

# **Modifizierung von Kunststoffen mit Nanodomänen**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

## **Dissertation**

Eingereicht von

**M. Sc. Hicham Ahmad Fadel**

aus Baalbeck

Berichterstatter:	Prof. Dr. M. Rehahn
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. E. Gruber
Tag der Einreichung:	10.12.2004
Tag der mündlichen Prüfung:	07.02.2005

Darmstadt 2005

D17

Herrn Prof. Dr. M . Rehahn danke ich dafür, daß ich diese Doktorarbeit im Deutschen Kunststoff-Institut durchführen konnte.

Herrn Privatdozent Dr. G.P. Hellmann, meinem verehrten Lehrer, danke ich für das Thema, seine Hilfe bei der Durchführung der Arbeit und viele Diskussionen.

Mein tief empfundener Dank gilt allen Kollegen, mit denen ich in dieser Zeit im zweiten Stock des DKI zusammengearbeitet habe, vor allem Dr. R. Ghahary, mit dem ich Freundschaft geschlossen habe.

Den Herren Dr. M. Hewel und Dr. F. Bühler der EMS-CHEMIE danke ich den Austausch im Rahmen unseres Kooperationsprojekts.

Diese Arbeit wurde im Deutschen Kunststoff-Institut unter der Leitung von Dr. G.P. Hellmann in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Rehahn in der Zeit vom September 2001 bis August 2004 durchgeführt.

für Constanze,  
Ahmed, Louisa  
und meine Eltern

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Problemstellung</b>	<b>1</b>
<b>Teil I:</b>	<b>Transparente, schlagfeste Thermoplaste</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Prinzipien der Schlagzähmodifizierung</b>	<b>7</b>
2.1	Etablierte Verfahren der Schlagzähmodifizierung	9
2.2	Neues Verfahren: Präkavitierte Thermoplaste	13
<b>3</b>	<b>Emulsionspolymerisation</b>	<b>19</b>
3.1	Mechanismen der Teilchenbildung	21
3.2	Kinetik des Partikelwachstums	22
3.3	Initiatoren und Emulgatoren	23
3.4	Verfahren der Emulsionspolymerisation	23
3.5	Strukturlatices	24
3.5.1	Architekturen von Strukturlatices	24
3.5.2	Synthese	25
<b>4</b>	<b>Transparentes schlagzähes SAN</b>	<b>27</b>
4. 1	Synthese der Latices	27
4.2	Charakterisierung der Latices	29
4.2.1	Krauffeldmikroskopie	29
4.2.2	Transmissionselektronenmikroskopie	30
4.2.3	Morphologie der Latexpartikel	32
4.3	Blends der Kernschale-Latexkugeln PBA-PMMA mit SAN	34
4.3.1	Mikroextruder	35
4.3.2	Mechanische Prüfmethode	36
4.3.2.1	Zugdehnung	36
4.3.2.2	Schlagversuch	38
4.3.3	Morphologie und mechanische Eigenschaften der Blends	38

<b>Teil II:</b>	<b>Hochbrechende Nanopartikel und ihre Polymerkomposite</b>	46
<b>5</b>	<b>Nano-Titandioxid</b>	46
5.1	Modifikationen des TiO <sub>2</sub>	48
5.2	TiO <sub>2</sub> als Pigment	49
5.3	Nanofüllstoffe	49
5.3.1	Hochtemperaturverfahren	51
5.3.1.1	Ruße	51
5.3.1.2	Nanosilikate	53
5.3.1.3	NanoTiO <sub>2</sub>	55
5.4	Sol-Gel-Prozeß	57
5.4.1	Moderne Keramik	58
5.4.2	Stöber-Prozeß	60
5.4.3	Partikelstabilisierung	64
5.5	NanoTiO <sub>2</sub> -Dispersionen nach dem Sol-Gel-Verfahren	65
5.5.1	Rezeptoptimierung von NanoTiO <sub>2</sub> -Dispersionen	70
5.5.1.1	Essigsäure	70
5.5.1.2	Dimethylacetamid	71
5.5.1.3	Oberflächenschutz	76
5.5.1.4	Struktur der TiO <sub>2</sub> -Nanopartikel	79
5.5.2	Redispergierung	83
5.5.3	Mechanismus der fortwährenden Keimbildung	88
5.6	NanoTiO <sub>2</sub> in Polymeren	91
5.6.1	Filmgießen	92
5.6.2	Extrusion	97
5.6.2.1	Polyamid	97
5.6.2	Polyacrylate	99

<b>6</b>	<b>NanoTiO<sub>2</sub>-Partikeln in Polymerhüllen</b>	101
6.1	Polymerisationsverfahren	105
6.1.1	Suspensionspolymerisation	105
6.1.2	Miniemulsionspolymerisation	106
6.1.3	Dispersionspolymerisation	106
6.1.4	Heterogene Polymerisation in Nanopartikeldispersionen	107
6.2	Hybride durch Dispersionspolymerisation	109
6.3	Hybride durch Emulsionspolymerisation	114
6.3.1	Polymerisation in einer wässrigen TiO <sub>2</sub> -Dispersion	115
6.3.2	PMMA <sub>TiO<sub>2</sub></sub> -Hybridpartikel	116
6.3.3	PS <sub>TiO<sub>2</sub></sub> -Hybridpartikel	126
6.4	Mechanismus der Polymerisation in Nanodispersionen	129
6.5	Extrusion	131
6.5.1	PMMA <sub>TiO<sub>2</sub></sub> -Hybrid aus der Emulsionspolymerisation	132
6.5.1.1	PMMA <sub>TiO<sub>2</sub></sub> -Pulver in PMMA	133
6.5.1.2	PMMA <sub>TiO<sub>2</sub></sub> -Pulver in Polyamid	134
6.5.2	PBA <sub>TiO<sub>2</sub></sub> -Hybrid aus der Dispersionspolymerisation	135
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	138
7.1	Monomere und Chemikalien	138
7.2	Synthesen	139
7.3	Probenpräparation für TEM und AFM	141
7.4	Meßmethoden	142
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	144
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	148

## Abkürzungsverzeichnis

AFM	Atomkraftmikroskopie
AIBA	2,2'-azobis (isobutyramidin) dihydrochlorid
AIBN	Azobisisobutyronitril
ALMA	Allylmethacrylat
APS	Ammoniumperoxodisulfat
ALMA	Allylmethacrylat
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration
DMAc	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxide
DSC	Differentialscanning calorimetry
DTAB	Dodecyltrimethylammoniumbromid
$\varepsilon$	Dehnung
$\sigma$	Festigkeit
$\lambda$	Lichtwellenlänge
MEMO	3-Methacryloxy(propyl)trimethoxysilane
n	Brechungsindex
PA	Polyamid
PBA	Polybutylacrylat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PEA	Polyethylacrylat
PS	Polystyrol
PVP	Polyvinylpyrrolidon

SAN	Styrol-Acrylnitril-Copolymer
SDS	Natriumdodecylsulfat
SDTH	Natriumdithionit
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOT	Tetraethylortotitanat
TGA	Thermogravimetrie
TPOT	Tetrapropylorthotitanat

# 1 Einleitung und Problemstellung

Transparente Gegenstände wie Fensterscheiben und Flaschen, Klebstoffe und Klarlacke, verdanken ihre Durchsichtigkeit ebenso wie die Flüssigkeiten meistens dem Fehlen von über lokalen Korrelationen hinausgehender molekularer Ordnung. So bieten diese dem Licht keine Phasengrenzen an denen es gestreut werden kann. Diese einphasig amorphen Festkörper bestehen entweder aus einem dreidimensionalen chemischen Molekülnetzwerk, wie die anorganischen Gläser und die polymeren Duroplaste, oder aus einem physikalischen Schlaufennetzwerk linearer Polymerketten, wie die Thermoplaste.

Bei dickschichtigen transparenten Formkörpern, die durch Schmelzverarbeitung hergestellt werden, spielt sich der Wettbewerb der Werkstoffe zwischen den Silikatgläsern und den amorphen Thermoplasten ab. Beide bieten spezifische Vorteile:

- Die Thermoplaste sind leichter, elastischer und schlagzäher und lassen sich vielseitiger, schneller und energiesparender verarbeiten.
- Die Silikatgläser sind transparenter, thermostabiler, formbeständiger, kratzfester und witterungsbeständiger.

Diese Eigenschaftsprofile bestimmen die Konkurrenzsituation. Auf allen Märkten, auf denen es auf das Gewicht oder die Schlagzähigkeit ankommt, haben sich die thermoplastischen Kunststoffe neben oder über den anorganischen Gläsern etabliert.

Diese Arbeit beschäftigt sich in zwei Teilen mit zwei Problemen der Thermoplaste im Rahmen dieser Konkurrenz der anorganischen und organischen transparenten Werkstoffe. Bei beiden Themen werden die Thermoplaste mit phasenbildenden Additiven modifiziert werden, und zwar möglichst so, daß die Transparenz nicht verlorengeht. Deshalb werden die Phasen des Additivs nanoskopisch klein gestaltet, so daß sie kein Licht streuen. Beiden Themen ist weiterhin gemeinsam, daß die synthetische Problemlösung mit Hilfe von Techniken der heterogenen Polymerisation in wässrigen oder alkoholischen Medien angegangen wird.

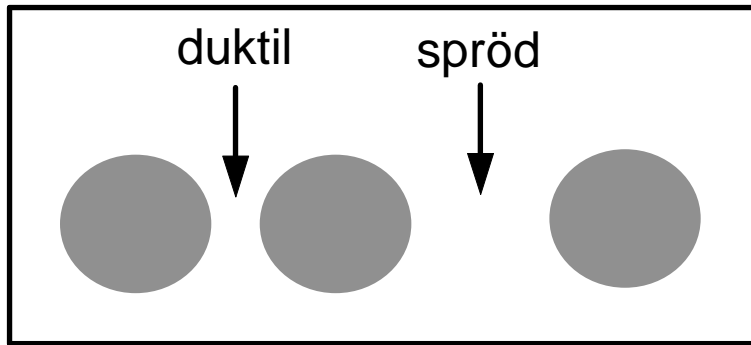
In *Teil I* wird das Thema der Sprödigkeit adressiert. Thermoplaste sind Silikatgläsern an Zähigkeit zweifellos überlegen, dieser Vorteil ist aber relativ. Standardthermoplaste wie Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat (PMMA) und die Styrol-Acrylnitril-Copolymeren (SAN) sind zwar schlagzäher als anorganisches Glas, versagen aber ebenfalls durch Sprödbbruch, wobei scharfkantige Bruchflächen entstehen. Die Ausnahme ist Polycarbonat (PC), das unter Schlag nicht bricht, sondern duktil nachgibt und sich verformt. Entsprechend erfolgreich konnte PC sich gegen Silikatglas durchsetzen.

Wie in Kap. 2 ausgeführt wird, werden die spröde brechenden Thermoplaste schon seit langem durch Modifizierung mit Elastomeren schlagfest ausgerüstet. Bei den einschlägigen Verfahren geht aber leider die Transparenz verloren: Das Elastomere verteilt sich in der Thermoplastmatrix in Form von mikro- oder submikroskopischen Domänen, die Licht streuen. Die schlagzähen Versionen der transparenten Thermoplaste sind deshalb durchweg opak.

Zum Erhalt der Transparenz der schlagzähen Thermoplaste gibt es zwei Strategien. Die Elastomerdomänen

- müssen entweder isorefraktiv an die Thermoplastmatrix angepaßt werden, was nur bei aliphatischen Polymergläser mit einem niedrigen Brechungsindex um  $n_D=1.5$  wie PMMA gelingt, weil es höherbrechende Elastomere nicht gibt,
- oder die Domänen müssen so nanoskopisch klein gehalten werden, daß Licht sie optisch nicht mehr auflösen kann.

Transparenten, schlagzähen Thermoplasten (transparent tough thermoplastics, TTT) steht ein riesiger Markt offen. Deshalb befaßt sich Kap. 4 mit der zweiten Alternative, dem Einarbeiten von nanoskopisch kleinen Elastomerdomänen, die durch in Kap. 3 beschriebene Verfahren der Emulsionspolymerisation hergestellt wurden.



**Abb.1.1.** *Stege der Matrix zwischen weichen Nanodomänen: Dünne Stege geben unter Spannung duktil nach, dicke Stege brechen spröd*

Die Untersuchungen sollten der experimentellen Überprüfung einer neuartigen Theorie, des *Modells der präkavitierten Thermoplaste*, dienen, das in Kap. 2 erläutert wird.

Entgegen der konventionellen Lehre sagt dieses Modell voraus, daß weiche Nanodomänen in spröden Thermoplasten Schlagzähigkeit bewirken können. Die Grundannahme des Modells wird in Abb. 1.1 kurz angedeutet: Wenn weiche Nanophasen nur von einem extrem dünnen Steg des Matrixthermoplasten voneinander getrennt sind, gibt dieser Steg unter Spannung duktil nach. Wenn die Domänen zu weit voneinander entfernt sind und somit der Steg zwischen ihnen zu dick wird, bricht der Thermoplast unter Spannung wieder in gewohnter Weise spröd.

In *Teil II* wird das Problem der optischen Brechkraft von Polymerwerkstoffen angesprochen. Der Markt für hochbrechende Kunststoffe ist vielfältig, da sie unter anderem in der Linsenoptik und als Antirefektionsschichten für Displays (LCDs, ELs) sowie als Dünnschichten in strahlenden (LEDs) oder lichtsensitiven Devices (CCDs) dienen können.

Die Brechungsindices von gängigen Thermoplasten erreichen aber bei  $n_D = 1.6$  ihre Obergrenze. Nur hochbromierte Polymere und aromatische Polymere mit besonders hohen Dichten wie die Polyimide erreichen ungefähr  $n_D = 1.7$ . Bei den Silikatgläsern scheint die Ausgangssituation noch ungünstiger zu sein, weil der Brechungsindex

von Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) mit  $n_D = 1.46$  noch tiefer liegt. Flintgläser auf Silikatbasis mit eingemischten hochbrechenden Metalloxiden wie  $\text{PbO}$  oder  $\text{TiO}_2$  übertreffen aber leicht die Schwelle von  $n_D = 1.7$ . Mit Glasbildnern, die nur aus hochbrechenden Metalloxiden bestehen, werden noch viel höhere Indices erreicht, mit  $\text{TiO}_2$  zum Beispiel  $n_D = 2.6$ . Metallsulfide sind als Halbleiter noch höherbrechend, aber schon gefärbt.

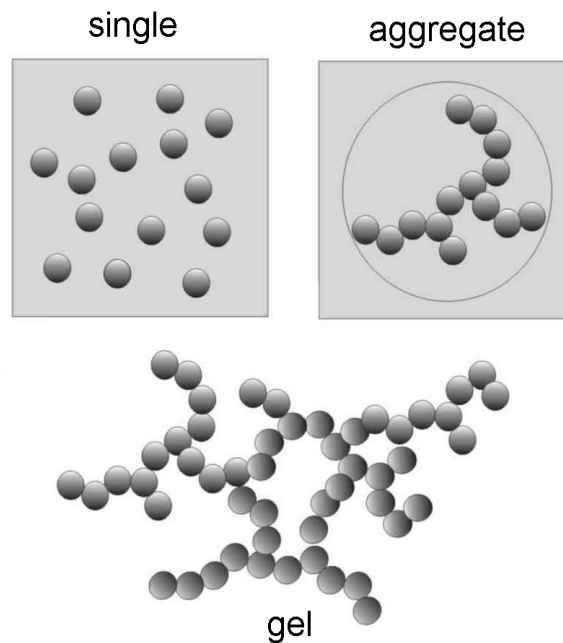
Die hochbrechenden Oxide mischen sich in Silikate so ebenmäßig ein, daß keine lichtstreuenden Phasen entstehen. Um Thermoplaste in ähnlicher Weise von der hohen Brechkraft dieser Oxide profitieren zu lassen, müssen die Oxide in Form von Nanopartikeln eingearbeitet werden, die sich aggregatfrei in der Thermoplastmatrix verteilen. So können Hybridwerkstoffe mit hoher Brechkraft entstehen, die, obwohl zweiphasig, auf der Skala der Lichtwellenlängen homogen und deshalb transparent erscheinen.

Die Wahl des Füllers fiel für diese Arbeit auf nanoskopisches  $\text{TiO}_2$  ( $\text{NanoTiO}_2$ ), das zu den höchstbrechenden Metalloxiden gehört, die noch farblos sind. Die Entwicklung von hochkonzentrierten, transparenten  $\text{TiO}_2$ -Dispersionen wird in Kap. 5 beschrieben.

Die Strategie, die Brechkraft von Polymeren mit Nanoanorganika zu erhöhen, ist schon literaturbekannt. Allerdings wurden meist Duroplaste für Dünnschichtanwendungen hergestellt. In Kap. 6 geht es aber erstmals um die Entwicklung von hochbrechenden nanopartikulär modifizierten Thermoplasten, die eine Extrusion bei hohen Temperaturen überstehen können, ohne aufgrund der bei Nanoanorganika besonders unerwünschte Partikelaggregation opak zu werden. Die Transparenz sollte erhalten bleiben.

In Abb. 1.2 sind die möglichen Dispersionszustände von Nanopartikeln angedeutet. Erwünscht ist die vollständige Dispergierung in Einzelpartikel, die dem Licht, dessen Wellenlänge die Partikeldurchmesser weit übertrifft, keine Streuzentren bietet. Leider weisen die extrem kleinen Nanopartikel eine enorme Oberflächenspannung auf.

Sie sind deswegen kolloidal oft nur mäßig stabil und neigen zur Aggregation, die leicht zu vergrößerten Aggregatpartikeln führt, die Licht streuen.



**Abb.1.2.** *Nanopartikel, vereinzelt dispergiert oder zu Aggregaten oder einem kontinuierlichen, gelbildenden Aggregatnetzwerk verbunden*

Wenn die Aggregation dagegen in ein Aggregatnetzwerk mit regelmäßiger Maschenweite mündet, wird das System wieder transparent.

Besonders interessant sind die transparenten Zustände der Einzeldispersierung und des kontinuierlichen Netzwerks. Wenn die Matrix aus einem Polymeren besteht, unterscheiden sich diese beiden Zustände in erster Linie dadurch, daß bei der Einzeldispersierung die Schmelzeviskosität kaum verändert wird, während ein Partikelnetzwerk die Schmelze in ein hochzähes Gel verwandelt. Bei Halbleiterpartikeln wie denen des NanoTiO<sub>2</sub> kommt noch der für elektronische Anwendungen wichtige Unterschied hinzu, daß ein Polymeres mit einzeln verteilten Nanopartikeln einen Isolator darstellt, während ein Polymeres mit einem Nanonetzwerk die Halbleitereigenschaften der Partikel übernimmt.

Extrudierbare transparente Hybridwerkstoffe mit hoher Brechkraft können den ohnehin schon vielversprechenden Markt der hochbrechenden Kunststoffe zweifellos noch erheblich ausweiten. Da die Verfahren zu ihrer Herstellung noch kaum erprobt sind, wurden die Versuche in dieser Arbeit darauf konzentriert, jedwede Aggregation zu vermeiden. Die Extrusion von Thermoplastschmelzen mit einem anorganischen Nanonetzwerk hätten zusätzliche Schwierigkeiten mit sich gebracht.

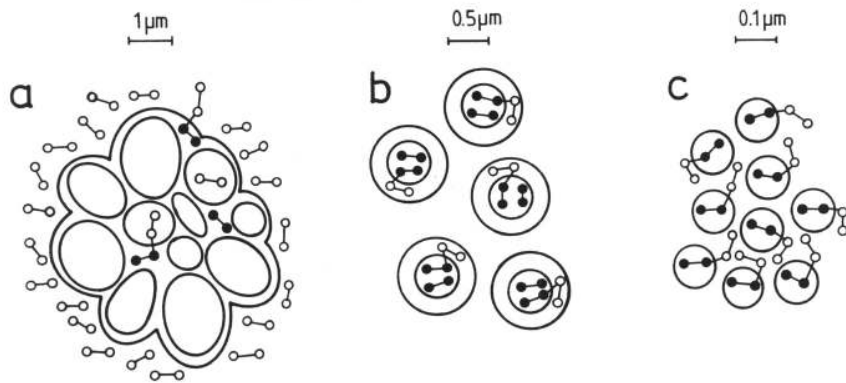
# Teil I:

## Transparente, schlagfeste Thermoplaste

### 2 Prinzipien der Schlagzähmodifizierung

Thermoplaste verdanken ihren Erfolg in angestammten Märkten anderer Werkstoffe ihrer hohen wanddickenbezogenen Schlagzähigkeit. Das schlagzähe Verhalten muß vielfach allerdings durch aufwendige Maßnahmen erkämpft werden. Standardthermoplaste wie Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC) und Polymethylmethacrylat (PMMA) sind an sich spröd, und selbst duktile technische Thermoplaste wie Polycarbonat oder die Polyamide versagen unter speziellen Bedingungen durch Sprödbruch. Die meisten Thermoplaste werden deshalb seit Jahrzehnten mit Elastomeren ausgerüstet, die die Schlagzähigkeit verbessern<sup>[1-4]</sup>. Die wichtigsten schlagzähen Thermoplaste am Markt sind

- die mit Polybutadien (BR) modifizierten Polystyrole (PS), bekannt als *high-impact polystyrenes (HIPS)*<sup>[5]</sup>, in denen das Elastomere die bekannten Salamidomänen bildet (Abb. 2.1a),
- die mit PB-SAN Kernmantel-Latexpartikeln (Abb. 2.1b) versetzten Styrolacrylnitrilcopolymeren (SAN), die etwas ungenau *Acrylnitrilbutadienstyrolcopolymer* (ABS)<sup>[6]</sup> genannt werden und
- die mit Pfcopolymermizellen (Abb. 2.1c) aus Ethylenpropylencopolymeren (EP) und Polyamid (PA) modifizierten Polyamide, die als *supertough nylons*<sup>[7,8]</sup> bezeichnet werden.



**Abb.2.1.** *Elastomerdomänen in konventionellen schlagzähmodifizierten Thermoplasten, (Ketten: • Elastomer, o Thermoplast), (a) thermoplastgefüllte Elastomerstrukturen (Salamidomänen) des HIPS-Typs, (b) thermoplastummantelte Elastomerpartikeln des ABS-Typs, (c) elastomer-thermoplastische Pfropfcopolymermizellen des supertough-nylon-Typs*

Die sehr verschiedenen Architekturen der in Abb. 2.1 skizzierten Elastomerdomänen sind das Ergebnis langjähriger Optimierung. Ihre Mindestgröße steigt mit der Sprödigkeit der Thermoplaste (von PA über SAN bis zu PS). So verschiedene Größen lassen sich nicht rationell mit einer einzigen Herstellungsmethode realisieren. Deshalb wurden in der Großindustrie verschiedene, sehr spezielle und dabei aufwendige Verfahren zur Herstellung der schlagzähmodifizierenden Elastomerdomänen entwickelt. Die Strukturen des HIPS entstehen durch in-situ-Polymerisation<sup>[9-12]</sup>, die des ABS durch Emulsionspolymerisation<sup>[13,14]</sup> und die der Polyamide durch reaktives Blenden<sup>[15,16]</sup>.

In dieser Arbeit wird eine neue, potentiell allgemeiner einsetzbare Alternative zur Schlagzähmodifizierung diskutiert, bei der der schlagzähe Thermoplast durch einfaches Einmischen eines Latexpulvers zustande kommt. Die Latexpartikel müssen besonders klein (Nanolatices) sein, so daß das Entstehen und die Ausprägung der Schädigungen, die schließlich zu Bruch oder Deformation führen, auf die Nanoskala verlagert werden. Mit Nanolatices sollte man nach neuen Vorstellungen, die in Abschn. 2.2 vorgestellt werden, in vielen verschiedenen Thermoplasten makroskopische Risse vermeiden können. Dieser neuartige Ansatz ist bisher nicht auf praktische Anwendbarkeit getestet worden.

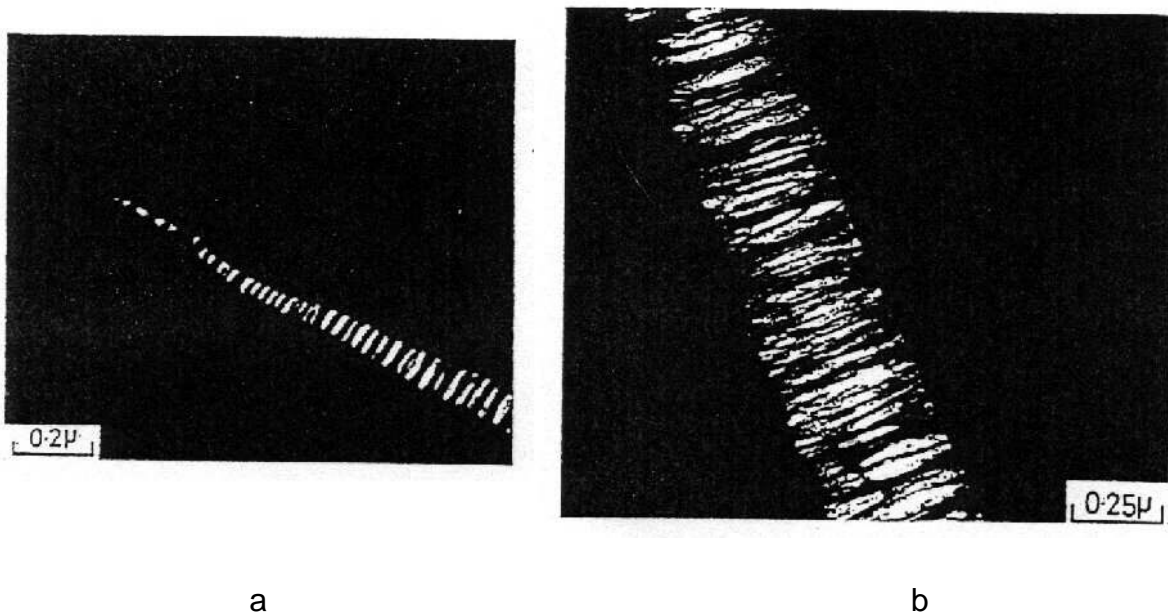
Im nächsten Abschnitt werden zuerst die Wirkung und die Problematik der konventionellen Verfahren beschrieben, dann wird das Prinzip der neuen Methode geschildert.

## 2.1 Etablierte Verfahren der Schlagzähmodifizierung

Thermoplaste können mechanisch in zwei Klassen eingeteilt werden. Die ausgeprägt spröden Thermoplaste wie PS deformieren sich durch Crazeing, die duktilen wie PA durch Scherfließen<sup>[17-19]</sup>. Beide Phänomene treten zunächst auf der lokalen Ebene auf: Auf der Skala von Mikrometern deformieren sich Thermoplaste inhomogen in Form von Craze- oder Scherbandkeimen. Das Versagensverhalten der Thermoplaste ist davon geprägt, wie sich aus diesen Keimen die makroskopische Deformation entwickelt:

- Die Crazes in *spröden* Thermoplasten wachsen gewöhnlich quer zur Zugrichtung, wobei sie in katastrophale Risse übergehen, die schon bei wenigen Prozent Dehnung den Spröbruch bewirken.
- Die Scherbänder in *mäßig spröden* Thermoplasten wachsen in der Regel schräg zur Zugrichtung, wobei sie sich aber kreuzen und an der Kreuzstelle Crazes und Risse bilden.
- In *duktilen* Thermoplasten vervielfältigen sich Scherbänder zu ausgedehnten Scherbandstapeln, die dann ihre Bandstruktur verlieren, so daß sich das Material schließlich durch makroskopisch homogenes Scherfließen deformiert. Bei einer kritischen Dehnung von wenigen Prozent bildet sich lokal ein *Schulterhals* mit vermindertem Querschnitt, in dem das Schlaufennetzwerk der Polymerketten hochgradig verstreckt, also in Zugrichtung orientiert vorliegt. Es schließt sich der Prozeß der Verstreckung an, bei dem nach und nach die ganze Probe den orientierten Zustand des Schulterhalses annimmt. Dadurch werden Dehnungen über 100% erreicht, bevor die Probe reißt. Der Prozeß der Schulterhalsbildung ist allerdings selten unter allen Bedingungen stabil. In der Kälte, in dicken Schichten oder in gekerbten Formteilen gehen die meisten duktilen Thermoplaste in mäßig spröde Thermoplaste über und bilden frühzeitig Risse.

Risse und Crazes unterscheiden sich auch optisch von Scherbändern: Risse und Crazes sind als flächige Poren zu klassifizieren. Ein Riß besteht aus zwei nicht miteinander verbundenen Flächen, wobei der Spalt zwischen den Flächen mit Luft gefüllt ist. Ein Craze unterscheidet sich kaum von einem Riß, seine Flächen sind aber, wie Abb. 2.2 zeigt, durch verstreckte Mikrofibrillen miteinander verbunden. Ihre poröse Natur sorgt dafür, daß sich Risse und Crazes optisch gut abzeichnen, weil der dünne, flächige Luftspalt Licht stark reflektiert.



**Abb.2.2.** PS-Craze mit Mikrofibrillen: (a) Spitze, (b) Mitte

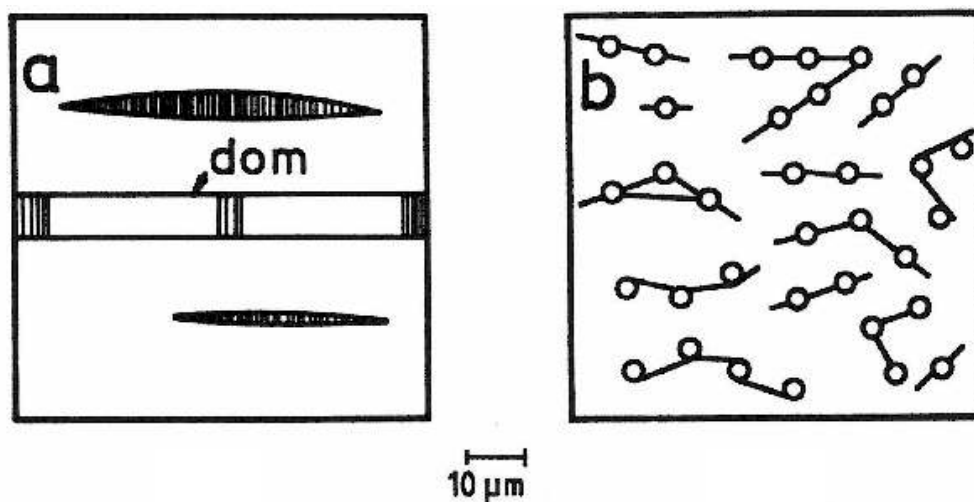
Scherbänder sind dagegen nicht porös. Sie unterscheiden sich von der unverformten Polymermatrix nur dadurch, daß in ihnen die Ketten wie in einem Schulterhals orientiert sind. Optisch ist dies eher unauffällig, weshalb transparente Proben nach Deformation durch Scherfließen transparent bleiben. Führt die Deformation aber zu Rissen oder Crazes, werden die Proben wegen der Lichtreflektion undurchsichtig.

Da der Sprödbuch nur sehr wenige Thermoplaste verschont, gehört die Schlagzähmodifizierung nun schon seit Jahrzehnten zu den wichtigsten Entwicklungsthemen bei den Thermoplasten. Man sollte vermuten, daß die Entwicklung in die Richtung gesteuert wurde, allen Thermoplasten den Mechanismus des stabilen Scherfließens aufzuprägen, so daß Crazes und Risse erst gar nicht entstehen. In der Tat ist dies

der Ansatz der später in diesem Kapitel beschriebenen zugrunde liegenden Methode der Schlagzähmodifizierung.

Die seit langem etablierten Verfahren, bei denen die in Abb. 2.1 dargestellten Elastomerdomänen die aktive Rolle spielen, verfolgen aber überraschenderweise nicht diese Linie. Durch Einarbeiten dieser Elastomerdomänen wird das Deformationsverhalten der Thermoplaste nämlich nicht prinzipiell verändert. Nach Elastomermodifizierung bildet das spröde PS immer noch Crazes, während die mäßig spröden SAN, Polyvinylchlorid (PVC) und Polymethylmethacrylat (PMMA) unverändert lokale Scherbänder bilden, die aber in Crazes übergehen.

Die Elastomerdomänen wirken nur deshalb zähigkeitssteigernd, weil sie das Wachstum der Crazes auf überkritische Längen unterbinden, so daß unkontrollierte Rißausbreitung unterbleibt<sup>[17-19]</sup>. Die Crazes und auch die Scherbänder bleiben mikroskopisch klein und damit ungefährlich. Der Vergleich von PS und HIPS in Abb. 2.3 verdeutlicht diesen speziellen Mechanismus<sup>[1-4, 17-19]</sup>. In PS bilden sich stets nur wenige große Crazes, von denen einer, der dominante Craze, unter steigendem Zug zum Riß wird, durchspringt und zum Sprödbbruch führt.



**Abb.2.3.** *Crazing: (a) vereinzelte Makrocrazes in PS mit einem dominierenden (dom) Craze (Abb. 2.2), der in einen makroskopischen Riß übergeht, (b) Muster korrelierter Mikrocrazes (Striche) zwischen den Elastomerdomänen (Kreise)*

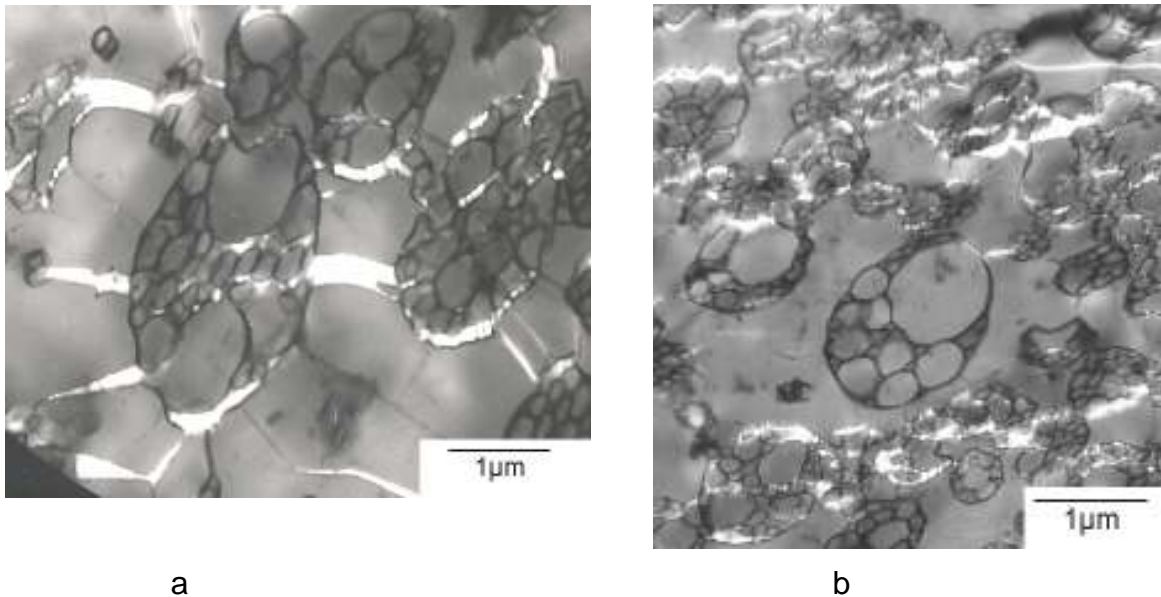
Im HIPS, in dem die PS-Matrix von elastomeren BR-Mikrodomänen durchsetzt ist, wird die Crazebildung dagegen gesteuert. Die Crazes entstehen relativ leicht an den Elastomerdomänen. Deshalb bewirkt steigender Zug nicht die Ausbreitung weniger Crazes und schließlich das Wachstum eines dominanten Crazes. Vielmehr entstehen sehr viele und immer neue Mikrocrazes, die alle unterkritisch klein bleiben. Es formieren sich die ausgedehnten Crazemuster des *Multicrazings*, das zum sogenannten Weißbruch führt, einem verzögerten Bruch nach erheblicher Deformation. HIPS kann auf 30-40 % gedehnt werden, bevor es bricht, PS dagegen nur auf 2-4 %.

Die Aufgabe der Salamidomänen im HIPS besteht also nicht darin, Crazes zu vermeiden, sondern sie so zu intensivieren, daß Myriaden von Mikrocrazes erscheinen, die die mechanische Energie dissipieren und die Thermoplastmatrix deformieren. In Abb. 2.4a sind Mikrocrazes zwischen den Salamidomänen zu sehen.

Um Multicrazing auszulösen, müssen die Elastomerdomänen stets gut an die Thermoplastmatrix angebunden sein, damit die elastomere Domänenoberfläche unter Zug nicht einfach abreißt. Salamidomänen sind deshalb stets über Pfropfcopolymerketten mit der PS-Matrix verschlauft. Auch die Latexpartikel und die Mizellen in Abb. 2.1 müssen stets über Oberflächenketten mit der Matrix verschlauft sein. Die Herstellungsmethoden sind entsprechend ausgefeilt.

Der in Abb. 2.4a erkennbare Mechanismus des Multicrazing wird seit Jahrzehnten als Ursache der Schlagzähigkeit anerkannt. In jüngster Zeit wurde noch ein weiterer Effekt als wichtig erkannt, der in der deformierten HIPS-Struktur in Abb. 2.4b sogar im Vordergrund steht: Crazes sind nicht nur innerhalb der PS-Matrix zu erkennen, sondern auch innerhalb der Salamidomänen. Die Domänen sind offensichtlich aufgerissen, ein Phänomen, das als Kavitation bezeichnet wird<sup>[20, 21]</sup>.

Mit der Erkenntnis, wie wichtig diese Kavitation ist, rückte ein vorher kaum beachtetes Prinzip in den Vordergrund, mit dem sich auch der vorliegende Arbeit befaßt, das Prinzip der *Präkavitation*<sup>[22, 23]</sup>.



**Abb.2.4.** *Deformiertes HIPS: (a) Crazes zwischen den Sphäroidomänen, (b) aufgerissene (kavitierte) Sphäroidomänen*

## 2.2 Neues Verfahren: Präkavitierte Thermoplaste

Das neue Konzept der präkavitierten Thermoplaste<sup>[24-28]</sup> weist einen allgemeinen Weg zur Duktilisierung von spröden Thermoplasten. Nochmals soll betont werden, daß die bisherigen Mechanismen der Schlagzähmodifizierung nicht darauf beruhen, das Crazing zu vermeiden, sondern darauf, die Crazes auf mikroskopisches Niveau zu beschränken und damit unkritisch zu machen. Das Crazing wurde somit nicht unterbunden, sondern sogar intensiviert, allerdings unter kinetischer Kontrolle.

Das neue Konzept entstand aus einer altbekannten Beobachtung: Platten oder Filme aller Thermoplaste, auch der spröden, deformieren sich durch duktilen Scherfließen, wenn sie nur dünn genug sind.

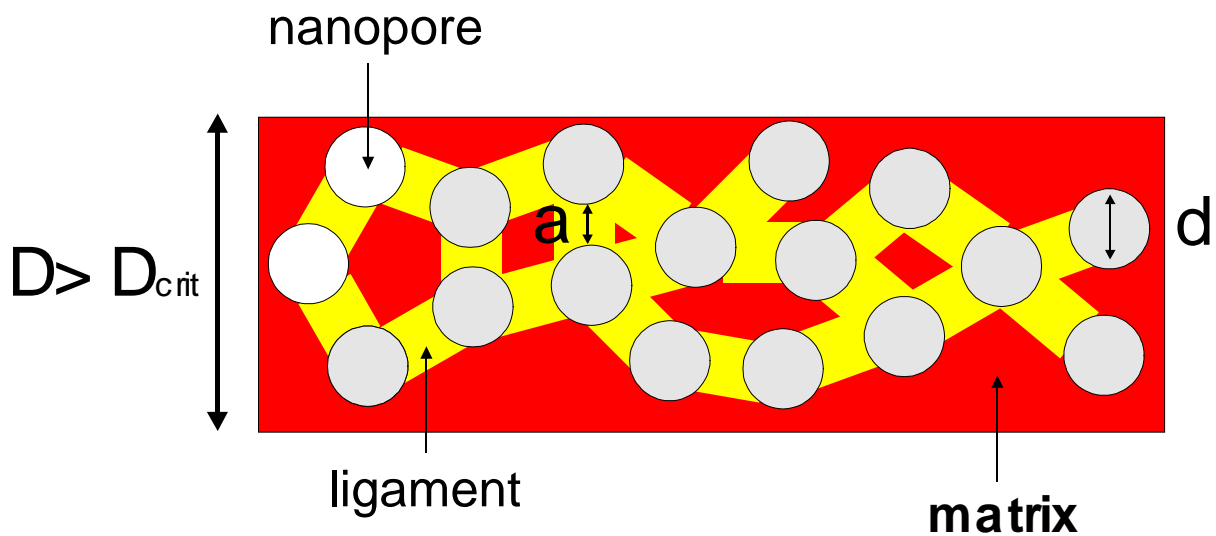
Die charakteristische Grenzdicke, unter der das Scherfließen zum dominierenden Mechanismus wird, variiert beträchtlich. Sie liegt bei Polycarbonat (PC) im Millimeterbereich, so daß dieser Thermoplast meist einfach als zäh eingestuft wird. Bei PS muß man die Schichtdicke dagegen in den Nanometerbereich senken, bis es sich

endlich duktil verhält und keine Crazes mehr produziert. Die dünnen flächenverbindenden Fibrillen innerhalb von Crazes, die in Abb. 2.2 zu sehen sind, beweisen, daß PS sich tatsächlich auf der submikroskopischen Skala durch Scherfließen und Verstreckung homogen deformieren kann.

Da es für PS-Folien mit submikroskopischer Dicke aber kaum Anwendungen gab, wurde diese Tatsache bisher übersehen. Dennoch kann man diesen Effekt ausnutzen. Man scheint zunächst an einem Widerspruch zu scheitern: Soll PS sich durch Scherfließen anstatt durch Crazing deformieren, muß es in extrem dünnen Lamellen vorliegen. Die Praxis wünscht aber dickwandige Werkstücke.

Vor kurzem wurde der Weg aus diesem Widerspruch gewiesen: Wie in Abb. 2.5 angedeutet, kann man *präkavitiertes PS* mit sehr kleinen Poren konzipieren, die nur von sehr dünnen PS-Lamellen getrennt werden. In der Form einer solchen Poren-Matrix-Struktur sollte PS ein duktiler Thermoplast sein<sup>[24-28]</sup>. In der Abb. 2.5 ist ein Polymer dargestellt, das sich durch eine kritische Dicke  $D_{crit}$  auszeichnet. In Schichten, die dünner sind als  $D_{crit}$ , läßt sich das Polymere duktil verformen. Dargestellt ist aber eine dicke Platte, die spröde brechen sollte, da ihre Dicke  $D$  über  $D_{crit}$  liegt ( $D > D_{crit}$ ). Das Polymere ist allerdings von Poren mit einem Durchmesser  $d$  durchsetzt, der unter der kritischen Dicke liegt ( $d < D_{crit}$ ), und zwar in einem Porenabstand  $a$ , der ebenfalls kleiner ist als die kritische Dicke ( $a < D_{crit}$ ). Die Matrix wird also von Stegen unterkritischer Dicke  $a$  aufgelockert. Da die Poren auch als Kavitäten bezeichnet werden können, hat sich für eine solche Struktur der Begriff des *präkavitierten Thermoplasten* durchgesetzt.

Die Stege zwischen den Poren sollten unter Zug duktil nachgeben, weshalb sich die dicke Platte insgesamt fast wie eine dünne Schicht duktil verformen lassen sollte.

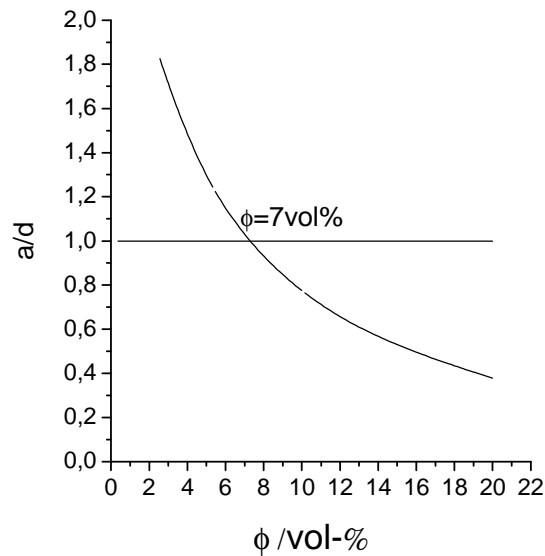


**Abb.2.5.** *Präkavittierter Thermoplast: Poren (weiß) mit dem Durchmesser  $d$  in einer Thermoplastplatte (rot) der Dicke  $D$ . Die Poren werden durch Matrixstege (gelb) der Dicke  $a$  getrennt ( $D_{crit}$ : kritische Dicke des Polymeren),*

Die Struktur in Abb. 2.5 erinnert mit ihren Poren sehr an Styropor. Styropor besteht aber fast nur aus Poren, die auch viel größer sind. Die Sorge ist unbegründet, daß die hier angestrebten *prä-kavitierten Thermoplaste* ähnlich hohe Porenanteile enthalten. Man kommt vielmehr mit erstaunlich wenig Poren aus:

Dispergierte Poren im Durchmesserbereich von 10-100 nm sorgen schon bei einem Volumenanteil von wenigen Volumenprozent für ausreichend dünne Matrixstege. Eine einfache Abschätzung liefert die Dicke  $a$  der Stege in Abb. 2.4a: Wenn man eine Thermoplastmatrix in kubisch-einfacher Gitterordnung mit Poren des Durchmessers  $d$  durchsetzt, die den Volumenanteil  $\phi$  füllen, ergibt sich die Stegbreite als Abstand  $a$  zwischen den Oberflächen zweier benachbarter Kugeln zu

$$\frac{a}{d} = \sqrt[3]{\frac{\pi}{6\phi}} - 1 \quad \text{Gl.2.1}$$



**Abb.2.6.** *Verhältnis der Stegdicke  $a$  zum Porendurchmesser  $d$  als Funktion des Porenvolumenanteils  $\phi$  in einem präkavitierten Thermoplasten*

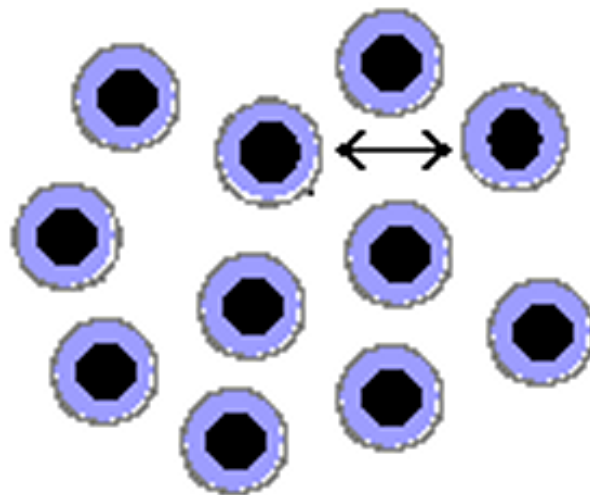
Wie Abb. 2.6 beweist, wird die Stegdicke  $a$  schon bei geringen Porenanteilen  $\phi$  sehr klein. Bei  $\phi \cong 7$  Vol-% entspricht die Stegdicke gerade dem Porendurchmesser.

Poren mit  $d = 0.05 \mu\text{m}$  Durchmesser führen zum Beispiel schon bei  $\phi = 5\text{vol-\%}$  zu einer Stegdicke von nur  $a = 0.07 \mu\text{m}$ , bei der auch PS duktil werden sollte.

Das Problem der präkavitierten Struktur nach Abb. 2.5 liegt allerdings darin, daß Poren im submikroskopischen Maßstab praktisch nicht realisiert werden können. Von allen Phasen, die man in einer Thermoplastmatrix dispergieren kann, haben Poren die größte Grenzflächenspannung (genauer: Oberflächenspannung). Poren neigen deshalb extrem zur Koaleszenz, weshalb die nötige feine Porenverteilung sich nicht einstellen wird oder spätestens bei Wiederverarbeitungsschritten verlorengeht.

Der mechanische Effekt von Poren kann aber auch durch weiche Latexpartikeln realisiert werden, wie in Abb. 2.7 angedeutet. Kleine Kernschale-Latexpartikeln mit einem unvernetzten oder schwach vernetzten Elastomerkern, der fast keinen Modul aufweist (wie eine Pore), und einer dünnen thermoplastischen Schutzschale verhalten sich in einer Thermoplastmatrix fast wie entsprechende Poren. Diese

Kernschalepartikeln sind im Prinzip wie die in Abb.2.1b gezeigten aufgebaut. Sie sollen, um für präkavitierte Thermoplaste zu taugen, jedoch anomal klein sein, im Durchmesserbereich von 20-50 nm (gegenüber sonst 200-400 nm), und ihr Kern muß nicht, wie sonst üblich, aus langen, vernetzten Ketten bestehen. Die Ketten dürfen kurz sein, weil der Kern explizit nicht fähig sein soll, Last zu tragen. Er soll eine Pore simulieren.



**Abb.2.7.** *Pseudoporen, bestehend aus Kernschale-Latexpartikeln mit einem elastomeren Kern (schwarz) und einer thermoplastischen, matrixverträglichen Schale (blau), in der Thermoplastmatrix (weiß) dispergiert, wobei der Doppelpfeil einen Steg andeutet*

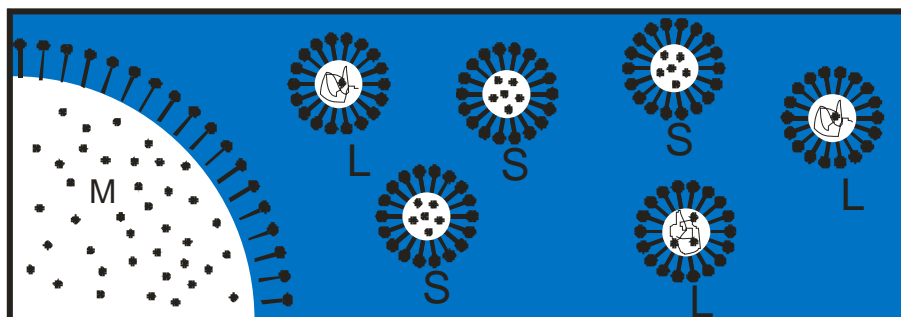
Dieses Konzept der *präkavitierten Thermoplaste*, realisiert mit Nanolatexpartikeln, hat ein bisher kaum ausgelotetes Potential. Das Prinzip ist, wie dieser Arbeit zeigen wird, vielversprechend bei spröden Thermoplasten, die bisher mit großen Elastomerdomänen modifiziert wurden (Abb. 2.1a,b), und sollte auch wirksam sein bei duktilen Thermoplasten, die auch jetzt schon mit kleinen Domänen modifiziert werden (Abb. 2.1c).

Wichtig ist der Vorteil, daß präkavitierte Thermoplaste, mit hinreichend kleinen Nanokugeln versetzt, transparent sind und nach der duktilen Deformation auch transparent bleiben sollten.

Dieser Teil der Arbeit wird sich mit nanoskopischen Kernschale-Latexkugeln  $PBA_xPMMA_{1-x}$  befassen, die aus einem Polybutylacrylatkern (PBA) und einem Polymethylmethacrylatmantel (PMMA) bestehen, wobei x den Gewichtsanteils des PBA-Kern angibt. Diese Latices wurden durch Emulsionspolymerisation synthetisiert. Der Test ihrer Wirksamkeit in Thermoplasten wurde an SAN vorgenommen, das mit PMMA homogen mischbar ist. Mit dem Thermoplast-Latex-Paar SAN/ $PBA_xPMMA_{1-x}$  wurde ein System gewählt, das man mit dem konventionellen schlagzähen SAN, dem kommerziellen ABS, vergleichen kann. Der Vergleich wird zeigen, daß die neuen Materialien mit kommerziellem ABS konkurrieren können.

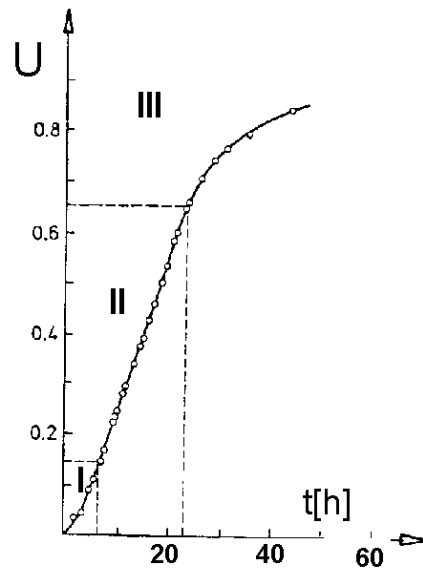
### 3 Emulsionspolymerisation

Die Emulsionspolymerisation ist ein heterogener radikalischer Polymerisationsprozeß in Wasser, der sich durch eine große technische Anwendungsbreite und eine Vielzahl von Variationsmöglichkeiten auszeichnet. Das Monomere wird mit einem Emulgator, der die amphiphile Struktur eines Seifenmoleküls aufweist, im Wasser dispergiert. Wie Abb. 3.1 zeigt, enthält das wässrige Medium deshalb Tröpfchen des Monomeren. Daneben enthält es aber auch noch in großer Zahl winzige Mizellen des Emulgators, in denen die Polymerisation abläuft, gestartet von einem wasserlöslichen Initiator. Die Mizellen gehen deshalb allmählich in Nanopolymerpartikel über, die bis auf einige Hundert Nanometer Durchmesser wachsen können, so daß sie am Schluß als Mikropolymerpartikel bezeichnet werden müssen. Der fertige Latex enthält meist 30-50 Gew% Polymer (Feststoffanteil), dispergiert im Wasser in Form von diesen Mikropolymerpartikeln, die in der Regel von kugelfrunder Gestalt mit einer engen Größenverteilung sind.



**Abb.3.1.** *Frühstadium der Emulsionspolymerisation:*  
*S = monomerhaltige Seifenmizelle, L = Polymerpartikel,*  
*M = Monomertröpfchen, • = Monomermolekül*

Im folgenden werden die drei Stadien einer Emulsionspolymerisation, die Nukleierung und das Wachstum der Partikel sowie das Endstadium der Polymerisation im Detail beschrieben, die in der Zeit-Umsatz-Kurve in Abb. 3.2 angedeutet sind. Man sieht, wie die Polymerisation zögerlich anläuft, während sich die Nanopolymerpartikel bilden (I), dann mit konstanter Rate abläuft, während die Polymerpartikel wachsen (II), und dann wieder langsamer wird, wenn die fertigen Partikel auspolymerisiert werden (III).



**Abb.3.2.** *Emulsionspolymerisation: Umsatz  $U$  als Funktion der Zeit in den Stadien der Nukleierung (I), des Wachstums (II) und des Auspolymerisierens (III)*

Die Emulsionspolymerisation bietet gegenüber den anderen radikalischen Polymerisationsverfahren eine Reihe spezifischer Vorteile <sup>[29]</sup>:

- Leichtere Temperaturkontrolle: Die Reaktionswärme wird vom Wasser aufgenommen.
- Viskositätskontrolle: Die bei der Polymerisation ansteigende Viskosität wirkt sich nicht auf das wässrige Medium aus.
- Kinetik: Die spezielle Polymerisationskinetik in Emulsion erlaubt die Synthese auch von Polymeren wie Polybutadien, die in Masse nicht ökonomisch herstellbar sind.
- Vielseitigkeit: Die Methode ist sehr verfahrenstechnisch sehr variabel.
- Anwendung: Die Latexdispersion wird oft ohne Aufarbeitung direkt verwendet, vor allem bei Sprüh- und Tauchprozessen.

Als Nachteil, der sich insbesondere optisch auswirken kann, ist zu nennen, daß der Emulgator meist im System verbleibt und Schlieren bilden kann.

### 3.1 Mechanismen der Teilchenbildung

Die Bildung der Teilchen (Nukleierung) bei der Emulsionspolymerisation ist ein sehr komplexer Prozeß, der trotz intensiver Forschung bisher noch nicht vollständig geklärt ist. Die Partikel-nukleierung kann in den Emulgatormizellen stattfinden oder im Wasser. Auf jeden Fall startet die Polymerisation nicht in den großen Monomertropfchen (Abb. 3.1), deren Zahl gegenüber der der Mizellen so gering ist, daß sie von dem wasserlöslichen Initiator fast nie gefunden werden.

HARKINS schlug 1947 die Mizellen als Ort der Nukleierung vor<sup>[30,31]</sup>. Nach seinem Mechanismus der *mizellaren Nukleierung* treten Initiatorradikale aus dem Wasser in die monomergefüllten Mizellen ein und starten dort die Polymerisation. Von Smith und Ewart (1948) stammen kinetische Arbeiten<sup>[32,33]</sup>, die zeigten, daß die Partikel-nukleierung endet, sobald die Konzentration des Emulgators unter die CMC fällt. Bis zu diesem Ende werden die wachsenden Polymerpartikel ständig von Emulgatormolekülen stabilisiert, die aus Mizellen stammen, die kein Polymer enthalten.

Bei Monomeren mit geringer Wasserlöslichkeit wie Styrol und Emulgatoren mit einer niedrigen CMC gilt dieses Modell auch heute noch als zutreffend. Bei anderen Systemen treten aber Abweichungen auf. So können auch stabile Polymerpartikel ohne Emulgatoren gebildet werden, und bei weniger wasserunlöslichen Monomeren treffen die kinetischen Voraussagen nicht mehr zu.

Dem Modell der mizellaren Nukleierung wurde deshalb von Fitch und Tsai 1971 ein Modell der homogenen Nukleierung zur Seite gestellt<sup>[34]</sup>. In diesem wird angenommen, daß die Initiatorradikale in der wäßrigen Phase mit gelöstem Monomerem reagieren. Es entstehen Oligomerradikale, die oberhalb einer kritischen Kettenlänge nicht mehr wasserlöslich sind und deshalb Keime von Polymerpartikeln bilden, die sich mit Emulgatormolekülen stabilisieren. Auch die Ionen des Initiators können Emulgationswirkung entfalten.

Von Gilbert wurde dieses Modell der Nukleierung im Wasser 1984 verfeinert. Es wird angenommen, daß die Oligomerradikale miteinander zu Keimen koagulieren, die dann von größeren Keimen aufgenommen werden, bis sich ein stabiler Keim etab

liert. Meist konkurrieren die mizellare und die homogene Nukleierung miteinander. Ein endgültiges Modell steht noch aus<sup>[35]</sup>.

## 3.2 Kinetik des Partikelwachstums

Partikelkeime stabiler Größe gehen in das Wachstumsstadium II der Abb. 3.2 über. In der Literatur gibt es verschiedene Modelle<sup>[36]</sup>, aber nur für das Smith-Ewart-Modell existieren einfache Gleichungen. Da die Polymerisation hauptsächlich in den Partikeln stattfindet, hängt ihre Geschwindigkeit  $R_p$  außer von der Monomerkonzentration  $[M]$  noch von der Partikeldichte  $N_p$  und der durchschnittlichen Zahl der Radikale pro Partikel  $\bar{n}$  ab:

$$R_p = \frac{K_p \bar{n} [M] N_p}{N_A} \quad \text{Gl.3.1}$$

Die Zahl  $\bar{n}$  der zugleich in einer Partikel vorhandenen Radikale wird bestimmt von der Ad- und Desorption der Initiatorradikale auf der Partikeloberfläche und dem bimolekularen Rekombinationabbruch. Wenn die Initiatorradikale mit konstanter Rate auf nicht zu große Partikel treffen, werden die Ketten vom Initiator nicht nur gestartet, sondern auch terminiert. Jedes zweite Initiatorradikal wirkt als Kettenabbrucher. Daraus folgt die 0-1-Regel: Die Partikel enthalten entweder ein Radikal oder gar keins, im Mittel also ein halbes Radikal. Erst bei großen Partikeln mit Durchmessern über 500 nm verliert diese Regel ihre Bedeutung, weil mehrere Radikale zugleich anwesend sein können.

Wenn die Monomertröpfchen durch die Polymerisation vollständig verbraucht sind, wird zum Abschluß (Stadium III in Abb 3.2) nur noch das in den Polymerpartikeln enthaltene Monomere auspolymerisiert.

### 3.3 Initiatoren und Emulgatoren

Am häufigsten kommen im Labor wie auch in der Industrie wasserlösliche Initiatoren in Form von Kalium-, Natrium oder Ammoniumsalzen des Peroxodisulfats zum Einsatz. Oberhalb von  $\text{pH} = 6$  und bei Temperaturen über  $50\text{ °C}$  spaltet sich die O-O-Bindung der Peroxodisulfate thermisch. Für Temperaturen unter  $50\text{ °C}$  werden Redox-Initiatorpaare wie  $\text{Fe}^{2+}/\text{ROOH}$  oder  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  verwendet<sup>[37]</sup>.

Die Emulgatormoleküle bestehen aus einer polaren hydrophilen (Kopf) und einer unpolaren hydrophoben (Schwanz) Gruppe. Sie gehören zu den Amphiphilen, die sich in Öl-Wasser-Gemischen in den Phasengrenzflächen konzentrieren. Sie sind also grenzflächenaktiv<sup>[38]</sup>. In hoher Verdünnung lösen sich Emulgatoren molekular in Wasser, über einer charakteristischen kritischen Mizellkonzentration (CMC) bilden sie aber Mizellen mit Durchmessern von wenigen Nanometern. Bei der Polymerisation stabilisiert der Emulgator die Oberfläche der wachsenden Polymerpartikel und des Endprodukts.

Die Emulgatoren werden nach ihrer hydrophilen Gruppe eingeteilt: Anionische Emulgatoren, oft Sulfate oder Sulfonate wie Natriumdodecylsulfat (SDS), und kationische wie Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB) stabilisieren die Polymerpartikel elektrostatisch, nichtionische Emulgatoren wie die Alkyloligoethylenoxide, deren polare Kopfgruppe recht voluminös ist, stabilisieren die Partikel dagegen durch sterischen Schutz.

### 3.4 Verfahren der Emulsionspolymerisation

Emulsionspolymerisationen werden meist im Batch- oder im semikontinuierlichen Prozeß durchgeführt.

Beim Batch-Verfahren werden alle Komponenten, das Monomere, der Initiator und der Emulgator, am Anfang schon vorgelegt. Monomertröpfchen koexistieren mit monomergefüllten Mizellen (Abb. 3.2).

Um besonders langkettige Polymere herzustellen, bedient man sich des adiabatischen Verfahrens, bei dem mit Redoxinitiatoren in sehr geringer Menge bei Raumtemperatur im luftmantelisierten System gestartet wird, worauf sich das anfänglich langsame System durch Selbsterwärmung beschleunigt.

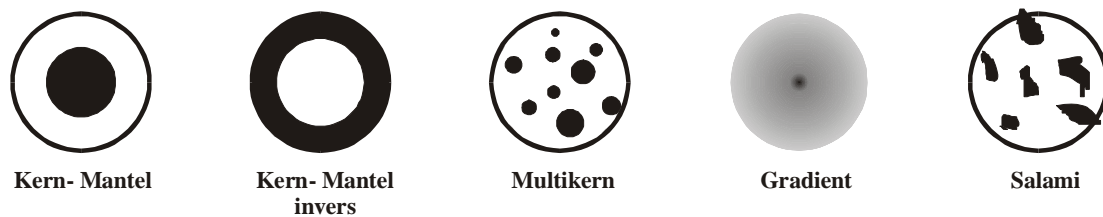
Bei der semikontinuierlichen Reaktionsführung werden zunächst nicht alle Reaktionspartner vorgelegt, sondern einer oder mehrere kontinuierlich zugegeben, vor allem das Monomere. Wenn das Monomere langsamer zugetropft wird als es durch Polymerisation abreagieren kann, bleibt seine stationäre Konzentration klein. Dann entstehen keine Monomertröpfchen in der Reaktionsmischung. Man bezeichnet diese Technik als starved-feed-Polymerisation<sup>[39]</sup>.

## **3.5 Strukturlatices**

Bei Strukturlatices bestehen die Polymerpartikel aus verschiedenen Mikrophasen. Jedes Partikel stellt ein Polymerblend auf submikroskopischer Skala dar, in dem sich entsprechend der Mikrophasenstruktur die Eigenschaften der beteiligten Polymeren auf verschiedene Art kombinieren. Solche Partikel lassen sich in mehrstufigen Emulsionspolymerisationsprozessen herstellen. Zunächst wird ein erstes Monomeres in Emulsion polymerisiert, worauf die entstehenden Partikel als Keimpartikel für die Polymerisation des zweiten Monomeren dienen.

### **3.5.1 Architekturen von Strukturlatices**

Da die meisten Polymere nicht miteinander verträglich sind, kommt es während der Polymerisation des Zweitmonomeren zur Phasenseparation. Mit den Variationsmöglichkeiten der Emulsionspolymerisation können sehr verschieden strukturierte Partikel synthetisiert werden (Abb. 3.3)<sup>[40]</sup>.



**Abb.3.3.** Partikelmorphologien in strukturierten Latices

Bei der Kern-Mantel-Architektur liegt eine Mikrophase als kompakter Kern im Zentrum des Latexpartikels vor. Auch Multikern-, Gradienten- oder Salamimorphologie sind zu realisieren.

Bei thermodynamischer Kontrolle der Partikelarchitektur spielt die Balance der Grenzflächenspannungen zwischen den Polymeren und zum Wasser hin die entscheidende Rolle<sup>[41]</sup>:

$$\Delta G = \sigma * A_{Poly-I / Poly-II} + \sigma * A_{Poly-II / Wasser} - \sigma * A_{Poly-I / Wasser} \quad \text{Gl.3.2}$$

In der Regel umhüllt das hydrophilere Polymere das hydrophobere.

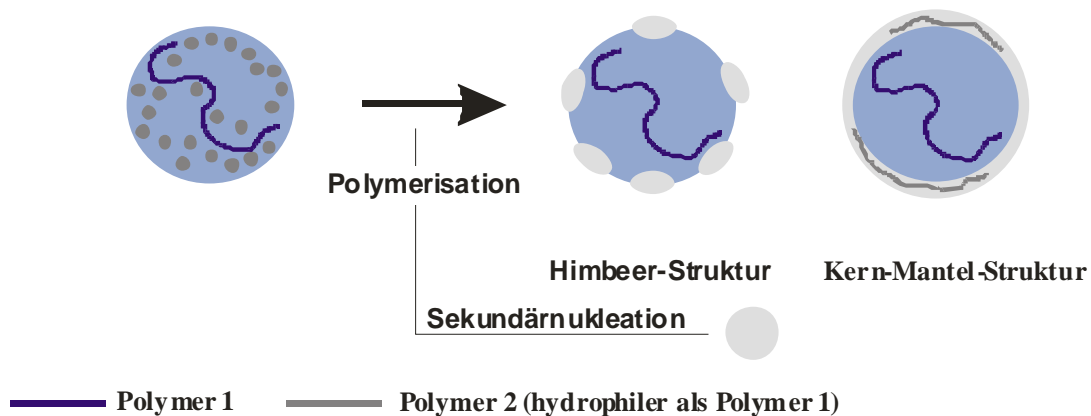
### 3.5.2 Synthese

Bei der Synthese von Strukturlatices können aber auch thermodynamisch metastabile Partikelmorphologien entstehen, wenn dies kinetisch begünstigt sind. Die Kinetik der zweistufigen Emulsionspolymerisation hängt vor allem von der Beweglichkeit des Zweitmonomeren in den Saatpartikeln ab sowie von der Migrationsfähigkeit der Makromoleküle<sup>[42-44]</sup>.

Da Monomere tendenziell hydrophiler als Polymere sind, reichert sich das Zweitmonomere nach Keusch an der Partikeloberfläche an, so daß es bei ähnlicher Hydrophilie der beiden Komponenten als Mantel aufwächst. Von Napper<sup>[45-47]</sup> wurde dagegen ein anderes Modell für das heterogene Wachstum vorgeschlagen. Die

Monomeren quellen den Saatlatex gleichmäßig, die Polymerisation geht jedoch von Oligomerradikalen aus, die mit ihren hydrophilen Initiatorendgruppen in der Partikeloberfläche verankert sind, weshalb sich eine Polymerschale bildet.

Bei einer Reaktion unter starved-feed-Bedingungen, unter den die Partikel des Erstpolymeren nicht vom Zweitmonomeren gequollen werden, sondern sofortige Polymerisation stattfindet, bildet das Zweitpolymere besonders häufig einen Mantel, unabhängig von der Hydrophilie der Komponenten. Die Entwicklung einer Schale um einen Kern mit dem Zwischenstadium einer Himbeerstruktur wird in Abb. 3.4 angedeutet.



**Abb.3.4.** *Strukturentwicklung bei einem Kern-Schale-Latex*

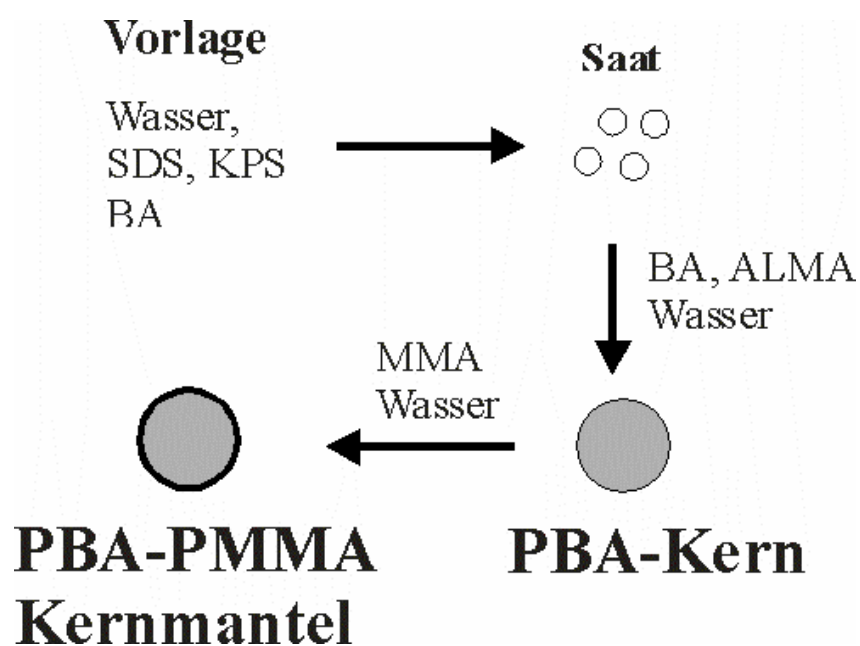
In dieser Arbeit ging es darum, besonders kleine, für Licht unsichtbare Kernschalepartikel herzustellen, mit Durchmessern deutlich unter 100 nm. Dieser Größenbereich ist für die Emulsionspolymerisation etwas unüblich, weil er bei den gängigen Rezepturen schon am Ende der Nukleierungsphase durchschritten wird. Die Vorschriften wurden entsprechend geändert.

## 4 Transparentes schlagzähes SAN

Zur Herstellung von transparentem schlagfestem SAN wurden zunächst nanoskopische elastomere Latexpartikel hergestellt, die dann in SAN eingeblendet wurden. Die Blends wurden morphologisch charakterisiert und mechanisch geprüft.

### 4.1 Synthese der Latices

Nanolatices aus Kernmantel-Latexkugeln  $PBA_xPMMA_{1-x}$  auf der Basis von Butylacrylat (BA) als Kern und Methylmethacrylat (MMA) als Mantel wurden durch zweistufige Emulsionspolymerisation mit Durchmessern im Bereich von 30-50 nm hergestellt. Die Kern-Mantel-Latices wurden, wie in Abb. 4.1 angedeutet, in zweistufiger Emulsionspolymerisation hergestellt.



**Abb.4.1.** Synthese der PBA-PMMA-Kernschale-Partikeln  
(Abkürzungen siehe Text)

Die Emulsionspolymerisationen wurden in einem doppelwandigen 1 l-Glasreaktor durchgeführt, der auf 80°C thermostatiert und mit Rückflußkühler, Propellerrührer und Inertgaszufuhr ausgestattet war. Zur kontinuierlichen Zudosierung der Monomeremulsionen diente eine Zahnradpumpe.

**PBA-Keimlatex:** In einem Batch-Ansatz wurden mit Kaliumperoxodisulfat (KPS) als Initiator und Natriumdodecylsulfat (SDS) als Emulgator Keimpartikeln aus PBA, mit 2 Gew.-% ALMA vernetzt, hergestellt. Die Reaktion wurde durch Redoxstart mit Natriumdithionit (SDTH) als reduzierendem Coinitiator eingeleitet. Eine Vorlage aus Wasser, BA, ALMA und SDS wurde in den auf 80 °C vorgeheizten Reaktor gefüllt. Sofort danach wurde das KPS und das SDTH, jeweils in wenig Wasser gelöst, zugespritzt. Der gesamte Startvorgang muß schnell sein, damit eine konstante Keimzahl resultiert. Nach 10 min war der Start an einer bläulichen Trübung zu erkennen.

**PBA-Kerne:** Zum PBA-Keimlatex wurde eine Monomeremulsion aus BA, Wasser, ALMA und KOH in 3 h gleichmäßig zugetropft. Bei so langsamem Zutropfen der Monomeremulsion reichert sich keine Reaktionskomponente im Reaktor an. Diese Emulsion wurde mit KOH basisch eingestellt, weil sonst der pH-Wert der Dispersion durch den thermischen Zerfall des Initiator stark absinkt, was die Stabilität der Dispersion gefährdet. Nach der Zugabe wurde 60 min bis zum vollständigen Umsatz gerührt.

**PMMA-Schale:** Zum Latex des PBA-Kerns wurde eine Monomeremulsion aus Wasser und MMA in 140 min kontinuierlich zudosiert, dann wurde weitere 2 h bei 80 °C gerührt.

Der Latex enthält am Schluß ungefähr 20 Gew% Feststoff, was angesichts der geringen Größe der Partikeln als hoher Wert bezeichnet werden darf. Übliche Latices, die auf Partikelendgrößen von einigen Hundert Nanometer angelegt sind, haben im Frühstadium, in dem die Partikel 50 nm groß sind, Feststoffgehalte von allenfalls 1 Gew%. Als Beispiel der Synthesen sind in Tab. 4.1 die Daten der Herstellung des Latex PBA<sub>50</sub>PMMA<sub>50</sub> zusammengestellt.

**Tab.4.1. Kern-Mantel-Latex PBA<sub>50</sub>PMMA<sub>50</sub>**

Vorlage	Redoxstart	Zudosierung Emulsion 1	Zudosierung Emulsion 2
300 g Wasser	0.5 g KPS	27 g Wasser	33 g Wasser
10g Butylacrylat	0.2 g SDTH	40g BA	50 g MMA
2 Gew% ALMA		2 Gew% ALMA	
0.5g SDS		0.1g KOH	

Proben des Latex nach der PBA-Kernstufe lieferten nach dem Trocknen klebrige Filme. Nach der Mantelstufe fiel das trockene Endprodukt PBA-PMMA dagegen als rieselfähiges Pulver an. Darin äußert sich die Kernmantelarchitektur dieser  $\text{PBA}_x\text{PMMA}_{1-x}$ -Partikel, die von dem Thermoplasten PMMA umhüllt sind.

Das geschilderte synthetische Vorgehen entspricht weitgehend dem Normalverfahren einer semikontinuierlichen Kernschale-Emulsionspolymerisation. Jedoch erforderten die besonders kleinen Kugeldurchmesser zwei Rezeptänderungen:

Damit möglichst viele Latexkugeln im Frühstadium der Polymerisation nukleiert werden und dementsprechend wenig wachsen, wurde erstens ungewöhnlich viel Emulgator (SDS) und zweitens auch unüblich viel Initiator eingesetzt. Das genannte Rezept war das Ergebnis ausgedehnter Reihenuntersuchungen, die von einer zunächst plausiblen Überlegung ausgingen, die sich dann als falsch erwies:

Um viele Latexkugeln zu nukleieren, die dann wunschgemäß nur zu geringer Endgröße wachsen, sollte es vorteilhaft sein, mit viel Emulgator zu arbeiten ( $\geq 1$  g SDS), wobei es ausreichen sollte, die Initiatorkonzentration im üblichen Rahmen zu halten (0.1 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ). Es stellte sich aber heraus, daß dabei undefinierte und unreproduzierbare Partikelverteilungen entstanden und vor allem in der zweiten Stufe keine Kernschale-Architektur zustandekam. Schließlich stellte sich der Erfolg mit der angegebenen Strategie mit viel Emulgator, aber zugleich viel Initiator ein.

## 4.2 Charakterisierung der Latices

Die Partikelgrößen und ihre Verteilung wurden mit der Kraftfeldmikroskopie (AFM) und der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht.

### 4.2.1 Kraftfeldmikroskopie

Bei der Kraftfeldmikroskopie (atomic force microscopy, AFM) wird die Oberfläche von Festkörpern von einer extrem feinen Metallspitze mit einem Öffnungswinkel von 5-45° und einem Spitzenkrümmungsradius zwischen 1 und 50 nm in so geringem Abstand abgetastet, daß die Spitze, die oft nur aus einem einzigen Metallatom besteht, das das atomare Kraftfeld aufspürt. Auf diese Weise wird das Oberflächenprofil aufgenommen. Die Spitze und die Probe können mit piezokeramischen Steuerelementen mit einer Stellgenauigkeit von 0,1 nm in x- und y-Richtung verschoben werden. Die Spitze sitzt auf einem Hebel (Cantilever), der als Blattfeder mit einer Federkonstante von 1-100 N/m wirkt. Ein Laserstrahl detektiert die Bewegungen des Hebels<sup>[50,51]</sup>, aus denen das Höhenprofil ermittelt wird.

Mit der AFM werden meist Formteileroberflächen oder Bruchflächen analysiert. Aber auch kompakte Pulver und, auf Substraten, sogar einzelne Nanopartikel oder zuweilen sogar einzelne Moleküle können abgebildet werden. Der größte Vorteil gegenüber den elektronenmikroskopischen Verfahren besteht darin, daß AFM-Bilder das Höhenprofil quantitativ vermessen, so daß die Aufnahmen nicht nur in zwei Dimensionen die Morphologie der Probe in Aufsicht abbilden, sondern zudem auch noch in der dritten Dimension die absolute Höhenvariation der Morphologie vermitteln. Wird die Metallspitze nicht einfach über die Probenoberfläche geführt, sondern dabei auf und ab bewegt, so daß sie periodisch in die Oberfläche eindringt (tapping mode), können in profillosen Oberflächen zudem Härteunterschiede detektiert werden.

## 4.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Mit der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) können ebenso feine Strukturen abgebildet werden wie mit der AFM. Ihr Vorteil besteht darin, daß, nach Entnahme von ultradünnen Schnitten, das Innere von Materialien untersucht werden kann.

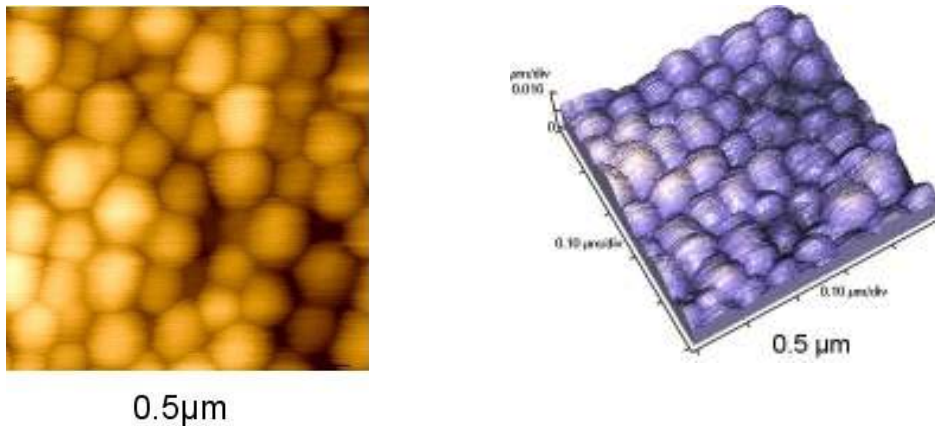
Von einer Glühkathode emittierte und beschleunigte Elektronen durchstrahlen das Präparat, wobei sie je nach lokaler Elektronendichte verschieden stark geschwächt werden. Die Elektronen, die in der Probe weder elastisch noch inelastisch gestreut werden, erzeugen das elektronenoptische Transmissionsbild<sup>[52-54]</sup>. Bei der elastischen Streuung werden die Elektronen durch Coulomb-Wechselwirkung mit den Atomkernen der Probe ohne Energieverlust aus der Primärstrahlrichtung abgelenkt. Dadurch entsteht der Bildkontrast. Bei der inelastischen Streuung wechselwirken die Primärstrahlelektronen mit den Elektronenhüllen der Probenmoleküle, wobei sie Energie verlieren. Inelastisch gestreute Elektronen werden jedoch nicht sehr stark aus der Primärstrahlrichtung abgelenkt, was die Bildschärfe verschlechtert.

Polymerproben können meist nur dann von fokussierten Elektronen durchstrahlt werden, wenn die Schichtdicke 70 nm nicht überschreitet. Deshalb werden von Werkstoffen Ultradünnschnitte angefertigt. Im Prinzip reicht die Auflösung im Elektronenmikroskop bis in den Bereich von Molekülen. Bei Ultradünnschnitten begrenzt die Schnittdicke die Auflösungsgrenze aber im allgemeinen auf ungefähr 20 nm.

Oft ist der Kontrast zwischen den Phasen in Polymerproben vor allem bei hohen Vergrößerungen zu gering. In diesen Fällen werden die Phasen selektiv durch Behandlung der Dünnschnitte mit Schwermetallverbindungen kontrastiert. Oft werden  $\text{OsO}_4$ , das sich an olefinische Doppelbindungen addiert, oder  $\text{RuO}_4$ , das mit aromatischen Gruppen Komplexe bildet, verwendet.

### 4.2.3 Morphologie der Latexpartikel

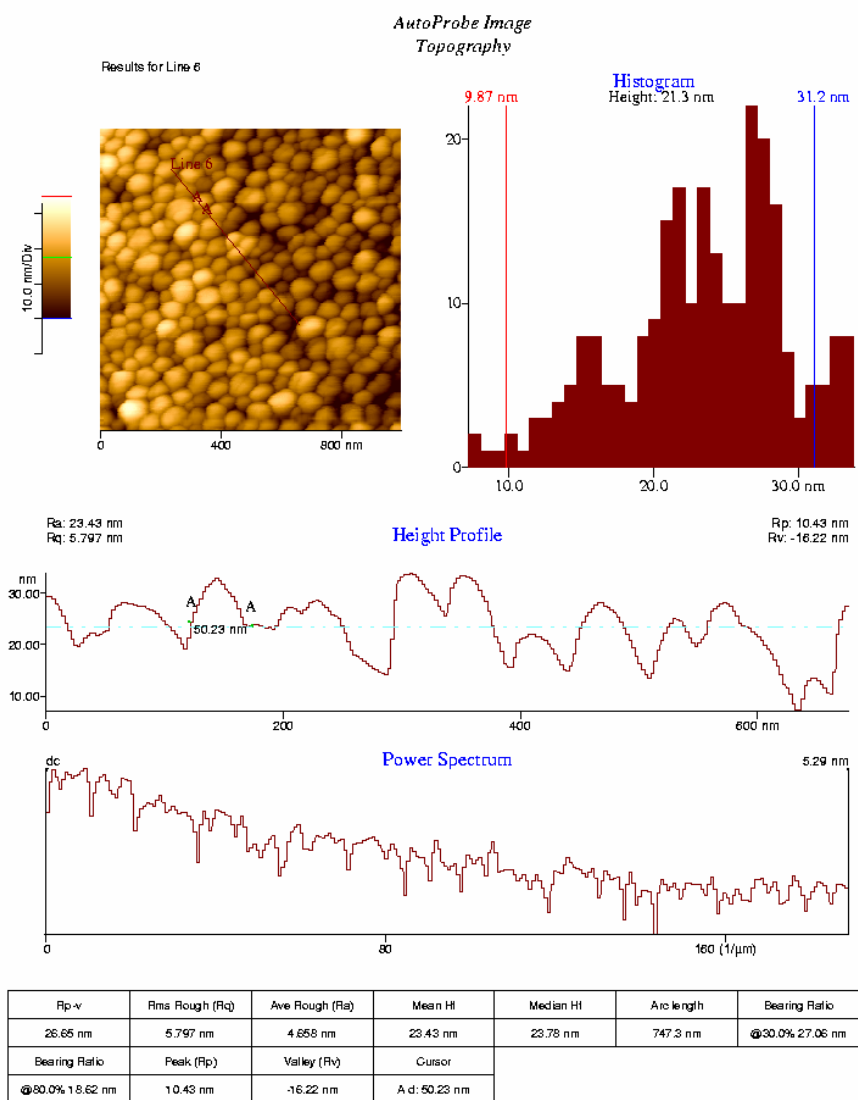
In Abb. 4.2 sieht man das Strukturbild der Oberfläche des getrockneten Latex PBA<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub>, einmal in Aufsicht und einmal in einer Schrägansicht, die das Höhenprofil erkennbar macht.



**Abb.4.2.** *AFM: Strukturbild der Oberfläche des Latex PBA<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub> in Aufsicht und Schrägansicht*

In Abb. 4.3 wird die Aussagekraft der AFM deutlich:

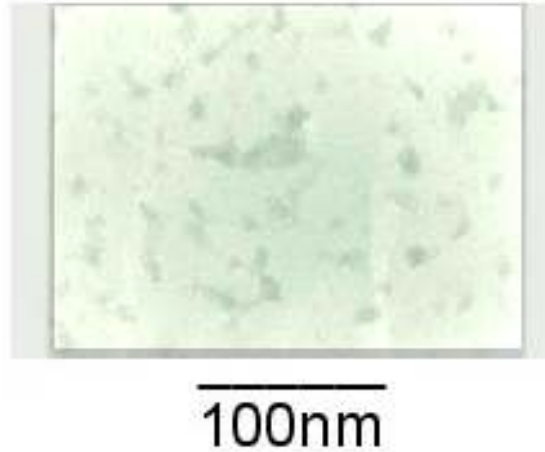
- Die Oberflächenhöhe wird zweidimensional abgetastet, die Höhe wird in einer Farbskala abgebildet.
- Längs wählbarer Strecken kann die Höhe quantitativ vermessen werden. Das quantitative Höhenprofil zeigt von Minimum zu Minimum den Durchmesser der Kugeln an, hier 50 nm, und läßt die Höhe der Halbkugeln erkennen.
- Außerdem wird ein Histogramm angezeigt, das über das ganze zweidimensionale Bild gemittelt die Häufigkeit der vertretenen Höhen wiedergibt.
- Die Innenstruktur der Latexkugeln PBA<sub>x</sub>PMMA<sub>1-x</sub> mit dem PBA-Kern kann leider nicht mit AFM charakterisiert werden, da die Sondennadel nur das Kraftfeld des PMMA-Mantels fühlt.



**Abb.4.3.** AFM: Strukturbild der Partikel PBA<sub>50</sub>PMMA<sub>50</sub> mit Farbskala (oben links), Histogramm (oben rechts), Höhenprofil längs des im Strukturbild angezeigten Pfads

Vor allem beweisen Abb. 4.2 und Abb. 4.3 die Qualität der Latexsynthese: Die Kugeln aller Latices sind praktisch gleich groß und von einem geschlossenen PMMA-Mantel umhüllt. Bei so kleinen Nanopartikeln ist das nicht selbstverständlich.

# PBA<sub>50</sub>PMMA<sub>50</sub>



**Abb.4.4.** *TEM-Aufnahme eines Niederschlags des Latex PBA<sub>50</sub>MMA<sub>50</sub>:  
Die Partikel sind vom Elektronenstrahl zerstört*

Die zur Analyse der Innenstruktur von Kernschale-Latexkugeln üblicherweise eingesetzte Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erwies sich bei diesen nanoskopischen winzigen Latexpartikeln als beinahe wertlos. In der TEM-Aufnahme in Abb. 4.4 ist praktisch nichts zu erkennen, weil der Elektronenstrahl die Acrylatphasen abbaut. Bei größeren Partikeln spielt dieser Effekt keine große Rolle. Bei Nanopartikeln schlägt er aber so durch, daß die Information völlig verlorenght.

## **4.3 Blends der Kernschale-Latexkugeln PBA-PMMA mit SAN**

Die Nanolatexkugeln PBA-PMMA wurden in einem Mikroextruder mit SAN geblendet, um ihre schlagzähmodifizierende Wirkung mit Zugdehnungs- und Schlagtests zu prüfen.

### 4.3.1 Mikroextruder

Der Mikroextruder der Firma DSM Research erlaubt schnelle Serienexperimente mit kleinen Polymermengen. Wie Abb.4.5 zeigt, handelt es sich um einen sehr einfachen, korotatorischen Doppelschneckenextruder mit konischen Schnecken. Er wird von einem Stöberantrieb und einem Werner&Pfleider-Verteilergetriebe angetrieben, die miteinander über einen Kettentrieb verbunden sind. Das Kernstück bildet die Mischkammer mit einem Fassungsvermögen von 5 cm<sup>3</sup>. Sie besteht aus zwei Teilen und kann türähnlich aufgeklappt werden. Die beiden Gehäuseteile werden separat mit jeweils drei Thermoelementen beheizt.



**Abb.4.5.** *Micro-Extruder der Firma DSM Research im geöffnetem Zustand*

In den Gehäuseinnenflächen befinden sich die nach unten konisch zulaufenden Zylinder zur Aufnahme der beiden 108 mm langen, dicht kämmenden Schnecken, die über ein Rillenkugellager mit dem Antriebsstrang verbunden sind. Die konische Bauweise wird bevorzugt, weil sie eine gute Eingabe und rasches Aufschmelzen von Polymeren oder Zusatzstoffen gewährleistet und eine hohe Verdichtung am Auslaß des Extruders erzielt. Das wichtigste Charakteristikum des Mikroextruders ist, daß die Polymerschmelze im Kreis geführt werden kann. Dazu ist in das Gehäuse ein Bypass eingefräst, der die Polymerschmelze vom Schneckenende zurück in den Ein

dosierbereich führt. So ist ein kontinuierlicher Schmelzestrom gewährleistet. Am Ende der Mischkammer befindet sich ein Ventil, mit dem die Polymerschmelze durch einen Auslaßkanal abgelassen werden kann. Dies ermöglicht eine variable Einstellung der Verweilzeit des Polymeren im Extruder bei gleichzeitiger Variation des Materialumlaufs durch Verändern der Drehzahl, womit auch bei diesem Miniaturextruder ein intensives Durchmischen gewährleistet ist.

Zu diesem Mikroextruder gehört noch eine einfache Spritzgußeinrichtung, in der Mengen um 5 g in einem Zylinder aufgeschmolzen werden, worauf die Schmelze von einem Kolben in eine Probenform geschossen wird. Auf diese Weise können mit diesen kleinen Mengen genormte Prüfstäbe für mechanische Untersuchungen hergestellt werden.

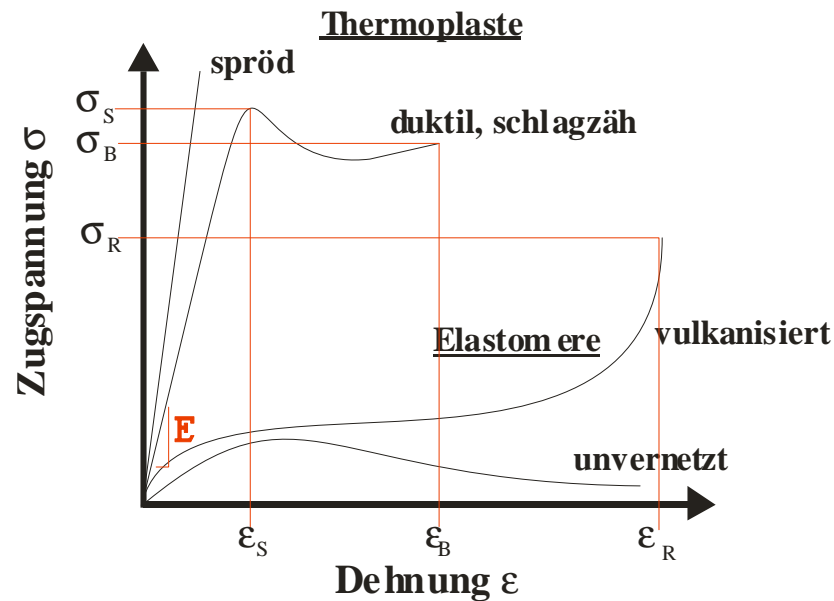
Blendverfahren:

Granuliertes SAN und das rieselfähige Pulver des Nanolatex wurden in verschiedenen Zusammensetzungen 6 min bei 220°C im Mikroextruder verarbeitet. Das ebenmäßige Aussehen der Masse wies auf gute Vermischung hin. Aus der Blendmasse wurden in der Mikrospritzgußeinheit Schlag- und Zugdehnungsprüfstäbe (Zylinder 230°C, Werkzeugform 130°C) hergestellt.

## **4.3.2 Mechanische Prüfmethoden**

### **4.3.2.1 Zugdehnung**

Bei den Zugversuchen wurden nach DIN 53455 genormte Prüfstäbe mit konstanter Geschwindigkeit gedehnt. Aufgenommen werden Zugdehnungskurven ( $\sigma/\epsilon$ ) wie in Abb. 4.6, die das charakteristische Verhalten von spröden und duktilen Thermoplasten sowie vernetzten und unvernetzten Elastomeren andeutet<sup>55,56</sup>. Die Kurve zeigt stets den Spannungsverlauf bis zum Bruch.



**Abb.4.6.** Zug-Dehnungs-Diagramme von Thermoplasten und Elastomeren;  
 $\sigma_S$ : Zugfestigkeit,  $\sigma_B$ : Bruchfestigkeit,  
 $\sigma_R$ : Reißfestigkeit,  $\varepsilon_S$ : obere Fließgrenze,  $\varepsilon_B$ : Bruchdehnung,  
 $\varepsilon_R$ : Reißdehnung,  $E$ : Elastizitätsmodul.

Im Bereich kleiner Deformationen ist gemäß dem Hookeschen Gesetz die Spannung proportional zur Dehnung, wobei die Steifigkeit durch den Elastizitätsmodul  $E$  angegeben wird:

$$E = \left( \frac{\sigma}{\varepsilon} \right)_{\varepsilon \rightarrow 0} \quad [\text{GPa}] \quad \text{Gl.4.1}$$

Bei größerer Deformation kennzeichnet bei Thermoplasten die Fließspannung  $\sigma_S$  den Übergang zum plastischen Bereich der Verformung, in dem das Material verstreckt wird, bis es nach vollständigem Verstrecken bei der Reißdehnung  $\varepsilon_R$  und der Bruchspannung zum Bruch kommt. Bei den duktilen Thermoplasten wie dem Polycarbonat (PC) oder den teilkristallinen Polyolefinen orientieren sich die Makromoleküle oberhalb des Fließpunktes und gleiten aneinander ab.

Die Spannung bleibt nach dem Fließpunkt nahezu konstant. Schlagzähmodifizierte spröde Thermoplaste zeigen ein ähnliches Zug-Dehnungsverhalten. Spröde Thermoplaste brechen dagegen schon vor Erreichen der Fließgrenze. Dazu zählen PS und PMMA.

#### **4.3.2.2 Schlagversuch**

Die Kerbschlagzähigkeit wurde mit einem Pendelschlagwerk nach Charpy (DIN 53453) gemessen. Dabei schlägt ein Schlaghammer zentral auf einen symmetrisch aufgehängte Prüfstab, so daß der Schlagversuch einem symmetrischen Dreipunktbelastungsversuch entspricht. Darin besteht der Unterschied zum asymmetrischen Izod-Schlagversuch.

#### **4.3.3 Morphologie und mechanische Eigenschaften der Blends**

Die Blends SAN/PBA<sub>x</sub>PMMA<sub>1-x</sub> waren nach dem Abkühlen transluzent, also durchscheinend, aber nicht, wie man bei der Partikelgröße der Latexkugeln hätte hoffen können, ganz transparent. Der Grund dafür ist in Abb. 4.7 erkennbar. Die elektronenmikroskopische Aufnahme eines Dünnschnitts beweist für ein extrudiertes Blend aus SAN und dem Latex PBA<sub>50</sub>PMMA<sub>50</sub>, stellvertretend für alle anderen Blends SAN/PBA<sub>x</sub>PMMA<sub>1-x</sub>, daß die Latexkugeln sich durchaus in der gewünschten Weise in der SAN-Matrix verteilen. Die PMMA-Schale sorgt dafür, daß der gefährlichste Effekt bei besonders kleinen Partikeln ausbleibt, nämlich die Agglomeration zu großen Domänen im Mikrometerbereich. Jede Partikel kann deshalb in der Matrix als isolierte, winzige Pore wirken.

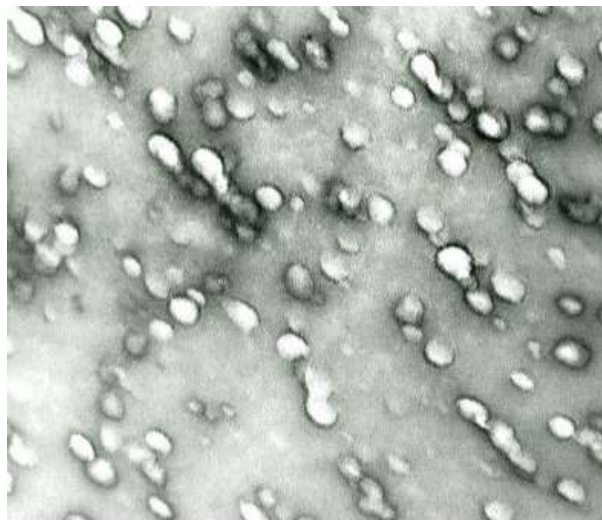
Die Aufnahme zeigt aber auch, daß Aggregation nicht ganz ausblieb. Sie trat nur in einer viel weniger schädlichen Form in Erscheinung: Die Latexkugeln sind nicht ganz statistisch in der Matrix verteilt. Sie reihen sich vielmehr zu Perlschnüren, ein Effekt, der von anderen, ähnlich großen Partikeln wie zum Beispiel Silikatpartikeln (Aerosil) bekannt ist. So extrem kleine Partikeln werden offensichtlich bei der Verarbeitung

vom lokalen Fließfeld mühelos mitgezogen und dabei zu Schnüren geordnet. Dieser Perlschnurüberstruktur wegen erscheinen die Formkörper nicht ganz transparent.

Zur Zeit wird die Verarbeitung solcher Blends noch optimiert mit dem Ziel, die Perlschnurbildung verfahrenstechnisch zu vermeiden.

Die mechanische Wirksamkeit der Nanolatexkugeln kann mit zwei Konzentrationsmaßen bewertet werden:

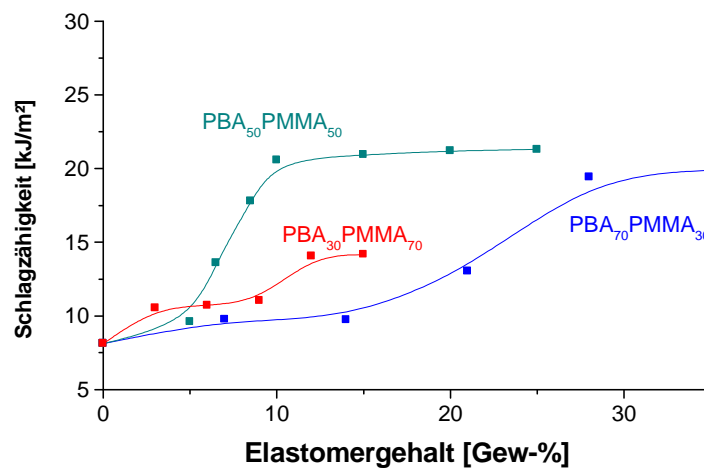
- Aus dem mechanistischen Blickwinkel erscheint wichtig, wieviel an elastomerem PBA im SAN verteilt werden muß, um die Schlagzähigkeit zu erhöhen. Der Elastomeranteil ergibt sich in einem Blend  $\text{SAN}_{1-w}/(\text{PBA}_x\text{PMMA}_{1-x})_w$  mit dem Latexanteil  $w$  und dem relativen PBA-Kernanteil  $x$  als Produkt  $wx$ .
- Für den Preis des Produkts wichtiger ist dagegen der Latexanteil  $w$ , der angibt, wieviel von dem teuren Kernschale-Latexadditiv zugemischt werden muß.



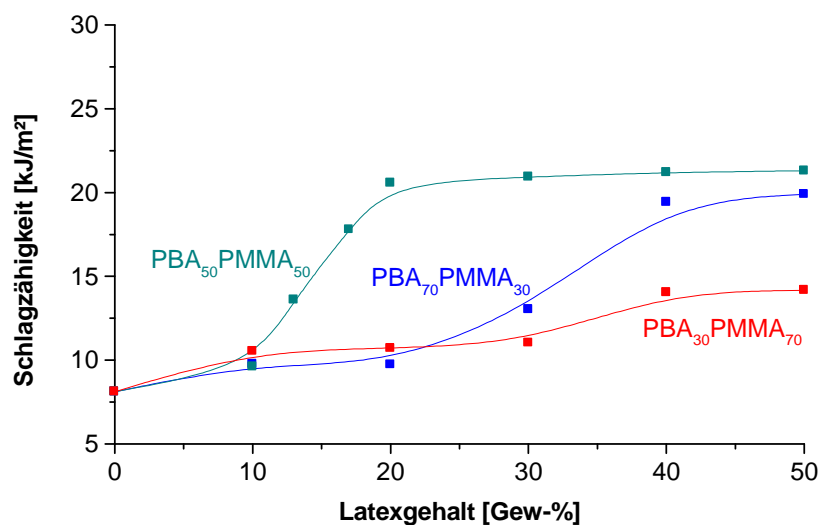
100nm

**Abb.4.7.** *SAN-Blend mit 20 Gew% der Latexkugeln PBA<sub>50</sub>MMA<sub>50</sub>,  
TEM-Aufnahme eines Ultradünnschnitts*

Die Blends  $SAN_{1-w}/(PBA_xPMMA_{1-x})_w$  sind in Abb. 4.8 durch den Anteil des elastomeren PBA  $w_x$  und in Abb. 4.9 durch den Latexanteil  $w$  gekennzeichnet. In beiden Darstellungen erweist sich der Latex  $PBA_{50}PMMA_{50}$  mit gleichen Anteilen des elastomeren PBA-Kerns und des thermoplastischen PMMA-Mantels als eindeutig überlegen. Bei 10 Gew-% PBA-Gehalt, entsprechend 20 Gew-% des Latex, hat sich die Schlagzähigkeit verdreifacht.



**Abb.4.8.** Schlagzähigkeit von  $SAN_{1-w}/\text{Latex}_w$ -Blends mit Latices  $PBA_xPMMA_{1-x}$  als Funktion des Elastomeranteils  $w_x$



**Abb.4.9.** Schlagzähigkeit von  $SAN_{1-w}/\text{Latex}_w$ -Blends mit Latices  $PBA_xPMMA_{1-x}$  als Funktion des Latexanteils  $w$

Da die Kugeln dieses Latex mit 52 nm Durchmesser viel zu klein sind, um im Sinne des konventionellen Mechanismus schlagzähmodifizierend zu wirken (in Reihenuntersuchungen haben sich kleine Partikel mit  $<200$  nm Durchmesser in SAN stets als unwirksam erwiesen), muß der neue Mechanismus des *präkavitierten Thermoplasten* nach Abb. 2.5 für diese guten Ergebnisse verantwortlich sein. Tatsächlich zeigten Bruchflächen bei Latexgehalten  $>15$  Gew-% keinen Weißbruch, der auf Versagen durch Multicrazing hingewiesen hätte. Offenbar dehnt sich das Material duktil, bevor es bricht.

Die Unterschiede zwischen der Wirkung der verschiedenen Latexkugeln in Abb. 4.8 sind nicht leicht zu erklären. Nach der an Abb. 2.5 erläuterten Theorie hätte, bei fast gleicher Kugelgröße, nur der Abstand der Kugeln und damit der Latexgehalt eine Rolle spielen sollen. Das ist nicht der Fall. Mit dem Latex PBA<sub>30</sub>PMMA<sub>70</sub> mit geringem PBA-Kernanteil kommt man nicht auf hohe Werte, und mit dem besonders elastomeren Latex PBA<sub>70</sub>PMMA<sub>30</sub> braucht man zu viel, um den Effekt herbeizuführen.

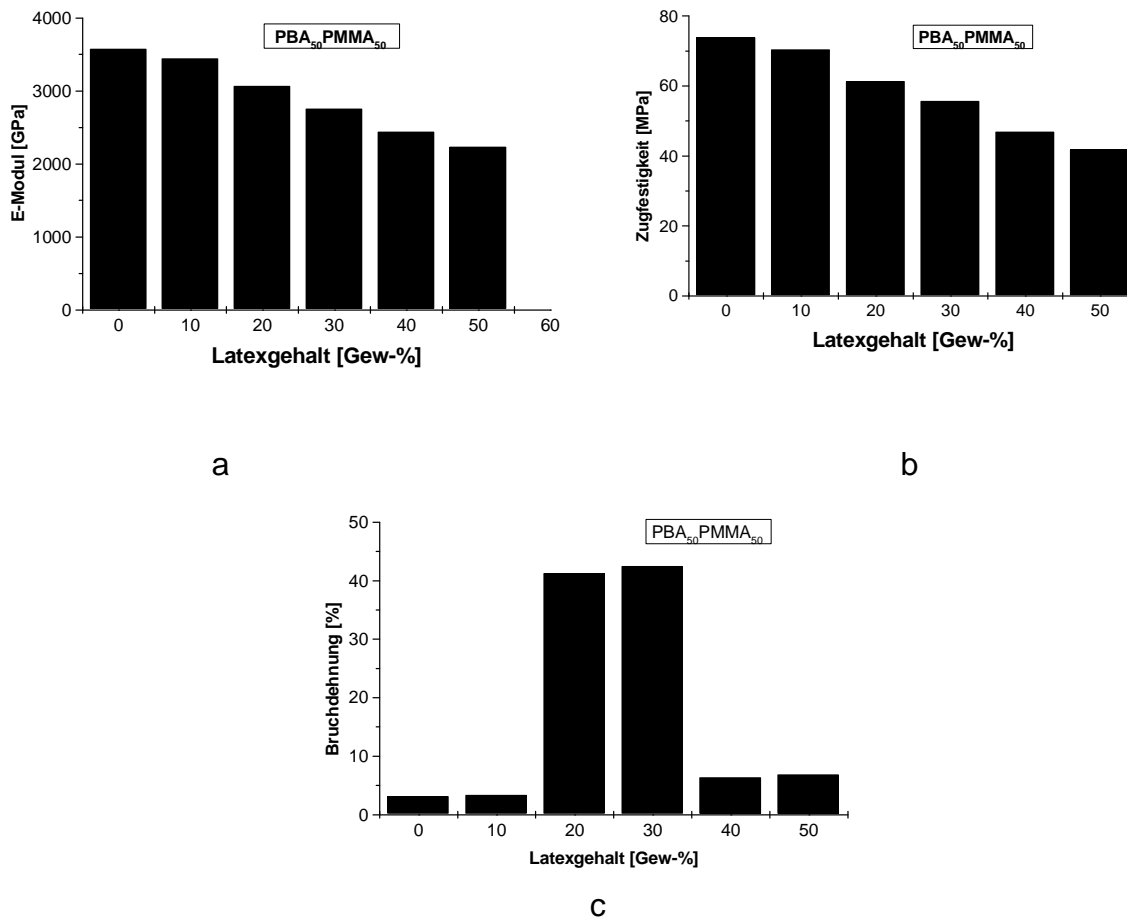
In Abb. 4.9 kommt die Überlegenheit des PBA<sub>50</sub>PMMA<sub>50</sub>-Latex noch deutlicher zum Ausdruck. Mit  $w = 15$  Gew-% Latex wird schon ein starker Effekt erzielt. Die Schlagzähigkeit dieser neuen Thermoplaste ist mit der von konventionellem ABS vergleichbar. Interessanterweise besteht auch bei der Konzentration Übereinstimmung: Auch beim ABS, das viel größere Latexpartikel enthält, wird für ausreichende Effekte ungefähr ein Latexgehalt von 15 Gew-% benötigt.

Nach Gl. 2.1 ergibt sich, daß Kugeln mit einem Durchmesser von 52 nm bei einem Latex-Volumenanteil von  $\phi = 0.2$  in einem mittleren Abstand von ungefähr 20 nm in der Matrix verteilt sind. Dieser Abstand entspricht der Stegdicke  $a$ . In Abb. 4.7 sieht man aber, daß die Stegbreite entweder nahezu verschwindet (längs der Perlschnüre) oder ungefähr 100 nm beträgt (zwischen den Perlschnüren).

Es ist bisher nicht gelungen, durch Einmischen bei höheren Temperaturen oder mit stärkeren oder schwächeren Scherfeldern diese Schnurbildung zu unterbinden. Würde dies gelingen, könnte man damit rechnen, daß der zur Schlagzähmodifizierung nötige Latexgehalt von bisher >15 Gew-% auf ungefähr 5 Gew-% gesenkt werden kann.

Um die mechanische Prüfung zu vervollständigen, wurde auch das Zugdehnungsverhalten geprüft. Wie beim Schlagversuch wurden auch extrem hohe Latexkonzentrationen (>30 Gew-%) miteinbezogen. Die wichtigsten Parameter sind in Abb. 4.10 zusammengefaßt. Erwartungsgemäß fallen der Modul (Abb. 4.10a) und die Zugfestigkeit (Abb. 4.10b) mit steigendem Elastomeranteil. Allerdings bleibt der sonst übliche Einbruch bei hohen Elastomerkonzentrationen erfreulicherweise aus.

Mit der Schlagzähigkeit (Abb. 4.9) korrespondiert die Bruchdehnung (Abb. 4.10c). Sie steigt zwischen 10 Gew-% und 20 Gew-% Latex sprunghaft an. Wegen eines Effekts des inhomogenen Fließens, der eventuell der Probenherstellung zugeschrieben werden muß, fällt die Dehnung bei sehr hohen Latexkonzentrationen wieder ab.



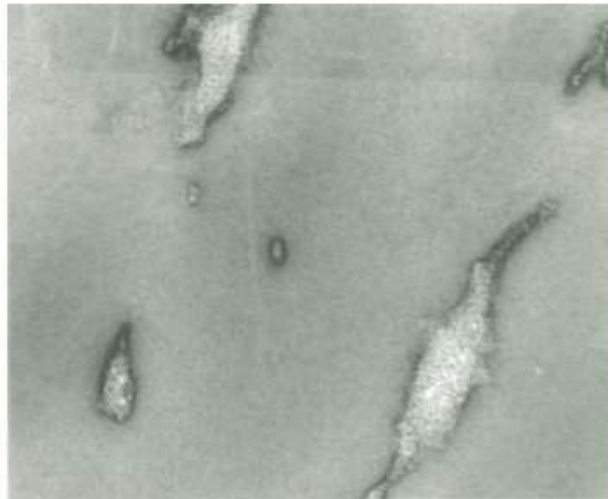
**Abb.4.10.** Zugdehnungsversuch: (a) E-Modul, (b) Zugfestigkeit, (c) Bruchdehnung als Funktion des Latexgehalts

Um zu untersuchen, ob die Vernetzung des PBA-Kerns in den Latexkugeln eine Rolle spielt, wurde ein Latex PBA<sub>50</sub>PMMA<sub>50</sub> auch mit weniger ALMA-Vernetzer im Kern (0.5 Gew-% statt sonst 2 Gew-%) hergestellt. In einer schwachen Vernetzung wurde der Vorteil gesehen, daß die Latexkugeln dadurch Poren noch ähnlicher werden. Als Nachteil war zu bedenken, daß die Latexkugeln eventuell beim Mischen mit SAN in der Schmelze zerrissen werden.

Der Nachteil setzte sich durch. In Abb. 4.11 sind die in Abb. 4.7 erkennbaren Perlschnüre der Latexkugeln zu Agglomeraten verschmolzen. Wahrscheinlich wurden die Kugeln beim Verarbeiten zum Teil zerrissen. Der strukturelle Unterschied ist nicht dramatisch, aber die mechanischen Auswirkungen können an Abb. 4.12

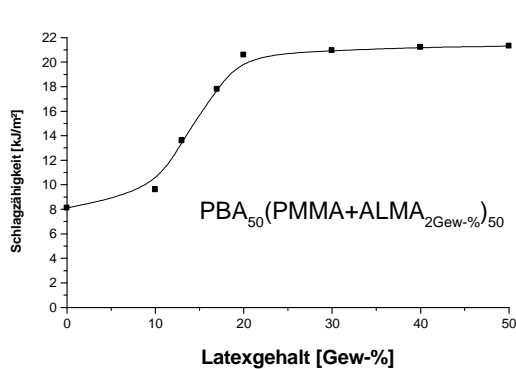
abgelesen werden: Deutlich mehr des schwachvernetzten Latex wird für die Schlagzähmodifizierung gebraucht.

**PBA<sub>50</sub>(PMMA+ALMA<sub>0.5Gew-%</sub>)<sub>50</sub>**

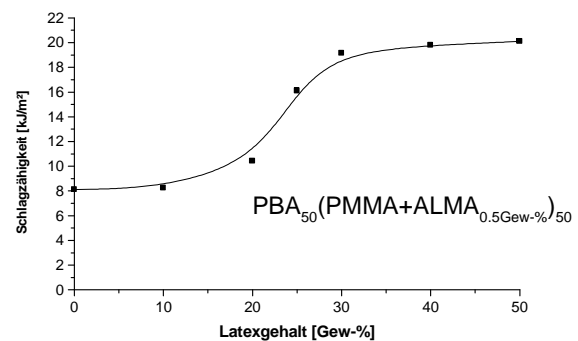


100nm

**Abb. 4.11.** SAN, gefüllt mit dem Latex PBA<sub>50</sub>MMA<sub>50</sub> mit weniger ALMA-Anteil und damit geringerer Vernetzung



a



b

**Abb.4.12.** Schlagzähigkeit des SAN<sub>80</sub>/Latex<sub>20</sub>-Blends mit dem Latex PBA<sub>50</sub>PMMA<sub>50</sub>, mit (a) 2 Gew%, (b) 0.5 Gew% ALMA vernetzt, als Funktion des Latexanteils w

Zusammenfassend ist festzustellen, daß extrem kleine elastomere Nanopartikel PBA-PMMA, mit einem thermoplastischen Mantel geschützt, in mäßigen Konzentrationen dem spröden Thermoplasten SAN schlagzähes Verhalten aufprägen konnten. Die bei einer Partikelgröße von 50 nm zu erwartende Transparenz wurde annähernd, aber nicht ganz erreicht, weil bei der Extrusion eine wenn auch geringfügige, so doch optisch störende Partikelaggregation auftrat.

## Teil II:

# Hochbrechende Nanopartikel und ihre Polymerkomposite

## 5 Nano-Titandioxid

Seit ungefähr einem Jahrzehnt zieht die nanogranuläre Materie wachsendes Interesse auf sich. Seitdem werden Partikel der Größenordnung unter 100 nm, die früher als Phänomene der Kolloid- oder Polymerchemie betrachtet wurden, mit neuer Begriffsbildung als *Nanopartikel* der sogenannten *Nanowelt* zugerechnet. Die seitdem intensive Erforschung dieser Nanowelt hat zu neuen Blickwinkeln geführt:

Die konventionelle Chemie der anorganischen Feststoffe gilt der kompakten Materie, deren Kristallphasen und Glasnetzwerke einschließlich des Gefüges der Kristallite und Phasendomänen erforscht werden mit dem Ziel, Verfahren für Metalle, Keramiken und Gläser mit maßgeschneiderten mechanischen, thermischen, optischen, elektrischen und tribologischen Eigenschaften zu entwickeln. Inzwischen werden neben der kompakten Materie aber auch Pulver und Stäube erforscht, die aus Feststoffkörnern bestehen, in ihrer Rheologie aber eher Flüssigkeiten und sogar Gasen gleichen. In der modernen Physik haben sich die Pulver deshalb neben den Gasen, Flüssigkeiten und Feststoffen als *granuläre Materie* als weiterer Zustand der Materie etabliert.

Zu dieser granulären Materie gehören in vorderster Front auch die nanogranulären Pulver. Im Zuge der Miniaturisierung von elektronischen Bauteilen und mechanischen Maschinen, aber auch von Trägersubstraten für Katalysatoren und Pharmaka wächst das Interesse an diesen extrem feinteiligen Pulvern und ihren Kompositen mit Matrixmaterialien.

Das Potential solcher Nanopulver ist heute noch nicht ausgelotet. Ihre erwiesenen und möglichen Einsatzgebiete sind außerordentlich vielfältig und umfassen nahezu alle industriellen Branchen von den Kosmetika, den Textilien und der medizinischen Diagnostik<sup>[57-64]</sup> über die Chemie der Wirkstoffe und Katalysatoren, über die Mikroelektronik, Displays, optische Zellen und die Brennstoffzellen bis zu den für den Automobilbau relevanten Themen der kratzfesten Lacke und des Korrosionsschutzes<sup>[65-70]</sup>.

Nanopulver werden nicht auf dem Top-Down-Weg durch Zerkleinern grober Materie gewonnen, sondern durch Bottom-Up-Prozesse der chemischen Synthese aus molekularen Edukten, den Precursoren. Mit solchen Nanopulvern, ihren Dispersionen und ihren Hybriden (oder Kompositen) mit Polymeren befassen sich die beiden folgenden Kapitel.

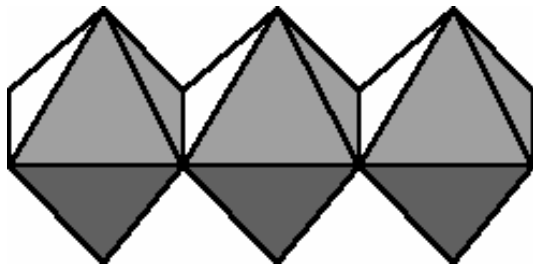
Die spezielle Thematik, die in dieser Arbeit aufgegriffen wurde, ergab sich aus dem Wunsch der optischen Industrie nach hochbrechenden, transparenten Linsen und Schichten auf Kunststoffbasis. Deshalb wurden Dispersionen von hochbrechendem  $\text{TiO}_2$  ( $\text{NanoTiO}_2$ ,  $n_D = 2.6$ ) in nanoskopischer Partikelform hergestellt (dieses Kapitel) und Versuche unternommen, die  $\text{NanoTiO}_2$ -Partikel aggregatfrei in Thermoplastmatrices einzuarbeiten (Kap. 6).

## 5.1 Modifikationen des TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> tritt in den drei Modifikationen Anatas, Rutil und Brookit auf. Nur Anatas und Rutil haben industrielle Bedeutung, die Darstellung von Brookit ist zu aufwendig. Die Brechungsindices  $n_D$  liegen bei 2.448-2.561 für Anatas und 2.616-2.903 für Rutil<sup>[68,70,71]</sup>.

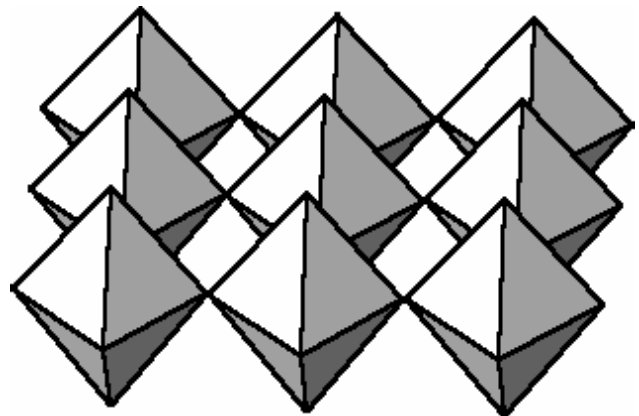
### **Rutil:**

Tetragonale Raumgruppe P4<sub>2</sub>/mm  
a= 4,594 Å, c= 2,959 Å  
Oktaeder kantenverbunden:



### **Anatas:**

Tetragonal Raumgruppe I4<sub>1</sub>/amd  
a= 3,784 Å, c= 9,515 Å  
Oktaeder eckenverbunden:



**Abb.5.1.** Elementarzellen von Rutil und Anatas,  
Ti im Zentrum, O an den Ecken der Oktaeder

Im Kristall ist Titan verzerrt oktaedrisch von Sauerstoff umgeben und Sauerstoff trigonal von Titan. Bei hohen Temperaturen über 600 °C ist der Rutil die stabile Modifikation<sup>[72-74]</sup>, unter 400°C dagegen der Anatas. Die Unterschiede der beiden Modifikationen liegen, wie Abb.5.1 zeigt, in der Verknüpfung der TiO<sub>6</sub>-Oktaeder. Beide unterscheiden sich aber nur wenig in ihrer Stabilität. Man kann deshalb zuweilen die gewünschte Modifikation ansteuern. Bei der Gasphasenpyrolyse führt zum Beispiel ein Zusatz von AlCl<sub>3</sub> zum Rutil, ein Zusatz von PCl<sub>3</sub> dagegen zum Anatas.

## 5.2 TiO<sub>2</sub> als Pigment

Titandioxid wird meist aus Ilmenit (FeTiO<sub>3</sub>) durch Aufschluß mit Schwefelsäure gewonnen, wobei es in Pulverkörnern mit Durchmessern von 100-500 nm anfällt. Es stellt das am meisten verwendete Weißpigment dar, von dem 2.5 Mto/a produziert werden. Weißpigmente finden nicht nur in weißen Farben Verwendung, sondern auch in Spektralfarben, in denen sie die Leuchtkraft und Brillanz erhöhen. TiO<sub>2</sub>-Pigmente haben inzwischen alle anderen weißen Pigmente, vor allem Bleiweiß, nahezu vollständig verdrängt. Ihr Anteil an allen anorganischen (weißen und farbigen) Pigmenten beträgt 69 % (1989)<sup>[75]</sup>. Sie werden Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Fasern, Papier und Keramiken zugesetzt. Aufgrund ihrer Ungiftigkeit werden sie auch in Kosmetika wie Sonnencremen, Pudern, Zahnpasta und Zigaretten-deckblättern verwendet. TiO<sub>2</sub> ist ein relativ leichtes, preiswertes Weißpigment mit guter Deckkraft, das selbst unter aggressiven Umweltbedingungen langzeitstabil bleibt. Die hohe Weißkraft ist durch die starke Lichtbrechung bedingt. Weil TiO<sub>2</sub> UV-Licht 400 nm Wellenlänge vollständig absorbiert, wirkt es zudem als UV-Schutz.

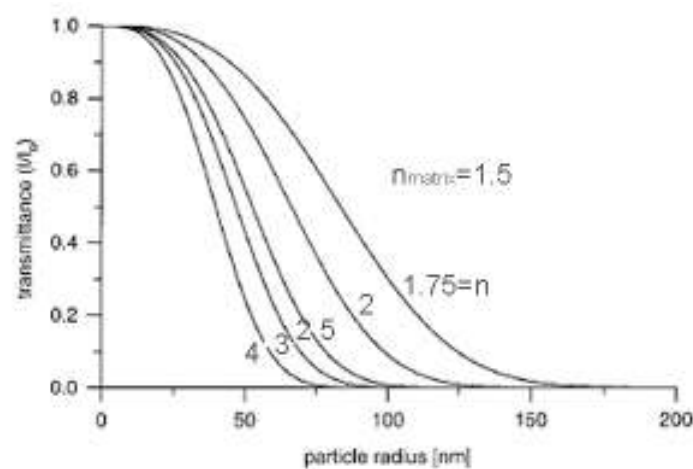
Der hohe Brechungsindex des TiO<sub>2</sub> kommt jedoch erst in transparenten Systemen, in TiO<sub>2</sub>-Einkristallen oder -Nanodispersionen zur Geltung. Die Einkristalle haben keinen Markt gefunden, weil TiO<sub>2</sub> für Schmucksteine zu weich ist (Mohs-Härten: Anatas 5.5-6, Rutil 6-6.5). Aber in seiner nanogranulären Form erobert das TiO<sub>2</sub> heute schon seine Märkte.

## 5.3 Nanofüllstoffe

Von Nanopartikeln wird in einer allgemein gehaltenen Definition bei einer Partikelgröße unter 100 nm gesprochen. Nach einer schärferen Definition, die den Aspekt der Transparenz hervorhebt, sind Nanopartikeln so klein, daß sie kein Licht mehr streuen, wenn sie in einer Matrix dispergiert vorliegen. Wie Abb. 5.2 zeigt, müssen Partikel mit steigendem Brechungsindex immer kleiner werden, um für Licht unsichtbar zu werden. Bei TiO<sub>2</sub>-Partikeln ( $n \cong 2.6$ ) in einer Polymermatrix ( $n_D = 1.5$ ) kann volle Transparenz erst bei Partikeldurchmessern unter 30 nm erwartet werden.

Tatsächlich verschwinden letzte Streuschleier in Dispersionen sogar erst dann, wenn die Partikeln kleiner als 20 nm sind.

Zu den klassischen Nanopulvern zählen vor allem die Ruße und die pyrogenen Kieselsäuren ( $\text{SiO}_2$ ). Dazu kommen noch verschiedene, meist oxidische Pigmente ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ). Diese anorganischen Materialien werden zur Zeit intensiv weiterentwickelt. Zudem werden auch neue Klassen erforscht, zum Beispiel molekulare Formen des Kohlenstoffs (Fullerene, Nanotubes), nichtoxidische Pigmente (Boride, Carbide, Nitride), metallische Nanocluster und synthetische Zeolithe<sup>[76-81]</sup>.



**Abb.5.2.** *Transparenz eines partikelgefüllten Polymeren (Brechungsindex  $n_{\text{matrix}}=1.5$ ) als Funktion des Radius und des Brechungsindex  $n$  der Partikel<sup>[82]</sup>*

Nanopartikuläre Pulver zeichnen sich durch eine große Partikeloberfläche in der Größenordnung von  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  aus. Diese Partikeln bestehen sozusagen überwiegend aus Oberfläche. Katalytisch oder optisch wirksame Füller sind deshalb in ihrer Nanoform stets aktiver. Nano $\text{TiO}_2$  zum Beispiel zeichnet sich durch erhöhte photokatalytische Wirkung und durch erhöhten UV-Schutz in Sonnencremes aus<sup>[83-85]</sup>.

Die Nanopulver und Nanodispersionen neigen ganz besonders zur Partikelaggregation, weil ihre Ligandenhülle nicht stabil ist. Dieser Effekt wird ausgenutzt:

Das dichte Verfilzen von Nanopartikeln beim Sintern verleiht modernen Keramiken und Metallen eine hohe Dichte und eine extreme Festigkeit.

In Dispersionen und Kompositen, die transparent sein sollen, stört die Partikelaggregation jedoch, weil die Aggregate wieder Licht streuen. Da es in diesem und im nächsten Kapitel um optische Werkstoffe geht, werden Strategien diskutiert, mit denen die Aggregation verhindert werden kann.

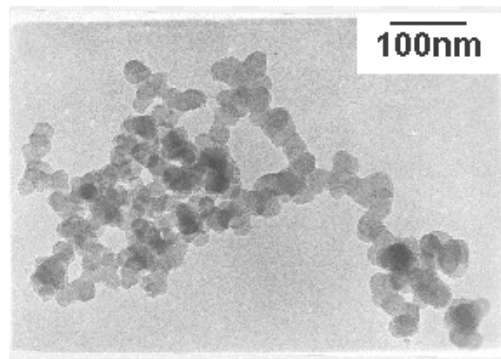
### **5.3.1 Hochtemperaturverfahren**

In der Industrie werden nanogranuläre Pulver, vor allem die Ruße und die Nanosilikate, meistens durch Hydrolyse oder Oxidation von molekularen Precursoren mit Hochtemperaturflammen- oder -plasmaverfahren hergestellt.

#### **5.3.1.1 Ruße**

Ruß wurde schon mit der Entwicklung der Reifenindustrie zum Großprodukt, weil er in Gummi verstärkend wirkt. Der Ruß wird überwiegend mit Techniken des Furnace-Verfahrens<sup>[86]</sup> bei hohen Temperaturen aus organischen Stoffen gewonnen, wobei er in der Gasphase entsteht. Er fällt als feines Pulver an, dessen Körner in submikroskopische Rußaggregate zerteilt werden können.

Diese Aggregate erweisen sich in der elektronenmikroskopischen Analyse als locker verbundene Gruppen von nanoskopischen Primärpartikeln, die verfahrensabhängig 10-100 nm groß sind. Ihre Aggregate können, wie Abb. 5.3 demonstriert, als lockere Fraktale bezeichnet werden. Typische Aggregate im Reifenruß sind größer als in Abb. 5.3 gezeigt, aber strukturell ähnlich. Diese Aggregate binden sich in rußgefülltem Gummi fest an die Elastomermatrix an, teilweise sogar durch chemische Pfropfung, so daß der Ruß die Festigkeit und die Abrasionsresistenz des Gummis wirksam verstärkt<sup>[87-90]</sup>



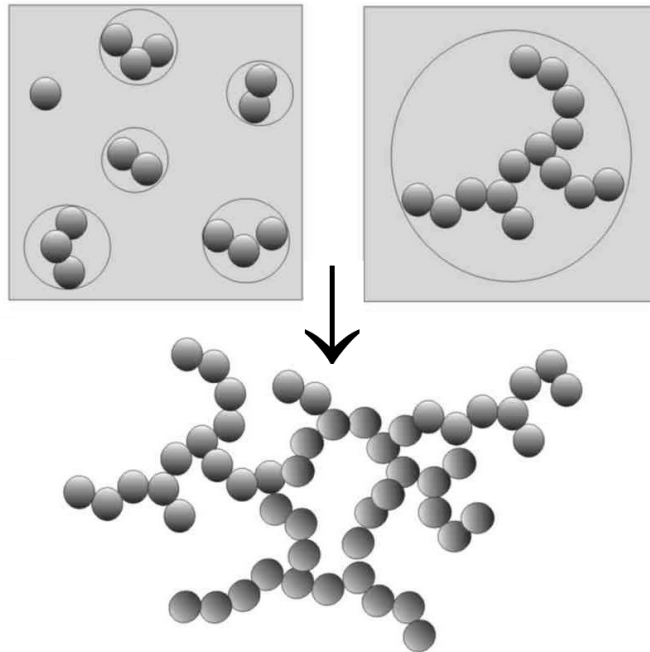
**Abb.5.3.** *Kleines Aggregat aus Nanopartikeln eines Leitrußes mit fraktaler Struktur*

In letzter Zeit sind neben dem verstärkenden Ruß feinteiligere Ruße in den Vordergrund getreten, die als Leitruße in Thermoplasten, Duroplasten und Elastomeren für antistatische und feldabschirmende Eigenschaften sorgen<sup>[91-95]</sup>. Das kleine Aggregat in Abb. 5.3 ist typisch für einen Leitruß.

Die Leitfähigkeit ist eine intrinsische Eigenschaft des Rußes: Ruß besteht aus gittergestörtem Graphit und ist deshalb ein Halbleiter. In Kunststoffen sorgt der Ruß für Antistatik und Feldabschirmung, indem sich die Rußaggregate (Abb. 5.3) in der Kunststoffmatrix zu einem kohärenten Netzwerk verbinden. Dies geschieht durch fraktale Aggregation, die in Abb. 5.4 angedeutet wird. Wenn sich das lockere, perkolierende Netzwerk der Rußpartikel gebildet hat, wird der Kunststoff von durchgängigen Leiterbahnen des Rußes durchzogen und kann deshalb Strom und Wärme ableiten. In der Industrie wird versucht, diesen Perkolationseffekt mit möglichst wenig Ruß herbeizuführen, weil zu viel Ruß die Kunststoffe tiefschwarz einfärbt und insbesondere Thermoplaste versprödet.

Wegen der Aggregation seiner Partikeln kann Ruß nach der obigen Definition nur eingeschränkt als nanogranuläres Material eingestuft werden. Ruß besteht zwar grundsätzlich aus Nanoprimärpartikeln, aber diese verbinden sich schon bei der Herstellung zu festen Primäraggregaten, die sich später nur noch vergrößern, aber nicht mehr verkleinern lassen. Wenn diese Aggregate als die primären Partikeln des

Rußes gewertet werden, sind die meisten Rußtypen als normal gekörnte Pulver anzusehen. Die Pulverkörner des TiO<sub>2</sub>-Weißpigments sind ähnlich groß.



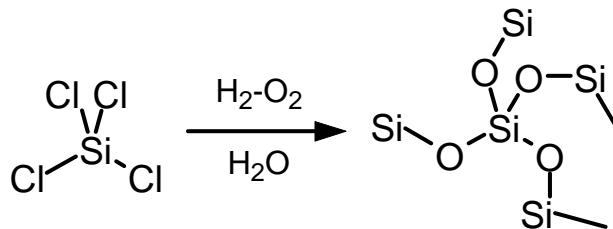
**Abb.5.4.** *Perkolation von Rußaggregaten zum geschlossenen Netzwerk*

### 5.3.1.2 Nanosilikate

Füllstoffe aus Kieselsäure werden in riesigen Tonnagen aus Wasserglas gewonnen, das aus Quarzsand hergestellt wird. Fällungskieselsäuren werden erzeugt, indem der Sand mit Laugen zu Wasserglas aufgeschlossen wird, das dann mit Schwefelsäure in submikrometergroßen Partikeln ausgefällt wird. Diese Kieselsäuren finden Verwendung in Reifen (weißer oder grüner Reifen), wo sie ähnliche Funktionen ausüben wie die Ruße, ferner in Dichtmassen, Kitten und Zahnpasta, als Feuchtigkeitsbinder, zur Oberflächenmattierung von Lacken, als Viskositätsregler, als Entschäumer und in der Papierverarbeitung. Mit Natriumaluminat entstehen aus Wasserglas spezielle Silikate, die Zeolithe, die wegen ihrer nanoporösen Kristallstruktur (Molekularsieb) als Waschhilfsmittel, als Trockenmittel, als Ionenaustauscher und als Katalysatorträger eingesetzt werden<sup>[96]</sup>.

Auf andere Art werden pyrogene Kieselsäuren (Aerosil) produziert, die echte Nanosilikate darstellen. Sie werden durch molekulare Kondensation aus Siliziumtetrachlorid ( $\text{SiCl}_4$ ) synthetisiert, das seinerseits aus Silizium gewonnen wird. Von den pyrogenen Kieselsäuren, die bisher überwiegend als rheologisch aktive Verarbeitungshilfsmittel in Lacken, Tinten, Klebstoffen, Kosmetika, Nahrungsmittel, Futter und Kunststoffen sowie als Oberflächenschutz von Polymerschichten eingesetzt werden, werden jährlich 0.2 Mto produziert.

Im Aerosilprozeß werden pyrogene Kieselsäuren in der Knallgasflamme durch Flammpyrolyse von  $\text{SiCl}_4$  erzeugt (Schema 5.1).



**Schema 5.1.** Flammpyrolyse von  $\text{SiCl}_4$

Im Gegensatz zum kristallinen Quarz ist Aerosil amorph. Die Primärpartikel weisen Durchmesser von 7-40 nm auf und aggregieren bei der Synthese kaum, weniger als Rußpartikel.

Bei hohen Temperaturen können solche  $\text{NanoSiO}_2$ -Partikel sehr effektiv miteinander versintert werden, so daß Keramiken mit einer früher nicht für möglich gehaltenen Festigkeit entstehen. Im Flugzeug-, Fahrzeug- und Maschinenbau ersetzen diese Hochleistungskeramiken an thermisch oder tribologisch extrem belasteten Stelle zunehmend die Metalle<sup>[97,98]</sup>.

In flüssigen Medien bauen die Nanosilikate wie die Ruße lose, über Wasserstoffbrücken stabilisierte Perkulationsnetzwerke (Abb. 5.4) auf, die den verdickenden Thixotropie-Effekt bewirken, der in Salben und Lacken, aber auch in Nahrungsmitteln

erwünscht ist. Anders als bei den Rußen kann sich dieses Netzwerk sogar permanent verfestigen. Dieses stabile NanoSiO<sub>2</sub>-Netzwerk ist bei Gummiartikeln von Vorteil. Es verfestigt den Gummi so, daß der rußfreie (grüne), in vielen Eigenschaften überlegene Reifen entwickelt werden konnte.

Diese Aggregate können sich auch nachteilig auswirken. Flüssigkeiten mit Nanosilikaten können beim Stehen, zum Beispiel bei einem Produktionsstopp, irreversibel vergelen. Um die Nanopartikel zu schützen, wurden deshalb Hydrophobierverfahren entwickelt, bei denen die Partikeloberflächen mit Silanen bedeckt werden. Bereits 1962 kam Dimethyldichlorsilan (DDS) auf den Markt und später eine Vielzahl von Alkylsilanen und -siloxanen, die zum Teil als Zwischenprodukte bei der Polysiloxansynthese anfallen. Besondere Bedeutung haben Dihydroxypolysiloxan (Silikonöl) und Octamethylcyclotetrasiloxan erlangt. Auch Monomethyltrichlorsilan und das besonders reaktive Hexamethyldisilazan (HMDS) werden großtechnisch als Hydrophobierungsmittel von pyrogenen Kieselsäuren eingesetzt.

Auch harte, kratzfeste Oberflächenschichten können mit Nanosilikaten hergestellt werden. Neben dem Aerosilverfahren haben sich Bedampfungstechniken (CVD) durchgesetzt, bei denen SiO<sub>2</sub>-Precursor, meist Orthosilikate, auf Oberflächen thermisch zersetzt werden, wo sie sich in nanoskaliges SiO<sub>2</sub> umwandeln. Die Nukleierung der Partikel und ihre Aggregation zur kohärenten Filmschicht laufen praktisch zugleich ab<sup>[99]</sup>.

### **5.3.1.3 NanoTiO<sub>2</sub>**

Die Syntheseverfahren für NanoTiO<sub>2</sub> und viele seiner Eigenschaften und Einsatzfelder ähneln denen des NanoSiO<sub>2</sub>. Speziell sind allerdings die optischen Eigenschaften des NanoTiO<sub>2</sub>, die auch wichtige Anwendungen bestimmen:

- *UV-Schutz:* NanoTiO<sub>2</sub> ist zwar transparent für sichtbares, aber nicht für UV-Licht.

- *Brechkraft:* Im sichtbaren Licht zeichnet sich NanoTiO<sub>2</sub> durch seinen hohen Brechungsindex aus (während der des NanoSiO<sub>2</sub> im Bereich der Kunststoffe liegt).
- *Photokatalyse:* Licht im nahen UV und im Sichtbaren entspricht energetisch der Bandlücke des TiO<sub>2</sub> bei 3.25 eV. Im Sonnenlicht (künstliches Licht ist zu schwach) werden Elektronen-Paare erzeugt, die antibakteriell wirken<sup>[100]</sup>.

Für Anwendungen in Pulverform wird NanoTiO<sub>2</sub> in der Industrie analog zum NanoSiO<sub>2</sub> meist im Aerosilverfahren aus TiCl<sub>4</sub> hergestellt<sup>[101-104]</sup>. TiCl<sub>4</sub> ist eine farblose, extrem hydrolyseempfindliche Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 138°C, die durch Carbochlorierung von natürlichem Rutil oder Ilmenit erzeugt wird. Das NanoTiO<sub>2</sub> fällt in der Regel in Form des Anatas an, obwohl bei den hohen Prozeßtemperaturen der Rutil stabiler ist. In der Anorganik ist die bevorzugte Bildung von metastabilen Modifikationen bei Nukleierungsprozessen weit verbreitet.

Mit dem Aerosilverfahren präparierte NanoTiO<sub>2</sub>-Pulver bestehen aus Primärpartikeln, die wie NanoSiO<sub>2</sub> etwas zur Aggregation neigen. Einige industrielle Typen werden in Tab. 5.1 vorgestellt.

Die TiO<sub>2</sub>-Pulver fallen in geringen Schüttdichten an, die beim P25 zum Beispiel nur bei 130 g/l liegt. Bei der Dispergierung in Flüssigkeiten werden diese industriellen Pulver meist nicht ganz in ihre Primärpartikeln zerteilt, sondern in größere Aggregate, die mit Ultraschall aufgebrochen werden müssen.

**Tab.5.1.** Hersteller und Eigenschaften von industriell hergestellten NanoTiO<sub>2</sub>-Typen

Hersteller	Typ	Durchmesser [nm]	Anwendung
Degussa	P25	21-40	Farbgeber, Implantate Aluminiumformteile
Degussa	T805	21-40	Sonnenschutzmittel
Ishihara	ST-01	7-25	Wasserbehandlung, Fleckenentferner
Millennium Chemicals	Tiona568	30-60	Katalysatoren, Pigment

In dieser Hinsicht sind die Tieftemperaturverfahren des Sol-Gel-Prozesses überlegen, die deshalb zunehmend die Hochtemperaturverfahren des Aerosil- und CVD-Prozesses verdrängen. Die Sol-Gel-Verfahren gehen von organischen Estern  $Ti(OR)_4$  der Orthotitansäure aus, die naßchemisch hydrolysiert werden.

## 5.4 Sol-Gel-Prozeß

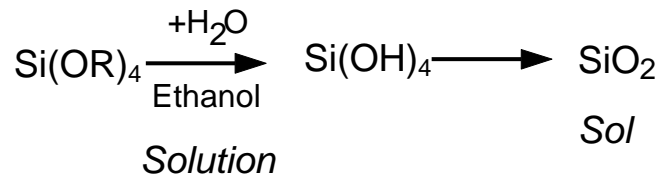
Bei den bisher angesprochenen Verfahren werden die Nanopartikel bei hohen Temperaturen hergestellt. Bei den Nanooxiden geht die Synthese dabei immer von einkernigen Precursoren wie  $SiX_4$  oder  $TiX_4$  aus, die hydrolysiert werden. Solche Reaktionen können mit ähnlichen Precursoren aber auch im Bereich der Raumtemperatur in flüssigen Medien durchgeführt werden, wobei meist das Stadium der Orthosäuren ( $Si(OH)_4$ ,  $Ti(OH)_4$ ) durchlaufen wird.

Auf diese Weise werden wässrige Kieselsole mit Partikeln im Größenbereich von 5-100 nm mit hohen Konzentrationen bis 50 Gew% durch Kondensation von Wasserglas, dem Natriumsalz der Orthosäure  $SiOH_4$ , hergestellt, wobei die  $SiO_2$ -Partikel durch einen geringen NaO-Anteil anionisch stabilisiert werden. Die Sole sind dünnflüssig und wegen ihrer breiten Partikelgrößenverteilung etwas trüb. Der Vorteil dieser Sole gegenüber den schon genannten Fällungskieselsäuren besteht darin, daß sie nicht als Pulver, sondern als wässrige Dispersionen appliziert werden können<sup>[105]</sup>. Mit dieser Methode ist es allerdings nicht möglich, noch kleinere, wirklich nanoskalige Partikel zu synthetisieren, die zu transparenten Solen führen. Auch ist es unmöglich, den Partikeln in enger Größenverteilung herzustellen.

Dieses Potential hat aber ein anderes Tieftemperatur-Verfahren, das als *Sol-Gel-Prozeß* bezeichnet wird. Beim Sol-Gel-Prozeß wird ein Precursor, oft ein Orthoesters der anorganischen Säure ( $Si(OR)_4$ ,  $Ti(OR)_4$ ), in einem kontrollierten Ablauf von Hydrolyse und Kondensation in meist alkoholische Sole von kolloidalen Mikro- oder Nanopartikeln des Oxids ( $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ) umgewandelt<sup>[106,107,135-137]</sup>.

### 5.4.1 Moderne Keramik

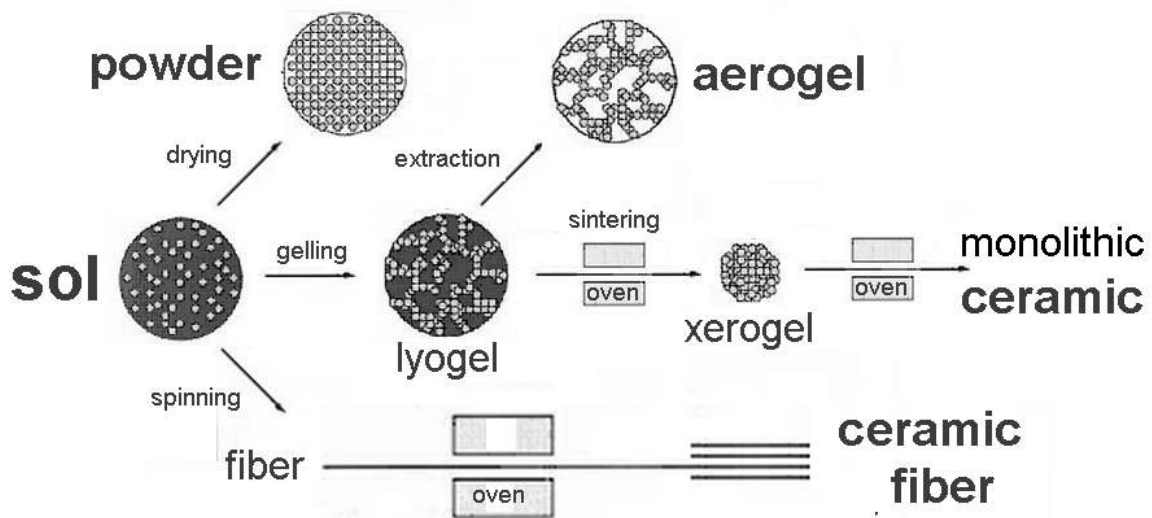
Schon im neunzehnten Jahrhundert wurden erste Arbeiten zur Hydrolyse von Tetraethylorthosilikat ( $\text{Si}(\text{OEt})_4$ , TEOS) publiziert, die zu  $\text{SiO}_2$ -Solen führt<sup>[108-110]</sup>.



In den fünfziger Jahren des letzten Jahrhunderts wurden dann die ersten kommerziellen  $\text{SiO}_2$ -Pulver auf Sol-Gel-Basis entwickelt<sup>[111]</sup>.

Danach wurde die Entwicklung von Hochleistungsmaterialien in die in Abb. 5.5 ange deuteten Richtungen vorangetrieben. Die Verfahren wurden so optimiert, daß Sole aus nanoskopischen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln im Größenbereich von 5-50 nm entstehen. Diese Sole verwandeln sich beim Filmgießen oder Spin-Coating auf Substraten zunächst durch Partikelaggregation in Lyogele. Aus diesem Zustand können Keramikfasern gesponnen werden. Meist wird das Lyogel aber zum Xerogel getrocknet, das dann zur Keramik versintert wird<sup>[106,111-113]</sup>.

Da die Nanopartikel aus dem Gelzustand, der in allen Prozeßstadien in wohldefiniertes Weise eingestellt und kontrolliert werden kann, sehr kompakt versintert werden können, entstehen hochfeste Keramiken. In der Vergangenheit, gleichwohl noch praxisüblichen Sintern von konventionellen Keramikpulvern und sogar beim Sintern von modernen Nanopulvern aus dem Aerosilverfahren gibt es eine solche detaillierte Prozeßkontrolle nicht<sup>[112]</sup>.



**Abb.5.5.** Weiterverarbeitung von Solen<sup>[112]</sup>

Besondere Beachtung findet deshalb die Struktur der Gele. Das Lyogel besteht aus einer Matrix des Dispergiermittels, die von einem  $\text{SiO}_2$ -Perkolationsnetzwerk (Abb.5.4) durchzogen wird. Dieses Lyogel entspricht exakt der Definition eines Gels: Gele sind leicht deformierbare, aber formbeständige disperse Systeme, die aus einem festen, lockeren dreidimensionalen Netzwerk bestehen, das die Matrix des Dispergiermittels durchzieht.

Auf Xerogeले trifft diese Definition eigentlich schon nicht mehr zu, da das Medium fehlt, das dem Gel seine Wackelpudding-Konsistenz verleiht. Sie bestehen nur noch aus dem aggregierten  $\text{SiO}_2$ . Beim Trocknen des Lyogels zum Xerogel bleibt das fraktale  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk lokal noch erhalten, bricht aber global zusammen. Das Xerogel wird schließlich in einem Aushärtungsschritt, in dem die Kondensation vervollständigt wird, zur kompakten, monolithischen Keramik versintert<sup>[114]</sup>.

In Spezialfällen kann das Netzwerk des Lyogels das Trocknen sogar unzerstört überstehen: Beim Trocknen unter überkritischen Bedingungen gelingt es, das Dispergiermittel aus den Lyogelen so schonend zu entfernen, daß das nackte Netzwerk als hochporöses Aerogel zurückbleibt (mit einer sehr geringen Dichte um  $0.08 \text{ g/cm}^3$ )<sup>[115]</sup>.

Zur Verbesserung der Elastizität der extrem spröden Keramikfilme wurden die Orthosilikate mit Organotrialkoxysilanen versetzt, deren Alkylrest einen organischen Anteil in die anorganische SiO<sub>2</sub>-Matrix einbringt<sup>[116]</sup>.

Mit verschiedenen Varianten des Sol-Gel-Verfahrens wurden außer Silikat- auch Titanat, Zirkonat- und Aluminatkeramiken und -oberflächenbeschichtungen hergestellt.

Nicht immer werden bei Sol-Gel-Synthesen Nanopartikel angestrebt. Mikropartikel mit Durchmessern über 100 nm sind sogar in noch viel größerer Vielfalt hergestellt worden, nicht nur als Oxide, sondern auch als Salze verschiedenster Art. Abhängig vom Precursor und den Bedingungen entstehen Partikel recht einheitlicher Größe als Kugeln, aber auch in anisotropen Formen wie Nadeln, Polygonen oder Plättchen<sup>[117]</sup>.

Aus den Rezepten in der Literatur geht hervor, daß es für die Herstellung solcher Partikel meistens weder chemische noch physikalische Leitlinien oder Modelle gibt. Als Ausnahme ist das SiO<sub>2</sub> anzusehen, bei dem die kontrollierte Herstellung extrem wohldefinierter Mikropartikel gelungen ist. Die Synthese ist als Stöber-Prozeß in die Literatur eingegangen.

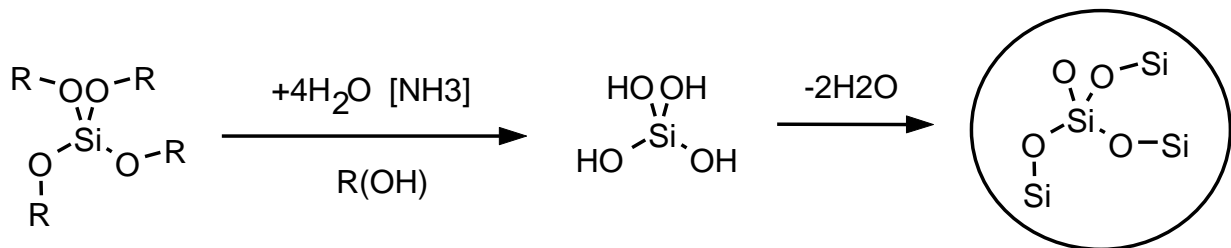
#### **5.4.2 Stöber-Prozeß**

Die Sol-Gel-Synthese von Solen mit monodispersen, MikroSiO<sub>2</sub>-Partikeln mit Kugelgestalt wurde 1968 von Stöber beschrieben und trägt bis heute seinen Namen<sup>[118]</sup>.

Diese Partikel waren und sind für Anwendungen in Dispersionen und Kompositen gedacht, wo sie in partikulärer Form dispergiert sein sollen, weshalb die bei der Keramikherstellung so wichtige Gelbildung vermieden werden muß. SiO<sub>2</sub>-Sole haben inzwischen sehr verschiedene Anwendungen gefunden. Optisch besonders interessant sind

- MikroSiO<sub>2</sub>-Sole mit Partikeln monodisperser Größenverteilung im Durchmesserbereich von 100-300 nm, die in kolloidal-kristalliner Gitterordnung zu besonderen Effekten der farbselektiven Lichtstreuung führen<sup>[119-121]</sup>, und
- NanoSiO<sub>2</sub>-Sole, die mit Durchmessern von 5-50 nm mit dem gleichen Verfahren zugänglich sind, die in Dispersionen unsichtbar sind<sup>[122,123]</sup>.

Im Stöber-Prozeß werden flüssige oder feste aliphatische Orthoester der Kieselsäure (Orthosilikate, Si(OR)<sub>4</sub>), die als Precursor dienen, mit wässrigem Ammoniak als Katalysator und Stabilisator in alkoholischer Lösung R(OH) hydrolysiert und kondensiert (Schema 5.2).



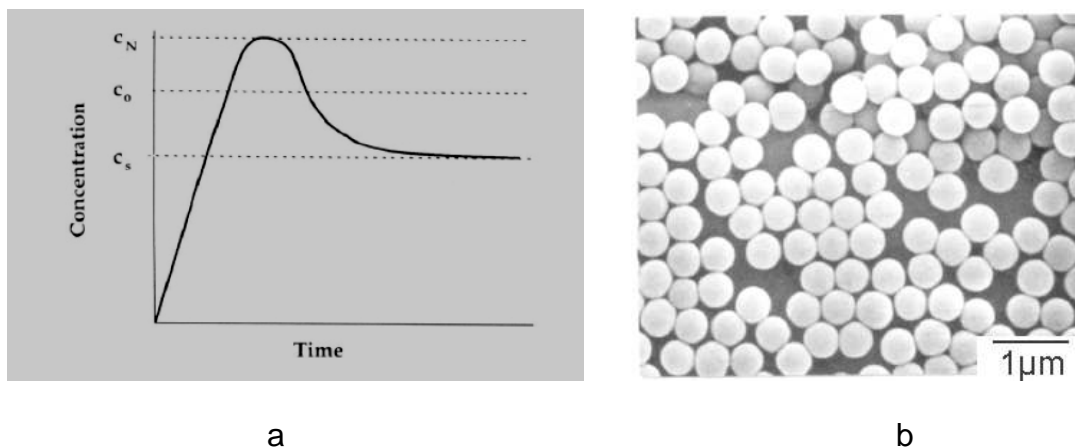
**Schema 5.2.** Sol-Gel-Verfahren: Stöber-Prozeß für monodisperse SiO<sub>2</sub>-Partikel aus einem Tetraalkylorthosilikat

Ammoniak komplexiert die entstehenden Partikel, wodurch das Partikelwachstum gebremst wird. Dadurch werden die Schritte der Nukleation und des Wachstums der Partikel voneinander getrennt, weshalb alle Partikel ungefähr gleich schnell auf fast gleiche Größen wachsen<sup>[124,125]</sup>.

Ein ähnlicher Ablauf von Keimbildung und Wachstum ist in der Organik seit langem bei Emulsionspolymerisationen bekannt. Wie dort ist auch beim Stöber-Prozeß zu beobachten, daß die Größenverteilung der Partikel im Laufe des Wachstums immer enger wird.

Der Ablauf ist als Prozeßfolge von Keimbildung und Wachstum einzustufen. Die für diese Prozesse existente Theorie wurde von LaMer speziell für den Sol-Gel-Prozeß formuliert<sup>[126,127]</sup>. Wie in Abb. 5.6a angedeutet, steigt die Konzentration der Orthosäure

$\text{Si}(\text{OH})_4$  am Anfang stetig bis zu einer überkritischen Konzentration  $C_N$ , bei der eine schnelle Keimbildung einsetzt. Die Konzentration fällt dadurch wieder auf eine unterkritische Konzentration  $C_0$ , wodurch die Keimbildung wieder gestoppt wird. Die weitere Kondensation speist ausschließlich das Partikelwachstum, wobei die Säurekonzentration allmählich auf einen Gleichgewichtswert  $C_s$  fällt. Wie Abb. 5.6b beweist, sind die aus diesem Prozeß hervorgehenden  $\text{SiO}_2$ -Partikel ungefähr von Kugelgestalt und ungefähr gleich groß.



**Abb.5.6.** Stöber-Prozeß: (a) Konzentrationsverlauf der Orthosäure nach<sup>[126,127]</sup>  
(b) monodisperse  $\text{SiO}_2$ -Mikropartikel von Stöber

Im wesentlichen gelten diese Vorstellungen für Mikropartikel auch heute noch als zutreffend<sup>[128-131]</sup>.

Es ist allerdings schwierig, aus dem LaMer-Modell konkrete Hinweise abzuleiten, die eine Voraussage der Partikelgröße als Funktion diverser Rezeptänderungen erlauben. Experimentell wurde festgestellt, daß der Stöber-Prozeß in folgender Weise beeinflusst werden kann<sup>[132-134]</sup>.

$\text{Si}(\text{OR})_4$ : Mit steigender Konzentration wachsen die Partikel.

*Rest R:* Die Hydrolyse verlangsamt sich von R=Methyl bis R=Pentyl, wodurch das Partikelwachstum gefördert wird.

*Rest R:* Die SiO<sub>2</sub>-Kugeln wachsen von R=Methyl bis R=Pentyl von Durchmessern unter 100 nm bis über 1 µm.

*H<sub>2</sub>O-Gehalt:* Bei geringem Wasserüberschuß entstehen kleine Partikel, bei hohem Überschuß wird ein Maximum der Kugelgröße durchschritten.

*NH<sub>3</sub>-Gehalt:* Mehr Ammoniak führt stetig zu größeren Kugeln, so daß das Maximum bei der Sättigungskonzentration erreicht wird.

*Temperatur:* Erhitzen des SiO<sub>2</sub>-Sols begünstigt das Vergelen.

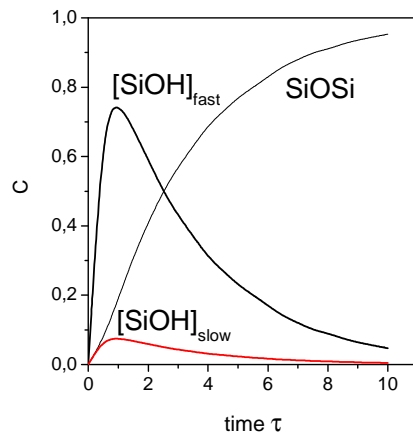
Extrem feinteiliges NanoSiO<sub>2</sub> entsteht, wenn mit sehr wenig Ammoniak und Wasser gearbeitet wird. Daraus kann ein Schluß gezogen werden, der sich aus Abb. 5.7 ableitet. Der Stöber-Prozeß wird von den Reaktionsstufen der Hydrolyse (hyd) und der Kondensation (cond) nach



getragen. Eine einfache Modellkalkulation ergibt für diese Folge von zwei Reaktionen die kinetischen Kurven in Abb. 5.7: Wenn die Hydrolyse viel schneller läuft als die Kondensation ( $v_{\text{hyd}} \gg v_{\text{cond}}$ ), sind beide Prozesse klar voneinander getrennt. Die Säure baut sich in hoher Konzentration auf und bildet viele Keime, die nicht oder kaum wachsen. Im umgekehrten Fall bleibt die Säurekonzentration gering und es bilden sich wenige Keime, die dann wachsen.

Allgemein ist festzustellen, daß die alkalische Hydrolyse eher zu kompakten, großen Partikeln führt (wie beim Stöber-Prozeß), während die schnellere saure Hydrolyse,

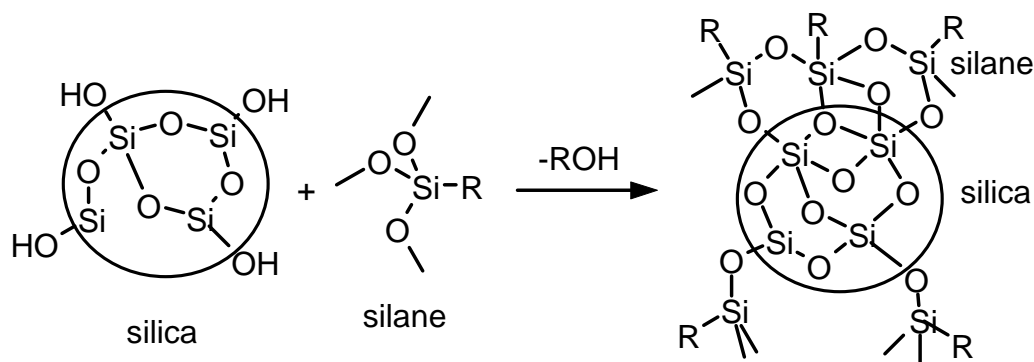
die allerdings schwerer zu beherrschen ist, zu Nanopartikeln führt, die zum fraktalen Aggregieren neigen<sup>[135-137]</sup>.



**Abb.5.7.** Konzentrationen der Säure- ( $SiOH$ ) und Kondensatfunktionen ( $SiOSi$ ), wenn die Hydrolyse zehnmal schneller (fast) oder langsamer (slow) ist als die Kondensation

### 5.4.3 Partikelstabilisierung

Um die Gelbildung zu vermeiden, werden die  $SiO_2$ -Partikeln mit einer sterischen Schutzhaut aus Silanen umhüllt. Viele der Si-Atome auf der Partikeloberfläche tragen OH-Funktionen, die leicht mit den Alkoxyfunktionen von Trialkoxyalkylsilanen, meist Trimethoxyalkylsilanen  $RSiOMe_3$ , kondensieren (Schema 5.3).



### **Schema 5.3.** *Silanisierung von SiO<sub>2</sub>-Partikeln mit einem Trimethoxyalkylsilan*

Die Silanmoleküle kondensieren auf der Partikeloberfläche, aber auch miteinander, wobei die Alkylgruppen R eine organische Außenhaut bilden, die sterischen Schutz vor Partikelkoaleszenz gewährt. Die Si-C-Bindung ist thermisch außerordentlich resistent und hydrolytisch unempfindlich, weshalb die organische Schutzhaut sehr stabil ist<sup>[138-140]</sup>.

Die Alkylgruppen R der Silane können mit verschiedenen reaktiven Gruppen besetzt sein, so daß die organische RSiOMe<sub>3</sub>-Außenhülle der SiO<sub>2</sub>-Partikel an Oberflächenreaktionen teilnehmen kann. Dieser Aspekt wird später wieder aufgegriffen. Inzwischen sind funktionelle Silane in großer Zahl kommerziell verfügbar.

In der Siliconindustrie werden seit der Entwicklung der Polysiloxansysteme in den 40er Jahren synthetische Kieselsäuren vor allem als Verstärkerfüllstoff eingesetzt. Insbesondere die nach dem Aerosil-Verfahren hergestellten pyrogenen Kieselsäuren waren ein permanenter Wegbegleiter des Siliconkautschuks und haben bis heute maßgeblich an dem Erfolg dieses Elastomers mitgewirkt. Inzwischen ist neben den hydrophilen Verstärkerkieselsäuren auch eine große Anzahl hydrophober Produkte bekannt, die für spezielle Anwendungen entwickelt wurden, vor allem als Sedimentationshilfen in Dispersionen<sup>[141-144]</sup>.

## 5.5 NanoTiO<sub>2</sub>-Dispersionen nach dem Sol-Gel-Verfahren

Der kontrollierte Keimbildungs und Wachstumsmechanismus des Stöber-Prozesses, der zu kondensierten Si-O-Bindungsnetzwerken führt, ist nur möglich, weil die Si-O-Bindung nicht ionisch, sondern kovalent ist. Die Kondensationsschritte erfolgen nacheinander, Schritt für Schritt, weshalb ihre Kinetik kontrolliert werden kann. Die Kinetik ähnelt somit vielmehr den Polykondensationen von organischen Monomeren, die zu Kunststoffen führen, als den Fällprozessen von anorganischen Salzen.

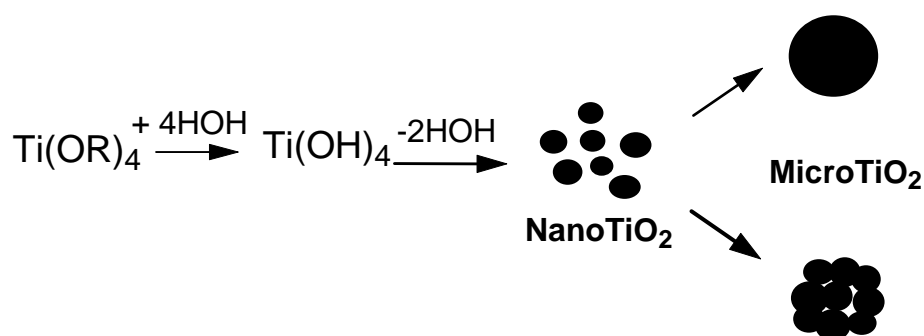
Neben SiO<sub>2</sub> können auch andere Oxide mit wenigstens teilweise kovalent-koordinativen Metall-Sauerstoff-Bindungen mit Sol-Gel-Verfahren nanopartikulär hergestellt werden. Wichtig sind Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> und vor allem TiO<sub>2</sub>. Diese Oxide verfügen auf der Partikeloberfläche ebenfalls über OH-Funktionen, die mit Alkylsilanen reagieren können, so daß ein Übergang zu organischen Reaktionen im Umfeld der Partikel möglich ist.

Die Herstellung des NanoTiO<sub>2</sub> ähnelt deshalb der von NanoSiO<sub>2</sub>, doch hydrolysieren Tetralkylorthotitanate Ti(OR)<sub>4</sub> viel schneller als die Orthosilikate<sup>[145]</sup>. Bisher wurde meist in neutralen Ethanol-Wasser-Gemischen gearbeitet, denen zuweilen Salze zugesetzt wurden. Meist scheint wie beim Stöber-Prozeß der LaMer-Mechanismus von Keimbildung und Wachstum (Abb. 5.7) befolgt zu werden<sup>[146-148]</sup>.

Die Kinetik der Kondensation und die Partikelgröße hängen in erster Linie vom Wassergehalt ab. Als Parameter wird in der Literatur das molare Wasser-Alkoxid-Verhältnis angegeben, wobei mit Alkoxid die Ti-OR-Gruppen im Titanat gemeint sind. Viel Wasser beschleunigt die Reaktion und führt zu größeren Partikeln. Bei besonders hohen Wasser-Alkoxid-Verhältnissen (über 100), wo das Medium schon fast als wässrig bezeichnet werden muß, wurde jedoch beobachtet, daß zunächst wie bei wenig Wasser sehr kleine Nanopartikel entstehen, die dann aber aggregieren<sup>[149,150]</sup>.

Dabei bilden sich kompakte Aggregate. Anstatt durch fraktale, diffusionsgetriebene Aggregation lockere Perkulationsnetzwerke wie in Abb. 5.4 aufzubauen, die das System zum Vergelen bringen, schließen sich die Nanopartikel zu größeren Kugeln zusammen, die in TEM-Aufnahmen monolithisch erscheinen. Oberflächenanalysen an solchen MikroTiO<sub>2</sub>-Kugeln bewiesen aber, daß sie tatsächlich Aggregate aus viel kleineren NanoTiO<sub>2</sub>-Partikeln darstellen.

Diese kompakte Nanoaggregation widerspricht dem LaMer-Mechanismus (Abb. 5.6), der das Wachstum der Kugeln dem stetigen Aufwachsen von Ti(OH)<sub>4</sub>-Molekülen zuschreibt. Wie in Schema 5.4 skizziert, muß man stattdessen einen zweistufigen Kondensationsmechanismus annehmen, mit einer ersten Stufe der NanoTiO<sub>2</sub>-Nukleierung und einer zweiten der Aggregation dieser NanoTiO<sub>2</sub>-Partikel zu den MikroTiO<sub>2</sub>-Partikel. Rätselhaft bleibt dabei, warum aus diesem Prozeß Mikropartikel mit enger Größenverteilung von fast perfekter Kugelgestalt resultieren. Auf diesen Punkt wird später nochmals eingegangen<sup>[150,151]</sup>.

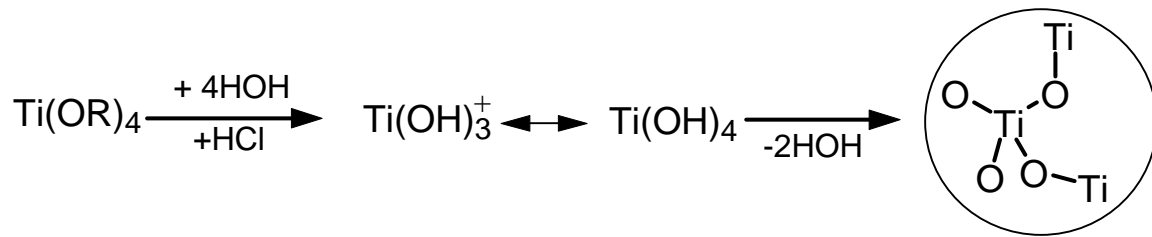


**Schema 5.4.** Partikelvergrößerung durch Wachstum oder Nanoaggregation

Versuche, die Aggregate mit starken Säuren oder Ultraschall aufzubrechen (Deagglomeration oder Peptisierung), sind nur mäßig erfolgreich. Der Zustand der NanoTiO<sub>2</sub>-Primärpartikel wird nicht mehr erreicht<sup>[153]</sup>.

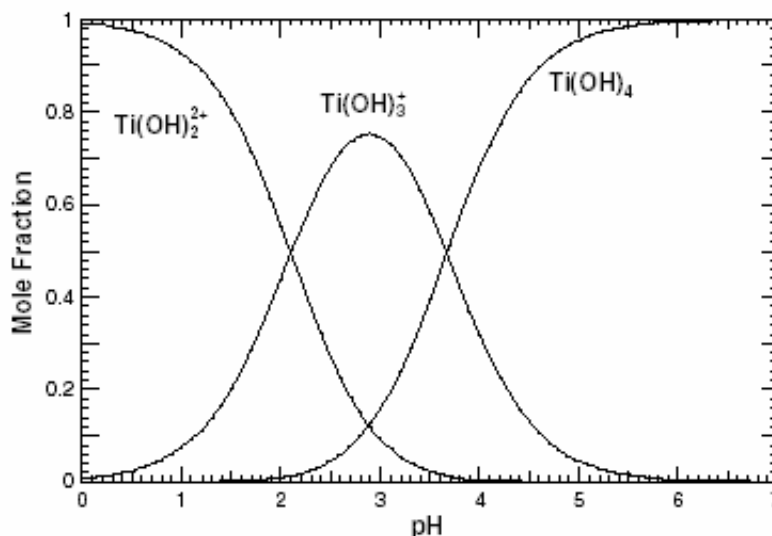
Wesentlich verlässlicher können NanoTiO<sub>2</sub>-Partikeln mit Durchmessern von höchstens 20 nm synthetisiert werden, wenn man in sauren ethanolischen Lösungen arbeitet. Die Säure sorgt durch Protonierung der Orthotitansäure Ti(OH)<sub>4</sub> für eine

überlegene Prozeßkontrolle. Das Orthotitanat  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  wird vor allem zu den Ionen  $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$  (und  $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ ) hydrolysiert (Schema 5.5)<sup>[154,155]</sup>.



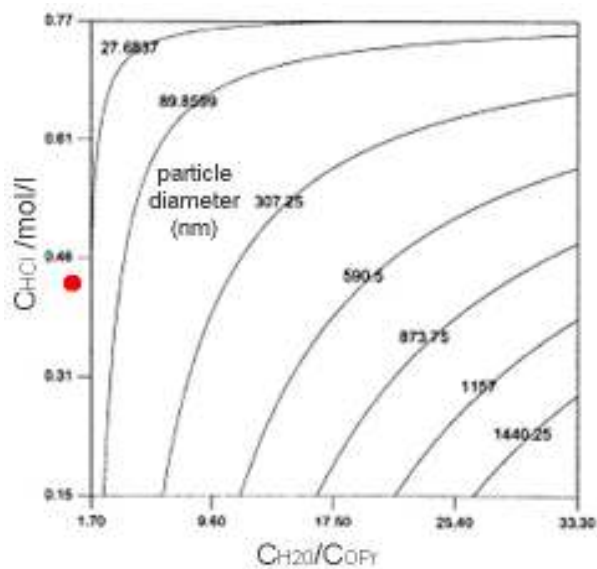
**Schema 5.5.** Hydrolyse und Kondensation von  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  im sauren Medium

In Abb. 5.8 wird die in Modelluntersuchungen ermittelte pH-abhängige Verteilung der verschiedenen Spezies gezeigt<sup>[156]</sup>.



**Abb.5.8.** Dominante  $\text{Ti}(\text{OH})_x$ -Spezies bei verschiedenen pH-Werten<sup>[156]</sup>

Detaillierte kinetische Studien der Sol-Gel-Herstellung von  $\text{TiO}_2$ -Partikeln in sauren Wasser-Alkohol-Gemischen<sup>[157]</sup> bestätigten, wie entscheidend das Wasser-Alkoxid-Verhältnis die Produkte beeinflusst, erwiesen aber darüber hinaus die ebenso große Bedeutung der HCl-Konzentration ist. Aus Abb. 5.9 ist abzulesen, daß kleine  $\text{NanoTiO}_2$ -Partikel wenig Wasser und viel Säure erfordern.

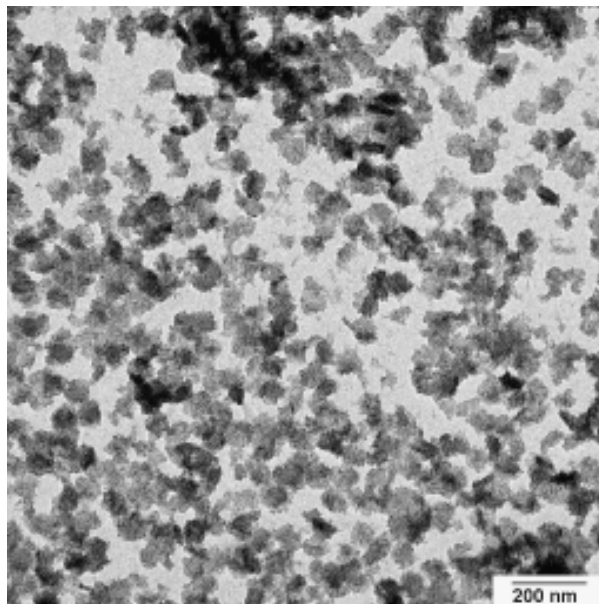


**Abb.5.9.** Nanopartikel aus  $Ti(Opr)_4$ :  $TiO_2$ -Partikelgröße als Funktion des Wasser-Alkoxid-Verhältnisses  $C_{H_2O}/C_{OPr}$  und der HCl-Konzentration  $C_{HCl}^{[157]}$ , roter Punkt: Systempunkt der in Abschn. 5.5.2.2 beschriebenen Synthesevorschrift für  $NanoTiO_2$

Wie beim  $NanoSiO_2$  sind auch die  $NanoTiO_2$ -Partikeln aus Sol-Gel-Synthesen praktisch amorph. Erst Kalzinieren des isolierten Pulvers bei Temperaturen über 200 °C führt zum Anatas und über 600 °C schließlich zum Rutil<sup>[158]</sup>.

In der Industrie wird  $NanoTiO_2$  mit Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung von hochbrechenden Oberflächenschichten und Lacke auf optischen Linsen und in elektronischen Teilen hergestellt<sup>[181]</sup>, aber auch für elektronischen Tinten sowie als UV-Schutz in Sonnencremes und als antibakterieller Photokatalysator<sup>[159]</sup>.

In Abb. 5.10 werden  $NanoTiO_2$ -Partikel von Millenium Chemicals gezeigt, die zu den wichtigsten Anbietern zählen.



**Abb.5.10.** TEM-Aufnahme von kommerziellen NanoTiO<sub>2</sub>-Partikeln (Millenium Chemicals)

### 5.5.2 Rezeptoptimierung von NanoTiO<sub>2</sub>-Dispersionen

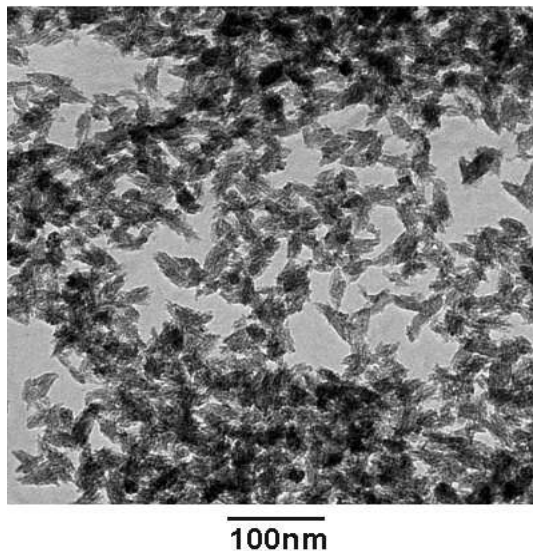
Der größte Nachteil der bekannten Sol-Gel-Verfahren für NanoTiO<sub>2</sub> besteht darin, daß der TiO<sub>2</sub>-Gehalt in den entstehenden Solen allenfalls 2 Gew% beträgt, oft noch weniger, weil der Prozeß bei höheren Konzentrationen außer Kontrolle gerät und zur Aggregation führt. Damit sind diese Verfahren für die Industrie weniger attraktiv, weil der Produktionskreislauf mit zu viel Lösemittel belastet wird.

In dieser Arbeit wurde vergeblich versucht, in Anlehnung an publizierte Vorschriften konzentriertere NanoTiO<sub>2</sub>-Ethanoldispersionen herzustellen<sup>[160-164]</sup>. Deshalb wurden andere Medien getestet, THF, Aceton, DMF und auch MMA. Keines bewährt sich aber. Schließlich kam der Durchbruch mit Dimethylacetamid (DMAc). Die Rezeptur wird in Abschn. 5.5.2.2 vorgestellt. Davor wird noch ein Versuch in einem Wasser-Essigsäure-Gemisch beschrieben, der unternommen wurde, um zu untersuchen, ob die bekannten Synthesen in Wasser optimiert werden können.

### 5.5.2.1 Essigsäure

Das folgende Rezept führte wie bei der Originalvorschrift<sup>[165]</sup> zu den in Abb. 5.11 gezeigten ellipsoiden Nanopartikeln, die sich beim Redispergieren in Ethanol leider als aggregiert erwiesen. Das Verfahren schien attraktiv, weil das Medium überwiegend aus Wasser besteht.

Eine Lösung von 10 ml Tetraethylorthotitanat (TEOT) in 90ml Isopropanol wurde unter Stickstoffschutz in eine Mischung aus 150 ml Wasser und 80 ml Essigsäure (35 Gew%) getropft. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur und 5 h bei 80 °C war die Reaktion abgeschlossen. Die Produktdispersion enthält 0.8 Gew% NanoTiO<sub>2</sub>. Nach Abziehen der Lösemittel blieb ein weißes Pulver zurück.



**Abb.5.11.** TEM Aufnahme von TiO<sub>2</sub> Nadeln

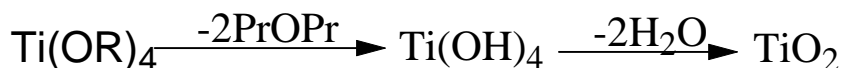
Das Verfahren hat auffällige Nachteile, die sich auch in vielen anderen Vorschriften finden, bei denen nicht in Alkoholen gearbeitet wird: Es muß mit der unangenehmen und schwer abtrennbaren Essigsäure gearbeitet werden, die Reaktionszeiten sind lang, die Temperatur liegt hoch, und die entstehende NanoTiO<sub>2</sub>-Dispersion ist extrem verdünnt. Deshalb wurde versucht, die Essigsäure durch Salzsäure zu ersetzen und die TEOT-Konzentration zu erhöhen. Die Reaktionen führten aber stets zur Koagulation, so daß diese Linie verlassen wurde.

### 5.5.2.2 Dimethylacetamid

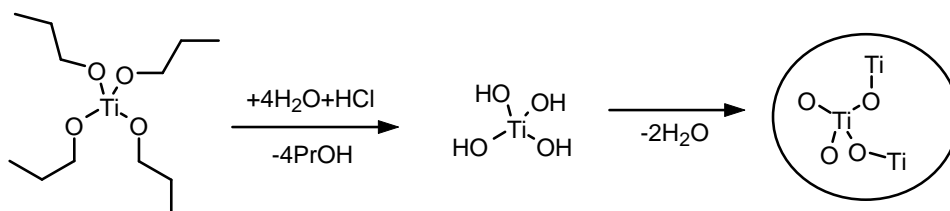
Die Erhöhung der Konzentration an Orthotitanaten  $Ti(OR)_4$  zieht auch ein Anwachsen der Titankationen- und der  $Ti(OH)_4$ -Säurekonzentrationen nach sich. Deshalb wurde nach komplexierenden Lösemitteln gesucht, die den Prozeß auch bei höheren Konzentrationen unter Kontrolle halten können. Titanionen können mit vielen Molekülen und Anionen komplexiert werden<sup>[156]</sup>.

Lösemittel wurden ausgetestet, von denen eine solche Wirkung ausgehen könnte, insbesondere die aprotisch polaren Lösemittel Dimethylsulfoxide (DMSO), Dimethylformamid (DMF) und schließlich Dimethylacetamid (DMAc), das sich bewährte.

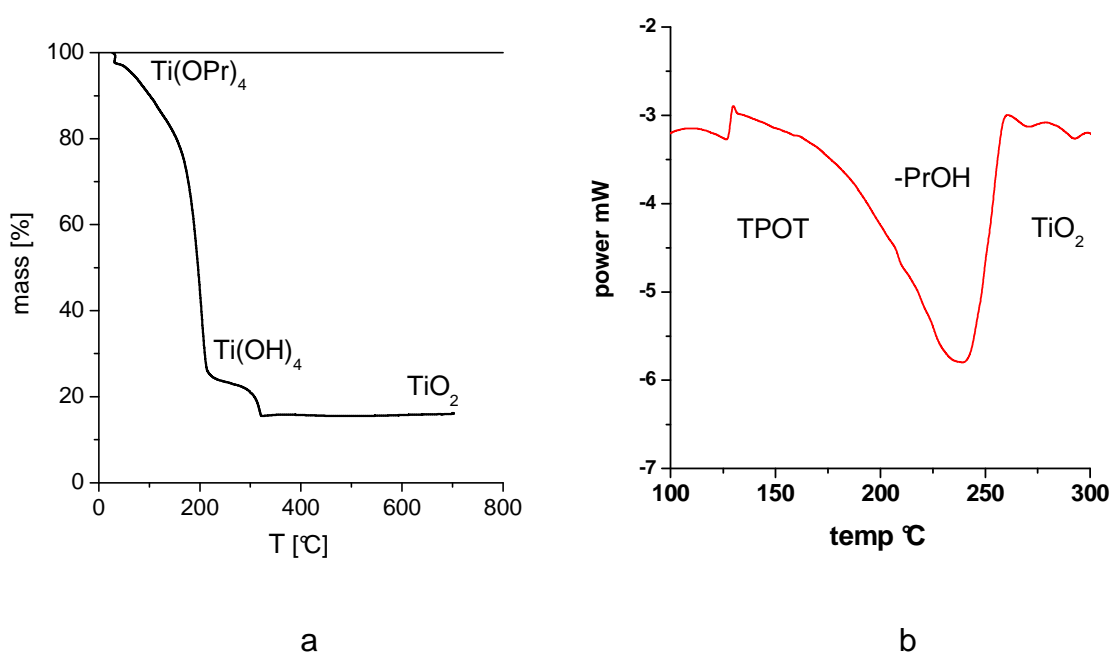
Nachdem Experimente mit Tetraethylorthotitanat (TEOT) in saurem DMAc nicht aussichtsreich verliefen, wurde dann die Reaktion mit Tetrapropylorthotitanat (TPOT) durchgeführt. Das flüssige TPOT zerfällt thermisch in zwei Stufen zum  $TiO_2$ , wie die TGA-Kurve in Abb. 5.12a zeigt, mit der Orthosäure  $Ti(OH)_4$  als Zwischenstufe. Die Kurve kann im ersten Schritt nicht quantitativ ausgewertet werden, weil ein Teil des TPOT verdunstet. Die DSC-Kurve in Abb. 5.12b bestätigt den Verlust des Propanols, wobei mit Aluminium Tegel gearbeitet wurde, so daß die Flüchtigkeit des TPOT keine Rolle spielte.



Die Hydrolyse in saurem DMAc bei Raumtemperatur verläuft ebenfalls über die Zwischenstufe der Orthosäure (Schema 5.6).



**Schema 5.6.** Hydrolyse und Kondensation des Orthoesters  $Ti(OPr)_4$



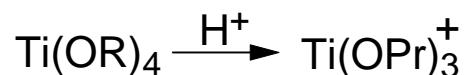
**Abb.5.12.** Thermische Kondensation des Orthotitanats TPOT zum  $\text{TiO}_2$ ,  
 (a) Thermogravimetrie (TGA) mit Zwischenstufe  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ,  
 (b) Differentialthermoanalyse (DSC) mit Peak der PrOH-Eliminierung  
 (Heizrate 5K/min)

Dieser Prozeß wurde optimiert. Beschrieben wird eine Nano $\text{TiO}_2$ /DMAc-Dispersion mit 15 Gew%  $\text{TiO}_2$ -Gehalt. Bis zu dieser Konzentration ist das Verfahren absolut reproduzierbar. Mit erhöhter Emulgatorkonzentration kann der  $\text{TiO}_2$ -Gehalt in der DMAc-Dispersion noch auf 20 Gew% gesteigert werden. Dies ist im Vergleich mit anderen Verfahren zu sehen, bei denen selbst 5 Gew%  $\text{TiO}_2$  nicht annähernd erreicht werden.

In einem 500 ml Erlenmeyerkolben wird ein Gemisch A von 8.5 g (0.47 mol) Wasser, 11 g konzentrierte Salzsäure (37 gew%) und 30 g Dimethylacetamid (DMAc) hergestellt (enthaltend einen Gesamtwassergehalt von 0.86 mol und einen Chlorwasserstoffgehalt von 0.11 mol). Das Gemisch wird in Eis abgekühlt. Dann wird ein aufgerührtes Gemisch B aus 120 g (0.42 mol) flüssigem Tetrapropylorthotitanat (TPOT) und 90 g DMAc in die Lösung A dazugegossen. Dieses Gemisch B ist zweiphasig, weil TPOT und DMAc sich nicht miteinander mischen. Das TPOT ist zunächst in der Form kleiner Tröpfchen im DMAc dispergiert. Das Gemisch wird gerührt, wobei es sich aufgrund der Hydrolyse des TPOT allmählich völlig

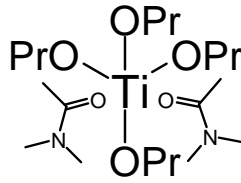
klärt. Nach 30 min werden 7 g 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (0.03 mol, MEMO) mit einer Spritze zugegeben. Nach 1 h im Ultraschallbad bei 80°C ist MEMO auf der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche fixiert. Die NanoTiO<sub>2</sub><sup>MEMO</sup>-Dispersion bleibt über Monate dünnflüssig und transparent. Das TiO<sub>2</sub> kann jederzeit isoliert werden, indem man das DMAc abrotiert. Das entstehende blaßgelbe Pulver wird 2 h bei 70°C im Vakuum getrocknet. Auswägen beweist vollständigen Umsatz des TPOT zu TiO<sub>2</sub> (wobei der oben angegebene Gehalt von 15 Gew% TiO<sub>2</sub> der Dispersion sich einschließlich der MEMO-Schutzhaut versteht). Fällprozesse zur Isolation des NanoTiO<sub>2</sub>-Pulvers bewährten sich nicht. Da das NanoTiO<sub>2</sub>-Pulver meist in Form von Redispersionen in Alkoholen weiterverwendet wird, empfiehlt es sich, um das Redispersieren zu erleichtern, es nicht ganz zu trocknen, sondern etwas DMAc zurückzulassen.

Die Säure steuert nicht nur die Hydrolyse, sondern vermittelt auch zwischen den Phasen. TPOT und DMAc sind praktisch in keinem Verhältnis miteinander mischbar. Erst mit der Salzsäure entstehen Kationen, die sich im DMAc lösen:



Aus diesen Ionen entstehen Ti(OH)<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ionen, die stabil in Dispersion bleiben und auch die NanoTiO<sub>2</sub>-Partikel stabilisieren. Das Prozeßfenster ist recht eng. Wird die Säuremenge auf die Hälfte verringert, entsteht statt der Kationen Ti(OH)<sub>3</sub><sup>+</sup> die schwerlösliche Orthosäure Ti(OH)<sub>4</sub> selbst, die einen Niederschlag aus großen TiO<sub>2</sub>-Aggregaten auslöst. Erniedrigung des pH-Werts mit der bis zu dreifachen Säuremenge hat dagegen kaum Konsequenzen. Wird die Wassermenge verdoppelt, fällt das TiO<sub>2</sub> wieder voluminös aus, vermutlich wegen beschleunigter Hydrolyse.

Das Lösemittel DMAc wird in der Literatur als komplexierend und zugleich hydrolysierend beschrieben. Modelluntersuchungen zufolge<sup>[166]</sup> katalysiert das nucleophile DMAc in neutraler Lösung die Hydrolyse von Orthosilikaten, indem es als Liganden die Elektrophilie des Siliziumkations verstärkt. Im Fall der sauren Hydrolyse von Orthotitanaten überwiegt aber die Protonenkatalyse, so daß DMAc als Ligand eher stabilisierend wirkt, indem es Plätze in der Koordinationssphäre besetzt und so den Zugang zum Titankation erschwert:



Ein scheinbar unwichtiges Detail der Synthesevorschrift soll erläutert werden: Angesichts der Mengenverhältnisse schien es eigentlich naheliegend, die Lösung A in das Gemisch B zu gießen. Bei diesem Vorgehen klärt sich das System aber zu schnell, in kaum einer Minute, weil TPOT und DMAc eine kokontinuierliche Zweiphasenmorphologie aufbauen. In dieser verläuft die ionisierende Hydrolyse des TPOT besonders schnell, weil das Rühren ständig neue Phasengrenzflächen aufreißt. Es entstehen zu kleine NanoTiO<sub>2</sub>-Partikel mit Durchmessern um 3 nm, die eher als molekulare Titanat-Cluster und nicht mehr als NanoTiO<sub>2</sub>-Partikel bezeichnet werden sollten. Gießt man aber, wie im Rezept vorgesehen, das Gemisch B in die Lösung A, bildet das TPOT Tröpfchen im DMAc, die von der Säure langsamer angegriffen werden. In Abschnitt 5.5.3 wird dieser Befund interpretiert. Mit der hohen erreichbaren Konzentration von 20 Gew% TiO<sub>2</sub> ist das beschriebene Syntheseverfahren praxistauglich.

In den Parametern der Abb. 5.12 arbeitet die angegebene Vorschrift für NanoTiO<sub>2</sub> bei einem molaren Wasser-Alkoxid-Verhältnis von 0.5 und einer HCl-Konzentration von 0.43 mol/l. In Abb. 5.12 befindet sich das System also in einem Bereich, in dem NanoTiO<sub>2</sub>-Partikel mit Durchmessern um 20 nm vorausgesagt werden. Obwohl sich die konzentrierten TiO<sub>2</sub>-DMAc-Dispersionen von den verdünnten Ethanoldispersionen, mit denen Abb. 5.12 erstellt wurde, sehr unterscheiden, wird sich die vorhergesagte Partikelgröße später ungefähr bestätigen.

Man sollte glauben, daß die bisher erreichte Höchstkonzentration von 20 Gew% TiO<sub>2</sub> in der DMAc-Dispersion durch Optimierung aller Parameter noch merklich erhöht werden könnte. Tatsächlich ist das aber prinzipiell unmöglich, weil das System wie alle Sol-Gel-Systeme konzentrationslimitiert ist: Der Precursor hat immer eine deutlich höhere Molmasse als das daraus entstehende Metalloxid. Die Molmasse von TPOT beträgt M=284 gegenüber M=80 von TiO<sub>2</sub>. Würde also mit TPOT ganz ohne

DMAc gearbeitet, würde als Produkt eine propanolische TiO<sub>2</sub>-Dispersion entstehen, die auch nur einen TiO<sub>2</sub>-Gewichtsanteil von

$$w_{\text{TiO}_2} = \frac{80}{284} \cong 28 \text{ Gew\%} \quad \text{Gl. 5.1}$$

aufweisen würde. Schon bei 20 Gew% TiO<sub>2</sub> ist der DMAc-Gehalt sehr vermindert und die Eduktlösung recht zähflüssig. Obwohl das Produkt in diesem Text einfach als DMAc-Dispersion bezeichnet wird, besteht das Medium durchaus nicht nur aus DMAc, sondern aus einem DMAc/Propanol-Gemisch im ungefähren Verhältnis 60:40. Da auf das komplexierende DMAc nicht verzichtet werden kann, ist eine weitere Annäherung an den Höchstwert von  $w_{\text{TiO}_2} = 28 \text{ Gew\%}$  kaum mehr möglich. Allerdings könnte diese Grenze noch erhöht werden, wenn mit Methyl- (TMOT) oder Ethyl-orthotitanaten (TEOT) gearbeitet werden könnte. Mit diesen gelang der Sol-Gel-Prozeß in DMAc bisher aber nicht.

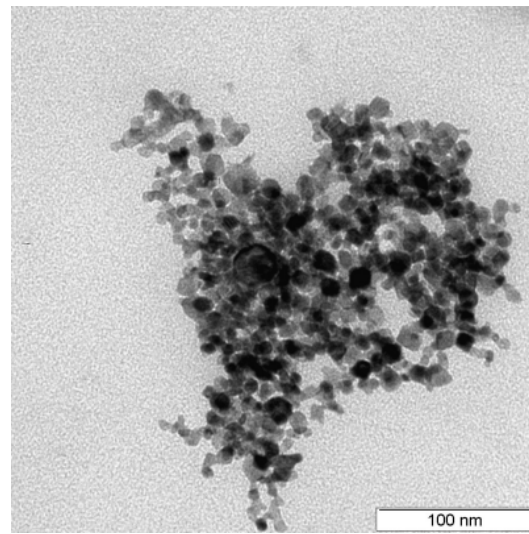
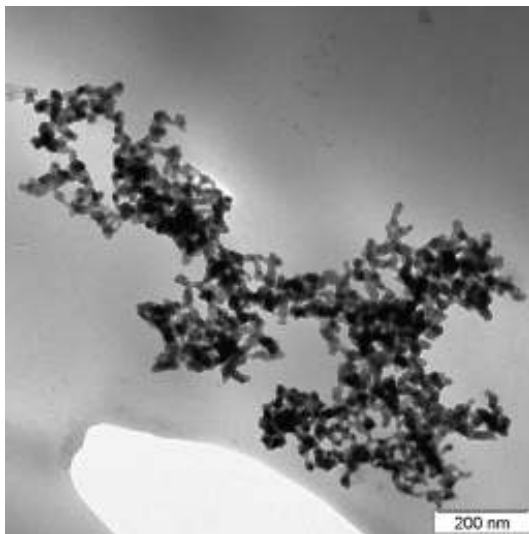
### 5.5.2.2 Oberflächenschutz

Bei den ersten Versuchen in DMAc wurde darauf verzichtet, die Oberfläche der TiO<sub>2</sub>-Partikeln gemäß Schema 5.3 mit 3-Methacroyloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) zu schützen. Die unmittelbar nach der Synthese zunächst dünnflüssigen NanoTiO<sub>2</sub>-Dispersionen gingen dann aber in wenigen Stunden in ein weiches, festes Lyogel über, wie Abb. 5.13 veranschaulicht.

Um die Gelstruktur zu analysieren, wurde ein solches DMAc-Lyogel bei 80°C unter Vakuum für 2 h zum Xerogel getrocknet. Das Lyogel zersprang dabei in grobe, poröse TiO<sub>2</sub>-Körner. Die elektronenmikroskopische Aufnahme eines besonders kleinen Kornes in Abb. 5.14 zeigt, wie erwartet, ein typisches fraktales Aggregat aus NanoTiO<sub>2</sub>-Partikeln.

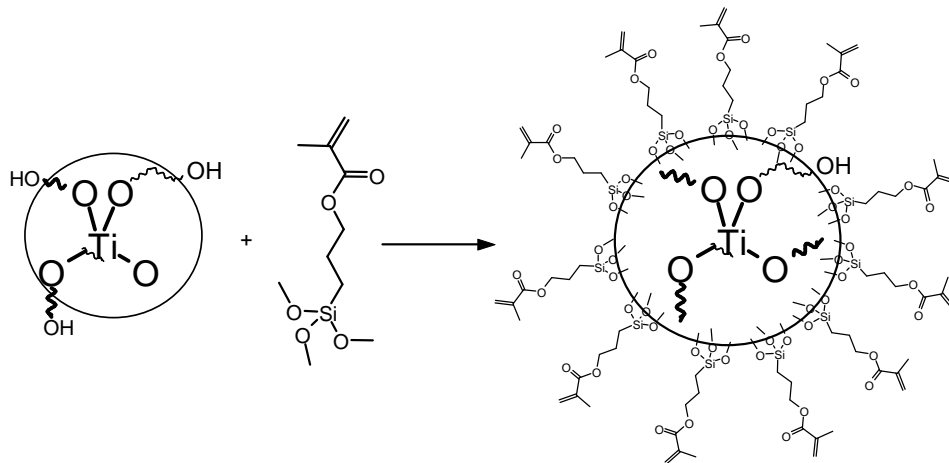


**Abb.5.13.** *TiO<sub>2</sub>-Originaldispersion und TiO<sub>2</sub>-Gel, im Erlenmeyer-Kolben liegt ein Rührfisch*



**Abb.5.14.** *TEM-Aufnahme eines Aggregats aus NanoTiO<sub>2</sub>-Partikeln des Gels*

Um das Vergelen zu unterbinden, wurde in späteren Ansätzen der TiO<sub>2</sub>-Dispersion nach dem Stadium der Partikelbildung immer MEMO zugesetzt, das mit seinen Methoxysilangruppen an TiOH-Funktionen auf der Partikeloberfläche ankoppelt (Schema 5.7). Die Silanhülle hydrophobisiert die TiO<sub>2</sub>-Partikel und hindert sie sterisch am direkten Kontakt miteinander, so daß die Gelbildung verhindert wird.



**Schema 5.7.** Silanisierung von  $\text{TiO}_2$

Die Oberflächenmodifizierung von anorganischen Solpartikeln mit Silanen wird häufig durchgeführt, um die Partikel zu hydrophobisieren<sup>[167]</sup>.

MEMO wurde unter den vielen verfügbaren Silanen ausgewählt, weil die Partikeloberfläche später in Polymerisationsreaktionen einbezogen werden sollte (Kap. 6). Da die Besetzungsdichte der Partikeloberfläche mit reaktiven  $\text{TiOH}$ -Gruppen unbekannt war, wurde MEMO in einer Menge eingesetzt, die auf  $\text{NanoTiO}_2$ -Partikeln mit 10 nm Durchmesser zu einer monomolekularen MEMO-Lage führt, wenn man den Platzbedarf eines MEMO-Moleküls mit  $0.2 \text{ nm}^2$  ansetzt. Dieser Wert ist für Emulgatormonoschichten typisch und wurde bei MEMO-geschützten Silikapartikeln auch annähernd bestimmt.

Detaillierte Untersuchungen in der Literatur an  $\text{NanoSiO}_2$  zeigten, daß die  $\text{SiOH}$ -Funktionen auf der Partikeloberfläche überwiegend, aber nicht vollständig von MEMO gesättigt werden. Der Überschuß an nicht abreagiertem MEMO bildete  $\text{SiO}_2$ -Cluster praktisch molekularer Größe mit einer organischen Methacryloxypropyloberfläche, wenn er nicht umständlich durch Dialyse entfernt wird<sup>[205]</sup>.

Die DMAc-Dispersionen der geschützten  $\text{TiO}_{2\text{MEMO}}$ -Partikeln blieben ohne Vergelen wochenlang dünnflüssig und fast farblos (Abb.5.15). Auch beim Erwärmen auf  $80^\circ\text{C}$  blieb dieser Zustand über mehrere Stunden erhalten.

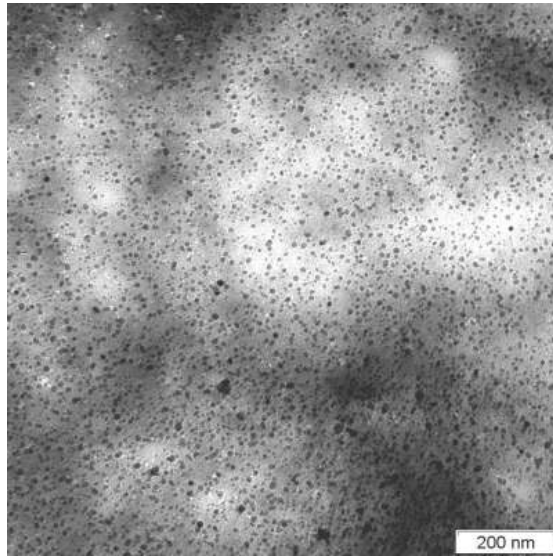


**Abb.5.15.** *Photo einer Dispersion von MEMO-stabilisiertem NanoTiO<sub>2</sub> im Erlenmeyer*

### 5.5.2.3 Struktur der TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel

Um die NanoTiO<sub>2</sub>-Partikel abzubilden, wurde die DMAc-Dispersion stark verdünnt und dann auf einem carbonbeschichteten Kupfernetz getrocknet, das im TEM inspiziert wurde. Die TiO<sub>2</sub>-Partikel ohne MEMO-Oberflächenschutz lieferten die Partikel in Abb. 5.16 mit Durchmessern von 4-20 nm. Wenige kleine Aggregate sind erkennbar.

Wie Abb. 5.17 beweist, besteht NanoTiO<sub>2</sub><sub>MEMO</sub> mit MEMO-Schutz aus ähnlichen, aber noch regelmäßigeren Partikeln. Sie sind fast kugelförmig und weisen Durchmesser von 4-13nm auf. Vor allem aber gibt es überhaupt keine Aggregate.

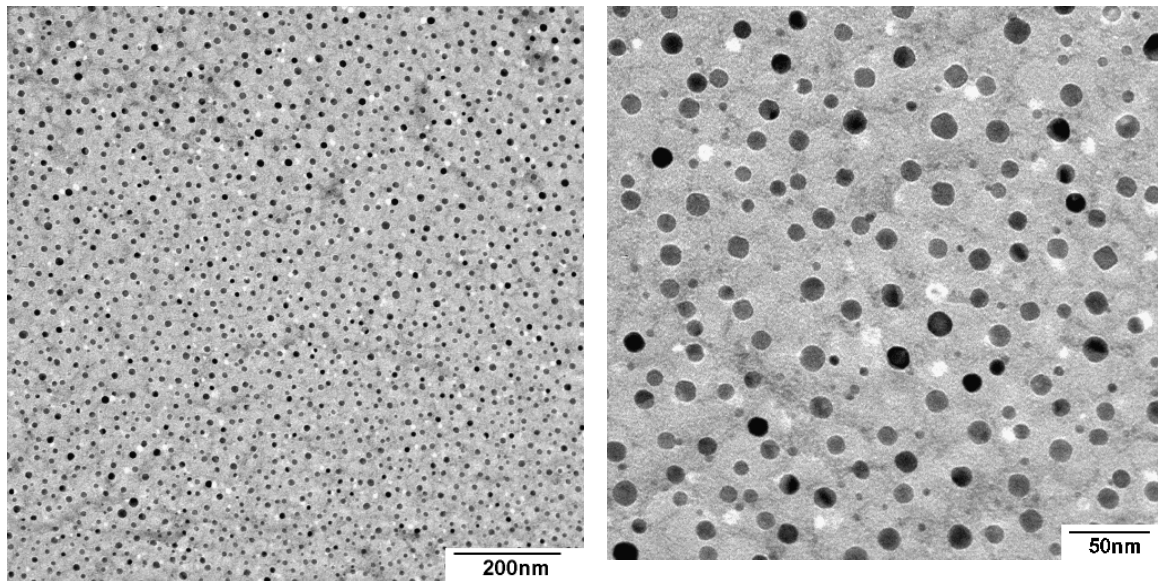


**Abb.5.16.** TEM-Aufnahmen von NanoTiO<sub>2</sub>-Partikeln, niedergeschlagen auf einem carbonbeschichteten Kupfernetz

Solche Nanopartikel entstanden gleichermaßen in NanoTiO<sub>2</sub><sup>MEMO</sup>-DMAc-Dispersionen mit 5-20 Gew% TiO<sub>2</sub>. Die Konzentration wirkte sich nicht aus.

Daß die NanoTiO<sub>2</sub>-Partikel sich in Abb.5.17 so sauber getrennt voneinander anordnen, ist nicht ganz selbstverständlich. Wenn die verdünnte Dispersion auf dem Kupfernetz trocknet, durchläuft sie ein Stadium erhöhter Konzentration, in dem die winzigen Partikel leicht hätten aggregieren können. Das sie dies nicht tun, spricht für die Schutzwirkung der MEMO-Silanhülle.

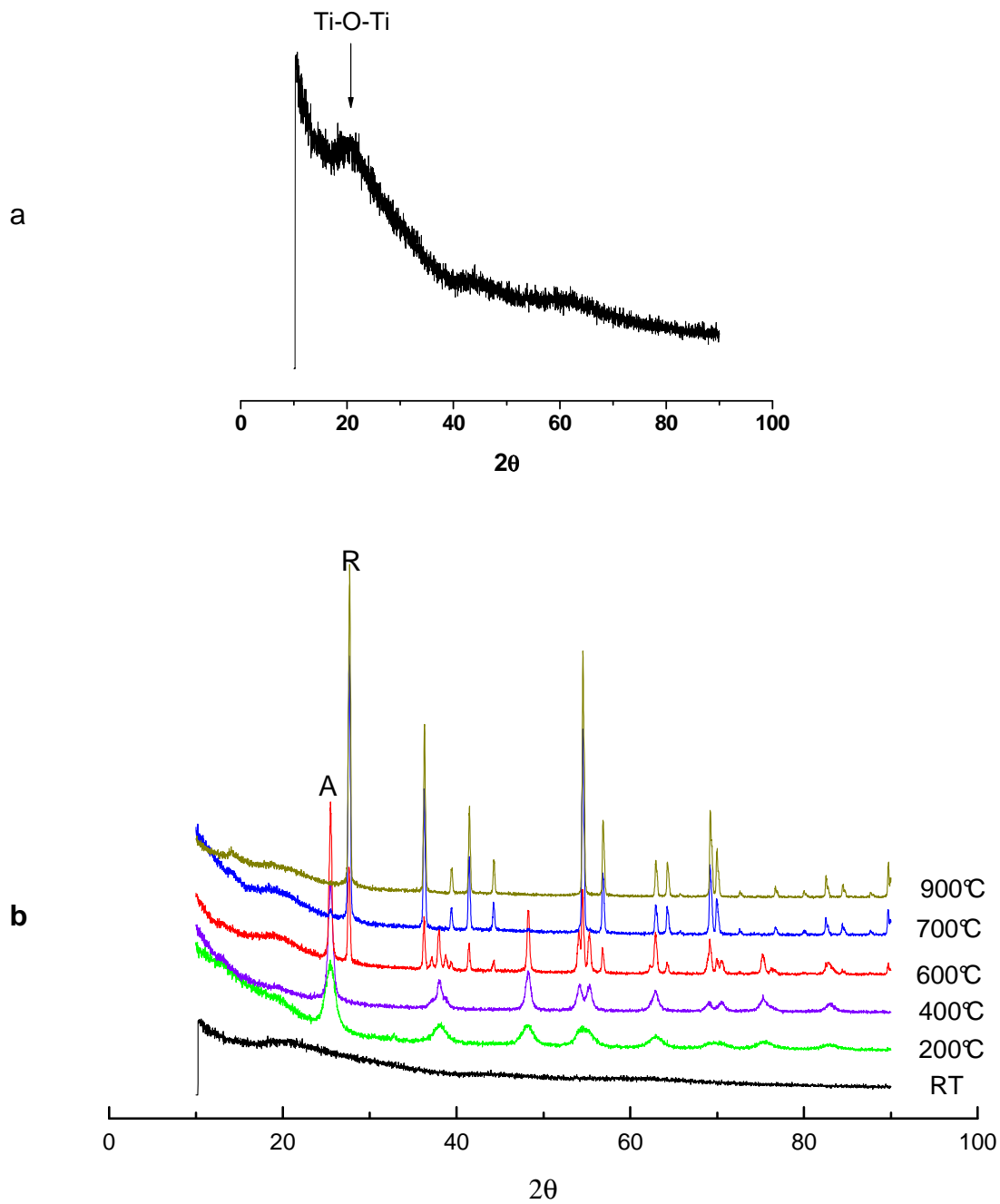
In einem Pulverdiffraktometer (Siemens D5000, Cu-Röhre; K<sub>α1</sub>-Strahlung  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) wurden an einem NanoTiO<sub>2</sub>-Pulver Streumessungen in Reflexion nach Debye-Scherrer durchgeführt. In der Weitwinkelstreu Kurve in Abb. 5.18 ist ein stark verbreiteter Halo zu erkennen, der dem TiOTi-Abstand entspricht. Dies beweist, daß die Partikel aus amorphem TiO<sub>2</sub> bestehen.



**Abb.5.17.** TEM-Aufnahmen von NanoTiO<sub>2</sub>-Partikeln, niedergeschlagen auf einem carbonbeschichteten Kupfernetz

Um die Kristallisation dieses Pulvers bei hohen Temperaturen zu untersuchen, wurde es stufenweise je 2 h bei höheren Temperaturen getempert. Aus Abb. 5.18 ist der erwartete Verlauf abzulesen: Bei 200°C bildet sich Anatas. Die gut definierten, aber immer noch verbreiterten Peaks zeigen an, daß das Pulver nach wie vor aus Nanopartikeln besteht. Bei 400 °C und 600 °C verschärfen sich die Signale aufgrund der unvermeidlichen Vergößerung dieser Partikel. Bei 600 °C liegt schon ein Gemisch des Anatas mit Rutil vor, der dann bei noch höheren Temperaturen vorherrscht<sup>[168]</sup>.

Da Rutil weniger photoaktiv ist als Anatas, wäre Rutil die erwünschte Modifikation. Es gibt aber bisher leider keine Methoden, Rutil bei tiefen Temperaturen direkt herzustellen. Wie oben erwähnt wurde, gelingt es sogar mit den Hochtemperaturverfahren der Industrie meist nicht, Rutil zu erhalten. Neuerdings gelang es zwar mit einem hydrothermischen Verfahren, in Octylalkohol redispersiertes amorphes NanoTiO<sub>2</sub> durch tagelanges Autoklavieren bei 160 °C in Rutil zu verwandeln. Die Nanopartikel aggregierten dabei aber merklich. Es wird sogar vermutet, daß der Übergang zum Rutil prinzipiell erst oberhalb einer Kristallgröße von 50 nm einsetzt<sup>[163]</sup>.



**Abb.5.18.** Röntgenweitwinkelaufnahmen des Titandioxidpulvers, (a) im amorphen Originalzustand, (b) bei verschiedenen Temperaturen mit Signalen des Anatase und Rutile, wobei der Peak A die 101-Ebene des Anatase und der Peak R die 110-Ebene des Rutile anzeigt

### 5.5.3 Redispergierung

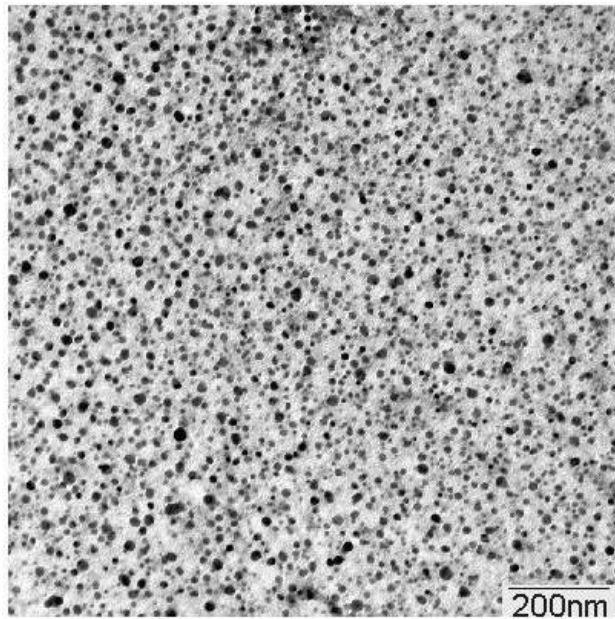
Die Frage der Redispergierung des NanoTiO<sub>2</sub>-Pulvers war von entscheidender Bedeutung. Um die NanoTiO<sub>2</sub>-Partikeln mit Verfahren der Dispersionspolymerisation in Polymerphasen einzubinden (Kap. 6), war es unabdingbar, daß die Partikel sich in Wasser und Alkoholen dispergieren lassen. Im folgenden werden Ethanol, Wasser und DMAc diskutiert. In anderen gängigen Lösemitteln wie THF, HCCl<sub>3</sub>, Aceton und Toluol ließ sich NanoTiO<sub>2</sub> nicht dispergieren.

#### ***Ethanol:***

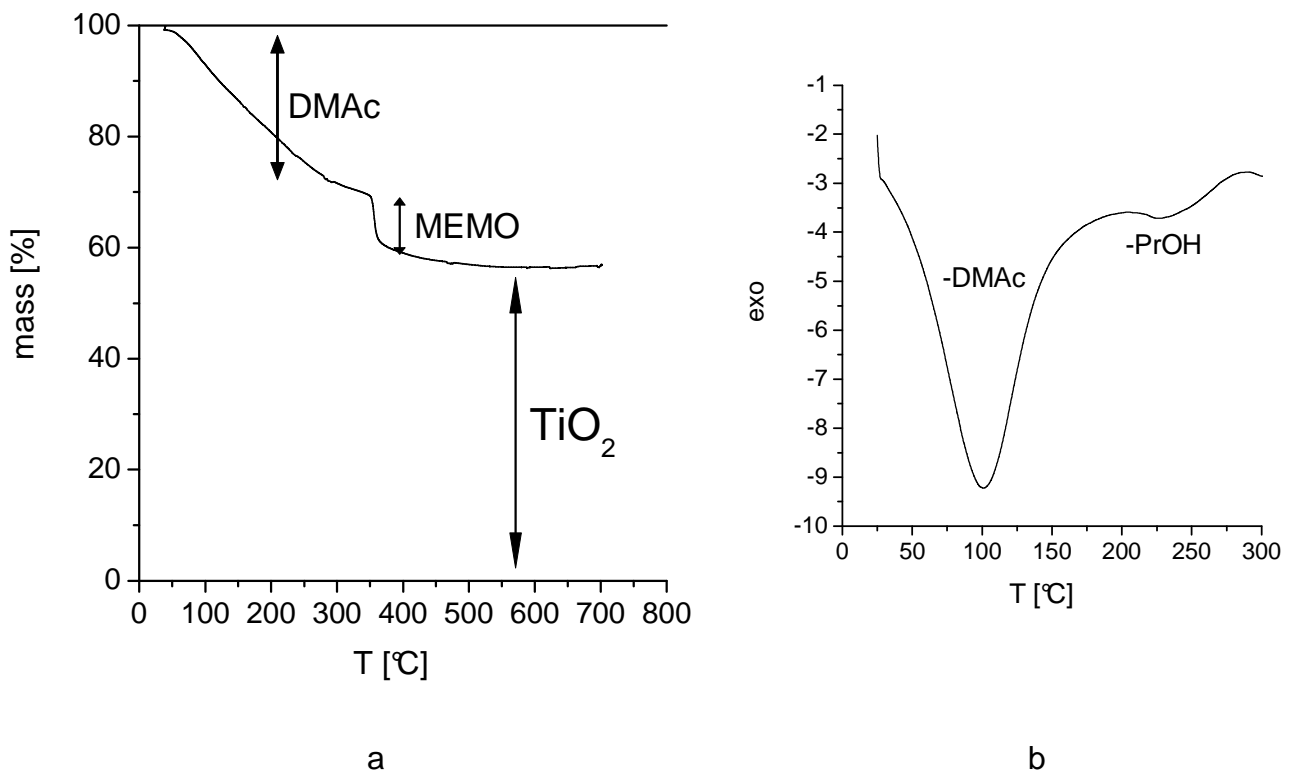
In niederen aliphatischen Alkoholen ließ sich das NanoTiO<sub>2</sub>-Pulver bis zu einem TiO<sub>2</sub>-Gehalt von 30 Gew% in Minuten mühelos redispergieren. In Ethanol konnten bei längerem Rühren auch dünnflüssige, glasklare Dispersionen mit 50 Gew% (entsprechend 17 Vol%) NanoTiO<sub>2</sub> hergestellt werden. Die Partikel sind dann nur noch um weniger als ihren eigenen Durchmesser voneinander getrennt, aggregieren aber wegen ihrer MEMO-Schutzhülle dennoch nicht.

Abbildung 5.19 beweist, daß die NanoTiO<sub>2</sub>-Partikeln in ethanolischer Redispergierung tatsächlich gegenüber der DMAc-Originaldispersion (Abb. 5.17) unverändert aggregatfrei vorliegen.

Der genaue TiO<sub>2</sub>-Gehalt in der jeweiligen NanoTiO<sub>2</sub>-Pulverprobe, die redispergiert wird, muß thermogravimetrisch bestimmt werden. Wie schon erwähnt wurde, ist es besser, wenn das Pulver noch etwas DMAc enthält. Die TGA-Kurve des Pulvers in Abb. 5.20a zeigt einen DMAc-Restgehalt von ungefähr 30 Gew% an. Außerdem ist an einer Stufe in der TGA-Kurve das MEMO-Silan erkennbar. Leider kann man dieser Stufe nicht entnehmen, wieviel MEMO wirklich die TiO<sub>2</sub>-Partikel umhüllt, weil der MEMO-Überschuß bei der gleichen Temperatur abbaut. Die DSC-Kurve in Abb. 5.20b zeigt das Abdunsten des DMAc, das mit IR-Spektroskopie eindeutig identifiziert wurde.



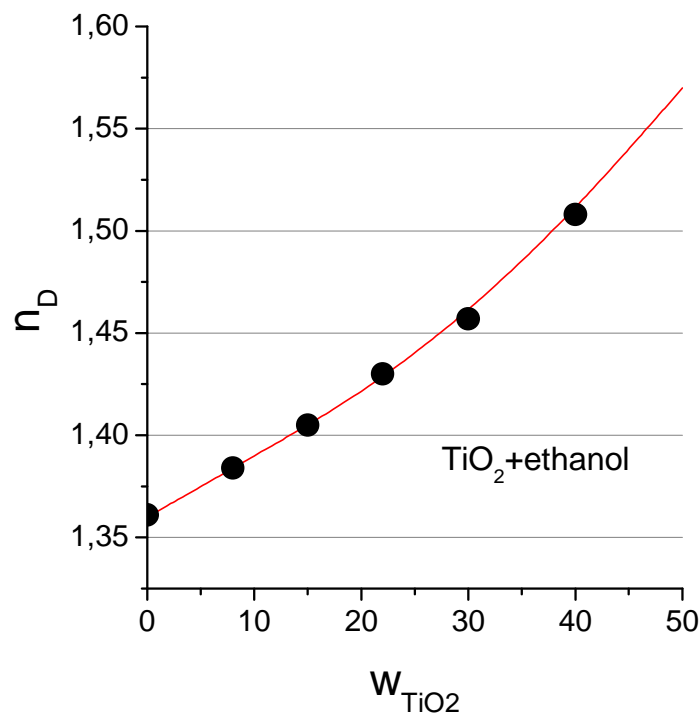
**Abb.5.19.** TEM Aufnahme von dispergierten NanoTiO<sub>2</sub>-Partikeln in Ethanol



**Abb.5.20.** TGA-Kurve eines NanoTiO<sub>2</sub>-Pulvers mit flüchtigem DMAc und einer Stufe, bei der der organische Rest des MEMO abgebaut wird (Heizrate 5K/min)

Eine zweite Methode zur Kontrolle des  $\text{TiO}_2$ -Gehalts eines Pulvers besteht in der Messung des Brechungsindex  $n_D$  seiner Nano $\text{TiO}_2$ -Ethanol dispersionen. In Abb. 5.21 wird der Brechungsindex, gemessen in einem Abbe-Refraktometer, als Funktion des TGA-korrigierten  $\text{TiO}_2$ -Gehalts gezeigt. Die Daten entsprechen der theoretischen Voraussage

$$n_D = \phi n_{\text{TiO}_2} + (1 - \phi) n_{\text{matrix}} \quad \text{Gl. 5.2}$$



**Abb.5.21.** Brechungsindex  $n_D$  von Nano $\text{TiO}_2$ -Ethanol dispersionen als Funktion des  $\text{TiO}_2$ -Gewichtsanteils  $w$ , Abbe-Refraktometer (20°C)

die auf der Annahme beruht, daß die  $n_D$ -Werte der Komponenten sich in einem Gemisch nach Volumenanteilen addieren. Der Volumenanteil  $\phi$  des  $\text{TiO}_2$  hängt wegen dessen hoher Dichte von seinem Gewichtsanteil  $w$  in organischen Dispersionen nichtlinear ab:

$$\phi = \frac{V_{\text{TiO}_2}}{V_{\text{TiO}_2} + V_{\text{matrix}}} \rightarrow \frac{1}{\phi} = 1 + \frac{\rho_{\text{TiO}_2}}{\rho_{\text{matrix}}} \frac{1-w}{w} \quad \text{Gl. 5.3}$$

Die Kurve in Abb. 5.21 ergibt sich aus den Dichten 0.79 und 3.9 (in g/cm<sup>3</sup>) und den Brechungsindices 1.36 und 2.6 von Ethanol und TiO<sub>2</sub>.

### **Wasser:**

In Wasser konnte das NanoTiO<sub>2</sub>-Pulver nicht redispergiert werden. Angesichts der MEMO-Silanschutzhülle auf den Partikeln war dies auch nicht zu erwarten. Wasser schadet aber auch ethanolischen NanoTiO<sub>2</sub>-Redispersionen. Als eine klare 20 gew% NanoTiO<sub>2</sub>-Ethanoldispersion in Wasser gegossen wurde, fiel das TiO<sub>2</sub> sofort als weißes Koagulat aus, selbst dann, wenn das Wasser den DTAB-Emulgator enthielt. Dieser Effekt wurde genauer untersucht, weil er die geplanten Emulsionspolymerisationen in TiO<sub>2</sub>-Dispersionen (Kap.6) gefährdete.

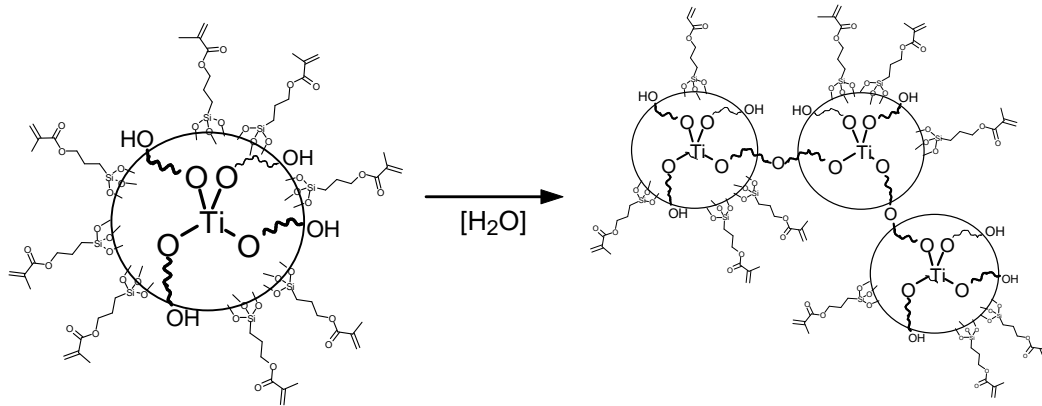
Beim umgekehrten Vorgehen, wenn Wasser, mit oder ohne DTAB-Zusatz, unter Rühren in die NanoTiO<sub>2</sub>-Ethanoldispersion gespritzt wurde, fiel das TiO<sub>2</sub> nicht aus, verwandelte sich aber schnell in ein transparentes Lyogel mit einer Konsistenz wie in Abb. 5.12. Dieses Gel konnte nach Trocknen zum Xerogel nicht wieder durch Dispergieren in Ethanol in die einzelnen NanoTiO<sub>2</sub> aufgebrochen werden.

Daraus muß geschlossen werden, daß die TiO<sub>2</sub>-Oberflächen tatsächlich nicht ganz dicht mit MEMO besetzt sind, weshalb die Nanopartikeln von Wasser zur Kondensation angeregt werden können (Schema 5.8). Auch in DTAB-haltigen Ethanoldispersionen löste Wasser die Gelbildung aus. DTAB wirkt offenbar nur in Wasser als Emulgator, aber nicht in Ethanol.

Die von Wasser initiierte Aggregation konnte also nicht prinzipiell unterbunden werden. Aber sie konnte überfahren werden:

Schon früh fiel auf, daß die Gelbildung kaum in Erscheinung trat, wenn ein dem Ethanolgehalt gleicher Anteil an Wasser in eine sehr verdünnte Ethanoldispersionen mit nur 2 Gew% NanoTiO<sub>2</sub> gegossen wurde. Dann erwies sich, daß auch bei der konzentrierten Ethanoldispersion mit 20 Gew% NanoTiO<sub>2</sub> keine Vergelung eintrat, wenn ein mindestens fünffacher Überschuß an DTAB-haltigem Wasser schnell unter

kräftigem Rühren eingemischt wurde. Offenbar verhindert der Verdünnungseffekt des vielen Wassers die Aggregation.



**Schema 5.8.** *Wasserkatalysierte Aggregation von NanoTiO<sub>2</sub>-Partikeln*

In solchen überwiegend wässrigen Dispersionen konnte später die Emulsionspolymerisation erfolgreich durchgeführt werden.

#### **DMAc:**

Obwohl die NanoTiO<sub>2</sub>-Partikel in DMAc hergestellt werden, ließ sich ihr Pulver nicht mehr in DMAc redispersieren. Da die originale TiO<sub>2</sub>-Dispersion HCl und den bei der Hydrolyse freiwerdenden Alkohol PrOH enthält, wurde die Rolle von beiden untersucht. Säurezugabe förderte die Redispersierung in DMAc nicht, wohl aber die Zugabe von Alkohol. Die Redispersierung in DMAc/Ethanol-Gemischen mit mindestens 25 Gew% Ethanol gelang problemlos.

Das Partikelpulver ließ sich auch nicht in Methylmethacrylat (MMA) redispersieren, obwohl die Partikel wegen ihrer MEMO-Silanhülle, die einen Methacryloxyrest trägt, praktisch von MMA umgeben sind. Vermutlich stören polare TiOH-Funktionen auf der Partikeloberfläche die Verträglichkeit der MEMO-Hülle mit MMA.

### 5.5.3 Mechanismus der fortwährenden Keimbildung

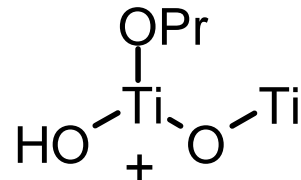
Die NanoTiO<sub>2</sub>-Dispersionen stellen einen außergewöhnlichen Zustand dar. Bei der Nukleierung einer festen Phase in einer vorher homogenen flüssigen Phase handelt es sich um einen Prozeß der Phasenseparation, der nach einem Keimbildungs- und Wachstums-Mechanismus wie beim LaMer-Modell ablaufen sollte (Abb. 5.7a). Keimbildung in Form von Nanopartikeln wird dementsprechend auch beobachtet. Die Keime sollten dann aber wachsen. In den NanoTiO<sub>2</sub>-Dispersionen entstehen jedoch in frühen wie in späten Stadien der Synthese ausschließlich Keime, von denen keiner in ein Wachstumsstadium übergeht.

Die Frage stellt sich, was die NanoTiO<sub>2</sub>-Synthese in TPOT/DMAc-Dispersionen besonders auszeichnet. In Abb. 5.22 ist der Ablauf skizziert: Das mit DMAc nicht mischbare TPOT bildet eine zweite Phase, aus der ständig TPOT in die DMAc-Phase abgegeben wird. Dort folgt die schnelle Hydrolyse zur Orthosäure Ti(OH)<sub>4</sub> und ihren Ionen, der sich die langsamere Kondensation zu den TiO<sub>2</sub>-Keimen anschließt. Die kinetische Trennung von Hydrolyse und Kondensation wurde beim TiO<sub>2</sub>-Sol-Gel-Prozeß in Modellstudien bewiesen<sup>[163]</sup>.

Der Transfer des TPOT von seiner eigenen Phase in die DMAc-Phase scheint der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zu sein. Er hält die Konzentration der Orthosäure Ti(OH)<sub>4</sub> und ihrer kationischen Formen stets auf konstant niedrigem Niveau. Diese stationäre Konzentration entspricht einem Übersättigungszustand, der mit konstanter Rate zur ständigen Keimbildung führt.

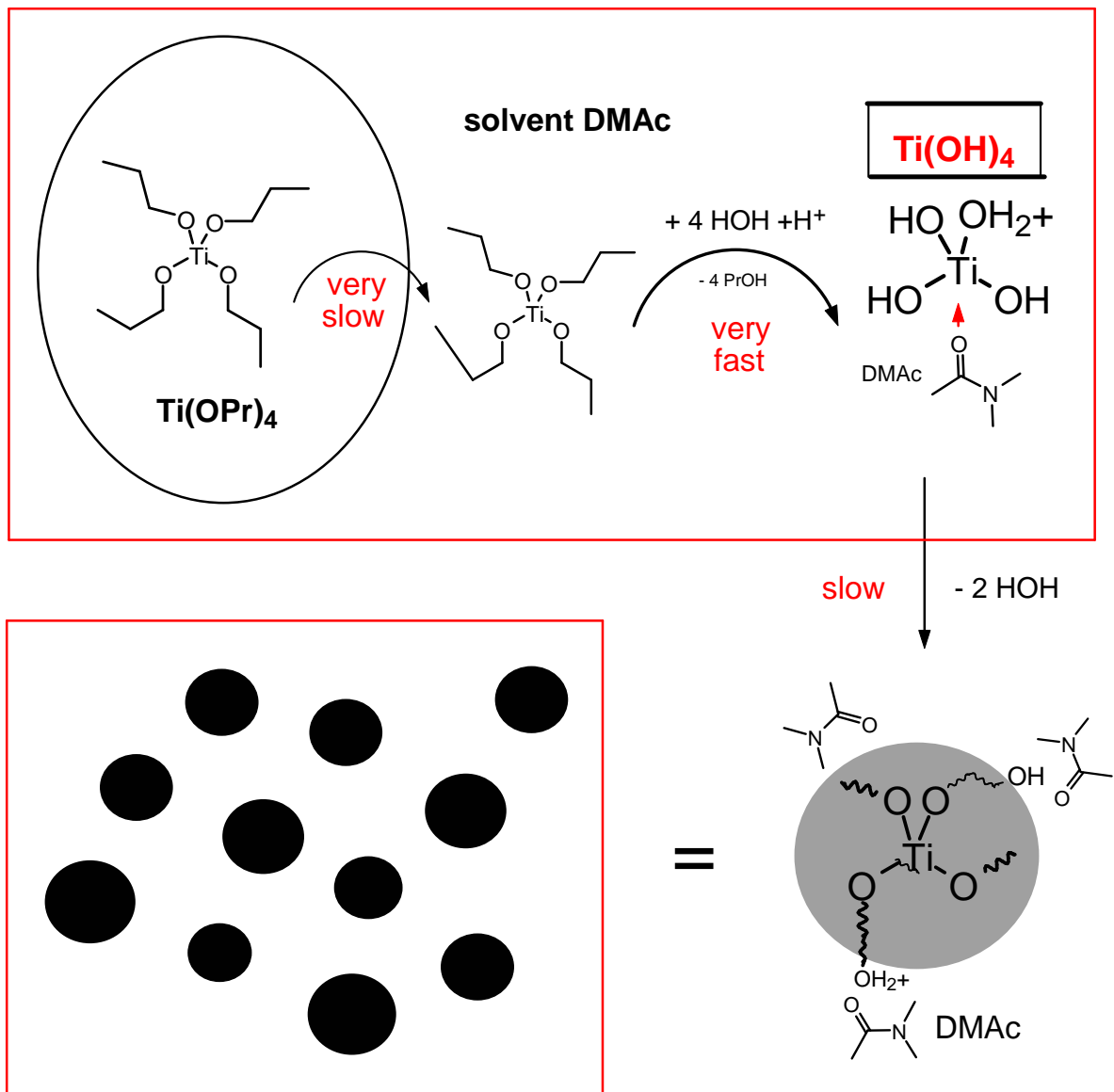
So weit ist der Ablauf im Einklang mit dem LaMer-Modell. Schwer zu verstehen ist jedoch, warum diese ununterbrochene Keimbildung nicht ebenso ununterbrochen von Wachstum begleitet wird. In Theorien wie dem LaMer-Modell sind Keimbildung und Wachstum untrennbar miteinander verbunden. Man muß annehmen, daß das Wachstum durch den stabilisierenden elektrostatischen Effekt der Titankationen auf der Partikeloberfläche unterbunden wird. Allerdings bleibt die Frage, warum sich auch bei erheblichen Rezeptvariationen immer fast die gleichen NanoTiO<sub>2</sub>-Partikel bilden.

In einer genaueren Diskussion des Ablaufs in Abb. 5.22 ist zu berücksichtigen, daß die Hydrolyse und Kondensation über viele Zwischenstufen verläuft. Es gibt nicht nur die Stadien des Orthoesters, der Orthosäure und des  $\text{TiO}_2$ , sondern auch Titanate, die zugleich Ester-, Säure- und  $\text{TiOTi}$ -Brücken tragen und darüber hinaus kationisch sein können, so daß unter anderen auch folgendes ionisierte Molekül am Reaktionsgeschehen teilnimmt:



Diese Komplikationen müssen zweifellos miteinbezogen werden, wenn die kinetische Komplexität des Gesamtprozesses analysiert wird<sup>[169-171]</sup>. In der Diskussion der Frage, warum sich beim Kondensationsprozeß ausschließlich Keime bilden, führt aber auch diese verfeinerte Betrachtung nicht zu neuen Aspekten.

Bisher muß die Frage nach dem Mechanismus deshalb noch als offen betrachtet werden. Zur Zeit laufen Röntgenstreu- und NMR-Spektroskopie-Untersuchungen, um den Übergang zu den  $\text{NanoTiO}_2$ -Partikeln im Detail zu charakterisieren.



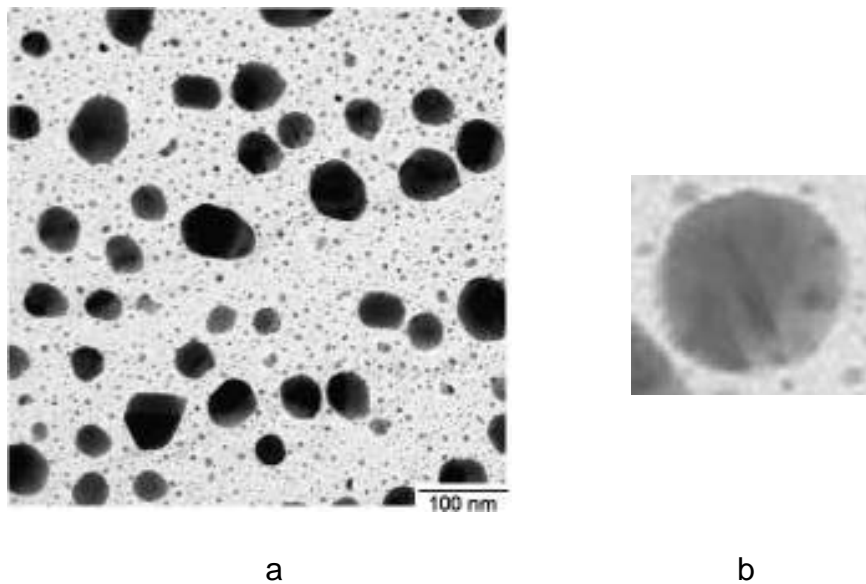
**Abb.5.22.** Ablauf des  $\text{TiO}_2$ -Sol-Gel-Prozesses in saurem DMAc

Um das Wachstum der Nano $\text{TiO}_2$ -Partikeln anzuregen, wurde versucht, den Zustand der konstanten Übersättigung an  $\text{Ti(OH)}_4$  durch langsames Zutropfen von  $\text{Ti(OPr)}_4$  zu verhindern.

In 100 g einer fertigen 10 gew%  $\text{TiO}_2$ -Dispersion (ohne MEMO-Schutz) in DMAc wurden 10 g TPOT, gelöst in 30 g DMAc und 1.3 g Wasser, in 30 min langsam eingetropft. Damit wurde in der Dispersion ein geringes stationäres Konzentrationsniveau an  $\text{Ti(OPr)}_4$  und  $\text{Ti(OH)}_4$  eingestellt. Die anfänglich transparente Dispersion trübte sich dabei zunehmend ein, woraus auf Wachstum der Partikeln geschlossen wurde.

Die TEM-Aufnahme in Abb. 5.23 zeigt aber eine bimodale Verteilung, die nicht durch ein stetiges Wachstum der Nanopartikel entstanden sein kann. Die NanoTiO<sub>2</sub>-Partikel lagerten sich vielmehr, dem Mechanismus in Abb. 5.4 entsprechend, zu großen Kugeln zusammen. Dieser Prozeß blieb in Abb. 5.23 allerdings unvollständig.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß sich die saure Hydrolyse von Ti(OR)<sub>4</sub>-Orthoestern ausgezeichnet zur Herstellung von NanoTiO<sub>2</sub> eignen, daß aber deren Größe nicht einfach variiert werden kann.



**Abb.5.23.** TEM Aufnahme: (a) Niederschlag der NanoTiO<sub>2</sub>-Partikeln aus einem Nachfütterungsversuch, (b) Vergrößerung

## 5.6 NanoTiO<sub>2</sub> in Polymeren

In der Literatur werden verschiedene Verfahren beschrieben, mit denen es gelang, NanoTiO<sub>2</sub>-Pulver in verschiedenen Medien zu redispergieren. Der einfachste Fall, das Redispergieren in Alkoholen, wurde schon erwähnt. Aber auch in Polymere konnte NanoTiO<sub>2</sub> auf vielfältige Weise so eingearbeitet werden, daß die ursprüngliche Transparenz erhalten blieb, und zwar

- durch Filmgießen aus TiO<sub>2</sub>-Dispersionen mit einem aufgelösten Polymeren<sup>[172,173]</sup>,
- durch Einmischen von TiO<sub>2</sub>-Pulvern oder -Dispersionen in Monomere, die dann polymerisiert wurden<sup>[174]</sup> oder
- durch Einmischen der Pulver oder Dispersionen in niedermolekulare Precursor von Duroplasten, die dann zu Harzen oder Klebstoffen vernetzt wurden<sup>[175,176]</sup>

Angestrebt wurde meistens, transparente Polymere antibakteriell auszurüsten oder vor UV-Licht zu schützen. Der Aspekt der erhöhten Lichtbrechung wurde erst in letzter Zeit aktuell.

Allen genannten Methoden ist gemeinsam, daß sie bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden, ohne daß nennenswerte Scherkräfte wirken. Die Einsatz- und Gestaltungsmöglichkeiten von NanoTiO<sub>2</sub>-Polymer-Kompositen könnten aber noch enorm gesteigert und vervielfältigt werden, wenn es gelingen würde, die Partikeln ohne Aggregation durch Extrusion in Thermoplate einzuarbeiten, obwohl hohe Temperaturen und starke Scherkräfte die Aggregation fördern. Die thermoplastische Verarbeitung würde ein vielseitige Großproduktion von hochbrechenden transparenten Kunststoffen ermöglichen.

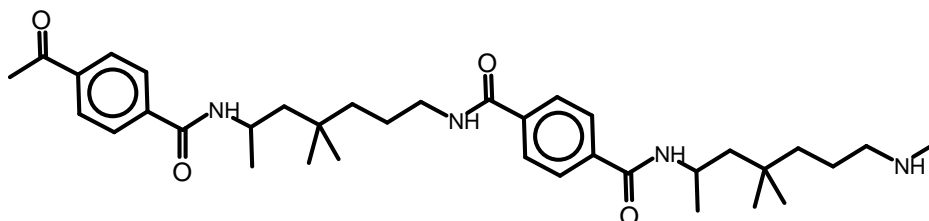
Zur Untersuchung derartiger Polymer-NanoTiO<sub>2</sub>-Schichten wurden zunächst Filme aus Lösungen hergestellt. Dann wurden Extrusionsversuche durchgeführt.

## 5.6.1 Filmgießen

Hersteller moderner optischer oder elektronischer Komponenten nutzen heute für spezielle Einsatzgebiete Folien aus modernen Kunststoffen, die durch Filmgießen produziert werden, zum Beispiel für Mikrofone oder Lautsprecher in Mobiltelefonen, für die Fotografie, in der Pharmaproduktion und bei der Leiterplattenherstellung. Die Verfahren sind oft aufwendig und erfordern erheblichen Aufwand wegen der Umweltschutzauflagen für Anlagen, in denen große Lösemittelmengen bewegt werden.

TiO<sub>2</sub>-haltige transparente Kunststoffe können aber kaum konkurrenzfähig in Großserie durch Filmgießverfahren produziert werden. Die Versuche in diesem Abschnitt wurden deshalb nur unternommen, um die optischen Eigenschaften von aggregatfreien Polymer-TiO<sub>2</sub>-Kompositen zu charakterisieren.

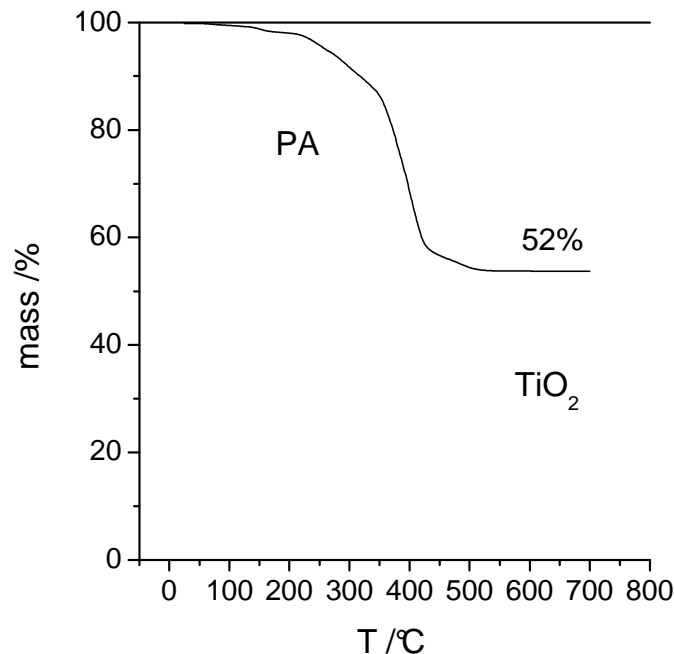
Als Kunststoffmatrix für optische Formteile kommen wegen ihrer exzellenten mechanischen und thermischen Eigenschaften vor allem amorphe Polyamide in Frage. Von diesen erwies sich das Polyamid Trogamid T (T 5000, Degussa)



als löslich in DMAc. Trogamid T kann wegen der Methylgruppen im Diamin, die asymmetrisch angeordnet sind, nicht kristallisieren. Als amorpher Kunststoff mit einer Glas temperatur von  $T_g=150\text{ °C}$  ist es glasklar durchsichtig und leichter als kristalline Polyamide in einigen Lösemitteln löslich und in anderen quellbar.

Trogamid T, wurde mit DMAc-TiO<sub>2</sub>-Dispersionen in verschiedenen Mengen gemischt, worauf das Lösemittel bei 110 °C im Vakuum abgedunstet wurde. Es entstanden transparente Filme, farblos bei TiO<sub>2</sub>-Gehalten unter 30 Gew% und blaßgelb darüber. Bis 40 Gew% TiO<sub>2</sub> blieben die Filme rißfrei, darüber zersprangen sie beim Trocknen. Bei 70 Gew% konnte nicht mehr von einem Film gesprochen werden.

Wie die thermogravimetrischen Kurven in Abb. 5.24 beweisen, enthielten diese transparenten Polyamid/TiO<sub>2</sub>-Filme wirklich das ganze eingesetzte NanoTiO<sub>2</sub>.



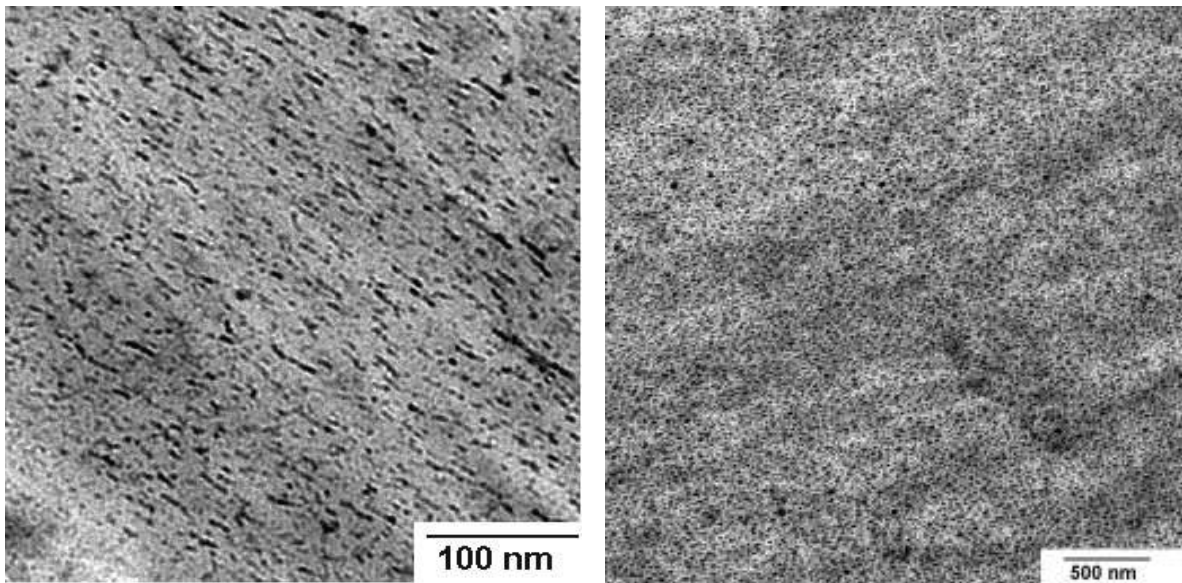
**Abb.5.24.** TGA-Kurve eines Trogamid/TiO<sub>2</sub>-Films mit 50 Gew% TiO<sub>2</sub> (Heizrate 5K/min)

Die Filme blieben bis zu 30 Gew% TiO<sub>2</sub>-Gehalt zäh und biegsam. Erst noch höher konzentrierte Filme brachen beim Biegen spröde.

Die TEM-Aufnahmen in Abb. 5.25 zeigen die Original-NanoTiO<sub>2</sub>-Partikeln, die sich in sehr guter Dispersion in der Filmmatrix des Polyamids verteilen. Allenfalls ist zuweilen eine schwache Perlschnur-Orientierung der Partikeln zu erkennen.

Wie Abb. 5.26 beweist, erhöht TiO<sub>2</sub> den Brechungsindex des Polyamids gemäß Gl. 5.2 (mit  $n_{PA}=1.52$  und  $\rho_{PA}=1.1\text{g/cm}^3$ ), wobei im Abbe-Refraktometer mit 1-Brom- oder 1-Iodnaphtalin als hochbrechender Koppelflüssigkeit gearbeitet wurde.

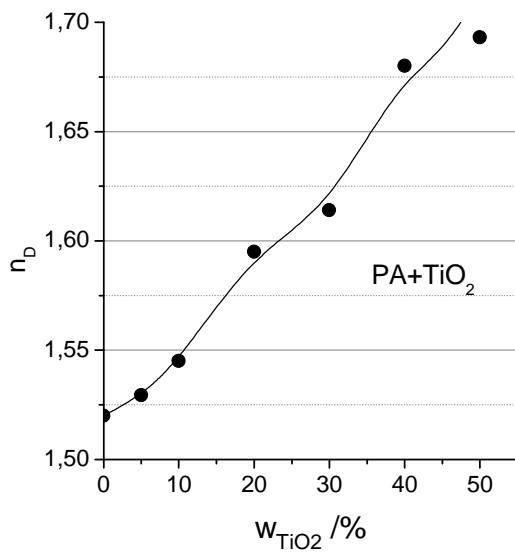
Bei 40 Gew% TiO<sub>2</sub> ist der Brechungsindex des Polyamids schon um 0.2 erhöht und liegt in einem Bereich, der sonst bei Kunststoffen nur mit speziellen, meist hochbromierten Polymeren erreicht werden kann.



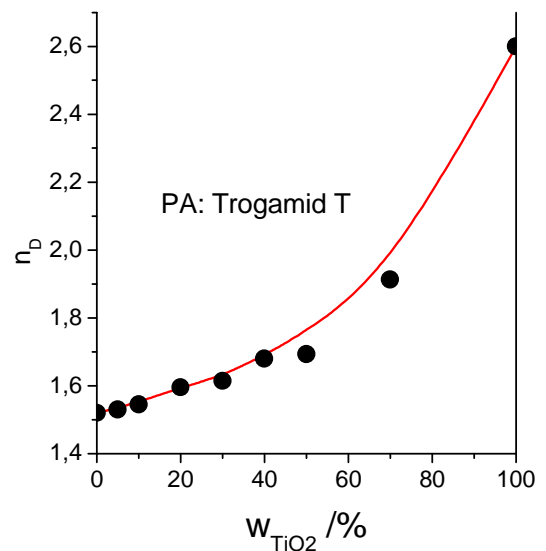
a

b

**Abb.5.25.** TEM-Aufnahmen von Ultradünnschnitten von Trogamid/ $\text{TiO}_2$ -Gießfilmen mit (a) 20, (b) 30 Gew%  $\text{TiO}_2$ -Gehalt



a



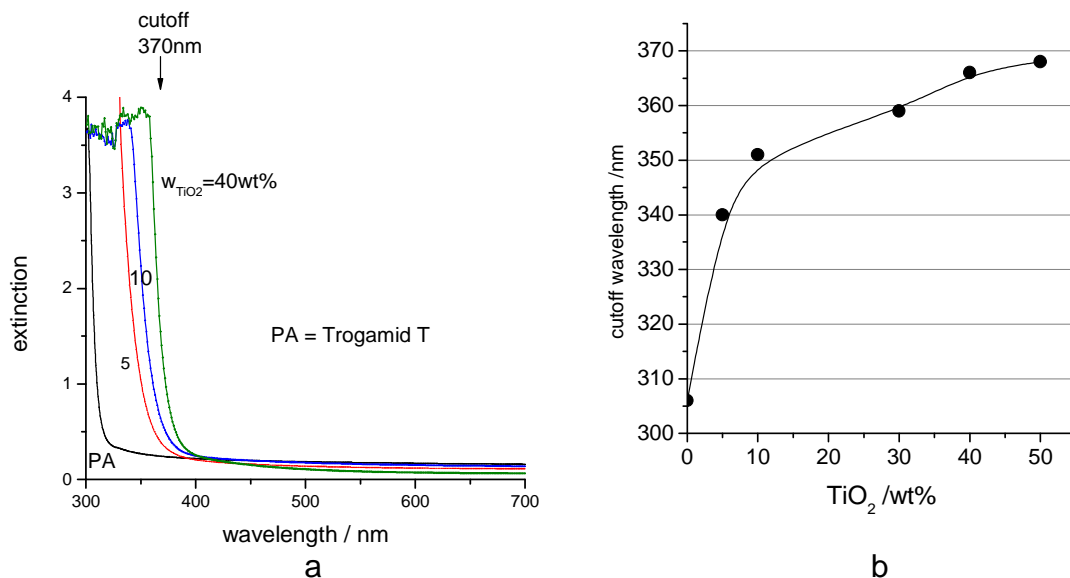
b

**Abb.5.26.** Brechungsindex  $n_D$  von Trogamid- $\text{TiO}_2$ -Gießfilmen als Funktion des  $\text{TiO}_2$ -Gehalts, (a) Daten, (b) Vergleich mit Gl. 5.2 (rote Kurve berechnet)

Leider hat die Abhängigkeit des Brechungsindex vom Volumensanteil des  $\text{TiO}_2$  zur Folge, daß die Brechkraft erst bei hohen Gewichtsanteilen wirklich schnell zunimmt (Gl. 5.3). Selbst bei einem Komposit mit 70 Gew% ist die Grenze von  $n_D=2$  noch nicht erreicht. So hochkonzentrierte Komposite können durchaus in Filmform hergestellt werden. Ein Problem liegt aber in ihrer extremen Sprödigkeit.

In Abb. 5.27 wird die UV-Schutzwirkung dieser Polyamid-Filme deutlich. UV-B-Strahlung (290-315nm) ist hauptverantwortlich für den Sonnenbrand und chronische Schäden wie der lichtbedingten Hautalterung und Hautkrebs. Vor dieser Strahlung schützt zum Teil schon die Polyamidfolie selbst. UV-A-Strahlung (315-400nm) dringt dagegen in tiefere Hautschichten ein, wo sie krankhaft gesteigerte Reaktionen auf Licht auslösen kann.

Wie Abb. 5.27 beweist, kann diese Strahlung mit  $\text{TiO}_2$ -Kompositen auch abgefangen werden. Deshalb enthalten alle Sonnenschutzmittel mit hohem Lichtschutzfaktor neben chemischen UV-Filtern Nano $\text{TiO}_2$  als physikalischen Filter. Normalerweise werden Pulver aus der Hochtemperaturproduktion eingesetzt, die wegen ihrer Partikelgröße bei und über 50 nm nicht ganz unsichtbar sind, woher die weiße Farbe dieser Cremes rührt.



**Abb.5.27.** UV-VIS-Extinktionspektrum von Trogamid/ $\text{TiO}_2$ -Gießfilmen:  
 (a) Kurven bei verschiedenen  $\text{TiO}_2$ -Gewichtsanteilen  $w_{\text{TiO}_2}$ ,  
 (b) Cut-Off-Kante als Funktion von  $w_{\text{TiO}_2}$

## 5.6.2 Extrusion

Die Extrusionsversuche wurden zunächst mit verschiedenen amorphen Polyamiden (Trogamid T, Degussa, und Grivory G21, Ems Chemie) durchgeführt, die bei über 200°C extrudiert werden müssen.

### 5.6.2.1 Polyamid

Einfaches Tempern von Polyamid-NanoTiO<sub>2</sub>-Gießfilmen auf Temperaturen bis 250 °C führte selbst bei hohen TiO<sub>2</sub>-Anteilen auch nach Stunden nicht zur Aggregation der NanoTiO<sub>2</sub>-Partikeln. Die Diffusion der Partikeln in der Polymerschmelze ist bei diesen Temperaturen, bis zu 100 °C über der Glastemperatur, sicher schnell genug für Kollisionen zwischen den Partikeln. Da dennoch keine Aggregation stattfand, ist anzunehmen, daß die MEMO-Silanschutzhüllen der Partikeln einen direkten Kontakt verhindern.

Bei der Extrusion der Polyamide bei 235°C mit NanoTiO<sub>2</sub> aggregierten die Nanopartikel aber sofort einem dichten Netzwerk aus vergrößerten Partikeln. Das Vorgehen wird für ein Komposit mit 20 Gew% TiO<sub>2</sub> beschrieben:

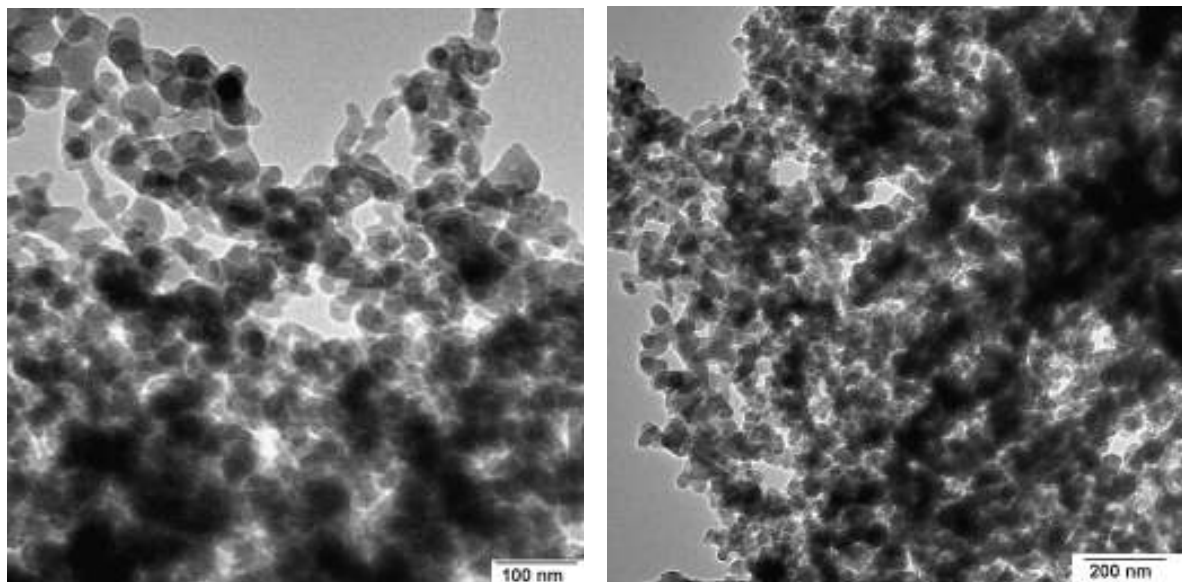
Das Polyamid Grivory G21 (oder Trogamid T) wurde in einen auf 235°C geheizten Mikroextruder gefüttert und aufgeschmolzen. Dann wurde das NanoTiO<sub>2</sub>-Pulver in kleinen Chargen nach und nach in die Schmelze eindosiert. Nach 5 min Extrusion im Kreislauf wurde das Produkt abgelassen. Das Polyamidkomposit war nach dem Abkühlen ein graugefärbter Festkörper.

Das Produktfarbe ist nicht von dem strahlenden Weiß, das die scharfkantigen, stark streuenden Partikel eines TiO<sub>2</sub>-Weißpigments hervorgerufen hätten, sondern von einem fahlen Grau. Wie Abb. 5.28 zeigt, liegt das NanoTiO<sub>2</sub> in makroskopischer Weise aggregiert vor. Dieser Aggregatstruktur ist vermutlich die Graufarbe zuzuschreiben. Auch dann, wenn Gießfilme mit der in Abb. 5.25 gezeigten Nanostruktur in den Extruder gefüttert und verarbeitet wurden, verwandelte sich die Nanostruktur der Partikeln sofort in die makroskopisch kohärenten Aggregate der Abb. 5.28. Ganz

offensichtlich wurden die Partikel von den Scherfeldern im Extruder mühelos so dicht aneinandergedrückt, daß sie miteinander versinterten.

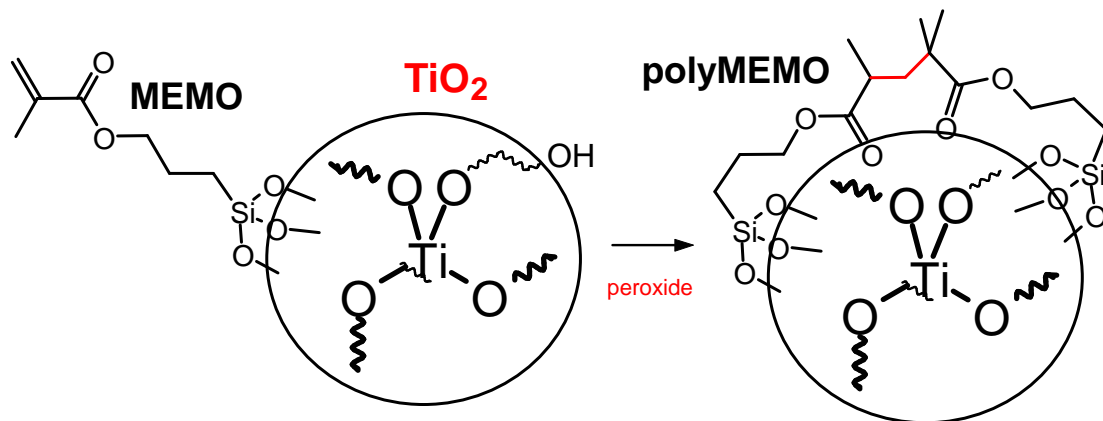
Die NanoTiO<sub>2</sub>-Partikeln können vor Aggregation durch verschiedene Maßnahmen geschützt werden, die in Kap. 6 beschrieben werden.

Das Aggregationsproblem liegt in der Natur der Nanopartikel: Nach der DLCA-Theorie (diffusion limited cluster aggregation)<sup>[177]</sup> finden die Partikel diffusionskontrolliert zueinander und haften aneinander, wenn sie den Abstand unterschritten haben, bei dem nach der allgemeinen DLVO-Theorie für Kolloide<sup>[178]</sup> die elektrostatische Abstoßung in London-Attraktion umschlägt. In Schmelzen ist die Diffusion zwar sehr behindert, ihre Rolle wird aber, wie die oben genannten Experimente zeigen, leider sehr effektiv von der Konvektion übernommen, die von den Scherfeldern im Extruder in Gang gesetzt wird. Eine dünne Silanschutzhülle hilft gegen diese mechanischen Kräfte offenbar nicht.



**Abb.5.28.** TEM-Aufnahmen eines Polyamid/TiO<sub>2</sub>-Gießfilms nach der Extrusion

Es wurde auch versucht, die MEMO-Hülle auf den  $\text{TiO}_2$ -Partikeln zu vernetzen, indem einer ethanolischen Redispersion 1 Gew% Benzoylperoxid (BPO, bezogen auf MEMO) zugesetzt wurde, um wie in Schema 5.9 angedeutet eine geschlossenerere und festere MEMO-Hülle zu erzeugen.



**Schema 5.9.** Vernetzung der MEMO-Hülle

Dies führte aber zur Vernetzung des ganzen Pulvers. Offenbar griff die Vernetzung von einer zur anderen Partikel über, wobei vermutlich Cluster aus freiem MEMO, das nicht auf den Partikeln haftet, eine Vermittlerrolle spielen.

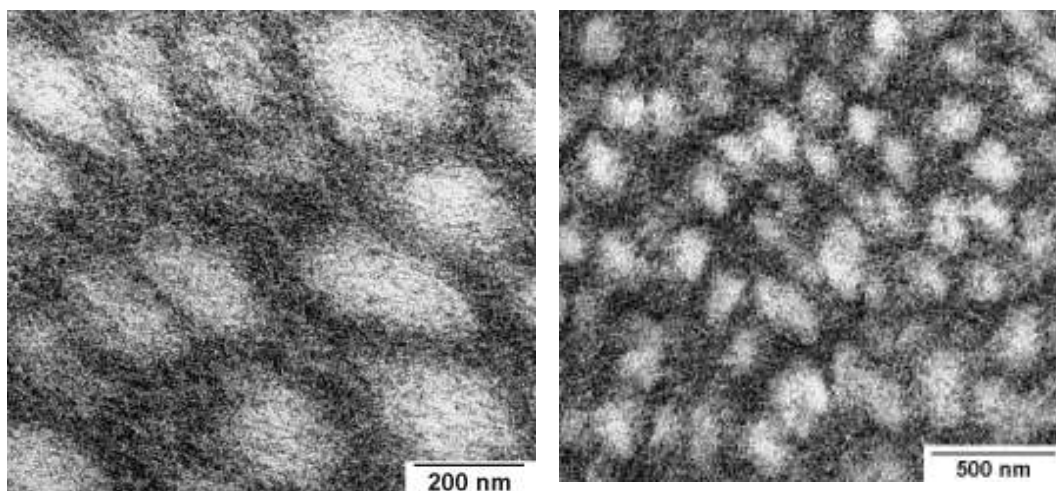
### 5.6.2 Polyacrylate

Um die Wirkung der Scherkräfte im Extruder besser einschätzen zu lernen, wurden auch Extrusionsversuche bei tieferen Temperaturen durchgeführt.

Polyethylacrylat (PEA) kann als Elastomeres mit einer Glasübergangstemperatur unter Raumtemperatur ( $T_g = -20^\circ\text{C}$ ) schon bei  $90^\circ\text{C}$  extrudiert werden, wo in  $\text{Na noTiO}_2$ -Dispersionen auch beim Rühren noch keine Aggregation aufgetreten war. Extrudiert wurde die Elastomermasse eines PEA-Latex mit  $D=230\text{nm}$  Partikeldurchmesser, in dessen Schmelze eine DMAc/Nano $\text{TiO}_2$ -Dispersion direkt zugespritzt, so daß das PEA mit 20 Gew%  $\text{TiO}_2$  beladen wurde.

Es entstand ein klarer gummielastischer Film, dessen etwas ungewöhnliche Struktur in Abb. 5.29 gezeigt wird. Das  $\text{TiO}_2$  verteilt sich um die Polymerkugeln des Latex, in die es nicht eingedrungen ist. Darin äußert sich eine Eigenart von Acryllatices, die für thermoplastische Elastomere hergestellt werden: Der Latex bestand aus extrem langkettigem PEA, das ein Eindiffundieren von noch so feinen Füllerpartikeln auch im Extruder nicht erlaubt. Wegen dieses eigentlich irrelevanten Effekts ist in Abb. 5.29 aber die Feinkörnigkeit des  $\text{TiO}_2$  besser erkennbar, die anzeigt, daß die Partikel unter diesen Bedingungen bei 90 °C die Extrusion unbeschadet überstanden hatten, ohne zu aggregieren. Extrudieren von PEA/ $\text{TiO}_2$  bei 120°C führte jedoch schon wieder zu Aggregaten. Das Produkt war opak.

Daraus war abzuleiten, daß eine Silanmonoschicht auf den Nano $\text{TiO}_2$ -Partikeln diese bis ungefähr 100°C vor diffusions- oder konvektions getriebener Aggregation schützt, darüber aber nicht mehr. Deshalb wurden Arbeiten zum Aufbau einer dickeren Polymerschuttschale auf der Partikeloberfläche in Angriff genommen.



**Abb. 5.29.** TEM Aufnahme eines Ultradünnschnitts des Nano $\text{TiO}_2$ -haltigen PEA-Latex nach der Extrusion bei 90 °C

## 6 NanoTiO<sub>2</sub>-Partikeln in Polymerhüllen

Da das NanoTiO<sub>2</sub> bei der Extrusion in Polymerschmelzen, wie zu befürchten war, grobe Netzwerke ausbildete, lag es nahe, die Partikel mit einer polymeren Schutz-  
hülle am Aggregieren zu hindern. Diese Hülle mußte fest mit der Partikeloberfläche  
verbunden werden.

Solche Partikel aus anorganischen und polymeren Anteilen zählen zu den Hybriden.  
Die bisher vorherrschenden Hybride, die als Ceramere (aus *ceramics* und *polymer*)  
oder Ormocere (aus *organically modified ceramics*) bekannt geworden sind, stellen  
hochvernetzte Schichtmaterialien dar<sup>[179-186]</sup>.

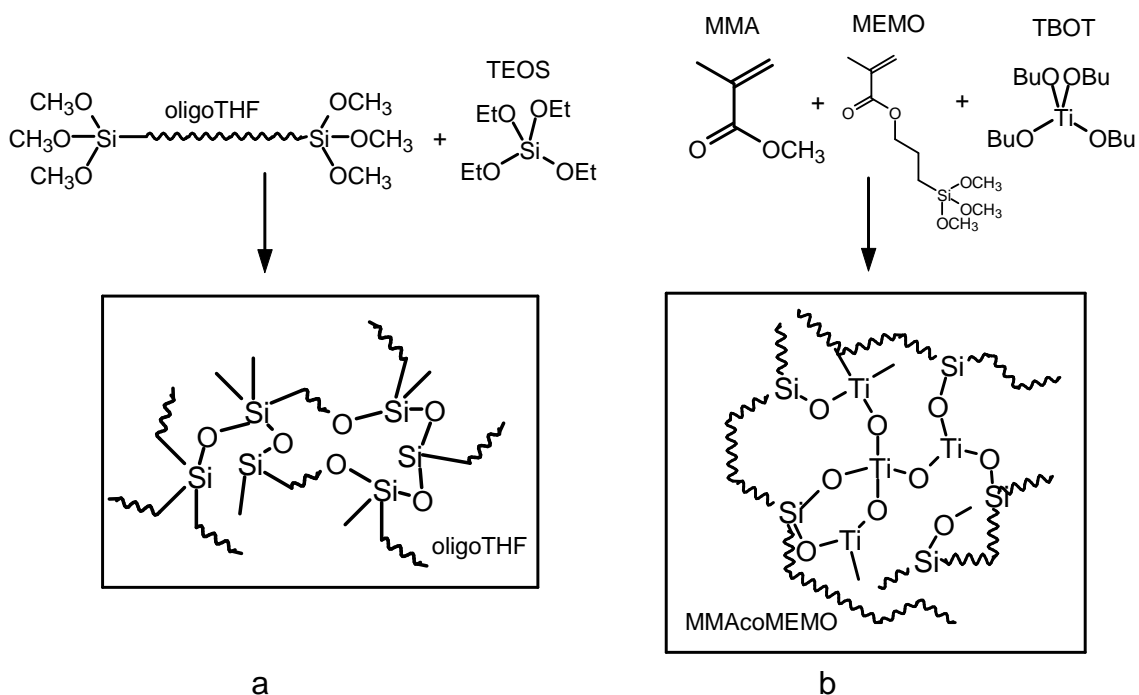
Oft enthalten die Filmschichten nur einen geringen organischen Anteil. Die ein-  
fachsten Beschichtungen werden aus Orthosilikaten wie TEOS (Si(OEt)<sub>4</sub>) mit einem  
Anteil an Alkyltrimethoxysilanen RSi(OMe)<sub>3</sub> hergestellt. Die Komponenten werden  
erst in der fertigen Filmschicht hydrolysiert und kondensiert. Durch Kalzinieren  
werden die organischen Bestandteile entfernt, so daß mikro- oder mesoporöse  
Keramiken entstehen.

Alternativ können Nanopartikeln wie die in Kap. 5 beschriebenen, die mit einem  
polymerisationsfähigen Oberflächensilan wie MEMO bedeckt sind, durch photo-  
initiierte Polymerisation des Silans zu festen Hybridfilmen kompaktiert werden. Der  
organische Anteil besteht in diesen Filmen nur aus dem Alkylrest des Silans. Auf  
diese Weise können unter anderem Antireflex-Beschichtungen hergestellt  
werden<sup>[184]</sup>.

Andere Hybride enthalten höhere organische Anteile, wobei die anorganisch-orga-  
nische Balance darüber entscheidet, ob sie sich eher wie elastische Keramikfilme  
oder wie hochgefüllte Polymerfilme verhalten. In Abb. 6.1 werden die beiden  
wichtigsten Wege zu solchen Hybriden an Beispielen verdeutlicht:

- *Silikathybrid, Abb. 6.1a:* In ethanolischer Lösung werden endgruppensilylierte Oligokondensate wie Oligo-THF mit Orthosilikaten, meist TEOS, kokondensiert. Es entsteht ein Hybridkondensat mit SiO<sub>2</sub>-Cluster, die über die kurze Oligomerketten miteinander verbunden sind<sup>[179,180]</sup>.
- *Titanathybrid, Abb. 6.1b:* Vinylmonomere wie MMA werden mit einem Methacrylsilan wie MEMO ohne Lösemittel radikalisch copolymerisiert. Dann wird das Orthotitanat, hier der Butylester TBOT, in einem Lösemittel zugegeben und kondensiert, wobei sich TiO<sub>2</sub>-Cluster bilden, an die die MMAcoMEMO-Polymerketten über die Trimethoxyfunktionen des Silans angebunden werden. Das Produkt ähnelt dem in Schema 6.1, enthält aber längere Polymerketten<sup>[187-189]</sup>.

Bei beiden Varianten wird in einem frühen Stadium der Kondensation durch Filmgießen oder Spin-Coating ein Film hergestellt, in dem die Reaktion dann durch Aushärten bei erhöhter Temperatur zum Abschluß gebracht wird. Der Produktfilm stellt, wenn er nicht mit zu viel Orthoester beladen wurde, einen hochvernetzten Lack dar, der in-situ gebildete Nanopartikel enthält.

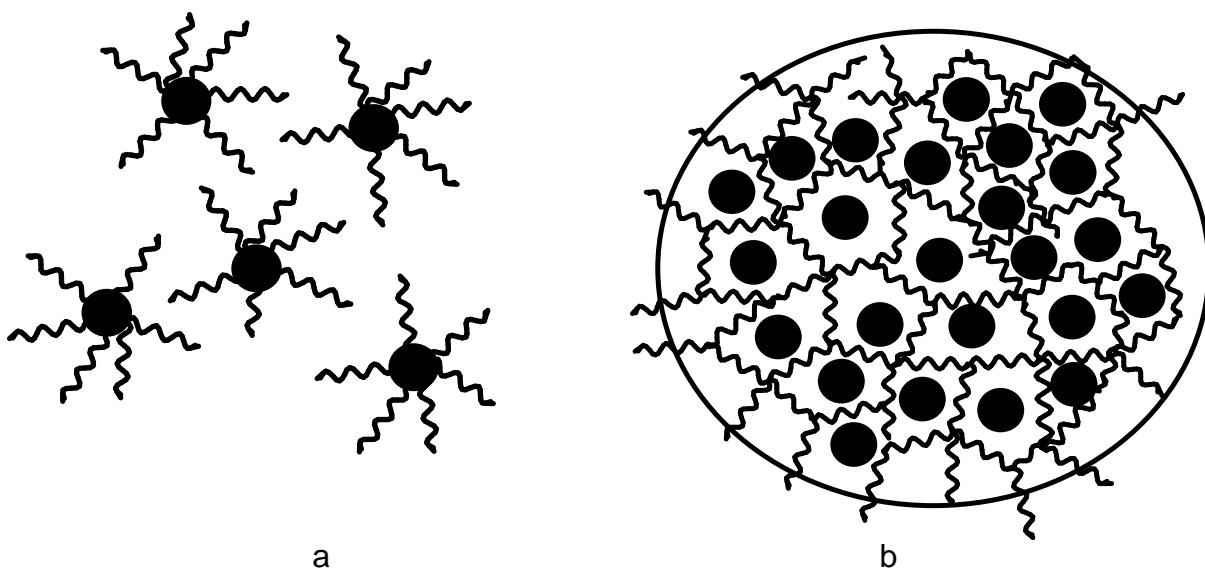


**Abb.6.1.** Ceramere (a) durch Kondensation mit silylierten Oligomeren, (b) durch radikalische Copolymerisation und Kondensation

Man kann die Nanopartikel auch vorher herstellen. Ein Nanosol wie in Kap. 5 wird mit dem Precursor eines Duroplasten gemischt, und das Gemisch wird verfilmt und ausgehärtet. Bei Filmen solcher Materialien, die zuweilen als Nanomere bezeichnet werden, ist eher als bei den Materialien in Abb. 6.1 gesichert, daß die anorganischen Partikel sich in der Polymermatrix nicht berühren<sup>[184]</sup>.

Alle diese Prozesse führen zu vernetzten, meistens sehr dünnen Filmen. Alle Mischprozesse laufen bei tiefer Temperatur in dünnflüssigen Medien ab. Der eigentliche Film entsteht durch eine nachgeschaltete Hochtemperaturbehandlung, bei der die Vernetzung abläuft, nach der das Material nicht mehr umgeformt werden kann.

Das Ziel dieser Arbeit bestand jedoch darin, NanoTiO<sub>2</sub>-Polymer-Hybride so zu gestalten, daß sie noch thermoplastisch verarbeitet werden können, allein oder als Füller in einer polymeren Matrix. Die Nanopartikel sollen im Extruder mit der Schmelze fließen, ohne dabei zu aggregieren. Nachdem dies mit einfachem Einmischen des Nano-TiO<sub>2</sub>-Pulvers in die Polymerschmelze nicht zu erreichen war, blieben nur die beiden in Abb. 6.2 skizzierten Strategien der Einzelverschalung und der Gruppenverkapselung übrig.



**Abb. 6.2:** Polymerhüllen auf Nanopartikeln: (a) Einzelverschalung, (b) Verkapselung in mikroskopischen Polymerlatexpartikeln

### ***Einzelverschalung, Abb.6.2a:***

Die Nanopartikeln können einzeln mit einem Polymermantel umgeben werden. Statt des MEMO-Silans kann man silylierte Oligo- oder Polymere auf die  $\text{TiO}_2$ -Partikel aufwachsen lassen, um sie sterisch zu schützen.

Diese Strategie hat den Nachteil, daß die so entstehenden Gesamtpartikel leicht vom Polymeren dominiert werden. Wenn die großen Partikel von konventionellen Pigmenten mit Durchmessern von 0.1-10  $\mu\text{m}$  mit einer Monoschicht von Polymerketten umhüllt werden, erscheint diese als sehr dünn, weil sie den Durchmesser kaum verändert. Bei Nanopartikeln ist das anders. Wenn Partikel mit 10 nm Durchmesser mit einer Monoschicht eines Polymeren mit einer Molmasse in der Größenordnung von 100kg/mol umgeben werden, ist die Polymerhülle dicker als der anorganische Kern, was bedeutet, daß die Gesamtpartikel nur noch zu wenigen Prozent aus dem anorganischen Kern besteht.

### ***Gruppenverkapselung, Abb. 6.2b:***

Wenn viele Nanopartikel zusammen in größere Polymerpartikel eingeschlossen werden, können sie dichter gepackt werden als bei der Einzelverschalung, ohne sich zu berühren. Um abzusichern, daß die Partikel nicht zueinander finden, kann das Polymer vernetzt werden.

Diese Situation erinnert an die oben geschilderten Nanomer-Lacke, bei denen Nanopartikel in Duroplastprecursor eingemischt werden, worauf das System ausgehärtet wird. Der Unterschied liegt darin, daß die Nanomer-Lacke vollständig vernetzt sind, während bei der in Abb. 6.2b angedeuteten Gruppenverkapselung das Polymernetzwerk nur eine Polymerkugel von submikroskopischer Größe durchsetzt. Wenn diese Polymerkugeln in eine Polymermatrix eingearbeitet werden, dispergieren sie sich in der Schmelze und können mit ihr fließen. Sie behindern die thermoplastische Verarbeitung nicht. In dieser Arbeit wurde die Gruppenverkapselung untersucht, weil sie direkter zu hohen  $\text{TiO}_2$ -Anteilen zu führen versprach.

## 6.1 Polymerisationsverfahren

Zur Herstellung von polymeren Mikropartikeln mit der in Abb. 6.2b gezeigten Architektur mit einer möglichst ebenmäßigen Verteilung einzelner NanoTiO<sub>2</sub>-Partikel bot sich die Emulsionspolymerisation an, aber auch zwei Varianten, die sich von der Suspensionspolymerisation ableiten. Die Emulsionspolymerisation wurde schon in Kap. 3 geschildert. Deshalb werden im folgenden nur die beiden Suspensionsverfahren beschrieben. Danach wird diskutiert, wie die drei heterogenen Polymerisationsverfahren auf NanoTiO<sub>2</sub>-Dispersionen umgestellt werden können.

### 6.1.1 Suspensionspolymerisation

Die Suspensionspolymerisation stellt eine Massepolymerisation in wasserdispergierten Monomertröpfchen dar. Anders als bei der Emulsionspolymerisation ist der Initiator im Monomeren, nicht im Wasser löslich. Mechanistisch gleichen sich deshalb die Masse- und die Suspensionspolymerisation, die sich nur deshalb durchgesetzt hat, weil das Wasser die Reaktionswärme abführen kann, die in Masse zu Problemen führen kann<sup>[190-192]</sup>.

Das Monomere wird mit der Kraft gängiger Rührer in Tröpfchen von einigen zehn Mikrometern im Wasser dispergiert, die dann durch Emulgatoren stabilisiert werden. Für so große Tröpfchen und die daraus entstehenden großen Polymerpartikel sind die in Emulsion üblichen niedermolekularen Emulgatoren nicht gut geeignet. Man arbeitet deshalb mit polymeren Emulgatoren, den sogenannten Schutzkolloiden. Üblich sind Polyvinylalkohole, Celluloseether und Polyvinylpyrrolidon (PVP).

Die Größe und vor allem die Größenverteilung von Suspensionspolymerpartikeln kann nicht exakt kontrolliert werden, weshalb diese Methode unter den Syntheseverfahren für polymere Mikro- und Nanopartikel praktisch keine Rolle spielt. In den letzten Jahren haben sich aus ihr aber zwei Varianten abgeleitet, die mit der Emulsionspolymerisation in Konkurrenz getreten sind.

### **6.1.2 Miniemulsionspolymerisation**

Mit extrem dispergierenden Apparaturen, vor allem mit Homogenisatoren, in denen die Dispersion durch einen dünnen Spalt getrieben wird, oder mit starken Ultraschallquellen ist es gelungen, Monomertröpfchen in Wasser bis auf Durchmesser von 50-500 nm zu dispergieren, wodurch die Größenordnung erreicht wurde, die auch bei der Emulsionspolymerisation üblich ist.

Die so verkleinerten Monomertröpfchen werden durch ionische Emulgatoren an der Koaleszenz gehindert. Zudem wird das Tröpfchenwachstum durch Monomerdiffusion, das sogenannte Ostwald-Reifen der Tröpfchen, durch Zusatz eines extrem hydrophoben Additivs unterbunden. Der Initiator ist, die bei Suspensionsverfahren üblich, im Monomeren löslich. Die Monomertröpfchen werden einfach auspolymerisiert, wobei sie beim Übergang in Polymerpartikel nicht wachsen, sondern ihre Originalgröße beibehalten. Darin besteht der wichtigste Unterschied zur Emulsionspolymerisation, wo die Partikel einem stetigen Wachstum unterliegen. Die Miniemulsionspolymerisation wäre deshalb treffender als Mikrosuspensionspolymerisation bezeichnet worden<sup>[193-196]</sup>.

### **6.1.3 Dispersionspolymerisation**

Obwohl alle bisher angesprochenen Polymerisationsverfahren als Dispersionspolymerisationen gelten müssen, weil das Polymere im Medium nicht gelöst, sondern nur dispergiert vorliegt, wird der Begriff Dispersionspolymerisation heute oft für eine spezielle Methode verwendet, die Elemente sowohl des Emulsions- als auch des Suspensionsverfahrens aufweist. Anders als bei den anderen Verfahren ist das Monomere im Medium löslich und bildet keine eigene Phase. Die Polymerisation wird in nichtwässrigen Medien gestartet, meistens in Methanol. Die Polymeren trennen sich aus der anfänglich homogenen Phase als Nanokeime ab und wachsen dann ähnlich wie beim Emulsionsverfahren. Die entstehenden Polymerpartikel sind wie dort von einheitlicher Größe und Kugelgestalt. Statt niedermolekularer Emulgatoren müssen in den nichtwässrigen Medien allerdings wie bei der Suspensionspoly-

merisation polymere Schutzkolloide verwendet werden, weshalb die Partikel größer werden und oft die Mikrometermarke überschreiten<sup>[197-202]</sup>.

#### 6.1.4 Heterogene Polymerisation in Nanopartikeldispersionen

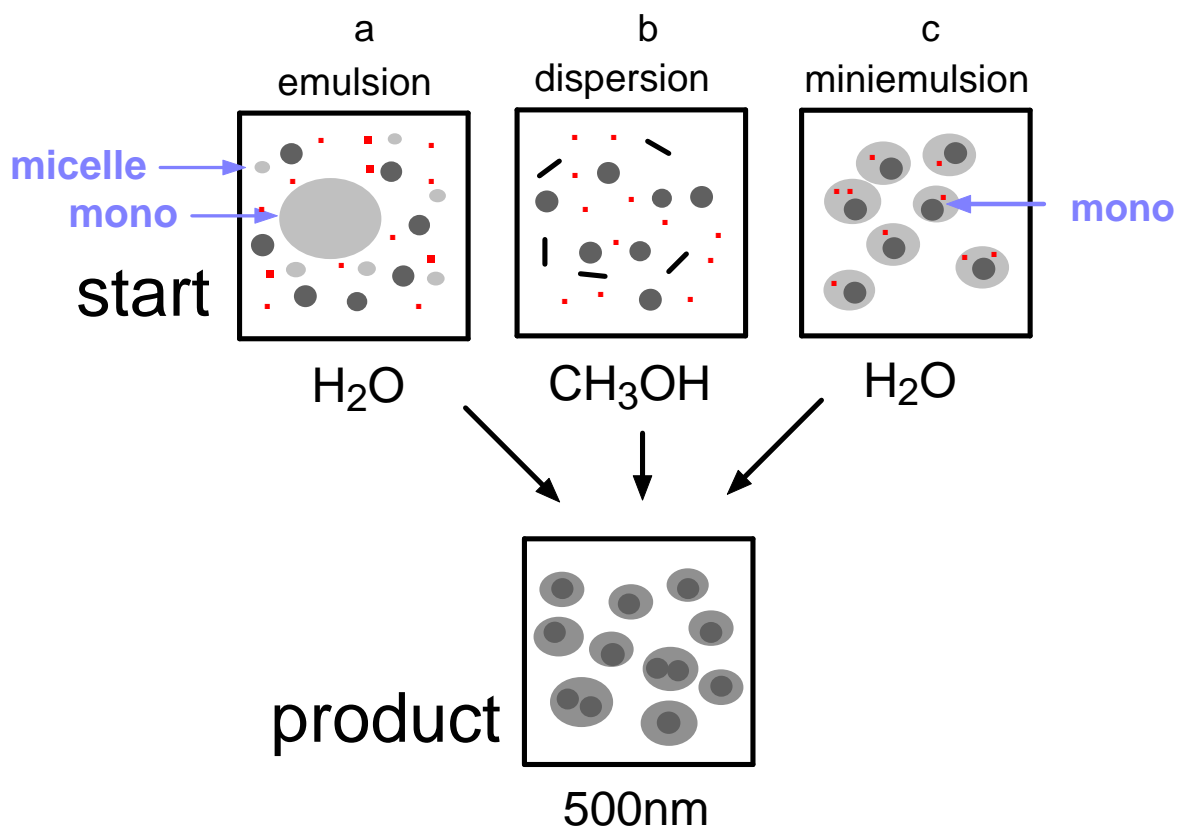
Wenn während die polymeren Partikel bei ihrer Synthese nach einem der drei genannten Verfahren anorganische Nanopartikel in sich aufnehmen sollen, damit anorganisch-polymere Hybridpartikel entstehen, muß die Polymerisation direkt in den Dispersionen dieser Nanopartikel ablaufen. Dies birgt seine eigenen Gefahren. Kritisch bei jeder Hybridsynthese dieser Art sind folgende Punkte:

- Die anorganischen Nanopartikel müssen erstens in der richtigen Phase des heterogenen Systems dispergiert sein.
- Die Polymerpartikel müssen zweitens kolloidal ausreichend stabilisiert werden.
- Die Nanopartikel müssen drittens von den entstehenden Polymerpartikel in erheblicher Menge aufgenommen werden.

In Abb. 6.3 werden die drei Verfahren in dieser Hinsicht miteinander verglichen:

**Emulsionspolymerisation, Abb. 6.3a:** Die Bedingungen bei der Emulsionspolymerisation sind schwierig<sup>[203,204]</sup>. Das Medium ist Wasser, in dem das Monomere in Form von Mikrotröpfchen seine eigene, disperse Phase bildet. Die Polymerisation findet aber in Emulgatormizellen statt (Abb. 3.2). Damit dies geschehen kann, müssen die Monomeren stetig von den Tröpfchen in die polymerisierenden und dabei wachsenden Mizellen diffundieren. Diese Diffusion durch das Wasser hindurch können die Partikel des NanoTiO<sub>2</sub> nicht mitmachen. Die Nanopartikel müssen deshalb von Anfang an im Wasser dispergiert sein, nicht in den Tröpfchen. Nach den Erfahrungen in Abschn. 5.5.3 ist die Dispergierung des NanoTiO<sub>2</sub> in Wasser nicht einfach, aber doch möglich. Die wachsenden Polymerpartikel müssen die NanoTiO<sub>2</sub>-Partikel dann während der Polymerisation stetig aus dem Wasser aufnehmen und in sich einbauen. Dies erfordert spezielle Oberflächeneigenschaften des NanoTiO<sub>2</sub>.

**Dispersionspolymerisation, Abb. 6.3b:** Da die Dispersionspolymerisation in Alkohol stattfindet, scheint sie die Methode der Wahl zu sein, weil NanoTiO<sub>2</sub> sich ebenso wie viele andere Nanopartikel in Alkohol gut dispergieren läßt. Das System ist zu Anfang homogen, dann trennt sich das Polymere in Partikelform ab, so daß dieses Verfahren auch als Fällungspolymerisation gewertet werden kann. Die Polymerpartikeln werden von dem polymeren Schutzkolloid stabilisiert. Das Problem der Methode liegt wie bei der Emulsionspolymerisation darin, daß die Polymermikropartikel, während sie wachsen, die Partikel des NanoTiO<sub>2</sub> einschließen müssen. Der Ablauf ist aber prinzipiell anders, weil die Polymerpartikel in diesen Dispersionen aus einem homogenen Medium heraus entstehen<sup>[203-208.]</sup>. Ein spezielles Problem besteht noch darin, daß leider viel Schutzkolloid verwendet werden muß, wenn submikroskopische Partikel entstehen sollen.



**Abb.6.3.** Polymerisation in Nanodispersionen, (a) Emulsions-, (b) Dispersions-, (c) Miniemulsionspolymerisation: Verteilung des Monomeren (hellgrau), der Nanopartikel (schwarz), des Initiators (rot) und des Schutzkolloids (Stäbchen), unten: Polymer dunkelgrau

**Miniemulsionspolymerisation, Abb. 6.3c:** Da bei der Miniemulsionspolymerisation von vornherein Monomertröpfchen vorliegen, die dann in gleicher Größe zu Polymerpartikeln auspolymerisiert werden, müssen die Nanopartikel von Anfang an im Monomeren dispergiert sein, nicht im Wasser. Darin liegt das Hauptproblem der Methode. Beim  $\text{TiO}_2$  schienen nach den Ergebnissen der Redispergierversuche in Abschn. 5.5.3 kaum Hoffnung zu bestehen. Unter starkem Ultraschall ist die Dispergierung von  $\text{NanoTiO}_2$  in Styrol mit einem speziellen Emulgator dennoch schon gelungen<sup>[209]</sup>. Dabei erwiesen sich Partikel ohne Silanschutz als überlegen, weil sich der Emulgator auf der polaren  $\text{TiOH}$ -Partikeloberfläche besser fixieren kann als auf einer organisch modifizierten Oberfläche. Die Dispergierung glückte allerdings nur in sehr hoher Verdünnung.

In dieser Arbeit wurden deshalb Verfahren der Dispersions- und Emulsionspolymerisation untersucht, die ohne Ultraschallbehandlung auskommen.

## 6.2 Hybride durch Dispersionspolymerisation

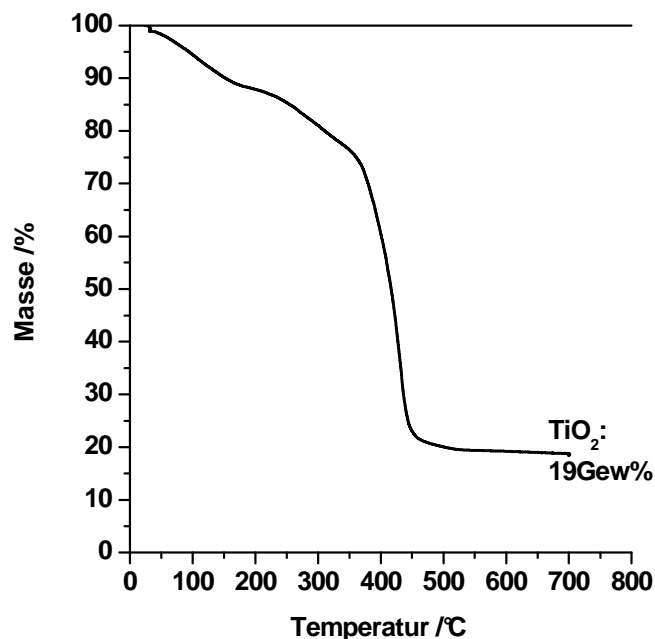
Durch Dispersionspolymerisation wurden elastomere und thermoplastische Polymere mit  $\text{NanoTiO}_2$  hergestellt. Das folgende Rezept<sup>[204]</sup> in Methanol beschreibt die Herstellung von  $\text{PBA}_{\text{TiO}_2}$ -Partikeln aus Polybutylacrylat (PBA) mit 22 Gew%  $\text{NanoTiO}_2$ :

In einem 500ml-Reaktor wurde eine klare Dispersion von 7 g  $\text{NanoTiO}_{2\text{MEMO}}$ -Pulver in 150 ml Methanol mit 4.5 g Polyvinylpyrrolidon (PVP K30,  $M_n=40\text{kg/mol}$ ) als Schutzkolloid versetzt. Die Dispersion klärte sich nach einigen Minuten Rühren und wurde auf 65 °C erwärmt. Dann wurde ein Gemisch aus 25 g Butylacrylat (BA), 0.25 g Allylmethacrylat (ALMA, als Vernetzer) und 0.24 g Azobisisobutyronitril (AIBN, als Initiator) zupipettiert. Nach Polymerisation unter starkem, schnellem Rühren (1000 U/min) bei 65°C über Nacht entstand eine weißbläuliche methanolische Dispersion mit 20 Gew% Feststoffgehalt. Das Polymere wurde als blassgelbe Elastomermasse durch Zentrifugieren abgetrennt.

Die TGA-Kurve in Abb. 6.4 beweist, daß fast das ganze  $\text{NanoTiO}_2$  vom Polymeren aufgenommen wurde.

Die TEM-Aufnahme von niedergeschlagenen  $\text{PBA}_{\text{TiO}_2}$ -Mikropartikeln in Abb. 6.5a zeigt, daß die Nano $\text{TiO}_2$ -Partikel ohne Aggregation in der PBA-Matrix verteilt vorliegen, mit einer gewissen Häufung im Kern. Die Polymerpartikel sind mit ungefähr 200 nm Durchmesser für dieses Polymerisationsverfahren sehr klein. Dafür ist der hohe PVP-Gehalt verantwortlich. Die gleichen Partikel wurden auch mit ebenfalls elastomeren Polyethylacrylat (PEA) erhalten.

Die elastomeren Polymerpartikel  $\text{PBA}_{\text{TiO}_2}$  und  $\text{PEA}_{\text{TiO}_2}$  wurden aus zwei Gründen hergestellt. Erstens als Beispiele für Polymer- $\text{TiO}_2$ -Hybride mit erhöhtem Brechungsindex  $n_D$ . Dieser lag recht genau bei dem für 22 Gew%  $\text{TiO}_2$ -Gehalt von Gl. 5.2 vorausgesagten Gewinn von 0.07 gegenüber dem reinen Polymeren, also beim  $\text{PBA}_{\text{TiO}_2}$  bei 1.533 und beim  $\text{PEA}_{\text{TiO}_2}$  bei 1.541.

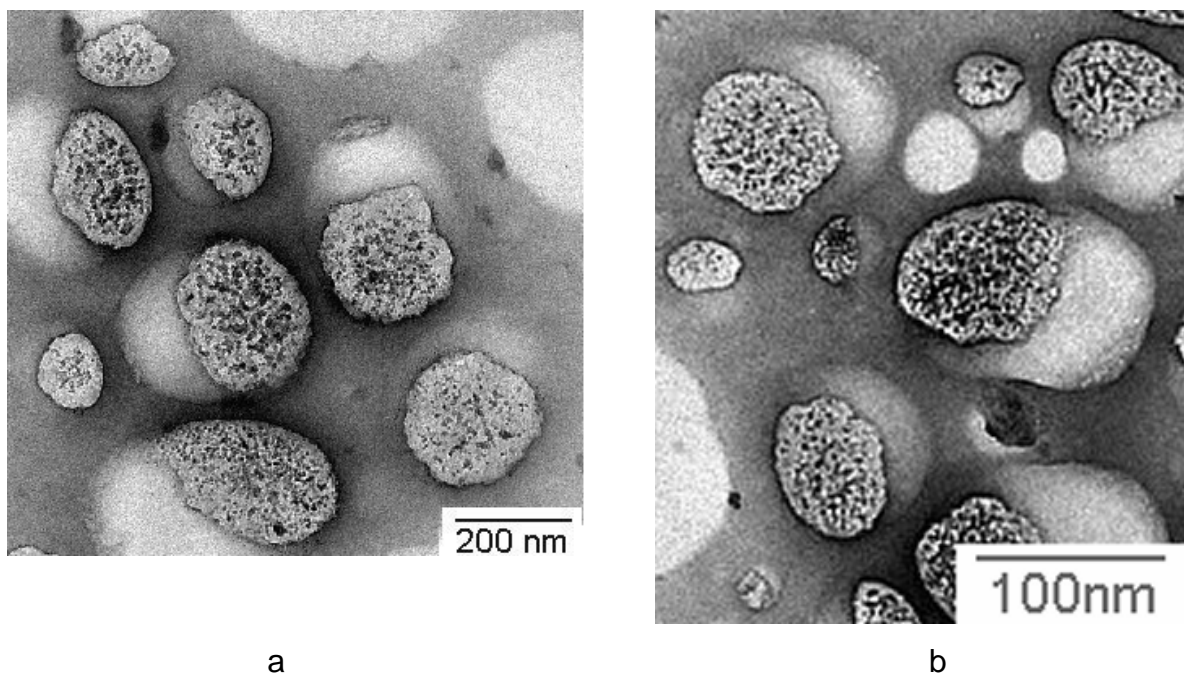


**Abb.6.4.** TGA-Kurve des  $\text{PBA}_{\text{TiO}_2}$ -Produkts

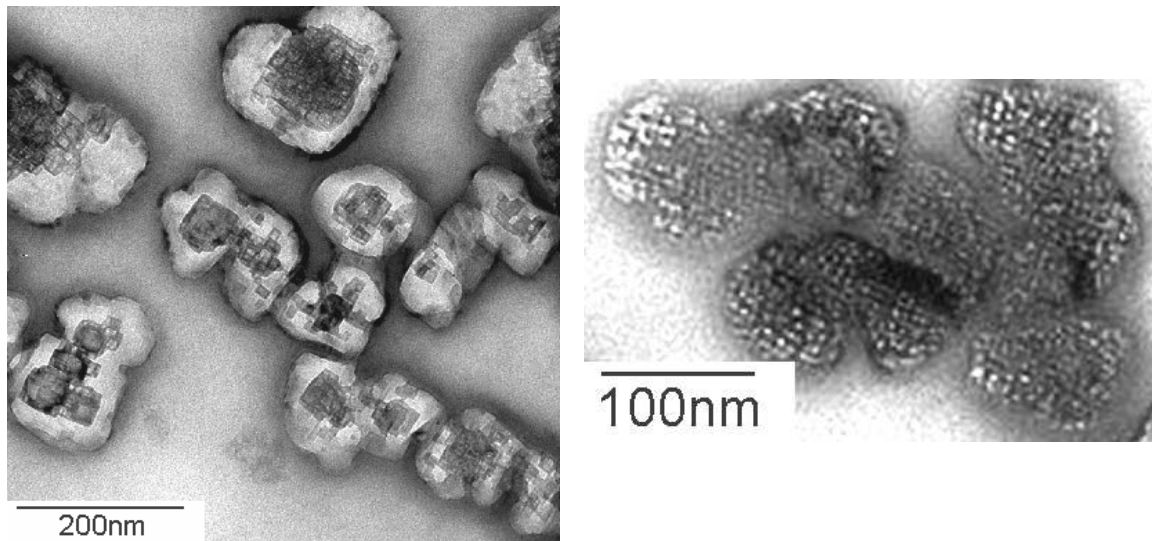
Zweitens wurde aber auch an eine Rolle dieser Hybridpartikel als isorefraktive Schlagzähmodifizierer in Thermoplasten gedacht. Thermoplaste werden seit langer Zeit mit Elastomeren schlagfest ausgerüstet<sup>[210-216]</sup>. Die Elastomeren verteilen sich in der Thermoplastmatrix in Mikrodomänen.

Bei Thermoplasten mit einem Brechungsindex um  $n_D = 1.5$  wie zum Beispiel PMMA können die Elastomere mit Comonomeren so eingestellt werden, daß sie mit der Matrix isorefraktiv sind, weshalb sie unsichtbar bleiben. So entstehen transparente schlagzähe Thermoplaste (transparent tough thermoplastics, TTT) [217-221].

Bei Thermoplasten mit einem höheren Brechungsindex wie zum Beispiel das Polyamid PA66 ( $n_D = 1.53$ ) gelingt dies nicht mehr, weil die Elastomeren diese hohe Brechkraft nicht erreichen. Die Elastomerhybriden  $PBA_{TiO_2}$  und  $PEA_{TiO_2}$  dringen aber in diesen Bereich vor. Bei den Dispersionsprodukten nach dem oben beschriebenen Rezept konnte Transparenz in Mischung mit Polyamiden bisher trotz des angepaßten Brechungsindex aber nicht in überzeugender Qualität realisiert werden, weil offenbar das PVP-Schutzkolloid Schlieren erzeugte. Das Potential dieses Aspekts wird zur Zeit weiterverfolgt.



**Abb.6.5.** TEM-Aufnahmen von Niederschlägen auf einem Kupfernetz:  
(a)  $PBA_{TiO_2}$ -Partikeln aus Methanol,  
(b)  $PMMA_{TiO_2}$ -Partikeln aus Ethanol/Wasser



a

b

**Abb.6.6.** *Kristallisation der NanoTiO<sub>2</sub>-Partikeln zu Anatas: (a) Plättchenkristalle, (b) NanoTiO<sub>2</sub>-Primärpartikeln in kristalliner Anordnung*

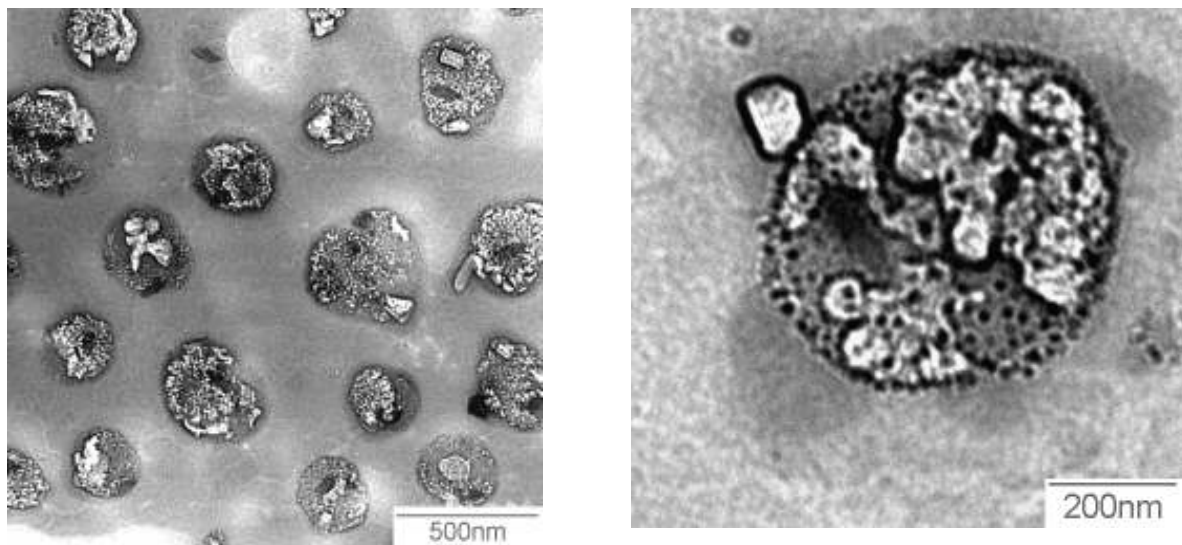
Ähnliche Strukturen wie bei den Elastomeren PBA und PEA entstanden auch in den Latices der Thermoplaste PMMA und PS, deren Produkte als Pulver anfielen. PMMA und PS wurden allerdings statt in Methanol in einem Ethanol/Wasser-Gemisch mit 15 Gew% Wasser hergestellt. Das Wasser führt zu einer erhöhten Unverträglichkeit des Polymeren mit dem Medium und damit zu einer früheren Entmischung. Dadurch wird die Nukleierung der Polymerpartikel intensiviert, weshalb kleinere Mikropartikel entstehen<sup>[222-224]</sup>.

Wie man in Abb. 6.5b für PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub> sieht, fiel die Partikelgröße tatsächlich unter 100 nm. Preßfilme aus PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub>- und PS<sub>TiO<sub>2</sub></sub>-Pulver, die bei 200 °C in einer Presse hergestellt worden waren, waren transparent, aber, wie befürchtet, sehr spröde.

Man erkennt in Abb. 6.5, daß die Dispersionsmethode, die bei reinen Polymeren zu monodispersen Produkten führt, kinetisch durch die Nanopartikel gestört wird. Die Partikelgrößenverteilung ist deutlich polydispers. Bei der Emulsionspolymerisation gibt es dieses Problem nicht, wie sich später erweisen wird.

Die Methode der Dispersionspolymerisation erwies sich als nicht ganz reproduzierbar. Zuweilen trat ein unerwarteter Effekt auf, der in Abb. 6.6 demonstriert wird. Die amorphen NanoTiO<sub>2</sub>-Partikel vergrößerten sich zu kristallinen Anatas-Plättchen (Abb. 6.6a). In Abb. 6.6b sieht man die Vorform dieser Kristallisation: Die noch einzeln erkennbaren NanoTiO<sub>2</sub>-Primärpartikel haben sich zu einer fast kristallinen Anordnung arrangiert, die dann offenbar zu den Plättchen zusammenwächst.

Außer mit PVP wurde die PBA-Dispersionspolymerisation unter gleichen Bedingungen und gleichen Mengen auch mit einem anderen gängigen Schutzkolloid, der Hydroxypropylcellulose<sup>[225-227]</sup>, getestet. Die PBA<sub>TiO<sub>2</sub></sub>-Partikel wurden etwas größer, und das NanoTiO<sub>2</sub> zeigte Anfänge der Umwandlung zum Anatas, wie Abb. 6.7 demonstriert. Schließlich wurde das Dispersionsverfahren verlassen, weil dabei, um den Polymerpartikeln eine submikroskopische Größe zu geben, zu viel Schutzkolloid aufgewendet werden muß. Dessen Menge konnte nicht merklich verringert werden, ohne daß das TiO<sub>2</sub> koagulierte.

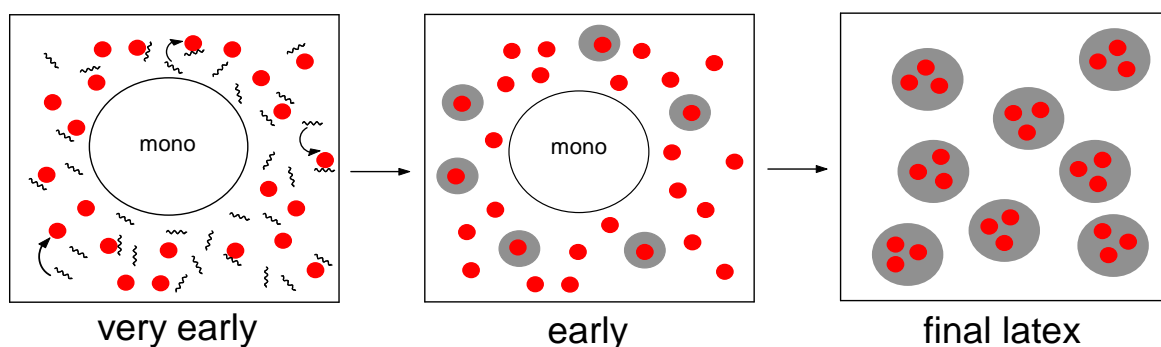


**Abb.6.7.** TEM-Aufnahmen von Niederschlägen auf einem Kupfernetz:  
(a) PBA<sub>TiO<sub>2</sub></sub>-Partikeln aus Methanol Hydroxypropylcellulose als Schutzkolloid, (b) Vergrößerung

## 6.3 Hybride durch Emulsionspolymerisation

Der spezielle Mechanismus der Emulsionspolymerisation (Kap. 3) kann sich nur entfalten, wenn zwei Bedingungen erfüllt sind: Erstens muß das Monomere im Medium fast unlöslich sein, so daß es eine eigene Phase bildet, und zweitens muß der Emulgator sich im Medium wie ein Tensid verhalten, also Mizellen bilden. Diese Bedingungen sind bei gängigen Monomeren wie MMA oder Styrol und bei niedermolekularen Emulgatoren wie SDS nur in Wasser oder überwiegend wässrigen Medien gegeben.

Zunächst schien die Emulsionspolymerisation deshalb als Syntheseverfahren für Polymer-TiO<sub>2</sub>-Dispersionen auszuschneiden, weil das NanoTiO<sub>2</sub> in Wasser nicht dispergiert werden konnte. Wie in Abschn. 5.5.3 aber geschildert wurde, konnte eine NanoTiO<sub>2</sub>-Ethanoldispersion schließlich doch mit einem Überschuß an Wasser versetzt werden, ohne daß das TiO<sub>2</sub> ausfiel. Danach bestand Hoffnung, daß der in Abb. 6.8 angedeutete Ablauf realisiert werden könnte.



**Abb.6.8.** *Emulsionspolymerisation in verschiedenen Stadien: Monomertröpfchen, Polymerketten (Schlangen), TiO<sub>2</sub> (rot), Polymerpartikel (grau)*

In einem sehr frühen Stadium ist das Monomere in (auf dieser Skala) riesigen Tröpfchen und das TiO<sub>2</sub> in Form seiner Nanopartikeln im Wasser verteilt. Die Polymerketten entstehen direkt auf den TiO<sub>2</sub>-Partikeln oder wandern im Oligomierzustand sofort dorthin. So nukleieren Polymerpartikel, zunächst als winzige Keime, um die TiO<sub>2</sub>-Partikel herum. Beim weiteren Wachstum nehmen sie mehr und mehr TiO<sub>2</sub>-Partikeln auf. Schließlich besteht der Latex aus Mikropolymer-NanoTiO<sub>2</sub>-Hybrid

partikeln. Kritische Punkte sind die Dispersion des NanoTiO<sub>2</sub>, der Polymerisationstart auf den TiO<sub>2</sub>-Partikeln und vor allem die fortwährende Aufnahme von TiO<sub>2</sub>-Partikeln durch das Polymere in der Wachstumsphase.

Dieser Verlauf des Prozesses konnte in der Literatur mit SiO<sub>2</sub> schon realisiert werden<sup>[228-233]</sup>.

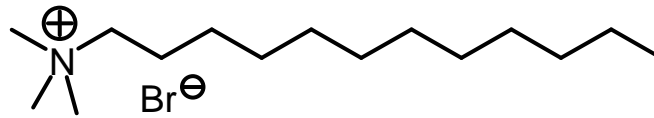
### 6.3.1 Polymerisation in einer wässrigen TiO<sub>2</sub>-Dispersion

Mit verschiedenen Verfahren wurden in der Literatur auch schon Polymerisationen in TiO<sub>2</sub>-Dispersionen beschrieben<sup>[234,235]</sup>.

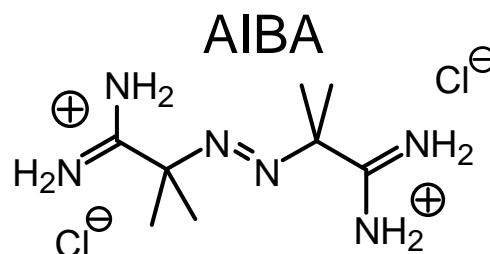
In dieser Arbeit wurden die Emulsionspolymerisationen im Batchverfahren durchgeführt, wobei einige Details aus Ref. <sup>[230]</sup> abgeleitet wurden. Der folgende Ansatz beschreibt einen PMMA-Latex mit 20 Gew% nanoTiO<sub>2</sub>. Diese Konzentration stellt das erreichbare Maximum dar. Bei noch höheren Anteilen bildeten sich Aggregate und das TiO<sub>2</sub> fiel aus.

Zu einer klaren Dispersion von 5 g NanoTiO<sub>2</sub><sub>MEMO</sub>-Pulver in 20 g Ethanol In einem doppelwandigen 500 ml Glasreaktor mit Propellerrührer, Rückflusskühler und Inertgaszufuhr wurde schnell eine Lösung von 0.3 g Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB) in 200 ml Wasser gegossen. Die jetzt überwiegend wässrige Dispersion blieb klar. Dann wurde ein Gemisch von 20 g MMA und 0.4 g Allylmethacrylat (ALMA) als Vernetzer zugegeben. Nach 30 min Rühren (270 U/min) unter Argon bei Raumtemperatur wurde auf 80°C erwärmt. Zum Start der Polymerisation bei 80 °C wurden mit einer Spritze 0.2 g 2,2'-Azobisisopropionamidin (AIBA) in 10 ml Wasser als Initiator eidosiert. Nach 3 min war der Start an einer bläulichen Tyndall-Trübung zu erkennen. Nach 4 h Rühren war der weiße Latex auspolymerisiert. Der Ansatz wurde in 2 l Methanol gegossen, mit gesättigter NaCl-Lösung versetzt und damit ausgefällt. Ein weißes Pulver wurde abfiltriert und getrocknet.

Die TiOH-Funktionen auf den Oberflächen der NanoTiO<sub>2</sub>-Partikeln dissoziieren in dem an sich neutralen wässrigen Milieu teilweise zu TiO<sup>-</sup>-Anionen, so daß die Partikel negativ aufgeladen sind. Deshalb wurde der kationische Emulgator DTAB



verwendet. Anionische (SDS) und nichtionische Emulgatoren (Alkylbenzolethylenoxide) bewährten sich nicht. Auch als wasserlöslicher Radikalinitiator wurde mit AIBA



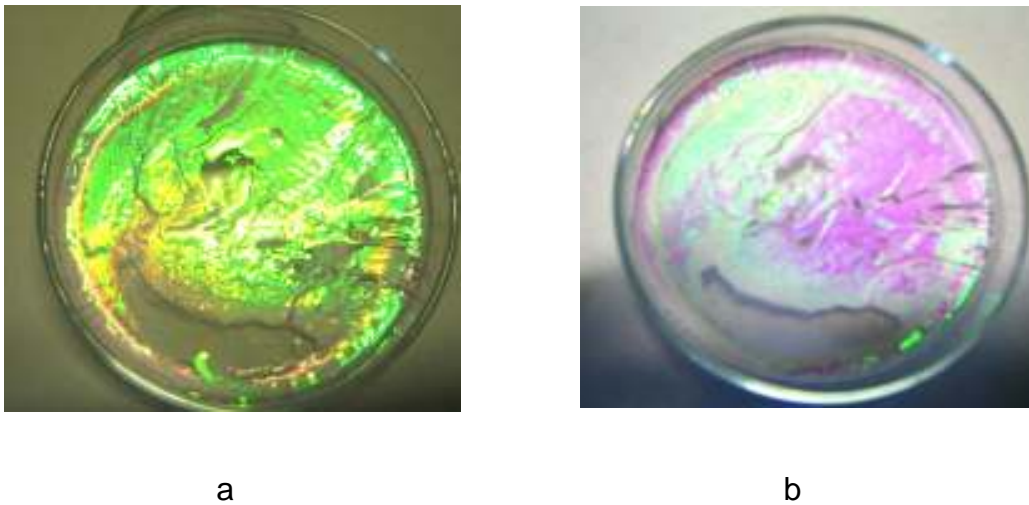
ein kationisches Molekül verwendet<sup>[229,236,237]</sup>. AIBA hat in Wasser eine gewisse Affinität zu anionischen Partikeloberflächen, die die Polymerisation auf der Oberfläche der TiO<sub>2</sub>-Partikel begünstigen.

### 6.3.2 PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub>-Hybridpartikel

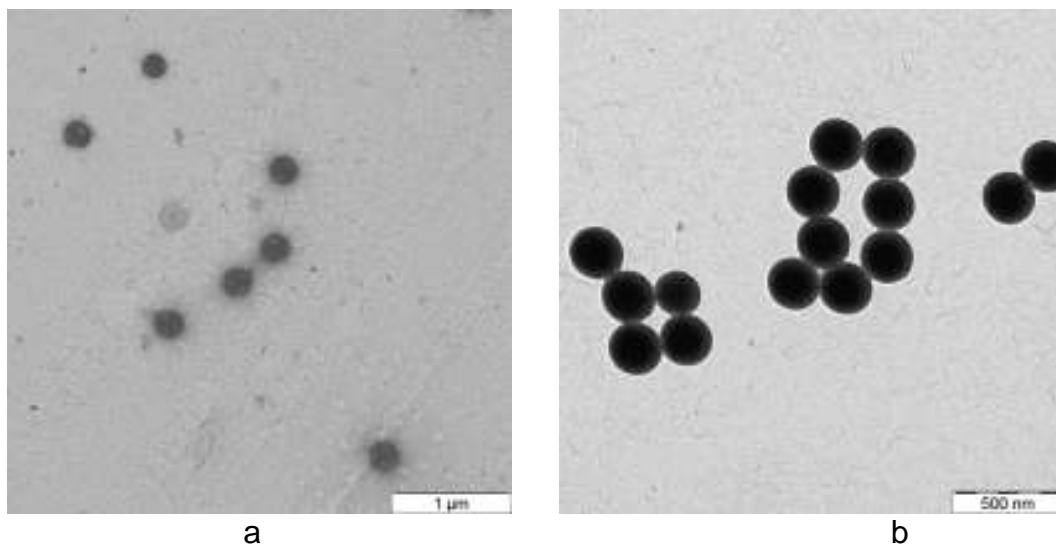
Das pulverige Endprodukt der Emulsionspolymerisation in der NanoTiO<sub>2</sub>-Dispersion bestand aus NanoTiO<sub>2</sub>-PMMA-Latexkugeln mit enger Größenverteilung. Pulverflocken, die beim langsamen eindunsten der Latexdispersion entstanden, zeigen das in Abb. 6.9 vorgeführte intensive Farbspiel, weil die Latexkugeln sich kolloidal-kristallin ordnen und deshalb Licht nach dem Bragg'schen Gesetz farboselektiv reflektieren (Opal-Effekt<sup>[238,239]</sup>). Die kleineren Kugeln reflektieren das kurzwelligere grüne, die größeren die langwelligere rote Licht. Die Brillanz der Farben ist dem hohen Kontrast des Brechungsindex zu verdanken.

Während der Synthese wurden dem Latex Proben entnommen, stark verdünnt und für die elektronenmikroskopische Analyse auf einem carbonbeschichteten Kupfernetz getrocknet. Die niedergeschlagenen Partikeln wurden im TEM untersucht.

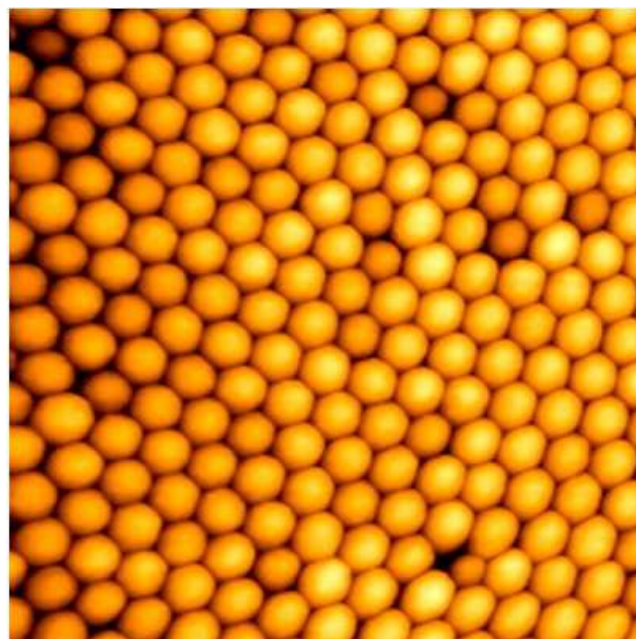
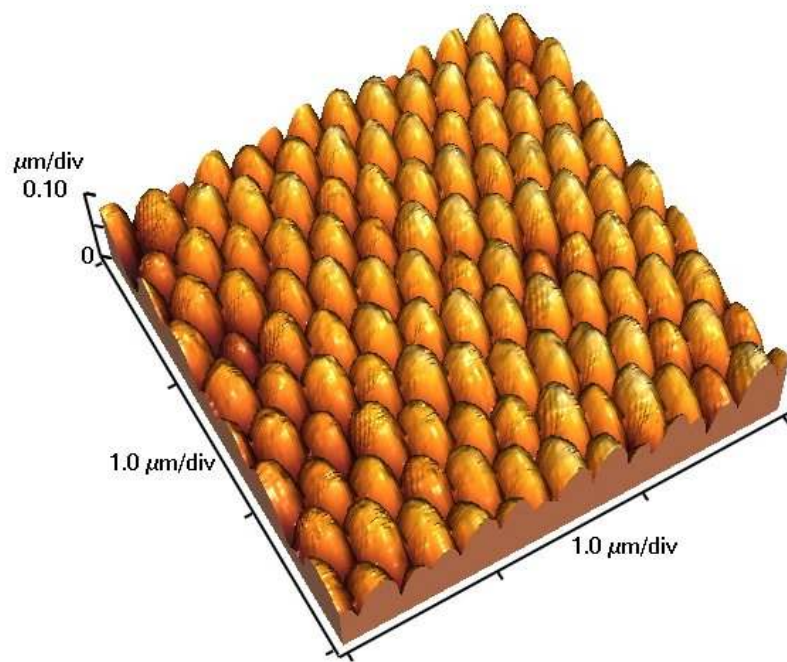
Die Bilder in Abb. 6.10 beweisen, daß die Emulsionspolymerisation durch die Gegenwart von  $\text{TiO}_2$  im Latex kinetisch nicht gestört wurde. Es entstehen die für dieses Verfahren typischen Partikeln von praktisch perfekter Kugelgestalt, die mit der Zeit wachsen.



**Abb.6.9.** *Photos von  $\text{PMMA}_{\text{TiO}_2}$ -Pulverschichten in Petrischalen, Partikelgröße (a) 231 nm, (b) 285 nm*

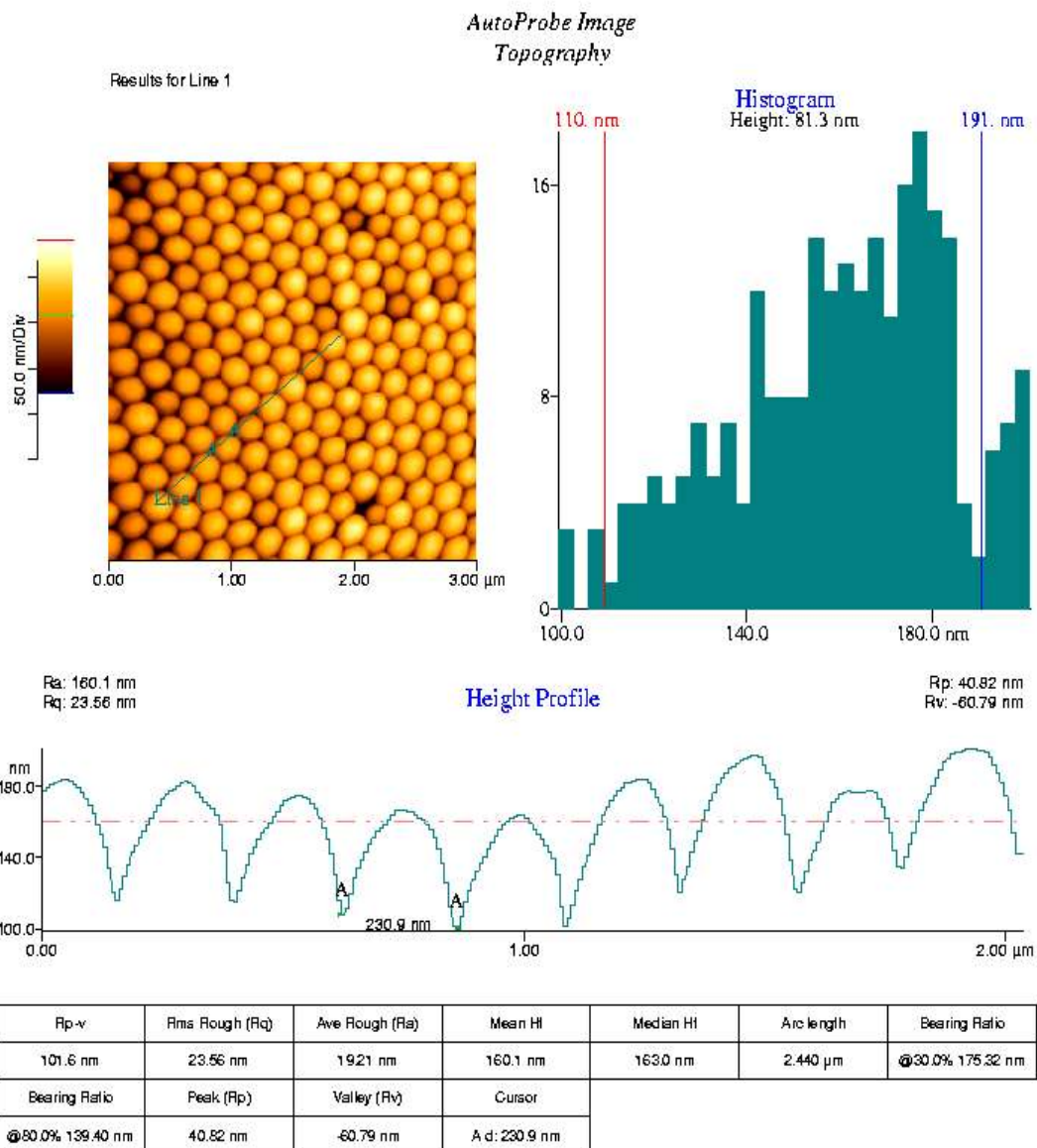


**Abb.6.10.** *TEM-Aufnahmen der  $\text{PMMA}_{\text{TiO}_2}$ -Partikel, Niederschläge von Latexprouben, dem Ansatz entnommen nach (a) 15 min, (b) 4 h am Ende der Reaktion*



3  $\mu\text{m}$

**Abb.6.11.** AFM: Höhenbild und Aufsicht einer Pulverschicht der  $\text{PMMA}_{\text{TiO}_2}$ -Latexkugeln



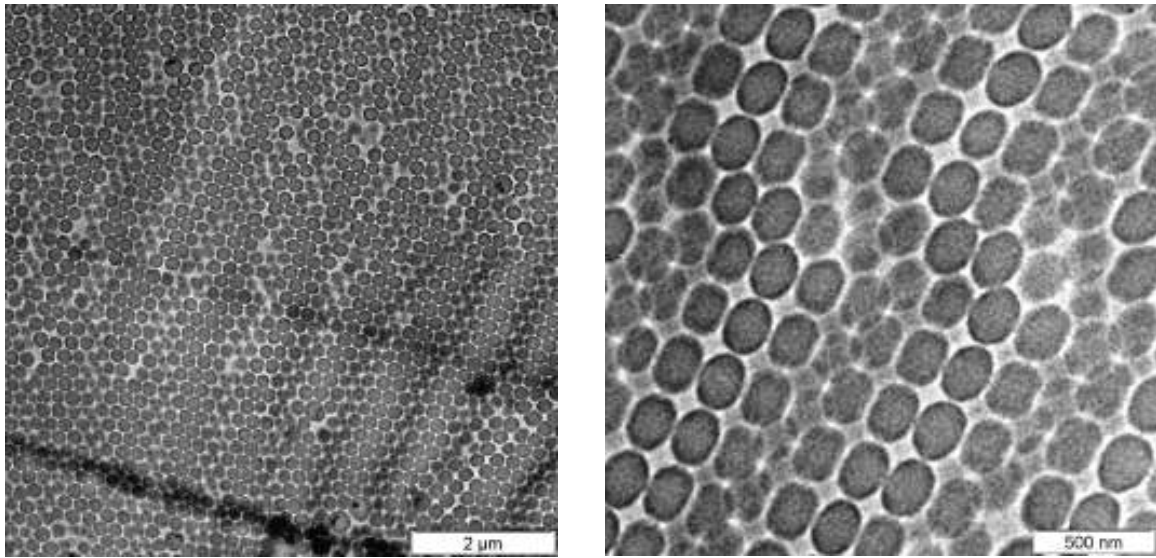
**Abb.6.12.** AFM: NanoTiO<sub>2</sub> in PMMA, Strukturbild mit Farbskala (oben links), Histogramm (oben rechts) und Höhenprofil (unten) längs der im Strukturbild angezeigten Linie

Noch eindrücklicher wird die reguläre Kugelform von AFM-Aufnahmen dokumentiert. Latexproben wurden auf einem Glasträger getrocknet, und die entstehenden Pulverschichten wurden im AFM inspiziert. Die Abb. 6.11 zeigt die Oberflächenstruktur, die aus einer monodispersen Kugellage in perfekter Anordnung besteht. Dieser Kristallinität der Schicht sind die Reflektionsfarben in Abb. 6.9 zu verdanken.

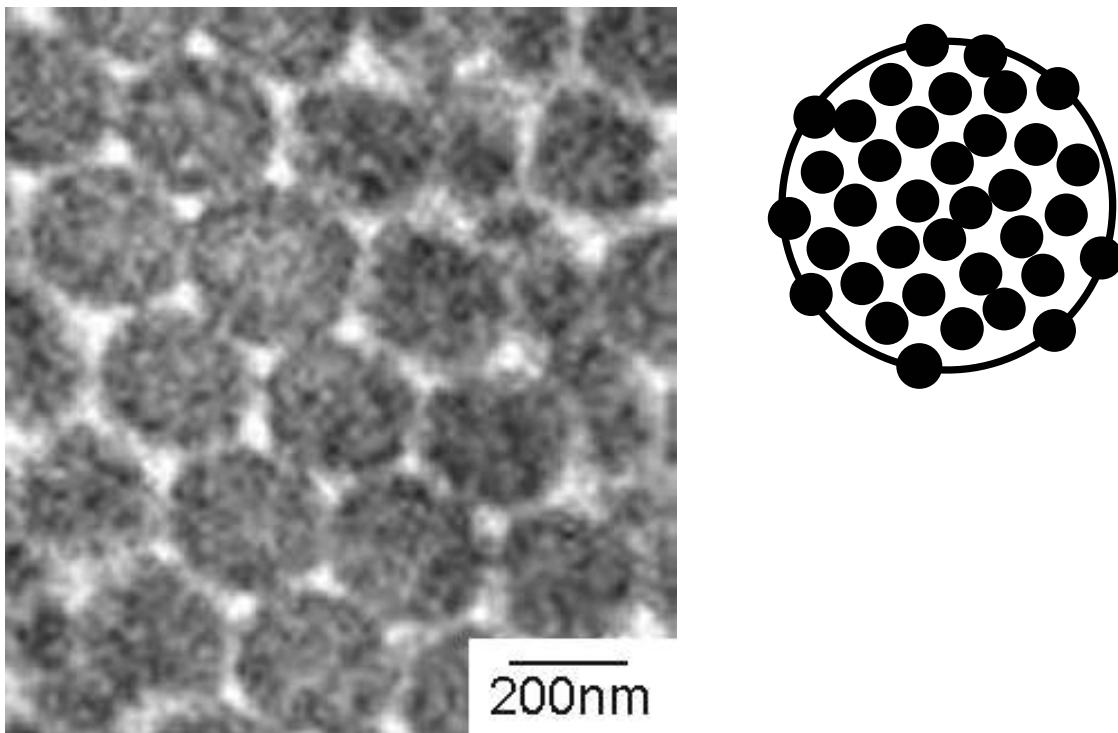
In Abb. 6.12 sind noch mehr Details zu sehen. Das Auswerteprogramm liefert ein Strukturbild in Aufsicht und ein Höhenhistogramm, das über das zweidimensionale Bild gemittelt die Häufigkeit der vertretenen Höhen wiedergibt. Zudem wird das lineare Höhenprofil längs der im Strukturbild eingezeichneten Linie ausgedruckt, das die Halbkugeln der einzelnen Latexpartikel abbildet. Aus diesem Höhenprofil ist ein Partikeldurchmesser von 231 nm zu entnehmen, in Übereinstimmung mit Abb. 6.10b und der grünen Farbe in Abb.6.9a.

Die AFM-Aufnahmen (Abb. 6.11, 6.12) und die TEM-Bilder von Niederschlägen (Abb. 6.10) können naturgemäß die  $\text{PMMA}_{\text{TiO}_2}$ -Partikeln nur von außen abbilden. Die innere Architektur der  $\text{NanoTiO}_2$ -Verteilung bleibt verborgen. Deren TEM-Analyse gelang aber nach einigem Präparationsaufwand. Dünne Pulverschichten (wie in Abb. 6.9) konnten blasenfrei in Epoxydharzkleber eingebettet werden, wobei auch die winzigen Lücken zwischen den einzelnen Kugeln mit dem Kleber gefüllt wurden. Von diesen eingebetteten Pulvern ließen sich Kryo-Ultradünnschnitte der Pulverstruktur anfertigen. Die Schnitte wurde nicht kontrastiert.

Unter diesen Bedingungen erscheint PMMA in TEM-Aufnahmen immer weiß, weil es vom Elektronenstrahl degradiert wird. In den Übersichtsbildern der Abb. 6.13 ist die runde Form der Kugeln erkennbar. Wichtiger ist aber, daß die PMMA-Kugeln sich nicht weiß, sondern dunkel abbilden und eine körnige Innenstruktur aufweisen, die vom  $\text{TiO}_2$  verursacht wird.



**Abb.6.13.** TEM-Aufnahmen von eingebetteten  $\text{PMMA}_{\text{TiO}_2}$ -Pulvern, Ultradünnschnitte (Schnittdicke: 60 nm, Raumtemperatur)

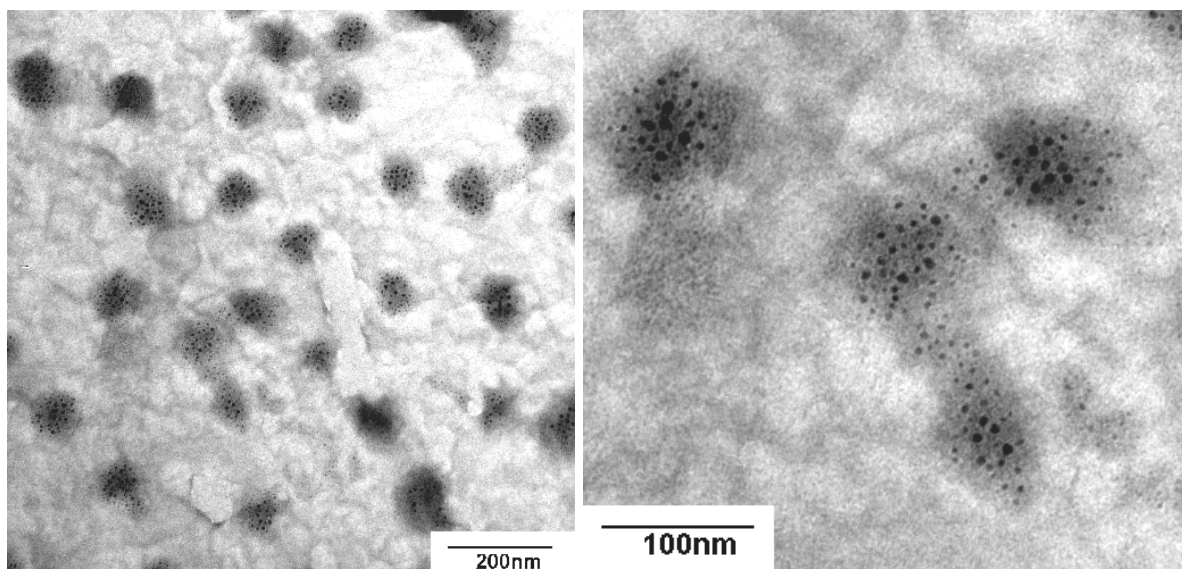


**Abb.6.14.** TEM-Detailbild eines Ultradünnschnitts des  $\text{PMMA}_{\text{TiO}_2}$ -Pulvers

In der vergrößerten Aufnahme in Abb. 6.14 werden die NanoTiO<sub>2</sub>-Partikeln deutlich sichtbar, wenn auch immer noch nicht ganz scharf abgegrenzt, weil Dünnschnitte an einem eingebetteten Pulver prinzipiell sehr schwierig präparierbar sind. Die Aufnahme zeigt aber, dass die NanoTiO<sub>2</sub>-Partikeln recht regelmäßig in den PMMA-Kugeln verteilt sind.

Die NanoTiO<sub>2</sub>-Partikel sind in diesen TEM-Aufnahmen deshalb nicht so klar voneinander getrennt, weil der Ultradünnschnitt 50 nm dick ist, die Partikel aber nur 10 nm Durchmesser aufweisen. In der schon recht hohen Konzentration von 20 Gew% überlagern sich in Transmission schon mehrere Schichten der TiO<sub>2</sub>-Partikel.

In Abb. 6.15 werden deshalb die Niederschlagsbilder eines PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub>-Latex mit nur 5 Gew% TiO<sub>2</sub> gezeigt. Die Nanopartikel sind vor allem in der Vergrößerung einzeln und aggregatfrei erkennbar. Die Partikel erscheinen unrund und ungleich groß, aber das ist auf ein Artefakt zurückzuführen: Die Bilder wurden erst nach langer Bestrahlung aufgenommen, um das PMMA im Elektronenstrahl größtenteils abzubauen und so das TiO<sub>2</sub>-Innenleben sichtbar zu machen.

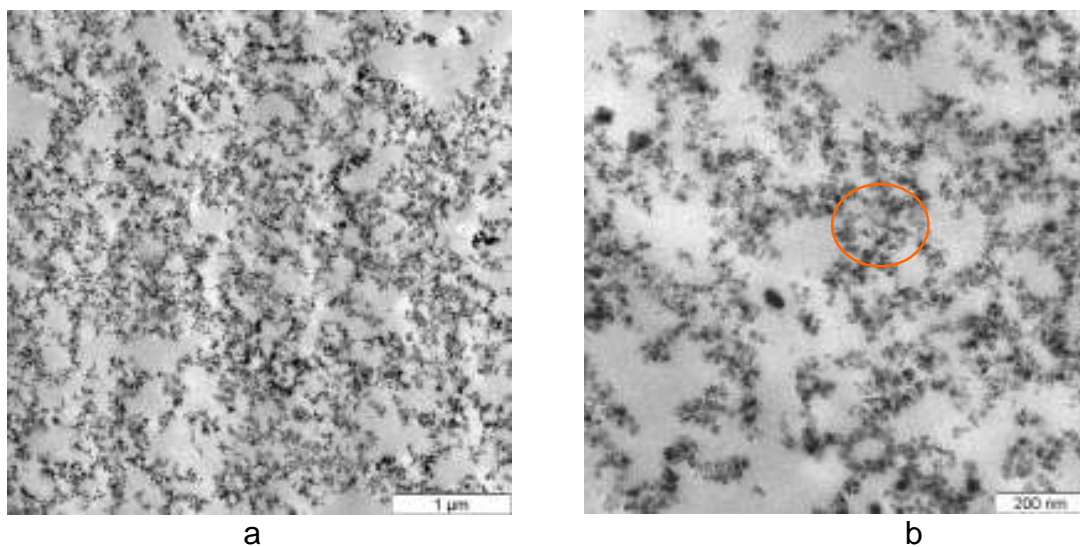


**Abb.6.15.** TEM-Aufnahmen von niedergeschlagenen PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub>-Partikeln mit 5 Gew% TiO<sub>2</sub> nach starker Elektronenstrahlschädigung

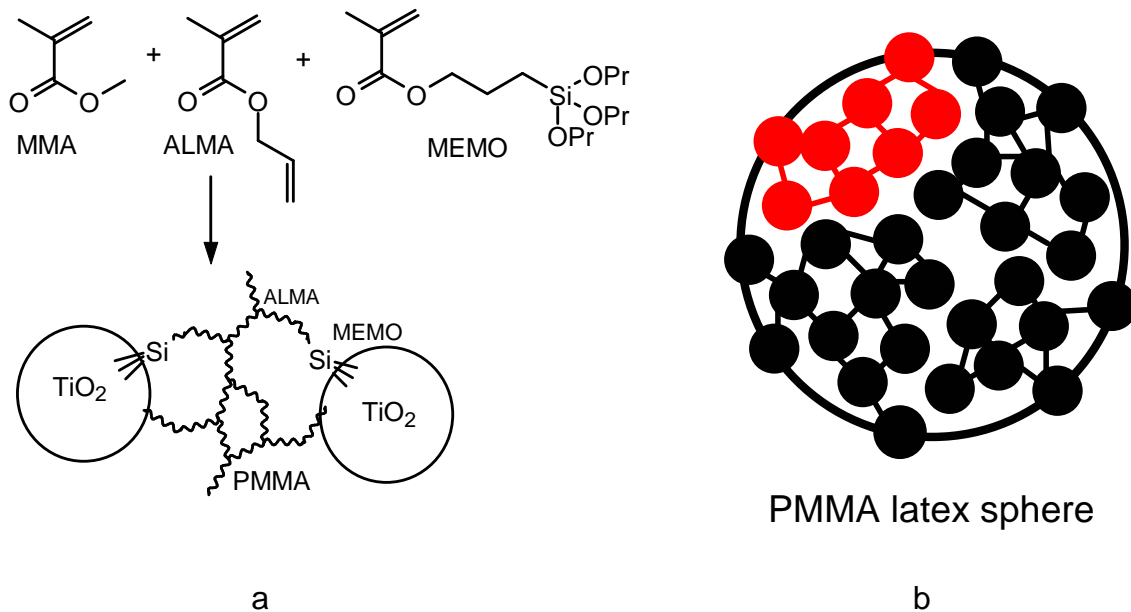
Um den Problemen mit den Ultradünnschnitten an Pulverproben zu entgehen, wurden die Pulverschichten einige Minuten bei 150 °C, also oberhalb der Glas-temperatur, getempert, wo sie zu einem transparenten Film verschmolzen. Da dieser Temperprozeß eine sehr schonende Maßnahme ist, die nicht mit Scherkräften verbunden ist, war erwartet worden, daß die Latexkugeln im Film nach wie vor erkennbar sein müßten.

Die Filme lieferten bessere Ultradünnschnitte als die Pulver, weshalb die NanoTiO<sub>2</sub>-Partikel in Abb. 6.16 klarer abgebildet werden. Die gezeigte Struktur des getemperten PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub>-Films mit 20 Gew% unterscheidet sich allerdings deutlich von der in Abb. 6.14: Die PMMA-Latexkugeln sind im Film nicht mehr identifizierbar. Stattdessen sieht man kleine NanoTiO<sub>2</sub>-Cluster. Zur Orientierung wurde in Abb. 6.16b die Größe einer Originalkugel eingezeichnet.

Eine Interpretation wird in Abb. 6.17 angeboten: Das Monomere MMA bildet bei der Polymerisation in jeder Polymerkugel ein Kettennetzwerk, weil es mit dem Vernetzer ALMA copolymerisiert wird. An diesem Netzwerk nehmen die NanoTiO<sub>2</sub>-Partikel über ihre Methacrylgruppen des Oberflächensilans MEMO teil, wenn auch, wie an MikroSiO<sub>2</sub> mit MEMO festgestellt wurde, nur sehr unvollkommen<sup>[208]</sup>.



**Abb.6.16.** *PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub>-Film nach Tempern des Pulvers, in (b) eingezeichnet: Größe einer Original-PMMA-Kugel*



**Abb.6.17.** Vernetzung von MMA und MEMO: (a) Netzpunkte in der Matrix und Anbindung der TiO<sub>2</sub>-Partikel, (b) inhomogenes Netzwerk

Dieses Netzwerk sollte die Polymerkugel auch bei hohen Temperaturen stabilisieren. Deshalb irritieren in Abb. 6.17 drei Phänomene:

- Daß die PMMA-Kugeln überhaupt zu einem Film zerfließen, bedeutet, daß ein Teil des PMMA unvernetzt blieb. Die Vernetzerkonzentration in dieser Vorschrift ist mit 2 Gew% ALMA bezogen auf MMA hoch. Ein so vernetzter MMA-Ansatz hätte ohne TiO<sub>2</sub> zu eng vernetzten PMMA-Kugeln geführt, die in der Schmelze nicht verfilmbar gewesen wären.
- Daß man kleine TiO<sub>2</sub>-Cluster sieht, spricht dafür, daß das Netzwerk sich offenbar nicht über die ganze PMMA-Latexkugel erstreckt, sondern jeweils nur über Teile davon, wie in Abb. 6.17b angedeutet.
- Daß sich zwischen diesen Clustern Lücken ohne TiO<sub>2</sub> auf tun, beweist, daß die TiO<sub>2</sub>-Verteilung in den Latexkugeln nicht ganz so ebenmäßig ist, wie es in Abb. 6.14 den Anschein hat.

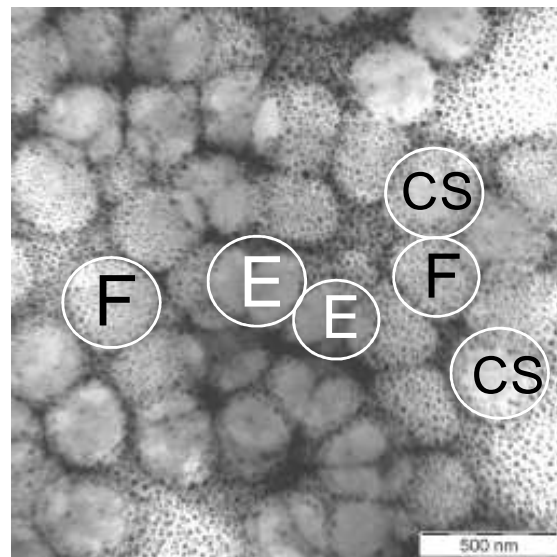
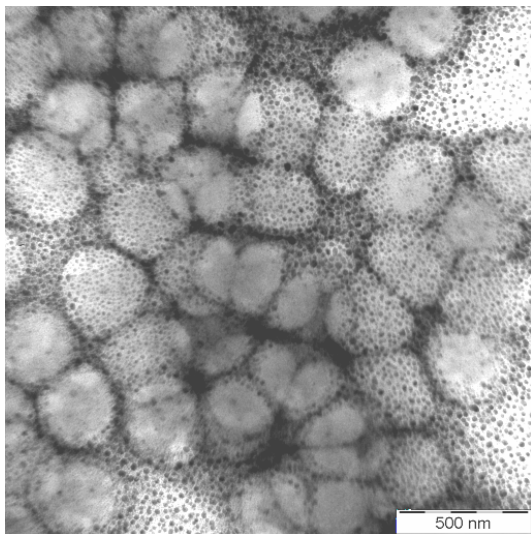
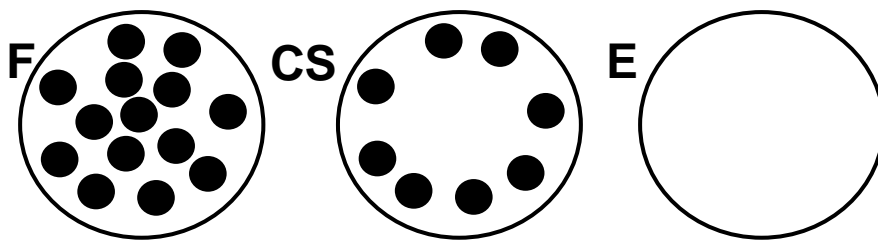
Das  $\text{TiO}_2$  bildet somit lokale Cluster innerhalb der PMMA-Kugeln. Für die optischen Eigenschaften der Filme zählt aber vor allem, daß diese Cluster sehr klein sind und den Film so regelmäßig durchziehen, daß kein Licht gestreut wird. Der Film war transparent. Sein Brechungsindex lag, wie mit Gl. 5.2 berechnet, mit  $n_D = 1.572$  um 0.08 höher als der des PMMA selbst.

Die Effekte der unvollständigen Vernetzung sind eher von Vor- als von Nachteil, da, wie schon erwähnt, ein vollständig vernetztes  $\text{PMMA}_{\text{TiO}_2}$ -Latexpulver keinen Film gebildet hätte. Es hätte mit PMMA geblendet werden müssen, um fließfähig zu werden.

Als die oben angegebene Vorschrift der Emulsionspolymerisation mit dem anionischen Emulgator Natriumdodecylsulfat (SDS) durchgeführt wurde, lag die erreichbare Höchstgrenze nur bei 10 Gew%  $\text{TiO}_2$ -Gehalt. Auch erwies sich die Verteilung des Nano $\text{TiO}_2$  in den PMMA-Latexkugeln als sehr inhomogen.

Die TEM-Aufnahme in Abb. 6.18 zeigt, wie auch schematisch angedeutet, Polymerkugeln mit verschiedener  $\text{TiO}_2$ -Füllgrade. Die beiden Bilder zeigen die gleiche Aufnahme. Da die Originalaufnahme in Abb. 6.18a schwer zu lesen ist, weil sich zwei Schichten überlagern, sind in Abb. 6.18b die drei verschiedenen Fälle an einigen Kugeln gekennzeichnet: Es gibt Polymerkugeln, die ebenmäßig mit  $\text{TiO}_2$  gefüllt sind (F), aber auch solche, die leer sind (E) und solche, die eine Kernschale-Struktur aufweisen, weil nur der Außenrand mit  $\text{TiO}_2$ -Partikeln gefüllt ist (CS).

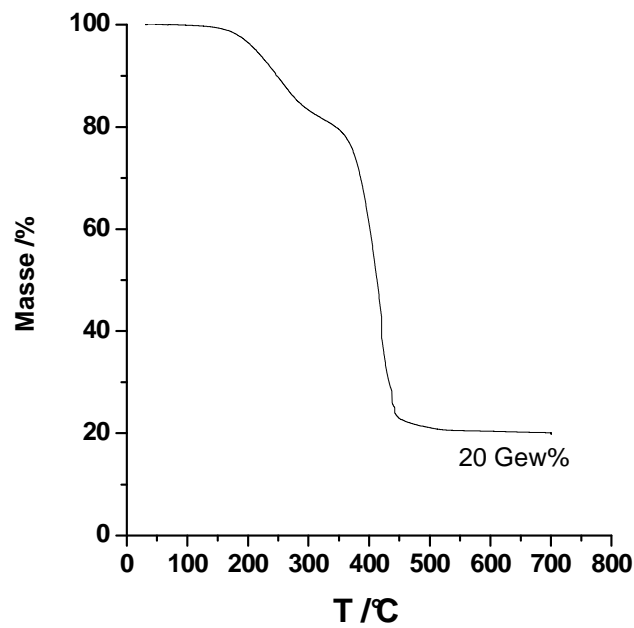
Dieser Befund findet in Abschn. 6.2.4 eine einfache mechanistische Interpretation.



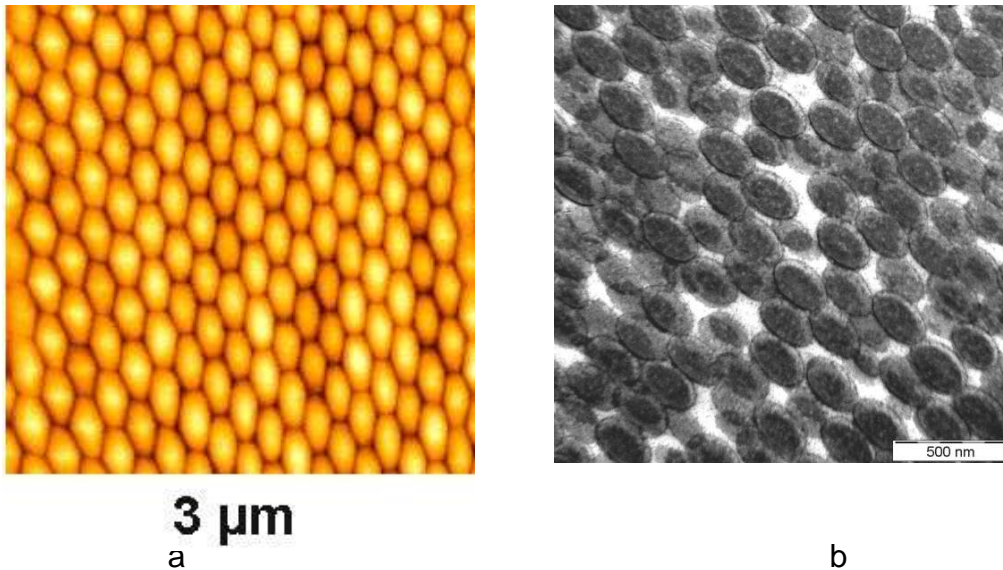
**Abb.6.18.** *PMMA-Kugelpartikel mit (full, F) und ohne (empty, E)  $\text{TiO}_2$  sowie Kugeln mit  $\text{TiO}_2$  nur im Außenrand (core-shell, CS), wobei die Kugeln in zwei Schichten übereinanderliegen*

### 6.3.3 $\text{PS}_{\text{TiO}_2}$ -Hybridpartikel

Die Synthese von  $\text{PS}_{\text{TiO}_2}$ -Partikeln mit 20 Gew%  $\text{TiO}_2$  gelang ebenfalls nach der beschriebenen Vorschrift. Allerdings mußte die Konzentration des DTAB-Emulgators verdoppelt werden. Die TGA-Kurve in Abb. 6.19 belegt fast vollständigen Einbau des  $\text{NanoTiO}_2$ .



**Abb.6.19.** TGA-Kurve der verkapselten NanoTiO<sub>2</sub>-Partikeln in PS

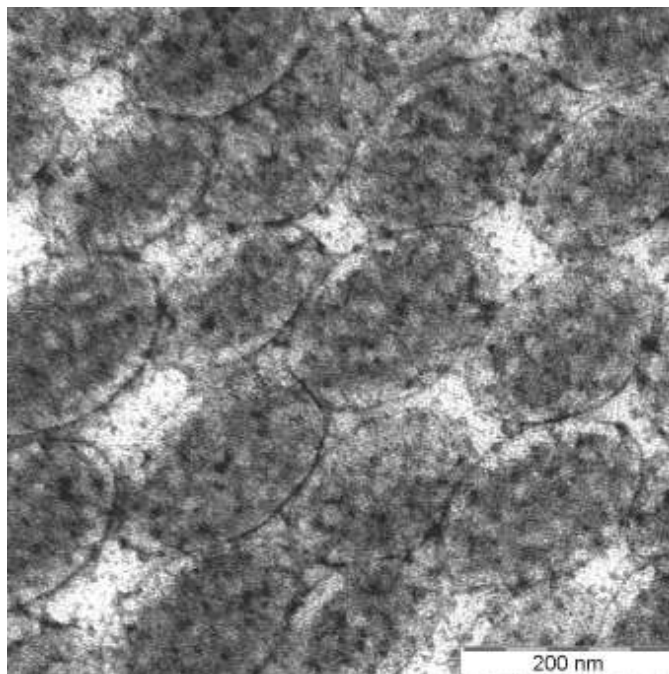


**Abb.6.20.** Höhenbild einer dünnen Schicht des verkapselten NanoTiO<sub>2</sub> in PS in Aufsicht und Schrägansicht.

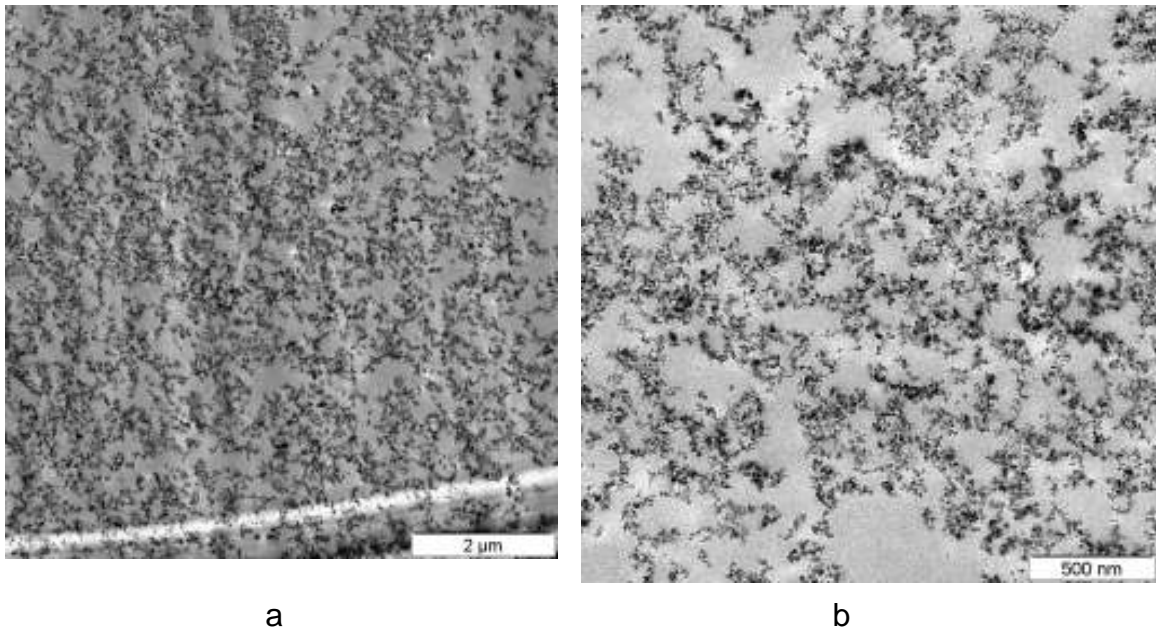
Die runden, präparationsbedingt etwas deformierten PS<sub>TiO<sub>2</sub></sub>-Kugeln in den AFM- und TEM-Bildern der Abb.6.20 beweisen wiederum, daß sich die Kinetik der Emulsionspolymerisation von der Gegenwart der NanoTiO<sub>2</sub>-Partikeln nicht beeindrucken läßt.

Es entsteht ein Pulver aus Mikropartikeln einheitlicher Größe. Informativ ist die Detailaufnahme in Abb. 6.21, die auf eine diesmal vielleicht noch ebenmäßigere NanoTiO<sub>2</sub>-Verteilung hinzudeuten scheint als bei den PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub>-Pulvern.

Die aus diesen Pulvern nach Aufschmelzen gewonnenen, wiederum transparenten PS<sub>TiO<sub>2</sub></sub>-Filme hatten, wie Abb. 6.22 zeigt, wieder eine feine Clusterstruktur, im Einklang mit dem Schema in Abb. 6.16. Der Brechungsindex lag bei  $n_D = 1.665$  und damit wie berechnet um 0.07 über dem von PS selbst.



**Abb.6.21.** TEM-Übersichtsbild eines Ultradünnschnittes des NanoTiO<sub>2</sub>-PS Pulvers



**Abb.6.22.** *Ultradünnschnitt eines transparenten Films des auf 150°C erhitzten  $PS_{TiO_2}$ -Pulvers*

## 6. 4 Mechanismus der Polymerisation in Nanodispersionen

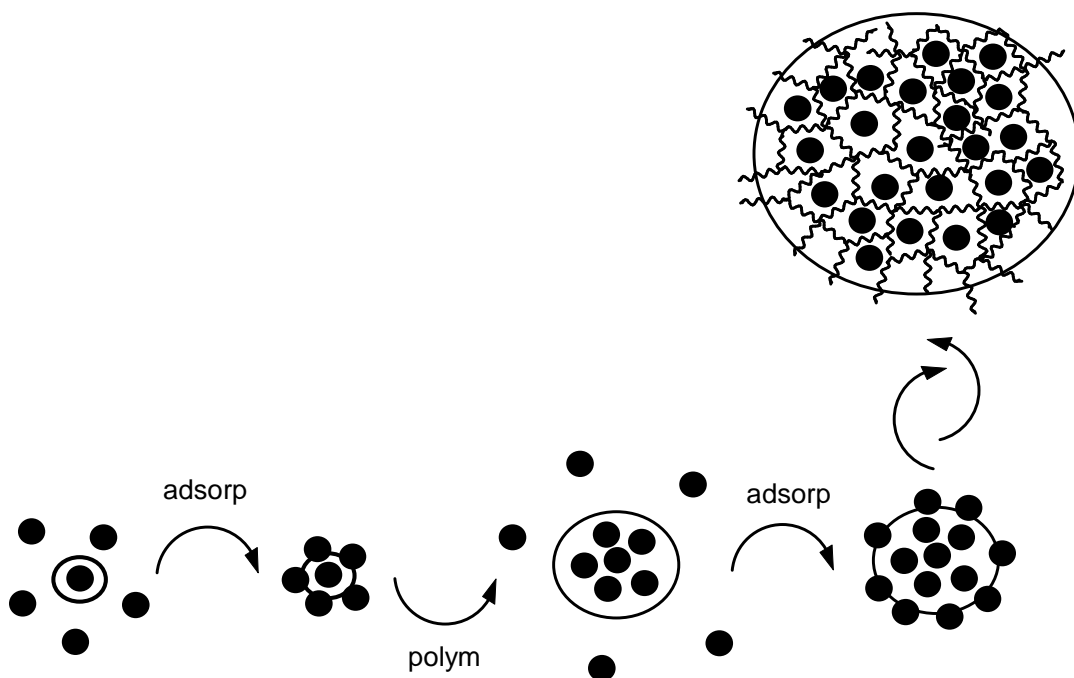
Die entscheidende Frage an die Produkte der Emulsionspolymerisation war, wie die Nano- $TiO_2$ -Partikel in die wachsenden Polymerpartikel gelangen.

Da das  $TiO_2$  zu Anfang im wässrigen Medium dispergiert war und sich in MMA oder Styrol nicht dispergiert (Abschn. 5.5.3), ist sicher, daß es auch nach Zugabe des Monomeren im Wasser verbleibt. Die Polymerkeime bilden sich vermutlich überwiegend auf diesen dispergierten  $TiO_2$ -Partikeln, da der kationische Initiator AIBA zur Partikeloberfläche tendiert.

Dieser Fall wird in Abb. 6.23 angenommen. Das Polymere umhüllt also die  $TiO_2$ -Partikel, was einer Einzelverschalung entspricht. Blicke es dabei, würden am Ende große Mikropolymerpartikel einen einzigen Nano $TiO_2$ -Kern enthalten.

Glücklicherweise kam es nicht so. Die Polymerpartikel sammeln viele  $\text{TiO}_2$ -Partikel. Die Frage stellt sich, nach welchem Mechanismus dies vonstattengeht?

Zwei Effekte müssen gemeinsam interpretiert werden, erstens, daß die wachsenden Polymerpartikel viele  $\text{TiO}_2$ -Partikel aufnehmen, und zweitens, daß die für die Emulsionspolymerisation typische Kinetik, die zu monodispersen Latexkugeln führt, dabei nicht gestört wird. Diese beiden Phänomene passen nur zu dem in Abb. 6.23 dargestellten Mechanismus: Die  $\text{TiO}_2$ -Partikel adsorbieren auf den Polymerkeimen und bilden eine Oberflächenschicht. Die Polymerisation geht aber weiter, und die Polymerpartikel wachsen durch die  $\text{TiO}_2$ -Schicht durch und nehmen sie dabei in sich auf. Dieses gleichzeitige Adsorbieren und Polymerisieren führt schließlich zu den Mikropolymer-Nano $\text{TiO}_2$ -Partikeln des Produkts.



**Abb.6.23.** Mechanismus der Adsorption der  $\text{TiO}_2$ -Partikel (schwarz) und der Polymerisation der Polymerpartikel (weiß): Außenliegende  $\text{TiO}_2$ -Partikel werden durch fortlaufende Polymerisation in die Partikel einbezogen. Die Vernetzung ist nur im endgültigen Mikropolymer-Nano $\text{TiO}_2$ -Partikel angedeutet

In der Literatur ist, in einer Studie an  $\text{SiO}_2$ -Partikeln, der Mechanismus vorgeschlagen worden, daß jede  $\text{TiO}_2$ -Partikel zunächst eine vollständige Einzelverschaltung von Polymerketten erfährt, worauf sich die verschalteten Partikel zu Mikrohybridpartikeln zusammenlagern<sup>[208]</sup>. Dagegen spricht aber der hohe  $\text{TiO}_2$ -Gehalt von 20 Gew% und die Kugelform der  $\text{PMMA}_{\text{TiO}_2}$ -Partikel in dieser Arbeit.

Eher ist zu vermuten, daß der kationische Emulgator DTAB die Adsorption fördert. Dafür spricht, daß sich die  $\text{TiO}_2$ -Aufnahme viel schwieriger gestaltet, als der anionische Emulgator SDS verwendet wurde. Die Bilder in Abb. 6.18 zeigen, daß die  $\text{TiO}_2$ -Adsorption zuweilen verspätet einsetzte oder ganz ausblieb.

Der Mechanismus kann dennoch noch nicht als gesichert gelten. Immerhin wird auch eine effiziente  $\text{TiO}_2$ -Aufnahme bei den Produkten der Dispersionspolymerisation beobachtet, wo ganz andere Bedingungen herrschen: Der Stabilisator ist ein Schutzkolloid und  $\text{TiO}_2$  ist stabiler.

## 6.5 Extrusion

In Kap. 5 war festgestellt worden, daß man transparente Gießfilme des Polyamids mit hohen  $\text{TiO}_2$ -Gehalten durchaus auf hohe Temperaturen erhitzen kann, ohne daß Aggregation eintritt, daß aber die Extrusion bei diesen hohen Temperaturen zur schnellen Aggregation führt. In Abb. 5.28 wurden die groben Aggregatstrukturen gezeigt.

Um zu prüfen, ob man mit der in diesem Kapitel abgehandelten Strategie der Gruppenverkapselung von  $\text{TiO}_2$ -Partikeln in vernetzten polymeren Latexpartikeln diese katastrophale Aggregation unterbinden kann, wurden die Hybridpartikel und einige Blends im Extruder verarbeitet.

## 6.5.1 PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub>-Hybrid aus der Emulsionspolymerisation

Mit dem PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub>-Pulver mit 20 Gew% TiO<sub>2</sub> wurden verschiedene Extrusionsversuche durchgeführt. Die Produkte der Extrusion wurden elektronenmikroskopisch charakterisiert.

Unter Stickstoffschutz wurden 5 g des Hybridpulvers PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub> bei 200°C in den Mikroextruder gefüttert, 5 min im Kreislauf geführt und dann als Schmelzestrang abgelassen. Bei den Blends des PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub> mit PMMA (7N, Degussa) und Polyamid (Grivory G21, Ems-Chemie) wurde erst das Polymere als Granulat eingefüttert und aufgeschmolzen, dann wurde das PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub>-Pulver zudosiert. Die Blends mit PMMA wurden bei 200°C, die mit Polyamid bei 240°C gefahren.

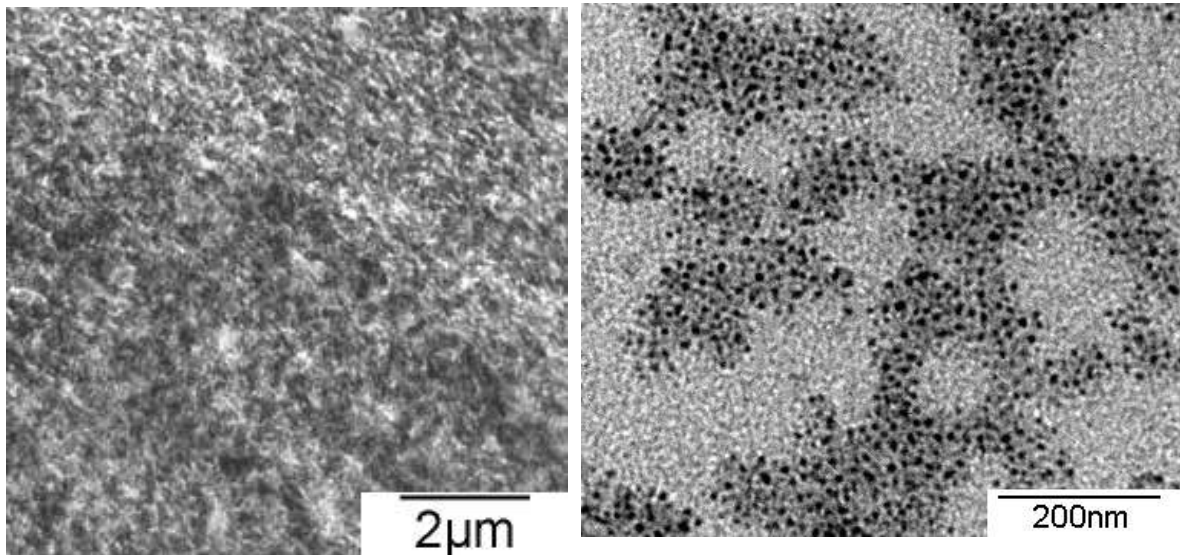
### 6.5.1.1 PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub>-Hybridpartikel

In Abschn. 6.3.2 wurde demonstriert, daß das PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub>-Pulver beim Tempern auf 150°C verfilmte. Im Film waren die NanoTiO<sub>2</sub>-Partikeln in Clustern angeordnet, aber dennoch sehr gut dispergiert und einzeln erkennbar, wie Abb. 6.16 beweist. Der Film war transparent.

Auch das Extrudat des PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub> war transparent. Die TEM-Aufnahmen in Abb. 6.24 zeigen die Struktur. In der Übersichtsaufnahme wirkt die TiO<sub>2</sub>-Verteilung kompakter als im getemperten Film in Abb. 6.16. Die Vergrößerung in Abb. 6.24 macht aber deutlich, daß der Unterschied nicht groß ist. Die NanoTiO<sub>2</sub>-Partikel sind in ein regelmäßiges, zusammenhängendes Clustersystem mit Stegbreiten unter 100 nm eingebunden, in dem die Einzelpartikel wieder gut erkennbar sind. Deshalb ist das Extrudat transparent mit einem Brechungsindex von 1.575 wie beim Film.

Der einzige Unterschied ist, daß die Cluster im Extrudat kompakter erscheinen. Dafür, daß im Extruder gerührt und geschert wird, ist dieser Unterschied erstaunlich geringfügig. In Kap. 5 waren bei TiO<sub>2</sub>-gefülltem Polyamid viel dramatischere Unterschiede zu Tage getreten. Die absolut nicht aggregierte Struktur des Gießfilms in Abb. 5.25 kontrastiert sehr mit den groben Aggregaten des Extrudats in Abb. 5.28.

Die Gruppenverkapselung der NanoTiO<sub>2</sub>-Partikel in den Mikro-PMMA-Partikeln unterbindet die Partikelaggregation somit wirksam.

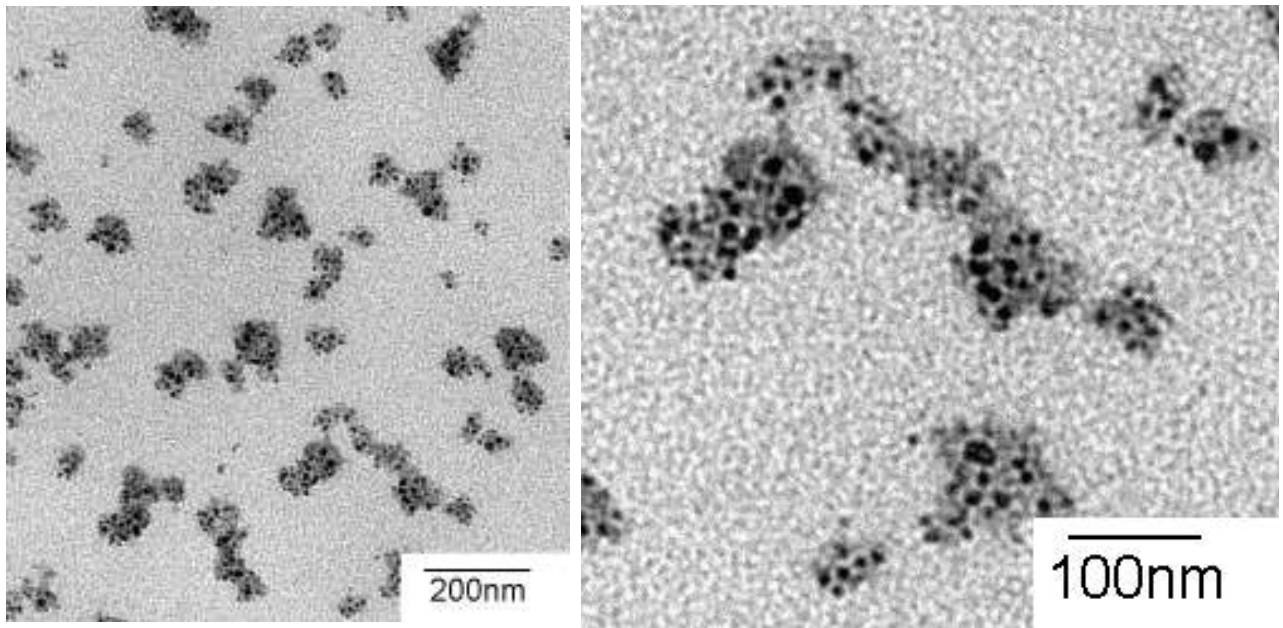


**Abb.6.24.** TEM-Aufnahmen des extrudierten PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub>-Pulvers, rechts Vergrößerung der Übersichtsaufnahme links

#### 6.5.1.2 PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub>-Pulver in PMMA

Als das PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub>-Pulver zu 20 Gew% in PMMA eingebildet wurde, stellte sich die Struktur in Abb. 6.25 ein. Domänen des PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub> mit Durchmessern unter 100 nm sind in der Matrix des PMMA verteilt, weshalb auch dieses Extrudat transparent war.

Diese Struktur ist informativ, weil sie zeigt, daß das zusammenhängende Cluster-Netzwerk des PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub> in Abb. 6.24 mühelos in seine Bestandteile zerteilt wird, wenn PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub> in eine Polymermatrix eingearbeitet wird. Die isolierten Cluster in Abb. 6.25 sind kleiner als die ursprünglichen Latexkugeln und entsprechen offenbar den Clustern, die schon bei der Synthese entstehen und an Abb. 6.17 diskutiert worden waren.



**Abb.6.25.** TEM-Aufnahmen eines PMMA/PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub>-Blends mit 20 Gew% PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub>, rechts Vergrößerung

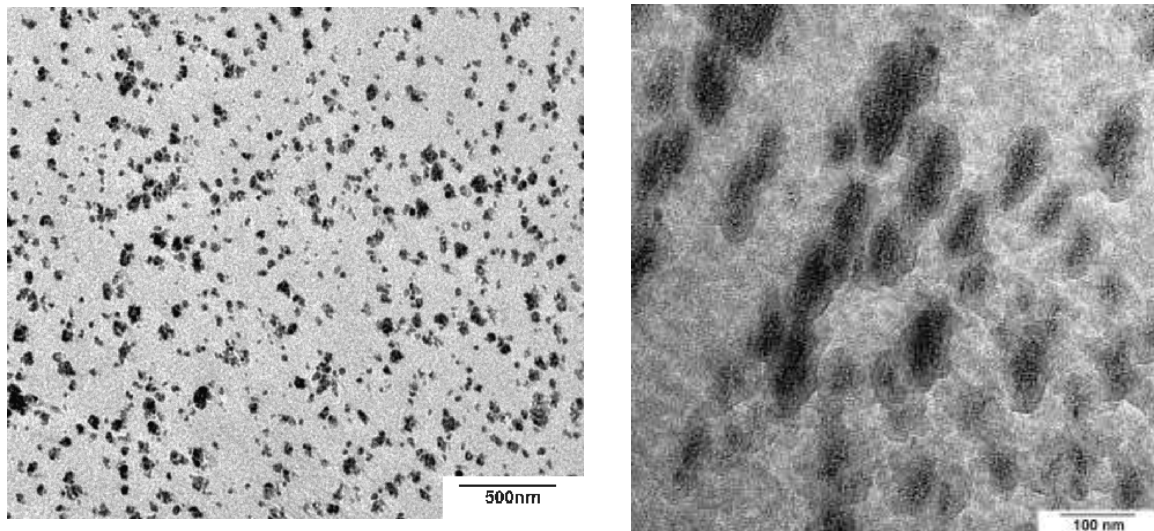
### 6.5.1.3 PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub>-Pulver in Polyamid

Die Extrusion des amorphen Polyamids Grivory G21 mit dem PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub>-Pulver bestätigt die mit PMMA erhaltenen Ergebnisse. In Abb. 6.26 sind wieder die gleichen PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub>-Cluster zu sehen, die die Transparenz nicht stören.

Leider ist das Einarbeiten von TiO<sub>2</sub>-beladenen Polymerpartikel wie PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub> kein Weg zu hochbrechenden Thermoplasten. Das Polyamid in Abb. 6.26 enthält 20 Gew% PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub>. Da dieses als Additiv zu werten ist, ist diese Konzentration schon recht hoch. PMMA<sub>TiO<sub>2</sub></sub> enthält seinerseits aber nur 20 Gew% TiO<sub>2</sub>, was der bisher erreichbaren Höchstgrenze entspricht. Damit befinden sich nur 4 Gew% TiO<sub>2</sub> im Polyamidblend. Der Effekt im Brechungsindex ist entsprechend gering.

Zum hochbrechenden Material kann man nur die NanoTiO<sub>2</sub>-gefüllten Latexpulver selbst entwickeln, zum Beispiel das PS<sub>TiO<sub>2</sub></sub> mit einem Brechungsindex von  $n_D=1.665$ ,

der mit gängigen Polymeren nicht erreichbar ist. Optimierungsspielraum bei der Konzentration des  $\text{TiO}_2$  in diesen Polymerpartikeln ist sicher noch vorhanden.



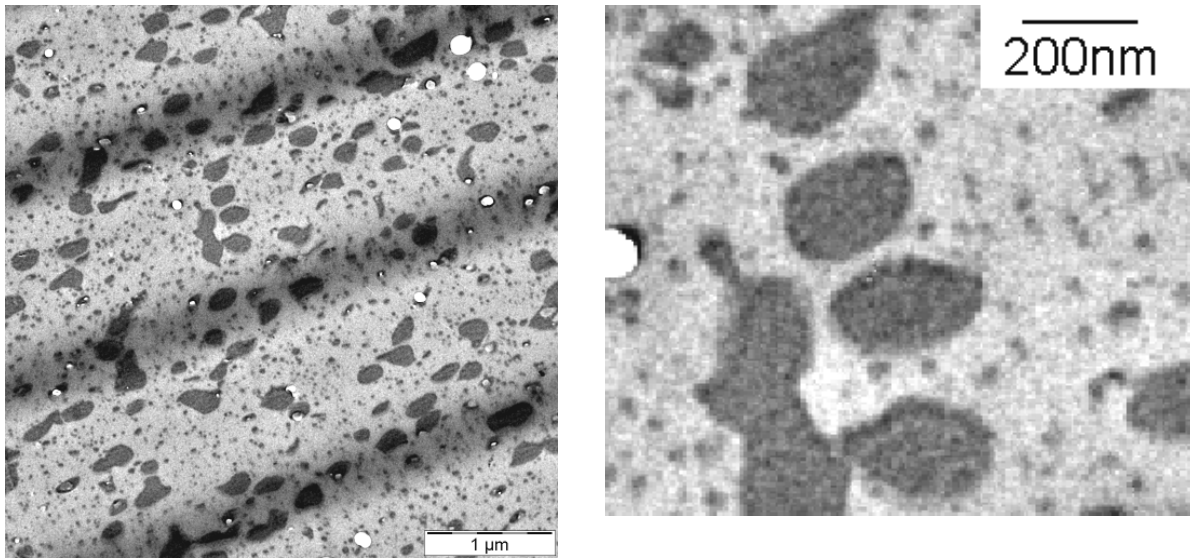
**Abb.6.26.** TEM-Aufnahmen eines Polyamid/ $\text{PMMA}_{\text{TiO}_2}$ -Blends mit 20 Gew%  $\text{PMMA}_{\text{TiO}_2}$ , rechts Vergrößerung

### 6.5.2 $\text{PBA}_{\text{TiO}_2}$ -Hybrid aus der Dispersionspolymerisation

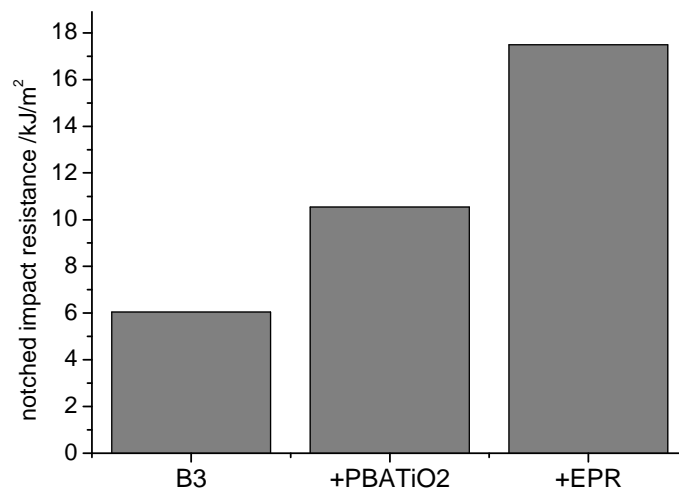
Das Elastomere  $\text{PBA}_{\text{TiO}_2}$  mit 22 Gew%  $\text{TiO}_2$ , das durch Dispersionspolymerisation hergestellt worden war, wurde zu 20 Gew% bei 280°C im Mikroextruder in PA6 (B3, BASF) geblendet.  $\text{PBA}_{\text{TiO}_2}$  wurde als Dispersion zugefüttert.

Wie man in Abb. 6.27 sieht, ist das  $\text{PBA}_{\text{TiO}_2}$  in unregelmäßig geformten Domänen von ungefähr 200 nm Durchmesser in der PA6-Matrix verteilt. Diese Domänen sind, wie der Vergleich mit Abb. 6.5a lehrt, die originalen Partikel aus der Synthese.

Elastomeren Partikeln geschieht es nicht selten, daß sie bei der Extrusion in der Schmelze zerrissen werden. Daß dies beim  $\text{PBA}_{\text{TiO}_2}$  nicht geschah, spricht für die Vernetzung dieser Partikel, die offenbar ebenmäßiger ist als bei der Emulsionspolymerisation.



**Abb.6.27.** TEM-Aufnahmen eines PA66/PBA<sub>TiO2</sub>-Blends mit 20 Gew% PBA<sub>TiO2</sub>, rechts Vergrößerung



**Abb.6.28.** Kerbschlagzähigkeit des Polyamids B3 und seiner Blends

Wie in Abschn. 6.2 schon erwähnt wurde, wirken Elastomerdomänen in Thermoplasten schlagzähmodifizierend. Um diese Wirkung des  $\text{PBA}_{\text{TiO}_2}$  zu kontrollieren, wurden in der dem Mikroextruder angeschlossenen Spritzgußeinheit Formkörper hergestellt und mechanisch geprüft. In Abb. 6.28 wird gezeigt, daß der  $\text{PBA}_{\text{TiO}_2}$ -Gehalt die Kerbschlagzähigkeit des PA6 tatsächlich verbesserte. Der übliche Schlagzähmodifikator  $\text{EPR}_{\text{MSA}}$  (maleinierter Ethylen-Propylen-Kautschuk) ist allerdings noch sichtlich überlegen.

Die  $\text{PBA}_{\text{TiO}_2}$ -Partikel mit 200 nm Durchmesser sind so groß, dass Sie Licht streuen. Dennoch hätten diese speziellen  $\text{PBA}_{\text{TiO}_2}$ -Partikel im PA6 unsichtbar sein sollen, weil die beiden Komponenten isorefraktiv sind. Die Brechungsindices  $n_{\text{PA}}=1.53$  und  $n_{\text{PBA}_{\text{TiO}_2}}=1.533$  sind praktisch gleich. Deshalb wurde ein Film erwartet, der die gleiche, etwas eingeschränkte Transparenz wie das teilkristalline PA6 selbst aufweist.

Tatsächlich war der  $\text{PA6-PBA}_{\text{TiO}_2}$ -Film aber weniger transparent. Der vermutliche Störfaktor ist das im  $\text{PBA}_{\text{TiO}_2}$ -Produkt noch teilweise vorhandene PVP-Schutzkolloid. Die Optimierung dieser isorefraktiven schlagzähen Thermoplaste wird zur Zeit noch weiter betrieben.

# 7 Experimenteller Teil

## 7.1 Monomere und Chemikalien

### Monomere

Butylacrylat	BASF AG, Ludwigshafen
Ethylacrylat	BASF AG, Ludwigshafen
Methylmethacrylat	Röhm GmbH, Darmstadt
Allylmethacrylat	Fluka Chemie AG, Neu-Ulm
Styrol	BASF AG, Ludwigshafen

Die Acrylate und Methacrylate wurden zum Entfernen des Stabilisators zunächst mit 1N NaOH ausgeschüttelt, danach mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Styrol wurde zum Abtrennen von Isomeren zusätzlich im Vakuum fraktionierend destilliert.

### Chemikalien

Natriumdodecylsulfat	Merck, Darmstadt
Ammoniumperoxodisulfat	Merck, Darmstadt
Natriumdithionit	Merck, Darmstadt
N,N Dimethylacetamid	Merck, Darmstadt
AIBN	Merck, Darmstadt
V 50 Initiator	Wacko Chemicals
Tetrapropylorthotitanat	Merck, Darmstadt
Dodecyltrimethylammoniumbromid	Fluka Chemie AG.
Trogamid	Degussa, Darmstadt
MEMO	ABCR, Frankfurt
Polyvinylpyrrolidon	Fluka Chemie AG.
Hydroxypropylcellulose	Fluka Chemie AG.

Die Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

## 7.2 Synthesen

### PBA-PMMA-Kern-Schale- Latices

Für die Verbesserung der Schlagzähigkeit des SAN wurden verschiedenen Kern-Mantel-Latices hergestellt, als Beispiel wird die Synthese des Latex PBA<sub>50</sub>PMMA<sub>50</sub> beschrieben.

In den auf 80 °C vorgeheizten Rührkesselreaktor wird eine Vorlage bestehend aus 300g entmineralisiertem Wasser, 0,2 g ALMA, 9,8 g B:A und 0,5 g SDS eingefüllt und unter starkem Rühren dispergiert. Sofort danach wird die Reaktion durch direkt aufeinanderfolgende Zugabe von 500 mg KPS und 200 mg SDTH, jeweils in 5 g Wasser gelöst, gestartet. Nach 10 min wird eine Monomeremulsion aus 0,2 g ALMA, 39,2 g B:A, 0,1 g KOH und 27 g Wasser in einem Zeitraum von 240 min kontinuierlich zudosiert. Der Reaktorinhalt wird 60 min ohne weitere Zugabe gerührt. Anschließend wird eine zweite Monomeremulsion aus, 50 g MMA, und 33,3 g Wasser in einem Zeitraum von 140 min kontinuierlich zudosiert. Zur nahezu vollständigen Abreaktion der Monomeren wird anschließend noch 120 min gerührt. In Tab. 7.1 sind die Massenanteile den Monomeren aufgelistet.

**Tab.7.1** Ansätze zur Herstellung von PBA<sub>a</sub>/PMMA<sub>a</sub>-Strukturlatices

	MMA [g]	B.A [g]
PBA <sub>50</sub> PMMA <sub>50</sub>	50	50
PBA <sub>70</sub> PMMA <sub>30</sub>	70	30
PBA <sub>30</sub> PMMA <sub>70</sub>	30	70

Die Kern-Mantel Partikeln werden durch Eitropfen in 1 ℓ Methanol koaguliert, abgesaugt und mehrfach mit Wasser gewaschen. Die Polymeren werden bei 50°C im Vakuum getrocknet.

## 15 Gew.-% TiO<sub>2</sub> Dispersion

In einem 500 ml Erlenmeyerkolben wird Dodecyltrimethylammoniumbromid (500 mg) in Dimethylacetamid (30 g) gelöst. Zu dieser Lösung werden 7 g Wasser und 9 g Salzsäure zugegeben und für 10 Minuten gerührt. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt und sofort erfolgt die langsame Zugabe von 100 g Terapropylorthotitanat in 90 g DMAc. Das Orthotitanat quillt in DMAc auf, löst sich aber nicht ganz, so daß eine trübe Dispersion entsteht. Sie klärt sich nach 45min Rühren völlig und besteht dann aus TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln mit Durchmessern von 4-13nm. Anschließend wird eine Lösung von 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) mittels einer Spritze hinzugegeben. Der MEMO wird nach 30min rühren bei Raumtemperatur und 30min bei 70°C auf der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche fixiert. Die so stabilisierte Dispersion ist über Monate stabil, sie bleibt dünnflüssig und farblos. Auch beim Erwärmen auf 80°C bleibt dieser Zustand über mehrere Stunden erhalten. Das TiO<sub>2</sub> wird isoliert, indem man das DMAc abrotiert, und es fällt als blaßgelbes Pulver an, welches in Ethanol redispersierbar ist.

## TiO<sub>2</sub> Gießfilme

Amorphes Polyamid (Trogamid T5000) wird in DMAc gelöst und zur DMAc-TiO<sub>2</sub>-Dispersion zugegeben, dann werden Filme gegossen. Es entstehen klare, farblose Trogamid-Filme, die bis 50 Gew.-% nanoTiO<sub>2</sub> enthielten. Als Beispiel wird die Herstellung von der 30 Gew.-% Gießfilm beschrieben.

In einem 100 ml Zweihalskolben werden 5 g Trogamid in 30 g DMAc bei 60°C gelöst. Die Lösung wird abgekühlt und zu 19 g Lösung von der 15 Gew.-% TiO<sub>2</sub> Dispersion zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 10 Minuten gerührt und in einem Petryschale gegossen und bei 130 °C unter Stickstoff strömung für 3 Tage getrocknet. Es entsteht klare Trogamid-Film mit 30 Gew.-% TiO<sub>2</sub> gehalt.

## 7.3 Probenpräparation für TEM und AFM

### Größenbestimmung der Latexpartikeln und die TiO<sub>2</sub>-Partikeln mit TEM

Zur Größenbestimmung der Latexpartikeln und die Nano-TiO<sub>2</sub>-Partikeln wurde die stark verdünnte Dispersion (1 Tropfen auf 100 ml Wasser bzw. Ethanol) mit einer drahtschlinge auf ein mit einem Carbonfilm beschichtetes Kupfernetz aufgebracht und das Wasser bzw. das Ethanol bei Raumtemperatur verdunstet.

Zur Untersuchung der Partikelarchitekturen wurden Blends im Mikroextruder hergestellt. Die Mischzeit betrug 5 min bei verschiedenen Temperaturen je nach Polymer. Aus dem Extruderstrang wurden anschließend Probenstücke geschnitten. Von den Probenstücken werden Ultradünnschnitte mit eine Ultramikrotom mit Kryoeinheit ( Fa. Leica) mit einer Dicke von 60 nm angefertigt. Zum Schneiden werden Diamantenmesser mit einer Abschwimmschale verwendet. Die Temperatur der kühlkammer beträgt -100°C, die die Proben temperatur -60°C und die Messertemperatur -50°C. Die Abschwimmflüssigkeit besteht aus 40 Vol.-% Wasser und 60 Vol.-% Dimethylsulfoxid. Die Ultradünnschnitte werden mit einer Drahtschlinge auf ein Kupfernetz aufgebracht.

### Kontrastierverfahren:

Zur Kontrastierung werden die ultradünnschnitte auf dem Kupfernetz 15 min einer Rutheniumtetroxid-Atmosphäre ausgesetzt. Die Kupfernetze werden auf einen Metallring in einer geschlossenen Glasschale über einer 0,5 gew.-proz. Lösung einer wäßrigen RuO<sub>4</sub>-Lösung gehalten.

### Größenbestimmung der Latexpartikeln mit AFM

Zur Größenbestimmung der Latexpartikeln mit AFM wurden 4 Tropfen der unverdünnten Dispersion auf einem Glasträger aufgebracht und das Wasser bei Raumtemperatur verdunstet.

## **7.4 Meßmethoden**

### **Transmissionselektronenmikroskopie**

Die mit Ultramikrotomie hergestellten Dünnschnitte wurden mit einem Transmissionselektronenmikroskop EM 10 (Fa. Carl-Zeiss) untersucht. Das Gerät wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 100 kV betrieben.

### **Atomkraftmikroskopie**

Die auf einem Glasträger getrockneten Latexdispersionen wurden mit einem Atomkraftmikroskop (Fa. Thermomicroscopes, USA) untersucht. Es wurden Kontakt- sowie non-Kontakt Mode verwendet.

### **UV-VIS-Spektroskopie**

Für die Transmissionsmessungen wurde ein UV-VIS Spektrometer (Fa. Perkin-Elmer, Typ 40) verwendet. Die Gießfilme wurden zwischen Klemmbacken eingespannt und hierdurch wurde die Transmission gemessen.

### **Zugversuch**

Die Zug-Dehnungsexperimente wurden nach DIN 53455 mit einer computergesteuerten Universalprüfmaschine (Fa. Zwick+Co. KG) vom Typ 1445 durchgeführt. Die Prüfstäbe der mit weich-harten Struktur-latexpartikeln modifizierten SAN wurden mit einer Geschwindigkeit von 5 mm/min gedehnt. Die Bestimmung der E-Moduln erfolgte bei einer Zuggeschwindigkeit von 0,5 mm/min.

### **Schlagzähigkeitsversuch**

Die Bestimmung der Schlagzähigkeit nach Charpy erfolgte nach DIN 53453 mit einem Pendelschlagwerk Typ 53566 (Fa. Karl Frank GmbH.) Es wurden je 5 Prüfstäbe mit einem Pendelhammer (0,5-1J) zerschlagen.

## **Thermogravimetrie**

Die thermogravimetrische Analyse erfolgte mit einer Thermowaage TGA (Fa. Shimadzu) unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 10°C/min. Das betrachtete Temperaturintervall lag zwischen 30°C und 800°C. Der Durchsatz betrug 50ml/min Stickstoff 5.0 (99,99% Reinheit).

## **Refraktometrie**

Die Messungen des Brechungsindex wurden bei Raumtemperatur mit einem Refraktometer (Fa. Leica, Typ 10480) durchgeführt.

## 8 Zusammenfassung

Diese Arbeit ist Studien zur Modifizierung von transparenten Thermoplasten mit phasenbildenden Additiven gewidmet, wobei die Transparenz möglichst erhalten bleiben sollte. Um dies zu gewährleisten, wurden Additive in Form von Nanopartikeln hergestellt, die nach dem Einmischen in die Thermoplastmatrix nicht zur Lichtstreuung und damit zur Zerstörung der Transparenz führen.

Zwei der wichtigsten Eigenschaften transparenter Thermoplaste wurden modifiziert, erstens die Sprödigkeit und zweitens die optische Brechkraft. Die Arbeit ist dementsprechend in zwei Teile untergliedert.

In Teil I werden Versuche geschildert, mit Hilfe von elastomeren Nanodomänen transparent-schlagzähe Thermoplaste herzustellen. Spröde Thermoplaste wie Polystyrol (PS) und seine Acrylnitrilcopolymeren (SAN) oder Polymethylmethacrylat (PMMA) werden schon seit langem erfolgreich mit Elastomeren schlagfest ausgerüstet. Dabei verlieren sie aber ihre Transparenz, weil das Elastomere in dispergierten Domänen vorliegt, die Licht streuen. Diese Domänen dürfen nach konventioneller Ansicht nicht zu klein sein, weil sie sonst ihre Aufgabe, Mikrocracking auszulösen und damit den Sprödbrech zu verhindern, nicht mehr erfüllen. Abhängig vom Thermoplasten sind die Elastomerdomänen deshalb in den kommerziellen Produkten einige Mikrometer (PS) oder einige Hundert Nanometer groß (SAN), so daß sie von Licht als Streukörper wahrgenommen werden.

Nach einer neuen Theorie, dem Modell der *präkavitierten Thermoplaste*, sollten aber ganz besonders kleine, nanoskopische Elastomerdomänen ebenfalls in der Lage sein, den Sprödbrech zu verhindern, und zwar nicht durch Mikrocracking, sondern durch duktilen Scherfließen. Das Modell sagt voraus, daß auch ein spröder Thermoplast, wenn seine Matrix mit ausreichend kleinen Poren in hinreichend kurzem Abstand zueinander aufgelockert wird, unter Zug oder Schlag duktil fließt, anstatt spröde zu brechen. Wegen der Auflockerung durch Poren wird der Thermoplast präkavitiert genannt. Statt echter Nanoporen, die koaleszieren würden, müssen elastomere Nanopartikel als Pseudoporen verwendet werden.

Um dieses Modell experimentell zu überprüfen, wurden Untersuchungen an SAN durchgeführt, dessen kommerzielle schlagzähe Derivate als ABS bekannt sind. Kommerzielles ABS enthält Domänen des Polybutadiens im Durchmesserbereich von 100-300 nm und ist deshalb opak.

Um zu transparentem schlagzähem SAN zu gelangen, wurden durch Emulsionspolymerisation elastomere Nanopartikel mit einem Durchmesser um 50 nm hergestellt. Die Partikel hatten eine Kernschalarchitektur mit einem weichen Kern aus Polybutylacrylat (PBA) und einem harten Schutzmantel aus PMMA, der für gute Verträglichkeit mit der SAN-Matrix sorgt. Es gelang, diese Partikel trotz ihrer für die Emulsionspolymerisation unüblich geringen Größe in Latices mit dem recht hohen Feststoffgehalt von 20 Gew% zu erzeugen. Die PBA-PMMA-Partikel wurden mit Kraftfeldmikroskopie (AFM) charakterisiert. Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erwies sich als ungeeignet, weil so kleine Partikel aus Acrylpolymeren vom Elektronenstrahl zur Unkenntlichkeit zerstört werden.

Die PBA-PMMA-Partikel wurden in verschiedenen Konzentrationen im Extruder in SAN eingeblendet. Die so modifizierten SAN-Proben waren transluzent, aber leider nicht ganz transparent. TEM-Bilder zeigten, daß die PBA-PMMA-Partikel in der SAN-Matrix zwar nicht aggregieren, sich aber zu kurzen Perlschnüren zusammenfinden, die offenbar zu etwas Lichtstreuung führen. Bisher konnte dieser Effekt nicht unterbunden werden.

Zug- und Schlagprüfungen bewiesen, daß so kleine elastomere Nanopartikel die Schlagzähigkeit des SAN tatsächlich erheblich verbessern können. Mit Partikeln  $PBA_{50}PMMA_{50}$  aus gleichen Gewichtsteilen an PBA und PMMA in einer Konzentration von 15 Gew% wurde die Schlagzähigkeit des SAN mehr als verdreifacht. Das so modifizierte SAN kann mit kommerziellem ABS konkurrieren. Diese Resultate unterstützen das Modell der präkavitierten Thermoplaste.

In Teil II dieser Arbeit wurden Studien zur Erhöhung des Brechungsindex in Thermoplasten mit hochbrechenden Nanopartikeln durchgeführt.

Hochbrechende Thermoplaste sind als optische Linsen, aber auch als Beschichtungen und Zwischenschichten von Displays, LEDs und elektronischen Bauteilen von Interesse. Die Verbindung von Polymeren mit anorganischen Nanopartikeln in Prozessen bei tiefen und moderaten Temperaturen zu Hybridmaterialien ist schon bekannt. In dieser Arbeit wurde aber versucht, entsprechende Hybridmaterialien herzustellen, die auch die thermoplastische Hochtemperaturverarbeitung in der Schmelze ohne Einbuße der Transparenz überstehen. Die Aufgabe bestand darin, die extreme Neigung der anorganischen Nanopartikel zur Aggregation zu unterbinden.

Nanoskopisches Titandioxid ( $\text{NanoTiO}_2$ ) mit Partikeldurchmessern von 4-13 nm wurde mit einer Variante des Sol-Gel-Prozesses in DMAc-Dispersionen hergestellt, wobei es erstmals gelang, besonders konzentrierte  $\text{NanoTiO}_2$ -Dispersionen mit einem Gehalt von 20 Gew%  $\text{TiO}_2$  zu realisieren. Üblich sind bisher  $\text{TiO}_2$ -Gehalte von 2 Gew%. Das  $\text{NanoTiO}_2$  wurde mit einem Silan (Methacryloxypropyltrimethoxysilan, MEMO) modifiziert, um die sonst schnell einsetzende Gelbildung in den Dispersionen zu verhindern. MEMO-geschütztes  $\text{TiO}_2$  konnte als Pulver isoliert werden, das sich in niederen Alkoholen in Konzentrationen bis 50 Gew% ohne Aggregation redispersieren ließ.

Mit amorphem Polyamid konnten aus den DMAc-Dispersionen des  $\text{NanoTiO}_2$  transparente Hybridfilme gegossen werden, die aggregatfrei bis zu 70 Gew%  $\text{NanoTiO}_2$  enthielten, wobei der Brechungsindex des Polyamids um bis zu 0.4 erhöht wurde. Über einem Gehalt von 40 Gew% wurden die Filme allerdings sehr spröde. Wenn diese Hybridfilme aber extrudiert wurden, aggregierte das  $\text{NanoTiO}_2$  zu groben Partikelnetzwerken, die das Produkt grau opak erscheinen ließen.

Um diese Aggregation zu verhindern, sollten die  $\text{NanoTiO}_2$ -Partikel in vernetzte polymere Mikropartikel eingeschlossen werden. In ethanolischen Redispersionen des  $\text{NanoTiO}_2$ -Pulvers, verdünnt mit Alkohol oder Wasser, wurden deshalb Polymerisationen nach Verfahren der Dispersions- und Emulsionspolymerisation durchgeführt, die submikroskopische Mikropolymerpartikeln mit einem  $\text{NanoTiO}_2$ -Gehalt bis zu 20 Gew% lieferten.

Mikropolymerpartikel aus PBA, PMMA oder PS mit Durchmessern im Bereich von 100-200 nm wurden erzeugt, die die NanoTiO<sub>2</sub>-Partikel in unaggregierter Form enthielten.

Das Verfahren der Dispersionspolymerisation in Methanol wurde schließlich aufgegeben, weil bei dieser Methode zur Stabilisierung der Polymerpartikeln zu viel Schutzkolloid gebraucht wird, das später aus dem Produkt nur noch schwer entfernt werden kann. Besser geeignet war das Verfahren der Emulsionspolymerisation in Wasser, das zu kugelförmigen polymeren Mikrokugeln sehr ebenmäßiger Größe führte, die die NanoTiO<sub>2</sub>-Partikeln in fast aggregatfreier Verteilung enthielten.

Filme und Extrudate dieser Mikropolymer-NanoTiO<sub>2</sub>-Hybridkugeln waren trotz kleiner Cluster der TiO<sub>2</sub>-Partikel transparent und wiesen die erhöhten Brechungsindices auf, die mit der Annahme der Volumenadditivität der Indices berechnet werden können. Auch Extrudate aus Polyamid oder PMMA, in die diese Hybridpartikel als Additiv eingearbeitet wurden, blieben transparent. Damit ist nachgewiesen, daß man die sonst bei Schmelzetemperaturen im Extruder nicht kontrollierbare Aggregation der Nanopartikel durch verhindern kann, wenn man die Nanopartikel in vernetzte Polymermikropartikel einschließt.

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] R.P. Kambour  
*J.Polym.Sci.* **7** (1973) 1
- [2] W. Retting  
*Angew.Makromol.Chem.* **58/59** (1977) 13
- [3] C.B. Bucknall  
*Toughened Plastics*, Applied Science Publishers, London 1979
- [4] S. Wu  
*Polymer* **26** (1985) 1855
- [5] G. Simon, J. Hambrecht, K.H. Ott  
*Polystrol einschließlich ABS und SAN*,  
*Ullm.Enz. techn.Chem.* **19** (1980) 265
- [6] D.M. Kulich  
*Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Polymers*, *Encycl.Polym.Sci.Eng.*  
**1** (1985) 388
- [7] R.J. Gaymans  
*Toughened Polyamides*, in *Rubber Toughened Engineering Plastics*  
A.A. Collyer (Hrsg.), Chapman and Hall, London 1994, S.210
- [8] R.J. Borggreve, R.J.Gaymans, J.Schuijer  
*Polymer* **30** (1989) 71
- [9] A. Echte  
*Angew.Makromol.Chem.* **58/59** (1977) 175
- [10] A. Echte, H. Gausepohl, H. Lütje  
*Angew. Makromol. Chem.* **90** (1980) 95
- [11] A. Echte, F. Haaf, J. Hambrecht  
*Angew. Chem.* **93** (1981) 372

- [12] M. Fischer, G.P. Hellmann  
*Macromolecules* **29** (1996) 2498
- [13] J.C. Daniel  
*Makromol.Chem. Suppl.* **10/11** (1985) 359
- [14] D.R. Stutman, A. Klein, M.S. El-Aasser, J.W. Vanderhoff  
*Ind.Eng.Prod.Res.Dev.* **24** (1985) 404
- [15] S.B. Brown  
*Reactive Extrusion: a Survey of Chemical Reactions of Monomers and Polymers during Extrusion Processing*, in *Reactive Extrusion*, M. Xanthos (Hrsg.) Hanser, München 1992, Part II, Kap.4, S.137
- [16] S. Datta, D.J. Lohse  
*Polymeric Compatibilizers*, Hanser, München 1996, Kap. B5, S. 241
- [17] J. Mann, G.R. Williamson  
*Rubber Reinforced Thermoplastics*, in *The Physics of Glassy Polymers*, R.N. Haward (Hrsg.), Applied Science, London 1973, Kap.8, S. 454
- [18] H.H. Kausch  
*Polymer Fracture*, Springer-Verlag, Berlin 1978, Kap.9, S. 251
- [19] G.H. Michler  
*Kunststoff-Mikromechanik, Morphologie, Deformationen und Bruchmechanismen*, Hanser, München 1992, Kap.9, S. 236
- [20] C.B. Bucknall, A.M. Karpodinis, X.C. Zhang  
*J.Mater.Sci.* **29** (1994) 3377
- [21] A. Lazzeri, C.B. Bucknall  
*Polymer* **36** (1995) 2895
- [22] A.S. Argon, R.E. Cohen, O.S. Gebizlioglu, C.E. Schwier  
*Adv.Polym.Sci.* **52/53** (1983) 275
- [23] A.S. Argon, R.E. Cohen  
*Adv.Polym.Sci.* **91/92** (1990) 301

- [24] H.E.H. Meijer, Understanding of the Macroscopic Response of *Polymeric Materials from their Microdeformation Based on MLFEM (Multi-Level Finite Element Method) European Conference on Macromolecular Physics: Morphology and Micromechanics of Polymers*, Merseburg, 27.IX.-1.X. 1998
- [25] R.J.M. Smit, H.E.H. Meijer, B.J.P. Janse  
*Prediction of Toughness of Notched Heterogeneous Polymer Systems*, Makromolekulares Kolloquium Freiburg, Freiburg, 25.-27.II. 1999
- [26] H.G.H. van Melick, L.E. Govaert, H.E.H. Meijer  
*Polymer* **44** (2003) 457
- [27] B.A.G. Schrauwen, L.E. Govaert, G.W.M. Peters, H.E.H. Meijer  
*Macromol. Symp.* **185** (2002) 89
- [28] L.E. Govaert, H.G.H. van Melick, H.E.H. Meijer  
*Polymer* **42** (2001) 1271
- [29] H. Gerrens, Polymerisationstechnik, in Ullmanns Enzykl. Techn. Chem., 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1980, S. 107
- [30] W.D. Harkins  
*J. Am. Chem. Soc.* **69** (1947) 1428
- [31] W.D. Harkins  
*J. Polym. Sci.* **5** (1950) 217
- [32] W.V. Smith, R.W. Ewart  
*J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 3695
- [33] W.V. Smith, R.W. Ewart  
*J. Chem. Phys.* **16** (1948) 592

- [34] R.M. Fitch, C.H. Tsai  
*J. Polym. Sci. Part B* **8** (1970) 703
- [35] R.G. Gilbert  
Emulsion Polymerisation, A Mechanistic Approach,  
Academic Press, London 1995
- [36] R.G. Gilbert, D.H. Napper  
*J. Macromol. Sci. Rec. Macromol. Chem. Phys.* **23** (1983) 127
- [37] D.C. Blackley, Emulsion Polymerisation - Theory and Practice,  
Applied Science, London 1975
- [38] H.D. Dörfler, Grenzflächen- und Kolloidchemie, Verlag Chemie,  
Weinheim 1994, S. 276
- [39] J. Snurparek, F Krska  
*J. Appl. Polym. Sci.* **20** (1976) 1753
- [40] J.C. Daniel  
*Macromol. Chem. Suppl.* **11** (1985) 359
- [41] D.C. Sundberg, A.P. Casassa, J. Pantazopoulos, M.R. Muscao  
*J. Appl. Polym. Sci.* **41** (1990) 1425
- [42] M. Okubo, M. Seike, T. Matsumoto  
*J. Appl. Polym. Sci.* **28** (1983) 383
- [43] S. Yamazaki  
*Kobunshi Ronbunshu* **31** (1976) 663
- [44] T.I. Min, A. Klein, M.S. El-Aasser, J.W. Vanderhoff  
*J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **21** (1983) 2845

- [45] P. Keusch, R.A. Graff, D.J. Williams  
*Macromolecules* **7** (1974) 304
- [46] D.H. Napper  
*J. Polym. Sci. Part A* **19** (1971) 2089
- [47] M. Okubo, A. Yamada, T. Matsumoto  
*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **18** (1980) 3219
- [48] R. Arshady  
*Colloid Polym. Sci.* **270** (1992) 717
- [49] J. Stoffer, T. Bone  
*J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **18** (1980) 2641
- [50] G. Binnig, C. Quate, C. Gerber  
*Phys. Rev. Letter* **56** (1986) 930
- [51] V.J. Morris, A.R. Kirby, A.P. Gunnig, Atomic Force Microscopy for Biologists, Institute of Food Research, Norwick, UK, 1999
- [52] M. Tsuji, Electron Microscopy, in: Comprehensive Polymer Science, G. Allen, J.C. Bevington (Hrsg.), Pergamon Press, Oxford 1989, Vol. 1, S. 785
- [53] M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik, Thieme, Stuttgart 1977, Bd. 2, S.110
- [54] R.M. Briber, F. Khoury  
*J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **26** (1988) 621
- [55] M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn  
*Polymeranalytik*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977, Bd. 2, S. 169,198

- [56] W. Hellerich, G. Harsch, S. Haenle, *Werkstoff-Führer Kunststoff*, 6. Aufl., Hanser, München 1992, S. 346
- [57] [http://www.bmbf.de/pub/nanotechnologie\\_in\\_deutschland-standortbestimmung.pdf](http://www.bmbf.de/pub/nanotechnologie_in_deutschland-standortbestimmung.pdf)
- [58] X. Roco  
*J. Nanoparticle Res.* **3** (2001) 353-360
- [59] Chemistry and Technology of Nanoparticles: Preparation, Processing and Application, Proc. Euromat. 5-10 (1997)
- [60] T. Moritz, J. Reiss, K. Diesner, D. Su  
*J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 8052
- [61] J. Karch, R. Birringer, H. Gleiter  
*Nature* **330** (1987) 556
- [62] M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi  
*Chem. Rev.* **95** (1995) 69
- [63] R. Gonzalez, R. Zallen, H. Berger  
*Phys. Rev. B* **55** (1997) 7014
- [64] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima  
*Nature* **388** (1997) 431
- [65] B. O'Regan, M. Graetzel  
*Nature* **353** (1991) 737.
- [66] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, X. Spreitzer, M. Graetzel  
*Nature* **395** (1998) 583

- [67] B.C.H. Fischer, H. Muffler, M. Lux-Steiner, Verfahren zur Herstellung dünner, schwer löslicher Beschichtungen, Europäisches Patent 1169492
- [68] T. A. Egerton, Titanium Oxide, in: The Encyclopedia of Advanced Materials, Vol. 4, D. Bloor, M.C. Flemings, R.J. Brook, S. Mahajan (Hrsg.), Elsevier, Oxford 1994, S. 2880.
- [69] Römpp Lexikon Chemie, Band 6, 10th Aufl., J. Falbe, M. Regnitz (Hrsg.), Thieme Verlag, Stuttgart 1999, S. 4564
- [70] G. H. J. Neville, Titanium Compounds (Inorganic), in Kirk-Othmer Encycl.Chem. Techn., Vol. 20, 2nd Aufl., H. F. Mark, J. McKetta, D. Othmer (Hrsg.), Wiley, New York 1969, S. 380
- [71] F. Cardarelli  
Materials Handbook, Springer London (2000), S. 595
- [72] F.H. Brown Jr., P. Duwez  
*J. Am. Ceram. Soc.* **37** (1954) 129
- [73] R.C. DeVries, R. Roy  
*Am. Ceram. Soc. Bull.* **33** (1954) 370
- [74] G. Lailach, P. Woditsch, H. Clausen, K.H. Ulbrich, G. Klotz,  
in Ullmann Enzykl. techn. Chem., 4. Aufl. 1979, S. 578
- [75] G. Buxbaum, Industrial Inorganic Pigments,  
Wiley-VCH, New York 1998, 45-82
- [76] M. Cheng  
*Nanostructures Science* **303** (2004) 661

- [77] F. Bauer, V. Sauerland, E. Hartmann  
*Macromol. Mater. Eng.* **287** (2002) 546
- [78] B. Wetzel, M. Z. Rong, F. Hauptert, K. Friedrich  
Verbesserung der Eigenschaften von Polymeren durch Nanopartikel, in:  
M. Neitzel (Hrsg.), IVW-Kolloquium 2002, Kaiserslautern 2002
- [79] F. A. Cotton, G. Wilkinson  
Anorganische Chemie, VCH, Weinheim 1974
- [80] International Encyclopedia of Composites, Vol. 2, 3rd Auflage,  
S. M. Lee (Hrsg.), Wiley-VCH, New York 1990
- [81] W. Faul  
*Verbundwerkstoffe, Stoffverbunde in Technik und Medizin*, G.  
Ondracek, Ed., DGM, Oberursel, Germany 1988
- [82] W. Caseri  
*Macromol. Rapid Commun.* **21** (2000) 705
- [83] Y. Koike, T. Ishigure  
Optical Fibers, Polymer in: *Encycl. Adv. Mater.*, Vol. 3, D. Bloor,  
M. C. Flemings, R. J. Brook, S. Mahajan (Hrsg.) Elsevier, Oxford 1994,  
S. 1831
- [84] T. Kyprianidou-Leodidou, P. Margraf, W. Caseri, U. W. Suter  
*Polym. Adv. Technol.* **8** (1997) 505
- [85] J. Winkler, B. Proft  
*Farbe und Lack* **2** (2001) 28.
- [86] E.M. Dannenberg  
*Encyc. Chem. Technol.*, 3. Aufl., Wiley, New York, Bd.4, S. 631

- [87] E. M. Wannenberg  
*Rubber Age* **82** (1966) 602
- [88] R.H. Schuster, Verstärkung von Elastomeren durch Ruß,  
Wirtschaftsverband der Deutschen Kautschukindustrie e.V. 1989
- [89] J.P. Reboul  
*Carbon Black Polymer Composites*, K. Sichel (Hrsg.), Marcel Dekker,  
New York 1982, Kap. 3
- [90] L. Fladin  
*Phys. Rev. B* **59** (1999) 14349
- [91] R. Schüler  
Entwicklung polymerer Verbundwerkstoffe mit elektrischer Leitfähigkeit,  
Dissertation, TU Hamburg-Harburg 1994
- [92] D.M. Bigg, D.E. Stutz  
*Polym. Comp.* **4** (1983) 40
- [93] J.P. Reboul  
*Carbon Black-Polymer Composites*; K Sichel (Hrsg.), Marcel Dekker,  
New York 1982, Kap. 3
- [94] J.M. Funt, W.L. Sifleet, M. Tomme  
in: *Carbon Black*, J.B. Donnet, R.C. Bansal, M.J. Wang (Hrsg.),  
Marcel Dekker, New York 1993, S.389
- [95] K.H. Möbius, in: *Elektrisch leitende Kunststoffe*,  
H.J. Mair, S Roth (Hrsg.), Hanser, München 1989, S. 59
- [96] Degussa AG, Schriftenreihe Pigmente Nr.11: Grundlagen von Aerosil,  
Frankfurt 1991

- [97] C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science, Academic Press, San Diego 1990
- [98] C. Gellermann, H. Wolter  
*GAK* **10** (2000) 717
- [99] M.L. Hitchman, K.F. Jensen, Chemical Vapour Deposition: Principles and Applications, Academic Press 1993
- [100] Y. Li, T.J. White, S.H. Lim  
*J. Solid State Chem.* **177** (2004) 1372
- [101] J. F. Porter, G.Y. Li, K.C. Chan  
*J. Materials Sci.* **34** (1999) 1523
- [102] Degussa AG Schriftenreihe Fine Particles Nr.80, Frankfurt/Main
- [103] Degussa AG Technische Information TI 1176, Frankfurt/Main
- [104] Degussa AG Schriftenreihe Pigmente Nr. 28, Frankfurt/Main
- [105] <http://www.obermeier.de/kieselsoel-01.html>
- [106] L.L. Hench, J.K. West  
*Chem. Rev.* **90** (1990) 33
- [107] J. Wen, G.L. Wilkes  
*Chem. Mater.* **8** (1996) 1667
- [108] M. Ebelmen  
*Ann. Chim. Phys.* **16** (1846) 129
- [109] M. Ebelmen  
*Ann. Chim. Phys.* **25** (1847) 854

- [110] T. Graham  
*J. Chem. Soc.* **17** (1864) 289
- [111] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York 1955, 1979
- [112] R.J.P. Corriu, D. Leclercq, A. Vioux, M. Pauthe, J. Phalippou  
*Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, D.J. Mackenzie,  
D.R. Ulrich (Hrsg.), Wiley, New York 1988, S.113
- [113] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press,  
San Diego 1990
- [114] G. Cerveau, R.J.P. Corriu, E. Framery  
*Chem Mater* **13** (2001) 3373
- [115] J. Fricke, *Aerogels*, Vol.6, Springer Proc. Phys., Springer-Verlag,  
Heidelberg 1986
- [116] H. Schmidt  
*J. Non-Cryst. Solids* **73** (1985) 73
- [117] E. Matjevic  
*Chem. Mater.* **5** (1993) 412
- [118] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn  
*J. Colloid Polym. Sci.* **26** (1968) 62
- [119] Y. Xia, B. Gates, Z.Y. Li  
*Adv. Mater.* **13** (2001) 409
- [120] M. Müller, R. Zentel, T. Maka, S.G. Romanov, C.M. Sotomayor-Torres  
*Chem.Mater.* **12** (2000) 2508

- [121] J.V.Sanders, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York 1979
- [122] E. Matijevic  
*Langmuir* **2** (1986) 12.
- [123] C. Gellermann, W. Storch, H.J. Wolter  
*Sol-Gel Sci. Technol.* **8** (1997) 173
- [124] J.T.G. Overbeek  
*Adv. Coll. Interf. Sci.* **15** (1982) 251, **16** (1982) 17
- [125] T. Sugimoto  
*Adv. Coll. Interf. Sci.* **28** (1987) 65
- [126] E.M. Zaiser, V.K. LaMer  
*J. Colloid. Sci.* **3** (1948) 571
- [127] V.K. LaMer, R.H. Dinagar  
*J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 4847
- [128] K.S. Chou, C.C. Chen  
*Am. Cer. Trans.* **166** (2004), im Druck
- [129] T. Matsuokas, E. Gulari  
*J. Coll. Interf. Sci.* **132** (1989) 13
- [130] A. van Blaaderen, J.V. Geest, A. Vrij  
*J Coll Interf Sci* **154** (1992) 481
- [131] B. Li, X. Wang, M. Yan, L. Li  
*Mater Chem Phys* **78** (2002) 184
- [132] A.K. van Helden, J.W. Jansen, A. Vrij  
*J. Colloid Interface Sci.* **81** (1981) 354

- [133] G.H. Bogush, C.F. Zukoski, in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, J.D. Mackenzie, D.R. Ulrich (Hrsg.) Wiley, New York 1988
- [134] C.G. Tan, B.D. Bowen, N. Epstein  
*J. Colloid Interface Sci.* **118** (1987) 290
- [135] R.J.P. Corriu, D. Leclercq  
*Angew. Chem. Int. Ed* **35** (1996) 1420
- [136] B.E. Yoldas  
*J. Mater. Sci.* **21** (1986) 1086
- [137] K.D. Kiefer  
*Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **32** (1984) 15
- [138] H.A. Mottola, in *Chemically Modified Surfaces*, H.A. Mottola, J.R. Steinmetz (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam 1992, S. 1
- [139] E.P. Plüdemann, *Silane Coupling Agents*, Plenum NY 1991
- [140] E.F. Vansant, P. van der Poort, K.C. Vrancken,  
*Characterisation and Chemical Modification of the Silica Surface*,  
Elsevier, Amsterdam 1995
- [141] E.G. Rochow, *CHEMTEC* 1980, Sept. 532-538
- [142] Firmenschrift, *Schriftenreihe Pigmente* 12, Degussa 1992
- [143] Firmenschrift, *Schriftenreihe Pigmente* 63, Degussa 1995
- [144] Firmenschrift, *Technische Information TI 1209*, Degussa 2001

- [145] F. Ribot, P. Toledano, C. Sanchez  
*Chem. Mater.* **3** (1991) 759
- [146] E Matjevic, M Budnik, L Meites  
*J. Coll. Interf. Sci.* **61** (1977) 302
- [147] E.A. Barringer, H.K. Bowen  
*Commun. Am. Ceram. Soc.* **65** (1982) 199
- [148] J.L. Look, C.F. Zukoski  
*J. Coll. Interf. Sci.* **153** (1992) 461
- [149] Q.-H. Zhang, L. Gao, J.-K. Guo  
*Nanostruct. Mater.* **11** (1999) 1293
- [150] E. Matijevic, M. Budnik, L. Meites  
*J. Colloid Interface Sci.* **61** (1977) 302.
- [151] G.H. Bogush, CF. Zukoski  
*J Coll Interf Sci* **142** (1991) 1
- [152] S. Eiden-Assmann, J. Widoniak, G Maret  
*Chem Mater* **16** (2004) 6
- [153] D. Vorkapic, T.J. Matsuokas  
*J. Colloid. Interf. Sci.* **214** (1999) 283
- [154] J. Blanchard, S. Barboux-Doeuff, J. Maquet, C. Sanchez  
*New. J. Chem.* **19** (1995) 929
- [155] J.Y. Ying, J.B. Benziger, A. Navrotsky  
*J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993) 2571

- [156] T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu  
*J. Coll. Interf. Sci.* **252** (2002) 339
- [157] J.P. Hsu, A. Nacu  
*Langmuir* **19** (2003) 4448
- [158] C.C. Wang, J.Y. Ying  
*Chem. Mater.* **11** (1999) 3113
- [159] Y. Li, T.J. White, S.H. Lim  
*J. Solid State Chem.* **177** (2004) 1372
- [160] C. Garzella, E. Comini, E. Bontemopi, L. Deper  
*Mat. Res. Symp. Proc.* **638** (2001) F5.39.1
- [161] G. Sberveglieri, L. Depero, P. Nelli  
*Sensors and Actuators* **89** (1995) B26
- [162] J. Hsu, A. Nacu  
*Langmuir* **19** (2003) 4448
- [163] C. Wang, Z. Deng, G. Zhang, S. Fan, Y. Li  
*Powder Technology* **125** (2002) 39
- [164] Z. Song, Q. Li, L. Gao  
*J. Mater. Sci. Tech.* **13** (1997) 321
- [165] [www.nd.edu/~pkamat/TiO2film.html](http://www.nd.edu/~pkamat/TiO2film.html)
- [166] R.J.P Corriu, G. Dabosi, M. Martineau  
*J. Organomet. Chem.* **150** (1978) 27
- [167] M. Ueda, H.B. Kim, K. Ishimura  
*J. Mater. Chem.* **4** (1994) 883

- [168] C.C. Wang, J.Y. Ying  
*Chem Mater* **11** (1999) 3113
- [169] S. Yin, R. Li, Q. He, T. Sato  
*Mater. Chem. Phys.* **75** (2002) 76
- [170] R. R. Basca, M. Grätzel  
*J. Am. Ceram. Soc.* **79** (1996) 2185
- [171] E. A. Barringer, H. K. Brown  
*Langmuir* **1** (1985) 414
- [172] B. Su, X. Liu, X. Peng, Z. Su  
*Mater. Sci. Eng.* **A349** (2003) 59
- [173] T. Leodidou, P. Margraf, W. Caseri, P. Walther  
*Poly. Adv. Tech.* **8** (1996) 505
- [174] W. Qiu, Y. Luo, F. Chen, Y. Duo, H. Tan  
*Polymer* **44** (2003) 5821
- [175] Y. Liu, A. Wang, R. Claus  
*J. Phys. Chem.* **B101** (1997) 1385
- [176] R. Gensler, P. Gröpel, V. Muhrer, N. Müller  
*Part. Syst. Character.* **19** (2002) 293
- [177] K.M. Jäger, D.H. McQueen  
*Polymer* **42** (2001) 9575
- [178] B.V. Derjaguin, L. Landau  
*Acta Physicochim. USSR* **14** (1941) 633

- [179] G.L. Wilkes, B. Orler, H. Huang  
*Polym. Prepr.* **26** (1985) 300
- [180] J.Wen, G.L. Wilkes  
*Chem. Mater.* **8** (1996) 1667
- [181] JE Mark, CY Lee, PA Bianconi, Hybrid Inorganic-Organic Composites,  
ACS, Washington 1995
- [182] Y. Chujo  
*Curr. Opin. Solid State Matter. Sci.* **1** (1996) 806
- [183] Z. Ahmad, J.E. Mark  
*Mater. Sci. Eng. C-6* (1998) 183
- [184] Z. Ahmad, J.E. Mark  
*Chem. Mater.* **13** (2001) 3320
- [185] H. Schmidt  
*Mater. Sci. Technol.* **16** (2000) 1356
- [186] International Patent WO 03/093878 A2, Fuji Photo Film Co Ltd 2003
- [187] J Zhang, S Luo, L Gui  
*J Mater Sci* **32** (1997) 1469
- [188] W.C. Chen, S.J. Lee, L.H. Lee, L.J. Lin  
*J. Mater. Chem.* **9** (1999) 2999
- [189] L.H. Lee, W.C. Chen  
*Chem. Mater.* **13** (2001) 1137
- [190] K. E. Barret, Dispersion Polymerisation in Organic Media, Wiley,  
New York 1975

- [191] W.P. Hohenstein, H. Mark  
*J. Polymer Sci.* **1** (1946) 127.
- [192] J. L. Cawse, P. Lovell, M. S. El-Aasser, Dispersion Polymerisation and Emulsion Polymerisation, Wiley, New York 1997, S. 743
- [193] M.S. El-Aasser, An Introduction to Polymer Colloids, F Candau, R.H. Ottewill (Eds), Kluwer 1990, S. 1
- [194] E.S. Daniels, E.D. Sudol, M.S. El-Aasser  
*ACS Symp. Series* **492** (1992) 72
- [195] P.A. Lovell, M.S. El-Aasser (Hrsg.), Wiley, New York 1997, S. 669
- [196] *P. Rajatapiti, V. Dimonie, M.S. El-Aasser*  
*J. Appl. Polym. Sci.* **61** (1996) 891
- [197] Y. Almog, S. Reich, M. Levy  
*Br. Polym. J.* **14** (1982) 131
- [198] C.K. Ober, M.L. Hair  
*J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **25** (1987) 1395
- [199] C.M. Tseng, Y.Y. Lu, M.S. El-Aasser, J.W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **24** (1986) 2995
- [200] M. Okubo, Y. Yamamoto  
*Colloid Polym. Sci.* **267** (1989) 193
- [201] M. Okubo, Y. Yamamoto  
*Colloid. Polym. Sci.* **269** (1991) 217
- [202] M. Okubo, Y. Yamamoto,  
*Colloid. Polym. Sci.* **270** (1992) 733

- [203] E. Bourgeat-Lami, J. Lang  
*J. Colloid Polym. Sci.* **197** (1998) 293
- [204] E. Bourgeat-Lami, J. Lang  
*J. Coll. Interf. Sci.* **210** (1999) 281
- [205] K. Sparnacci, M. Laus, L. Tondelli, L. Magnani, C. Bernardi  
*Macromol. Chem. Phys.* **10/11** (2002) 203
- [206] E. Duget, M. Abboud, F. Morvan, P. Maheu, M. Fontanille  
*Macromol. Symp.* **151** (2000) 365
- [207] E. Cooper, B. Vincent  
*J. Colloid Interface Sci.* **132** (1989) 592
- [208] E. Bourgeat-Lami, P. Espiard, A. Guyot, L. David, C. Gauthier  
*Angew. Makromol. Chem.* **242** (1996) 105
- [209] B. Erdem, E.D. Sudol, V.L. Dimonie, M.S. El-Aasser  
*J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **38** (2000) 4441
- [210] G. Simon, J. Hambrecht, K.H. Ott, Polystyrol einschließlich ABS und SAN,  
in Ullmanns Enzykl. techn Chem., Verlag Chemie, Weinheim 1980, Vol.19,  
p.265
- [211] A. Echte, in Chemische Technologie, 4th Ed.; Winnaker, Küchler (Hrsg.),  
Hanser, München 1981, Kap. 4.2.2.3, S. 381
- [212] A. Echte, F. Haaf, J. Hambrecht  
*Angew. Makromol. Chem.* **93** (1981) 372
- [213] J.C. Daniel  
*Makromol. Chem. Suppl.* **10/11** (1985) 359

- [214] D. Kulich, P.D. Kelley, J.E. Pace, Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Polymers, *Enc. Polym. Sci. Eng.* **1** (1988) 388
- [215] S. Aggarwal, Block Copolymers, Plenum, New York 1970
- [216] A. Noshay, J.E. McGrath, Block Copolymers, Academic Press, New York 1977
- [217] C.B. Bucknall, I.K. Partridge, M.V. Ward  
*J. Mater. Sci.* **19** (1984) 2064
- [218] C. Wrotecki, P. Heim, P. Gaillard  
*Polym. Eng. Sci.* **31** (1991) 213
- [219] F.J. Guild, R.J. Young, P.A. Lovell  
*J. Mater. Sci. Lett.* **13** (1994) 10
- [220] R. Schirrer, C. Find, A Lobrecht  
*J. Mater. Sci.* **31** (1996) 6409
- [221] J. Laatsch, G.M. Kim, G. H. Michler, T. Arndt, T. Sufke  
*Polym. Adv. Technol.* **9** (1998) 716
- [222] M. Okubo, M. Shiozaki, M. Tsujihiro, Y. Tsukuda  
*Colloid. Polym. Sci.* **269** (1991) 222
- [223] M. Okubo., T. Nakagawa,  
*Colloid. Polym. Sci.* **270** (1992) 853
- [224] M. Okubo, T. Yamashita, M. Shiozaki  
*J. Appl. Polym. Sci.* **60** (1996) 1025

- [225] J. Paine  
*J. Polym. Sci. Part A* **12** (1990) 2485
- [226] P. Lok, K. Ober  
*Can. J. Chem.* **83** (1985) 209
- [227] L. Egan, A. Winnik, M. Croucher  
*J. Polym. Sci.* **24** (1986) 1895
- [228] T. Nakatsuka  
*J. Appl. Polym. Sci.* **34** (1987) 2125
- [229] F. Tiarks, K. Landfester, M. Antonietti  
*Langmuir* **17** (2001) 5775
- [230] K. Zhang, H. Chen, X. Chen, Z. Chen, B. Yang  
*Macromol. Mater. Eng.* **288** (2003) 380
- [231] J.S. Park, E. Ruckenstein  
*Polymer* **31** (1990) 175
- [232] Y. Wie, D. Yang, L. Tang  
*J. Mater. Res.* **8** (1993) 1143
- [233] H. Qin, J. Dong, K. Qiu, Y. Wie  
*J. App. Poly. Sci.* **78** (2000) 1763
- [234] C. Caris, L. van Elven, A. van Herk, A. German  
*British Polym. J.* **21** (1989) 133
- [235] R. Jansen, G. Derks, A. Van Herk, A. German,  
Royal Society of Chemistry, Cambridge **1993**, S.102

- [236] N. Bechthold, F. Tiarks, K. Landfester, M. Antonietti  
*Macromol.Symp.* **151** (2000) 549
- [237] M. Percy, C. Barthet, M.A. Khan, M. Vamvakaki, S. Armes  
*Langmuir* **16** (2000) 6913.
- [238] T. Ruhl, P. Spahn, G.P. Hellmann,  
*Polymer* **44** (2003) 7625
- [239] T. Ruhl, P. Spahn, H. Winkler, G.P. Hellmann  
*Macromol.Chem.Phys.* **205** (2004) 1385

## Lebenslauf

Name: Hicham Ahmad Fadel  
geboren am 18. Mai 1973 in Baalbeck

Eltern: Dibeh Zgheib  
Ahmad Fadel

### Schulbildung

1979 – 1989 Nouvelle Ecole des Frères Beirut  
(Grundschule)

1989– 1991 Lycée Officielle de Bourj Beirut  
(Gymnasium)

### Studium

1991-1996 Beirut Arab University  
Bachelor of Chemistry

1996-1997 Französisch Sprachkurs (Paris)

1997-1998 Deutsch Sprachkurs (Bremen)

1999-2001 Freie Universität Berlin  
M. Sc. Polymer Science

### Dissertation

2001-2004 Technische Universität Darmstadt

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Darmstadt, den 10.12.2004