

**Darstellung und Untersuchung von nachvernetzba-
ren Haftklebstoffen auf Basis einer carboxylgruppenhaltigen
Sekundärdispersion**



Kumulative Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

(Dr. rer. nat.)

Eingereicht im Fachbereich 2 (Biologie/Chemie) der Universität Bremen

von

Özgür Kutlug

Bremen 2020

Gutachter der Dissertation

1. Gutachter: Prof. Dr. Andreas Hartwig, Fraunhofer IFAM und Universität Bremen
2. Gutachter: Prof. Dr. André Laschewsky, Universität Potsdam und Fraunhofer IAP

Eidesstattliche Erklärung¹

Ich, Özgür Kutlug, versichere an Eides Statt durch meine Unterschrift, dass ich die vorstehende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe angefertigt und alle Stellen, die ich wörtlich oder dem Sinne nach aus Veröffentlichungen entnommen habe, als solche kenntlich gemacht habe, mich auch keiner anderen als der angegebenen Literatur oder sonstiger Hilfsmittel bedient habe.

Ich versichere an Eides Statt, dass ich die vorgenannten Angaben nach bestem Wissen und Gewissen gemacht habe und dass die Angaben der Wahrheit entsprechen und ich nichts verschwiegen habe.

Die Strafbarkeit einer falschen eidesstattlichen Versicherung ist mir bekannt, namentlich die Strafandrohung gemäß § 156 StGB bis zu drei Jahren Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bei vorsätzlicher Begehung der Tat bzw. gemäß § 161 Abs. 1 StGB bis zu einem Jahr Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bei fahrlässiger Begehung.

(Özgür Kutlug)

¹Gemäß Promotionsordnung der Universität Bremen, Fachbereich 2 (Biologie/Chemie), 08.07.2015

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Andreas Hartwig für die Bereitstellung des Themas sowie für die Hilfestellung in Form von Diskussionen aber auch für jegliche Unterstützung darüber hinaus.

Für die Erstellung des Zweitgutachtens danke ich Herrn Prof. Dr. André Laschewsky.

Mein besonderer Dank für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gilt der Firma Synthopol Chemie, namentlich Herrn Dr. Henning Ziemer und Herrn Dr. Jörg Benecke.

Des Weiteren danke ich Herrn Dr. Stephan Reck für die tiefgreifenden fachlichen Diskussionen und für die immerwährende freundliche fachübergreifende Unterstützung.

Herrn Lars Wudtke gilt mein herzlicher Dank für die freundliche Aufnahme im Labor und für die stete Bereitschaft, mir über all die Jahre mit Rat und Tat bei Seite zu stehen.

Den Kolleginnen und Kollegen Dr. Jasmin Bullermann, Dr. Bernd Körner, Iris Gottschalk, Rainer Jack, Katja Marnitz, Dennis Nahler, Katharina Rusch, Jutta Tschierschke, Tobias Urbaniak und Christin Windler danke ich für die Durchführung der unterschiedlichen Messungen in der vorliegenden Arbeit.

Des Weiteren danke ich Dr. Marc Soto, Sebastian Stöblein und Nick Wolter, welche als Kollegen im Büro stets offen für jegliche Diskussionen waren.

Die Versuche dieser Arbeit wurden am Fraunhofer IFAM und bei Synthopol Chemie durchgeführt. Mein herzlicher Dank für die schöne Arbeitsatmosphäre geht zum Einen an die Kolleginnen und Kollegen der OE414 „Klebstoffe und Polymerchemie“ am Fraunhofer IFAM und zum Anderen an die Kolleginnen und Kollegen aus der Forschung und Entwicklung sowie aus der Produktion bei Synthopol Chemie.

Darüber hinaus danke ich Herrn Dr. Roland Hass und dem dazugehörigen Team bei innoFSPEC in Potsdam für die Ermöglichung der Versuche zu der Photonendichtewellen-Spektroskopie und ganz besonders für die tolle Arbeitsatmosphäre.

Zu guter Letzt und ganz besonders danke ich meiner Familie, welche in all den Jahren Unterstützung an allen privaten Fronten geleistet hat und ohne die ein Chemiestudium nicht möglich gewesen wäre.

Der kumulativen Dissertation zugrundeliegende Publikationen

- 1) Ö. Kutlug, R. Hass, S. Reck, A. Hartwig, Inline characterization of dispersion formation of a solvent-borne acrylic copolymer by Photon Density Wave spectroscopy, *Colloids Surf., A* **2018**, 556, 113–119.
- 2) Ö. Kutlug, S. Reck, A. Hartwig, Pressure sensitive adhesives with post-crosslinking ability based on acrylic dispersions obtained from solvent-borne copolymers, *Int. J. Adhes. Adhes.* **2019**, 91, 36–42.
- 3) Ö. Kutlug, S. Reck, A. Hartwig, Secondary dispersion-based reactive pressure-sensitive adhesives with improved tack, *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, 135, 46315.

Kennzeichnung der eigenen Leistung

Die im Rahmen dieser kumulativen Dissertation angefertigten wissenschaftlichen Arbeiten sind in Eigenverantwortung erstellt worden. Bei den Arbeiten wurde Unterstützung von Prof. Dr. Andreas Hartwig (Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, IFAM, Bremen), Dr. Stephan Reck (Synthopol Chemie, Buxtehude), den Mitarbeitern am Fraunhofer IFAM und den Mitarbeitern bei Synthopol Chemie geleistet. Eine vollständige Angabe der jeweiligen Leistungen der beteiligten Personen ist den entsprechenden Publikationen vorangestellt.

Bei der Durchführung der Versuche im Rahmen der **Publikation 1** zur Photonendichtewellen-Spektroskopie und deren Ergebnisinterpretation hat mich Dr. Roland Hass (Universität Potsdam, Physikalische Chemie – innoFSPEC, Potsdam) unterstützend begleitet. Darüber hinaus wurden für die **Publikationen 1 bis 3** Messungen von den Mitarbeitern am Fraunhofer IFAM und bei Synthopol Chemie nach meiner Vorgabe durchgeführt und für die jeweiligen Publikationen von mir ausgewertet.

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden kumulativen Dissertation wurde die Darstellung einer carboxylgruppenhaltigen Sekundärdispersion zur Herstellung von nachvernetzbaaren Haftklebstoffen untersucht.

Zunächst wurde ein acrylatbasiertes carboxylgruppenhaltiges Polymer (Säurepolymer) durch radikalische Polymerisation in einem organischen Lösungsmittel dargestellt und nach dem Acetonverfahren zu einer wässrigen Sekundärdispersion weiter umgesetzt. Es konnte anhand Photonendichtewellen-Spektroskopie gezeigt werden, dass sich das untersuchte Säurepolymer durch partielle Neutralisation und Wasserzugabe im Gemisch aus Wasser und organischen Lösungsmittel löst. Die Partikelbildung des Säurepolymers und damit der Übergang zu einer Sekundärdispersion traten bei der Entfernung des organischen Lösungsmittels auf. Dieser Effekt ist auf den hohen Carboxylgruppenanteil im Säurepolymer zurückzuführen, welcher verfahrenstechnisch vor der Wasserzugabe partiell neutralisiert wird und damit zu einer Steigerung der Löslichkeit beiträgt.

In einem Folgeschritt wurde im Rahmen des Acetonverfahrens eine reaktive Sekundärdispersion durch die Mischung eines selbst dargestellten acrylatbasierten epoxidgruppenhaltigen Polymers mit dem Säurepolymer hergestellt. Die Partikel dieser reaktiven Sekundärdispersion wiesen während der Lagerung der Dispersion eine intrapartikuläre Vernetzung auf, welche anhand eines Anstiegs der Gelgehalte der getrockneten Haftklebstofffilme erfasst werden konnte. Im untersuchten Lagerzeitraum der reaktiven Sekundärdispersion wurden nachvernetzbaare Haftklebstofffilme erhalten, welche bei Nachvernetzung zu einem deutlichen Anstieg der Kohäsion bei gleichbleibendem Peel führten. Hierbei ist der gleichbleibende Peel darauf zurückzuführen, dass lediglich ein geringer Vernetzungsgrad eingestellt wurde.

Abschließend konnten durch die Mischung der carboxylgruppenhaltigen Sekundärdispersion mit einer kommerziell erhältlichen Epoxidharzdispersion ebenfalls nachvernetzbaare Haftklebstofffilme erhalten werden. Die Haftklebrigkeit dieser Haftklebstofffilme wurde gezielt durch das Säurepolymer erzeugt und eine Nachvernetzung führte zu einem deutlichen Anstieg der Kohäsion ähnlich zu Strukturklebstoffen. Allerdings wiesen diese nachvernetzten Polymerfilme eine unvollständige molekulare Durchmischung des Säurepolymers mit dem Epoxidharz auf, womit keine vollständige Vernetzung erhalten wurde. Eine unvollständige molekulare Durchmischung konnte durch Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen sowie dynamisch-mechanische Analysen aufgezeigt werden.

Abstract

For the purpose of this cumulative dissertation, the preparation of a secondary dispersion containing carboxy groups for the production of post-crosslinkable pressure-sensitive adhesives was investigated.

First, an acrylate based carboxy group containing polymer (carboxy polymer) was prepared by radical polymerization in an organic solvent and further transformed into an aqueous secondary dispersion by the acetone process. It became evident by Photon Density Wave spectroscopy that the carboxy polymer dissolves in the mixture of water and organic solvent after partial neutralization and water addition. The particle formation of the carboxy polymer and thus the transition to a secondary dispersion took place during the removal of the organic solvent. This effect is attributed to the high content of carboxy groups in the carboxy polymer, which are partially neutralized prior to the water addition and thus increase the solubility.

In a subsequent step, a reactive secondary dispersion was prepared by mixing an acrylate based epoxy group containing polymer with the carboxy polymer in the acetone process. During storage of the dispersion, the particles of this reactive secondary dispersion showed intraparticle crosslinking which was detected by an increase of the gel content of the dried adhesive films. During the investigated storage period of the reactive secondary dispersion, post-crosslinkable pressure-sensitive adhesive films were obtained which led to a significant increase in cohesion with constant peel after post-crosslinking. The constant peel is due to the adjustment of crosslinking to a low degree.

Finally, by mixing the secondary dispersion containing carboxy groups with a commercially available epoxy resin dispersion, it was also possible to obtain post-crosslinkable pressure-sensitive adhesive films. The tack of these pressure-sensitive adhesive films was specifically obtained by the carboxy polymer and post-crosslinking gave a significant increase in cohesion comparable to structural adhesives. However, these post-crosslinked polymer films exhibited an incomplete molecular mixing of the carboxy polymer with the epoxy resin, which did result in incomplete crosslinking. An incomplete molecular mixing was shown by scanning electron microscopic images and dynamic mechanical analysis.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Zielsetzung	2
2	Stand der Literatur zu wichtigen Aspekten der Dissertation	3
2.1	Radikalische Polymerisation von Acrylatmonomeren	3
2.2	Darstellung von Polymerdispersionen	4
2.3	Charakterisierung von Polymerdispersionen.....	7
2.4	Untersuchung von Haftklebstofffilmen.....	10
2.5	Vernetzung von Haftklebstofffilmen.....	13
	Überblick über die zugrundeliegenden Publikationen	15
3	Ergebnisse und Diskussion der publizierten Arbeiten	16
3.1	Darstellung einer carboxylgruppenhaltigen Sekundärdispersion.....	16
3.1.1	Problematik bei der Verfolgung der Partikelbildung	16
3.1.2	Einsatz der Photonendichtewellen-Spektroskopie (Phaseninversion)	17
3.1.3	Einsatz der Photonendichtewellen-Spektroskopie (Acetonverfahren).....	18
3.1.4	Parametervariation während des Wasserzulaufes (Acetonverfahren).....	20
3.1.5	Temperierung nach der Wasserzugabe (Acetonverfahren).....	21
3.2	Koemulgierung zur Herstellung einer reaktiven Sekundärdispersion.....	22
3.2.1	Einsatz von Polymermischungen zur Darstellung von reaktiven Dispersionen	22
3.2.2	Untersuchung der Koemulgierung mit Photonendichtewellen-Spektroskopie	23
3.2.3	Einfluss der Koemulgierung auf die Partikelgrößenverteilung.....	25
3.2.4	Erfassung der Reaktivität der reaktiven Filme	26
3.2.5	Untersuchung der Klebeigenschaften und Nachvernetzbarkeit der reaktiven Filme in Abhängigkeit des Lagerzeitraums der reaktiven Dispersion.....	26

3.2.6 Einsatz des Probe-Tack zur schnellen Erfassung der intrapartikulären Reaktion sowie Nachvernetzung.....	30
3.3 Mischung zweier Dispersionen zur Herstellung reaktiver Filme.....	30
3.3.1 Herstellung reaktiver Filme mit deutlich erhöhter Kohäsion durch Nachvernetzung...	30
3.3.2 Einstellung der Haftklebrigkeit des Säurepolymers.....	31
3.3.3 Auftretende Effekte bei der Mischung zweier Dispersionen und der reaktiven Filme.	32
3.3.4 Dynamisch-mechanische Analyse der nachvernetzten Filme.....	34
4 Zusammenfassung und Ausblick.....	36
4.1 Zusammenfassung.....	36
4.2 Ausblick	37
5 Literaturverzeichnis	39
6 Wissenschaftliche Arbeiten in der vorliegenden kumulativen Dissertation.....	43

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einleitung

Haftklebstoffe, wie sie in Klebebändern eingesetzt werden, sind Alltagshelfer. Sei es im Einsatz als Wundpflaster bei Verletzungen, als Haftnotizzettel zum Organisieren der Gedanken oder als einfache Helfer zum Befestigen von Haken sowie Postern.

Haftklebstoffe, in Englisch „pressure sensitive adhesives“ oder abgekürzt PSA genannt, basieren auf Polymeren, welche der Polymerklasse der Thermoplaste oder Elastomere zuzuordnen sind. Die eingesetzten Polymere müssen dabei eine Glasübergangstemperatur aufweisen, die deutlich unterhalb der Einsatztemperatur liegt, um damit eine Haftklebrigkeit zu erzeugen. Haftklebstoffe zeichnen sich durch eine schnelle Benetzung des Substrates durch das Polymer und damit verbundener Adhäsion zum Substrat schon bei geringem Anpressdruck aus.^{1,2}

Acrylatbasierte Haftklebstoffe, wie sie in dieser Arbeit eingesetzt worden sind, bestehen aus Copolymeren, deren Klebeigenschaften durch die Monomerzusammensetzung sowie durch das Herstellverfahren der Copolymere gesteuert werden können. Die Lösungsmittelpolymerisation führt zur Darstellung von niedermolekularen thermoplastischen Polymeren, wohingegen die Emulsionspolymerisation eine Darstellung von hochmolekularen elastomeren Polymeren ermöglicht.^{1,3-6} Allerdings sind Lösungsmittelpolymere aufgrund der Anwesenheit organischer Lösungsmittel nicht umweltfreundlich, weswegen mittels Emulsionspolymerisation dargestellte wässrige Dispersionen zunehmend bevorzugt werden. Eine Vermeidung organischer Lösungsmittel im kommerziellen Endprodukt ist möglich, indem Lösungsmittelpolymere in einem zweiten Fertigungsschritt in wässrige Sekundärdispersionen überführt werden.^{7,8} Die Herstellung wässriger Sekundärdispersionen ermöglicht, das Eigenschaftsprofil der Lösungsmittelpolymere als thermoplastische Polymere in Dispersionsform zu übertragen.

Haftklebstoffe weisen aufgrund der niedrigen Glasübergangstemperaturen zusammen mit einer geringen Vernetzungsdichte der Polymere eine geringe Kohäsion auf. Eine geringe Kohäsion kann hierbei durch eine gezielte Vernetzung des Polymers vor oder nach dem Kleben deutlich gesteigert werden, womit die Haftklebrigkeit des Polymers kombiniert werden kann mit einer hohen Kohäsion.⁹ Für eine gezielte Vernetzung können zwei miteinander reaktionsfähige

funktionelle Gruppen in das Polymer eingebaut werden, welche anschließend thermisch induziert zur Reaktion gebracht werden.^{10,11}

1.2 Zielsetzung

Zielsetzung ist es, nachvernetzbar Haftklebstoffe zu erarbeiten, die auf einer wässrigen Sekundärdispersion basieren, wobei die Vernetzung durch die Reaktion zwischen Carboxyl- und Epoxidgruppen erreicht wird. Im ersten Schritt wird die Darstellung einer carboxylgruppenhaltigen wässrigen Sekundärdispersion aus einem Lösungsmittelpolymer untersucht, um den Verlauf der Partikelbildung erfassen zu können. Die Untersuchung erfolgt mit der Photonendichtewellen-Spektroskopie als eine Inline-Partikelgrößenmesstechnik, welche bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht für die Charakterisierung solcher wässriger Sekundärdispersionen eingesetzt worden ist und deren Eignung als Inline-Verfahren in **Publikation 1** dieser Arbeit überprüft werden soll. Als Folgeschritt wird in **Publikation 2** ein nachvernetzbarer Haftklebstoff auf Basis einer carboxyl- und epoxidgruppenhaltigen wässrigen Sekundärdispersion untersucht, in der die Klebeigenschaften und Nachvernetzbarkeit in Abhängigkeit einer vorzeitigen Vernetzungsreaktion innerhalb der Partikel betrachtet werden soll. Ziel ist es, dabei Partikel darzustellen, die eine Mischung aus einem carboxylgruppen- und epoxidgruppenhaltigen Polymer enthalten. Im letzten Schritt wird in **Publikation 3** ein nachvernetzbarer Haftklebstoff durch die Mischung einer carboxylgruppenhaltigen wässrigen Sekundärdispersion und einer kommerziell erhältlichen Epoxidharzdispersion hergestellt, in dem die Haftklebrigkeit alleine auf das Polymer aus der Sekundärdispersion zurückzuführen sein soll. Die molekulare Durchmischung der carboxylgruppen- und epoxidgruppenhaltigen Partikel soll dabei zu einer nachvernetzbar Mischung führen. Dieser so hergestellte nachvernetzbar Haftklebstoff soll zu einem Verständnis für die Reaktivität als auch der Kompatibilität zwischen beiden Komponenten führen, die wesentlichen Einfluss auf die Klebeigenschaften vor sowie nach der Vernetzung ausüben. Wenn in dieser Arbeit eine vorzeitige Vernetzung während der Lagerung der Haftklebstoffe auftritt, dann sollten sich die Klebeigenschaften per se verändern.

2 Stand der Literatur zu wichtigen Aspekten der Dissertation

2.1 Radikalische Polymerisation von Acrylatmonomeren

Die radikalische Polymerisation von Monomeren besteht im Allgemeinen aus der Radikalbildung, der Startreaktion, der Wachstumsreaktion sowie einer Abbruchreaktion.¹² Kettenübertragungsreaktionen als mögliche Abbruchreaktionen führen zur Ausbildung von verzweigten bis leicht vernetzten Polymeren. Das Ausmaß der Kettenübertragung kann hierbei über die Bestimmung der Verzweigungseinheiten mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht werden und weist bei der Darstellung von Polymeren aus Acrylatmonomeren eine Abhängigkeit vom Herstellverfahren auf. Eine Lösungsmittelpolymerisation führt tendenziell zu wenig verzweigten thermoplastischen Polymeren, während eine Emulsionspolymerisation zu leicht vernetzten elastomeren Polymeren führt.³⁻⁵

Für Copolymere basierend auf einer Mischung aus Acrylatmonomeren kann die theoretische Glasübergangstemperatur (T_g) der Copolymere mithilfe der Fox-Gleichung (Gleichung 1) berechnet werden.^{13,14}

$$(1) \quad \frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g,1}} + \frac{w_2}{T_{g,2}} + \dots$$

Die Berechnung erfolgt dabei durch den Einsatz der literaturbekannten experimentellen Glasübergangstemperaturen der Homopolymere ($T_{g,1}$ und $T_{g,2}$) der jeweiligen eingesetzten Acrylatmonomeren. Zusammen mit den eingesetzten Massenanteilen (w_1 und w_2) der Monomeren im finalen Copolymer kann die theoretische Glasübergangstemperatur (T_g) ermittelt werden. Es werden dabei „weiche“ Monomere (niedrige T_g des Homopolymers) und „harte“ Monomere (hohe T_g des Homopolymers) unterschieden. Abbildung 1 zeigt die in dieser Arbeit eingesetzten Acrylatmonomere mit den jeweiligen Glasübergangstemperaturen ihrer Homopolymere.⁶

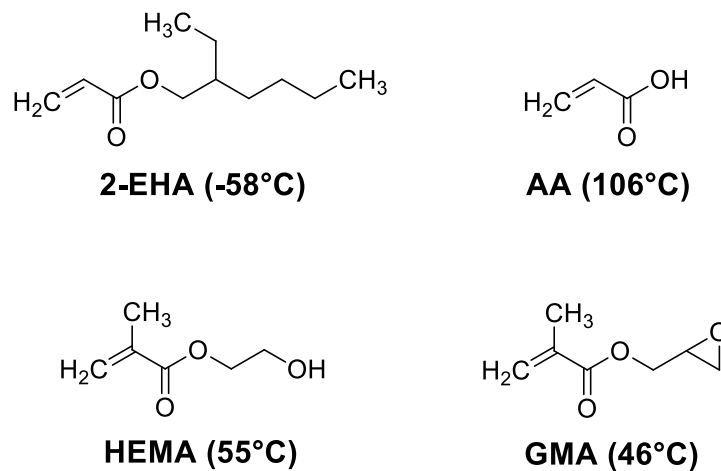


Abbildung 1: In dieser Arbeit eingesetzte Acrylatmonomere zusammen mit den Glasübergangstemperaturen ihrer Homopolymere (2-EHA: 2-Ethylhexylacrylat; AA: Acrylsäure; HEMA: Hydroxyethylmethacrylat; GMA: Glycidylmethacrylat).⁶

2.2 Darstellung von Polymerdispersionen

Polymerdispersionen können durch unterschiedliche Verfahren hergestellt werden, die mitunter zu unterschiedlichen Molekulargewichtsverteilungen sowie Vernetzungsdichten der Partikel führen, wodurch unterschiedliche Materialeigenschaften der resultierenden Polymerfilme erhalten werden.¹⁵⁻²⁰ Polymerfilme entstehen dabei im Rahmen der Filmbildung durch die Trocknung von Polymerdispersionen, in der die Wasserverdunstung zu einer schrittweisen Annäherung der Polymerpartikel führt (Schritt 1). Dieser Prozess resultiert in einer Kugelpackung aus sphärischen Polymerpartikeln, wobei die Räume zwischen den Polymerpartikeln mit Wasser gefüllt sind (Schritt 2). Anschließend findet durch Verformung der Polymerpartikel (Schritt 3) mit nachfolgender molekularer Durchmischung (Interdiffusion) zwischen den Polymerpartikeln (Schritt 4) die Ausbildung eines Polymerfilms statt. Eine Verformung der Polymerpartikel (Schritt 3) tritt auf, wenn die Trocknungstemperatur oberhalb der Mindestfilmbildetemperatur (MFT) liegt. Die molekulare Durchmischung (Schritt 4) erfolgt, wenn sich die Trocknungstemperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur (T_g) des Polymers befindet.²¹

In der vorliegenden Arbeit werden zur Diskussion hauptsächlich Literaturstellen im Zusammenhang mit der Emulsions- und Miniemulsionspolymerisation, der Phaseninversion und dem Acetonverfahren herangezogen und nachfolgend kurz zusammengefasst (Abbildungen 2 und 3).¹⁵⁻¹⁸

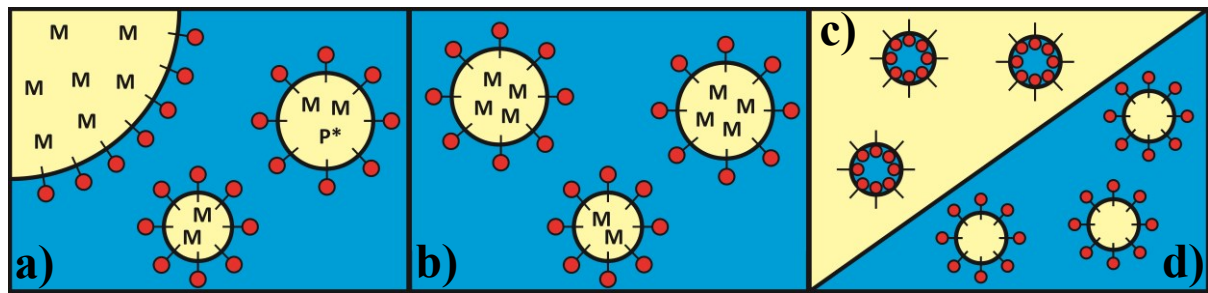


Abbildung 2: Verfahren zur Darstellung von Polymerdispersionen. Emulsionspolymerisation (a), Miniemulsionspolymerisation (b) und Phaseninversion (c; d). Alle Verfahren nutzen den Einsatz von Emulgatoren zur Stabilisierung der Polymerpartikel. Die Emulsionspolymerisation (a) weist große Tröpfchen gefüllt mit Monomeren (M), Mizellen gefüllt mit Monomeren sowie Mizellen auf, in denen die radikalische Polymerisation (P*) stattfindet. Bei der Miniemulsionspolymerisation (b) werden aus Monomeren durch den Einsatz von hohen Scherkräften Miniemulsionen dargestellt, in denen anschließend die Polymerisation innerhalb der Tröpfchen stattfindet. In der Phaseninversion (c; d) wird über eine schrittweise Zugabe von Wasser zu einem hydrophoben Polymer zuerst eine Verteilung von Wassertröpfchen in der hydrophoben Phase erhalten (c) und anschließend eine partikuläre Verteilung der hydrophoben Phase in der wässrigen Phase (d).¹⁷

Bei der Emulsionspolymerisation findet die radikalische Polymerisation innerhalb der von Emulgatoren gebildeten Mizellen statt (Abbildung 2a). Der Initiator ist wasserlöslich und wird nach Reaktion mit einem ersten Monomer fortlaufend aus der wässrigen Phase in die Mizellen transportiert. Die Monomere (M) liegen in emulgierter Form als große Tröpfchen vor und werden fortlaufend durch die wässrige Phase in die Mizellen transportiert und in der Polymerisation (P*) verbraucht. Durch Kettenübertragungsreaktionen werden in der Regel hochmolekulare sowie leicht vernetzte elastomere Polymere erhalten. Der Einsatz von Kettenreglern bietet die Möglichkeit niedermolekulare Polymere darzustellen.¹⁷

Die Miniemulsionspolymerisation stellt ein Verfahren dar, bei dem Monomere durch den Einsatz von hohen Scherkräften und Emulgatoren innerhalb eines Tröpfchens vorliegen (Abbildung 2b). Die Polymerisation findet anschließend direkt innerhalb der Tröpfchen statt und kann je nach eingesetzten Monomeren unter anderem radikalisch, anionisch oder kationisch erfolgen.¹⁵

Bei der Phaseninversion wird durch Wasserzugabe zu einem hydrophoben Polymer zuerst eine Verteilung von durch Emulgator stabilisierte Wassertröpfchen erhalten (Abbildung 2c).

Während der Wasserzugabe verschmelzen die Wassertropfchen schrittweise zur kontinuierlichen Phase (Phaseninversion) und das Polymer liegt anschließend, partikulär verteilt sowie durch Emulgator stabilisiert, in der wässrigen Phase vor. Es können als hydrophobe Phase thermoplastische Polymere eingesetzt werden.¹⁶

Die Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation und Phaseninversion zeichnen sich durch den Einsatz von Emulgatoren aus, welche die Oberfläche der Polymerpartikel besetzen und damit die Polymerdispersion stabilisieren.¹⁵⁻¹⁷ Das Acetonverfahren ist nicht auf den Einsatz von Emulgatoren angewiesen, da eine Stabilisierung der Polymerdispersion durch im Polymer eingebaute ionogene Gruppen erzielt wird, worüber Ladungen an der Partikeloberfläche erzeugt werden (Abbildung 3).^{7,8,18}

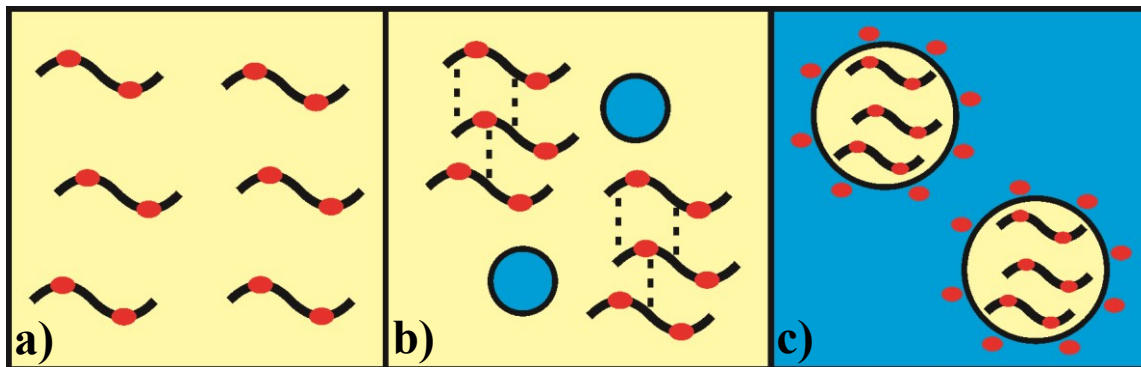


Abbildung 3: In dieser Arbeit eingesetztes Acetonverfahren für die Darstellung einer wässrigen Sekundärdispersion aus einem in organischen Lösungsmittel dargestellten Polymer (Lösungsmittelpolymer). Im ersten Schritt (a) wird ein Lösungsmittelpolymer mit Carboxylgruppen (rot) entlang der Polymerketten dargestellt. Nach partieller Neutralisation dieser Carboxylgruppen des Lösungsmittelpolymers findet eine schrittweise Zugabe von Wasser statt und führt zur Ausbildung hydrophober Assoziate (b). Während der Wasserzugabe lagern sich die hydrophoben Assoziate zu Polymerpartikeln um und es wird nach Entfernung des organischen Lösungsmittels eine wässrige Polymerdispersion erhalten. Die Stabilisierung der Polymerdispersion wird durch die Carboxylgruppen an der Partikeloberfläche erzielt.^{7,8,18}

Das Acetonverfahren ist ein Herstellverfahren von Polymerdispersionen, bei dem ein carboxylgruppenhaltiges thermoplastisches Polymer in einem organischen Lösungsmittel dargestellt und anschließend partiell neutralisiert wird (Abbildung 3a). Anschließend wird durch Wasserzugabe die Solvathülle des Polymers gestört, wodurch attraktive Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten ermöglicht und hydrophobe Assoziate ausgebildet werden (Abbildung 3b). Während der Wasserzugabe lagern sich die hydrophoben

Assoziat zu den finalen Polymerpartikeln um. Im letzten Schritt wird das organische Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Es wird eine wässrige Polymerdispersion erhalten, in der die thermoplastischen Partikel mithilfe der partiell neutralisierten Carboxylgruppen und damit Ladungen an der Partikeloberfläche stabilisiert werden (Abbildung 3c). Eine solche Polymerdispersion wird als Sekundärdispersion bezeichnet, da die Herstellung des Polymers und die Herstellung der Polymerdispersion in zwei separaten Schritten stattfinden.^{7,8,18}

Das verwendete Lösungsmittel im Acetonverfahren ist nicht auf das namensgebende Aceton beschränkt, sondern kann mit unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Allerdings ist bekannt, dass der Einsatz von unterschiedlichen Lösungsmitteln bei gleicher polymerer Zusammensetzung zu unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen führt. Unterschiedliche Partikelgrößenverteilungen können mit unterschiedlichen Affinitäten der organischen Lösungsmittel zu Wasser erklärt werden.^{22,23} Organische Lösungsmittel mit geringer Wasserlöslichkeit (z.B. Chloroform) führen bei der Wasserzugabe (Abbildung 3) aufgrund einer geringen Wasseraufnahmefähigkeit zu einer schnellen Partikelbildung. Im Gegensatz dazu nehmen organische Lösungsmittel mit hoher Wasserlöslichkeit (z.B. Aceton) bei der Wasserzugabe (Abbildung 3) zuerst einen Teil der Wassermenge auf, mit anschließender Partikelbildung bei weiterer Wasserzugabe.²³

2.3 Charakterisierung von Polymerdispersionen

Die Charakterisierung von Polymerdispersionen erfolgt in der Regel über die Bestimmung des Festkörpergehaltes (Feststoffanteil der Dispersion), des pH-Wertes, der Viskosität und der Partikelgrößenverteilung.^{6,24} Mithilfe der Partikelgrößenverteilung kann die Reproduzierbarkeit der Polymerdispersionen überprüft werden, da eine Änderung der Partikelgrößenverteilung um wenige Nanometer eindeutig detektiert werden kann. Daher nimmt die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung im Bereich der Polymerdispersionen einen besonderen Stellenwert ein. In diesem Zusammenhang wird auf die weit verbreitete Dynamische Lichtstreuung (DLS) und die weniger weit verbreitete, aber ebenfalls kommerziell erhältliche Photonendichtewellen-Spektroskopie (PDW) eingegangen.²⁵

Bei der Dynamischen Lichtstreuung wird ein Laserstrahl durch eine mit verdünnter Dispersion gefüllte Küvette geleitet und die zeitabhängige Intensitätsänderung des an den Partikeln gestreuten Lichts in einem bestimmten Winkel relativ zum Laserstrahl erfasst. Die zeitabhängige Intensitätsänderung ist auf die Brownsche Bewegung der Partikel zurückzuführen und wird zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten genutzt. Anschließend

wird aus dem ermittelten Diffusionskoeffizienten zusammen mit der Stokes-Einstein Gleichung die Partikelgröße bestimmt. Die Stokes-Einstein Gleichung ist gültig für sphärische Partikel, die keine Interaktionen aufweisen, womit die Messung von Partikelgrößen nur an verdünnten Dispersionen durchgeführt werden kann. Werden Partikelgrößen an unverdünnten bzw. höherkonzentrierten Dispersionen bestimmt, so treten zum Einen Mehrfachstreuung und zum Anderen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln auf. Aufgrund von attraktiven Wechselwirkungen zwischen zwei Partikeln in der Polymerdispersion können korrelierte Bewegungen auftreten, die zu einer Erhöhung des Streuquerschnitts führen, womit verfälschte bzw. erhöhte Partikelgrößen ermittelt werden. Eine Verdünnung der Dispersion vor der Messung umgeht die oben genannten Probleme, führt aber seinerseits potentiell zu neuen Problemen. Insbesondere die standardmäßige Verdünnung mit demineralisiertem Wasser führt zu einer Änderung in der Ionenstärke sowie Änderung des pH-Werts, womit eine Änderung der Oberflächenladung der Partikel einhergeht. Die Oberflächenladung bestimmt maßgeblich die Stabilität von Dispersionen, da hierüber die Abstoßung zwischen den Partikeln erhalten und damit eine Koagulation vermieden wird. Eine Verdünnung kann folglich zu einer Änderung in der Stabilität von Dispersionen und damit Koagulation bzw. Änderung in der Partikelgrößenverteilung führen.^{25,26}

Im Gegensatz zur Dynamischen Lichtstreuung können Dispersionen bei der Photonendichtewellen-Spektroskopie in der Regel unverdünnt untersucht werden. Damit stellt die Photonendichtewellen-Spektroskopie eine attraktive Alternative dar, welche die oben genannten Probleme vermeidet (Abbildung 4).²⁵⁻²⁷

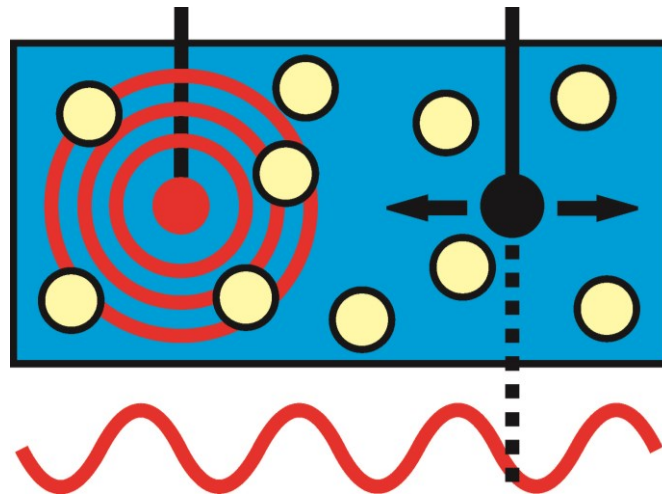


Abbildung 4: Photonendichtewellen (PDW)-Spektroskopie zur Erzeugung und Detektion von Photonendichtewellen in Dispersionen. Eine punktförmige Lichtquelle (rot) koppelt Laserlicht in eine Dispersion radial ein. In unterschiedlichen Abständen wird das Laserlicht wieder ausgekoppelt (schwarz). Durch Intensitätsmodulation des hochfrequenten Laserlichts sowie Mehrfachstreuung und Absorption an den Partikeln entstehen Photonendichtewellen. Eine Auswertung der Photonendichtewellen führt zu der Ermittlung der optischen Eigenschaften der Dispersion (Absorptionskoeffizient; effektiver Streukoeffizient).²⁵⁻²⁷

Die Photonendichtewellen-Spektroskopie basiert auf der Erzeugung, Detektion und Auswertung von Photonendichtewellen in den zu untersuchenden Dispersionen. Der Ausdruck Photonendichtewelle ist auf die Detektion der Photonendichte, die aufgrund des experimentellen Aufbaus einen wellenförmigen Charakter aufweist, zurückzuführen. Im ersten Schritt wird hochfrequentes Laserlicht in die Dispersion radial eingekoppelt. Photonendichtewellen können erzeugt werden, wenn zum Einen eine Intensitätsmodulation des Laserlichts stattfindet und zum Anderen die Partikel in der Dispersion aufgrund von ausreichend hoher Konzentration das eingekoppelte Laserlicht mehrfach streuen und absorbieren können. Im zweiten Schritt wird bei der Erzeugung von Photonendichtewellen die orts- und zeitabhängige Photonendichte durch Auskopplung des Lichts ermittelt und damit die Intensität und Phase der Photonendichtewellen. Die Detektion der Photonendichtewellen erfolgt für unterschiedliche Abstände (Ein- und Auskopplung) und Modulationsfrequenzen des Laserlichts, worüber der Absorptionskoeffizient (μ_a) sowie der effektive Streukoeffizient (μ_s') unabhängig voneinander ermittelt werden. Die Bestimmung der Partikelgröße erfolgt mithilfe von μ_s' zusammen mit der Mie-Theorie unter der Annahme sphärischer Partikel. Für die Ermittlung der Partikelgröße wird ein theoretischer effektiver Streukoeffizient ($\mu_{s,\text{theo}}'$) als

Funktion der Partikelgröße berechnet und mit dem experimentell bestimmten effektiven Streukoeffizienten (μ_s') verglichen.²⁵⁻²⁷

Aufgrund der verdünnungsfreien Messung kann mit der Photonendichtewellen-Spektroskopie im Gegensatz zur Dynamischen Lichtstreuung die Darstellung von Dispersionen im Inline-Verfahren verfolgt werden und wurde z.B. im Bereich der Emulsionspolymerisation²⁸ sowie Phaseninversion²⁹ erfolgreich eingesetzt. In der Literatur wird bei der Darstellung von Dispersionen überwiegend die kontinuierliche Bestimmung des Drehmoments vom Rührwerk im Inline-Verfahren (keine Probenentnahme)^{30,31}, die diskontinuierliche Bestimmung der Viskosität (Probenentnahme)^{32,33} sowie die diskontinuierliche Bestimmung der Partikelgröße mit Dynamischer Lichtstreuung (Probenentnahme) eingesetzt^{23,33,34}. Allerdings geht der Einsatz von diskontinuierlichen Verfahren mit einem erhöhten zeitlichen Aufwand und einer geringen Zeitaufösung einher (Probenentnahme und Durchführung der Messung).

2.4 Untersuchung von Haftklebstofffilmen

Polymerdispersionen können bei der Trocknung durch molekulare Durchmischung zwischen den Polymerpartikeln einen homogenen sowie transparenten Polymerfilm ausbilden. Dieser Prozess wird als Filmbildung bezeichnet und findet in der Regel statt, wenn die Glasübergangstemperatur (T_g) des Polymers unterhalb der Trocknungstemperatur liegt, wodurch eine ausreichende Mobilität der Polymerketten gewährleistet ist. Der Grad der molekularen Durchmischung wird als Interdiffusion bezeichnet und beeinflusst die mechanische Festigkeit von Polymerfilmen.²¹ Für die Interdiffusion liegt mitunter eine Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad der Polymerpartikel vor.^{35,36} Thermoplastische Partikel führen zu einer vollständigen molekularen Durchmischung (hohe Interdiffusion), während elastomere Partikel eine partielle molekulare Durchmischung (geringe Interdiffusion) aufweisen.³⁷⁻³⁹ Allerdings ist es durch gezielte Einstellung der molekularen Struktur elastomerer Partikel möglich, eine hohe Interdiffusion zu erhalten. Eine gezielte Einstellung der molekularen Struktur ist bei der Emulsionspolymerisation (Abbildung 2a) durch den Einsatz eines Kettenreglers (Molekulargewicht wird verkleinert) sowie eines Vernetzers (Molekulargewicht wird vergrößert) bekannt.⁴⁰

Polymerfilme im Bereich der Haftklebstoffe („pressure sensitive adhesives“; PSA) werden hinsichtlich der Klebeigenschaften (z.B. Peel, Loop-Tack und Scherstand) charakterisiert.¹ In den letzten Jahren nimmt der Probe-Tack (Abbildung 5) eine zunehmend bedeutendere Rolle bei der Untersuchung von Haftklebstoffen ein.²

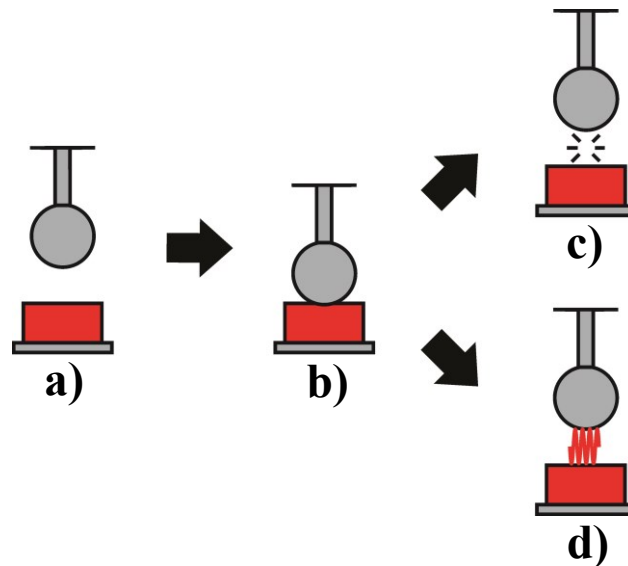


Abbildung 5: Probe-Tack Messung für die Untersuchung von Haftklebstoffen. Ein Stempel einer definierten Geometrie (kugel- oder zylinderförmig) wird mit einer definierten Geschwindigkeit (Stempelgeschwindigkeit) in Richtung eines Haftklebstofffilms bewegt (a). Bei Kontakt verweilt der Stempel mit einer definierten Kraft (Kontaktkraft) sowie einer definierten Zeit (Kontaktzeit) auf dem Haftklebstofffilm (b). Anschließend wird der Stempel vom Haftklebstofffilm mit einer definierten Geschwindigkeit zurück bewegt (Enthaftung). Hierbei können zwei Grenzfälle ohne (c) und mit (d) Fadenzug auftreten.^{2,41}

Beim Probe-Tack wird ein Stempel (in der Regel kugel- oder zylinderförmig; Abbildung 5a) in Kontakt mit einem Polymerfilm (Abbildung 5b) gebracht und verweilt mit einer definierten Kraft (Kontaktkraft) und Zeit (Kontaktzeit) auf dem Polymerfilm. Während der Kontaktzeit dringt der Stempel teilweise in den Polymerfilm ein und wird anschließend mit einer definierten Geschwindigkeit (Stempelgeschwindigkeit) aus dem Polymerfilm herausgezogen (Enthaftung; Abbildung 5c und 5d), wobei ein Weg-Kraft-Diagramm aufgezeichnet wird. Es sind unterschiedliche Enthaftungsmechanismen (Kavitation; Risswachstum) in der Literatur bekannt, wobei die Kavitation vorrangig mittels mikroskopischer Aufnahme während der Enthaftung untersucht wird.^{2,41,42} Bei der Kavitation bilden sich während der Enthaftung Kavitäten im Klebstoffbulk, die in ihrer Anzahl und Entwicklung mikroskopisch erfasst sowie durch Vergleich mit dem zugehörigen Weg-Kraft-Diagramm ausgewertet werden können.^{41,43,44} In der vorliegenden Arbeit wurden keine Studien bezüglich des Enthaftungsmechanismus durchgeführt, sondern phänomenologisch zwei Grenzfälle unterschieden, in denen das Vorliegen des Fadenzugs betrachtet wird (Abbildung 5c: kein

Fadenzug; Abbildung 5d: Fadenzug). Beide Grenzfälle liefern unterschiedliche Weg-Kraft-Diagramme per se (Abbildung 6a und 6b).

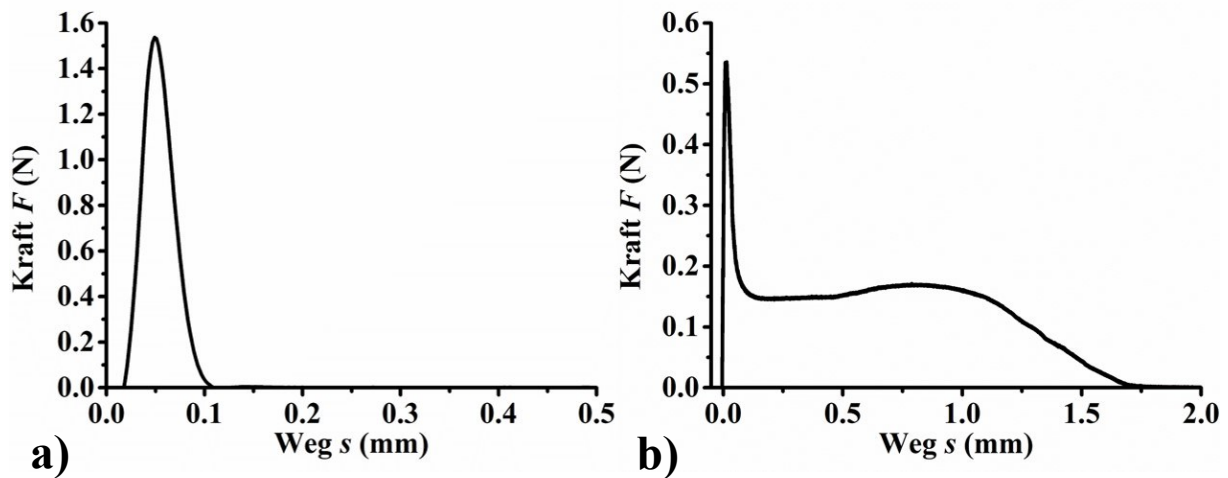


Abbildung 6: Weg-Kraft-Diagramme für die Probe-Tack Messung ohne (a) und mit (b) Fadenzug bei der Enthftung vom Haftklebstofffilm (symbolisch, eigene Messungen). Der Fadenzug ist durch das Auftreten eines Plateaubereiches im Weg-Kraft-Diagramm zu erkennen.

Im ersten Grenzfall liegt kein Fadenzug bei der Enthftung vor und kann z.B. auf einen Adhäsionsbruch an der Grenzfläche zwischen Stempel und Haftklebstoff zurückgeführt werden, d.h. es gibt keinen polymeren Rückstand am Stempel nach Herausziehen des Stempels (Abbildung 6a). Im zweiten Grenzfall liegt ein Fadenzug bei der Enthftung vor und kann z.B. durch einen Kohäsionsbruch verursacht werden, d.h. es gibt einen polymeren Rückstand am Stempel nach Herausziehen (Abbildung 6b). Der Fadenzug äußert sich hierbei durch das Auftreten eines Plateaubereiches im Weg-Kraft-Diagramm und ist auf das kontinuierliche Auseinandergleiten der Polymerketten zurückzuführen. Das Auftreten eines Plateaubereiches ist auf die abgeschlossene Ausbildung von Kavitäten zurückzuführen, welche räumlich durch polymere Bereiche („Fibrillen“) getrennt sind. Im Plateaubereich bilden sich keine neuen Kavitäten, sondern es findet ein Kavitätwachstum statt, in dem die „Fibrillen“ gedehnt werden und ein Auseinandergleiten der Polymerketten ermöglicht wird.^{2,45}

Der Probe-Tack kann mitunter beeinflusst werden durch unterschiedliche Stempelmaterialien⁴³, Variation der Kontaktkraft⁴⁶, Kontaktzeit⁴⁷, Stempelgeschwindigkeit⁴⁸, Stempelgeometrie⁴⁹, der Temperatur⁵⁰ und nachträgliche Vernetzung des Polymerfilms⁴¹.

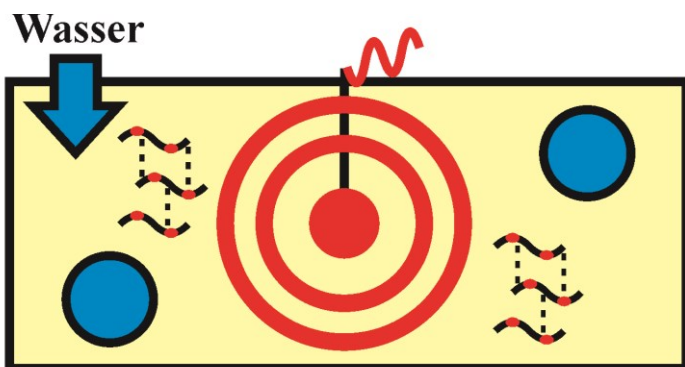
2.5 Vernetzung von Haftklebstofffilmen

Literaturbekannte konventionelle Methoden zur Vernetzung von Polymerfilmen umfassen unter anderem den Einsatz von Aluminium-Salzen (Vernetzung über Carboxylgruppen des Polymers), Adipinsäuredihydrazid (Vernetzung über Ketongruppen des Polymers), Melaminharzen (Vernetzung über Carboxylgruppen des Polymers) sowie UV-Strahlung (Vernetzung über Doppelbindungen des Polymers).^{9,10,51} Zusätzlich lassen sich durch das Mischen zweier Dispersionen, welche miteinander reaktionsfähige funktionelle Gruppen innerhalb der Polymerpartikel enthalten, nachvernetzbar Polymerfilme herstellen⁵². Eine hinreichende Vernetzung zwischen den Polymerpartikeln nach der Filmbildung findet nur bei einer ausreichenden molekularen Durchmischung (Interdiffusion) statt, da die Interdiffusion die Verfügbarkeit der miteinander reaktionsfähigen Gruppen bestimmt.^{53,54} Elastomere Polymerpartikel führen in der Regel zu einer oberflächennahen Vernetzung zwischen den Partikeln (geringe Interdiffusion vor der Vernetzung), während thermoplastische Partikel bei hinreichend kleiner Molmasse eine vollständige 3-dimensionale Vernetzung erzielen (hohe Interdiffusion vor der Vernetzung).^{36-39,55} Allerdings muss zusätzlich die Kinetik der Vernetzungsreaktion und damit die Reaktivität der miteinander reaktionsfähigen Gruppen beachtet werden. Eine hohe Reaktivität führt schon während der molekularen Durchmischung der Polymerpartikel zu einer oberflächennahen Vernetzung und verhindert aufgrund der vorzeitigen Ausbildung einer vernetzten Zone eine abgeschlossene molekulare Durchmischung sowie effiziente Vernetzung zwischen den Partikeln. Im Gegensatz dazu lässt eine geringe Reaktivität eine abgeschlossene molekulare Durchmischung mit nachfolgender effizienter Vernetzung zu.⁵⁶

Bei Haftklebstofffilmen werden je nach gewähltem Ansatz für eine Vernetzung Haftklebstofffilme unterschiedlicher Adhäsion und Kohäsion erhalten. So können durch den Einsatz von Aluminium-Salzen vernetzte Haftklebstofffilme hergestellt werden, deren Adhäsion und Kohäsion gezielt durch die Konzentration der Aluminium-Salze eingestellt werden. In diesem Fall liegt nach dem Vernetzungsschritt ein Haftklebstofffilm mit hoher Adhäsion und niedriger Kohäsion vor.⁹ Im Gegensatz dazu können Polymerfilme mitunter durch den Einsatz von epoxidharzhaltigen Dispersionen erhalten werden. Eine Nachvernetzung dieser epoxidharzhaltigen Polymerfilme führt zu einer hohen Kohäsion und ist bei der Herstellung von Beschichtungen relevant.⁵⁷⁻⁶⁰

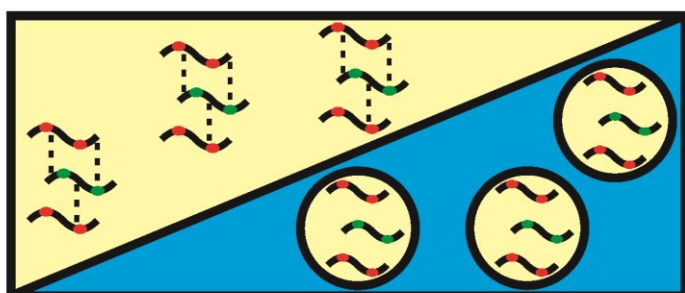
Der in dieser Arbeit erforschte neue Ansatz besteht aus der Darstellung einer thermoplastischen, carboxylgruppenhaltigen Sekundärdispersion (**Publikation 1**), welche zu einer hohen Interdiffusion per se führt.⁶¹ Eine Vernetzung wird zum Einen durch die Darstellung einer carboxylgruppen- und epoxidgruppenhaltigen Sekundärdispersion erhalten (**Publikation 2: Säure- und Epoxidpolymer liegen als Mischung innerhalb der Partikel vor**).⁶² Zum Anderem kann eine Vernetzung durch die Mischung der carboxylgruppenhaltigen Sekundärdispersion mit einer kommerziell erhältlichen epoxidharzhaltigen Dispersion erzielt werden (**Publikation 3: carboxylgruppen- und epoxidgruppenhaltige Partikel liegen separat vor**).⁶³

Überblick über die zugrundeliegenden Publikationen



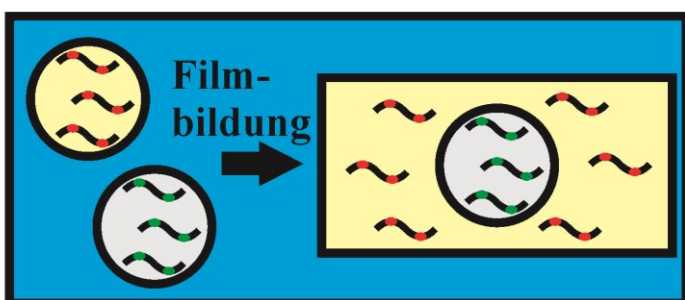
PDW-Spektroskopie: Säurepolymer

1: Durchführung des Acetonverfahrens an einem Säurepolymer (Acrylatbasis). Basisarbeit zur Untersuchung optischer Eigenschaften während und nach der Darstellung der Dispersion durch die Photonendichtewellen-Spektroskopie.



Koemulgierung: Säure- und Epoxidpolymer

2: Koemulgierung eines Epoxidpolymers mit dem Säurepolymer aus **1** im Acetonverfahren. Lagerzeit der reaktiven Sekundärdispersion mit Einfluss auf Klebeigenschaften und Nachvernetzung.



Mischung: Säure- und Epoxiddispersion

3: Bildung eines reaktiven Klebfilms durch Mischung der Sekundärdispersion aus **1** mit einer Epoxidharzdispersion. Lediglich die partielle molekulare Durchmischung der Partikel beeinflusst das Nachvernetzungspotential.

3 Ergebnisse und Diskussion der publizierten Arbeiten

3.1 Darstellung einer carboxylgruppenhaltigen Sekundärdispersion

3.1.1 Problematik bei der Verfolgung der Partikelbildung

Die Charakterisierung der Partikelgröße und damit die Bestimmung einer abgeschlossenen Partikelbildung während der Wasserzugabe des in Abbildung 3 dargestellten Acetonverfahrens stellt eine große Herausforderung dar. Eine Messung der Partikelgröße mithilfe der weit verbreiteten Dynamischen Lichtstreuung während der Wasserzugabe ist aufgrund einer notwendigen Verdünnung der Probe nicht möglich. Grund hierfür ist eine schlagartige Partikelbildung im Verdünnungsschritt der Probenpräparation, d.h. es findet eine Umlagerung der hydrophoben Assoziate (Abbildung 3b) zu Partikeln statt, wodurch das Messergebnis per se verfälscht wird. Derselbe Fall tritt für die Phaseninversion ein und ist auf die schlagartige Partikelbildung durch Verschmelzen der Wassertröpfchen (Abbildung 2c und 2d) im Verdünnungsschritt der Probenpräparation zurückzuführen. Der Einsatz der Dynamischen Lichtstreuung ist aufgrund der oben angeführten Punkte beim Acetonverfahren sowie bei der Phaseninversion erst bei einer abgeschlossenen Partikelbildung möglich, welche in der Regel erst gegen Ende der Wasserzugabe vorliegt. Eine Verfolgung der Partikelbildung über den gesamten Bereich der Wasserzugabe ist mithilfe der Dynamischen Lichtstreuung nicht möglich und stellt damit den wesentlichen Nachteil dieser Methode dar. Des Weiteren ist die Dynamische Lichtstreuung als diskontinuierliches Verfahren aufgrund der Probenentnahme sowie Probenpräparation zeitlich aufwändig und weist daher eine geringe Zeitauflösung auf. Diese Problematik wird für gewöhnlich durch die kontinuierliche Erfassung des Drehmoments am Rührwerk umgangen und wird als Methode zur indirekten Erfassung der Viskosität während der Wasserzugabe genutzt. Beim Acetonverfahren weist das System aus organischem Lösungsmittel, Polymer und Wasser aufgrund der Ausbildung hydrophober Assoziate (Abbildung 3b) einen Viskositätsanstieg auf, wohingegen die Umlagerung der hydrophoben Assoziate zu Partikeln (Abbildung 3c) zu einem Viskositätsabfall führt. Der Viskositätsabfall kann durch die kontinuierliche Erfassung des Drehmoments detektiert werden und zeigt eine abgeschlossene Partikelbildung an. Die Photonendichtewellen-Spektroskopie (Abbildung 4) stellt eine kommerziell erhältliche Methode zur Bestimmung von Partikeln im Inline-Verfahren dar und wurde bei den in Abbildung 2 dargestellten Verfahren bereits erfolgreich eingesetzt, aber bislang nicht im Acetonverfahren (Abbildung 3). In den nachfolgenden Abschnitten wird

der Einsatz der Photonendichtewellen-Spektroskopie am Beispiel der Phaseninversion sowie am Beispiel des Acetonverfahrens als Gegenstand der Publikation 1 behandelt.⁶¹

3.1.2 Einsatz der Photonendichtewellen-Spektroskopie (Phaseninversion)

Bei der Verfolgung der Partikelbildung mithilfe der Photonendichtewellen-Spektroskopie ist die Erfassung des effektiven Streukoeffizienten (μ'_s) von besonderer Bedeutung, da dieser eine Aussage zum Verhalten der partikulären Phase ermöglicht. Als Beispiel für den Einsatz der Photonendichtewellen-Spektroskopie ist die Darstellung von Synthalat AEM 700 TC als Stellvertreter einer klassischen Phaseninversion gemäß Abbildung 2c und 2d im Labormaßstab durchgeführt sowie untersucht worden (Abbildung 7). Synthalat AEM 700 TC stellt gemäß der firmeninternen Rezeptur bei Synthopol eine Alkydemulsion auf Langölbasis (Tallöl- und Cottonölfettsäure) dar.

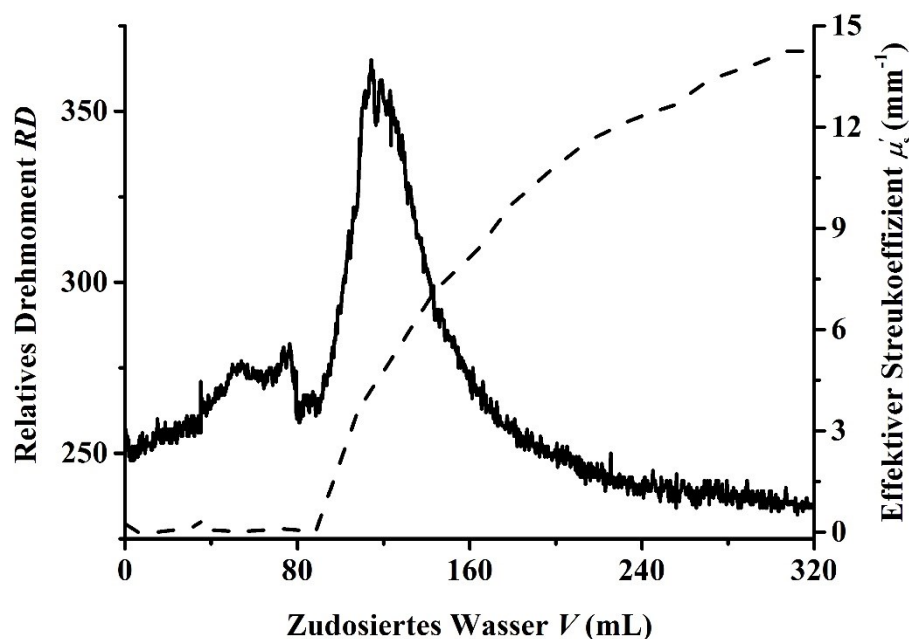


Abbildung 7: Inline-Verfolgung der Darstellung von Synthalat AEM 700 TC (Alkydemulsion) durch die Bestimmung des relativen Drehmoments (RD ; durchgezogene Linie) und die Bestimmung des effektiven Streukoeffizienten (μ'_s ; gestrichelte Linie) während der Wasserzugabe. Das relative Drehmoment wurde am Rührwerk erfasst und der effektive Streukoeffizient (μ'_s) wurde durch den Einsatz einer Photonendichtewellen-Sonde bestimmt (eigene Messung). Die Wasserzugabe erfolgt an einem Alkyd in Anwesenheit von Emulgatoren.

Bei der Darstellung von Synthalat AEM 700 TC (Alkydemulsion) im Labormaßstab durch Zugabe von Wasser zu einem Alkyd in Anwesenheit von Emulgatoren durchläuft das relative Drehmoment ein Maximum, welches literaturgemäß die Position der Phaseninversion (Übergang von Abbildung 2c zu 2d) darstellt.^{30,64} Der durch die Photonendichtewellen-Spektroskopie ermittelte effektive Streukoeffizient (μ_s') zeigt eine kontinuierliche Zunahme ab einer zudosierten Wassermenge von ca. 90 mL und korreliert mit einem deutlichen Anstieg des relativen Drehmoments. Beide Parameter zeigen eine Annäherung an ein Plateau gegen Ende der Wasserzugabe und signalisieren eine abgeschlossene Ausbildung der Partikel. Literaturgemäß repräsentiert das Drehmomentmaximum bei einer zudosierten Wassermenge von 120 mL die Position der Phaseninversion. Nach Durchlaufen des Drehmomentmaximums lässt sich eine weitere Entwicklung der partikulären Phase durch die weitere Zunahme des effektiven Streukoeffizienten aufzeigen. Somit zeigt das vorliegende Experiment am Beispiel einer klassischen Phaseninversion die Möglichkeit, mithilfe der Messung des effektiven Streukoeffizienten die Ausbildung der partikulären Phase im Inline-Verfahren über den gesamten Bereich der Wasserzugabe zu charakterisieren, was mithilfe der Dynamischen Lichtstreuung nicht umsetzbar ist. Nachfolgend wird die erstmalige Verwendung der Photonendichtewellen-Spektroskopie im Acetonverfahren zur Charakterisierung der partikulären Phase über den gesamten Bereich der Wasserzugabe gezeigt (Publikation 1).

3.1.3 Einsatz der Photonendichtewellen-Spektroskopie (Acetonverfahren)

Analog zu Abbildung 7 wurde für das untersuchte teilneutralisierte Polymer auf Acrylatbasis in Publikation 1 der Verlauf des effektiven Streukoeffizienten mit dem Verlauf des relativen Drehmoments während der Wasserzugabe erfasst sowie verglichen (Abbildung 8). Mithilfe dieses Vergleichs sollte die Eignung der Photonendichtewellen-Spektroskopie für das präsentierte Acetonverfahren überprüft werden. Hierbei ist anzumerken, dass Butanon und nicht Aceton als Lösungsmittel verwendet wurde. Dieser Versuchsablauf stellt den Kern der Publikation 1 dar und wird daher nachfolgend im Detail diskutiert.

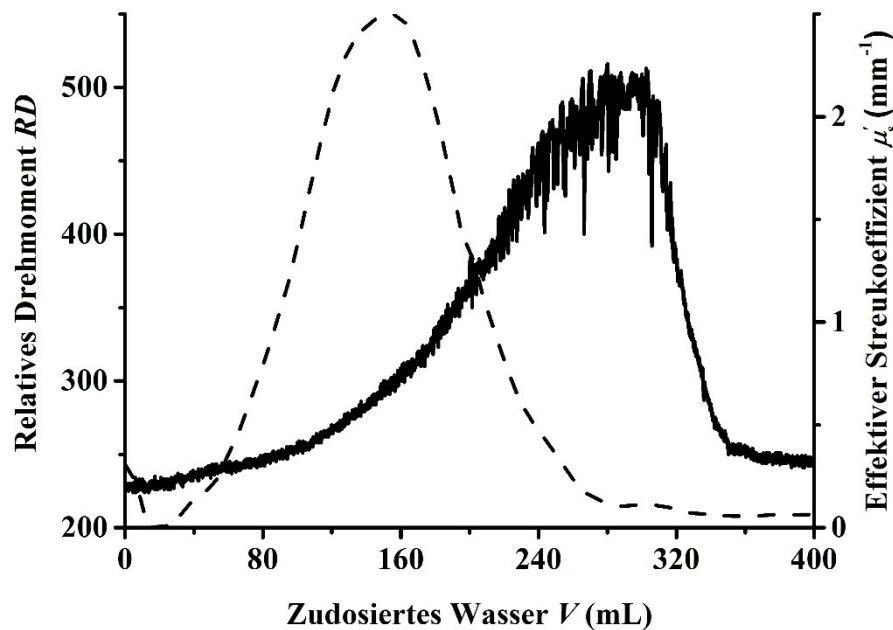


Abbildung 8: Inline-Verfolgung der Wasserzugabe zu einem lösungsmittelhaltigen teilneutralisierten Polymer als Teilschritt des Acetonverfahrens durch die Bestimmung des relativen Drehmoments (RD ; durchgezogene Linie) und die Bestimmung des effektiven Streukoeffizienten (μ_s' ; gestrichelte Linie). Das relative Drehmoment wurde am Rührwerk erfasst und der effektive Streukoeffizient (μ_s') wurde durch den Einsatz einer Photonendichtewelle-Sonde bestimmt. Das Wasser wurde über einen Zeitraum von 2 Stunden bei einer Temperatur von 30 °C innerhalb des Reaktors zudosiert (eigene Messung).

In Publikation 1 wird gezeigt, dass das relative Drehmoment einen Verlauf aufweist, in dem ein Maximum durchlaufen wird, welches literaturgemäß mit der Partikelbildung verknüpft ist (Abbildung 8). Im Gegensatz dazu weist der Verlauf des effektiven Streukoeffizienten als direkte Erfassung der partikulären Phase einen konträren Verlauf auf. Vor dem Auftreten des Drehmomentmaximums bei 280 mL durchläuft der effektive Streukoeffizient ein Maximum bei 160 mL und zeigt hiermit die Ausbildung sowie Auflösung der partikulären Phase. Folglich ist als erste Erkenntnis aus Publikation 1 das Drehmomentmaximum für das untersuchte Polymer nicht mit der Partikelbildung verknüpft. Des Weiteren korreliert die Abnahme des effektiven Streukoeffizienten und damit die Auflösung der partikulären Phase mit einer Zunahme des relativen Drehmoments. Dieses Ergebnis zeigt als zweite Erkenntnis, dass das relative Drehmoment ein Maximum durchläuft, welches auf eine Auflösung des Polymers im System aus organischem Lösungsmittel sowie Wasser zurückzuführen ist. Hierbei ist die Auflösung

des Polymers auf den teilneutralisierten Acrylsäureanteil zurückzuführen, wobei dieser Effekt bei der Auflösung von Polymerpartikeln durch Teilneutralisation unter Anstieg der Viskosität bereits literaturbekannt ist.^{65,66} Somit zeigt der in Publikation 1 untersuchte Fall, dass das Drehmomentmaximum für den speziellen Fall eines selbstauflösenden Polymers nicht als Indikator zur Ausbildung einer partikulären Phase herangezogen werden kann. Des Weiteren zeigt Publikation 1 erstmalig die Einsetzbarkeit der Photonendichtewellen-Spektroskopie als Inline-Verfahren zur direkten Untersuchung der partikulären Phase in einem Acetonverfahren.

3.1.4 Parametervariation während des Wasserzulaufes (Acetonverfahren)

Im Gegensatz zum in Publikation 1 untersuchten Acetonverfahren für Acrylate ist beim Acetonverfahren für Polyurethane eine Parametervariation während der Wasserzugabe bekannt. Dabei wird insbesondere der Einfluss der Parameter auf die mit Hilfe der Dynamischen Lichtstreuung ermittelte Partikelgrößenverteilung in der finalen Polyurethandispersion thematisiert.^{22,23,33,67,68} Die Photonendichtewellen-Spektroskopie bietet zusätzlich die Möglichkeit, den Verlauf der Partikelbildung während der Wasserzugabe in Abhängigkeit der Parameter zu verfolgen und damit das Verständnis der Partikelbildung zu vertiefen. Folglich wurde in Publikation 1 aufbauend auf dem Versuch aus Abbildung 8 eine Parametervariation während der Wasserzugabe durchgeführt.

Eine Variation der Zugabegeschwindigkeit des Wassers mit dem Ziel, die Wasseraufnahmefähigkeit des Systems aus organischem Lösungsmittel und Polymer zu untersuchen, führt zu ähnlichen Verläufen des effektiven Streukoeffizienten. Dieses Verhalten ist auf eine hohe Wasseraufnahmefähigkeit des Systems zurückzuführen, womit kein Einfluss der Zugabegeschwindigkeit auf die Bildung sowie Auflösung der partikulären Phase vorliegt. Im Gegensatz dazu sind im Bereich der Polyurethandispersionen Einflüsse auf die Partikelbildung aufgrund von unterschiedlichen Wasseraufnahmefähigkeiten der eingesetzten organischen Lösungsmittel bekannt und führen zu unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen.^{22,23} Daraus ergibt sich die Erkenntnis, dass es mithilfe der Photonendichtewellen-Spektroskopie möglich ist, die Zugabegeschwindigkeit des Wassers im Acetonverfahren zu optimieren sowie den Einfluss auf die Partikelbildung gezielt zu erfassen und folglich eine Zeitersparnis zu erhalten.

In einem Folgeschritt wurde durch gezielte Unterbrechung des Wasserzulaufes zu drei unterschiedlichen Zeitpunkten (vor, im und nach dem Streumaximum aus Abbildung 8) das Verhalten des effektiven Streukoeffizienten während der Unterbrechungsperioden untersucht. In den betrachteten Unterbrechungsperioden liegt eine Konstanz des effektiven

Streukoeffizienten vor und zeigt somit die Abwesenheit von Alterungsprozessen (z.B. Ostwald-Reifung), welche einen Einfluss auf die partikuläre Phase während der Wasserzugabe nehmen könnten. Die gezielte Unterbrechung des Wasserzulaufes zeigt als wesentliche Erkenntnis, dass der effektive Streukoeffizient und damit die Partikelbildung im betrachteten System aus organischem Lösungsmittel, Polymer und Wasser hauptsächlich von der Wasserkonzentration abhängig sind.

Neben der Variation der Zugabegeschwindigkeit wurde der Neutralisationsgrad des Polymers variiert. Polyurethandispersionen zeigen eine abnehmende Partikelgröße mit zunehmendem Neutralisationsgrad, womit dieser Effekt in Publikation 1 durch Erfassung des effektiven Streukoeffizienten überprüft werden sollte.⁶⁷ Ein zunehmender Neutralisationsgrad führt während der Wasserzugabe zu einer Verringerung des Streumaximums und hat keinen Einfluss auf die Lage des Streumaximums. Hieraus ist das Vorliegen einer Partikelgrößenänderung sowie einer zunehmenden partiellen Auflösung der Polymerpartikel abzuleiten und bestätigt den literaturbekannten Effekt des Neutralisationsgrades. Eine Partikelgrößenbestimmung aus den experimentell bestimmten effektiven Streukoeffizienten ist aufgrund fehlender Modellierung der theoretischen effektiven Streukoeffizienten in Publikation 1 nicht möglich. Aufgrund der unvollständigen Mischbarkeit des eingesetzten organischen Lösungsmittels Methylethylketon mit Wasser wird des Weiteren im untersuchten System eine Trübung und damit das Vorliegen eines möglichen Beitrags zum effektiven Streukoeffizienten festgestellt, welcher in einer Modellierung Berücksichtigung finden muss.

In einem letzten Schritt der Parametervariation wurde die Temperatur während der Wasserzugabe variiert, da Polyurethandispersionen während der Wasserzugabe eine Temperaturabhängigkeit der Partikelgröße aufweisen (Partikelgröße steigt mit der Temperatur).²³ Es liegt eine Verschiebung der Streumaxima mit steigender Temperatur zu höheren zudosierten Wassermengen vor und korreliert mit einer Verschiebung der Drehmomentmaxima. Diese Verschiebungen führen zu der wesentlichen Erkenntnis, dass das untersuchte selbstauflösende Polymer ein temperaturabhängiges Lösungsgleichgewicht aufweist.

3.1.5 Temperierung nach der Wasserzugabe (Acetonverfahren)

Die durch Photonendichtewellen-Spektroskopie ermittelte Erkenntnis aus Publikation 1 besteht im Vorliegen eines selbstauflösenden Polymers während der Wasserzugabe, welches ein temperaturabhängiges Lösungsgleichgewicht aufweist. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu der Phaseninversion (Abbildung 2 c und 2d) und dem Acetonverfahren (Abbildung 3), da in

diesen Verfahren die Partikelbildung während der Wasserzugabe abgeschlossen ist. Im untersuchten System aus Publikation 1 findet die Partikelbildung dagegen erst nach der Wasserzugabe bei der Entfernung des organischen Lösungsmittels statt und kann durch einen deutlichen Anstieg des effektiven Streukoeffizienten erfasst werden. Aufgrund einer steigenden Wasserkonzentration bei der Entfernung des organischen Lösungsmittels weisen die hydrophoben Assoziate eine abnehmende Löslichkeit auf und lagern sich in einem finalen Schritt zu Partikeln um. Folglich ist zu erwarten, dass eine temperaturbedingte Verschiebung des Lösungsgleichgewichtes während der Entfernung des organischen Lösungsmittels zu unterschiedlichen Partikelgrößen führt.

Um einen Einfluss auf das Lösungsgleichgewicht des Systems aus Lösungsmittel, Polymer sowie Wasser zu untersuchen, wurden das relative Drehmoment sowie die optischen Eigenschaften (Absorptionskoeffizient, effektive Streukoeffizient) in Abhängigkeit von der Temperatur (30°C und 50°C im Wechsel) untersucht. Solche Temperaturwechsel wurden bereits mittels Photonendichtewellen-Spektroskopie an Milch durchgeführt, um die Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften aufzuklären.⁶⁹ In Publikation 1 findet eine deutliche sowie parallele Zunahme und Abnahme aller untersuchten Parameter statt, womit als wesentliche Erkenntnis eine Verschiebung des Lösungsgleichgewichtes mit der Temperatur abgeleitet werden kann. Ein identischer Versuch am System nach der Entfernung des Lösungsmittels und damit der Untersuchung an einer Polymerdispersion weist im Vergleich zum lösungsmittelhaltigen System keinen ähnlichen Verlauf aller untersuchten Parameter auf. Allerdings liegt eine Temperaturabhängigkeit mit einer geringen Änderung aller Parameter vor, die vermutlich auf der Änderung der Brechungsindizes aller beteiligten Phasen und thermischer Expansion der Polymerpartikel zurückzuführen ist. Folglich kann das thermische Verhalten von Dispersionen und von ihren lösungsmittelhaltigen Vorstufen mittels Photonendichtewellen-Spektroskopie untersucht werden. Hiermit ist insbesondere die Untersuchung der Temperaturstabilität von Polymerdispersionen denkbar, da eine Reversibilität der optischen Eigenschaften und somit der Partikelgrößen während wechselnder Temperaturen überprüft werden kann.

3.2 Koemulgierung zur Herstellung einer reaktiven Sekundärdispersion

3.2.1 Einsatz von Polymermischungen zur Darstellung von reaktiven Dispersionen

Das in Publikation 1 untersuchte teilneutralisierte Polymer (nachfolgend: Säurepolymer) wurde in Publikation 2 mit einem in der Arbeit erarbeiteten Epoxidpolymer gemischt und anschließend

gemäß des Acetonverfahrens (Abbildung 3) zu einer Sekundärdispersion weiterverarbeitet.⁶² Als miteinander reaktionsfähige funktionelle Gruppen wurden dabei die Carboxyl- und Epoxidgruppe ausgewählt, die eine thermische Vernetzung nach abgeschlossener Filmbildung erlauben (Abbildung 9).^{11,70}

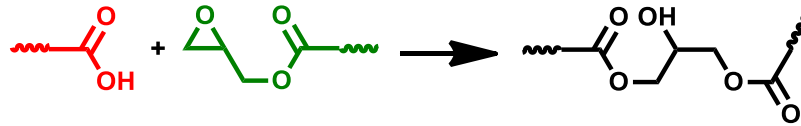


Abbildung 9: In dieser Arbeit eingesetzte miteinander reaktionsfähige funktionelle Gruppen (rot: Carboxylgruppe; grün: Epoxidgruppe) und ihre Additionsreaktion.

Ziel der Publikation 2 war es, eine Koemulgierung eines hydrophoben Epoxidpolymers durch das Säurepolymer bei Wasserzugabe zu erhalten, um aus der resultierenden Sekundärdispersion (nachfolgend: reaktive Dispersion) einen nachvernetzenden Haftklebstofffilm (nachfolgend: reaktiver Film) herzustellen. Eine solche Koemulgierung aus einem Säurepolymer und einem hydrophoben nicht geladenen Polymer gemäß des Acetonverfahrens ist bereits literaturbekannt und führt zu einem Vorliegen beider Polymere innerhalb der Partikel, wurde aber noch nicht zur Darstellung reaktiver Filme eingesetzt.^{7,8} Im Bereich der Miniemulsionspolymerisation ist im Gegensatz zum Acetonverfahren ein Polyurethan/Polyacrylat-System bekannt, in dem beide Polymere ebenfalls innerhalb der Partikel der Miniemulsion vorliegen und miteinander reaktionsfähige funktionelle Gruppen aufweisen (Hydroxylgruppe und Isocyanatgruppe).⁷¹ Dieses Polyurethan/Polyacrylat-System zeigt eine intrapartikuläre Reaktion mit einhergehender Änderung der molekularen Struktur der Partikel, welche gezielt durch das Verhältnis der funktionellen Gruppen zur Optimierung der Klebeigenschaften gesteuert werden kann. Darüber hinaus ist ein weiteres durch Miniemulsionspolymerisation dargestelltes Polyurethan/Polyacrylat-System bekannt, welches während der Lagerung eine intrapartikuläre Reaktion aufweist und damit eine schrittweise Änderung der Klebeigenschaften.⁷² Hiermit wird die Frage aufgeworfen, ob eine solche intrapartikuläre Reaktion im Bereich des industriell weit verbreiteten Acetonverfahrens ebenfalls vorliegt und am untersuchten System aus Säurepolymer und Epoxidpolymer aufgezeigt werden kann.

3.2.2 Untersuchung der Koemulgierung mit Photonendichtewellen-Spektroskopie

In Publikation 1 konnte gezeigt werden, dass sich das untersuchte Säurepolymer während der Wasserzugabe als Teilschritt des Acetonverfahrens auflöst und erst während der Entfernung des organischen Lösungsmittels eine Sekundärdispersion bildet. Hiermit werden zusätzlich die beiden Fragestellungen aufgeworfen, ob dieses Verhalten für eine Mischung aus dem

Säurepolymer mit einem hydrophoben Polymer ebenfalls vorliegt und ob eine Koemulgierung des hydrophoben Polymers durch das Säurepolymer bereits während der Wasserzugabe oder während der Entfernung des organischen Lösungsmittels stattfindet. Die Selbstauflösung eines Gemisches aus dem Säurepolymer mit einem hydrophoben Polymer wurde mithilfe der Photonendichtewellen-Spektroskopie analog zu Abbildung 8 untersucht (Abbildung 10). Das Monomer 2-Ethylhexylacrylat (2-EHA) wurde für das hydrophobe Polymer ausgewählt, da es das Hauptmonomer des Säurepolymers sowie des Epoxidpolymers darstellt und hiermit eine Vergleichbarkeit für das Koemulgierverhalten erhalten wird.

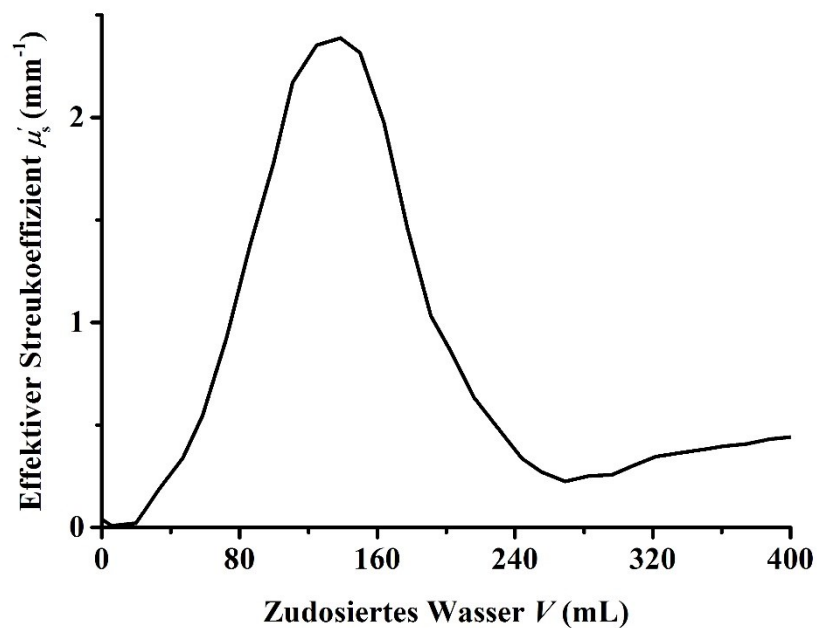


Abbildung 10: Inline-Verfolgung der Wasserzugabe zu einem Gemisch aus einem lösungsmittelhaltigen teilneutralisierten Säurepolymer (87 Gew.-%) und einem lösungsmittelhaltigen Homopolymer auf 2-Ethylhexylacrylatbasis (13 Gew.-%) als Teilschritt des Acetonverfahrens durch Bestimmung des effektiven Streukoeffizienten (μ_s'). Der effektive Streukoeffizient (μ_s') wurde durch den Einsatz einer Photonendichtewellen-Sonde bestimmt. Das Wasser wurde über einen Zeitraum von einer Stunde bei einer Temperatur von 30 °C innerhalb des Reaktors zudosiert (eigene Messung).

In Abbildung 10 ist der Verlauf des effektiven Streukoeffizienten bei Wasserzugabe zu einem Gemisch aus dem Säurepolymer mit dem hydrophoben Polymer auf 2-EHA Basis (ohne ionische Gruppen) dargestellt, welcher ähnlich zu dem Kernversuch des selbstauflösenden Säurepolymers aus Publikation 1 ist (Abbildung 8). Dieses Ergebnis weist daher auf eine

Selbstaflösung des Gemisches bei Wasserzugabe hin, womit eine Partikelbildung und damit Koemulgierung erst während der Entfernung des organischen Lösungsmittels zu erwarten ist. Allerdings weist der effektive Streukoeffizient ab einer zudosierten Wassermenge von 270 mL eine geringe Zunahme auf und somit vermutlich die Ausbildung einer partikulären Phase. Dieses Verhalten lässt sich auf das Vorliegen des hydrophoben Polymers zurückführen welches im Gegensatz zum Säurepolymer keine Carboxylgruppen und damit keine Löslichkeit in Wasser aufweist. Aufgrund des geringen Anstiegs des effektiven Streukoeffizienten ab 270 mL im Vergleich zum deutlichen Anstieg des effektiven Streukoeffizienten durch anschließende Entfernung des organischen Lösungsmittels kann das untersuchte Gemisch ebenfalls als ein selbstauflösendes System eingestuft werden. Dieses selbstauflösende Gemisch bildet folglich erst bei der Entfernung des organischen Lösungsmittels eine Sekundärdispersion. Hierbei muss eine Koemulgierung des hydrophoben Polymers durch das Säurepolymer stattfinden, da das hydrophobe Polymer keine Carboxylgruppen enthält, welche zu einer Stabilisierung der Partikel beitragen. Als Konsequenz aus dem Versuch aus Abbildung 10 wurde in Publikation 2 ein hydrophobes Epoxidpolymer eingesetzt und mit einem zu Abbildung 10 identischen Mischungsverhältnis mit dem Säurepolymer zu einer reaktiven Dispersion umgesetzt. Die Monomerzusammensetzung des Epoxidpolymers wurde so gewählt, dass gemäß der Fox-Gleichung eine theoretische Glasübergangstemperatur von -28°C erhalten wird (Gleichung 1), welche durch die Bestimmung der experimentellen Glasübergangstemperatur bestätigt wurde. Folglich liegt ein statistisches Copolymer vor. Dieses Verhalten wurde ebenfalls für das Säurepolymer im Rahmen der Publikation 3 bei einer theoretischen Glasübergangstemperatur von -48°C im Vergleich zu einer experimentellen Glasübergangstemperatur von -51°C aufgezeigt.⁶³ Durch das Vorliegen von statistischen Copolymeren ist damit eine homogene Vernetzung von einer Mischung aus Säure- und Epoxidpolymer zu erwarten.

3.2.3 Einfluss der Koemulgierung auf die Partikelgrößenverteilung

Um den Einfluss der Anwesenheit des hydrophoben Epoxidpolymers auf die Partikelbildung zu untersuchen, wurde in Publikation 2 die Partikelgrößenverteilung der carboxylgruppenhaltigen Sekundärdispersion mit der Partikelgrößenverteilung der reaktiven Dispersion verglichen. Als Ergebnis wird durch den Zusatz des Epoxidpolymers eine Verschiebung der Partikelgrößenverteilung zu kleineren Werten erhalten. Diese Verschiebung lässt sich mitunter auf die in Abbildung 10 angedeutete Ausbildung von Partikeln während der Wasserzugabe zurückführen. Diese im Vorfeld gebildeten Partikel können bei der Entfernung des organischen Lösungsmittels als Nukleationskeime für das Partikelwachstum dienen. Der

Einsatz von Nukleationskeimen zur gezielten Verschiebung der Partikelgrößenverteilung ist im Bereich der Emulsionspolymerisation (Abbildung 2a) bereits am Beispiel der Erzeugung von „Saatpartikeln“ bekannt, womit sich die in Publikation 2 erfasste Verschiebung in der Partikelgrößenverteilung durch Anwesenheit des Epoxidpolymers ebenfalls erklären lassen kann.^{73–75}

3.2.4 Erfassung der Reaktivität der reaktiven Filme

Durch eine Erfassung einer Exothermie (Additionsreaktion gemäß Abbildung 9) im Dynamische Differenzkalorimetrie(DSC)-Thermogramm des reaktiven Films direkt nach der Darstellung der reaktiven Dispersion konnte das Vorliegen von Epoxidgruppen bestätigt werden und somit ein vollständiger Verlust der Epoxidgruppen während der Darstellung durch Hydrolyse und vorzeitige Additionsreaktion ausgeschlossen werden. Als wesentliches Ergebnis aus Publikation 2 kann folglich die erfolgreiche Darstellung einer reaktiven Dispersion durch das Acetonverfahren festgesetzt werden, in der die einzelnen Polymerpartikel das Polymergemisch aus Säure- und Epoxidpolymer enthalten. Der reaktive Film der gelagerten reaktiven Dispersion zeigt keine Exothermie im DSC-Thermogramm unter gleichzeitigem Anstieg des Gelgehaltes, womit der partielle Verlust der Epoxidgruppen durch eine intrapartikuläre Reaktion bewiesen ist. Eine Quantifizierung der Epoxidgruppen während der Lagerung der reaktiven Dispersion zur Untersuchung der Kinetik der intrapartikulären Reaktion wurde im Rahmen der Publikation 2 allerdings nicht durchgeführt. Stattdessen wurde das Nachvernetzungspotential der reaktiven Filme der ungelagerten und gelagerten reaktiven Dispersion anhand der Klebeigenschaften untersucht, worüber die Anwesenheit von Epoxidgruppen indirekt erfasst werden kann.

3.2.5 Untersuchung der Klebeigenschaften und Nachvernetzbarkeit der reaktiven Filme in Abhängigkeit des Lagerzeitraums der reaktiven Dispersion

Im Bereich der auf reaktiven Dispersionen basierenden reaktiven Filme ist die molekulare Durchmischung (Interdiffusion) der reaktiven Partikel für das Nachvernetzungspotential entscheidend. Der reaktive Film der ungelagerten reaktiven Dispersion aus Publikation 2 kann aufgrund des Gelgehaltes von 0% als thermoplastischer Film zurückführend auf thermoplastische Partikel angesehen werden. Ein solcher reaktiver Film hat literaturgemäß bei hinreichend kleinem Molekulargewicht eine hohe Interdiffusion und weist hierdurch eine homogene Vernetzung innerhalb des reaktiven Films auf.^{37–39} Im Gegensatz dazu zeigt der reaktive Film der gelagerten reaktiven Dispersion einen erhöhten Gelgehalt und damit das

Vorliegen von Partikeln mit elastomerem Anteil, welcher über den untersuchten Lagerzeitraum hinaus zunimmt, die Interdiffusion negativ beeinflussen kann und damit das Nachvernetzungspotential zusätzlich beeinflusst. Damit ergeben sich für die reaktive Dispersion und dessen reaktive Filme mehrere Grenzfälle bei der Lagerung der reaktiven Dispersion (Abbildung 11).

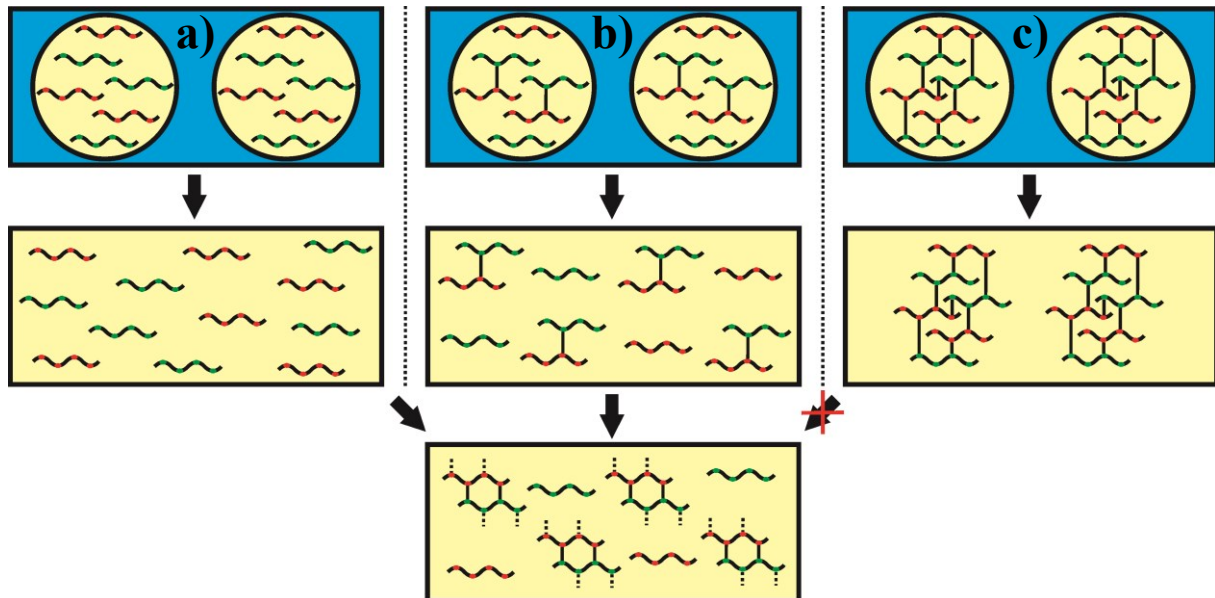


Abbildung 11: Grenzfälle (a, b, c) für die in Publikation 2 dargestellte reaktive Dispersion mit miteinander reaktionsfähigen Gruppen innerhalb der Partikel, welche im Lagerzeitraum eine intrapartikuläre Reaktion eingehen und damit das Nachvernetzungspotential der reaktiven Filme verändern. Die reaktive Dispersion enthält direkt nach der Darstellung thermoplastische Partikel, dessen reaktive Filme eine hohe Interdiffusion aufweisen, sowie einen hohen Anteil reaktiver Gruppen (a). Bei der Lagerung der reaktiven Dispersion findet eine schrittweise Vernetzung der miteinander reaktionsfähigen Gruppen statt, der Anteil reaktiver Gruppen sinkt und eine hohe Interdiffusion ist noch möglich (b). Ein langer Lagerzeitraum führt zu einer hohen Vernetzung innerhalb der Partikel mit einem deutlichen Anstieg des Gelgehaltes sowie einer Minimierung der miteinander reaktionsfähigen Gruppen sowie der Interdiffusion (c). Die reaktiven Filme in a) und b) weisen aufgrund der hohen Interdiffusion bei gleichzeitiger Anwesenheit eines hinreichenden Anteils von miteinander reaktionsfähiger Gruppen ein hohes Nachvernetzungspotential auf, während in Fall c) aufgrund unzureichender Interdiffusion und eines unzureichenden Anteils von miteinander reaktionsfähigen Gruppen ein geringes Nachvernetzungspotential vorliegt.

Aufgrund des Einsatzes von niedermolekularen thermoplastischen Copolymeren (Epoxid- und Säurepolymer) mit niedrigen Glasübergangstemperaturen ist eine hohe Interdiffusion und damit effiziente Nachvernetzung der reaktiven Filme in Publikation 2 zu erwarten. Allerdings führt eine intrapartikuläre Reaktion innerhalb der Partikel zum Anstieg des Gelgehaltes bei gleichzeitigem Verlust von miteinander reaktionsfähigen Gruppen (Abbildung 9) mit der Folge, dass das Nachvernetzungspotential des reaktiven Films per se verringert wird (Abbildung 11). Des Weiteren ist aufgrund der intrapartikulären Reaktion während der Lagerung der reaktiven Dispersion ein Einfluss auf die Klebeigenschaften bereits vor dem Nachvernetzungsschritt zu erwarten, da die partikuläre Struktur schrittweise von einem thermoplastischen zu einem elastomeren System umgewandelt wird (Abbildung 11a: thermoplastisch; Abbildung 11c: elastomer). Als wesentliches Ergebnis der Publikation 2 ist festzustellen, dass die reaktiven Filme der ungelagerten und gelagerten reaktiven Dispersion ähnliche Peelkräfte aufweisen, welche sich durch den Nachvernetzungsschritt (nicht katalysiert sowie katalysiert) nicht wesentlich verändern. Dieser Effekt der gleichbleibenden Peelkraft ist auf einen geringen Vernetzungsgrad innerhalb der reaktiven Filme zurückzuführen und steht damit im Zusammenhang mit dem Gehalt an miteinander reaktionsfähigen Gruppen. Des Weiteren weist der reaktive Film der gelagerten reaktiven Dispersion einen deutlich erhöhten Scherstand auf und ist auf die intrapartikuläre Reaktion (Abbildung 11) zurückzuführen, welche mit der Erfassung eines erhöhten Gelgehaltes korreliert.

Eine nicht katalysierte Nachvernetzung führt im Falle des reaktiven Films der ungelagerten reaktiven Dispersion zu keinem Anstieg des Scherstandes, wohingegen der reaktive Film der gelagerten reaktiven Dispersion einen deutlichen Anstieg des Scherstandes aufweist. Dieser deutliche Anstieg ist dabei auf eine Vernetzung von höhermolekularen elastomeren Anteilen im reaktiven Film zurückzuführen (Abbildung 11b und 11c) und führt seinerseits zu einem deutlichen Molekulargewichtsanstieg. Im Falle des reaktiven Films der ungelagerten reaktiven Dispersion führt die nicht katalysierte Nachvernetzung zu einer unzureichenden Vernetzung von niedermolekularen thermoplastischen Polymerketten, welche ihrerseits zu einer unzureichenden Molekulargewichtserhöhung und damit zu einem unveränderten Scherstand führt. Damit zeigt der Versuch der nicht katalysierten Nachvernetzung zum Einen, dass die intrapartikuläre Reaktion (Abbildung 11) einen positiven Einfluss auf das Nachvernetzungspotential ohne einen negativen Einfluss auf die Interdiffusion aufweist. Zum Anderen zeigt der Versuch, dass im betrachteten Lagerzeitraum der reaktiven Dispersion kein vollständiger Verlust der Epoxidgruppen durch eine intrapartikuläre Reaktion oder durch eine literaturbekannte Hydrolyse stattfindet.⁷⁶ Folglich ist die Darstellung von reaktiven Filmen auf

Basis des in Publikation 2 durchgeführten Acetonverfahrens (Abbildung 3) mit einer Mischung aus einem Säure- und Epoxidpolymer per se möglich. Hiermit ergibt sich die Möglichkeit, das in Publikation 2 durchgeführte Acetonverfahren auf Polymermischungen mit anderen literaturbekannten miteinander reaktionsfähigen Gruppen zu übertragen, da sich eine vorzeitige intrapartikuläre Reaktion durch Lagerung der reaktiven Dispersion nicht nachteilig auf das Nachvernetzungspotential der reaktiven Filme auswirken muss.

Deutliche Anstiege in den Scherständen durch den Nachvernetzungsschritt werden bei den betrachteten reaktiven Filmen mithilfe der Katalyse mit 1-Methylimidazol erhalten. Als Ergebnis konnte ein deutlich höherer Scherstand des reaktiven Filmes der ungelagerten reaktiven Dispersion im Vergleich zum reaktiven Film der gelagerten reaktiven Dispersion ermittelt werden und zeigt hiermit den Einfluss der intrapartikulären Reaktion auf die Homogenität der Vernetzung. So führen die thermoplastischen Partikel der ungelagerten reaktiven Dispersion zu einem thermoplastischen Film (Abbildung 11a), welcher aufgrund der Anwesenheit des Katalysators zu einer partiellen Vorvernetzung bei der thermischen Trocknung führt. Eine anschließende Nachvernetzung bei höherer Temperatur ermöglicht aufgrund des thermoplastischen Charakters des reaktiven Filmes sowie hoher Konzentration reaktiver Gruppen eine homogene dreidimensionale Vernetzung. Im Gegensatz dazu führen die elastomeren Partikel der gelagerten reaktiven Dispersion zu einem reaktiven Film mit elastomeren Anteilen (Abbildung 11c) sowie verringerter Konzentration reaktiver Gruppen. Die anschließende Nachvernetzung führt zu einer inhomogenen diskontinuierlichen Vernetzung. Hierbei ist der erhöhte Scherstand des nachvernetzten Films der ungelagerten reaktiven Dispersion gegenüber des nachvernetzten Films der gelagerten reaktiven Dispersion auf die homogene dreidimensionale Vernetzung zurückzuführen. Der Einfluss einer homogenen dreidimensionalen Vernetzung im Vergleich zu einer inhomogenen diskontinuierlichen Vernetzung ist am Beispiel der Vernetzung von Lösungsmittelpolymeren (thermoplastischer Charakter, Vernetzung führt zu höherer Kohäsion) im Vergleich zu Acrylatdispersionen (elastomerer Charakter, Vernetzung führt zu geringerer Kohäsion) literaturbekannt.³⁷⁻³⁹ Allerdings lässt sich bei Acrylatdispersionen durch gezielte Einstellung der Partikelstruktur ebenfalls eine dreidimensionale Vernetzung erzielen.⁴⁰ Eine solche Einstellung der Partikelstruktur ist in der untersuchten reaktiven Dispersion aus Publikation 2 durch eine Variation des Mischungsverhältnisses aus Epoxid- und Säurepolymer sowie durch Variation der Konzentration reaktiver Gruppen innerhalb des jeweiligen Polymers denkbar.

3.2.6 Einsatz des Probe-Tack zur schnellen Erfassung der intrapartikulären Reaktion sowie Nachvernetzung

Die oben genannte Ausprüfung von den Klebeigenschaften der reaktiven Filme vor sowie nach dem Nachvernetzungsschritt ohne sowie mit Katalysator geht mit einem großen Zeitaufwand einher. Daher wurden alle oben genannten reaktiven Filme mit der weniger zeitintensiven Probe-Tack Messung (Abbildungen 5 und 6) untersucht. Als wesentliches Ergebnis wurde erhalten, dass das Vorliegen einer intrapartikulären Vernetzung (reaktive Dispersion) sowie einer Nachvernetzung (reaktive Filme) aufgrund einer Änderung im rheologischen Verhalten per se zu einer Ausbildung eines Plateaubereiches (Abbildung 6b) im Weg-Kraft-Diagramm führt. Damit ist die Probe-Tack Messung für die in Publikation 2 untersuchten reaktiven Filme eine einfache und wenig zeitintensive Messmethode zur Erfassung der intrapartikulären Vernetzung der Partikel sowie der Nachvernetzung der reaktiven Filme. Damit kann die Probe-Tack Messung in zukünftigen Arbeiten zur Variation der Parameter (Mischungsverhältnis, Konzentration reaktiver Gruppen) als Messmethode zur schnellen Erfassung des zeitlichen Verlaufes der intrapartikulären Vernetzung eingesetzt werden.

3.3 Mischung zweier Dispersionen zur Herstellung reaktiver Filme

3.3.1 Herstellung reaktiver Filme mit deutlich erhöhter Kohäsion durch Nachvernetzung

Das in den **Publikationen 1 und 2** dargestellte Säurepolymer sowie die daraus hergestellte Sekundärdispersion führt zu einem Polymerfilm mit haftklebrigen Eigenschaften. Allerdings weist dieser Polymerfilm eine sehr geringe Kohäsion auf und ist nicht für Alltagsanwendungen einsetzbar. Die Kohäsion des Polymerfilms konnte in **Publikation 2** durch den Zusatz eines Epoxidpolymers und einer Nachvernetzung des reaktiven Films deutlich erhöht werden. Dieser nachvernetzte Polymerfilm weist ebenfalls haftklebrige Eigenschaften bei einer deutlich erhöhten Kohäsion auf. Allerdings weist die in **Publikation 2** angewandte Koemulgierung des Epoxidpolymers mit dem Säurepolymer den entscheidenden prozessbedingten Nachteil auf, dass der Anteil des Epoxidpolymers nicht beliebig groß gewählt werden kann. Grund hierfür ist die Bildung instabiler Sekundärdispersionen mit steigendem Anteil des Epoxidpolymers, welche auf zu geringe Anteile des stabilisierenden Säurepolymers zurückzuführen sind. Folglich kann die Kohäsion des in Publikation 2 dargestellten nachvernetzten Polymerfilms nicht deutlich durch einen steigenden Anteil des Epoxidpolymers erhöht werden. Nachvernetzte Polymerfilme mit deutlich erhöhter Kohäsion sind bei Beschichtungen durch den Einsatz von Epoxidharzdispersionen bekannt.⁵⁷⁻⁶⁰ Folglich wurde in **Publikation 3** zum Erzielen deutlich

höherer Kohäsionen der nachvernetzten Polymerfilme die carboxylgruppenhaltige Sekundärdispersion aus den **Publikationen 1 und 2** mit einer kommerziell erhältlichen Epoxidharzdispersion gemischt. Hierbei besteht der neuartige Ansatz aus der Herstellung eines haftklebrigen reaktiven Films, dessen Haftklebrigkeit aus dem Säurepolymer resultiert wohingegen das Epoxidharz keinen Beitrag zur Haftklebrigkeit leistet. Das Ziel der **Publikation 3** bestand in der Darstellung eines haftklebrigen reaktiven Films, welcher nach der Fügung mit einem Substrat thermisch nachvernetzt werden kann und dadurch eine hohe Kohäsion erhält (potentielle Anwendung als Strukturklebstoff). Aufgrund des Vorliegens zweier unterschiedlicher Partikelsorten (säure- und epoxidhaltige Partikel) ist literaturgemäß der Grad der Interdiffusion vor sowie während der thermischen Nachvernetzung entscheidend für den Grad der Vernetzung.^{10,35,36} Hierbei wird die Interdiffusion zum Einen vom Vernetzungsgrad der einzelnen Polymerpartikel (thermoplastisch, elastomer) und zum Anderen von der Kinetik der Vernetzung bestimmt.^{35,53–56} So führen Polymerpartikel mit hohem Vernetzungsgrad zu einer geringen Interdiffusion, da die dreidimensional vernetzten Partikel während der Filmbildung nicht „ineinanderfließen“ können.³⁵ Allerdings ist in solchen Fällen eine Vernetzung zwischen den Partikeloberflächen bekannt.⁵⁵ Eine hohe Reaktivität der eingesetzten reaktiven Gruppen miteinander führt seinerseits zu einer schnellen Vernetzung, welche die Interdiffusion aufgrund der Ausbildung hochvernetzter Bereiche zwischen den Partikelsorten stoppt.^{53,54,56} In diesen Fällen liegt eine unvollständige Vernetzung des reaktiven Films vor. Das Vorliegen einer mangelnden Interdiffusion würde in Publikation 3 einem nicht mit dem Säurepolymer vernetzten freien Epoxidharz entsprechen und stellt die zentrale Fragestellung der Publikation 3 dar.

3.3.2 Einstellung der Haftklebrigkeit des Säurepolymers

Ziel war es, einen haftklebrigen reaktiven Film durch die Mischung einer carboxylgruppenhaltigen Sekundärdispersion (Säurepolymer) und einer Epoxidharzdispersion (Epoxidpolymer) zu erhalten. Hierbei sollte die Haftklebrigkeit des reaktiven Films durch das Säurepolymer erhalten werden, da das Epoxidpolymer selbst keine Haftklebrigkeit aufweist. Allerdings muss das Säurepolymer im reaktiven Film einen für die Vernetzung hinreichenden Anteil an Acrylsäure (hartes Monomer gemäß Abbildung 1) aufweisen, welches zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur und damit Erniedrigung der Haftklebrigkeit führt. Folglich wurde im ersten Schritt der Publikation 3 der Säureanteil im Säurepolymer variiert, um die Abhängigkeit der Haftklebrigkeit des Säurepolymers (Probe-Tack gemäß Abbildung 5) vom Säureanteil zu ermitteln. Als Ergebnis wurde erhalten, dass die Haftklebrigkeit oberhalb

eines Säureanteils von 10 Gew.-% deutlich abnimmt und bei 25 Gew.-% zu einer sehr geringen Haftklebrigkeit führt. Des Weiteren wurde eine deutliche Abweichung der nach der Fox-Gleichung (Gleichung 1) berechneten theoretischen Glasübergangstemperaturen von den experimentell ermittelten Glasübergangstemperaturen oberhalb eines Säureanteils von 10 Gew.-% festgestellt. Dieses Ergebnis lässt sich auf eine Zunahme der Wasserstoffbrückenbindungen im Film zurückführen, welche gemäß der Fox-Gleichung nicht berücksichtigt werden und die Kohäsion auf Kosten der Haftklebrigkeit zunehmend erniedrigen. Als Konsequenz der Versuche zur Variation des Säureanteils wurde für das Erzielen einer hohen Haftklebrigkeit in Publikation 3 ein Säurepolymer mit einem Säureanteil von 10 Gew.-% eingesetzt.

3.3.3 Auftretende Effekte bei der Mischung zweier Dispersionen und der reaktiven Filme

Die Mischung aus der carboxylgruppenhaltigen Sekundärdispersion und der Epoxidharzdispersion muss zunächst bei der thermischen Trocknung eine Filmbildung durchlaufen, in der die weichen Partikel der Sekundärdispersion eine kontinuierliche Phase um die harten Partikel der Epoxidharzdispersion (diskontinuierliche Phase) ausbilden. In diesem Schritt ist eine homogene Verteilung der diskontinuierlichen Phase entscheidend für die Haftklebrigkeit des reaktiven Films, da das Epoxidharz selbst keine Haftklebrigkeit aufweist. Des Weiteren führt eine Inhomogenität in der Verteilung der diskontinuierlichen Phase zu einer unerwünschten Inhomogenität in der anschließenden thermischen Vernetzung per se. Zusätzlich muss für eine vollständige thermische Vernetzung eine hohe molekulare Durchmischung zwischen der kontinuierlichen und der diskontinuierlichen Phase stattfinden. In Abbildung 12 werden zwei der in Publikation 3 erfassten Effekte bezüglich der Homogenität der reaktiven Filme (Filmbildung) sowie der molekularen Durchmischung (thermische Vernetzung) dargestellt.

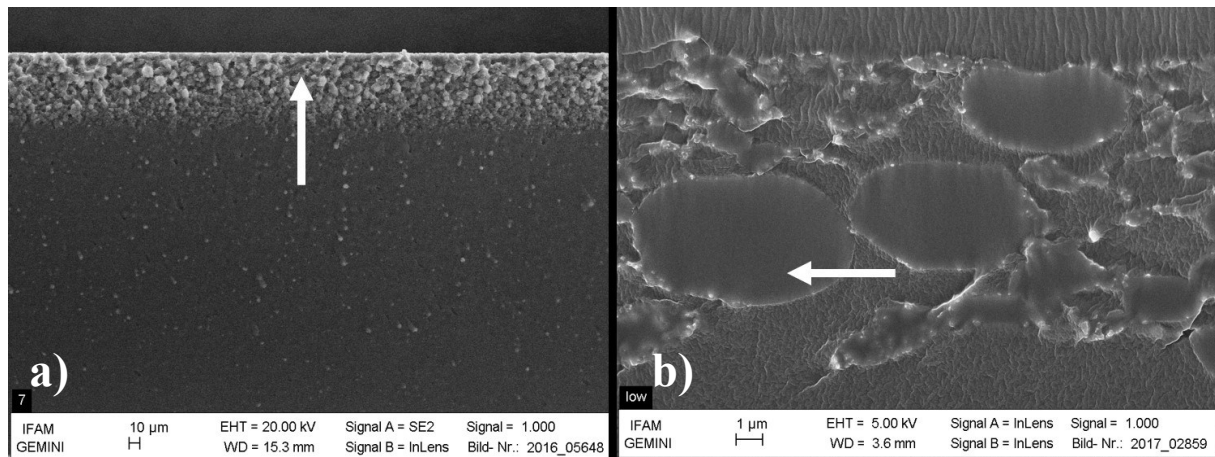


Abbildung 12: Rasterelektronenmikroskopie(REM)-Aufnahmen von nachvernetzten reaktiven Filmen basierend auf einer Mischung aus einer carboxylgruppen- und epoxidgruppenhaltigen Dispersion (reaktive Dispersion). Die carboxylgruppenhaltige Dispersion entspricht dem Säurepolymer aus den Publikationen 1 und 2, welches durch das Acetonverfahren in eine Sekundärdispersion überführt wurde. Im Gegensatz dazu wurde die epoxidgruppenhaltige Dispersion auf kommerziellem Wege erworben. Durch das Aufrakeln einer dicken Schicht (5000 µm) der reaktiven Dispersion mit anschließender Trocknung bei Raumtemperatur sowie thermischer Nachvernetzung wird ein nachvernetzter Film (a) mit einer sedimentierten epoxidgruppenhaltigen Phase erhalten (weißer Pfeil). Der nachvernetzte Film, welcher durch das Aufrakeln einer dünnen Schicht (250 µm) der reaktiven Dispersion mit anschließender Trocknung bei 75 °C sowie thermischer Nachvernetzung erhalten wurde (b), zeigt eine verteilte epoxidgruppenhaltige Phase (weißer Pfeil).

In Abbildung 12 werden anhand von Rasterelektronenmikroskopie(REM)-Aufnahmen Inhomogenitäten der nachvernetzten Filme aus Publikation 3 aufgezeigt. Eine Inhomogenität tritt zum Einen in Form einer Sedimentation der epoxidgruppenhaltigen Phase während der Trocknung bzw. Filmbildung der reaktiven Dispersion auf (Abbildung 12a). Die aufgezeigte Sedimentation wurde hierbei durch das Aufrakeln einer relativ dicken Schicht und einer Trocknung bei Raumtemperatur erhalten, womit eine Retardierung der Filmbildung per se einhergeht. Aufgrund der Retardierung der Filmbildung sind beide Partikelsorten der reaktiven Dispersion innerhalb der aufrakelten Schicht über einen längeren Zeitraum mobil, womit das Fortschreiten einer Sedimentation zunehmend begünstigt wird. Eine Verringerung der Sedimentation aller reaktiven Filme in Publikation 3 wurde durch das Aufrakeln einer dünnen Schicht der reaktiven Dispersion und einer thermischen Trocknung erhalten. Hiermit ist eine zeitnahe Filmbildung und damit eine Verringerung einer Sedimentation möglich. Allerdings

konnte eine partielle Sedimentation anhand unterschiedlicher ATR-IR-Spektren zwischen der Ober- und Unterseite der reaktiven Filme detektiert werden. Eine solche Sedimentation ist bereits bei der Darstellung einer epoxidharzhaltigen Acrylatdispersion durch Emulsionspolymerisation (Abbildung 2a) bekannt.⁷⁷ Die partielle Sedimentation der epoxidgruppenhaltigen Phase in Publikation 3 führt vermutlich zu einem Gradienten des Vernetzungsgrades innerhalb der nachvernetzten Filme. Ein solcher Gradient könnte bei der Fügung zweier metallischer Substrate vermutlich zu Schwachstellen innerhalb des nachvernetzten Films führen, da bei einer Belastung in Form einer Zugscherung die Filmseite mit dem geringeren Vernetzungsgrad als Sollbruchstelle dient. Des Weiteren konnte in Publikation 3 eine weitere Inhomogenität der nachvernetzten Filme in Form einer unvollständigen molekularen Durchmischung der carboxylgruppen- und epoxidgruppenhaltigen Phase aufgezeigt werden (Abbildung 12b). Folglich werden nachvernetzte Filme erhalten, welche eine verteilte epoxidgruppenhaltige Phase enthalten, die keine Reaktion mit der carboxylgruppenhaltigen Phase eingegangen ist. Eine solche unvollständige molekulare Durchmischung kann vermutlich auf eine Inkompatibilität beider Phasen zurückgeführt werden. Allerdings ist als weiterer Grund eine partielle Vernetzung während der Trocknung und Filmbildung nicht auszuschließen, womit die Epoxidpartikel in den reaktiven Filmen einen vorvernetzten Außenbereich aufweisen. Eine solche Bildung eines vernetzten Bereiches zwischen zwei Phasen führt literaturgemäß zu einer Hinderung einer weiteren molekularen Durchmischung.^{53,54,56} Zurückzuführen ist eine Vorvernetzung während der Trocknung und Filmbildung auf die Anwesenheit des eingesetzten Amins, welches im Acetonverfahren (Abbildung 3) als Neutralisationsmittel für das Säurepolymer eingesetzt wurde und die Additionsreaktion (Abbildung 9) katalysiert.⁷⁸⁻⁸⁰ Alle reaktiven Filme weisen bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen der carboxylgruppen- und epoxidgruppenhaltigen Dispersion gemäß der Probe-Tack Messung (Abbildung 5) eine hinreichende Haftklebrigkeit auf. Die Haftklebrigkeit aller reaktiven Filme nimmt allerdings bei einer Lagerung bei Raumtemperatur innerhalb von 2 Wochen deutlich ab, womit eine geringe Lagerstabilität der reaktiven Filme vorliegt. Diese geringe Lagerstabilität bei Raumtemperatur ist mitunter auf die Katalyse der Additionsreaktion durch das Amin zurückzuführen.

3.3.4 Dynamisch-mechanische Analyse der nachvernetzten Filme

Die in Abbildung 12 dargestellten Effekte der partiellen Sedimentation der Epoxidpartikel und der unvollständigen molekularen Durchmischung zwischen der carboxylgruppen- und der

epoxidgruppenhaltigen Phase finden sich in den mechanischen Eigenschaften der nachvernetzten Filme wieder (Abbildung 13).

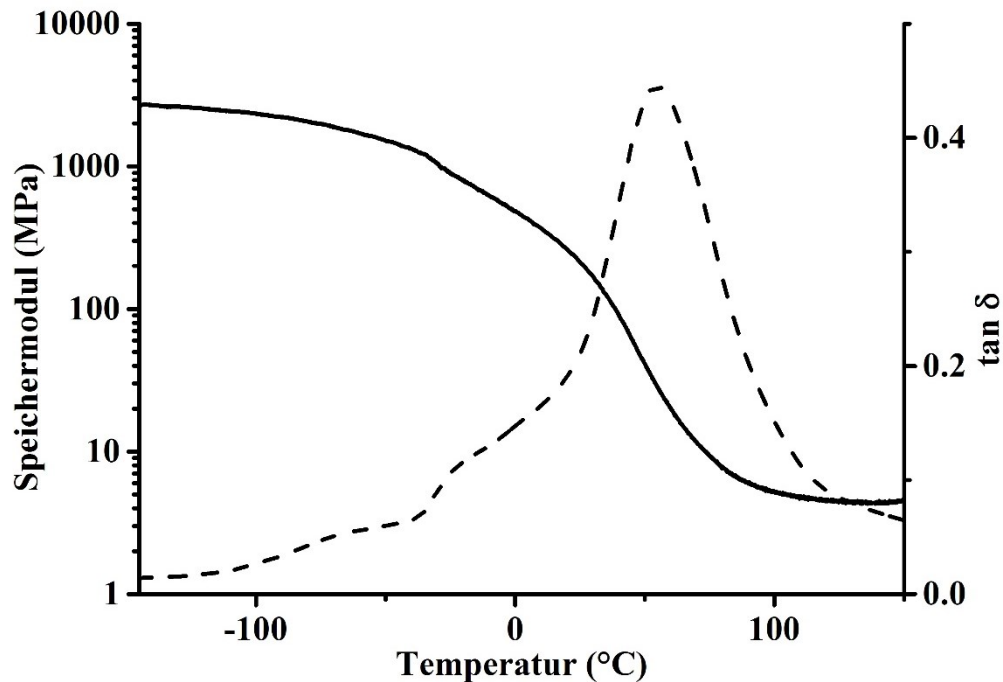


Abbildung 13: Dynamisch-mechanische Analyse (DMA) eines nachvernetzten Films basierend auf einer Mischung aus einer carboxylgruppen- und epoxidgruppenhaltigen Dispersion (reaktive Dispersion). Es werden das Speichermodul (kontinuierliche Linie) und $\tan \delta$ (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt (eigene Messung).

Der in Abbildung 13 dargestellte Verlauf des Speichermoduls des nachvernetzten Films zeigt einen deutlichen Verlust mit steigender Temperatur und damit eine Erweichung des Materials. Ein solcher Verlust des Speichermoduls tritt unabhängig vom Anteil der epoxidgruppenhaltigen Phase für alle nachvernetzten Filme auf. Anhand des Verlaufes von $\tan \delta$ lässt sich der Erweichungspunkt des nachvernetzten Films auf ca. 60 °C bestimmen und entspricht damit dem Schmelzbereich der reinen epoxidhaltigen Phase. Hiermit kann insbesondere das Vorliegen einer freien epoxidgruppenhaltigen Phase nach thermischer Vernetzung zwischen der carboxylgruppen- und epoxidgruppenhaltigen Phase aufgrund unvollständiger molekularer Durchmischung (Abbildung 12) zusätzlich bestätigt werden. Das Vorliegen von separierten Phasen bei thermischer Nachvernetzung ist bereits für ähnliche Mischdispersionen auf Acrylat- und Epoxidbasis bekannt, womit eine Konsistenz mit einem literaturbekannten System vorliegt.⁵⁷⁻⁵⁹

4 Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit zeichnet sich durch den Einsatz eines selbst dargestellten carboxylgruppenhaltigen Polyacrylates (Säurepolymer) aus. Dieses Säurepolymer wurde im Rahmen der **Publikationen 1 bis 3** durch das Acetonverfahren zu einer Sekundärdispersion umgesetzt. Hierbei wurde im ersten Schritt in **Publikation 1** die Bildung der carboxylgruppenhaltigen Sekundärdispersion durch den Einsatz der Photonendichtewellen-Spektroskopie untersucht. Anschließend wurde in **Publikation 2** durch die Mischung des Säurepolymers mit einem epoxidgruppenhaltigen Polyacrylat (Epoxidpolymer) sowie der Darstellung einer Sekundärdispersion aus dieser Mischung ein nachvernetzbares System erhalten. Im Gegensatz dazu wurde in **Publikation 3** die carboxylgruppenhaltige Sekundärdispersion mit einer auf kommerziellem Wege erhaltenen epoxidharzhaltigen Dispersion gemischt, womit ebenfalls ein nachvernetzbares System erhalten wurde.

Im Rahmen der **Publikation 1** konnte die Photonendichtewellen-Spektroskopie erstmalig im Acetonverfahren zur Untersuchung der optischen Eigenschaften im Inline-Verfahren eingesetzt werden. Hiermit wurde insbesondere der Schritt der Wasserzugabe innerhalb des Acetonverfahrens untersucht. Dieser Schritt lässt sich literaturgemäß nicht durch den Einsatz der weit verbreiteten Dynamischen Lichtstreuung zur Erfassung der Ausbildung der partikulären Phase untersuchen, da eine hierfür notwendige Verdünnung und damit schlagartige Ausbildung der Partikel einhergeht. Es konnte mittels Photonendichtewellen-Spektroskopie gezeigt werden, dass das untersuchte Polymer während der Wasserzugabe einer Auflösung innerhalb des Gemisches aus organischem Lösungsmittel und Wasser unterliegt und erst während der Entfernung des organischen Lösungsmittels eine Sekundärdispersion bildet.

Durch den Zusatz eines Epoxidpolymers zum Säurepolymer mit nachfolgender Dispersionsbildung konnte in **Publikation 2** eine reaktive Sekundärdispersion erhalten werden, welche thermoplastische Partikel dieser Polymermischung enthält. Während der Lagerung wurde durch den Anstieg des Gelgehaltes das Vorliegen einer intrapartikulären Reaktion nachgewiesen. Die reaktiven Filme aus der frisch dargestellten und gelagerten Sekundärdispersion konnten thermisch nachvernetzt werden, wodurch ein deutlicher Anstieg der Kohäsion (Scherstand) ohne einen deutlichen Verlust der Klebkraft (Peel) erhalten wurde. Hierbei lagen vor sowie nach der thermischen Vernetzung haftklebrige Filme vor. Die Probe-Tack Messung konnte als wenig zeitintensive Methode zur Erfassung der intrapartikulären bzw.

thermischen Nachvernetzung eingesetzt werden, da eine Vernetzung mit dem Vorliegen eines Plateaubereiches im Weg-Kraft-Diagramm einhergeht.

In **Publikation 3** wurden thermisch nachvernetzte Filme mit einer deutlich höheren Kohäsion als in Publikation 2 durch eine Mischung aus der carboxylgruppenhaltigen Sekundärdispersion und einer kommerziell erhältlichen Epoxidharzdispersion erhalten. Vor der Nachvernetzung handelte es sich dabei um haftklebrige Filme, in denen die Haftklebrigkeit auf das Säurepolymer zurückzuführen war. Die haftklebrigen Filme wurden zusätzlich mittels Probe-Tack untersucht und wiesen aufgrund zunehmender Vernetzung während der Lagerung eine Abnahme der Haftklebrigkeit auf. Eine unvollständige molekulare Durchmischung während der thermischen Vernetzung führte zu einer nicht mit dem Säurepolymer umgesetzten freien epoxidhaltigen Phase, welche durch Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen erfasst wurde. Diese Phase führte bei der dynamisch-mechanischen Analyse im Bereich der Schmelztemperatur zu einem deutlichen Verlust der mechanischen Eigenschaften

4.2 Ausblick

Die Photonendichtewellen-Spektroskopie konnte in dieser Arbeit als sinnvolles Tool zur Untersuchung solcher Systeme eingesetzt werden, welche verdünnungsfrei gemessen werden müssen. Im vorliegenden untersuchten Beispiel des Acetonverfahrens an einem Polyacrylat wurde der Schritt der Partikelbildung während der Entfernung des organischen Lösungsmittels nicht mittels Photonendichtewellen-Spektroskopie untersucht. Daher kann in nachfolgenden Arbeiten dieser Schritt näher untersucht werden, indem der Einfluss unterschiedlicher Parameter auf den Verlauf des effektiven Streukoeffizienten und damit der Partikelbildung erfasst wird. Hierbei bietet sich insbesondere der Einfluss der in Publikation 1 untersuchten Parameter (Temperatur und Neutralisationsgrad) auf die Partikelbildung an, da diese literaturgemäß einen Einfluss auf die Partikelgröße aufweisen. Als wesentliche Fragestellung stellt sich dabei, ob ein Unterschied im Verlauf des effektiven Streukoeffizienten per se zu einem Unterschied in der finalen Partikelgröße der Sekundärdispersion führt. Des Weiteren führt der Zusatz eines Epoxidpolymers zum Säurepolymer vor der Dispersionsbildung analog zu Publikation 2 zu einer Abnahme der Partikelgröße. Diese Abnahme könnte ebenfalls auf eine Änderung des Verlaufes des effektiven Streukoeffizienten und damit des Nukleationsverhaltens der Polymermischung (Epoxid- und Säurepolymer) zurückzuführen sein.

Die in Publikation 2 dargestellte reaktive Sekundärdispersion aus der Polymermischung weist aufgrund der intrapartikulären Vernetzung elastomerartige Partikel auf, welche ähnlich zu den elastomeren Partikeln aus der Emulsionspolymerisation sind. Literaturgemäß lassen sich die Eigenschaften der elastomeren Partikel aus der Emulsionspolymerisation über den Vernetzungsgrad gezielt einstellen. Daher ist in nachfolgenden Arbeiten die Einstellung des Vernetzungsgrades der Partikel aus der reaktiven Sekundärdispersion während der Lagerung interessant. Eine solche Einstellung könnte zum Einen über unterschiedliche Mischungsverhältnisse aus Epoxid- und Säurepolymer erzielt werden und zum Anderen durch eine Änderung des Epoxidanteils im Epoxidpolymer selbst. Hierbei sollte sich eine Änderung im Vernetzungsgrad der Partikel in einer Änderung der Klebeigenschaften sowie des Nachvernetzungspotentials der reaktiven Filme wiederfinden. Die Probe-Tack Messung wurde im Rahmen der Publikation 2 erfolgreich als geeignete Messmethode zur Erfassung des Vernetzungszustandes der reaktiven Filme eingesetzt und kann damit in nachfolgenden Arbeiten zur schnellen Untersuchung der reaktiven Filme unterschiedlicher Zusammensetzungen (Mischungsverhältnis, Epoxidanteil im Epoxidpolymer) genutzt werden.

Nachfolgende Arbeiten zu Publikation 3 sollten sich insbesondere auf die Mischung der carboxylgruppenhaltigen Sekundärdispersion mit unterschiedlichen epoxidgruppenhaltigen Dispersionen zur Optimierung der molekularen Durchmischung fokussieren. Eine solche Optimierung sollte zu einer effizienteren Nachvernetzung zwischen der carboxylgruppen- und epoxidgruppenhaltigen Phase führen, wodurch potentiell höhere Kohäsionen für den Einsatz als Strukturklebstoffe erreicht werden könnten. Allerdings stellt die geringe Lagerstabilität der reaktiven Filme mit einhergehendem Verlust der Haftklebrigkeit in Publikation 3 ein grundlegendes Problem dar und kann auf das zur partiellen Neutralisation eingesetzte Amin in der Sekundärdispersion zurückgeführt werden. Eine Optimierung der Lagerstabilität könnte durch einen Austausch des in Publikation 3 eingesetzten schwer flüchtigenamins mit einem leicht flüchtigen Amin wie Ammoniak erzielt werden

5 Literaturverzeichnis

- [1] G. Krüger, *Haftklebebänder, selbstklebende Folien und Etiketten: Entwicklung, Verarbeitung und industrieller Einsatz*, Hanser, München, **2012**.
- [2] C. Creton, M. Ciccotti, *Rep. Prog. Phys.* **2016**, *79*, 46601.
- [3] N. M. Ahmad, B. Charleux, C. Farcet, C. J. Ferguson, S. G. Gaynor, B. S. Hawkett, F. Heatley, B. Klumperman, D. Konkolewicz, P. A. Lovell, K. Matyjaszewski, R. Venkatesh, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 2002–2021.
- [4] D. J. Britton, P. A. Lovell, F. Heatley, R. Venkatesh, *Macromol. Symp.* **2001**, *175*, 95–104.
- [5] F. Heatley, P. A. Lovell, T. Yamashita, *Macromolecules* **2001**, *34*, 7636–7641.
- [6] P. A. Lovell, M. S. El-Aasser, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, Wiley, Chichester, **1998**.
- [7] B. Schlarb, M. G. Rau, S. Haremza, *Prog. Org. Coat.* **1995**, *26*, 207–215.
- [8] B. Schlarb, S. Haremza, W. Heckmann, B. Morrison, R. Müller-Mall, M. G. Rau, *Prog. Org. Coat.* **1996**, *29*, 201–208.
- [9] Z. Czech, *Polym. Int.* **2003**, *52*, 347–357.
- [10] J. W. Taylor, M. A. Winnik, *JCT Res.* **2004**, *1*, 163–190.
- [11] Y.-J. Park, J.-H. Kim, *Colloids Surf., A* **1999**, *153*, 583–590.
- [12] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [13] M. D. Bhabhe, P. S. Galvankar, V. M. Desai, V. D. Athawale, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *56*, 485–494.
- [14] S. M. Taghizadeh, D. Ghasemi, *Iran. Polym. J.* **2010**, *19*, 343–352.
- [15] K. Landfester, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4488–4507.
- [16] A. Perazzo, V. Preziosi, S. Guido, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2015**, *222*, 581–599.
- [17] S. C. Thickett, R. G. Gilbert, *Polymer* **2007**, *48*, 6965–6991.
- [18] D. Dieterich, W. Keberle, H. Witt, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1970**, *9*, 40–50.
- [19] A. Overbeek, *J. Coat. Technol. Res.* **2009**, *7*, 1–21.
- [20] R. Arshady, *Colloid Polym. Sci.* **1992**, *270*, 717–732.
- [21] J. L. Keddie, A. F. Routh, *Fundamentals of Latex Film Formation: Processes and Properties*, Springer, Dordrecht, **2010**.
- [22] S. Zhang, H. Lv, H. Zhang, B. Wang, Y. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 597–602.
- [23] H. Sardon, L. Irusta, M. J. Fernández-Berridi, J. Luna, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *120*, 2054–2062.

- [24] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen: Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*, Steinkopff, Heidelberg, **1997**.
- [25] H. G. Merkus, *Particle Size Measurements: Fundamentals, Practice, Quality*, Springer, Dordrecht, **2009**.
- [26] R. Hass, M. Münzberg, L. Bressel, O. Reich, *Appl. Opt.* **2013**, *52*, 1423–1431.
- [27] R. Hass, D. Munzke, O. Reich, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 477–490.
- [28] R. Hass, O. Reich, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 2572–2575.
- [29] M. Münzberg, R. Hass, O. Reich, *SOFW J.* **2013**, *139*, 38–46.
- [30] C. Pierlot, J. F. Ontiveros, M. Royer, M. Catté, J.-L. Salager, *Colloids Surf., A* **2018**, *536*, 113–124.
- [31] J. Galindo-Alvarez, V. Sadtler, L. Choplin, J.-L. Salager, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 5575–5583.
- [32] S.-A. Chen, J.-S. Hsu, *Polymer* **1993**, *34*, 2776–2782.
- [33] A. K. Nanda, D. A. Wicks, *Polymer* **2006**, *47*, 1805–1811.
- [34] J. Garrett, P. A. Lovell, A. J. Shea, R. D. Viney, *Macromol. Symp.* **2000**, *151*, 487–496.
- [35] A. Zosel, G. Ley, *Polym. Bull.* **1992**, *27*, 459–464.
- [36] T. Tamai, P. Pinenq, M. A. Winnik, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6102–6110.
- [37] S. D. Tobing, A. Klein, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *79*, 2230–2244.
- [38] S. D. Tobing, A. Klein, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *79*, 2558–2564.
- [39] S. Tobing, A. Klein, L. H. Sperling, B. Petrasko, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81*, 2109–2117.
- [40] L. Qie, M. A. Dubé, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *124*, 349–364.
- [41] O. Tramis, R. Brethous, B. Hassoune-Rhabbour, M. Fazzini, V. Nassiet, *Int. J. Adhes. Adhes.* **2016**, *67*, 22–30.
- [42] M. do Amaral, A. Roos, J. M. Asua, C. Creton, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *281*, 325–338.
- [43] Y. Peykova, O. V. Lebedeva, A. Diethert, P. Müller-Buschbaum, N. Willenbacher, *Int. J. Adhes. Adhes.* **2012**, *34*, 107–116.
- [44] A. Lindner, B. Lestriez, S. Mariot, C. Creton, T. Maevis, B. Lühmann, R. Brummer, *J. Adhes.* **2006**, *82*, 267–310.
- [45] C. Creton, H. Lakrout, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2000**, *38*, 965–979.
- [46] A. Zosel, *J. Adhes. Sci. Technol.* **1997**, *11*, 1447–1457.

- [47] N. Karyu, K. Shitajima, S. Fujii, Y. Nakamura, Y. Urahama, *Int. J. Adhes. Adhes.* **2015**, *60*, 75–82.
- [48] H. Lakrout, P. Sergot, C. Creton, *J. Adhes.* **1999**, *69*, 307–359.
- [49] V. L. Popov, R. Pohrt, Q. Li, *Friction* **2017**, *5*, 308–325.
- [50] B. E. Gdalin, E. V. Bermesheva, G. A. Shandryuk, M. M. Feldstein, *J. Adhes.* **2011**, *87*, 111–138.
- [51] Z. Czech, *Polimery* **2005**, *50*, 831–838.
- [52] J. M. Geurts, J. J. G. S. van Es, A. L. German, *Prog. Org. Coat.* **1996**, *29*, 107–115.
- [53] H. H. Pham, M. A. Winnik, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1425–1435.
- [54] H. H. Pham, M. A. Winnik, *Macromolecules* **1999**, *32*, 7692–7695.
- [55] M. Okubo, Y. Nakamura, T. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1980**, *18*, 2451–2459.
- [56] R. Liu, M. A. Winnik, F. Di Stefano, J. Vanketessan, *Macromolecules* **2001**, *34*, 7306–7314.
- [57] S. Kojima, Y. Watanabe, *Polym. Eng. Sci.* **1993**, *33*, 253–259.
- [58] S. Kojima, T. Moriga, *Polym. Eng. Sci.* **1993**, *33*, 260–264.
- [59] S. Kojima, T. Moriga, *Polym. Eng. Sci.* **1993**, *33*, 265–270.
- [60] D. H. Klein, K. Jörg, *Surf. Coat. Int.* **1998**, *81*, 72–76.
- [61] Ö. Kutlug, R. Hass, S. Reck, A. Hartwig, *Colloids Surf., A* **2018**, *556*, 113–119.
- [62] Ö. Kutlug, S. Reck, A. Hartwig, *Int. J. Adhes. Adhes.* **2019**, *91*, 36–42.
- [63] Ö. Kutlug, S. Reck, A. Hartwig, *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 46315.
- [64] L. K. Saw, B. W. Brooks, K. J. Carpenter, D. V. Keight, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *257*, 163–172.
- [65] D. B. Fordyce, J. Dupré, W. Toy, *Ind. Eng. Chem.* **1959**, *51*, 115.
- [66] S. Muroi, K. Hosoi, T. Ishikawa, *J. Appl. Polym. Sci.* **1967**, *11*, 1963–1978.
- [67] A. Niepel, A. Hartwig, *J. Adhes. Soc. Jpn.* **2015**, *51*, 241–242.
- [68] Q.-A. Li, D.-C. Sun, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105*, 2516–2524.
- [69] S. V. Ruiz, R. Hass, O. Reich, *Int. Dairy J.* **2012**, *26*, 120–126.
- [70] Z. Xu, G. Lu, S. Cheng, J. Li, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *56*, 575–580.
- [71] E. Degrandi-Contraires, A. Lopez, Y. Reyes, J. M. Asua, C. Creton, *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, *298*, 612–623.
- [72] V. Daniloska, P. Carretero, R. Tomovska, M. Paulis, J. M. Asua, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 3559–3567.
- [73] C. Fang, B. Huang, Z. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 40095.

- [74] C.-Y. Zhang, Z.-W. Zhu, S.-L. Gong, *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 44844.
- [75] L. Chen, L. Hong, J.-C. Lin, G. Meyers, J. Harris, M. Radler, *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *473*, 182–189.
- [76] H. Kawahara, S. Matsufuji, T. Goto, Y. Okamoto, H. Ogura, H. Kage, Y. Matsuno, *Adv. Powder Technol.* **2001**, *12*, 521–532.
- [77] G. Pan, L. Wu, Z. Zhang, D. Li, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *83*, 1736–1743.
- [78] L. Shechter, J. Wynstra, *Ind. Eng. Chem.* **1956**, *48*, 86–93.
- [79] S. Sun, P. Sun, D. Liu, *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 913–922.
- [80] F. Chu, T. F. McKenna, Y. Jiang, S. Lu, *Polymer* **1997**, *38*, 6157–6165.

6 Wissenschaftliche Arbeiten in der vorliegenden kumulativen Dissertation

Nachfolgend werden die bereits in Journalen veröffentlichten wissenschaftlichen Arbeiten mit Angabe der Zusammenfassung sowie der geleisteten Eigenanteile aufgeführt.

Declaration on the contribution of the candidate to a multi-author article/manuscript which is included as a chapter in the submitted doctoral thesis

Chapter: Manuscript 1

Contribution of the candidate in % of the total work load (up to 100% for each of the following categories):

Experimental concept and design:	ca. 70 %
Experimental work and/or acquisition of (experimental) data:	ca. 90 %
Data analysis and interpretation:	ca. 70 %
Preparation of Figures and Tables:	ca. 100 %
Drafting of the manuscript:	ca. 70 %

Chapter: Manuscript 2

Contribution of the candidate in % of the total work load (up to 100% for each of the following categories):

Experimental concept and design:	ca. 80 %
Experimental work and/or acquisition of (experimental) data:	ca. 70 %
Data analysis and interpretation:	ca. 80 %
Preparation of Figures and Tables:	ca. 100 %
Drafting of the manuscript:	ca. 80 %

Chapter: Manuscript 3

Contribution of the candidate in % of the total work load (up to 100% for each of the following categories):

Experimental concept and design:	ca. 60 %
Experimental work and/or acquisition of (experimental) data:	ca. 70 %
Data analysis and interpretation:	ca. 80 %
Preparation of Figures and Tables:	ca. 100 %
Drafting of the manuscript:	ca. 80 %

Date:

Signatures:

Publikation 1

„Inline characterization of dispersion formation of a solvent-borne acrylic copolymer by Photon Density Wave spectroscopy“

Co-Autoren: Roland Hass, Stephan Reck, Andreas Hartwig

Journal: Colloids and Surfaces A

Status: veröffentlicht im August 2018

DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.08.011

Zusammenfassung

Die optischen Eigenschaften während der Wasserzugabe zu einem teilneutralisierten Lösungsmittelpolymer als Teilschritt des Acetonverfahrens wurden mit der Photonendichtewellen-Spektroskopie (PDW-Spektroskopie) untersucht und parallel mit dem relativen Drehmomentverlauf des Rührwerks verglichen. Während der Drehmomentverlauf ein Maximum aufweist, welches literaturgemäß auf eine Phaseninversion schließen lässt, zeigt die PDW-Spektroskopie durch Anstieg und Abnahme des effektiven Streukoeffizienten eine partielle Auflösung gebildeter Polymerpartikel während der Wasserzugabe an. Es konnte gezeigt werden, dass die Phaseninversion des untersuchten Systems nicht während der Wasserzugabe sondern erst im Folgeschritt während der Entfernung des organischen Lösungsmittels stattfindet, was aufgrund der Partikelbildung zu einer deutlichen Zunahme des effektiven Streukoeffizienten führt. Zusätzlich wurden unterschiedliche Parameter (Neutralisationsgrad, Temperatur, Zulaufgeschwindigkeit) während der Wasserzugabe variiert. Hierüber konnte eine Abhängigkeit des Lösungsgleichgewichtes von dem Neutralisationsgrad und der Temperatur aufgezeigt werden. Eine Variation der Zulaufgeschwindigkeit hatte aufgrund der hohen Wasseraufnahmefähigkeit des Systems keinen Einfluss auf den Verlauf des effektiven Streukoeffizienten. Durch gezielte Unterbrechungen des Wasserzulaufes wurde gezeigt, dass sich das Lösungsgleichgewicht hinreichend schnell einstellt, da sich die optischen Eigenschaften und das relative Drehmoment während der Unterbrechungsperioden nicht ändern. Nach abgeschlossener Wasserzugabe wurde durch cyclisches Heizen und Kühlen ebenfalls eine Änderung der optischen Eigenschaften aufgezeigt, was auf einen Einfluss der Temperaturwechsel auf das Lösungsgleichgewicht nach abgeschlossener Wasserzugabe hinweist.

Eigenanteile

Die Darstellung des Lösungsmittelpolymers wurde von mir durchgeführt, während die Planung und Interpretation der Versuche in Verbindung mit der Photonendichtewellen-Spektroskopie gemeinsam mit Roland Hass (Universität Potsdam, Physikalische Chemie – innoFSPEC, Potsdam) entstanden sind. Die Versuche wurden dabei alle von mir durchgeführt und die Daten selbstständig verarbeitet und ausgewertet. Das Manuskript wurde von mir eigenständig verfasst und mithilfe von Roland Hass (Universität Potsdam, Physikalische Chemie – innoFSPEC, Potsdam), Stephan Reck (Synthopol Chemie, Buxtehude) und Andreas Hartwig (Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, IFAM, Bremen) durch Diskussion der Ergebnisse weiter verbessert.



Inline characterization of dispersion formation of a solvent-borne acrylic copolymer by Photon Density Wave spectroscopy



Özgür Kutlug^{a,b}, Roland Hass^c, Stephan Reck^d, Andreas Hartwig^{a,b,*}

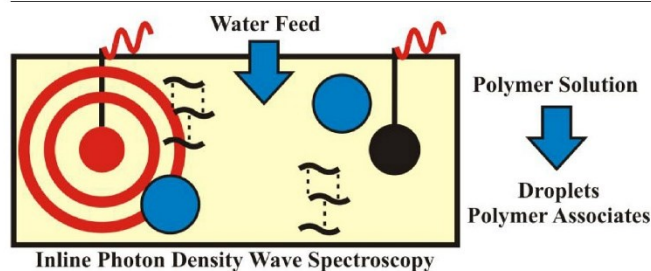
^a Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials IFAM, Wiener Straße 12, D-28359 Bremen, Germany

^b University of Bremen, Department Biology/Chemistry, Leobener Straße 3, D-28359 Bremen, Germany

^c University of Potsdam, Physical Chemistry - imoSPEC, Am Mühlenberg 3, D-14476 Potsdam, Germany

^d Synthopol Chemie, Dr. rer. pol. Koch GmbH & Co. KG, Alter Postweg 35, D-21614 Buxtehude, Germany

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:
Acetone process
Dispersion
Photon Density Wave spectroscopy
Radical polymerization
Torque
Turbid media

ABSTRACT

Most investigations on phase inversion (PI) of resins upon addition of water have been carried out by dynamic light scattering (DLS), torque, and viscosity measurements. The main problem, however, is analytic discontinuity due to sample removal and a changing matrix due to dilution during the preparation of the aqueous resin dispersions. This work presents Photon Density Wave (PDW) spectroscopy as a tool for the inline characterization of the acetone process for an acrylic copolymer with high acrylic acid (AA) content. PDW spectroscopy revealed different trends for optical properties compared to torque during water feed. Also the absence of PI due to dissolution of copolymer in the solvent/water mixture is observed by PDW spectroscopy. PI for the investigated copolymer did not occur during water feed but during removal of solvent. Different feeding rates of water gave similar trends while a change in temperature and degree of AA neutralization led to changes in optical properties and torque. Thermal processing showed that the optical properties of mixtures prior and after removal of solvent were completely different caused by changes of solubility.

1. Introduction

Much research in recent years has focused on phase inversion (PI) of resins as this process determines the properties of dispersions such as

particle size distribution (PSD) [1–6]. In general, PI is a result of addition of water to a hydrophobic liquid (or vice versa) until the added phase becomes the continuous phase [5]. The process of PI for alkyd resins and other resins such as epoxy resins is driven by surfactants

* Corresponding author at: Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials IFAM, Wiener Straße 12, D-28359 Bremen, Germany.
E-mail address: andreas.hartwig@ifam.fraunhofer.de (A. Hartwig).

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.08.011>

Received 4 June 2018; Received in revised form 6 August 2018; Accepted 7 August 2018

Available online 09 August 2018

0927-7757/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

Publikation 2

„Pressure sensitive adhesives with post-crosslinking ability based on acrylic dispersions obtained from solvent-borne copolymers“

Co-Autoren: Stephan Reck, Andreas Hartwig

Journal: International Journal of Adhesion and Adhesives

Status: veröffentlicht im März 2019

DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2019.03.004

Zusammenfassung

Die Bildung eines nachvernetzbaaren Haftklebstoffes wurde durch die Mischung eines teilneutralisierten Säurepolymers mit einem Epoxidpolymer erzielt. Die so erhaltene Mischung wurde mit dem Acetonverfahren zu einer Sekundärdispersion weiterverarbeitet und untersucht. Es konnte aufgrund einer monomodalen Partikelgrößenverteilung gezeigt werden, dass eine Koemulgierung des ungeladenen Epoxidpolymers durch das teilneutralisierte Säurepolymer stattgefunden hat und somit Polymerpartikel mit dem Polymergemisch erhalten worden sind. Die Polymerfilme einer solchen Sekundärdispersion hatten einen Gelgehalt von 0%, womit keine nennenswerte Vernetzungsreaktion direkt nach der Darstellung der Sekundärdispersion angenommen werden konnte. Die Lagerung (30 Tage) der Sekundärdispersion bei Raumtemperatur führte zu einem deutlichen Anstieg des Gelgehaltes der resultierenden Polymerfilme, womit eine intrapartikuläre Vernetzung und damit Reaktivität innerhalb der Polymerpartikel bewiesen werden konnte. Sowohl die Polymerfilme der frischen als auch der gelagerten Sekundärdispersion zeigten in Anwesenheit von 1-Methylimidazol eine Nachvernetzung bei erhöhter Temperatur. Eine solche Nachvernetzung führte zu einem deutlichen Anstieg im Scherstand, während die Klebkräfte (Peel) hinreichend konstant geblieben sind. Mittels Probe-Tack als wenig zeitintensive Methode konnte die Nachvernetzung der untersuchten Polymerfilme durch die Bildung eines Plateaus im Weg-Kraft-Diagramm gezeigt werden, wobei eine intrapartikuläre Vernetzung durch Lagerung der Sekundärdispersion ebenfalls zu einer Plateaubildung im Weg-Kraft-Diagramm führte.

Eigenanteile

Die Planung und Interpretation der Versuche entstand gemeinsam mit Stephan Reck (Synthopol Chemie, Buxtehude) und Andreas Hartwig (Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, IFAM, Bremen). Die Darstellung der Lösungsmittelpolymer,

die Darstellung der Sekundärdispersionen, die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung, die Probe-Tack Versuche, die Bestimmung der Gelgehalte, die Bestimmung der Quellgrade und die ATR-IR Messungen wurden von mir durchgeführt. Im Gegensatz dazu wurde die Bestimmung der Epoxidäquivalente von Dennis Nahler (Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, IFAM, Bremen) durchgeführt. Die DSC Messungen wurden von Katja Marnitz, Katharina Rusch und Iris Gottschalk durchgeführt (alle Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, IFAM, Bremen). Zusätzlich wurden die Klebeigenschaften (Peel und Scherstand) von Rainer Jack (Synthopol Chemie, Buxtehude) ermittelt. Das Manuskript wurde von mir eigenständig verfasst und mithilfe von Stephan Reck (Synthopol Chemie, Buxtehude) und Andreas Hartwig (Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, IFAM, Bremen) durch Diskussion der Ergebnisse weiter verbessert.



Contents lists available at ScienceDirect

International Journal of Adhesion and Adhesives

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijadhadh

Pressure sensitive adhesives with post-crosslinking ability based on acrylic dispersions obtained from solvent-borne copolymers

Özgür Kutlug^{a,b}, Stephan Reck^c, Andreas Hartwig^{a,b,*}^a Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials (IFAM), Wiener Straße 12, D-28359 Bremen, Germany^b University of Bremen, Department Biology/Chemistry, Leobener Straße 3, D-28359 Bremen, Germany^c Synthopol Chemie, Dr. rer. pol. Koch GmbH & Co. KG, Alter Postweg 35, D-21614 Buxtehude, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:

Acetone process
Latex and dispersion
Pressure-sensitive
Carboxylic acid monomers
Tack

ABSTRACT

This work presents a novel aqueous dispersion prepared from a solvent-borne acrylic copolymer mixture containing carboxylic acid groups for the first copolymer and epoxy groups for the second copolymer. The aim of this work was to test the suitability of the presented dispersion for the preparation of pressure sensitive adhesives (PSA) with post-crosslinking ability. A monomodal particle size distribution was obtained and a successful coemulsification of both copolymers into one particle was proved, although the epoxy containing polymer did not bear carboxylic acid groups. Storage of the dispersion led to intraparticle crosslinking inside the particles, which produced an increase in the shear of the PSA. Post-crosslinking ability was shown for the PSA of the unaged and aged dispersions in the presence of 1-methylimidazole and led to a major increase in shear but did not lead to a considerable decrease in peel. Probe-tack enabled a fast detection of post-crosslinking because of the appearance of a plateau formation in probe-tack curves. The adhesive properties before and after crosslinking demonstrate the potential of the presented dispersion, which yields novel PSA for applications which need high shear but also sufficient peel.

1. Introduction

Pressure sensitive adhesives (PSA) with post-crosslinking ability play an important role for applications which demand high tack for fast joining and fixation of parts but high shear for end user applications [1,2]. Much research in recent years has focused on emulsion polymerization for the preparation of environmentally friendly aqueous acrylic dispersions with pendant reactive groups such as carboxylic acid and epoxy groups for post-crosslinkable PSA, amongst others [3–6]. Additionally, miniemulsion polymerization has generated considerable recent research interest for PSA applications and led to the preparation of reactive polyurethane/acrylic hybrids with high tack and high shear [7–9]. Although this approach improves PSA performance, miniemulsion polymerization is not widely used in industrial applications. There remains a need for an efficient method that can combine different polymers with pendant reactive groups and that is widely known in the industry. The acetone process is widely used in the industry and consists of the preparation of a solvent-borne polymer with carboxylic acid groups [3,10,11]. After partial neutralization, an aqueous dispersion is obtained upon water addition and the removal of organic solvent. Furthermore, the acetone process enables the preparation of solvent-borne copolymer mixtures and aqueous dispersions thereof [12,13]. The acetone process is widely used for coating applications but also for PSA manufacture

[3]. Therefore, this process enables the combination of different polymers with pendant reactive groups such as carboxylic acid groups and epoxy groups for PSA with post-crosslinking ability.

The purpose of this work was to prepare a solvent-borne copolymer mixture of an acrylic copolymer with carboxylic acid groups and an acrylic copolymer with epoxy groups able to provide a PSA with post-crosslinking ability. The aim is that coemulsification takes place although one of the copolymers does not bear carboxylic acid groups, which would lead to potential applications for the preparation of reactive hybrids similar to the miniemulsion polymerization [7–9]. An aqueous dispersion was prepared from this copolymer mixture according to the acetone process and the adhesive properties were tested before and after crosslinking of the PSA. In addition, intraparticle crosslinking during storage of the aqueous dispersion needs to be examined, as does post-crosslinking and its catalysis.

2. Materials and methods

2.1. Materials

1-Methylimidazole (1-MI, > 99% purity, BASF, Ludwigshafen, Germany), 2-ethylhexylacrylate (2-EHA, > 99% purity, BASF, Lud-

* Corresponding author at: Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials (IFAM), Wiener Straße 12, D-28359 Bremen, Germany.
E-mail address: andreas.hartwig@ifam.fraunhofer.de (A. Hartwig).

<https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.03.004>

Accepted 24 February 2019

Available online 06 March 2019

0143-7496/ © 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Publikation 3

„Secondary dispersion-based reactive pressure-sensitive adhesives with improved tack“

Co-Autoren: Stephan Reck, Andreas Hartwig

Journal: Journal of Applied Polymer Science

Status: veröffentlicht im Februar 2018

DOI: 10.1002/app.46315

Zusammenfassung

Durch eine Mischung einer Sekundärdispersion auf Basis eines Säurepolymers und einer kommerziell erhältlichen Epoxidharzdispersion wurde ein Haftklebstoff mit Nachvernetzungspotential erhalten und untersucht. Die Haftklebrigkeit des Polymerfilms wurde dabei durch das weiche Säurepolymer aus der Sekundärdispersion erzeugt, da die Epoxidharzdispersion lediglich zu Filmen ohne Haftklebrigkeit führt. Die Haftklebrigkeit des Säurepolymers aus der Sekundärdispersion wurde mittels Probe-Tack untersucht und zeigte eine Abnahme der Haftklebrigkeit mit zunehmendem Acrylsäureanteil. Eine zunehmende Abweichung der experimentellen Glasübergangstemperatur von der theoretischen Glasübergangstemperatur mit steigendem Acrylsäureanteil wurde hierbei auf einen zunehmenden Anteil an Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt. Der Acrylsäureanteil wurde so gewählt, dass eine möglichst hohe Haftklebrigkeit des Säurepolymers vorliegt, um in der Mischung mit dem selber nicht haftklebrigen Epoxidharz ebenfalls zu einer möglichst hohen Haftklebrigkeit zu führen. Aufgrund der unvollständigen Verdampfung des für das Acetonverfahren notwendigen Neutralisationsmittels wurden unterschiedliche Neutralisationsgrade des Säurepolymers untersucht und zeigten keinen Einfluss auf den Probe-Tack. Die dargestellte Sekundärdispersion war langzeitstabil und zeigte keine Änderung der Partikelgrößenverteilung durch Lagerung. Die Mischung aus haftklebriger Sekundärdispersion und nicht haftklebriger Epoxidharzdispersion führte bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen zu nachvernetzbaaren Filmen, die in DSC-Thermogrammen Exothermien aufgewiesen haben. Allerdings führte eine Lagerung (14 Tage) der nachvernetzbaaren Filme bereits bei Raumtemperatur zu einer deutlichen Abnahme der Haftklebrigkeit aufgrund von vorzeitiger Reaktion der miteinander reaktionsfähigen Gruppen (Carboxyl- und Epoxidgruppe). Das Vorhandensein von Sedimentation der Epoxidharzpartikel während der Trocknung/Filmbildung wurde durch ATR-Spektroskopie an beiden Seiten des

nachvernetzbar Polymerfilms bei hohem Epoxidharzgehalt aufgezeigt. Die Vernetzung der reaktiven Polymerfilme erfolgte bei erhöhter Temperatur und die so erhaltenen vernetzten Filme wurden mittels REM und DMA untersucht. Durch REM Aufnahmen konnte eine Heterogenität der untersuchten Systeme aufgezeigt werden, was auf eine unvollständige molekulare Durchmischung und damit unvollständige Reaktion des Säurepolymers mit dem Epoxidharz zurückzuführen war. Diese Heterogenität der vernetzten Filme spiegelte sich in den DMA Messungen wieder und führte zur Erweichung der vernetzten Filme im Bereich der Schmelztemperatur des Epoxidharzes.

Eigenanteile

Die Planung und Interpretation der Versuche entstand gemeinsam mit Andreas Hartwig (Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, IFAM, Bremen). Die Darstellung des Lösungsmittelpolymers, die Darstellung der Sekundärdispersion, die ATR-IR Messungen, die Probe-Tack Versuche, die Partikelgrößenbestimmung, die Untersuchung der Klebeigenschaften (Peel und Scherstand), die Zugscherversuche, die Zentrifugation der Sekundärdispersion sowie die Bestimmung des Feststoffgehaltes wurden von mir durchgeführt. Im Gegensatz dazu wurden die DSC Messungen von Christin Windler, Katja Marnitz und Iris Gottschalk durchgeführt (beide Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, IFAM, Bremen). Die GPC-Messungen wurden von Jasmin Bullermann und Bernd Körner durchgeführt (beide Synthopol Chemie, Buxtehude) und gemeinsam mit ihnen ausgewertet. Die NMR-Messung wurde von Tobias Urbaniak durchgeführt (Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, IFAM, Bremen). Des Weiteren wurden die REM Bilder von Jutta Tschierschke (Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, IFAM, Bremen) aufgenommen. Die Prüfkörper für die DMA Messungen wurden eigenständig hergestellt, während die DMA Messungen von Iris Gottschalk (Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, IFAM, Bremen) durchgeführt worden sind und ich die Daten eigenständig ausgewertet habe. Das Manuskript wurde von mir eigenständig verfasst und mithilfe von Stephan Reck (Synthopol Chemie, Buxtehude) und Andreas Hartwig (Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung, IFAM, Bremen) durch Diskussion der Ergebnisse weiter verbessert.

Secondary dispersion-based reactive pressure-sensitive adhesives with improved tack

Özgür Kutlug,^{1,2} Stephan Reck,³ Andreas Hartwig ^{1,2}

¹Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials, Wiener Straße 12, Bremen D-28359, Germany

²Department Biology/Chemistry, University of Bremen, Leobener Straße 3, Bremen D-28359, Germany

³Synthopol Chemie, Dr. rer. pol. Koch GmbH & Co. KG, Alter Postweg 35, Buxtehude D-21614, Germany

Correspondence to: A. Hartwig (E-mail: andreas.hartwig@ifam.fraunhofer.de)

ABSTRACT: Reactive pressure-sensitive adhesives (PSA) have to meet the requirements for sufficient tack prior to crosslinking but also high shear after crosslinking. This article examines the use of secondary acrylic dispersions with reactive groups and epoxy resin dispersions for such PSA. Long-term stable secondary PSA dispersions with high tack after film formation were obtained. Tack was dependent on the amount of carboxylic acid groups in the polymer as well as the base used for partial neutralization of the solvent-borne copolymers. Reactive PSA were prepared by mixing a secondary dispersion with high amounts of carboxylic acid groups with an epoxy resin dispersion providing no tack. Variation of mixing ratio gave reactive PSA with sufficient tack, peel, and shear prior to crosslinking. Crosslinking of these reactive PSA at elevated temperatures led to high shear which was limited by incomplete molecular mixing of both phases. © 2018 Wiley Periodicals, Inc. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 46315.

KEYWORDS: crosslinking; emulsion polymerization; pressure sensitive adhesives; radical polymerization; resins

Received 29 October 2017; accepted 25 January 2018

DOI: 10.1002/app.46315

INTRODUCTION

Aqueous acrylic dispersions have received much attention in recent years due to low VOC and thus environmental friendliness.^{1–3} Acrylic dispersions are prepared mainly by two synthesis routes namely the acetone process and emulsion polymerization.^{4–6} These dispersions are used for a wide range of pressure-sensitive adhesives (PSA) and coatings applications and tend to replace solvent-borne systems. Emulsion polymerization of acrylic monomers leads to primary dispersions in which the polymerization and formation of the dispersion takes place at the same time.⁷ The acetone process consists of the consecutive preparation of a solvent-borne acrylic copolymer with carboxylic acid groups and formation of a secondary dispersion upon partial neutralization, addition of water as well as removal of solvent.^{8,9} Influences on the particle size distributions are well known for the preparation of polyurethane dispersions also prepared by the acetone process.^{10–13} In contrast to primary dispersions no to little amounts of surfactants are necessary for the preparation of secondary dispersions because of self-emulsifying properties of the carboxylate anions at the polymer chains formed during neutralization. A considerable amount of literature has been published on different synthesis routes of

secondary dispersions for coating applications.^{14–20} These routes differ mainly on the nature of ionic groups originating from different functional groups such as carboxyl, hydroxyl, and epoxy groups. Polymer dispersions synthesized by emulsion polymerization and the acetone process lead to polymer films with completely different mechanical properties. Side reactions during emulsion polymerization such as chain transfer reactions give elastomeric high molecular weight particles while solution polymerization lead to thermoplastic low molecular weight polymers and hence thermoplastic particles of the secondary dispersions.^{21–23} Crosslinking of the elastomeric particles influence the performance of the final polymer film by limited interdiffusion due to formation of discontinuous networks.^{24,25} Previous research has found formation of continuous networks for elastomeric particles upon optimization of polymer architecture and crosslinking.^{26–28} In contrast to emulsion based polymers solvent-borne acrylic polymers always give continuous networks leading to improved shear.^{29,30} The acetone process transfers continuous network forming solvent-borne acrylic copolymers to aqueous secondary dispersions with low VOC. Yet, primary acrylic dispersions have a pivotal role in PSA applications while secondary acrylic dispersions are mainly used for coating applications. So far, very little attention has been paid to the role of

Additional Supporting Information may be found in the online version of this article.

© 2018 Wiley Periodicals, Inc.

ADVANCED
SCIENCE NEWS
advancesciencenews.com

46315 (1 of 10)

J. APPL. POLYM. SCI. **2018**, DOI: 10.1002/APP.46315