysierten Probe 5E (ohne Kettenverlängerung). Möglicherweise fand ein in Schema 29 dargestellter Kettentransfer auf überschüssiges Isophorondiamin statt.



Schema 29 – Vermuteter Radikaltransfer auf IPDA.

Das entstehende Radikal wird durch die aliphatischen Reste und das benachbarte Heteroatom stabilisiert.

Eine alternative Erklärung ist eine stärker ausgeprägte Phasenseparation der kettenverlängerten Partikel. Mit höheren Molekulargewichten der kettenverlängerten Polyurethane könnten nach der Phasenseparation weniger Polyurethanketten in der acrylatreichen Phase vorliegen, wodurch eine verminderte Anbindung von Polyurethanen und ein geringerer Grad der Vernetzung über Polyurethanketten stattfindet.

Die löslichen Anteile der Hybride wurden mittels GPC untersucht. Als Referenz wurden die zugehörigen Polyurethan-Präpolymere (vor dem Mischen mit Acrylatmonomeren) mit Dibutylamin umgesetzt und ebenfalls chromatografiert. Die erhaltenen Messkurven sind in Abbildung 91 dargestellt.

Die mit Dibutylamin umgesetzten Präpolymere weisen die niedrigsten Molekulargewichte auf; Polymerisation und Kettenverlängerung bzw. Hydrolyse führen zu deutlich höheren Werten. Die Zugabe von IPDA und Bisphenol A verschiebt das Peakmaximum zu höheren Molekulargewichten relativ zur reinen Hydrolyse, somit erfolgt mit beiden Substanzen eine Kettenverlängerung. IPDA bewirkt eine stärkere Verschiebung als Bisphenol A, vermutlich aufgrund der schnelleren Umsetzung von Präpolymeren mit den nukleophileren Aminen.

Bei sehr hohem Molekulargewicht weisen die Messkurven eine Schulter auf. Diese sollte, wie in Abschnitt 5.1.1 diskutiert, vorwiegend aus Acrylat- und Hybridpolymeren bestehen. Hier zeigen sich erneut deutliche Unterschiede zwischen den beiden eingesetzten Kettenverlängerern. Mit Bisphenol A werden geringere Mengen hochmolekularer Polymere erhalten, vermutlich aufgrund des schnelleren Radikaltransfers auf die aromatischen Alkohole.

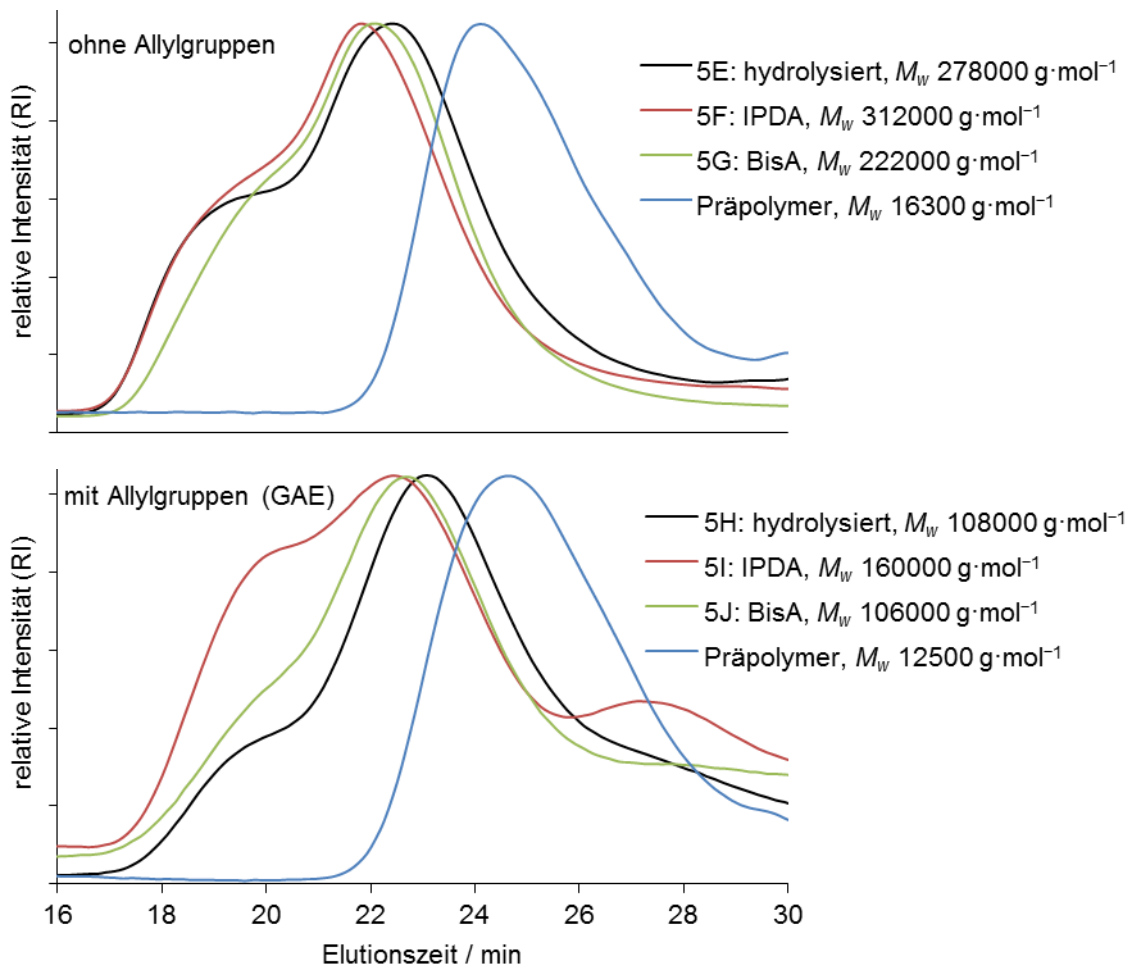


Abbildung 91 – GPC-Elugramm der Hybridpolymere 5E-5J und der zugehörigen Präpolymere ohne (oben) und mit Allylgruppen (unten).

Ermittelte apparente Molekulargewichte sind in der Legende abgebildet. Die dargestellten Messkurven wurden mit einem Brechungsindex-Detektor (RI) erhalten, als Elutionsmittel wurde THF eingesetzt.

Insgesamt bewirkt die Kettenverlängerung bei den Hybridsynthesen sehr weitreichende Modifikationen: Neben der deutlichen Erhöhung des Molekulargewichts findet wohl auch eine signifikante Einflussnahme auf die radikalische Polymerisation statt.

5.2.2 Klebetests

Analog zu den Hybriddispersionen ohne Kettenverlängerung (vgl. Abschnitt 5.1.6) wurden Klebetests durchgeführt, die Ergebnisse der Untersuchung sind in Tabelle 18 aufgelistet.

Tabelle 18 – Ermittelte Klebefestigkeiten für die Hybride 5E-5J.

Mit einem Assoziativverdicker versetzte Dispersionen wurden auf vorbehandelte Probenkörper aufgestrichen und getrocknet (60 °C). Daraufhin wurden die Probenkörper verpresst und für 3 min (Anfangsfestigkeit) bzw. 30 min (Endfestigkeit) bei Raumtemperatur gelagert. Anschließend wurde die Klebefestigkeit in einem Schältest ermittelt.

Probe	Allylgruppen im PU	KV	Anfangsfestigkeit (3 min) / N·mm ⁻¹	Endfestigkeit (30 min) / N·mm ⁻¹
5E	–	–	0,20	0,33
5F	–	IPDA	0,16	0,15
5G	–	BisA	0,46	0,48
5H	1 Gew.% GAE	–	Materialbruch	Materialbruch
5I	1 Gew.% GAE	IPDA	0,54	Materialbruch
5J	1 Gew.% GAE	BisA	Materialbruch	Materialbruch

Bei der Betrachtung der aufgeführten Klebefestigkeiten fallen insbesondere die Unterschiede zwischen Hybriden ohne gezielte Anbindung PU-Acrylat zu denen mit Anbindung auf. Die Proben 5E, 5F und 5G wurden ohne Allylgruppen im PU hergestellt, die erhaltenen Klebefestigkeiten sind verhältnismäßig gering. Vermutlich sind eine zu schwache Wechselwirkung zwischen polyurethan- und acrylatreichen Phasen und der geringe Anteil an vernetzten Polymeren für die niedrigen Klebefestigkeiten verantwortlich. Anders als bei den Hybriddispersionen mit Butylacrylat aus Abschnitt 5.1 werden nach 30 min keine erhöhten Klebefestigkeiten gemessen.

Im Gegensatz zu den Dispersionen ohne kovalente Anbindung der Polymerklassen wurde bei den Hybriden 5H, 5I und 5J ein Materialbruch der verklebten Probenkörper beobachtet, lediglich bei der Messung der Anfangsklebkraft von 5I fand kein Substratversagen statt.

Insgesamt zeigt sich bei den Messwerten ein relativ geringer Einfluss der Kettenverlängerung, stattdessen erscheint die kovalente Anbindung der beiden Polymerklassen als wichtigster Parameter für hohe Klebefestigkeiten.

5.3 Zusammenfassung

Polyurethan/Acrylat-Hybridpartikel wurden mit definierter Kern-Schale-Morphologie hergestellt und die Eigenschaften der Dispersionen sowie getrockneter Filme im Detail

untersucht. Hierbei zeigte insbesondere die kovalente Anbindung der beiden Polymerkomponenten einen signifikanten Einfluss auf die Polymereigenschaften.

In den synthetisierten Partikeln liegt die Acrylatkomponente praktisch vollständig vernetzt im Kern der Partikel vor, während das Polyurethan lediglich über eine gezielte Anbindung der beiden Polymerklassen merklich in das Polymernetzwerk eingebunden wird. Die unvernetzten Polyurethane scheinen ihre hohe Mobilität weitestgehend beizubehalten, wodurch diese beim Verfilmen eine homogene Matrix bilden und die Filmbildung selbst bei einem hohen Gehalt an vernetzten Polymeren noch möglich ist.

Als Hauptkomponente wurde in den Polyurethanen ein kristallisierbares Polyester-Polyol eingesetzt. Wie bei den Polyurethan-Homopolymeren aus Kapitel 3 ist dadurch auch bei den Hybridfilmen eine Kristallisation möglich. Mit der Kristallisation wird die Polyurethanmatrix physikalisch vernetzt und die mechanischen Festigkeiten der Filme werden drastisch erhöht. Die Kristallisationskinetik wird in den Hybriden durch die zweite Polymerkomponente weiter beeinflusst, insbesondere bei kovalenter Anbindung der beiden Polymerklassen kann die Kristallisationsgeschwindigkeit weiter herabgesetzt werden. Interessanterweise ist die Kristallisation selbst beim Einsatz relativ großer Mengen an Diacrylat (5 Gew.% relativ zur Acrylatmischung) noch möglich, da die Acrylate vorwiegend im Partikelkern gebunden sind.

Eine Kettenverlängerung von isocyanathaltigen Präpolymeren wurde mit ausgewählten Versuchen demonstriert. Mit den hergestellten Systemen konnten in Klebetests äußerst hohe mechanische Festigkeiten (Substratversagen) erreicht werden, sofern die Polymerkomponenten aneinander angebonden wurden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit waren hierzu lediglich grundlegende Untersuchungen möglich, eine weitere Forschung im Bereich dieser vielversprechenden Technologie kann jedoch ausdrücklich empfohlen werden, um deren Potential vollständig auszuschöpfen.

Insgesamt zeigt sich eine Übertragbarkeit von Konzepten der klassischen Polyurethanchemie auf die Hybridsysteme, wie mit der Kristallisation von Polyester-Segmenten und der Kettenverlängerung demonstriert werden konnte. Die Morphologiekontrolle ermöglicht hierbei die gezielte Kombination gewünschter Eigenschaften der Polymerkomponenten. Ferner liegen die hergestellten Morphologien auf einer Größenordnung, welche sonst typischerweise mit aufwändig synthetisierten Blockcopolymeren erschaffen werden. Mit den Hybriden könnten daher neue Anwendungsfelder erschlossen werden, die mit Polyurethan-Homopolymeren nur sehr schwer zugänglich sind.

6 Schlussfolgerungen und Ausblick

Für die bereits etablierten Verwendungszwecke von Polyurethandispersionen sind häufig die mechanischen Eigenschaften nach Verfilmung am wichtigsten; so werden beispielsweise in den Hauptanwendungen im Beschichtungs- und Klebstoffsektor hohe mechanische Festigkeiten benötigt. Diese Anforderungen wurden in der vorliegenden Arbeit durch eine gezielte Strukturbildung in den Polymeren adressiert. Mit einer hohen Kontrolle über den Polymeraufbau, durch die Ausbildung von Domänen sowie mit kristallinen Bereichen und phasenseparierten Morphologien wurden drei Konzepte für die Modifikation der mechanischen Eigenschaften vorgestellt: Die physikalische Vernetzung konnte reversibel die mechanische Festigkeit von Filmen erhöhen, eine chemische bzw. kovalente Vernetzung wurde mit funktionalisierten Polyurethanen erreicht und Hybride mit kontrollierter Morphologie zeigten eine Kombination von Vorteilen ihrer Einzelbestandteile.

Die physikalische Vernetzung konnte sowohl über teilkristalline Polyester-Segmente, als auch mit Hartsegment-Domänen erreicht werden. Die Kristallisationsgeschwindigkeit der Polyester-Blöcke ist über weite Bereiche einstellbar und wird insbesondere von der Wechselwirkung mit anderen Segmenten beeinflusst. So konnte beispielsweise die Kristallisation in Dispersion vollständig unterdrückt werden, während dieselben Polyurethane nach dem Trocknen hochkristalline Filme ergaben. Ohne eine unterdrückte Kristallisation hingegen schienen sich die Dispersionen zu destabilisieren, da die Isotropie der interpartikulären Abstoßungs- bzw. Anziehungskräfte wohl durch eine Kristallisation in den Partikeln gebrochen wird. Durch die Zugabe von Diaminen zu Präpolymer-Dispersionen war eine kontrollierte Kettenverlängerung in den Partikeln möglich. Hierbei konnten signifikante Veränderungen der thermomechanischen Eigenschaften unter Beibehaltung der kolloidalen Stabilität erzielt werden.

Eine chemische bzw. kovalente Vernetzung von Polyurethanfilmen erfolgte nach der Trocknung latent-reaktiver Dispersionsmischungen. Die hierfür eingesetzten Polyurethane zeichnen sich insbesondere durch ihre definierte Funktionalisierung aller Ketten aus. In den Dispersionsmischungen waren jeweils Partikel mit verschiedenen funktionalisierten Polyurethanen enthalten, welche durch die Entfernung des Wassers miteinander in Kontakt kamen und reagierten. Für die Herstellung selbstheilender Materialien wurde die thermoreversible Diels-Alder-Reaktion von Furan- und Maleimid-Polyurethanen vorgestellt. Eine Veränderung der Temperatur erlaubt hierbei eine Kontrolle über die Gleichgewichtsreaktion und somit über Aushärtung bzw. Verflüssigung der Filme. Amin-funktionalisierte Polyurethane können mit acrylat- und alkylencarbonatfunktionalisierten

Polyurethanen umgesetzt werden. Die erhaltenen Filme waren äußerst zäh, elastisch und klebrig, somit erscheinen diese für Klebstoffanwendungen besonders geeignet. Hierbei ist gerade die Reaktion von amin- und alkylencarbonatfunktionalisierten Polyurethanen empfehlenswert, da diese einen isocyanatfreien Weg zu weiteren Urethangruppen bietet und so die mechanische Festigkeit von Filmen zusätzlich erhöht. Ferner ließen sich mit Amin- und Alkylencarbonat-PUDs reaktive Mischungen mit hoher Lagerstabilität herstellen.

Als drittes Konzept der Strukturbildung wurden Polyurethan/Acrylat-Hybriddispersionen mit kontrollierter Morphologie vorgestellt. Die Kern-Schale-Partikel ermöglichten eine Kombination der ausgeprägten Filmbildeigenschaften von Polyurethanen mit eingeschlossenen vernetzten Acrylatkernen. Trotz einer forcierten Phasenseparation in den Partikeln während der radikalischen Polymerisation bleibt die nanoskalige Morphologie in den Filmen auch beim Tempern stabil. Hierfür wurde eine gezielte Anbindung der Polymerklassen über Allylgruppen im Polyurethan vorgenommen, welche vorwiegend erst gegen Ende der radikalischen Polymerisation erfolgt und daher sowohl die Phasenseparation in den Partikeln fördert, als auch die Morphologie im Film stabilisiert. Wie für Polyurethan-Homopolymere gezeigt wurde, konnte auch bei den Hybriden eine Thermoaktivierbarkeit mit Polyester-Segmenten erreicht werden. Ferner ist in den Hybriden eine Kettenverlängerung möglich, welche im Rahmen dieser Arbeit nur in Grundzügen untersucht wurde und Möglichkeiten für nachfolgende Forschungsarbeiten bietet.

In weiterführenden Untersuchungen zur physikalischen Vernetzung ist die Verwendung anderer Polyester, Kettenverlängerer und Isocyanate interessant, eine zusätzliche Modifikation der Hartsegmente wäre mit niedermolekularen Diolen denkbar. Ferner könnte die Kettenverlängerung für die Einführung funktioneller Gruppen genutzt werden, beim Aceton-Prozess wird diese Möglichkeit beispielsweise zur Anbindung von Sulfonaten eingesetzt. Eine Teilvernetzung über höherfunktionelle Amine könnte eine Erhöhung der mechanischen Festigkeit bewirken.

Bei den funktionalisierten Polyurethandispersionen sind Verwendungsmöglichkeiten im Sensorbereich und für biomedizinische Anwendungen äußerst vielversprechende Optionen. Eine mögliche Strahlenhärtung der acrylatfunktionalisierten Polyurethane wurde bereits angesprochen. Als weitere interessantere Funktionalisierung bzw. als weiteres Hybridsystem ist die Einführung von Silangruppen denkbar, welche kovalente Bindungen zu Metall- und Keramikoberflächen ausbilden können und durch ihre Kondensation

die Polymerfilme vernetzen. Ferner ist die Kombination von Polyurethanen mit weiteren Polymerklassen naheliegend. Hierbei sind beispielsweise Epoxide, Silikone oder fluorierte Polymere denkbar.

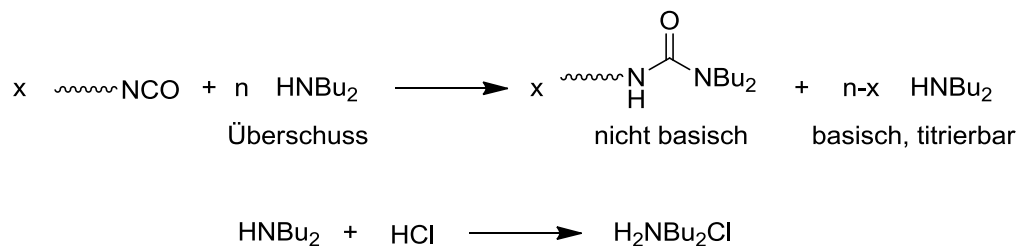
Insgesamt zeichnen sich die synthetisierten Polyurethane gegenüber anderen Polymerklassen durch ihre relativ einfache Synthese und die Möglichkeit zur Herstellung multifunktionaler Materialien aus: Mit den dargestellten Polymersynthesen werden Polymere erhalten, welche in Dispersion selbststabilisierende Partikel bilden und funktionelle Gruppen, kristallisierbare Segmente oder auch Hybridpolymere enthalten können. Hierbei hilft insbesondere der segmentierte Aufbau der Polyurethane. Einzelne Segmente können durch die Einführung oder den Austausch von Polyolen mit in die Polymere eingebunden werden. So ist eine Zusammenstellung gewünschter Eigenschaften nach dem Baukastenprinzip denkbar.

Während die vorgestellten Möglichkeiten zur Strukturbildung weitestgehend voneinander getrennt betrachtet wurden, kann für zukünftige Anwendungen auch eine Kombination der einzelnen Konzepte empfohlen werden. Mit einer Strukturbildung auf mehreren Ebenen können Polyurethandispersionen so ein äußerst breites Eigenschaftsspektrum bieten und in Zukunft wohl noch weitere Verwendungszwecke erschließen. Die im Gegensatz zu homogenen lösemittelbasierten Systemen deutlich höhere Komplexität kann trotz einfacher Synthesemethode mit dem Einschluss der Polyurethane in den Partikeln gesteuert werden. Neben der deutlich umweltfreundlicheren Applikation aus Wasser werden so neuartige Funktionsmaterialien zugänglich, welche aus organischer Lösung nicht möglich wären.

7 Besonders relevante Methoden

7.1 Isocyanattitration nach Spielberger

Die Isocyanattitration nach Spielberger^[179] ist eine häufig eingesetzte Methode zur Reaktionskontrolle bei der Herstellung von Polyurethanen. Wie in Schema 30 dargestellt werden die isocyanathaltigen Polyurethane hierfür zunächst mit einem Überschuss von einem aliphatischen sekundären Amin umgesetzt.



Schema 30 – Isocyanattitration nach Spielberger.

Zunächst erfolgt die Zugabe eines Überschusses an aliphatischem sekundärem Amin, überschüssiges Amin wird anschließend mit Salzsäure rücktitiert.

Die Umsetzung mit den Aminen erfolgt quantitativ und wird üblicherweise in einem aromatischen Lösungsmittel durchgeführt. In wässriger Lösung reagieren die Amine basisch, die nach Umsetzung erhaltenen Harnstoffgruppen jedoch nicht. Daher ist eine titrimetrische Bestimmung des Amin-Überschusses mit wässriger Salzsäure möglich. Aufgrund der schlechten Mischbarkeit der aromatischen Lösungsmittel mit Wasser wird für die Titration typischerweise ein Alkohol als Lösungsvermittler zugegeben. Die Umschlagsbestimmung der Titration kann visuell mit einem pH-Indikator (z. B. Bromphenolblau) erfolgen. Die praktische Durchführung der Titration und die Berechnung des Isocyanat-Gehalts in Gew.% werden in Abschnitt 8.1.1 beschrieben.

7.2 Polarisations-Mikroskopie

Mit der klassischen optischen Mikroskopie können Objekte auf der Mikrometerskala aufgelöst werden, einer typischen Größenordnung von Sphäroliten (vgl. Abschnitt 2.1.3.4). Sowohl kristalline, als auch amorphe Bereiche der meist transparenten Polymerproben absorbieren jedoch kaum Licht und weisen daher keinen Kontrast auf. Ein Kontrast zur Unterscheidung kristalliner und amorpher Bereiche kann jedoch beispielsweise in einem Polarisations-Mikroskop mit polarisiertem Licht erreicht werden^[10].

Ein Polarisations-Mikroskop besteht aus einem klassischen Mikroskop, bei welchem unter der Probe ein Polarisator und über der Probe ein Analysator plaziert wird. Dies ist in Abbildung 92 grafisch dargestellt.

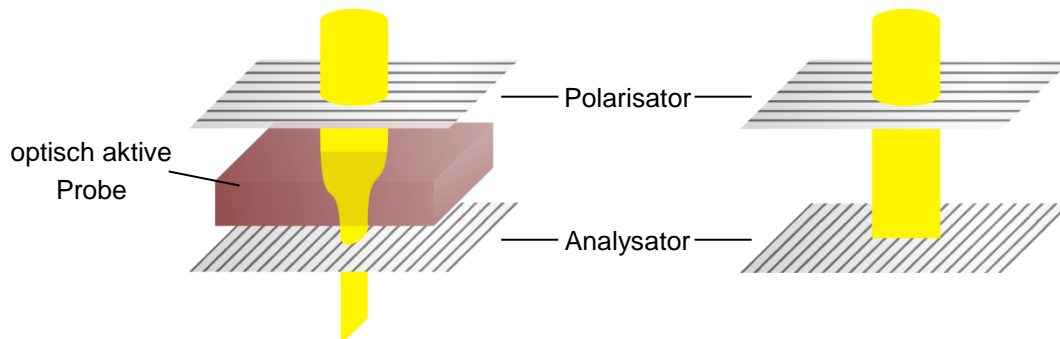


Abbildung 92 – Funktionsprinzip eines Polarisations-Mikroskops.

Im Polarisations-Mikroskop befindet sich ein Polarisator, welchen nur linear polarisiertes Licht passiert. Anschließend durchläuft das Licht die Probe und trifft schließlich auf den Analysator, welcher orthogonal zum Polarisator ausgerichtet ist. Bei einer Drehung des linear polarisierten Lichts durch eine optisch aktive Probe erfolgt die Transmission durch den Analysator (links). Andernfalls wird ein schwarzes Bild erhalten (rechts).

Das Licht (aus der Lichtquelle im Mikroskop) trifft zunächst auf den Polarisator, welchen nur linear polarisiertes Licht mit entsprechender Polarisationsrichtung passiert. Anschließend durchtritt das nun linear polarisierte Licht die Probe und erreicht den Analysator, der orthogonal zum Polarisator ausgerichtet ist (gekreuzte Polarisatoren). Ohne Veränderungen in der Probe ist das Licht orthogonal zum Analysator polarisiert und es wird ein schwarzes Bild erhalten; für eine Transmission ist eine (teilweise) Drehung des polarisierten Lichts durch die Probe nötig.

Die (teilweise) Drehung von linear polarisiertem Licht kann in Kristallen erfolgen: Der Brechungsindex typischer Polymerkristalle (uniaxialer Kristalle) hängt von der Polarisationsrichtung der Lichtwellen relativ zu den Kristallachsen ab. Trifft linear polarisiertes Licht auf einen Kristall, so wird das Licht relativ zu den Raumrichtungen des Kristalls in Anteile zerlegt. Aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindizes passieren diese Anteile den Kristall mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Der Wahrscheinlichkeit nach sind die Anteile am Ende des Kristalls nicht mehr in Phase und es erfolgt die Rekombination zu elliptisch polarisiertem Licht. Da elliptisch polarisiertes Licht Anteile in der Richtung des Analysators enthält, findet schließlich eine teilweise Transmission statt. Kristalline Bereiche von Polymeren heben sich im Polarisations-Mikroskop dadurch von den schwarz erscheinenden amorphen Bereichen ab.

7.3 Oszillatorische Rheologie

Bei niedermolekularen Verbindungen dominiert bei mechanischer Beanspruchung häufig ein viskoses (Gase und Flüssigkeiten) oder ein elastisches Verhalten (Festkörper). Polymere hingegen zeigen typischerweise eine Kombination von viskosem Fließen und elastischer Deformation, welche als viskoelastisches Verhalten bezeichnet wird^[10, 14].

Für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Polymeren ist es äußerst interessant, ob das elastische oder das viskose Verhalten dominiert. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten physikalischen und chemischen Vernetzungsmechanismen können beispielsweise durch eine Verschiebung vom viskoserem zum eher elastischen Verhalten sichtbar werden. Auch ein Glasübergang wird durch eine solche Verschiebung sichtbar.

Dieses Verhältnis zwischen elastischem und viskosem Verhalten kann mit der oszillatorischen Rheologie untersucht werden. Ferner können neben den Relativverhältnissen auch Absolutwerte der mechanischen Eigenschaften ermittelt werden und das äußerst zeit- und temperaturabhängige Verhalten von Polymeren über weite Bereiche bestimmt werden.

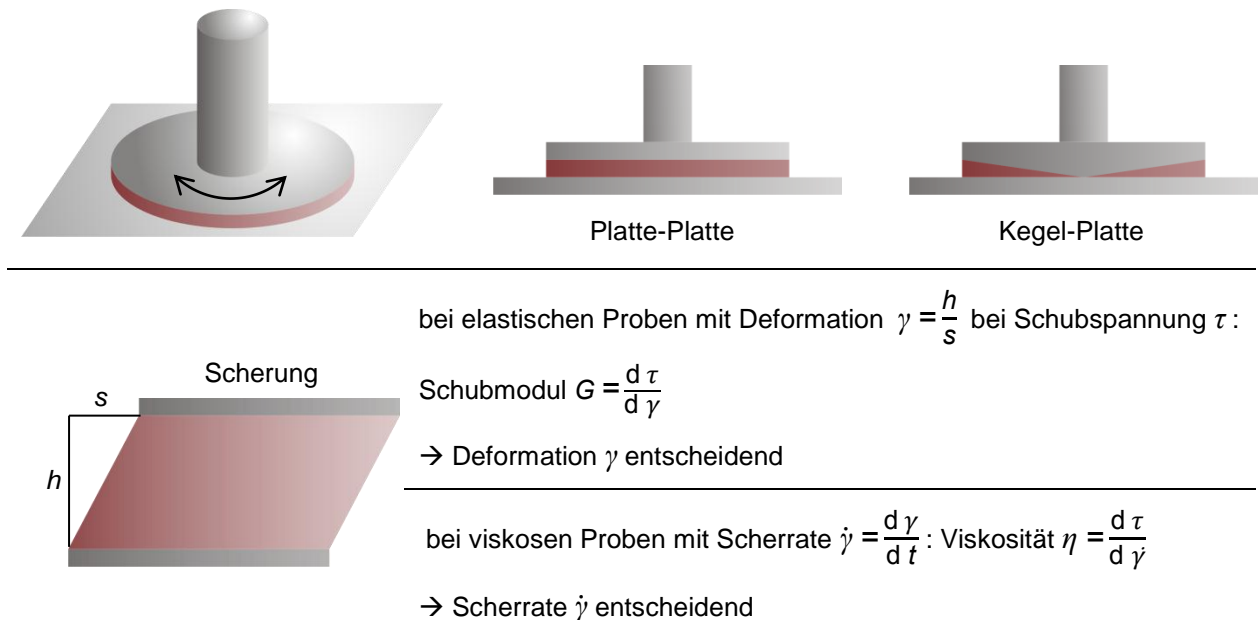


Abbildung 93 – Schematische Darstellung des Messaufbaus der oszillatorischen Rheologie und der Scherung elastischer sowie viskoser Proben.

Bei der oszillatorischen Rheologie erfolgt die Torsion einer Probe (rot) zwischen zwei Flächen (oben links). Typischerweise werden hierfür zwei Platten (oben Mitte) oder ein Kegel-Platte-System (oben rechts) eingesetzt. Für die Scherung (unten) elastischer und viskoser Proben ist die Deformation bzw. die Scherrate entscheidend.

Die Probe wird bei dieser Methode zwischen zwei Flächen fixiert und einer oszillierenden Torsion unterworfen. Typischerweise werden als Flächen zwei Platten oder ein Kegel auf einer Platte eingesetzt, wie in Abbildung 93 illustriert ist.

In der Probe findet durch die Torsion eine Scherung statt. Bei elastischen Materialien sind für eine zunehmende Deformationen γ höhere Schubspannungen τ nötig. Die nötige Schubspannung pro Deformation wird durch den Schubmodul G beschrieben.

In viskosen Proben findet während der Scherung ein Fließen statt, hierbei zeigt die Viskosität η , welche Schubspannung pro Scherrate $\dot{\gamma}$ nötig ist. Für die Beschreibung des elastischen Verhaltens ist bei gleicher Schubspannung somit die Deformation entscheidend, während für das viskose Verhalten von Proben die Scherrate maßgeblich ist.

Sowohl Deformation als auch Scherrate werden bei oszillatorischen Messungen periodisch variiert, weshalb sich die oszillatorische Rheologie für die Untersuchung viskoelastischer Proben anbietet. In Abbildung 94 sind die sinusförmige Scherung von rein elastischen, rein viskosen sowie viskoelastischen Materialien dargestellt.

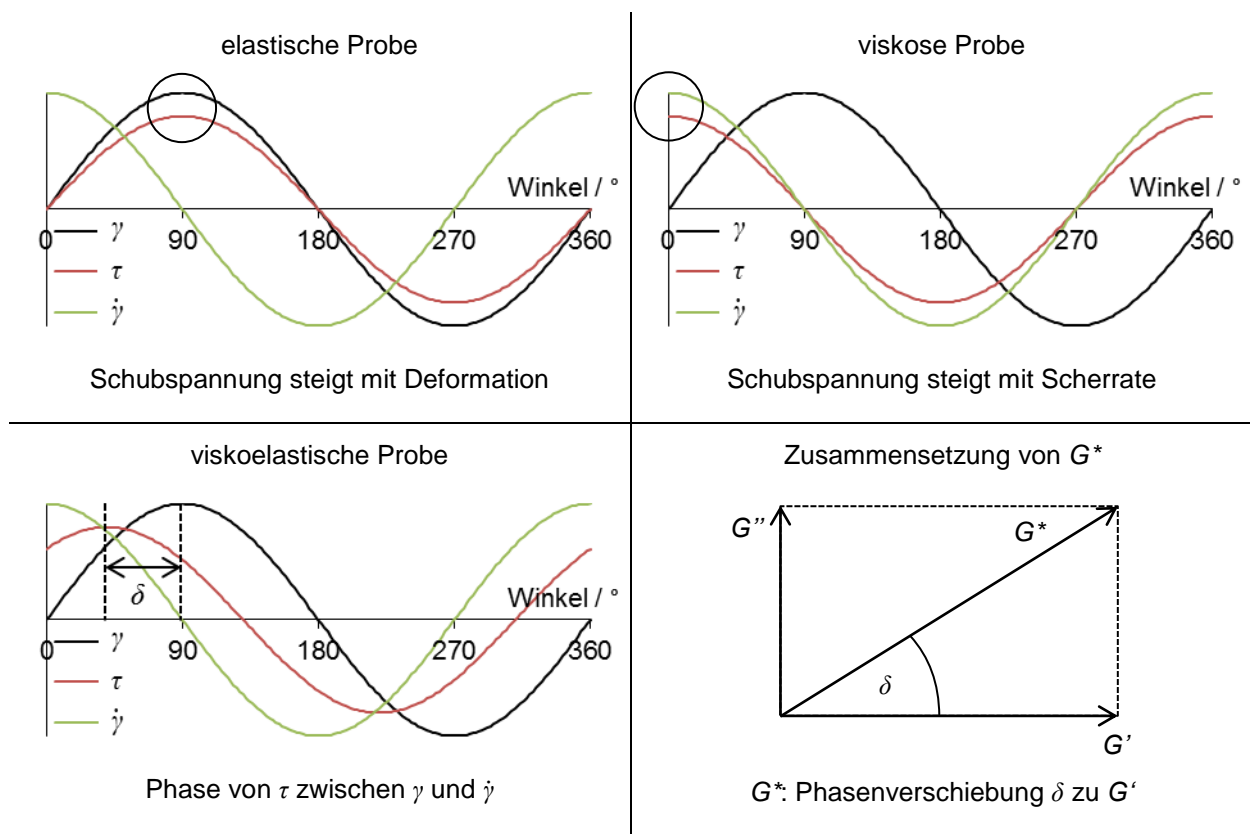


Abbildung 94 – Phase von Deformation γ , Scherrate $\dot{\gamma}$ und Schubspannung τ bei oszillatorischen Messungen und Zusammensetzung des komplexen Moduls G^* .

Der komplexe Modul setzt sich aus Speichermodul G' und Verlustmodul G'' zusammen.

Bei elastischen Proben erfolgt ein simultaner Anstieg von Deformation und Schubspannung, beide Größen sind in Phase. In einem viskosen Material liegen hingegen Scherrate und Schubspannung in Phase.

Viskoelastische Proben zeigen eine Phasenverschiebung δ zwischen Deformation und Schubspannung, welche zwischen elastischem (0°) und viskosem Verhalten (90°) liegt. Das Verhalten viskoelastischer Materialien kann ferner mit dem komplexen Modul G^* beschrieben werden, welcher sich aus einem elastischen Anteil G' (Speichermodul) und einem viskosen Anteil G'' (Verlustmodul) zusammensetzt.

Das Verhältnis $G''/G' = \tan\delta$ zeigt hierbei, ob das elastische oder das viskose Verhalten der Probe überwiegt. Werte < 1 ($G'' < G'$) werden bei vorwiegend elastischen Materialien erhalten, welche als viskoelastische Festkörper bezeichnet werden. Werte > 1 ($G'' > G'$) werden für primär viskose Proben, sogenannte viskoelastische Flüssigkeiten, gemessen.

Die Absolutwerte von G' und G'' sowie deren Relativverhältnis sind bei Polymerproben stark von Temperatur und Messbedingungen abhängig, insbesondere bei thermodynamischen Übergängen (T_g , T_m). Für die Bestimmung von Polymereigenschaften werden daher typischerweise Messprogramme mit variierender Temperatur, Amplitude oder Frequenz gewählt.

8 Experimenteller Teil

8.1 Messmethoden

8.1.1 Isocyanattitration nach Spielberger

Blindwertbestimmung:

Zunächst werden 5 mL Dibutylamin-Lösung (0,5 M in Xylol) vorgelegt. Anschließend werden 50 mL Xylol, 50 mL Isopropylalkohol und 3 Tropfen Bromphenolblau-Lösung (gesättigte Lösung in Ethanol) zugeben und mit 0,5 M Salzsäure bis zum Farbumschlag titriert.

Probenvorbereitung und Durchführung der Titration:

Ca. 1 g Probe werden eingewogen und mit 5 mL Dibutylamin-Lösung (0,5 M in Xylol) versetzt. Anschließend werden 50 mL Xylol und 50 mL Isopropylalkohol zugegeben und die Probe unter Rühren gelöst. Hierfür wird die Mischung gegebenenfalls erwärmt. Nach der Zugabe von 3 Tropfen Bromphenolblau-Lösung (gesättigte Lösung in Ethanol) wird die Mischung mit 0,5 M Salzsäure bis zum Farbumschlag titriert.

Mit dem Verbrauch an Salzsäure im Blindversuch (*A*), dem Verbrauch an Salzsäure bei der Probestitration (*B*) und der Probeneinwaage (*C*) ergibt sich als Isocyanat-Gehalt:

$$\text{Isocyanat-Gehalt} = \frac{2,1 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot (A-B)}{C};$$

welcher in Gew.% angegeben wird.

8.1.2 Aminzahl

Die Aminzahl gibt die Masse von KOH in mg an, mit welcher an 1 g Amin gebundene Salzsäure neutralisiert wird. Zur Bestimmung der Aminzahl wurden etwa 0,3-0,5 g des Amins in 30-40 mL Alkohol gelöst und mit einer 0,1 M Salzsäure titriert. Als Indikator wurde eine Bromphenolblau-Lösung eingesetzt.

8.1.3 Polarisations-Mikroskopie

Klassische optische Mikroskopie und Polarisations-Mikroskopie wurde mit einem Olympus BX60 durchgeführt.

8.1.4 Oszillatorische Rheologie

Für die oszillatorische Rheologie wurde ein Anton Paar MCR 302 Rheometer mit paralleler Plattengeometrie (25 mm Durchmesser) eingesetzt.

8.1.5 Viskositätsbestimmung der Dispersionen

Die für Klebetests erforderliche Bestimmung der Viskosität erfolgte mit einem Viskosimeter DV-II+Pro der Firma Brookfield (Spindel 4, 20 rpm) bei Raumtemperatur.

8.1.6 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Für die Dynamische Lichtstreuung (DLS) wurden zwei Geräte eingesetzt. Zum einen ein NICOMP 380 Particle Sizer der Firma Particle Sizing Systems (Laserdiode mit 635 nm Wellenlänge; Streuwinkel 90°). Mit diesem Gerät wurden d_v und Standardabweichung ermittelt. Als weiteres Gerät wurde ein Nano-Zetasizer der Firma Malvern Instruments (He-Ne Laser mit 633 nm; Rückstreuung) eingesetzt. Mit dem Malvern-Gerät wurden d_z und PDI ermittelt.

8.1.7 Gelpermeations-Chromatografie (GPC)

Gelpermeations-Chromatografie (GPC) wurde in Tetrahydrofuran oder einer Lösungsmittelmischung von 0,1 Vol.% Diethylamin in Tetrahydrofuran auf Styragel-Säulen HR1, HR3 und HR5 der Firma Waters bei 35 °C durchgeführt. Reines THF wurde in den Abschnitten 3.2, 4.2 und 5.2 verwendet, die Mischung mit Diethylamin in den Abschnitten 3.1, 4.3, 4.4 und 5.1. Die jeweils angegebenen Molekulargewichte sind apparente Molekulargewichte, erhalten durch eine Kalibrierung mit Polystyrol-Standards.

8.1.8 Klebetests

Für die Klebetests wurde die Viskosität der Dispersionen zunächst mit dem Assoziativverdicker auf 6000 mPas eingestellt. Gummi-Probenkörper von 2 cm · 10 cm wurden in zwei Schritten vorbehandelt. Zunächst wurden diese mit einem mit Methylethylketon getränkten Baumwolltuch abgewischt und 3 min bei 60 °C getrocknet. Anschließend wurde eine 2 gew.%ige Lösung von Trichlorisocyanursäure in Aceton mit einem Baumwolltuch aufgestrichen und erneut 3 min bei 60 °C getrocknet. Die vorbereiteten Dispersionen mit höherer Viskosität wurden daraufhin mit einer Bürste aufgetragen. Nach 3 min Trocknung bei 60 °C erfolgte die Verpressung mit 4 bar Druck über 10 s. Die

verpressten Proben wurden mit $100 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ abgeschält und die durchschnittliche Kraft bestimmt (Gerät vom Typ 144501/00 der Firma Zwick).

Aufgrund der typischen Schwankungen dieser Messungen wurde stets eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Die Angabe „Materialbruch“ bedeutet, dass Teile der Probenkörper beim Zerreißen herausgebrochen wurden.

8.1.9 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) wurde auf einem Q 2000 der Firma TA Instruments gemessen. Proben von 6-7 mg wurden hierbei in geschlossenen Pfännchen (Dispersionen) oder im Stickstoffstrom (Polymerfilme) mit einer Heizrate von $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ vermessen. Die Modulation erfolgte mit einer sinusförmigen Schwingung von 0,3 K Amplitude und 60 s Dauer.

8.1.10 Weitwinkel-Röntgenbeugung (WAXS)

Weitwinkel-Röntgenbeugung (engl. wide angle X-ray scattering, WAXS) bei konstanter Temperatur wurde mit einem D-5000 Bruker-AXS unter Verwendung von $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung erhalten (Wellenlänge 0,15417 nm). WAXS-Untersuchung bei verschiedenen Temperaturen erfolgten mit einem Mar345 Online Plattendetektor (345 nm Durchmesser; $150 \mu\text{m} \cdot 150 \mu\text{m}$ Pixelgröße; 315 mm Proben-Detektor-Abstand) unter Verwendung von $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung (Wellenlänge 0,15417 nm). Die Messungen an der European Synchrotron Radiation Facility erfolgten in Transmissionsgeometrie an der Beamline ID15C.

8.1.11 Bestimmung des Gelgehalts

Für den Gelgehalt wurden möglichst dünne Filme hergestellt. Diese wurden jeweils 4 mal 1 d bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ in Aceton geschüttelt und anschließend filtriert. Der Rückstand wurde nach Trocknung ausgewogen.

8.1.12 Kryoschnitten von Polymerfilmen

Die Kryoschnitte wurden nach der thermischen Vorbehandlung der Filme erstellt. Für die Schnitte wurde ein UltraCut Ultramicrotom der Firma Leica eingesetzt.

8.1.13 Rasterkraft-Mikroskopie (AFM)

Aufnahmen mit dem Rasterkraft-Mikroskop (engl. atomic force microscope, AFM) wurden im „tapping“ Mode (MultiMode mit Nanoscope 5 Controller von Bruker) erhalten. Zur Untersuchung wurden Silizium-Sensoren verwendet (Olympus OMCL-AC160TS, nominal tip radius < 7 nm, Resonanzfrequenz 300 kHz, Federkonstante $0,42 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$). Um Laserlicht besser zu reflektieren, waren die Sensoren rückseitig mit Aluminium beschichtet. Die temperaturabhängigen Untersuchungen wurden ebenfalls mit einem MultiMode durchgeführt. Hierzu kam ein besonderer Aktuator zum Einsatz (JVHC 7162), der es erlaubt die Probe während der Untersuchung bis auf $300 \text{ }^\circ\text{C}$ zu erhitzen (DI-TAC). Alle Aufnahmen wurden mit Gwyddion 2.27 (gwyddion.net) nachbearbeitet: Einebnung 1. Ordnung, Linienkorrektur und Schmutzentfernung.

8.1.14 Rasterelektronen-Mikroskopie (SEM)

SEM-Bilder wurden in einem LEO Gemini 1530 der Firma Zeiss aufgenommen. Hierbei wurden Landespannungen von 0,1 bis 0,4 kV eingesetzt.

8.1.15 Transmissionselektronen-Mikroskopie (TEM)

Für eine Kontrastierung wurden zu der verdünnten, wässrigen Dispersion wenige Tropfen einer 0,4%igen Osmiumtetroxidlösung gegeben. Anschließend wurde die verdünnte Dispersion auf einem kohlebeschichteten Kupfernetz getrocknet. Die Aufnahmen wurden in einem FEI Tecnai F20 200 kV SFEG TEM erhalten.

8.1.16 Kernresonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Protonen-Kernresonanz-Spektroskopie (engl. proton nuclear magnetic resonance spectroscopy, ^1H -NMR-Spektroskopie) wurde ca. 4 gew.%ig in deuteriertem Chloroform an einem 400 MHz UltraShield Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt.

8.1.17 Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie)

Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) wurde an einem Bruker Alpha Spektrometer mit ATR-Diamant gemessen. Homogene Proben wurden hierfür direkt auf den ATR-Kristall angepresst oder aufgestrichen. Von Dispersionen wurden vor den Messungen geringe Mengen bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ im Luftstrom getrocknet.

8.1.18 Nah-Infrarot-Spektroskopie (NIR-Spektroskopie)

Nah-Infrarot-Spektroskopie wurde mit einem MPA FT-NIR-Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt, die Messung der Proben erfolgte mit dem Integrationskugelmodul in Transflektron.

8.1.19 Gas-Chromatografie (GC)

Gas-Chromatografie wurde mit einem 7820A GC System der Firma Agilent in einer 30 m Säule vom Typ HP-5 (Agilent) mit Temperaturprogramm durchgeführt (40 °C für 2 min; dann 10 K·min⁻¹ bis 320 °C; 320 °C für 4 min). Als Trägergas wurde Helium mit 3,61 mL·min⁻¹ und 1 bar Druck eingesetzt.

8.1.20 Flüssig-Chromatografie (HPLC)

Die Dispersionen wurden abzentrifugiert (Eppendorf-Zentrifuge bei ca. 14500 rpm), der klare Überstand mit 9-Fluorenylmethyl)chlorformiat derivatisiert und anschließend chromatografiert. Die Flüssig-Chromatografie wurde an einem Acquity UPLC der Firma Waters, mit Acquity UPLC BEH Shield RP₁₈ 1,7 µm Säule (Waters) und Acquity UPLC FLR-Detektor (Waters) durchgeführt. Als Eluenten wurden eine Mischung von 50 mM Natriumacetat in Wasser mit Tetrahydrofuran (96:4 nach Volumen) und eine Mischung von Acetonitril mit Isopropylalkohol (9:1 nach Volumen) als Gradient verwendet. Hierbei wurde als Flussrate 0,5 mL·min⁻¹ bei 40 °C eingesetzt.

8.2 Synthesen

8.2.1 Durchführung

8.2.1.1 Polyurethansynthesen

Für die Polyurethansynthesen wurden die eingesetzten Polyole mit Molekulargewichten ab 400 g·mol⁻¹ zunächst über 30-90 min bei 70-80 °C im Vakuum entwässert, bis im Kolben ein konstanter Druck unter 1 mbar erreicht wurde. Anschließend erfolgten unter Stickstoffatmosphäre die Zugabe der niedermolekularen Diole, der Isocyanate und des Katalysators bei 55-70 °C. Nach Abfangen einer möglichen Exothermie wurde die Synthesetemperatur auf 70-85 °C erhöht. Bei diesen Reaktionsbedingungen wurden Nebenreaktionen wie eine Allophanatbildung nicht beobachtet und die Synthesen erschienen in diesem Temperaturbereich sehr reproduzierbar. Die Kontrolle des Reak-

tionsumsatzes erfolgt titrimetrisch über den Isocyanat-Gehalt. Eine terminale Blockierung wurde ggf. nach Erreichen des theoretischen Isocyanat-Gehalts durchgeführt.

8.2.1.2 Miniemulgierung

Vor der Emulgierung wurden die eingesetzten Polyurethan(-Präpolymere) im Verhältnis von 1:1 nach Masse in trockenen organischen Lösungsmitteln oder Acrylatmonomeren gelöst. Die Lösungsmittel und Acrylatmonomere wurden jeweils über Molekularsieb (3 Å) getrocknet.

Die Emulgierung erfolgte daraufhin in zwei Schritten. Zunächst wurde eine Präemulgierung mit einem UltraTurrax T25 der Firma IKA bei 40 °C durchgeführt. Hierfür wurden die Polyurethan(-Präpolymer)-Lösungen in Wasser eingerührt (11000 rpm). Nach der Zugabe wurde weitere 3 min gerührt.

Die Miniemulgierung erfolgte anschließend bei 40 °C in einem Microfluidizer M-100Y der Firma Microfluidics (11000 psi; 4 Durchläufe; Kammerkonfiguration: H210Z und H230Z). Für die Herstellung der Dispersionen in Kapitel 3.2 wurden lediglich 3 Durchläufe durchgeführt.

8.2.1.3 Kettenverlängerung

Für die Kettenverlängerung wurden Lösungen der Diamine bzw. von Bisphenol A (Abschnitt 3.2: 20%ig in Wasser; Abschnitt 5.2: 20%ig in Aceton) zu den präpolymerhaltigen Dispersionen gegeben. Im Falle der Hybriddispersionen in Abschnitt 5.2 wurde vor der Polymerisation weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt.

8.2.1.4 Lösungsmittelentfernung

Die zur Emulgierung eingesetzten Hilfslösungsmittel Aceton bzw. Ethylacetat wurden nach der Miniemulgierung in einem Rotationsverdampfer unter Erwärmen und bei vermindertem Druck entfernt.

8.2.1.5 Polymerisation

Eine Polymerisation von Acrylatmonomeren erfolgte nach Spülen des Reaktionskolbens mit Stickstoff über 5 min. Für die Hybride aus Abschnitt 5.2 wurden vor der Initiation $2 \cdot 10^{-3}$ Gew.% Eisensulfat bezogen auf die Monomere zugegeben (als 0,1%ige Lösung in Wasser); in Abschnitt 5.1 wurde ohne katalytisches Eisensulfat polymerisiert. Die

verwendeten Monomerzusammensetzungen sind in den Abschnitten 5.1 und 5.2 dargestellt.

Zur Initiation der radikalischen Polymerisation wurden Thioharnstoffdioxid (0,3 Gew.% pro Monomere; 2%ig in Wasser gelöst) und *tert*-Butylhydroperoxid (0,2 Gew.% pro Monomere; ca. 4%ig in einer Aceton/Wasser-Mischung gelöst) wurden über 15 min getrennt zugetropft (Kapitel 5.1: bei 45 °C; Kapitel 5.2: bei 55 °C). Die Temperatur wurde anschließend auf 55 °C erhöht (bzw. bei dieser Temperatur gehalten), bis ein vollständiger Umsatz der Acrylatmonomere erreicht wurde. Der Reaktionsumsatz wurde gravimetrisch und mittels Geruchsprüfung ermittelt. Die polymerisierten Dispersionen wurden weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt und schließlich durch einen Perlon-siebbeutel (80 µm) filtriert.

8.2.1.6 Synthese Diketimin

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 48,28 g Methylisobutylketon, 20,00 g Diethylentriamin und 16 g Molekularsieb (3 Å) 18 h bei Raumtemperatur gerührt.

8.2.1.7 Umsetzung PUD 4M mit Cystein

Für die Umsetzung wurden zunächst 37,8 mg Cystein in 8 g PBS-Pufferlösung pH 7,0 und 72 g Wasser gelöst. Die erhaltene Lösung wurde mit 560 mg PUD 4M umgesetzt und 5 min gerührt (Referenz: PUD 4F statt 4M). Die nachfolgende Dialyse erfolgte in einem kontinuierlichen Wasserstrom über 2 d (Schlauch aus regenerierter Cellulose von Höchst mit Durchlässigkeit bis $10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

8.2.2 Polyurethanzusammensetzungen und Synthesebedingungen

Bei allen Synthesen wurde als Katalysator Dimethylzinnneodecanoat (DMTND) eingesetzt.

8.2.2.1 Abschnitt 3.1

Die Synthesetemperatur betrug ca. 80 °C. Nach der Präpolymer-Synthese wurden jeweils 500 g Ethylacetat zugegeben und die freien Isocyanatgruppen anschließend mit Dibutylamin umgesetzt.

Tabelle 19 – Zusammensetzung der Polyurethane 3A-3D.

	PU 3A	PU 3B	PU 3C	PU 3D
PTMA / g	373,89	374,12	374,34	374,12
EOPO-80 / g	40,00	20,00	-	-
EOPO-10 / g	-	20,00	40,00	-
EOPO-0 / g	-	-	-	40,00
SPPO / g	20,00	20,00	20,00	20,00
IPDI / g	66,11	65,90	65,66	65,88
DMTND (50 Gew.% in Aceton) / g	0,10	0,10	0,10	0,10
Dibutylamin / g	17,90	18,18	15,00	17,80

8.2.2.2 Abschnitt 3.2

Die Zugabe des Katalysators erfolgte bei dieser Synthese in zwei Schritten. 50 µL der Lösung wurden zum Start der Reaktion zugegeben, weitere 40 µL nach Abklingen der Exothermie. Die Synthese wurde bei ca. 70 °C durchgeführt. Vor der Emulgierung wurde das Präpolymer in Aceton gelöst.

Tabelle 20 – Zusammensetzung des Polyurethan-Präpolymers in Abschnitt 3.2.

PTMA / g	750,15
EOPO-80 / g	40,00
EOPO-10 / g	40,00
EOPO-0 / g	-
SPPO / g	40,00
IPDI / g	129,85
DMTND (50 Gew.% in Aceton) / µL	90

8.2.2.3 Abschnitt 4.2

Die Synthesetemperatur betrug 80-85 °C. Nach der Synthese wurden die Polyurethane für die Emulgierung in Aceton gelöst.

Tabelle 21 – Zusammensetzung der Polyurethane 4F und 4M.

	PU 4F	PU 4M
EOPO-0 / g	157,74	157,74
EOPO-80 / g	8,00	8,00
SPPO / g	8,00	8,00
IPDI / g	26,26	26,26
DMTND (50 Gew.% in Aceton) / μ L	30	30
Furfurylalkohol / g	2,81	–
N-Hydroxyethylmaleimid / g	–	4,31

8.2.2.4 Abschnitte 4.3 und 4.4

Die Präpolymersynthesen erfolgten ca. 80 °C, die terminalen Blockierungsreaktionen bei 50-60 °C. Nach den Synthesen wurden die Polyurethane für die Emulgierung in Aceton gelöst.

Tabelle 22 – Zusammensetzung der Polyurethane 4Am, 4Ac und 4C.

	PU 4Am	PU 4Ac	PU 4C
EOPO-0 / g	549,21	388,12	388,12
EOPO-80 / g	7,00	5,00	5,00
APEO / g	56,00	40,00	40,00
IPDI / g	87,79	66,88	66,88
DMTND (50 Gew.% in Aceton) / µL	0,10	0,04*	0,08
Diketimin / g	20,00	–	–
2-Hydroxyethylacrylat / g	–	12,70	–
4- <i>tert</i> -Butylbrenzcatechin / g	–	0,16	–
Glycerincarbonat / g	–	–	8,40

* Die Zugabe erfolgte als 25 gew.%ige Lösung; angegeben ist die entsprechende Menge einer 50 gew.%igen Lösung.

8.2.2.5 Abschnitt 5.1

Die Zugabe des Katalysators erfolgte in zwei Schritten. 0,16 g der Lösung wurden zum Start der Reaktion zugegeben, 0,16 g wurden nach Abklingen der Exothermie zugegeben. Die Synthesetemperatur betrug ca. 80 °C. Nach der Synthese wurden die Polyurethan-Präpolymere in den entsprechenden Monomermischungen gelöst (vgl. Abschnitt 5.1).

Tabelle 23 – Zusammensetzung der Polyurethane für die Dispersionen 5A-5D.

	PU für 5A-5C	PU für 5D
PTMA / g	583,95	585,52
EOPO-80 / g	16,00	16,00
EOPO-10 / g	32,00	32,00
SPPO / g	40,00	40,00
GAE / g	8,00	–
NPG / g	–	6,30
IPDI / g	120,05	120,18
DMTND (50 Gew.% in Aceton) / g	0,32	0,32

8.2.2.6 Abschnitt 5.2

Die Zugabe des Katalysators erfolgte in zwei Schritten: 50% wurden zum Start der Reaktion zugegeben, 50% nach Abklingen der Exothermie. Die Synthesetemperatur betrug ca. 80 °C. Nach der Synthese wurden die Polyurethan-Präpolymere in den entsprechenden Monomermischungen gelöst (vgl. Abschnitt 5.2).

Tabelle 24 – Zusammensetzung der Polyurethane für die Dispersionen 5E-5J.

	PU für 5E-5G	PU für 5H-5J
PTMA / g	731,90	583,95
EOPO-80 / g	20,00	16,00
EOPO-10 / g	40,00	32,00
SPPO / g	50,00	40,00
GAE / g	–	8,00
NPG / g	7,88	–
IPDI / g	150,22	120,05
DMTND (50 Gew.% in Aceton) / g	0,40	0,32

8.2.3 Verwendete Chemikalien

Für die Synthesen wurde demineralisiertes Wasser eingesetzt.

Tabelle 25 – Verwendete Chemikalien.

Bezeichnung	Abkürzung	Handelsname	Hersteller
2-Ethylhexylmethacrylat			Acros
2-Hydroxyethylacrylat	HEA		Acros
4- <i>tert</i> -Butylbrenzcatechin			Aldrich
Aceton			Acros
Ammonium-Polyetherpolyol	APEO	Variquat K-1215	Evonik
Assoziativverdicker		BorchiGel L75N	Borchers
Bisphenol A	BisA		Acros
Butylacrylat			Acros
Butylmethacrylat			Acros
Cystein			Acros
Dibutylamin			Merck
Diethylentriamin			Merck
Dimethylzinnneodecanoat	DMTND	Fomrez UL-28	Momentive
Eisensulfat			Merck
Ethylacetat			Roth
Ethylendiamin	EDA		Merck
Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymer	EOPO-80	K-HN-8200	Hannong Chemicals
Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymer	EOPO-10	Tergitol L-61	Dow Chemical
Furfurylalkohol			Fluka
Glycerinallylether	GAE		Acros
Glycerincarbonat			Aldrich
Isophorondiamin	IPDA		Merck
Isophorondiisocyanat	IPDI		Merck
Isopropylalkohol			Merck
Methylethylketon			Acros
Methylisobutylketon			Sigma-Aldrich
Molekularsieb 3 Å			Roth
Neopentylglykol	NPG		Aldrich
<i>N</i> -Hydroxyethylmaleimid			Shanghai Jinshan Pharmaceutical
PBS-Pufferlösung pH 7,0			AVS Titriorm
Piperazin-Hexahydrat			Acros
Polypropylenoxid	EOPO-0	Voranol 2000L	Dow Chemical

Bezeichnung	Abkürzung	Handelsname	Hersteller
Polytetramethylenadipat	PTMA	Realkyd XTR 30110	Arkema
Salzsäure 0,5 M			Roth
Styrol	SPPO	GS-7Q	Merck
sulfoniertes Polyetherpolyol			Yedang G&B
<i>tert</i> -Butylhydroperoxid			Acros
Thioharnstoffdioxid			Acros
Trichlorisocyanursäure			Fluka
Tripropylenglykoldiacrylat			Aldrich
Ureidomethacrylat 25 Gew.% in Methylmethacrylat			BASF
Xylol			Merck

9 Abkürzungen und Symbole

Tabelle 26 – Verwendete Abkürzungen.

Abkürzung	Beschreibung
AFM	Rasterkraft-Mikroskopie
APEO	Ammonium-Polyetherpolyol
BisA	Bisphenol A
DLS	dynamische Lichtstreuung
DLVO-Theorie	Theorie nach Derjaguin, London, Verwey und Overbeek
DMPA	Dimethylolpropionsäure
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie
EDA	Ethylendiamin
EO	Ethylenoxid
EOPO-0	Polypropylenoxid
EOPO-10	Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymer
EOPO-80	Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymer
FG	funktionelle Gruppe
GAE	Glycerinallylether
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeations-Chromatografie
H ₁₂ MDI	4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat)
HDI	Hexamethylendiisocyanat
HEA	2-Hydroxyethylacrylat
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
HLB-Wert	hydrophilic-lipophilic balance
HPA	2-Hydroxypropylacrylat
HPLC	Flüssig-Chromatografie
IPDA	Isophorondiamin
IPDI	Isophorondiisocyanat
IR-Spektroskopie	Infrarot-Spektroskopie
MDI	4,4'-Methylenbis(phenylisocyanat)
NIR-Spektroskopie	Nah-Infrarot-Spektroskopie
NMP	N-Methylpyrrolidon

Abkürzung	Beschreibung
NMR-Spektroskopie	Kernresonanz-Spektroskopie
NPG	Neopentylglykol
PO	Propylenoxid
PTMA	Polytetramethylenadipat
PU	Polyurethan
PUD	Polyurethandispersion
RI-Detektor	Brechungsindex-Detektor
SEM	Rasterelektronen-Mikroskopie
SPPO	sulfoniertes Polyetherpolyol
TDI	Toluoldiisocyanat
TEM	Transmissionselektronen-Mikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
TPU	thermoplastisches Polyurethan
WAXS	Weitwinkel-Röntgenbeugung

Tabelle 27 – Verwendete Symbole.

Symbol	Beschreibung	Symbol	Beschreibung
d	Abstand paralleler Gitterebenen	r^*	kritischer Radius
d_v	Volumenmittel der Teilchengröße	$\tan \delta$	Verlustfaktor
d_z	z-Mittel der Teilchengröße	T_g	Glasübergangstemperatur
G	Schubmodul	T_m	Schmelztemperatur
G^*	komplexer Modul	γ	Grenzflächenspannung/Deformation
G'	Speichermodul	$\dot{\gamma}$	Scherrate
G''	Verlustmodul	δ	Phasenverschiebung
M_n	Zahlenmittel der Molmasse	ΔG	freie Umwandlungsenthalpie
M_p	Peakmolekulargewicht	ΔG_v	freie Umwandlungsenthalpie pro Volumen
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse	η	Viskosität
PDI	Polydispersitätsindex	θ	Kontaktwinkel
r	Radius/Größe	τ	Schubspannung

10 Literaturverzeichnis

1. United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division, *World Population Prospects: The 2010 Revision, Volume I: Comprehensive Tables 2011*.
2. U.S. Energy Information Administration, Independent Statistics & Analysis. www.eia.gov (abgerufen im November 2013).
3. United Nations, Sustainable Development Knowledge Platform. <http://sustainabledevelopment.un.org> (abgerufen im November 2013).
4. Vollrath, F.; Porter, D., Spider silk as a model biomaterial. *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* **2006**, *82* (2), 205-212.
5. Shao, Z. Z.; Vollrath, F., Materials: Surprising strength of silkworm silk. *Nature* **2002**, *418* (6899), 741-741.
6. Simmons, A. H.; Michal, C. A.; Jelinski, L. W., Molecular orientation and two-component nature of the crystalline fraction of spider dragline silk. *Science* **1996**, *271* (5245), 84-87.
7. Löffler, G., *Basiswissen Biochemie: Mit Pathobiochemie*. 7. Auflage; Springer London **2008**.
8. Transparency_Market_Research, Polyurethane (PU) Dispersions (Aqueous and Solvent) Market for Textiles, Natural Leather Finishing, Synthetic Leather Production and Other Applications - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast, 2012 - 2018. www.transparencymarketresearch.com **2013**.
9. Stevens, M. P., *Polymer Chemistry*. 3. Auflage; Oxford University Press **1999**.
10. Bower, D. I., *An Introduction to Polymer Physics*. Cambridge University Press **2002**.
11. Bear, M. F.; Connors, B. W.; Paradiso, M. A., *Neuroscience*. 3. Auflage; Lippincott Williams & Wilkins **2006**.
12. Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. 2. Auflage; Wiley **2002**.
13. Hester, R.; Squire, D., Rheology of waterborne coatings. *J. Coat. Technol.* **1997**, *69* (864), 109-114.
14. Mezger, T., *Das Rheologie Handbuch*. 3. Auflage; Vincentz Network **2010**.
15. Wu, T.; Beyer, F. L.; Brown, R. H.; Moore, R. B.; Long, T. E., Influence of zwitterions on thermomechanical properties and morphology of acrylic copolymers: implications for electroactive applications. *Macromolecules* **2011**, *44* (20), 8056-8063.
16. Ross, P. D.; Subramanian, S., Thermodynamics of protein association reactions: forces contributing to stability. *Biochemistry* **1981**, *20* (11), 3096-3102.
17. Ross, P. D.; Shapiro, J. T., Heat of interaction of DNA with polylysine, spermine, and Mg⁺⁺. *Biopolymers* **1974**, *13* (2), 415-416.

18. Gill, S. J.; Downing, M.; Sheats, G. F., Enthalpy of self-association of purine derivatives in water. *Biochemistry* **1967**, 6 (1), 272-276.
19. Gill, S. J.; Nichols, N. F.; Wadso, I., Calorimetric determination of enthalpies of solution of slightly soluble liquids, 2. Enthalpy of solution of some hydrocarbons in water and their use in establishing temperature-dependence of their solubilities. *J. Chem. Thermodyn.* **1976**, 8 (5), 445-452.
20. Pimentel, G. C.; McClella, A. L., Hydrogen bonding. *Annual Review of Physical Chemistry* **1971**, 22, 347-385.
21. Huggins, M. L., Solutions of long chain compounds. *J. Chem. Phys.* **1941**, 9 (5), 440-440.
22. Flory, P. J., Thermodynamics of high polymer solutions. *J. Chem. Phys.* **1941**, 9 (8), 660-661.
23. Flory, P. J., Thermodynamics of high polymer solutions. *J. Chem. Phys.* **1942**, 10 (1), 51-61.
24. Hamley, I. W., Structure and flow behaviour of block copolymers. *J. Phys.-Condes. Matter* **2001**, 13 (33), R643-R671.
25. Forster, S.; Zisenis, M.; Wenz, E.; Antonietti, M., Micellization of strongly segregated block copolymers. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104 (24), 9956-9970.
26. Breulmann, M.; Förster, S.; Antonietti, M., Mesoscopic surface patterns formed by block copolymer micelles. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201 (2), 204-211.
27. Förster, S.; Antonietti, M., Amphiphilic block copolymers in structure-controlled nanomaterial hybrids. *Adv. Mater.* **1998**, 10 (3), 195-217.
28. Goldacker, T.; Abetz, V.; Stadler, R.; Erukhimovich, I.; Leibler, L., Non-centrosymmetric superlattices in block copolymer blends. *Nature* **1999**, 398 (6723), 137-139.
29. Stadler, R.; Auschra, C.; Beckmann, J.; Krappe, U.; Voight-Martin, I.; Leibler, L., Morphology and thermodynamics of symmetric poly(A-block-B-block-C) triblock copolymers. *Macromolecules* **1995**, 28 (9), 3080-3097.
30. Leibler, L., Nanostructured plastics: Joys of self-assembling. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, 30 (8-9), 898-914.
31. Kietzke, T.; Neher, D.; Landfester, K.; Montenegro, R.; Guntner, R.; Scherf, U., Novel approaches to polymer blends based on polymer nanoparticles. *Nat. Mater.* **2003**, 2 (6), 408-U7.
32. Raczowska, J.; Montenegro, R.; Budkowski, A.; Landfester, K.; Bernasik, A.; Rysz, J.; Czuba, P., Structure evolution in layers of polymer blend nanoparticles. *Langmuir* **2007**, 23 (13), 7235-7240.
33. Guyot, A.; Landfester, K.; Schork, F. J.; Wang, C., Hybrid polymer latexes. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32 (12), 1439-1461.
34. Volmer, M.; Weber, A., Keimbildung in übersättigten Gebilden. *Z. phys. Chem* **1926**, 119, 277-301.
35. Becker, R.; Döring, W., Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. *Annalen der Physik* **1935**, 416 (8), 719-752.

36. Rao, C. N. R.; Rao, K. J., *Phase transitions in solids: an approach to the study of the chemistry and physics of solids*. McGraw-Hill **1978**.
37. Zettlemoyer, A. C., *Nucleation*. M. Dekker **1969**.
38. Jackson, K. A., *Kinetic Processes: Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transitions in Materials*. John Wiley & Sons **2010**.
39. Turnbull, D., Phase changes. *Solid State Physics-Advances in Research and Applications* **1956**, 3, 225-306.
40. Gebauer, D.; Volkel, A.; Cölfen, H., Stable Prenucleation Calcium Carbonate Clusters. *Science* **2008**, 322 (5909), 1819-1822.
41. Fischer, E. W., Stufenförmiges und spiralförmiges Kristallwachstum bei Hochpolymeren. *Zeitschrift für Naturforschung Part a-Astrophysik Physik und Physikalische Chemie* **1957**, 12 (9), 753-754.
42. Keller, A., A note on single crystals in polymers - evidence for a folded chain configuration. *Philosophical Magazine* **1957**, 2 (21), 1171-1175.
43. Till, P. H., The growth of single crystals of linear polyethylene. *Journal of Polymer Science* **1957**, 24 (106), 301-306.
44. Röttele, A.; Thurn-Albrecht, T.; Sommer, J.-U.; Reiter, G., Thermodynamics of formation, reorganization, and melting of confined nanometer-sized polymer crystals. *Macromolecules* **2003**, 36 (4), 1257-1260.
45. Sommer, J. U.; Reiter, G., Morphogenesis of lamellar polymer crystals. *Europhys. Lett.* **2001**, 56 (5), 755-761.
46. Turnbull, D., Isothermal rate of solidification of mercury droplets. *Science* **1950**, 112 (2912), 448-448.
47. Vonnegut, B., Variation with temperature of the nucleation rate of supercooled liquid tin and water drops. *Journal of Colloid Science* **1948**, 3 (6), 563-569.
48. Montenegro, R.; Antonietti, M.; Mastai, Y.; Landfester, K., Crystallization in miniemulsion droplets. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107 (21), 5088-5094.
49. Taden, A.; Landfester, K., Crystallization of poly(ethylene oxide) confined in miniemulsion droplets. *Macromolecules* **2003**, 36 (11), 4037-4041.
50. PlasticsEurope, *Plastics - the Facts 2012*. www.plasticseurope.org **2012**.
51. Vanacker, P., Polyurethane (PUR). *Kunststoffe* **2007**, (10), 142-148.
52. Uhlig, K., *Polyurethan-Taschenbuch*. 3. Auflage; Hanser **2005**.
53. Thiele, L., *Polyurethanklebstoffe im industriellen Einsatz - eine Standortbeschreibung*. Henkel KGaA **2007**.
54. Meier-Westhues, U., *Polyurethanes: Coatings, Adhesives and Sealants*. 2. Auflage; Vincentz **2007**.
55. Oertel, G.; Abele, L., *Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials, Processing, Application, Properties*. 2. Auflage; Hanser **1994**.

56. Król, P., Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. *Progress in Materials Science* **2007**, 52 (6), 915-1015.
57. Adam, N.; Avar, G.; Blankenheim, H.; Friederichs, W.; Giersig, M.; Weigand, E.; Halfmann, M.; Wittbecker, F.-W.; Larimer, D.-R.; Maier, U.; Meyer-Ahrens, S.; Noble, K.-L.; Wussow, H.-G., Polyurethanes. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH **2000**.
58. Raquez, J. M.; Deléglise, M.; Lacrampe, M. F.; Krawczak, P., Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, 35 (4), 487-509.
59. Mishra, A.; Aswal, V. K.; Maiti, P., Nanostructure to microstructure self-assembly of aliphatic polyurethanes: The effect on mechanical properties. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, 114 (16), 5292-5300.
60. Koberstein, J. T.; Galambos, A. F., Multiple melting in segmented polyurethane block copolymers. *Macromolecules* **1992**, 25 (21), 5618-5624.
61. Yanagihara, Y.; Osaka, N.; Murayama, S.; Saito, H., Thermal annealing behavior and structure development of crystalline hard segment domain in a melt-quenched thermoplastic polyurethane. *Polymer* **2013**, 54 (8), 2183-2189.
62. Fernández-d'Arlas, B.; Ramos, J. A.; Saralegi, A.; Corcuera, M.; Mondragon, I.; Eceiza, A., Molecular engineering of elastic and strong supertough polyurethanes. *Macromolecules* **2012**, 45 (8), 3436-3443.
63. Born, L.; Hespe, H., On the physical crosslinking of amine-extended polyurethane urea elastomers: A crystallographic analysis of bis-urea from diphenyl methane-4-isocyanate and 1,4-butane diamine. *Colloid Polym. Sci.* **1985**, 263 (4), 335-341.
64. Noble, K.-L., Waterborne polyurethanes. *Prog. Org. Coat.* **1997**, 32 (1-4), 131-136.
65. Kim, B. K., Aqueous polyurethane dispersions. *Colloid Polym. Sci.* **1996**, 274 (7), 599-611.
66. Antonietti, M.; Tauer, K., 90 years of polymer latexes and heterophase polymerization: More vital than ever. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204 (2), 207-219.
67. Dieterich, D., Neuere wäßrige PUR-systeme. *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1981**, 98 (1), 133-165.
68. Derjaguin, B.; Landau, L., Theory of the stability of strongly charged lyophobic soils and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes. *Progress in Surface Science* **1941**, 50, 633-662.
69. Verwey, E. J. E. J. W.; Overbeek, J. T. G., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier **1948**.
70. Poth, U.; Schwalm, R.; Schwartz, M., *Acrylatharze*. Vincentz Network **2011**.
71. Dieterich, D.; Bayer, O., Verfahren zur Herstellung wäßriger, emulgatorfreier Polyurethan-Latices. DE1495745C3, **1963**.

72. Dieterich, D.; Keberle, W., Verfahren zur Herstellung von Polyurethankunststoffen. DE1495847A, **1964**.
73. Keberle, W.; Dieterich, D.; Bayer, O., Verfahren zur Herstellung von Polyurethankunststoffen. DE1237306A, **1964**.
74. Dieterich, D.; Keberle, W.; Witt, H., Polyurethane ionomers, a new class of block polymers. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1970**, 9 (1), 40-50.
75. Reiff, H.; Dieterich, D., Lichtechte Polyurethananionomere. DE2019324A, **1971**.
76. Noll, K., Aqueous dispersions of polyurethane having side chain polyoxyethylene units. US3905929A, **1975**.
77. Otsu, T.; Matsumoto, A.; Kubota, T.; Mori, S., Reactivity in radical polymerization of N-substituted maleimides and thermal stability of the resulting polymers. *Polym. Bull.* **1990**, 23 (1), 43-50.
78. Gao, R.; Zhang, M.; Dixit, N.; Moore, R. B.; Long, T. E., Influence of ionic charge placement on performance of poly(ethylene glycol)-based sulfonated polyurethanes. *Polymer* **2012**, 53 (6), 1203-1211.
79. Li, C. Y.; Chiu, W. Y.; Don, T. M., Preparation of polyurethane dispersions by miniemulsion polymerization. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2005**, 43 (20), 4870-4881.
80. Ugelstad, J.; El-Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. W., Emulsion polymerization: Initiation of polymerization in monomer droplets. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1973**, 11 (8), 503-513.
81. Schork, F. J.; Luo, Y. W.; Smulders, W.; Russum, J. P.; Butte, A.; Fontenot, K., Miniemulsion polymerization. In *Polymer Particles*, Springer-Verlag Berlin **2005**; Vol. 175, pp 129-255.
82. Landfester, K., Polyreactions in Miniemulsions. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22 (12), 896-936.
83. Landfester, K.; Bechthold, N.; Tiarks, F.; Antonietti, M., Formulation and stability mechanisms of polymerizable miniemulsions. *Macromolecules* **1999**, 32 (16), 5222-5228.
84. Ostwald, W., *Z. Phys. Chem.* **1901**, 37, 385.
85. Lifshitz, I. M.; Slyozov, V. V., The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1961**, 19 (1-2), 35-50.
86. Landfester, K., Miniemulsion Polymerization and the Structure of Polymer and Hybrid Nanoparticles. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2009**, 48 (25), 4488-4507.
87. Tiarks, F.; Landfester, K.; Antonietti, M., One-step preparation of polyurethane dispersions by miniemulsion polyaddition. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2001**, 39 (14), 2520-2524.
88. Li, C. Y.; Li, Y. H.; Hsieh, K. H.; Chiu, W. Y., High-molecular-weight polyurethanes prepared by one-step miniemulsion polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 107 (2), 840-845.
89. Zanetti-Ramos, B. G.; Lemos-Senna, E.; Soldi, V.; Borsali, R.; Cloutet, E.; Cramail, H., Polyurethane nanoparticles from a natural polyol via miniemulsion technique. *Polymer* **2006**, 47 (24), 8080-8087.

90. Zhang, Q. H.; Shi, Y.; Zhan, X. L.; Chen, F. Q., In situ miniemulsion polymerization for waterborne polyurethanes: Kinetics and modeling of interfacial hydrolysis of isocyanate. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2012**, *393*, 17-26.
91. Winnik, M. A., Latex film formation. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1997**, *2* (2), 192-199.
92. Vanderhoff, J. W.; Bradford, E. B.; Carrington, W. K., The transport of water through latex films. *Journal of Polymer Science, Polymer Symposia*|*Journal of Polymer Science, Polymer Symposia* **1973**, (41), 155-74.
93. Mischke, P., *Filmbildung in modernen Lacksystemen*. Vincentz Network **2007**.
94. Abend, T., Aqueous dispersions or solutions having a long shelf life and containing isocyanate-reactive polymers and surface-deactivating solid polyisocyanates, method for producing same and method for producing layer. WO002000037526A1, **2000**.
95. Ganster, O.; Buechner, J.; Lucas, H.-W.; Henning, W., Klebstoffe. EP1600485A1, **2005**.
96. Wicks, D. A.; Wicks, Z. W., Blocked isocyanates III: Part A. Mechanisms and chemistry. *Prog. Org. Coat.* **1999**, *36* (3), 148-172.
97. Müller, B.; Poth, U., *Lackformulierung und Lackrezeptur*. 3. Auflage; Vincentz **2009**.
98. Schwab, M.; Kubillus, U., Wässrige Überzugsmasse, deren Herstellung und Verwendung. EP436941A1, **1990**.
99. Ohmura, H.; Saito, M., Aqueous cationic polyurethane emulsion with glycidyl ether curing agent. US4190567A, **1977**.
100. Henning, W.; Meckel, W.; Beck, U.; Bäumgen, H.; König, J., Wässrige Lösungen oder Dispersionen von Polyisocyanat-Additionsprodukten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, sowie ihre Verwendung als Beschichtungsmittel oder als Leimungsmittel für Papier. DE3523856A1, **1985**.
101. Maier, B. R.; Metzler, R. B., Surface coating and method for applying same. US5133997A, **1991**.
102. Penzel, E., Polyacrylates. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH **2000**.
103. Hirose, M.; Kadowaki, F.; Zhou, J. H., The structure and properties of core-shell type acrylic-polyurethane hybrid aqueous emulsions. *Prog. Org. Coat.* **1997**, *31* (1-2), 157-169.
104. Kim, I. H.; Shin, J. S.; Cheong, I. W.; Kim, J. I.; Kim, J. H., Seeded emulsion polymerization of methyl methacrylate using aqueous polyurethane dispersion: effect of hard segment on grafting efficiency. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2002**, *207* (1-3), 169-176.
105. Kukanja, D.; Golob, J.; Zupancic-Valant, A.; Krajnc, M., The structure and properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions and comparison with physical blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *78* (1), 67-80.

106. Zhang, H. T.; Guan, R.; Yin, Z. H.; Lin, L. L., Soap-free seeded emulsion copolymerization of MMA onto PU-A and their properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82* (4), 941-947.
107. Dong, A. J.; Feng, S. Y.; Sun, D. X., Structure-property relationships of core-shell type waterborne polyacrylate-polyurethane microemulsions. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199* (12), 2635-2640.
108. Kim, B. K.; Lee, J. C., Modification of waterborne polyurethanes by acrylate incorporations. *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *58* (7), 1117-1124.
109. Hegedus, C. R.; Kloiber, K. A., Aqueous acrylic-polyurethane hybrid dispersions and their use in industrial coatings. *J. Coat. Technol.* **1996**, *68* (860), 39-48.
110. Mequanint, K.; Sanderson, R.; Pasch, H., Phosphated polyurethane-acrylic dispersions: synthesis, rheological properties and wetting behaviour. *Polymer* **2002**, *43* (19), 5341-5346.
111. Amalvy, J. I., A kinetic study in emulsion polymerization of polyurethane-acrylate hybrids. *Pigment and Resin Technology* **2002**, *31* (5), 275-283.
112. Gooch, J. W.; Dong, H.; Schork, F. J., Waterborne oil-modified polyurethane coatings via hybrid miniemulsion polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *76* (1), 105-114.
113. El-Aasser, M. S.; Li, M.; Jeong, P.; Daniels, E. S.; Dimonie, V. L.; Sudol, E. D., Nano-hybrid polymer particles via the miniemulsion process. *DECHEMA Monogr.* **2001**, *137*, 1-13.
114. Wang, C.; Chu, F.; Graillat, C.; Guyot, A., Hybrid acrylic-polyurethane latexes by miniemulsion polymerization. *Polym. React. Eng.* **2003**, *11* (3), 541-562.
115. Li, M.; Daniels, E. S.; Dimonie, V.; Sudol, E. D.; El-Aasser, M. S., Preparation of polyurethane/acrylic hybrid nanoparticles via a miniemulsion polymerization process. *Macromolecules* **2005**, *38* (10), 4183-4192.
116. Wang, C.; Chu, F.; Graillat, C.; Guyot, A.; Gauthier, C., Hybrid polymer latexes-acrylics-polyurethane: II. Mechanical properties. *Polym. Adv. Technol.* **2005**, *16*, 139-145.
117. Wang, C.; Chu, F.; Graillat, B.; Guyot, A.; Gauthier, C.; Chapel, J. P., Hybrid polymer latexes: acrylics-polyurethane from miniemulsion polymerization: properties of hybrid latexes versus blends. *Polymer* **2005**, *46*, 1113-1124.
118. Barrere, M.; Landfester, K., High molecular weight polyurethane and polymer hybrid particles in aqueous miniemulsion. *Macromolecules* **2003**, *36* (14), 5119-5125.
119. Koenig, A.; Ziener, U.; Schaz, A.; Landfester, K., Polyurethane-block-polystyrene prepared by polymerization in miniemulsion. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208* (2), 155-163.
120. Manock, H. L., New developments in polyurethane and PU/acrylic dispersions. *Anglais* **2000**, *29* (3).
121. Dong, A. J.; An, Y. L.; Feng, S. Y.; Sun, D. X., Preparation and morphology studies of core-shell type waterborne polyacrylate-polyurethane microspheres. *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *214* (1), 118-122.

122. Hirose, M.; Zhou, J. H.; Nagai, K., The structure and properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions. *Prog. Org. Coat.* **2000**, *38* (1), 27-34.
123. Thiele, L., Isocyanatreaktionen und Katalyse in der Polyurethanchemie. Fortschrittsbericht. *Acta Polymerica* **1979**, *30* (6), 323-342.
124. Guyot, A., Polymerizable surfactants. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1996**, *1* (5), 580-586.
125. Gilbert, M.; Hybart, F. J., Effect of chemical structure on crystallization rates and melting of polymers: 2. Aliphatic polyesters. *Polymer* **1974**, *15* (7), 407-412.
126. Rahman, M. M.; Kim, H.-D., Synthesis and characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amount of ionic groups (I). *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102* (6), 5684-5691.
127. Jhon, Y. K.; Cheong, I. W.; Kim, J. H., Chain extension study of aqueous polyurethane dispersions. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, *179* (1), 71-78.
128. Aruna, P.; Kumar, D. B. R., Anionomeric waterborne poly(urethane semicarbazide) dispersions and their adhesive properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110* (5), 2833-2840.
129. Griffin, W. C., Classification of surface-active agents by 'HLB'. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* **1949**, *1* (5), 311-26.
130. Smallwood, I. M. N., *Organic Solvent Properties*. Arnold **1996**.
131. Yagfarov, M. S., Study of the recrystallization of poly(butylene adipate). *Polymer Science U.S.S.R.* **1975**, *17* (10), 2476-2483.
132. Gan, Z.; Abe, H.; Doi, Y., Temperature-induced polymorphic crystals of poly(butylene adipate). *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203* (16), 2369-2374.
133. Gan, Z.; Kuwabara, K.; Abe, H.; Iwata, T.; Doi, Y., Metastability and transformation of polymorphic crystals in biodegradable poly(butylene adipate). *Biomacromolecules* **2004**, *5* (2), 371-378.
134. Liao, W. B.; Boyd, R. H., Structure and packing in crystalline aliphatic polyesters. *Macromolecules* **1990**, *23* (5), 1531-1539.
135. Noguchi, K.; Kondo, H.; Ichikawa, Y.; Okuyama, K.; Washiyama, J., Molecular and crystal structure of poly(tetramethylene adipate) α form based on synchrotron X-ray fiber diffraction. *Polymer* **2005**, *46* (24), 10823-10830.
136. Minke, R.; Blackwell, J., Polymorphic structures of poly(tetramethylene adipate). *Journal of Macromolecular Science, Part B* **1979**, *16* (3), 407-417.
137. Cheong, I. W.; Kong, H. C.; An, J. H.; Kim, J. H., Synthesis and characterization of polyurethane-urea nanoparticles containing methylenedi-p-phenyl diisocyanate and isophorone diisocyanate. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**, *42* (17), 4353-4369.
138. Onder, K.; Spark, L. C.; Peters, R. H., Melting and transition phenomena in some polyester-urethanes. *Polymer* **1972**, *13* (3), 133-139.
139. Krischner, H., *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*. Vieweg **1987**.

140. Scherrer, P., Estimation of the size and structure of colloidal particles by Röntgen rays. *Nachr. K. Ges. Wiss. Gott., Math.-Phys. Kl.* **1918**, (i), 96-100.
141. Minke, R.; Blackwell, J., Single crystals of poly(tetramethylene adipate). *Journal of Macromolecular Science, Part B* **1980**, 18 (2), 233-255.
142. Dahlquist, C. A., *Adhesion: fundamentals and practice*. Gordon and Breach **1966**.
143. da Silva, L. F. M.; Öchsner, A.; Adams, R. D., Pressure Sensitive Adhesives (PSAs). In *Handbook of Adhesion Technology*, Springer **2011**; Vol. 1.
144. Clayden, J. P.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P. D., *Organic Chemistry*. Oxford University Press **2001**.
145. Ji, S.; Zhu, Z.; Hoyer, T. R.; Macosko, C. W., Maleimide functionalized poly(ϵ -caprolactone)-block-poly(ethylene glycol) (PCL-PEG-MAL): Synthesis, nanoparticle formation, and thiol conjugation. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, 210 (10), 823-831.
146. Nasongkla, N.; Shuai, X.; Ai, H.; Weinberg, B. D.; Pink, J.; Boothman, D. A.; Gao, J., cRGD-functionalized polymer micelles for targeted doxorubicin delivery. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, 43 (46), 6323-6327.
147. Toti, U. S.; Guru, B. R.; Grill, A. E.; Panyam, J., Interfacial activity assisted surface functionalization: A novel approach to incorporate maleimide functional groups and cRGD peptide on polymeric nanoparticles for targeted drug delivery. *Molecular Pharmaceutics* **2010**, 7 (4), 1108-1117.
148. Shi, M.; Wosnick, J. H.; Ho, K.; Keating, A.; Shoichet, M. S., Immuno-polymeric nanoparticles by Diels-Alder chemistry. *Angewandte Chemie* **2007**, 119 (32), 6238-6243.
149. Hoyle, C. E.; Lowe, A. B.; Bowman, C. N., Thiol-click chemistry: a multifaceted toolbox for small molecule and polymer synthesis. *Chemical Society Reviews* **2010**, 39 (4), 1355-1387.
150. Diels, O.; Alder, K., Synthesis in the hydro-aromatic tier. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1928**, 460, 98-122.
151. Nicolaou, K. C.; Snyder, S. A.; Montagnon, T.; Vassilikogiannakis, G., The Diels-Alder reaction in total synthesis. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, 41 (10), 1668-1698.
152. Kuramoto, N.; Hayashi, K.; Nagai, K., Thermoreversible reaction of Diels-Alder polymer composed of difurfuryladipate with bismaleimidodiphenylmethane. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1994**, 32 (13), 2501-2504.
153. Gandini, A., The furan/maleimide Diels-Alder reaction: A versatile click-unclick tool in macromolecular synthesis. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38 (1), 1-29.
154. Stevens, M. P.; Jenkins, A. D., Crosslinking of polystyrene via pendant maleimide groups. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1979**, 17 (11), 3675-3685.
155. Chujo, Y.; Sada, K.; Saegusa, T., Reversible gelation of polyoxazoline by means of Diels-Alder reaction. *Macromolecules* **1990**, 23 (10), 2636-2641.

156. Canary, S. A.; Stevens, M. P., Thermally reversible crosslinking of polystyrene via the furan–maleimide Diels–Alder reaction. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1992**, 30 (8), 1755-1760.
157. Diakoumakos, C. D.; Mikroyannidis, J. A., Polyimides derived from Diels-Alder polymerization of furfuryl-substituted maleamic acids or from the reaction of bismaleamic with bisfurfurylpyromellitic acids. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1992**, 30 (12), 2559-2567.
158. Diakoumakos, C. D.; Mikroyannidis, J. A., Heat-resistant resins derived from cyano-substituted Diels-Alder polymers. *Eur. Polym. J.* **1994**, 30 (4), 465-472.
159. He, X.; Sastri, V. R.; Tesoro, G. C., 1,4-Bis(5-methylfurfuryl)benzene: Polymerization with siloxane containing dimaleimides. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1988**, 9 (3), 191-194.
160. Taylor, H. S.; Tobolsky, A. V., Radical chain processes in vinyl and diene reactions. *Journal of the American Chemical Society* **1945**, 67 (12), 2063-2067.
161. Tawney, P. O.; Snyder, R. H.; Conger, R. P.; Leibbrand, K. A.; Stiteler, C. H.; Williams, A. R., The chemistry of maleimide and its derivatives. II. Maleimide and N-methylolmaleimide. *The Journal of Organic Chemistry* **1961**, 26 (1), 15-21.
162. Mather, B. D.; Viswanathan, K.; Miller, K. M.; Long, T. E., Michael addition reactions in macromolecular design for emerging technologies. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31 (5), 487-531.
163. Wilhelmi, C., Ketimine - Ein neuer Weg in der thermisch initiierten Polyurethanhärtung? Dissertation, Universität Bielefeld **2002**.
164. Sirota, J., Flexible film laminating adhesives. US4137276A, **1979**.
165. Zwiener, C.; Schmalstieg, L.; Sonntag, M.; Nachtkamp, K.; Pedain, J., Neue Konzepte für Zweikomponenten-Polyurethanlacke. *Farbe und Lack* **1999**, 97 (12), 1052-1057.
166. Kyba, E. P., An improved synthesis of ketimines. *Organic Preparations and Procedures* **1970**, 2 (2), 149-156.
167. Westheimer, F. H.; Taguchi, K., Catalysis by molecular sieves in the preparation of ketimines and enamines. *The Journal of Organic Chemistry* **1971**, 36 (11), 1570-1572.
168. Okuhira, H.; Kii, T.; Ochi, M.; Takeyama, H., Characterization of epoxy resin hardening with ketimine latent hardeners. *Journal of Adhesion Science & Technology* **2004**, 18 (2), 205-211.
169. Okuhira, H.; Kii, T.; Ochi, M.; Takeyama, H., Novel moisture-curable epoxy resins and their characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 89 (1), 91-95.
170. Müller, B.; Rath, W., *Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen*. 1. Auflage; Vincentz Network **2004**.
171. Licht, U.; Kokel, N.; Haeberle, K.; Angel, M.; Weyland, P.; Scherr, G., Aqueous latent-crosslinking polyurethane dispersions. US5905113A, **1999**.
172. Courty, A. J.; Hobot, C. M., Hydroxyl functional monomers. US4883854, **1989**.
173. Malkemus, D. J., Hydroxy carbamates and process of producing same. US2627524A, **1953**.

174. Rokicki, G., Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25 (2), 259-342.
175. Helou, M.; Carpentier, J. F.; Guillaume, S. M., Poly(carbonate-urethane): an isocyanate-free procedure from alpha,omega-di(cyclic carbonate) telechelic poly(trimethylenecarbonate)s. *Green Chemistry* **2011**, 13 (2), 266-271.
176. Fox, T. G., Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system. *Bull. Am. Phys. Soc.* **1956**, 1, 123-125.
177. Feng, J.; Winnik, M. A.; Shivers, R. R.; Clubb, B., Polymer blend latex films: morphology and transparency. *Macromolecules* **1995**, 28 (23), 7671-7682.
178. Lopez, A.; Degrandi-Contraires, E.; Canetta, E.; Creton, C.; Keddie, J. L.; Asua, J. M., Waterborne polyurethane-acrylic hybrid nanoparticles by miniemulsion polymerization: Applications in pressure-sensitive adhesives. *Langmuir* **2011**, 27 (7), 3878-3888.
179. Siefken, W., Mono- und Polyisocyanate IV. Mitteilung über Polyurethane. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1949**, 562 (2), 75-136.

Danksagung

Die Danksagung ist aus Datenschutzgründen nur in der gedruckten Fassung zu finden.