

Synthese und Charakterisierung von Epoxy/Acrylat Core-Shell Dispersionen und ihre Eignung für Korrosionsschutzbeschichtungen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

Dr. rer. nat.

der Fakultät für Naturwissenschaften

der Universität Paderborn

vorgelegt von

Daniel Kommer

geb. in Aalen

Erstgutachter

Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Bremser

Zweitgutachter

Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier

Paderborn, den 19.05.2026

Kurzfassung

Wasserbasierte Epoxy/Acrylat-Polymerdispersionen mit weicher Kern/harte Schale-Morphologie wurden zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit mit unterschiedlichen Epoxyanteil synthetisiert. Hierfür wurden sechs unterschiedliche Mono- und Diglycidylverbindungen zuvor mit Methacrylsäure und Triphenylphosphin in Substanz modifiziert. Der Einbau in die erste Polymerphase erfolgte mit der Miniemulsionspolymerisation auf drei Arten: in den weichen hydrophoben Kern (Kern-Schale), in die harte polare Schale (inverse Kern-Schale) und in einen einphasigen homogenen Latexpartikel. Zur Charakterisierung wurden die Latexpartikel mit DLS, REM und AFM untersucht. Die Umhüllung der weichen Phase durch die harte Phase ist unvollständig. Es kommt zur Bildung isolierter Inseln, was auf eine kinetisch kontrollierte Partikelmorphologie schließen lässt. Der Einfluss des Einbauortes auf die mechanischen und thermischen Polymereigenschaften wurde mit Zugversuchen und DSC ermittelt. Des Weiteren wurden die resultierenden Filmeigenschaften, sowie die Stabilität der Latizes mit der Bestimmung der MFT, des Gelgehalts, der Wasseraufnahme der freien Filme und der Pendeldämpfung geprüft. Mit der neutralen Salzsprühnebelprüfung wurden ausgewählte Dispersionen hinsichtlich ihres Korrosionsschutzvermögens in einem Screening untersucht. Dabei verringern bei den zweiphasigen Dispersionen die höhere Polarität und das niedrigere Molekulargewicht der harten Phase die Beständigkeit. Des Weiteren kommt dem Vernetzungsgrad und einer vorzeitigen Netzwerkbildung während der Synthese und Lagerung eine bedeutende Rolle bei der Filmbildung zu. Die Formulierung der Beschichtungen, wie z. B. Art und Menge des Koaleszenzmittels und Trocknungsbedingungen haben entscheidende Auswirkungen auf die Barrierewirkung und Wasserbeständigkeit der Beschichtungen.

Abstract

Soft core/hard shell epoxy/acrylate polymer dispersions with varied epoxy components were synthesized to enhance anti-corrosion performance. Previously, esterification between methacrylic acid and six different mono- and difunctional glycidyl ether was carried out in bulk using triphenylphosphine. The incorporation in the first polymer phase was conducted with miniemulsion polymerization in three ways: in the soft hydrophobic core (core-shell), in the hard polar shell (inverted core-shell) and in the homogenous latex particle. The morphology was characterized with DLS, DSC, SEM and AFM in detail. Engulfment of the soft phase through the hard phase is incomplete and isolated islands are formed indicating a kinetically controlled particle morphology. How the location of the epoxy compounds affects the performance and shelf-life of the latexes and films was investigated with tensile test and measurements of MFFT, gel content, water absorption and *König* hardness. The anti-corrosion behavior on a steel substrate, measured by salt-spray resistance, was determined on selected samples. High gel content and premature cross-linking during synthesis and storage prevent homogeneous film formation. Higher polarity and lower molecular weight of the hard phase decrease the durability. Type and amount of coalescing agents and drying conditions affect the barrier properties and water resistance of the formulated clear coatings.

Danksagung

Diese Dissertation entstand im Rahmen meiner wissenschaftlichen Tätigkeit am Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung IPA in Stuttgart. Ich möchte mich zuallererst aufs Herzlichste bei Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Bremser von der Universität Paderborn für die Aufnahme in den Arbeitskreis Coating Materials & Polymers, die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit, die zahlreiche Diskussionsbereitschaft und für die Begutachtung bedanken, ohne Sie wäre mir diese einzigartige Möglichkeit verwehrt geblieben.

Zudem danke ich Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier für die Bereitschaft das Zweitgutachten zu erstellen.

Besonders möchte ich mich bei meinem Betreuer und Abteilungsleiter der Lackchemischen Anwendungstechnik Herrn Dr. rer. nat. Ulrich Christ für seine hervorragende Betreuung und Unterstützung, die Fachdiskussionen und die kritische Durchsicht der Arbeit bedanken.

Für die Förderung dieser Arbeit möchte ich mich im gleichen Maß bei Herrn Dr. rer. nat. Michael Hilt und der Forschungsgesellschaft für Pigmente und Lacke e. V. bedanken.

Außerdem möchte ich mich an dieser Stelle ganz herzlich bei der Abteilung Lackchemische Anwendungstechnik und all den hilfsbereiten Mitarbeiter:innen am Fraunhofer IPA bedanken. Vielen Dank für die super Zusammenarbeit, tolle Arbeitsklima und Hilfen die ich während meiner Zeit am IPA von Euch erhalten habe.

Ein weiterer besonderer Dank geht an das Analytik-Team mit Prof. Dr. Katharina Weber, Dr. Volker Wegmann, Dr. Pietschmann, Markus Keuerleber, Annette Krug und Rainer Bürsner für die zahllosen Messungen an der DSC und der ATR-FTIR, der Einlernung an den Geräten und den wertvollen Diskussionen.

Dr. Cornelia Englert, Dr. Martin Kommer und Dr. Simon Stocker möchte ich besonders für ihre kritische Durchsicht und für Korrekturvorschläge zu dieser Arbeit danken. Cornelia, Olga, Stefanie, Ingo, Heinz, Ann-Kathrin, Anika und Kader danke ich für die freundschaftliche Kollegialität und moralischen Beistand.

Außerdem möchte ich mich von ganzem Herzen bei meiner Familie bedanken.

Zum Schluss möchte ich mich bei meiner Frau Anja für ihre stetige Ermutigung, ihre Motivation und ihre Unterstützung während der Promotionszeit bedanken. Meiner Tochter Helena und meinem Sohn Gregor danke ich, denn sie zaubern mir in dieser anstrengenden Zeit immer ein Lächeln auf die Lippen und zeigen mir was wirklich wichtig ist im Leben.

Abkürzungsverzeichnis

AA	Acrylsäure	MAA	Methacrylsäure
AIBN	2,2'-Azobis(isobutyronitril)	MFT	Mindestfilmbildetemperatur
AK	Alkydharz	mg	Milligramm
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid	mL	Milliliter
APS	Ammoniumperoxodisulfat	mm	Millimeter
ATRP	engl. Atom Transfer Radical Polymerization	MMA	Methylmethacrylat
BDG	Butyldiglycol	NaCl	Natriumchlorid
BG	Butylglycol	NaHCO ₃	Natriumhydrogencarbonat
CA	Cetylalkohol	NaPS	Natriumperoxodisulfat
CaCO ₃	Calciumcarbonat	n-BA	n-Butylacrylat
CMC	engl. kritische Mizellbildungskonzentration	Ne	Neon
CRS	engl. kalt-gewalzter Stahl	nm	Nanometer
CTA	engl. Kettenübertragungsreagenz	NMP	engl. Nitroxid-vermittelte Polymerisation
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid	O/W	Öl-in-Wasser
d. h.	das heißt	PANI	Polyanilin
DBTL	Dibutylzinndilaurat	PBA	Polybutylacrylat
DDM	Dodecylmercaptan	PCS	Photonenkorrelationsspektroskopie
DLVO	nach <i>Derjaguin, Landau, Verwey</i> und <i>Overbeek</i>	PDI	Polydispersitätsindex
DMA	dynamisch-mechanische Analyse	P(E/B- <i>b</i> -EO)	Poly(ethylen- <i>co</i> -butylen)- <i>b</i> -poly(ethylenoxid)
DMA	Dodecylmethacrylat	PEEP	engl. power-feed Emulsionspolymerisation
DSC	engl. dynamische Differenzkalorimetrie	PMMA	Polymethylmethacrylat
EGDMA	Ethylenglycoldimethacrylat	PPy	Polypyrrol
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	PSt	Polystyrol
EP	Epoxidharz	PUD	Polyurethandispersion
Fa.	Firma	PVP	Polyvinylpyrrolidon
Fe ₂ O ₃	Eisen(III)-oxid	QELS	quasi-elastische Lichtstreuung
FG	Feststoffgehalt	rel. F.	relative Feuchtigkeit

Abkürzungsverzeichnis

FK	Festkörper	R _a	Mittenrauwert
FT	Fourier Transform	RAFT	engl. reversible Additions-Fragmentierungs Ketten-übertragungs Polymerisation
g	Gram	REM	Rasterelektronenmikroskopie
Gew.-%	Gewichtsprozent	SANS	engl. Kleinwinkelneutronen-streuung
GMA	Glycidylmethacrylat	SDBS	Natriumdodecylbenzolsulfonat
GO	Graphenoxid	SDS	Natriumdodecylsulfat
GPC	Gelpermeationschromatographie	SiO ₂	Siliziumdioxid
H ₂ O	Wasser	SKP	engl. Raster-Kelvinsonde
HD	n-Hexadecan	SMA	Stearylmetacrylat
He	Helium	SP	gesättigter Polyester
HEA	2-Hydroxyethylacrylat	SST	Salzsprühnebeltest
HEMA	2-Hydroxymethacrylat	St	Styrol
HLB	engl. hydrophilic-lipophilic-balance	SZ	Säurezahl
HQ	Hydrochinon	THF	Tetrahydrofuran
HUFT	nach <i>Hansen, Ugelstad, Fitch</i> und <i>Tsai</i>	TiO ₂	Titandioxid
IOMP	3-Isooctylmercaptopropionat	TPP	Triphenylphosphin
IPDI	Isophorondiisocyanat	UP	ungesättigter Polyester
IR	Infrarot	UV	Ultraviolett
kg	Kilogramm	VAc	Vinylacetat
KOH	Kaliumhydroxid	VIS	engl. visible, sichtbarer Bereich
KPS	Kaliumperoxodisulfat	VOC	engl. flüchtige organische Verbindungen
KW	Kondenswasser	W/O	Wasser-in-Öl
LMA	Laurylmethacrylat	z. B.	zum Beispiel
PU	Polyurethan	µm	Mikrometer

Formelverzeichnis

A_T	totale Oberfläche des Polymers	nm^2
a_s	Oberflächenplatzbedarf eines Tensid-moleküls	nm^2
c	Konzentration	mol L^{-1}
c_p	spezifische Wärmekapazität	$\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$
D	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_{VS}	mittlerer Volumen-Oberflächen Durchmesser	
d	Durchmesser	nm
$[E]$	Emulgatorkonzentration	mol L^{-1}
$F_{\max}$	maximale Zugkraft	N
H	Enthalpie	J
I	Ionenstärke	mol L^{-1}
$[I]$	Initiatorkonzentration	mol L^{-1}
j_{crit}	kritische Kettenlänge	$[-]$
k_p	Kettenwachstumsgeschwindigkeitskonstante	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
M	molare Masse	g mol^{-1}
m	Masse	g
$[M]$	Monomerkonzentration	mol L^{-1}
n	Stoffmengenkonzentration	mol L^{-1}
n_D	Brechungsindex des Dispersionsmediums	$[-]$
N_p	Partikelkonzentration	mL^{-1}
$\bar{n}$	mittlere Radikalanzahl pro Partikel	$[-]$
p_L	<i>Laplace</i> -Druck	Pa
$q, \vec{q}$	Streuvektor	$[-]$
$\dot{Q}$	Wärmefluss	W
r	Radius	nm
R_a	Mittenrauwert	μm
R_H	hydrodynamischer Radius	nm
R_p	Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit pro Volumeneinheit	$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
t	Zeit	s
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}, \text{K}$
T_g	Glasübergangstemperatur	$^{\circ}\text{C}$
U	Umsatz	$\%$
V	Volumen	L
V_T	totale Volumen des Polymers	cm^3
w	Massenanteil	$\%$

Formelverzeichnis

z	Polymerisationsgrad	[-]
β	Heizrate	K min ⁻¹
γ	Oberflächenspannung	mN m ⁻¹
ϵ_r	Dielektrizitätskonstante	[-]
ζ	Zeta-Potential	mV
η	dynamische Viskosität	mPa s
θ	Streuwinkel	°
λ_0	Wellenlänge des einfallenden Lichts	nm
λ_D	Debye-Länge	nm
τ	relativer zeitlicher Abstand	[-]
ρ	Dichte	g cm ⁻³
χ	Oberflächenbedeckungsgrad	%
Ψ	Oberflächenpotential	mV

Konstanten

k_B	<i>Boltzmann</i> -Konstante	1,38064852·10 ⁻²³	J K ⁻¹
N_A	<i>Avogadro</i> -Konstante	6,02214129·10 ²³	mol ⁻¹
e	Elementarladung	1,60517662·10 ⁻¹⁹	C
ϵ_0	elektrische Feldkonstante	8,85418781·10 ⁻¹²	F m ⁻¹
π	Kreiszahl Pi	3,14592653	[-]
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	299 792 458	m s ⁻¹
h	<i>Planck</i> 'sches Wirkungsquantum	6,62607015·10 ⁻³⁴	J s
R	allgemeine Gaskonstante	8,31446261	J mol ⁻¹ K ⁻¹

Inhaltsverzeichnis

KURZFASSUNG	I
ABSTRACT	II
DANKSAGUNG	III
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	V
FORMELVERZEICHNIS.....	VII
INHALTSVERZEICHNIS.....	IX
1. EINLEITUNG	1
1.1 STRUKTURIERTE MEHRPHASIGE LATEXPARTIKEL	1
1.2 BESONDERE EIGENSCHAFTEN VON EPOXID- UND ACRYLATBASIERTEN BINDEMITTELSYSTEME	2
1.3 MOTIVATION UND ZIELSETZUNG.....	4
2. THEORIE UND GRUNDLAGEN	5
2.1 POLYMERDISPERSIONEN	5
2.2 EMULSIONSPOLYMERISATION.....	6
2.2.1 Allgemeine Betrachtungsweise.....	6
2.2.2 Mechanismus der Emulsionspolymerisation.....	7
2.2.3 Kinetik der Emulsionspolymerisation	10
2.2.4 Partikelmorphologie.....	11
2.3 MINIEMULSIONSPOLYMERISATION	13
2.4 STABILISIERUNG HETEROGENER SYSTEME.....	17
2.5 KORROSIONSSCHUTZ DURCH BESCHICHTUNGEN.....	23
2.5.1 Korrosion und Korrosionsschutz.....	23
2.5.2 Korrosionsschutzbeschichtungen	25
2.5.3 Filmbildung wässriger Polymerdispersionen	27
2.6 MESSMETHODEN	30
2.6.1 Dynamische Lichtstreuung	30
2.6.2 Rasterkraftmikroskopie	32
3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	34
3.1 MODIFIZIERUNG DER GLYCIDYLVERBINDUNGEN MIT METHACRYLSÄURE.....	34
3.1.1 Vorversuche zur Modifizierung der Glycidylverbindungen.....	36
3.1.2 Modifizierung der monofunktionellen Glycidylverbindungen	41
3.1.3 Modifizierung der Diglycidylether	42
3.2 SYNTHESE DER WÄSSRIGEN POLYMERDISPERSIONEN	45

3.2.1	Synthese der Kern-Schale-Referenzdispersion	45
3.2.2	Synthese des einphasigen Latexpartikels mit modifizierten Glycidylverbindungen	56
3.2.3	Synthese der weicher Kern/harte Schale-Morphologie mit modifizierten Glycidylverbindungen	65
3.2.4	Synthese der zweiten Polymerstufe der weicher Kern/harte Schale-Morphologie mit semi-kontinuierlicher Emulsionspolymerisation.....	77
3.3	CHARAKTERISIERUNG DER FILMEIGENSCHAFTEN	94
3.3.1	Mindestfilmbildetemperatur	94
3.3.2	Mechanische Eigenschaften	105
3.3.3	Wasseraufnahme.....	115
3.3.4	Untersuchung des Korrosionsschutzvermögens von Beschichtungen der Polymerdispersionen.....	122
4.	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE.....	128
5.	ANHANG.....	132
5.1	EXPERIMENTELLE DETAILS – SYNTHESE UND METHODEN.....	132
5.1.1	Materialien.....	132
5.1.2	Geräte	134
5.1.3	Modifizierung der Glycidylverbindungen mit Methacrylsäure	136
5.1.4	Synthese der Polymerdispersionen.....	142
5.1.5	Charakterisierung der Latexdispersionen	158
5.1.6	Untersuchung der Korrosionsschutzwirkung.....	164
5.2	ULTRASCHALLDISPERGIERUNG.....	166
5.3	ERGEBNISSE DER EMULSIONS- UND MINIEMULSIONSPOLYMERISATIONEN	167
5.4	FOURIER-TRANSFORM-INFRAROTSPEKTROSKOPIE.....	172
5.4.1	Modifizierung der Glycidylverbindungen mit Methacrylsäure	172
5.4.2	Einbau in einphasigen homogenen Partikel	184
5.4.3	Einbau in weiche Phase der Kern-Schale-Morphologie.....	203
5.4.4	Einbau in harte Phase der inversen Kern-Schale-Morphologie	222
5.5	DYNAMISCHE DIFFERENZKALORIMETRIE.....	237
5.5.1	Vorversuche.....	237
5.5.2	Einphasiger homogener Latexpartikel	240
5.5.3	Kern-Schale-Morphologie	250
5.5.4	Inverse Kern-Schale-Morphologie.....	260
5.6	WASSERAUFNAHME.....	268
5.6.1	Einphasiger Latexpartikel.....	268
5.6.2	Kern-Schale-Morphologie	269
5.6.3	Inverse Kern-Schale-Morphologie.....	270

5.7	MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN.....	271
5.7.1	Einphasiger Latexpartikel	271
5.7.2	Kern-Schale-Morphologie.....	272
5.7.3	Inverse Kern-Schale-Morphologie.....	273
5.8	SALZSPRÜHNEBELPRÜFUNG.....	274
6.	LITERATUR	276
7.	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	288
8.	TABELLENVERZEICHNIS.....	294
9.	ERKLÄRUNG.....	297

1. Einleitung

Wasserbasierte Beschichtungsstoffe kommen heutzutage in vielfältiger Weise zum Einsatz. Eine wichtige Aufgabe besteht darin, verschiedene Werkstoffe und Untergründe vor Umwelteinflüssen und korrosionsfördernden Substanzen zu schützen. Im leichten und mittleren Korrosionsschutz von metallischen Werkstoffen haben sich Reinacrylat- und Styrol/Acrylat-Polymerdispersionen etabliert. Der schwere Korrosionsschutz wird von lösemittelbasierten, zweikomponentigen (2K-) Acrylat-, Epoxid-, Silikon- und Polyurethanbeschichtungen dominiert [1–7].

1.1 Strukturierte mehrphasige Latexpartikel

Strenger werdende gesetzliche Auflagen und ein zunehmendes Umweltbewusstsein haben die Entwicklung von wasserbasierten, UV-härtbaren, lösemittelarmen (High-Solid) und lösemittelfreien (Pulverlacke) Beschichtungssystemen vorangetrieben. Man ist bestrebt flüchtige organische Verbindungen (engl. *volatile organic compounds* VOC), die u. a. beim Filmbildungsprozess beteiligt sind, zu reduzieren oder komplett darauf zu verzichten [1-5,7,8].

Erste Ansätze waren Mischungen (*Blends*) zweier Dispersionen unterschiedlicher Eigenschaften. Allerdings kann es bei der Filmbildung zur Phasentrennung der Polymere kommen, was zu uneinheitlichen, trüben Filmen führt [9]. Mit mehrphasigen Polymerpartikeln konnte das Eigenschaftsprofil von Dispersionen verbessert werden. Die Herstellung erfolgt über eine mehrstufige Emulsionspolymerisation. Je nach thermodynamischen und kinetischen Faktoren während der Synthese können vielfältige Partikelmorphologien, wie (inverse) Kern-Schale Phasenstrukturen resultieren. Im Bereich der Lacke und Beschichtungsstoffe sind einphasige homogene und mehrphasige Latexpartikel, Blends oder Latexpartikel mit Gradientenstrukturen weit verbreitet [10–21].

Bei Latexpartikeln mit hartem Kern (Glasübergangstemperatur $T_g > 50\text{ °C}$) und weicher Schale ($T_g < 10\text{ °C}$) sorgt der Kern für Härte und Beständigkeit, die Schale ermöglicht eine gute Filmbildung. Allerdings können diese Kern-Schale-Polymere zu Oberflächenklebrigkeit sowie geringer Anschmutzungs- und Blockresistenz neigen [21–25]. In EP 0184091B1 [26] bildet ein weiches unpolares Polymer den Kern,

gefolgt von einem glasartigen, harten Polymerisat in der zweiten Stufe. Diese Latizes zeichnen sich besonders durch eine hohe Blockfestigkeit aus.

Zur Reduzierung des Emulgatorgehalts findet die invertierte Kern-Schale-Morphologie Anwendung. Im ersten Schritt erfolgt die Erzeugung eines säuregruppenhaltigen Polymers mit hoher T_g ($> 50\text{ }^{\circ}\text{C}$). Nach Neutralisierung dient dieses als *in-situ* Stabilisator für die nachfolgende Polymerisation [27–29]. Um die freie Oberflächenenergie des Systems zu minimieren, findet Inversion der beiden Phasen statt [17,30–32]. Aufgrund polarer Gruppen kommt es zur Hydroplastifizierung der Polymerketten, bei der Wassermoleküle als VOC-freier Weichmacher agieren. Daraus resultiert eine niedrigere Mindestfilmbildetemperatur (MFT) [16,18,33–37].

In anderen Patentschriften [38,39] werden im ersten Schritt säurearme, *in-situ* erzeugte Schutzkolloide unter Zugabe polarer Verbindungen, wie (Meth-) Acrylamid zur Stabilisierung eingesetzt. Stickstoff- und phosphathaltige Gruppen haben zudem einen positiven Einfluss auf die Nasshaftung und Scheuerbeständigkeit der Beschichtung [23,40,41]. EP 0853636B1 [42] und EP 1434803B1 [43] zeigen die Synthese von Emulsionspolymerisate mit Gradientenmorphologie und deren Einsatz im Beschichtungsbereich auf.

Für die Herstellung festkörperreicher Dispersionen mit niedriger Viskosität (engl. *High-Solid Low-Viscosity*, $> 50\text{ }\%$ Festkörper) können bimodale Dispersionen, also Blends mit zwei definierten Partikelgrößen oder über sekundäre Nukleierung, *in-situ* erzeugte multimodale Latizes eingesetzt werden [44,45].

1.2 Besondere Eigenschaften von epoxid- und acrylatbasierten Bindemittelsysteme

Herausragende Korrosionsschutzwirkung und Substrathaftung, mechanische und thermische Eigenschaften sowie exzellente Chemikalienresistenz zählen zum Profil der Epoxidharzsysteme. Bisphenol A-Diglycidylether (BADGE) zeigen aufgrund ihres hydrophoben Polymerrückgrats eine geringe Wasseraufnahme. Zusammen mit den freien Epoxy-, Hydroxyl-, sowie den gebundenen Ether-Gruppen kann eine sehr gute Haftung zu einer Vielzahl an Substraten erzielt werden. Des Weiteren dienen die OH-Gruppen und Oxiranringe als Vernetzungsstellen zum Aufbau eines duroplastischen

Netzwerks. Typische Härterkomponenten sind Verbindungen auf Basis von Aminen, Carbonsäuren, Carbonsäureanhydriden, Isocyanaten, Phenolen, Ketaminen oder Melaminen. Den positiven Eigenschaften gegenüber stehen die geringe Flexibilität, geringe Wetterbeständigkeit und Schlagzähigkeit, Sprödigkeit sowie die gesundheitlichen Aspekte [1–7,75].

Ein breites Spektrum an unterschiedlichen Eigenschaften, wie Flexibilität, Hydrolyse- und Wetterbeständigkeit und Glanzretention kann mit Acrylatharzen erzielt werden. Außerdem stehen funktionelle Monomere für eine Vielzahl von Selbstvernetzungs- und Härtungsreaktionen zur Verfügung. So lassen sich sowohl ein- (1K) als auch zweikomponentige (2K) Polymerdispersionen formulieren [12,22,23,75,76]. Bereits synthetisierte carboxyl- oder hydroxylfunktionalisierte Latizes können durch Zugabe von höherfunktionellen Epoxyverbindungen in duroplastische Beschichtungen überführt werden. Bei 2K-Systemen kann aufgrund von Unverträglichkeit zwischen Epoxid und Acrylat eine ungleichmäßige Vernetzung resultieren [77].

In zahlreichen Arbeiten [67,69,75,78–89] werden die Miniemulsions- und die Emulsionspolymerisation bei der Herstellung von Hybridpolymeren eingesetzt. Die Anbindung des Polyacrylats bei Bisphenol-basierten Epoxidharzen findet am aliphatischen Polymerrückgrat über Wasserstoffabstraktion statt (Pfropfung). Da ungebundenes Epoxidharz und Acrylat verbleiben, kann es zur Phasenseparation bei der Filmbildung kommen. Bilden sich Makrodomänen im Film aus, können die Eigenschaften nicht verbessert werden [67].

Durch eine teilweise Veresterung der Epoxygruppen mit einer α,β -ungesättigten Carbonsäure konnte, wie *Tang et al.* [84] veröffentlichten, eine Erhöhung des kovalent angebundenen Polyacrylats (bis zu 85 %) erzielt werden. Einen weiteren Vorteil bietet das EP-Harz, da es zusätzlich als osmotisches Reagenz bei der Miniemulsionspolymerisation fungiert [46,84]. Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Acrylat/Epoxy-Hybridpolymeren ist die Copolymerisation mit Glycidylmethacrylat (GMA). Allerdings besitzt GMA eine moderate Wasserlöslichkeit und die Hydrolyse der Epoxygruppen ist stark vom pH-Wert und der Reaktionstemperatur abhängig [6,81,90,91]. Bei *Kawahara et al.* [78] konnten mit der Miniemulsionspolymerisation nahezu alle Epoxygruppen des EP-Harzes während der Reaktion vor Hydrolyse geschützt werden.

1.3 Motivation und Zielsetzung

In dieser Arbeit soll untersucht werden, ob sich durch Hybridisierung mit Glycidylverbindungen das Korrosionsschutzvermögen einer wasserbasierten mehrphasigen Acrylatdispersion verbessern lassen. Der Einbau soll auf drei Arten erfolgen (vergleiche Abbildung 1-1): in den Kern mit niedriger T_g (weich), in die Schale mit hoher T_g (hart) und in einen einphasigen homogenen Partikel. Die Gesamtkonzentration im Partikel soll jeweils 5 %, 10 % und 20 % betragen. Dabei werden sechs unterschiedliche Epoxyverbindungen mit Methacrylsäure verestert. Ein flüssiger Bisphenol A-Diglycidylether dient als Vergleichssystem. Für die Herstellung der ersten Polymerphase (Kern) wird die Miniemulsionspolymerisation verwendet. Die zweite Polymerstufe erfolgt mit der semi-kontinuierlichen Emulsionspolymerisation. Die drei Synthesestrategien sollen den Einfluss auf die mechanischen und thermischen Polymereigenschaften, die Mindestfilmbildetemperatur, den Vernetzungsgrad und die Wasseraufnahme der freien Filme aufzeigen. Für die neutrale Salzsprühnebelprüfung werden Klarlacke formuliert und auf kalt-gewalzten Stahlblechen appliziert. Am Ende soll durch eine Gegenüberstellung eine mögliche Substitution der Bisphenol A-Diglycidylethern diskutiert werden.

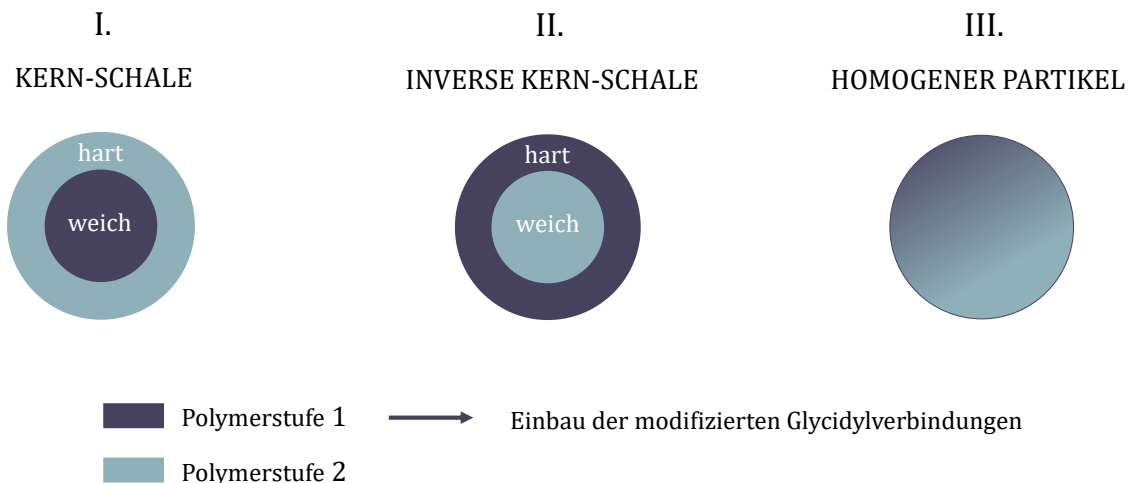


Abbildung 1-1: Synthese der ein- und mehrphasigen Polymerdispersionen und Einbau der modifizierten Epoxyverbindungen in die erste Polymerphase.

2. Theorie und Grundlagen

2.1 Polymerdispersionen

Polymerdispersionen sind Heterophasensysteme, die aus zwei nicht oder kaum miteinander mischbaren Substanzen bestehen. Dabei wird zwischen der fein verteilten (dispersen) und der kontinuierlichen Phase unterschieden. Als Dispersionsmedien kommen zum Beispiel Wasser oder organische Lösungsmittel zum Einsatz. Aus ökologischer und ökonomischer Sicht sind Polymerdispersionen, bei denen Wasser als Dispersionsmedium verwendet wird, in der Industrie besonders bedeutungsvoll [2,3,12,19,21,92]. Polymerdispersionen lassen sich in natürlich vorkommend und synthetisch unterteilen. Die Emulsionspolymerisation ist das industriell bedeutendste Herstellungsverfahren. Andere Synthesarten sind die Miniemulsions-, Mikroemulsions-, Dispersions- sowie die Suspensionspolymerisation [2,3,12]. Die Anwendungsgebiete reichen von der Papier- und Textilproduktion über die Lack-, Klebstoff- und Bauindustrie bis hin zu Biomaterialien und der Medizintechnik [12,19,21,92,95]. Die Lack- und Klebstoffindustrie sind der größte Absatzmarkt von Polymerdispersionen weltweit (Abbildung 2-1) [19].

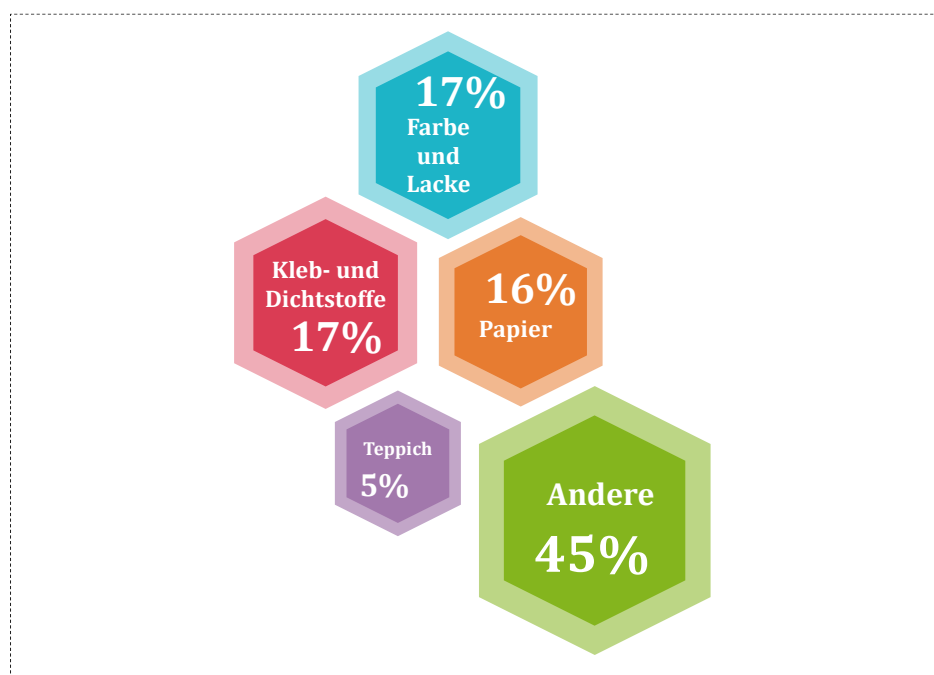


Abbildung 2-1: Anwendungsgebiete wässriger Polymerdispersionen in Anlehnung an [19].

2.2 Emulsionspolymerisation

2.2.1 Allgemeine Betrachtungsweise

Hauptbestandteile sind die wässrige Phase, Monomere, Emulgatoren und Initiatoren. Wasser als kontinuierliche Phase besitzt verfahrenstechnische und ökologische Vorteile, wie z. B. einfach einzustellende isotherme Bedingungen, geringe Viskosität sowie nicht-toxische und nicht-entflammbare Eigenschaften. Wichtige radikalisch polymerisierbare Monomere sind neben Acryl- und Methacrylverbindungen unter anderem Styrol, 1,3-Butadien, Vinylacetat sowie Vinylchlorid.

Ausgangspunkt ist die Emulsionsbildung mithilfe eines Öl-in-Wasser Emulgators (O/W-Tensid). Eine der Aufgaben besteht darin, die Emulsion durch einen elektrostatischen und/oder sterischen Stabilisierungsmechanismus gegen Koaleszenz der Monomertröpfchen zu schützen (vgl. Kapitel 2.4).

Zur Initiierung werden radikalbildende Initiatoren verwendet. Wichtige anionische Vertreter sind Kalium- (KPS), Natrium- (NaPS) und Ammoniumperoxodisulfat (APS). Des Weiteren spielen auch Azoverbindungen, wie z. B. Azobis(*isobutyronitril*) (AIBN), organische Peroxide, wie Benzoylperoxid (BPO), als auch Redoxsysteme eine große Rolle. Zusätzlich werden weitere Additive zur Einstellung des pH-Wertes oder Biozide hinzugefügt [12,19,96,92].

Emulsionen können aufgrund unterschiedlicher Stabilität und Tropfengröße in drei Kategorien unterteilt werden: Makro-, Mini- und Mikroemulsion (Abbildung 2-2) [12]. Dabei ist die Makroemulsion aus thermodynamischer Sicht instabil, es kommt ohne Energieeintrag nach wenigen Minuten zur Phasenseparation. Mikroemulsionen mit Tropfengrößen im Bereich von 10-100 nm können über Jahrzehnte thermodynamisch stabil sein. Für ihren Aufbau werden hohe Mengen an zumeist ionischen Emulgatoren in Kombination mit Co-Solventien (kurzkettige Alkohole) eingesetzt. Miniemulsionen mit Tröpfchengrößen zwischen 50-500 nm dagegen sind metastabil. Die Herstellung erfolgt mit Tensiden, einem hydrophoben Reagenz mit extrem geringer Wasserlöslichkeit (z. B. *n*-Hexadecan) und dem Eintrag hoher Scherkräfte, z. B. mittels Ultraschall oder Hochdruckhomogenisierung [12,19].

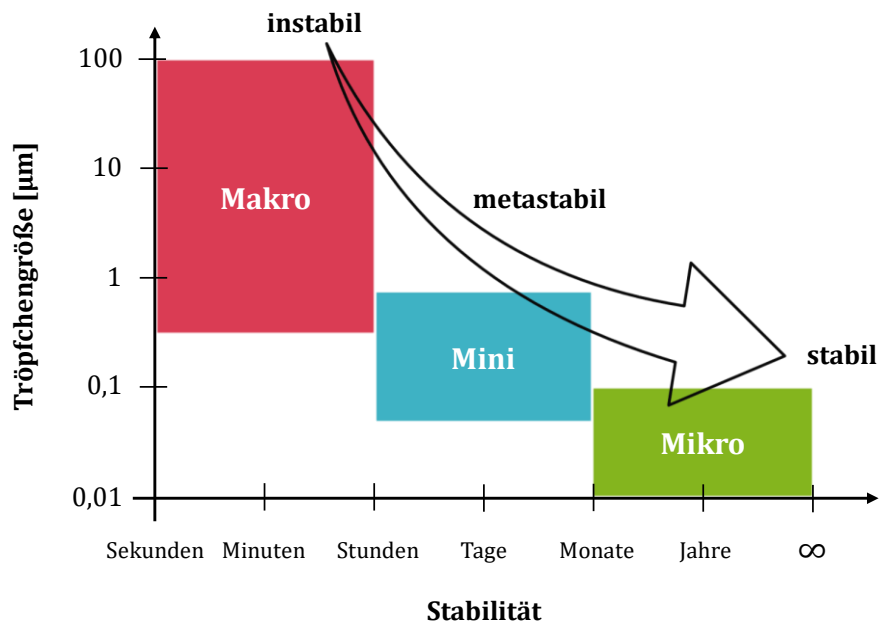


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Tröpfchengröße und thermodynamischen Stabilität der drei Hauptklassen von Emulsionen in Anlehnung an [12].

2.2.2 Mechanismus der Emulsionspolymerisation

Eine der ersten qualitativen Beschreibungen zum Mechanismus stellte *Fikentscher* [97] im Jahr 1938 auf. Das von *Harkins* vorgeschlagene Modell war Ausgangspunkt für die quantitativen Betrachtungen zur Kinetik von *Smith* und *Ewart* [98,99,100]. In den darauffolgenden sechzig Jahren erfolgten durch zahlreiche Wissenschaftler und Arbeitsgruppen [101–108] Erweiterungen und Präzisierungen der *Smith-Ewart* Theorie [12,19,109,110].

Zu Beginn liegt das Monomer in Form von Tröpfchen mit einem Durchmesser von 1-10 μm in der wässrigen Phase vor. Wird der Emulgator dabei oberhalb seiner kritischen Mizellbildungskonzentration CMC (engl. *critical micelle concentration*) eingesetzt, können zudem leere und mit Monomer gequollene Mizellen ($d = 5\text{-}15\text{ nm}$, $10^{19} - 10^{21}\text{ L}^{-1}$) vorhanden sein. Der überwiegende Teil befindet sich in Monomertröpfchen, welche während der Polymerisation als Reservoir dienen [12,96].

Basierend auf den von *Harkins* [98,99] erarbeiteten Theorien, durchläuft die Emulsionspolymerisation drei Intervalle (Abbildung 2-3) [12,19,109].

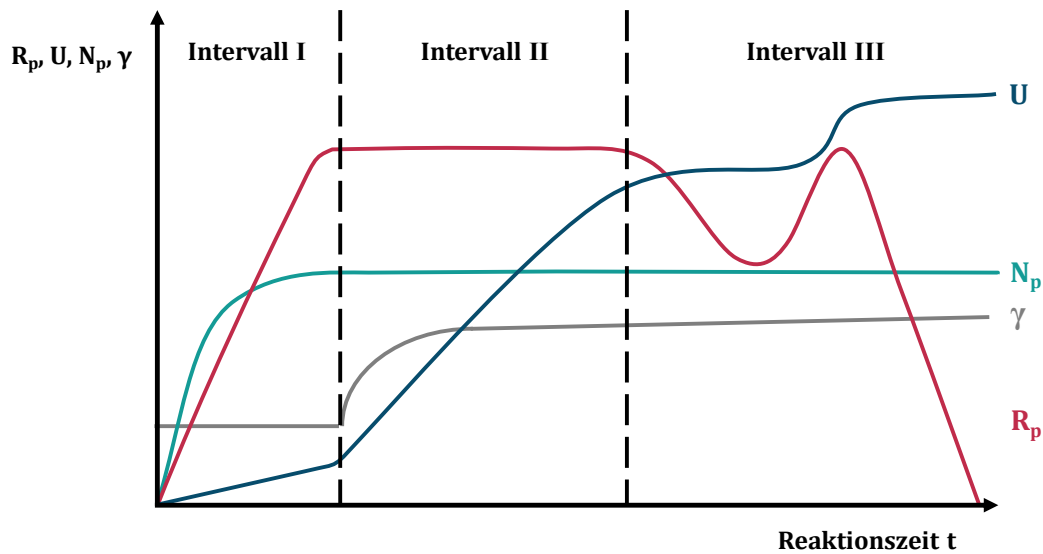


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Emulsionspolymerisation in drei Intervalle nach *Harkins* [98]. Darstellung des zeitlichen Verlaufs, der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit R_p , des Umsatzes U , der Partikelanzahl N_p und der Oberflächenspannung γ . Intervall I = Partikelnukleierungsphase, Intervall II = Wachstumsphase (Polymerisation in Latexpartikel), Intervall III = Abbruchphase mit Gelpeak.

Intervall I wird als Nukleierungsphase bezeichnet. Mit der Initiatorzugabe startet die Polymerisation. Die entstandenen freien Radikale reagieren mit den in der wässrigen Phase wenig gelösten Monomermolekülen. Nach *Maxwell* und *Morrison et al.* [111] wachsen diese weiter zu Oligomer-Radikalen und diffundieren in die mit Monomer gequollenen Mizellen und bilden Polymerpartikel in der Größenordnung von $10^{16} - 10^{18} \text{ L}^{-1}$. Die Entstehung der Polymerisatteilchen kann dabei durch mizellare, homogene oder Tröpfchennukleierung erfolgen. Der Verbrauch reaktiver Spezies wird über Diffusion durch das Wasser kompensiert. Um eine ausreichende Stabilität zu gewährleisten adsorbieren Emulgatormoleküle auf den wachsenden Latexteilchen. Mit dem Verschwinden der Seifenmizellen steigt die Oberflächenspannung γ an und Intervall I endet mit einem Umsatz von 5-15 %.

Intervall II wird als Partikelwachstumsphase bezeichnet. Das II-te Intervall zeichnet sich durch seine konstante Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit und Partikelanzahl aus. Die Wachstumsrate der Latexteilchen wird von der Diffusionsgeschwindigkeit des Monomeren aus den Reservoirs bestimmt. Mit dem Verbrauch der Monomertröpfchen geht die Reaktion bei einem Umsatz von ca. 50-

70 % in die Abbruchphase (Intervall III) über. Die Latexpartikel haben ihre Endgröße erreicht. Mit der Abnahme der Monomerkonzentration innerhalb der Latexteilchen sinkt die Polymerisationsgeschwindigkeit exponentiell ab. Je nach Reaktionsbedingungen wird häufig ein Gelpeak (*Tromsdorff-Norrish* Effekt) [113,114] beobachtet. Die Partikelanzahl bleibt im Idealfall in dieser Phase der Reaktion ebenfalls konstant.

Der oben beschriebene Mechanismus stellt die mizellare Nukleierung dar [12,19,96,98,100,103–106,111,115]. Aufgrund der geringeren spezifischen Oberfläche und Anzahl der Monomertröpfchen (Faktor 10^8 weniger im Vergleich zu Mizellen), kann die Nukleierung in den Monomertröpfchen vernachlässigt werden [12,19,96,109]. Die von *Smith* und *Ewart* erweiterte Theorie beschreibt den Mechanismus bei $[E] < \text{CMC}$ und für moderat wasserlösliche Monomere nicht zufriedenstellend. *Priest* [116], *Roe* [117], *Fitch* und *Tsai* [118] stellten in diesem Zusammenhang den Mechanismus der homogenen Nukleierung auf. Die mathematische Quantifizierung dieses Mechanismus erfolgte wenige Jahre später von *Hansen* und *Ugelstad* und ist heute unter dem Namen „*HUFT*“-Theorie [108,118]. In Abwesenheit von Tensiden (oder $[E] < \text{CMC}$), bilden sich keine Mizellen in der Wasserphase aus. Die in der wässrigen Phase erzeugten Radikale lagern solubilisierter Monomermoleküle an. Diese Oligomerradikale können bis zu einer kritischen Kettenlänge j_{crit} wachsen und aus der kontinuierlichen Phase ausfallen (engl. *coil-to-globule transition*). Es kommt zur Bildung primärer Polymerpartikel. Die homogene Nukleierung kann auch nach Verbrauch der Seifenmizellen mit vorherrschendem mizellarem Nukleierungsmechanismus stattfinden [12,19,96,108,110,116–123]. Des Weiteren kann es bei kleinen *precursor* Partikeln zur Koagulation mit wachsenden, thermodynamisch stabilen Latexpartikeln kommen. Diese Partikelbildung infolge begrenzter Aggregation wurde in der Literatur beschrieben [124–128].

Wird die Anzahl der Monomertröpfchen vor Initiierung drastisch erhöht erfolgt die Teilchenbildung überwiegend durch Tröpfchennukleierung [12,19,96,129–133]. Dabei treten sowohl primäre Radikale als auch wasserlösliche Oligomerradikale direkt in die emulgierten Monomertröpfchen ein und starten die Polymerisation. Dieser Mechanismus ist vor allem bei der Miniemulsionspolymerisation besonders ausgeprägt [12].

2.2.3 Kinetik der Emulsionspolymerisation

Gleichung 2.1 beschreibt die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit R_p pro Volumeneinheit in Abhängigkeit von der Radikalkonzentration [100]:

$$R_p = - \frac{d[M]}{dt} = k_p [M]_p \bar{n} \frac{N_p}{N_A} \quad (2.1)$$

Hierbei ist $[M]$ die Monomerkonzentration (Index p = Partikel), k_p die Kettenwachstumsgeschwindigkeitskonstante, $\bar{n}$ die mittlere Radikalanzahl pro Partikel, N_p die Partikelkonzentration und N_A die Avogadrokonstante. Für die Gesamtzahl der Partikel N_p wurde folgender Zusammenhang zwischen Emulgator- $[E]$ und Initiatorkonzentration $[I]$ abgeleitet:

$$N_p \propto R_p \propto [E]^{0,6} [I]^{0,4} \quad (2.2)$$

Bei der Berechnung von R_p im stationären Zustand in Intervall II werden drei Fälle herangezogen. In Fall I ist die durchschnittliche Radikalanzahl kleiner als 1 ($\bar{n} \ll 1$). Die Wahrscheinlichkeit der Radikaldesorption der Radikale aus den Partikeln ist höher als der Radikaleintritt. Fall I ist bei Monomeren mit hohen Kettenübertragungskonstanten ausgeprägt [107]. Umgekehrt kann in Fall III $\bar{n} \gg 1$ sein. Manche Latexteilchen können aufgrund einer höheren Absorptions- als Terminierungsrate mehr Radikale enthalten. Häufig tritt dieser Fall bei hohen Umsätzen (Geleffekt) und größeren Teilchendurchmessern auf. Der wohl bekannteste Fall der *Smith-Ewart* Theorie ist Fall II bei dem $\bar{n}$ genau 0,5 entspricht und auf folgenden Annahmen basiert:

- es kommt im Intervall II weder zur Nukleierung noch zur Koagulation, d.h.
 $N_p = \text{const}$
- $[R] = \text{const}$
- Radikalabsorption startet Kettenwachstum in Partikel
- zweites eintretendes Radikal terminiert augenblicklich das Makroradikal
- drittes absorbiertes Radikal startet Kette erneut
- Abbruchgeschwindigkeit ist größer als Eintrittsgeschwindigkeit
- Radikalaustritt aus Latexteilchen wird vernachlässigt.

Im zeitlichen Mittel gesehen enthält demnach ein Latexteilchen entweder exakt ein freies Radikal oder keines ($\bar{n} = 0,5$). Aufgrund der langen Wachstumsphase können so hohe Molekulargewichte erzielt werden [12,19,96,100,107,110].

2.2.4 Partikelmorphologie

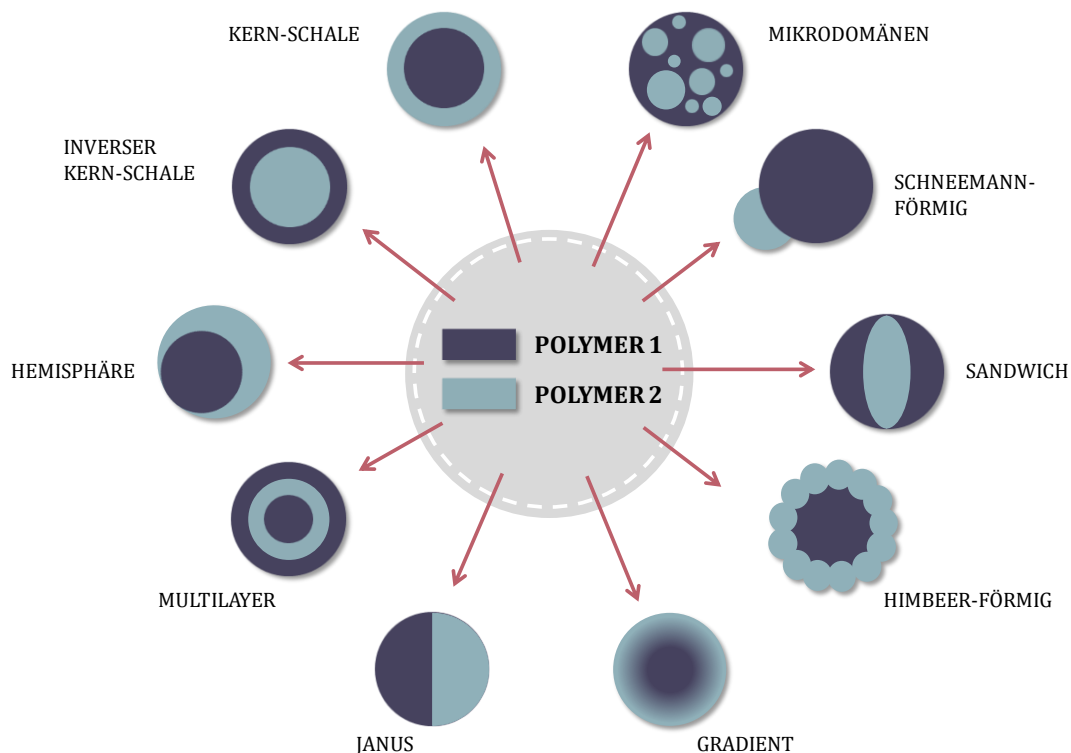


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung von thermodynamisch und kinetisch kontrollierten Morphologien mehrphasiger Polymerpartikel basierend auf *Musyanovych et al.* [134].

Mehrstufige Polymerlatizes können sich infolge von Phasenseparation zu vielfältigen Morphologien anordnen (Abbildung 2-4). Die Phasenanordnung wird von thermodynamischen und kinetischen Faktoren bestimmt. Während die finale Gleichgewichtspartikelmorphologie und deren Stabilität thermodynamisch kontrolliert werden, bestimmen kinetische Faktoren, wie einfach eine solche bevorzugte Morphologie erreicht werden kann. Dabei kommt den jeweiligen Grenzflächenspannungen zwischen Polymer/Wasser, Polymer/Polymer sowie der Minimierung der freien Oberflächenenergie eine besondere Bedeutung zu [11,13–15,17,18,32,134–137]. Über die Wahl der Reaktionsbedingungen kann die Morphologie während der Synthese gesteuert werden. Entscheidende Parameter sind

unter anderem die Polarität und Löslichkeit der Monomeren/Polymeren in der wässrigen Phase, die Art und Menge des Emulgators und Initiators, die Viskosität und der Vernetzungsgrad im Partikelinneren, die Glasübergangstemperatur T_g der Polymere sowie die Reaktionstemperatur [32,137,138]. *Sundberg* und *Durant* [17] geben in ihrem Artikel einen genaueren Überblick.

Ausgangspunkt einer mehrstufigen Emulsionspolymerisation ist die Bildung einer Saatlatex. Vorteile sind die genaue Kontrolle über die Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung. Die finale Morphologie des Produktes bleibt unbeeinflusst. Anschließend erfolgt synchron die Dosierung des restlichen Monomeren (meist unter „*starved-fed*“-Bedingungen) sowie anderer Bestandteile in einem separaten Zulauf (Initiator- und Tensidlösung). Die Dosierung des Monomers kann entweder allein oder in emulgierter Form erfolgen. Nach Beendigung der ersten Stufe, kann in einer weiteren Stufe eine andere Monomerzusammensetzung dem System zugeführt werden.

Weitere Prozessstrategien zur Herstellung der ersten Stufe sind *ab initio* oder *unseeded* Emulsionspolymerisationen. Bei einer *ab initio* Emulsionspolymerisation werden alle Bestandteile im Reaktor vorgelegt und mit Zugabe des Initiators startet die Reaktion und die Partikelbildung. Umgekehrt werden bei einer *unseeded* Emulsionspolymerisation alle Bestandteile bis auf das Monomer vorgelegt. Mit der Zudosierung des Monomeren startet die Bildung der Polymerpartikeln [12,19,30,139–146].

Eine weitere Möglichkeit ist die *power feed Emulsionspolymerisation* (PEEP). Hierbei entstehen Polymerpartikel die einen kontinuierlichen Gradienten in der Monomerzusammensetzung und damit einen breiten Glasübergangsbereich aufweisen. Realisiert wird dies durch kontinuierliche Änderung der Monomerzusammensetzung im Zulaufstrom. Im Vergleich zu Kern-Schale-Dispersionen ist die Mikrophasenseparation bei der Filmbildung weniger ausgeprägt. Monomerpaare mit deutlich unterschiedlichen Reaktivitätsverhältnissen (nach dem *Q-e-Schema*) können zudem Gradientenstrukturen im Batch-Verfahren erzeugen [147–149]. Neben den bereits beschriebenen Verfahren ist besonders die Miniemulsion bei der Herstellung polymerbasierter Hybrid-Komposite eine vielfältige Synthesemethode [12,19,46,54,55,150].

2.3 Miniemulsionspolymerisation

Das Prinzip der Miniemulsion wurde erstmals im Jahr 1973 von *Ugelstad et al.* [129] beschrieben. In den darauffolgenden Jahren folgten genauere Untersuchungen von *Hansen, Ugelstad, Chou* und *El-Aasser* [130,131,151]. Letztere führten den Begriff Miniemulsion ein [12,46].

Der grundlegende Mechanismus ist die *Tröpfchennukleierung*, wobei primäre oder oligomere Radikale direkt in die Öltröpfchen eintreten und die Polymerisation starten. Die wesentlichen Unterschiede liegen in der Verwendung eines osmotischen Reagenzes und der Art der Homogenisierung. Um die Wahrscheinlichkeit der Initiierung von Monomertröpfchen zu vergrößern, muss deren Anzahl und Oberfläche drastisch erhöht werden. Durch den Eintrag hoher Energiemengen kann die Tröpfchengröße reduziert und deren Anzahl erhöht werden. Gängige Methoden sind, z. B. Ultraschall (im Labormaßstab) [152], Mikrofluidizer [153] oder Hochdruckhomogenisierung [12,19,46,48,154]. Des Weiteren werden auch stabile Miniemulsionen unter Verwendung von komprimierten Gasen [155], wie z. B. Kohlenstoffdioxid (CO₂) oder Ethen, sowie statischen Mischern [156] hergestellt. Da beim Emulgierungsprozess nur ein Bruchteil der zugeführten Energie zur Reduzierung der Tröpfchengröße genutzt wird, stellt die *catastrophic phase inversion* eine vielversprechende Methode zur Herstellung im industriellen Maßstab dar. Verschiedene Arbeiten zeigen [53,157], dass so Miniemulsionen mit hohem Feststoffgehalt (50-80 %), deutlich reduzierter Emulgierzeit hergestellt und zusätzlich auf den gewünschten Feststoffgehalt verdünnt werden können.

Die finale Tröpfchengröße ist abhängig von der Art und Menge des eingesetzten Emulgators und Hydrophobes, den Dichten der beiden Phasen, sowie der Löslichkeit des Monomeren in der kontinuierlichen Phase. Der Dispergierfortschritt kann mit Hilfe von Trübungs-, Leitfähigkeits- und Oberflächenspannungsmessungen verfolgt werden. Generell können sehr geringe Emulgatormengen eingesetzt werden. Im Anschluss an die Emulgierung ist die Konzentration des Tensids unterhalb seiner CMC. Die Oberflächenbedeckung der Öltröpfchen mit Tensid liegt typischerweise < 30 %, daher sind Miniemulsionen „kritisch stabilisiert“ [46].

Aus thermodynamischer Sicht sind Miniemulsionen metastabil. Die Phasenseparation erfolgt über zwei Destabilisierungsprozesse (Abbildung 2-5):

Koaleszenz und Diffusion (*Ostwald*-Reifung) [12,19,46,48]. Kollisionsvorgänge von Monomertröpfchen führen zur Koaleszenz. Mit dem Einsatz von Tensiden kann diese durch elektrostatische und/oder sterischen Stabilisierungsmechanismen verhindert werden [158,159].

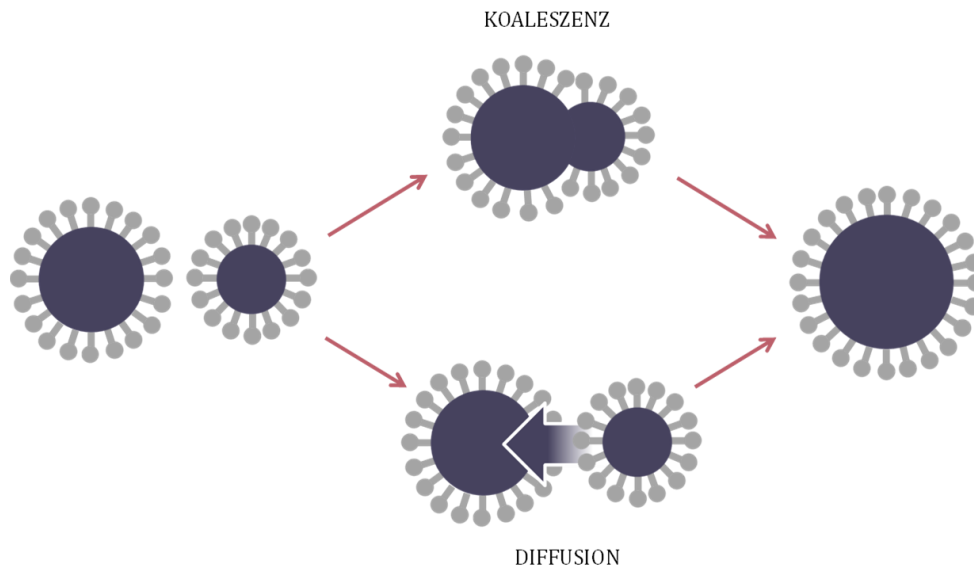


Abbildung 2-5: Koaleszenz (oben) und *Ostwald*-Reifung (unten) - Alterungsprozesse bei einer Miniemulsion, in Anlehnung an [161].

Bei der Destabilisierung kommt der Massendiffusion des Monomeren durch die kontinuierliche Phase (*Ostwald*-Reifung) eine wesentliche Rolle zu. Die *Ostwald*-Reifung beschreibt das Wachsen größerer Tröpfchen auf Kosten kleinerer [162]. Die Triebkraft dieses Alterungsprozesses ist der höhere *Laplace*-Druck p_L innerhalb der kleineren Tröpfchen.

$$p_L = \frac{2 \gamma_{o/w}}{r} \quad (2.3)$$

Gleichung 2.3 zeigt die Abhängigkeit des *Laplace*-Drucks von der Grenzflächenspannung $\gamma_{o/w}$ zwischen disperser und kontinuierlicher Phase und des Tröpfchenradius r . Je geringer die Wasserlöslichkeit der dispersen Phase, desto höher ist die Grenzflächenspannung und damit auch der *Laplace*-Druck. Infolgedessen wird die Stabilität einer Miniemulsion nicht nur von der Tröpfchengröße und Polydispersität, sondern auch von der Löslichkeit der Monomere und deren Diffusionsvermögen in der kontinuierlichen Phase bestimmt [46].

Um die *Ostwald*-Reifung zu verlangsamen, wird ein osmotisches Reagenz der dispersen Phase zugefügt. Dieses baut einen Druck Π_{osm} innerhalb der Tröpfchen auf (Gleichung 2.4).

$$\Pi_{\text{osm}} = \frac{c R T}{M} \quad (2.4)$$

Der erzeugte osmotische Druck wirkt dem *Laplace*-Druck entgegen und ist bei konstanter Temperatur T (mit R als allgemeine Gaskonstante) von der molaren Konzentration c und dem Molekulargewicht M der Substanz abhängig. Effektive osmotische Reagenzien sind zum einem niedermolekular und weisen zum anderen eine extrem geringe Löslichkeit in der wässrigen Phase auf. Deshalb werden diese oft als „Hydrophobe“ oder „Ultrahydrophobe“ bezeichnet. Neben *n*-Hexadecan (HD) [129,165] und anderen langkettigen Alkanen werden zum Beispiel auch CA [166], verschiedene Polymere [166,167], lipophile Farbstoffe [168] und Initiatoren [169–171] oder Dodecylmercaptan (DDM) [172], welches gleichzeitig als Kettenregler fungiert, eingesetzt. Aufgrund der Flüchtigkeit von HD, sind reaktive Hydrophobe, wie z. B. Dodecyl- (DMA) oder Stearyl-methacrylat (SMA), eine Alternative [164,173,174].

Die Initiierung kann mit öl- und wasserlöslichen Initiatoren erfolgen. Im Falle von öllöslichen Radikalstartern erfolgt die Zugabe vor der Homogenisierung. Im Idealfall entsteht eine 1:1-Kopie von Monomertropfchen zu polymerisierten Latexpartikeln, wie *Landfester et al.* [165] mit Kleinwinkelneutronenstreuung belegt haben. Bei Monomeren mit moderater Wasserlöslichkeit, z. B. Methylmethacrylat, kommt es mit wasserlöslichen Initiatoren zur Sekundärnukleierung. Diese kann aber, wie *Huang et al.* [175] und *Chen et al.* [176] zeigen, mit einem Redox-Initiatorsystem verringert werden.

Basierend auf der Theorie nach *Harkins* [98,99], ist das kinetische Reaktionsprofil der Miniemulsion dadurch charakterisiert, dass Intervall II mit konstanter Polymerisationsrate nicht auftritt (Abbildung 2-6). Dies wurde durch kalorimetrische Messungen an Styrol-Miniemulsionen mit HD als Hydrophob und KPS als hydrophilem Initiator von *Bechthold et al.* [161] nachgewiesen. Ebenso wurde durch die Reduzierung der Tröpfchengröße (von 151 nm auf 55 nm) die Polymerisationsdauer von 120 min auf 20 min verkürzt [46].

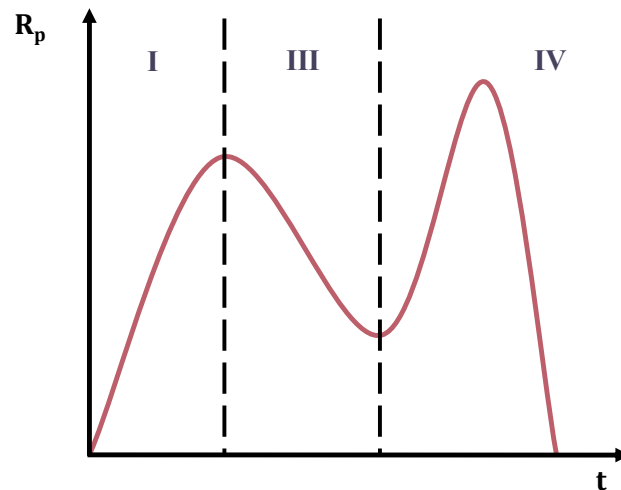


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung des kinetischen Reaktionsprofils einer Miniemulsionspolymerisation in Anlehnung an *Bechthold et. al.* [177].

Zudem können polare Monomere wie Acrylsäure (AA) oder Hydroxyethylacrylat (HEA) in inverser Miniemulsion (W/O) mit unpolaren Substanzen als kontinuierliche Phase (z. B. Cyclohexan) polymerisiert werden. Als osmotische Reagenzien („Lipophob“) dienen hier häufig Wasser in Verbindung mit wasserlöslichen Salzen wie Natriumchlorid (NaCl). Eine effektive Stabilisierung gegen Koaleszenz kann mit geringen Mengen eines nicht-ionischen, amphiphilen Blockcopolymers erfolgen [12,46,48,178,179].

Bei Miniemulsionen ist die molekulare Massendiffusion weitestgehend unterdrückt. Monomer muss nicht zum Reaktionsort befördert werden. Jeder Tropfen kann daher als individueller „Nanoreaktor“ betrachtet werden. Aus diesem Grund ist es möglich, Monomere mit extrem geringer Wasserlöslichkeit wie z. B. Laurylmethacrylat (LMA, $5 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ [164]) in Emulsion zu polymerisieren [12,46,48,179–181].

Weitere verwendete Techniken sind: NMP (engl. *Nitroxide-mediated Radical Polymerization*), ATRP (engl. *Atom Transfer Radical Polymerization*) und RAFT (engl. *Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer*). Kationische [182] als auch anionische [183,184] Polymerisationen konnten erfolgreich in direkter und inverser Miniemulsion durchgeführt werden [19,46,48,54,150,185–187].

Die Miniemulsionspolymerisation ist nicht auf den Kettenwachstumsmechanismus begrenzt. In zahlreichen Arbeiten wurden Polyadditionen [188,189], Polykondensationen [190] als auch metallkatalysierte [191,192], enzymatische

[193,194], ringöffnende metathetische [195] oder oxidative [196,197] Polymerisationen durchgeführt. Einen umfassenden Überblick gibt *Landfester* in verschiedenen Artikeln [46,185,198].

Durch die Verkapselung anorganischer und organischer Nanomaterialien kann das Eigenschaftsprofil der polymerbasierten Matrix verbessert werden. Anwendung finden die Hybrid-Nanopartikel in unterschiedlichen Industriebereichen, wie Lacke und Beschichtungen, Klebstoffe, Kosmetika und der Pharmazie [12,19,46,48,51,186,198].

2.4 Stabilisierung heterogener Systeme

Tenside sind grenzflächenaktive Substanzen, welche die Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung zweier nicht mischbarer Phasen durch Ausbildung einer Adsorptionsschicht herabsetzt. Die Wirkungsweise beruht auf deren amphiphilen Charakter, d. h. sie bestehen in der Regel aus einem polaren sowie einem unpolaren Teil. Entsprechend der polaren Kopfgruppe lassen sich Tenside in kationische, anionische, amphotere (zwitterionische) und nicht-ionische (Niotenside) unterscheiden. In Abbildung 2-7 sind die unterschiedlichen Klassen schematisch dargestellt.

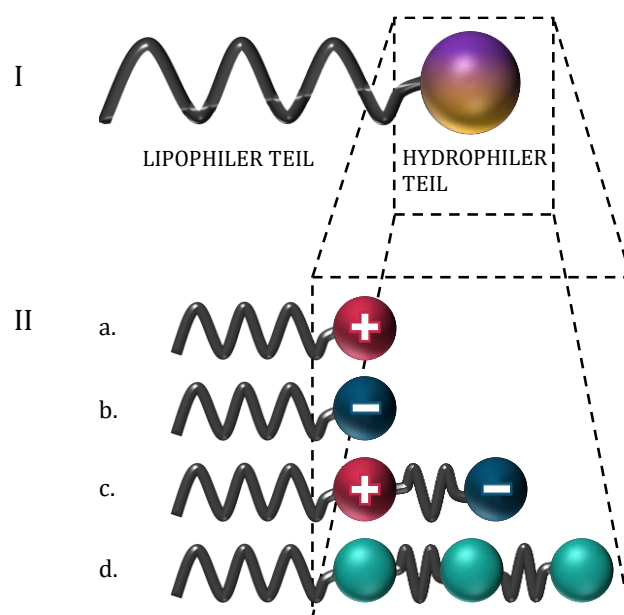


Abbildung 2-7: (I) Schematische Darstellung von Tensiden und deren (II) Klassifizierung in a. kationisch, b. anionisch, c. zwitterionisch und d. nicht-ionisch, in Anlehnung an [200].

Im Bereich der Emulsionspolymerisation sind vor allem anionische Tenside weit verbreitet. Als stabilisierende, polare Gruppe werden Carboxyl-, Sulfat-, Sulfonat-Phosphat- und Phosphonatgruppen eingesetzt. Kationische Detergenzien sind meist auf Basis quartärer Stickstoffverbindungen, wie Ammonium oder Pyridinium. Amphotere Eigenschaften findet man bei Betainen und Sulfobetainen. Nicht-ionische Tenside stellen eine weitere Klasse von oberflächenaktiven Substanzen dar. Dabei kann die hydrophile Kopfgruppe aus Polyethylenglykolen, Polyolen sowie biobasierten Polyglykosiden bestehen. Da bei nicht-ionischen Tensiden keine Dissoziation von Ionen stattfindet, sind sie unempfindlicher bei Salzzugabe und in einem breiten pH-Bereich einsetzbar [199].

Ein hilfreicher Kennwert für nicht-ionische Tenside ist der *HLB-Wert* (engl. *hydrophilic-lipophilic-balance*) nach *Griffin* [200,201].

$$HLB = 20 \cdot \left(\frac{M_{hydrophil}}{M_{Tensid}} \right) \quad (2.5)$$

Der HLB-Wert spiegelt das Verhältnis der molaren Masse der hydrophilen Kopfgruppe $M_{hydrophil}$ zur molaren Masse des Tensids M_{Tensid} wider. Die Zahl 20 ist dabei von *Griffin* ein willkürlich gewählter Skalierungsfaktor. Mithilfe des HLB-Werts kann die geeignete Einsatzmöglichkeit eines nicht-ionischen Tensids festgestellt werden (vergleiche Tabelle 2-1). Die Anwendung des HLB-Konzepts ist jedoch nur begrenzt möglich, da das Verhalten von Tensiden stark von den jeweiligen Bedingungen (Temperatur, Konzentration der einzelnen Komponenten, etc.) abhängig ist.

Tabelle 2-1: HLB-Wert von Tensiden nach *Griffin* und deren Anwendungsmöglichkeit [201]

HLB-Wert	Anwendung
0-3	Entschäumer
3-8	W/O-Emulsion
7-9	Netzmittel
8-18	O/W-Emulsion
11-15	Waschmittel
12-18	Lösungsvermittler

1957 stellte *Davies* ein Inkrementsystem einzelner Gruppen auf:

$$HLB = 7 + \sum |H_h| - \sum |H_l| \quad (2.6)$$

Dabei stellt H_h den Wert der hydrophilen Gruppen und H_l den Wert der hydrophoben Gruppen dar. Emulgatoren mit HLB-Werten > 7 werden für O/W-Emulsionen eingesetzt. Ionische Tenside mit HLB-Werten < 7 kommen hingegen bei inversen Emulsionen zum Einsatz [199,200].

Im Gegensatz zu herkömmlichen Tensiden, die physikalisch an der Grenzfläche adsorbieren, werden polymerisierbare Tenside kovalent mit den Kolloiden verbunden. Die chemische Anbindung wird meist über reaktive Doppelbindungen realisiert. Generell lassen sich reaktive Tenside in drei Klassen einteilen. Als wichtigste und attraktivste Klasse sind die *Surfmere* (*surfactant* und *monomer*) anzusehen. Surfmere vereinen die Eigenschaften von Tensiden und Monomeren. Die polymerisierbaren Reste können am hydrophoben Ende, mittig oder in der Nähe des hydrophilen Teils des Moleküls angebracht sein. Eine zweite Klasse ist das *Transurf* (*chain transfer agent* und *surfactant*), welches gleichzeitig als Stabilisator und Kettenübertragungsreagenz fungiert. Startet ein Tensid die Reaktion durch Radikalbildung, wird es als *Inisurf* (*initiator* und *surfactant*) bezeichnet. Ein Vorteil im Vergleich zu klassischen Tensiden ist die höhere mechanische Stabilität bei hoher Scherbeanspruchung, da die reaktiven Tenside auf der Oberfläche verankert sind. Zudem migrieren polymerisierbare Tenside während der Filmbildung nicht an die Grenzfläche. Dadurch können die Wasserbeständigkeit und die Haftung von Beschichtungen verbessert werden [41,202–204].

Eine weitere Möglichkeit zur Öl-Emulgierung sind *Pickering*-Stabilisatoren. Diese sind nanoskalige, feste Partikel. Neben anorganischen Materialien wie SiO_2 , CaCO_3 und verschiedenen Tonmineralien, kommen auch organische Materialien wie Blockcopolymere, Kohlenstoffnanoröhrchen und Graphenoxid zum Einsatz. *Pickering*-Stabilisatoren können sphärische, pilzartige, stäbchen- oder Janus-förmige Geometrien besitzen. Bei einem Kontaktwinkel mit Wasser $< 90^\circ$ bildet sich eine O/W-Emulsion, bei einem Kontaktwinkel $> 90^\circ$ eine W/O-Emulsion. Die Vorteile gegenüber polymeren Tensiden sind der Preisvorteil und die Unempfindlichkeit gegenüber Änderungen in der Emulsionszusammensetzung [49–52,56,159,205].

Heterogene Systeme können ohne Stabilisierung irreversibel koagulieren. Verantwortlich hierfür sind die zwischen den Partikeln wirkenden kurzreichweitigen, anziehenden Kräfte, welche durch *van der Waals*-Wechselwirkungen hervorgerufen werden. Um den *van der Waals*-Anziehungskräften entgegenzuwirken, müssen die Partikel mit repulsiven (abstoßenden) Wechselwirkungen auf Distanz gehalten werden. Man unterscheidet dabei die elektrostatische, die sterische, die elektrosterische sowie die Verarmungsstabilisierung (engl. *depletion stabilization*) [199].

Voraussetzung für die elektrostatische Stabilisierung sind elektrische Ladungen an der Partikeloberfläche. Diese können durch Dissoziation chemisch gebundener Gruppen, durch Adsorption ionischer Emulgatormolekülen oder geladener Polymere entstehen. Infolge der Kompensation der Oberflächenladungen durch die im Dispersionsmedium solvatisierten Gegenionen kommt es zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht. Zahlreiche Modellvorstellungen wurden von *Helmholtz* [206], *Gouy* und *Chapman* [207,208], *Stern* [209] und *Bockris* [210] entwickelt. Dabei kann die Verteilung der Gegenionen in eine starre (*Stern*-Schicht) und eine diffusive Schicht (*Gouy-Chapman*-Schicht) unterteilt werden (Abbildung 2-8).

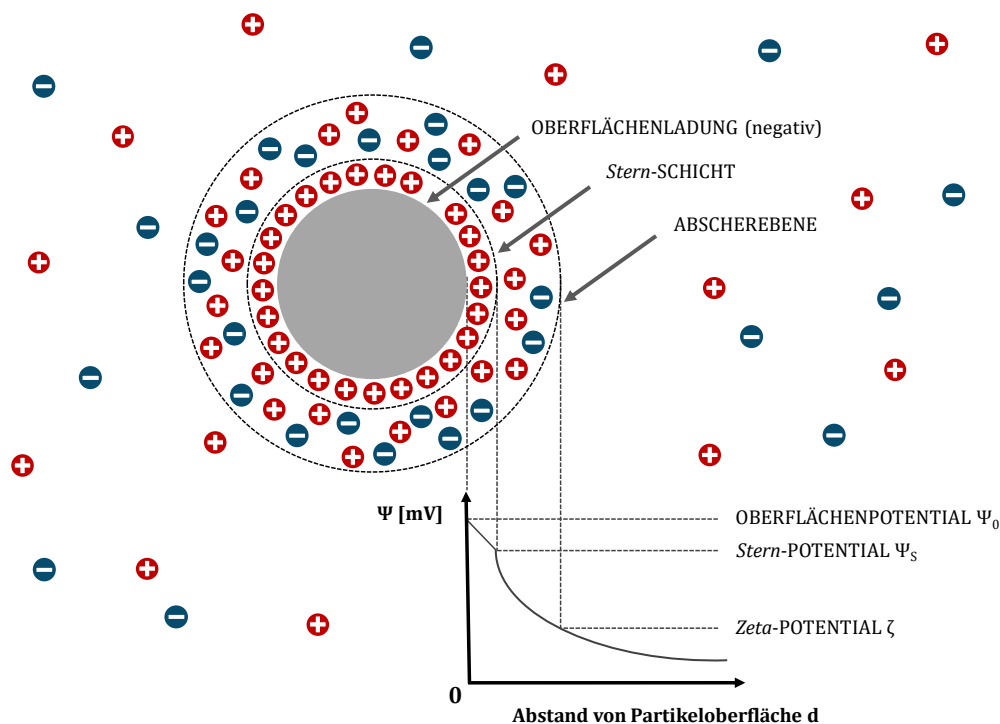


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht eines Partikels mit negativ geladener Oberfläche in einem wässrigen Dispersionsmedium.

Durch Annäherung zweier Kolloidteilchen kommt es infolge der Überlappung der diffusen Ionenschichten zu repulsiven Wechselwirkungen (*Coulomb*-Abstoßung). In der DLVO-Theorie [211,212] wird der Zusammenhang zwischen attraktiven und repulsiven Potentialen zweier kugelsymmetrischer Partikeln in Abhängigkeit ihres Abstandes beschrieben.

Die Gesamtwechselwirkung V_T setzt sich dabei additiv aus der *van der Waals*-Anziehung V_A , der *Born*-Abstoßung V_B und der elektrostatischen Abstoßung V_R zusammen (siehe Gleichung 2.7).

$$V_T = V_A + V_B + V_R \quad (2.7)$$

In Abbildung 2-9 ist ein typischer Verlauf des Gesamtpotenzials schematisch dargestellt.

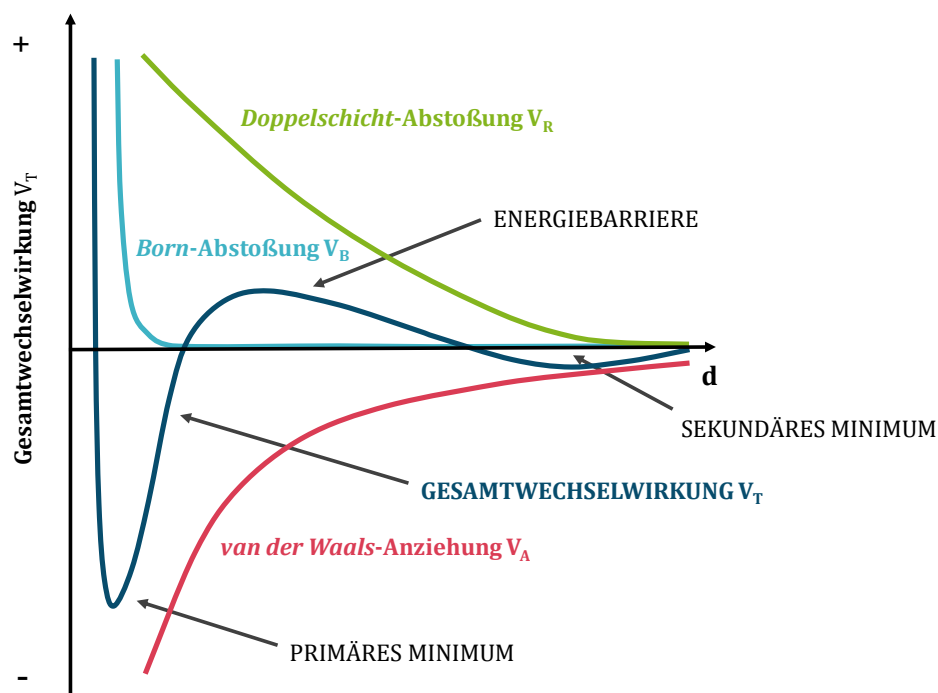


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung der Gesamtwechselwirkungsenergie V_T zweier Partikel in Abhängigkeit ihres Abstandes d nach der DLVO-Theorie [211,212].

Die *van der Waals*-Anziehungskraft nimmt umgekehrt proportional mit dem Abstand (d^{-6}) ab. Die *Coulomb*-Abstoßung hingegen mit d^{-12} . Das bedeutet, die attraktiven Kräfte haben im Vergleich zu den repulsiven Kräften eine größere Reichweite. Bei großen interpartikulären Abständen weist deshalb die Gesamtwechsel-

wirkungskurve ein flaches sekundäres Energieminimum auf. Hier kann es zu einer reversiblen Flockung der Teilchen kommen, welche durch einfaches Schütteln oder Rühren aufgehoben werden kann [199].

Mit geringerem Abstand werden abstoßende Kräfte wirksam und es tritt ein Energiemaximum V_m (Energiebarriere) auf. Dabei beeinflusst die Oberflächenladung als auch die Dicke der diffusen Doppelschicht die Lage und Höhe der Energiebarriere. Für die Dicke der Doppelschicht wird die *Debye*-Länge λ_D verwendet.

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{2 N_A e^2 I}} \quad (2.8)$$

Hierbei stellt ϵ_r die Dielektrizitätskonstante des Mediums, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum, k_B die *Boltzmann*-Konstante, e die Elementarladung und I die Ionenstärke des Mediums dar.

Das Energiemaximum kann beispielsweise durch Erhöhung der Temperatur oder der Elektrolytkonzentration überwunden werden. Dabei geht die Potentialkurve in das primäre Energieminimum über. Hier überwiegen die anziehenden *van der Waals*-Wechselwirkungen, welche verantwortlich für die irreversible Koagulation der Kolloidteilchen sind. Bewegen sich nun die kolloidalen Teilchen in der wässrigen Phase, wird die locker gebundene, diffuse Ionenschicht teilweise an der Scherebene abgestreift. Die daraus resultierende Potentialdifferenz zwischen diffuser Schicht und Scherebene ist messtechnisch zugänglich und wird Zeta-Potential ζ genannt. Das Zeta-Potential kann als Maß für die Stabilität von Dispersionen herangezogen werden [2,3,199,200].

Kolloidale Teilchen lassen sich auch durch, auf der Oberfläche adsorbierte oder kovalent gebundene nicht-ionische Polymere, wie amphiphile Block- oder Propfcopolymere stabilisieren. Bei Annäherung kommt es zur Überlappung, gegenseitiger Durchdringung der beweglichen Polymerhüllen und Zunahme der Polymersegmentdichte. Die Beweglichkeit der Ketten wird eingeschränkt und die Entropie erniedrigt. Eine weitere Annäherung ist aus thermodynamischer Sicht ungünstig, was zu einer abstoßenden Kraft zwischen den Partikeln führt (entropische Stabilisierung). Gleichzeitig führt die hohe Polymerkonzentration im Überlappungsbereich zur Verdrängung von Lösungsmittelmolekülen in die

Volumenphase. Dies hat eine Erhöhung des osmotischen Drucks zur Folge. Durch die kompensierende Diffusion der Lösungsmittelmoleküle in den Bereich zwischen den Kolloidteilchen werden diese auf Distanz gehalten.

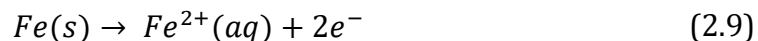
Eine weitere Stabilisierungsart ist die elektrosterische Stabilisierung, welche die Mechanismen der elektrostatischen und der sterischen vereint. Hier sei die Kombination aus ionischen und nicht-ionischen Tensiden erwähnt. Des Weiteren kommt dem Einsatz von Polyelektrolyten in der Industrie eine wichtige Bedeutung zu. Mit der Zugabe linearer Polymere, die nicht an der Partikeloberfläche adsorbieren, kann die Verarmungsstabilisierung eintreten. Geringe Polymermengen destabilisieren Dispersionen häufig, erst mit zunehmender Konzentration kann eine Dispersion wieder stabil werden [3,199].

2.5 Korrosionsschutz durch Beschichtungen

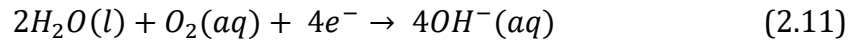
2.5.1 Korrosion und Korrosionsschutz

Die Korrosion (von lateinisch *corrodere*, „zersetzen“ oder „zernagen“) ist eine chemische oder elektrochemische Reaktion metallischer Gegenstände mit Bestandteilen aus der Umgebung. Korrosion kann in Form von gleichmäßiger Flächen-, Lochfraß-, Kontakt-, Spannungsriss-, Hochtemperatur- und interkristalliner Korrosion in Erscheinung treten [1,5,7].

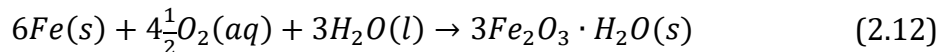
Der Konstruktionswerkstoff Stahl ist eine Legierung aus Eisen, Kohlenstoff und meist anderen Elementen (u. a. Chrom, Nickel, Mangan, Kupfer). Der Korrosionsmechanismus und die Bildung von Eisenoxiden („Rosten“) ist heutzutage gut aufgeklärt [4]. In Anwesenheit eines wässrigen Elektrolyten kommt es zur Ausbildung getrennter Zonen unterschiedlichen Potentials. An der Anode findet die Metallauflösung statt (Gleichung 2.9).



Eisenatome werden oxidiert und die freiwerdenden Elektronen werden von der umgebenden Lösung aufgenommen und an der Kathode verbraucht. Die häufigsten kathodischen Teilreaktionen sind die Wasserstoffentwicklung (Gleichung 2.10) und, in Anwesenheit von Sauerstoff, die Reduktion von Sauerstoff zu Hydroxidionen (Gleichung 2.11).



Die entstehenden Hydroxidionen reagieren mit den Eisenkationen zu Eisen(II)-hydroxid, welches über verschiedene Zwischenstufen zu dem stabilen, rotbraunen Hämatit ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$) oxidiert. Für die Gesamtreaktion kann folgende Gleichung formuliert werden (Gleichung 2.12).



Allgemein wird zwischen aktivem und passivem Korrosionsschutz unterschieden [5,7,213]. Anodisch-wirksame Inhibitoren, wie Chromate, Phosphate oder Nitrite, bilden eine schützende Oxidschicht (Passivierung) und greifen aktiv in den Korrosionsprozess ein. Aktive Korrosionsschutzpigmente auf Basis von Zinkphosphat und dessen Modifikationen seien hier erwähnt. Zink-freie Varianten sind Ortho- und Polyphosphate oder Phosphosilikate mit Aluminium, Calcium, Magnesium und Strontium. Neben aktiven werden auch inerte Korrosionsschutzpigmente (Barrierepigmente), mit plättchenförmiger Struktur, eingesetzt (Abbildung 2-10). Die Ausrichtung parallel zum Untergrund verlängert den Diffusionsweg von Korrosionsstimulatoren und schützt das Bindemittel vor Photooxidation. Beispiele sind Eisenglimmer, Glas- und Aluminiumflakes [214].

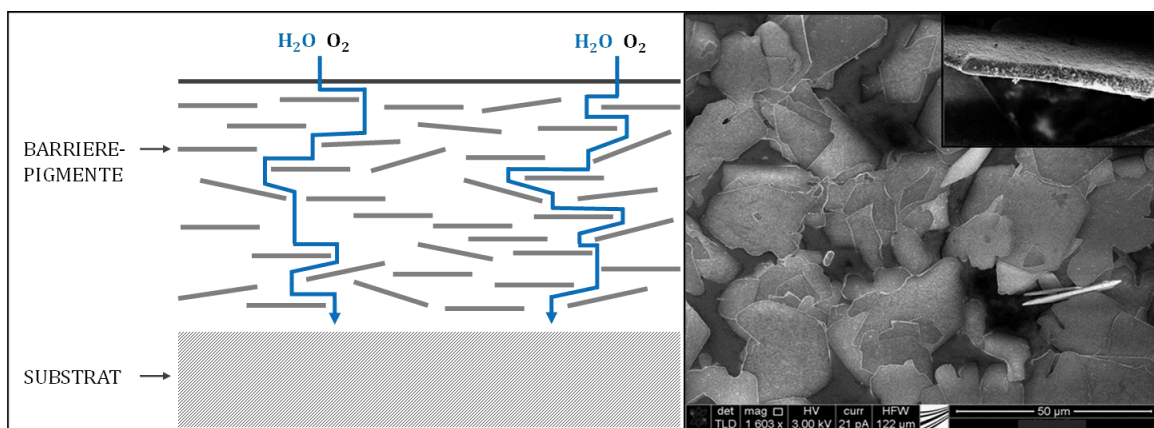


Abbildung 2-10: Schematische Darstellung des Barriereeffekts gegen korrosionsstimulierenden Stoffen von einer Beschichtung mit planparallel ausgerichteten Barrierepigmenten in Anlehnung an [214]; links, REM-Aufnahme von unbehandelten Aluminiumflakes (Silberdollar) mit lateraler Aufsicht im eingefügten Ausschnitt, rechts.

Kathodischer Korrosionsschutz kann durch unedlere Metalle, sogenannte „Opferanoden“, erzielt werden. Elemente, welche in der elektrochemischen Spannungsreihe unterhalb des zu schützenden Metalls stehen, sind reaktiver und werden oxidiert (anodische Teilreaktion). Im Fall von Eisen werden metallische Zinkpartikel oder Zinkstaub eingesetzt. Des Weiteren kann durch Anlegen eines Fremdstroms eine gezielte Potentialänderung herbeigeführt werden.

Beim passiven Korrosionsschutz werden metallische, anorganische oder organische Beschichtungen appliziert. Ziel ist es die Transport- und Diffusionsvorgänge von korrosionsstimulierenden Substanzen wie Wasser, Sauerstoff und Ionen zur Grenzfläche zu unterbinden oder zu hemmen. Die Feuerverzinkung im Tauchverfahren ist ein gängiges Verfahren zur Erzeugung metallischer Überzüge bei unlegiertem Baustahl. Eine weitere Methode ist das Galvanisieren (elektrolytische Abscheideverfahren) von Stahl mit Zink, Chrom oder Nickel. In der Automobilindustrie werden zudem anorganische Zinkphosphat-Konversionsschichten (ca. 1 - 3 μm Schichtdicke) zum Schutz und als Vorbehandlung bzw. Haftvermittler für Lacke auf die Karosserie aufgebracht. Typische Beschichtungsschäden durch Korrosion sind z. B. Roststellen, Blasen, Risse und das Abblättern der Beschichtung [1–5,7,214].

2.5.2 Korrosionsschutzbeschichtungen

Durch Korrosionsschutzbeschichtungen können dem Material mechanische, optische, elektrische und physikochemische Eigenschaften zugeführt oder bereits vorhandene verbessert werden [4,215]. Vor allem organische Korrosionsschutzbeschichtungen kommen beim Schutz von Eisen-, Stahl- und Aluminiumwerkstoffen zum Einsatz. Umgebungseinflüsse, wie zum Beispiel Temperatur, Feuchtigkeit, pH-Wert und Salzgehalt nehmen Einfluss auf die Schutzdauer. Gemäß DIN EN ISO 12944-2 [216] werden die Umgebungsbedingungen in fünf Kategorien unterteilt (vergleiche Tabelle 2-2). Die Unterscheidung erfolgt zwischen Anwendungen im Innenraumbereich (z. B. Schwimmbäder, Produktionsräume), im Außenbereich (z. B. Chemieanlagen, Bootsschuppen über Meerwasser) und maritimen Gebieten, wie Küsten- und Offshorebereichen mit hoher Salzbelastung.

Organische Beschichtungen bestehen aus einem Bindemittel (Filmbildner), Pigmenten/Füllstoffen und diversen Additiven. Dem Bindemittel als Filmbildner

kommt dabei die Aufgabe der Barrierewirkung, der Kohäsion innerhalb der Beschichtung, der mechanischen Festigkeit und der Haftung zwischen Beschichtung und Substrat bei. Vor allem der Nasshaftung kommt dabei eine bedeutende Rolle zu [3-5,7,8].

Tabelle 2-2: Korrosionsschutzklassen gemäß DIN EN ISO 12944-2 [216]

Kategorie	Korrosivität	Schutzdauer ^a	Kondenswassertest	Salzsprühtest
C1	sehr gering	mittel	-	-
C2	gering	mittel	48 h	-
C3	mäßig	mittel	120 h	240 h
C4	schwer	mittel	240 h	480 h
C5-I	sehr schwer	mittel	480 h	720 h
C5-M	sehr schwer (marin)	mittel	480 h	720 h

^a Schutzdauer mittel entspricht 5-15 Jahre

Die bedeutendsten Bindemittelklassen im wässrigen Korrosionsschutz sind Epoxid-, Alkyd-, Polyurethan-, Vinyl-, Silikon- und Acrylatharze. Dabei werden sowohl 1K- als auch 2K-Systeme, in Verbindung mit Härterzugabe, verwendet. Des Weiteren kommen organische/anorganische Hybrid-Beschichtungen mit Sol-Gel-Technologie zum Einsatz. Neuere Entwicklungstrends sind selbstheilende, leitfähige, selbststratifizierende, superhydrophobe und anwuchsverhindernde Lacke. Bei selbstheilenden Anstrichstoffen kann zwischen intrinsischen Heilungsmechanismen und der Zugabe von mit Heilungsreagenzien befüllten Mikrokapseln unterschieden werden. Ausgelöst wird der Heilungsprozess meist durch äußere Reize, wie Temperaturänderungen, Licht oder Änderungen des pH-Werts [2-5,215].

Nach Applikation kann es zu ästhetischen Veränderungen, wie Glanzverlust, Farbänderungen, Kreidung und Versprödung am Schutzüberzug kommen. Erste visuelle Anzeichen trotz intakter Beschichtung sind in der Regel die Bildung von Blasen auf der Lackoberfläche. Der Entstehungsprozess beruht auf verschiedenen Mechanismen wie, z. B. Quellung mit Wasser, Gaseinschluss oder -bildung und osmotischen Vorgängen [4,7,217,218]. Zudem kann es infolge einer Verletzung durch Kratzer oder Steinschlag zur kathodischen Delamination kommen. Verantwortlich hierfür ist die stark alkalische Umgebung am Defekt als Folge der gebildeten

Hydroxidionen und anwesenden Alkalimetallkationen. Außerdem wird angenommen, dass hochreaktive Sauerstoff-Zwischenstufen wie Peroxide und freie Radikale am Bindemittelabbau maßgeblich beteiligt sind [4,218–221]. Eine weitere Korrosionserscheinung bei niedriglegiertem, kaltgewalztem Stahl und Aluminium-/Magnesiumoberflächen ist eine sich oberflächlich ausbreitende, fadenförmige anodische Unterwanderung, die Filiformkorrosion genannt wird. Charakteristisch ist ein sauerstoffarmer, aktiver „Fadenkopf“ mit einem hohen Salzgehalt und einem inaktiven „Rumpfschwanz“, gefüllt mit porösen Korrosionsprodukten, über den Sauerstoff und Wasser nachdiffundieren kann. Filiformkorrosion tritt häufig bei sehr hoher relativer Luftfeuchte ($> 70\%$ rel. F.) auf [4,217,218,220].

Um Leistung und Schutzdauer ermitteln zu können werden unterschiedliche Korrosionsprüfungen eingesetzt. Bei der Freibewitterung werden die Beschichtungssysteme unter realen Bedingungen getestet. Der Nachteil ist die lange Prüfdauer (Monate bis Jahre). Um diese zu verkürzen werden beschleunigte Prüfverfahren nach DIN EN ISO 12944-6 [222] im Labor angewendet. Hierzu zählen u. a. der Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 [223], der Kondenswassertest nach DIN EN ISO 6270-1 [224] oder der zyklische Korrosionstest VDA 233-1024 (Kombination aus Salzsprühnebel- und Kondenswassertest mit Temperaturprogramm). Mit anderen Prüfmethoden, wie z. B. der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) oder der Raster-Kelvinsonde (SKP) können die Barrierewirkung, die Wasseraufnahme und das Ausmaß der kathodischen Unterwanderung zerstörungsfrei quantifiziert werden. Um eine Aussage über die Haftfestigkeit und Haftung der Beschichtung zu bekommen werden häufig die Abreißprüfung nach DIN EN ISO 4624 [225] oder die Gitterschnittmethode nach DIN EN ISO 2409 [226] verwendet [2,3].

2.5.3 Filmbildung wässriger Polymerdispersionen

Nach Applikation beginnt der Filmbildungsprozess, bei dem Latexpartikel in einen kontinuierlichen, transparenten Film übergehen. Die Filmtrocknung wird in drei Phasen unterteilt (Abbildung 2-11).

Allerdings können die jeweiligen Phasen zeitlich parallel oder in anderer Reihenfolge ablaufen. Mit der Verdunstung von Wasser (Phase I) und der damit verbundenen Abnahme des interpartikulären Abstandes kommen die

Polymerteilchen irreversibel in Kontakt und bilden eine dichteste Kugelpackung aus. In Phase II der Filmbildung kommt es bei $T > MFT$ zur Deformation der Partikel. In der Literatur werden fünf Mechanismen beschrieben: *Trockenes Sintern*, *Nasses Sintern*, *Kapillardeformation*, *Kapillarringe* und das *Sheetz-Modell* einer Oberflächenschicht. Triebkraft für diese Prozesse sind Kapillar- und Oberflächenspannungskräfte und deren Minimierungsprinzip. In Phase III wird durch Interdiffusion der Polymerketten über Partikelgrenzen hinweg und Ausbildung von Verschlaufungen ein mechanisch beständiger Film aufgebaut.

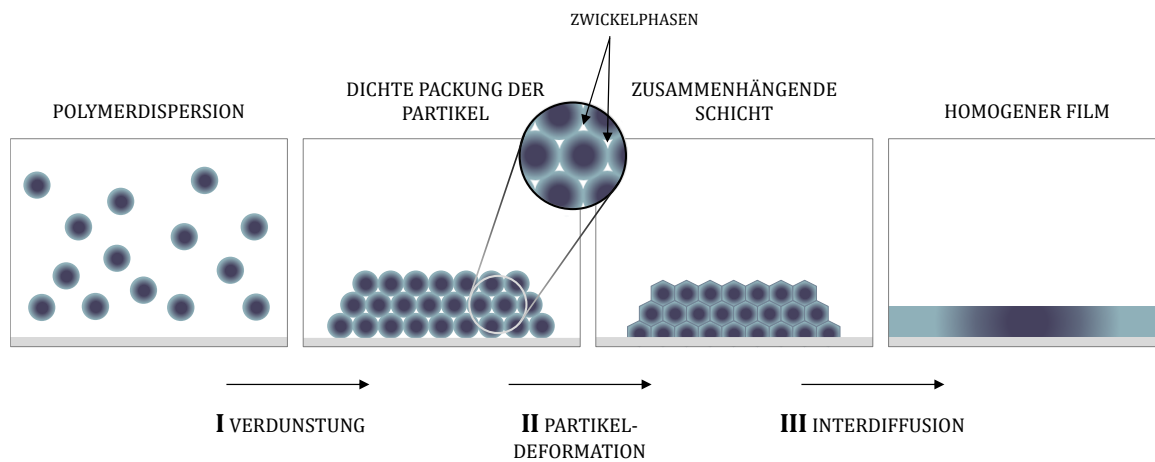


Abbildung 2-11: Idealisierte Darstellung des Filmbildungsprozesses von Polymerdispersionen in Anlehnung an [227].

In seltenen Fällen dagegen kommt es zu einer homogenen Film Trocknung. Erheblichen Einfluss haben die Verdunstungsrate von Wasser, die Trocknungstemperatur und polymerspezifische Eigenschaften, wie das Molekulargewicht oder die Glasübergangstemperatur. Mit der Definition der dimensionslosen *Péclet-Zahl* Pe wird die Diffusionszeit t_{diff} der Partikel zur Verdampfungszeit des Wassers t_{evap} ins Verhältnis gesetzt.

$$Pe = \frac{t_{diff}}{t_{evap}} \sim \frac{H\dot{E}}{D_0} = \frac{6\pi\eta R_H H\dot{E}}{kT} \quad (2.13)$$

Dabei ist H die Anfangsfilmdicke der Dispersion, $\dot{E}$ die Verdunstungsrate des Wassers, D_0 der Diffusionskoeffizient der Partikel, R_H der hydrodynamische Partikelradius und η die Lösemittelviskosität. Ist $Pe \gg 1$, kommt es infolge der geringen Partikeldiffusion zur Aufkonzentration an der Oberfläche und damit zur Hautbildung. Neben

vertikalen, werden auch horizontale Trocknungsfronten, die sich z. B. vom Rand aus nach innen bewegen, beobachtet. Mit der Auftragung des Verhältnisses der Filmverdichtungszeit zur Verdunstungszeit

$$\bar{\lambda} = \frac{\eta_0 R_H \dot{E}}{\gamma_{w/a} H'} \quad (2.14)$$

gegen die *Péclet*-Zahl Pe wurde von *Routh* und *Russel* [228] eine Deformationskarte (Abbildung 2-12) für viskoelastische Polymerkugeln erstellt. Mit ihr kann eine Vorhersage des Deformationsmechanismus gemacht werden. Dabei ist η_0 die Nullscherviskosität des Polymers und $\gamma_{w/a}$ die Oberflächenspannung Wasser/Luft. Die rückschreitende Wasserfront (engl. *receding water front*) ist dabei ein Mischmechanismus aus Kapillardeformation und Trockenem Sintern.

Durch Kompaktierung der Partikel desorbieren Emulgatormoleküle und können sich an der Grenzfläche zu Luft („Ausschwitzten“), zum Substrat und in Form von „Taschen“ (engl. *pockets*) innerhalb des Films ansammeln. Je nach Kompatibilität können diese sich in der Polymerphase befinden und plastifizieren. Tensidmoleküle, Salze und hydrophile Gruppen im Polymer sind der Grund für die Wasserempfindlichkeit und Trübung („Weißanlaufen“) von Emulsionspolymeren als Barrierebeschichtungen [1,4,22,227,229–232].

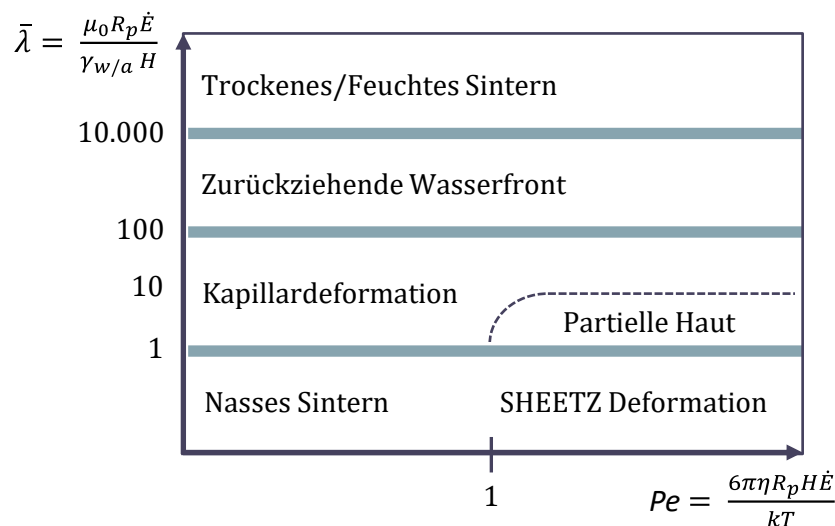


Abbildung 2-12: Model nach *Routh* und *Russel* [228] der verschiedenen Deformationsmechanismen bei der Filmbildung von Polymerdispersionen in Abhängigkeit von der *Péclet*-Zahl.

2.6 Messmethoden

2.6.1 Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung (DLS), häufig auch als Photonenkorrelations-spektroskopie (PCS) oder quasi-elastische Lichtstreuung (QELS) bezeichnet, ermöglicht die zerstörungsfreie Bestimmung von Partikelgrößen und deren Verteilung im Submikrometerbereich mit Hilfe kohärenten Lichts. Als Grundlage dieser Messtechnik dient die zeitliche Fluktuation der Streulichtintensität der Partikel in Lösung oder Suspension, welche durch die *Brown'sche* Molekularbewegung und dem *Doppler*-Effekt hervorgerufen wird. Der typische Aufbau einer Lichtstreuapparatur zeigt Abbildung 2-13.

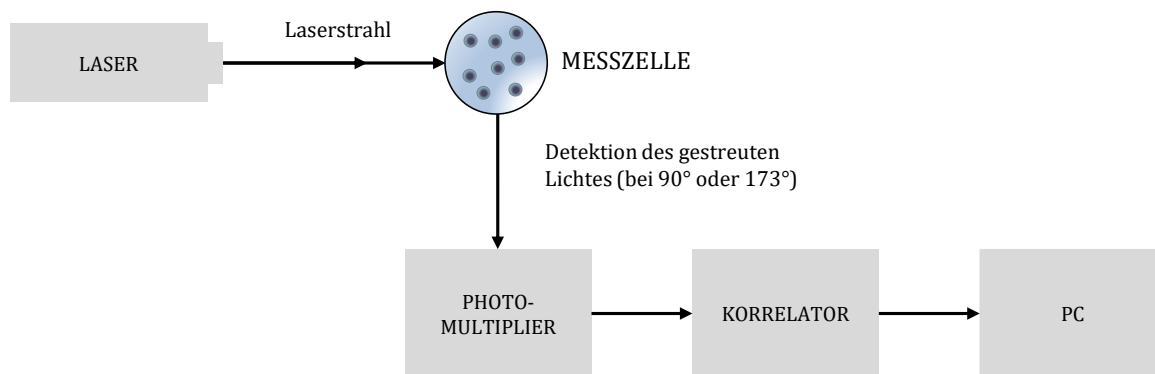


Abbildung 2-13: Schematischer Messaufbau der PCS mit Laser, Probenzelle mit Partikel im Dispersionsmedium, Detektionseinheit, Korrelator (Aufarbeitung der Signale) und PC in Anlehnung an [233].

Die zu untersuchende, verdünnte Probe wird in eine transparente Küvette gefüllt und mit kohärenten Laserlicht bestrahlt. Gelöste Polymere, Proteine, Emulsionströpfchen oder dispergierte Partikel streuen das Licht in alle Richtungen (*Rayleigh*-Streuung). Das resultierende Streulicht wird häufig in einem Winkel von 90° oder 173° mit einem Photomultiplier oder einer Photodiode detektiert und in eine über das Quadrat der mittleren Intensität $\langle I(t) \rangle^2$ normierte Intensitäts-Autokorrelationsfunktion $g_2(\tau)$ überführt:

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (2.15)$$

Die fluktuierende Streulichtintensität $I(t)$ wird dabei mit verschiedenen Verzögerungszeiten τ (in der Praxis zwischen 100 ns bis mehreren s) korreliert und über die gesamte Messdauer gemittelt. Auf Grund der Proportionalität der Intensität von elektromagnetischen Wellen zum Quadrat der Feldamplitude $E(t)$, kann $g_2(\tau)$ bei einer *Gauß*-Statistik der Fluktuationen mit der *Siegert*-Relation in die elektrische Feldamplitude $g_1(\tau)$ umgerechnet werden:

$$g_2(\tau) = 1 + \beta \cdot |g_1(\tau)|^2 \quad (2.16)$$

β ist ein von den experimentellen Gegebenheiten abhängiger Faktor. Bei monodispersen Partikeln in verdünnter Lösung nimmt die Feld-Korrelationsfunktion $g_1(\tau)$ exponentiell ab.

$$g_1(\tau) = \exp(-q^2 D \tau) \quad (2.17)$$

Aus den zeitabhängigen Intensitätsschwankungen lässt sich so mit Kenntnis des Streuvektors q ,

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.18)$$

der translatorische Diffusionskoeffizient D und daraus über die *Stokes-Einstein*-Beziehung (Gleichung 2.19) der hydrodynamische Radius R_h der Partikel bestimmen.

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (2.19)$$

Hierbei beschreibt n den Brechungsindex des Dispersionsmediums (bei verdünnten Lösungen), λ_0 die Wellenlänge des einfallenden monochromatischen Lichts im Vakuum, θ den Streuwinkel zwischen einfallendem Laserstrahl und Detektor und η die dynamische Viskosität des Dispersionsmediums [233,234].

2.6.2 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM) ist ein vielseitiges Instrument bei der Aufklärung von nanoskaligen Strukturen. Im Vergleich zum Rastertunnelmikroskop können zusätzlich nichtleitende Proben, wie Polymere, Komposite und Keramiken analysiert werden. Das Messprinzip beruht auf der Abtastung einer Probenoberfläche mit einer sehr feinen Messspitze (engl. *tip*), welche an einer Blattfeder (engl. *cantilever*) befestigt ist, und der Bestimmung der resultierenden Auslenkung. Die Position wird meist mit einem vom Cantilever reflektierenden Laserstrahl und einer positionssensitiven Photodiode detektiert. Aus der Auslenkung bzw. Verbiegung der Messsonde werden die zwischen Probe und Sonde atomaren kurz- und weitreichigen Wechselwirkungen ermittelt. Diese Kräfte können attraktiver (z. B. *van der Waals*) und repulsiver Natur (z. B. *Coulomb-Abstoßung*) sein. Die Rasterkraftmikroskopie lässt sich in zwei verschiedenen Messmodi betreiben: dem Kontakt-Modus und dem dynamischen Modus (vgl. Abbildung 2-14).

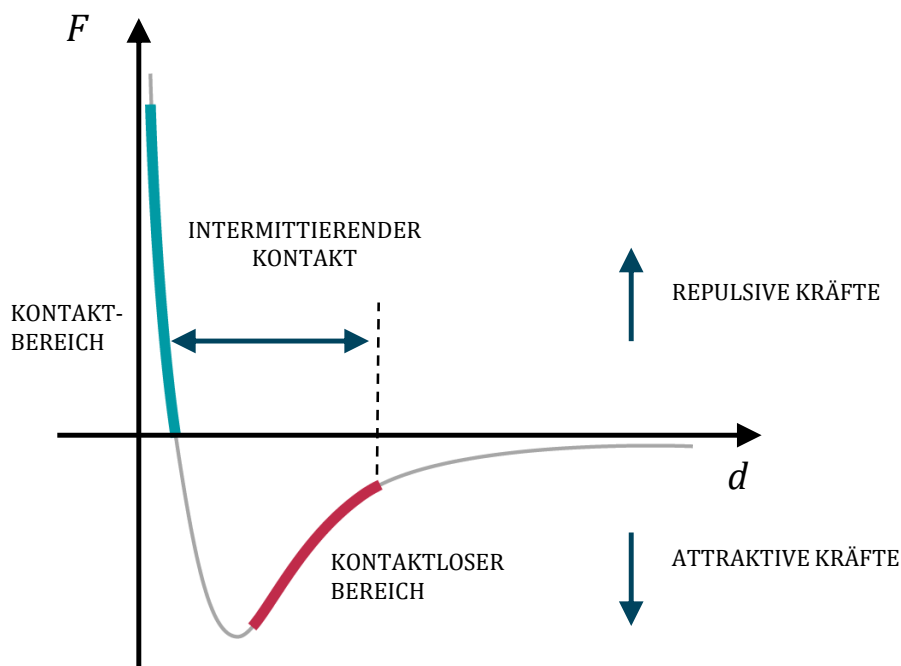


Abbildung 2-14: Abhängigkeit der interatomaren Kräfte F vom Abstand d zwischen Probe-Spitze und die Arbeitsbereiche der AFM-Modi in Anlehnung an [238].

Beim Kontakt-Modus bleiben Messsonde und Probenoberfläche während der Messung in dauerhaftem Kontakt. Durch eine dauerhafte Berührung entstehen

Reibungskräfte, wodurch weiche und empfindliche Oberflächen beschädigt werden können.

Der intermittierende Modus (Tapping-Modus) zählt zu den dynamischen Anregungsmodi und hat bei der Untersuchung von zweiphasigen Latexpartikeln mehrere Vorteile [12,14,19,136,239,240]. Neben der Erzeugung eines Topografiekontrastes (Partikelgröße und Rauigkeit bestimmbar) wird zusätzlich aufgrund unterschiedlicher viskoelastischer Eigenschaften der verschiedenen Polymerphasen und der daraus resultierenden Phasenverschiebung der Schwingung ein Materialkontrast erstellt. So lässt sich die Morphologie der Latexpartikel ohne vorherige Kontrastierung (Staining) ableiten. Ebenso können die mechanische Deformation, der E-Modul, die Adhäsionskräfte sowie die Energiedissipation gemessen werden. Aufnahmen mit dem Rasterkraftmikroskop können unter verschiedenen Bedingungen gemacht werden, wie z. B. an Luft, in Flüssigkeiten, bei erhöhter Temperatur oder unter Vakuum [238,239,241].

3. Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel sind die Veresterungen der Glycidylverbindungen sowie die Ergebnisse der Synthesen und Charakterisierungen der Polymerdispersionen dargestellt. Im ersten Teil wird auf die Modifizierungen der Glycidylverbindungen eingegangen. Der zweite Teil besteht aus den Ergebnissen zur Synthese der ein- und zweiphasigen Latexdispersionen und zeigt deren Eigenschaften auf. Im letzten Teil wird die Korrosionsschutzbeständigkeit der synthetisierten Dispersionen im Salzsprühnebeltest beschrieben.

3.1 Modifizierung der Glycidylverbindungen mit Methacrylsäure

Epoxygruppen können mit verschiedenen nucleophilen und elektrophilen Reagenzien unter Ringöffnung umgesetzt werden. Durch die Addition von α,β -ungesättigten Monocarbonsäuren entstehen vinyl-terminierte β -Hydroxypropylester. So werden flüssige Bisphenol A-Diglycidylether, epoxidierte Novolake, fette Öle und Cardanolverbindungen häufig mit (Meth-) Acrylsäure verestert und in oxidativ- und UV/EB-härtbaren Beschichtungen eingesetzt. Katalysatoren sind tertiäre Amine, Alkalihydroxide, Phosphine sowie quartäre Ammoniumverbindungen. Um eine vorzeitige Polymerisation der C=C-Doppelbindung während der Reaktion zu unterbinden, wird ein Inhibitor wie beispielsweise Hydrochinon (HQ) hinzugegeben.

Mit der Ringöffnung der Epoxykomponenten ist gleichzeitig die Bildung einer freien Hydroxylgruppe im Molekül verbunden. Diese OH-Gruppen können mit der Oxidschicht an der Metalloberfläche wechselwirken und die Haftung verbessern. Des Weiteren stehen die Hydroxylgruppen für weitere Vernetzungsreaktionen mit u. a. Polyisocyanaten oder Melamin-Formaldehydharzen zur Verfügung [1–4,6,214,242].

In dieser Arbeit wurden sechs Glycidylverbindungen unterschiedlicher Funktionalität mit Methacrylsäure modifiziert (siehe Abbildung 3-1). Dabei wurde der Einfluss der molekularen Struktur auf die Polymer- und Filmeigenschaften einer Styrol/Acrylatdispersion (Referenz) untersucht. Das flüssige Epoxidharz Epikote™ 827 diente als Vergleichssystem.

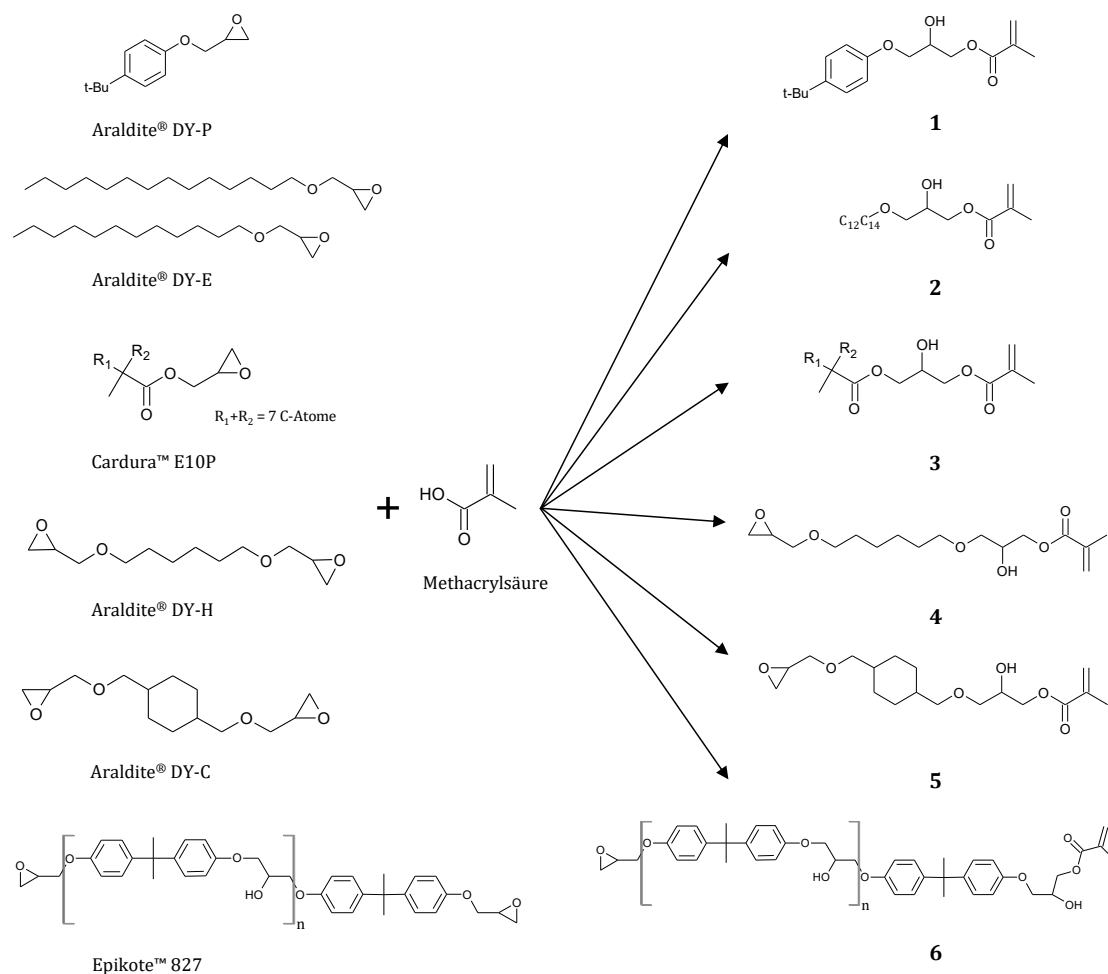


Abbildung 3-1: Übersicht der Modifizierungen der verwendeten Glycidylverbindungen mit Methacrylsäure.

Der Reaktionsfortschritt erfolgte über die Bestimmung der freien Säure (Titration der Säurezahl, s. Kap. 5.1.5.13) und ATR-FTIR Aufnahmen (s. Kap. 5.4). Mit der Säurezahl SZ_0 zum Zeitpunkt $t = 0$ und SZ_t der Säurezahl zu einer bestimmten Zeit t kann der Umsatz U der Methacrylsäure berechnet werden (Gleichung 3.1).

$$U = \left[1 - \left(\frac{SZ_t}{SZ_0} \right) \right] \cdot 100 \% \quad (3.1)$$

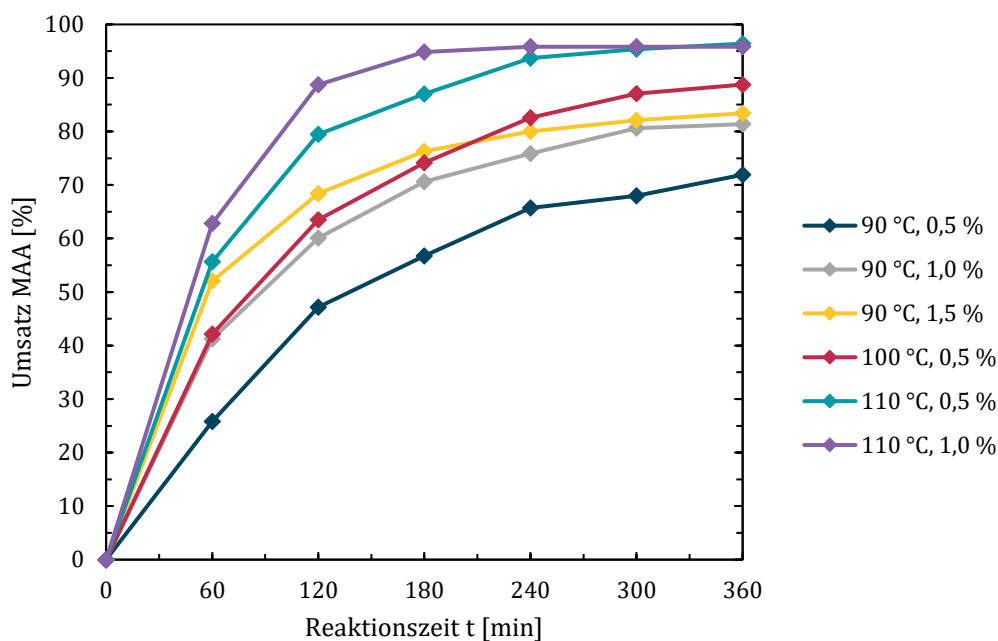
Neben der kompletten Veresterung soll bei den difunktionellen Glycidylverbindungen die Umsetzung der Epoxygruppe mit MAA nur teilweise erfolgen. Die freie Epoxygruppe soll nach der Filmbildung für Nachvernetzungsreaktionen zur Verfügung stehen. Für die modifizierten Epoxykomponenten wurden folgende

Abkürzungen verwendet: *P* für den aromatischen Butylphenylglycidylether **1**, *E* für den linearen C₁₂-C₁₄-Alkylglycidylether **2**, *V* für den hochverzweigten Versatricsäureglycidylester **3**, *H* für den linearen Hexandioldiglycidylether **4**, *C* für den cycloaliphatischen Cyclohexandimethanoldiglycidylether **5** und *B* für den flüssigen Bisphenol A-Diglycidylether **6**.

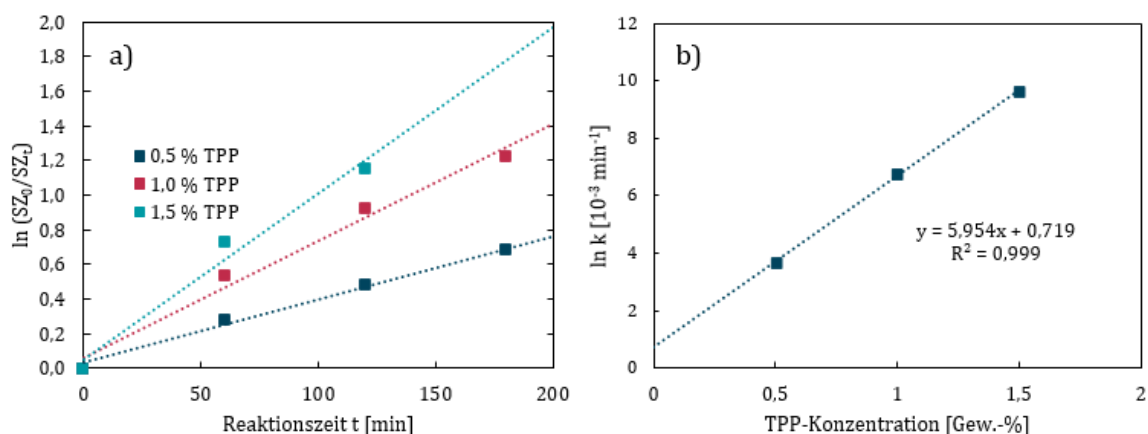
3.1.1 Vorversuche zur Modifizierung der Glycidylverbindungen

Um die optimalen Reaktionsbedingungen für die Modifizierung der drei monofunktionalen Glycidylverbindungen festzulegen, werden Vorversuche, wie in Kapitel 5.1.3.1 beschrieben, mit Araldite® DY-P (*p*-*tert*.-Butylphenylglycidylether **1**) bei 90, 100 und 110 °C mit zwei Katalysatoren (Triphenylphosphin und Tetrabutylammoniumbromid) und drei verschiedenen Konzentrationen in Substanz durchgeführt. Außerdem werden verschiedene Mengen Hydrochinon getestet (500 und 1000 ppm bezogen auf MAA). Zunächst wurde der Einfluss der Katalysatorkonzentration auf den Umsatz der Methacrylsäure und der Reaktionsdauer bei einer Temperatur von 90 °C untersucht. Hierfür wurde die Konzentration der Edukte Araldite® DY-P und MAA konstant bei einem molaren Verhältnis von 1:1 gehalten. Der Katalysator TPP wurde bei 0,5, 1,0 und 1,5 Gew.-% bezogen auf die Epoxykomponente getestet. Abbildung 3-2 zeigt einen zunehmenden Umsatz der Säure mit fortschreitender Reaktionsdauer. In der Anfangsphase der Veresterung ist der Anstieg des Umsatzes bei allen TPP-Konzentrationen nichtlinear. Der Grund hierfür ist die hohe Konzentration an reaktiven Stellen und der daraus resultierenden höheren Wahrscheinlichkeit der Assoziationsbildung zwischen Carboxyl- und Epoxygruppen [243]. Durch eine Verdoppelung der Katalysatorkonzentration von 0,5 auf 1,0 Gew.-% kann der Umsatz von 71,9 % auf 81,4 % erhöht werden. Mit TPP bei 1,5 Gew.-% resultiert nur eine geringe Zunahme des Endumsatzes von 83,4 %.

Der Einfluss der TPP-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei 90 °C wird deutlicher, wenn die logarithmische Auftragung des reziproken Umsatzes $\ln(SZ_0/SZ_t)$ gegen die Reaktionszeit *t* und daraus die Geschwindigkeitskonstanten *k* aus der Steigung der linearen Geraden ermittelt wird (< 76 % Umsatz) (vergleiche Abbildung 3-3 und Tabelle 3-1).



Abbildungung 3-2: Darstellung des Umsatzes der Methacrylsäure über die Reaktionszeit t bei verschiedenen Temperaturen, unterschiedlichen Konzentrationen von TPP und konstantem molaren Verhältnis von Epoxy:MAA (1:1) bei der Modifizierung von Araldite® DY-P.



Abbildungung 3-3: a) Darstellung des reziproken Umsatzes $\ln(SZ_0/SZ_t)$ gegen die Reaktionszeit t für die experimentelle Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k für die Veresterung von Araldite® DY-P mit Methacrylsäure bei einer Katalysatorkonzentration TPP von 0,5, 1,0 und 1,5 Gew.-% bei 90 °C und konstantem molaren Verhältnis von MAA und Epoxy (1:1); b) graphische Darstellung der experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k gegen die TPP-Konzentration bei 90 °C.

Der lineare Zusammenhang lässt eine Kinetik 1. Ordnung bezüglich der MAA-Konzentration ableiten. So fanden *Rai et al.* [244] bei der Reaktion eines Bisphenol A-Diglycidylethers und Acrylsäure mit Triphenylphosphin ebenfalls eine Kinetik 1. Ordnung. In der Literatur [242] ist eine Ringöffnung über einen S_N1 -Mechanismus bei Glycidylverbindungen mit Carbonsäuren bekannt.

Tabelle 3-1: Auswirkung der Reaktionstemperatur T und Katalysatormenge und -art auf die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k, Säurezahl SZ und Umsatz der MAA.

T [°C]	TPP [%]	k [10^{-3} min^{-1}]	R ² [-]	SZ [mg KOH g ⁻¹] ^a	Umsatz MAA [%] ^a
90	0,5	3,65	0,995	50,3	71,9
90	1,0	6,77	0,985	35,5	81,4
90	1,5	9,60	0,975	31,5	83,4
100	0,5	8,39	0,998	19,5	88,9
110	0,5	13,19	0,997	6,4 ^b	96,4 ^b
110	0,5 ^c	n. b.	n. b.	16,3	90,6
110	1,0 ^c	n. b.	n. b.	22,6	87,5

^a nach 360 min, ^b nach 300 min, ^c mit TBAB als Katalysator

Mit zunehmender Katalysatormenge erhöht sich die Geschwindigkeitskonstante k auf $9,60 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Die Auftragung $\ln k$ gegen [TPP] liefert einen linearen Zusammenhang. Eine Extrapolation auf die y-Achse ($0,72 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) entspricht der Geschwindigkeitskonstanten einer unkatalysierten Reaktion.

Zur Ermittlung des Temperatureinflusses wurde die Reaktion bei 90, 100 und 110 °C durchgeführt. Die Konzentration der Säure, der Epoxykomponente und des Katalysators TPP (0,5 Gew.-%) wurde dabei konstant gehalten. In Abbildung 3-2 ist mit zunehmender Reaktionszeit eine Abnahme der Säurezahl verbunden. Der Umsatz in der Anfangsphase der Reaktion nimmt nichtlinear zu.

Mit steigender Reaktionstemperatur kann der Umsatz der Säure auf 88,8 % bei 100 °C erhöht werden. Der höchste Umsatz mit 96,4 % wurde bei 110 °C erreicht. Aus der logarithmischen Auftragung werden für alle Temperaturen lineare Zusammenhänge für Umsätze < 80 % erhalten (s. Abbildung 3-4). Daraus lässt sich eine Kinetik 1. Ordnung bezüglich der MAA-Konzentration ableiten. Neben der

Erhöhung des Umsatzes kann eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur beobachtet werden. Die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst.

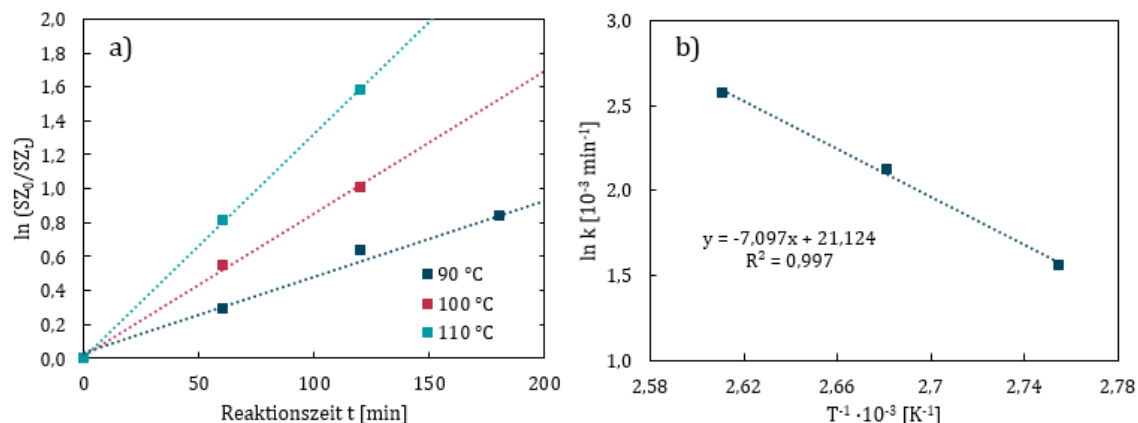


Abbildung 3-4: a) Darstellung des logarithmischen, reziproken Umsatzes $\ln(SZ_0/SZ_t)$ gegen die Reaktionszeit t für die experimentelle Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k für die Veresterung von Araldite® DY-P mit Methacrylsäure bei 90, 100 und 110 °C bei konstanter Konzentration von MAA, Epoxy und TPP; b) der daraus ermittelte *Arrhenius*-Graph $\ln k$ gegen T^{-1} .

Bei 110 °C kann die Reaktionsrate um ca. das 3,5-Fache gesteigert werden. Dabei zeigt die Veresterung mit 0,5 Gew.-% TPP die höchste Reaktionsgeschwindigkeit sowie den höchsten Umsatz nach 300 min. Die in Abbildung 3-4 ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zeigen eine lineare Abhängigkeit und folgen dem *Arrhenius*-Gesetz. Aus den ermittelten Geradensteigungen und der allgemeinen Gaskonstanten R lässt sich eine Aktivierungsenergie E_A von 59,0 kJ mol⁻¹ berechnen. In der Literatur [245], werden vergleichbare Aktivierungsenergien bei Veresterungsreaktionen mit Acrylsäure und Triphenylphosphin als Katalysator gezeigt.

Die Reaktionsbedingung bei 110 °C und 0,5 Gew.-% TPP erreicht einen hohen Umsatz nach 300 min. Durch Erhöhung der TPP-Konzentration auf 1,0 Gew.-% soll geklärt werden, ob die Reaktionsdauer mit mehr Katalysator verkürzt werden kann. Auf Grund der starken Exothermie kommt es infolge der Polymerisation der C=C-Doppelbindungen zur Gelierung des Ansatzes. Bei nachfolgenden Versuchen wurde

die InhibitorKonzentration auf 1000 ppm erhöht und die Katalysatorzugabe erfolgte bei einer Reaktorinnentemperatur von 100 °C.

Eine Erhöhung von [TPP] bewirkt eine Verkürzung der Reaktionsdauer um 90 min, was sich in der Geschwindigkeitskonstanten $k = 18,20 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ widerspiegelt (vergleiche Abbildung 3-5 und Tabelle 3-2). Die Reaktionsrate ist im Vergleich zu [TPP] = 0,5 % um den Faktor 1,4 höher.

Des Weiteren wurde zum Vergleich das quaternäre Ammoniumsalz TBAB bei 0,5 und 1,0 Gew.-% bei 110 °C untersucht (s. Tabelle 3-1). Die Säurezahl beträgt nach 360 min 16,3 und 22,6 mg KOH g⁻¹, was einem Umsatz von 90,6 und 87,5 % entspricht. Aus einer weiteren 120-minütigen isothermen Haltephase resultiert keine weitere Abnahme der Säurezahl.

Der Vergleich zeigt höhere Umsätze für TPP bei gleicher Reaktionsdauer. Die Modifizierungen der monofunktionellen Glycidylverbindungen werden bei 110 °C mit 1,0 Gew.-% TPP und 1000 ppm HQ, wie in Kapitel 5.1.3 beschrieben, durchgeführt.

3.1.2 Modifizierung der monofunktionellen Glycidylverbindungen

In Abbildung 3-5 sind die Ergebnisse der drei Monoglycidylverbindungen dargestellt (s. Kap. 5.1.3.1, 5.1.3.2 und 5.1.3.3). Nach 240 min werden für alle drei Systeme hohe Umsätze (92-95 %) erreicht und es tritt keine Gelierung auf. Ein Blick auf die Steigung des Graphen $\ln(SZ_0/SZ_t)$ gegen t zeigt die höchste Reaktionsrate für den *p*-tert.-Butylphenylglycidylether (Araldite® DY-P).

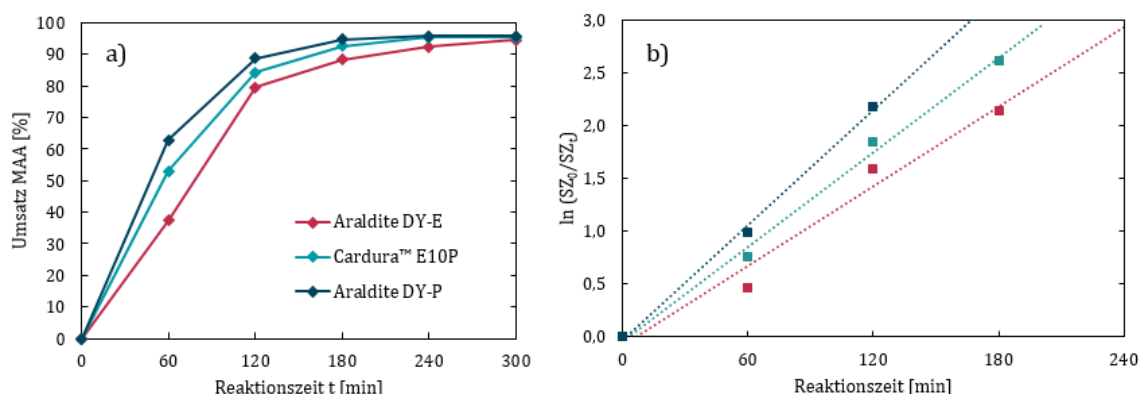


Abbildung 3-5: a) Darstellung des Umsatzes über die Reaktionszeit t für die Reaktionen von Methacrylsäure mit Araldite® DY-P, Araldite® DY-E und Cardura™ E10P mit 1,0 Gew.-% TPP und einem molaren Verhältnis Epoxy : MAA 1:1 bei 110 °C; b) Darstellung des reziproken Umsatzes $\ln(SZ_0/SZ_t)$ gegen die Reaktionszeit t zur experimentellen Bestimmung der jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten.

Tabelle 3-2: Ergebnisse der Veresterungsreaktionen der verschiedenen monofunktionalen Glycidylverbindungen bei 110 °C, 1,0 Gew.-% TPP, 1000 ppm HQ und EP:MAA 1:1.

Epoxyverbindung	$k [10^{-3} \text{ min}^{-1}]$	$R^2 [-]$	SZ [mg KOH g ⁻¹] ^a	Umsatz MAA [%] ^a
Araldite® DY-P	18,20	0,997	$7,3 \pm 0,3$	$95,8 \pm 0,3$
Araldite® DY-E	12,58	0,974	$7,8 \pm 0$	$94,5 \pm 0$
Cardura™ E10P	14,91	0,994	$7,7 \pm 0,5$	$95,5 \pm 0,5$

^a nach 300 min Reaktionszeit

Der lineare C₁₂-C₁₄-Alkylglycidylether (Araldite® DY-E) weist die geringste Geschwindigkeitskonstante auf und erreicht seinen Endumsatz nach 300 min (vergleiche Tabelle 3-2). Bei *Pal et al.* [245] weisen aromatische gegenüber aliphatischen Systeme eine geringere Aktivierungsenergie aufgrund des induktiven Effektes der Phenoxidgruppe (-I-Effekt) auf und zeigen höhere Reaktionsraten. Der

hoch verzweigte Glycidylester Cardura™ E10P liegt mit $k = 14,91 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ zwischen den beiden anderen Reaktivverdünner.

Des Weiteren bekräftigen die FTIR-Aufnahmen (s. Anhang 5.4) die erfolgte Additionsreaktionen. Die für die Epoxygruppe charakteristische Deformationsschwingung bei $910\text{-}916 \text{ cm}^{-1}$ kann bei allen Spektren nicht mehr beobachtet werden. Dagegen hat die Intensität und Breite der —OH -Valenzschwingung zwischen $3433\text{-}3499 \text{ cm}^{-1}$ zugenommen, was auf die Bildung einer freien Hydroxylgruppe zurückzuführen ist. Zusätzlich erscheinen zwei weitere charakteristische Banden bei ca. 1720 cm^{-1} und 1638 cm^{-1} . Erstere wird durch die starke Absorption der C=O -Valenzschwingung, welche auf die Einführung der Methacryloylgruppe in das Molekül zurückzuführen ist, hervorgerufen. Letzterer Peak kann der Streckschwingung der C=C -Doppelbindung zugeordnet werden, wodurch die vorzeitige thermische Polymerisation während der Reaktion erfolgreich unterbunden werden konnte. Die modifizierten Glycidylverbindungen können deshalb in der nachfolgenden Miniemulsionspolymerisation als Monomer verwendet werden.

3.1.3 Modifizierung der Diglycidylether

Bei der Umsetzung der Diglycidylether werden diese im molaren Überschuss (EP : MAA 2:1) eingesetzt. Der lineare Hexandiol diglycidylether Araldite® DY-H und der cycloaliphatische Cyclohexandimethanoldiglycidylether Araldite® DY-C wurden in Substanz mit MAA umgesetzt (vergleiche Kapitel 5.1.3.4 und 5.1.3.5). Beim flüssigen Epoxidharz Epikote™ 827 (Bisphenol A-Diglycidylether, $\eta_{25^\circ\text{C}} = 8\text{-}10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) hingegen wurde Styrol (30 Gew.-% auf EP-Harz), wie in [84] beschrieben, zur Reduzierung der dynamischen Viskosität eingesetzt (Kapitel 5.1.3.6). Styrol dient hier als Co-Lösemittel und Monomer in der anschließenden Miniemulsionspolymerisation. Die Umsetzung der Diglycidylverbindungen wurde zunächst analog zu 3.1.2 durchgeführt.

Wie in Tabelle 3-3 ersichtlich, führen alle Reaktionen bei 110°C bereits nach ca. 5-15 min zur Gelierung. Bei *Rai et al.* [244] ist mit einer Halbierung der Säurekonzentration eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei einem Bisphenol A-Diglycidylether mit MAA und TPP festgestellt worden. Eine höhere Reaktionsrate und der damit verbundenen Exothermie initiiert eine vorzeitige Polymerisation der C=C -Doppelbindung. Weitere Versuche wurden mit geringerer

3. Ergebnisse und Diskussion

Katalysatorkonzentration (0,50 und 0,25 Gew.-%) und geringerer Reaktions-temperatur durchgeführt.

Tabelle 3-3: Ergebnisse der Veresterungsreaktionen der verschiedenen Diglycidylverbindungen bei unterschiedlichen Temperaturen und Katalysatorkonzentrationen, mit konstantem molaren Verhältnis EP : MAA 2:1.

Epoxy	T [°C]	TPP ^a [%]	k [10 ⁻³ min ⁻¹]	R ² [-]	SZ [mg KOH g ⁻¹]	Umsatz MAA [%]
Araldite® DY-H	110	1,0	n. b.	n. b.	Gel	n. b.
Araldite® DY-C	110	1,0	n. b.	n. b.	Gel	n. b.
Epikote™ 827	110	1,0	n. b.	n. b.	Gel	n. b.
Araldite® DY-H	90	0,50 ^b	n. b.	n. b.	Gel	n. b.
Araldite® DY-H	90	0,25 ^b	12,52	0,987	0,5	99,6
Araldite® DY-C	90	0,25 ^b	11,69	0,982	1,7	98,8
Epikote™ 827	90	0,25 ^b	9,04	0,982	2,7	97,5

^a bezogen auf Epoxy, ^b mit 2500 ppm HQ bezogen auf MAA

Der Versuch mit Araldite® DY-H bei 90 °C, 0,5 Gew.-% und 2500 ppm HQ führt nach kürzester Zeit zur Gelierung. Deshalb wurde die TPP-Konzentration weiter auf 0,25 Gew.-% verringert. Die Ergebnisse der Versuche sind in Abbildung 3-6 und Tabelle 3-3 dargestellt.

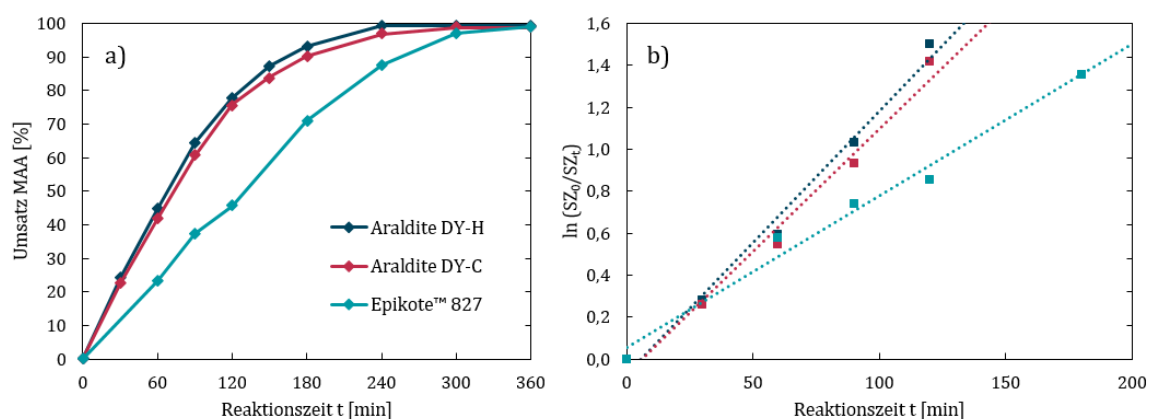


Abbildung 3-6: a) Darstellung des Umsatzes über die Reaktionszeit t für die Reaktionen von Methacrylsäure mit Araldite® DY-H, Araldite® DY-C und Epikote™ 827 mit 0,25 Gew.-% TPP, 2500 ppm HQ und einem molaren Verhältnis Epoxy : MAA 2:1 bei 90 °C; b) Darstellung des reziproken Umsatzes $\ln(SZ_0/SZ_t)$ gegen die Reaktionszeit t zur experimentellen Bestimmung der jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten.

Die Diglycidylether Araldite® DY-H und Araldite® DY-C zeichnen sich durch vergleichbare Geschwindigkeitskonstanten (bei einem Umsatz < 78 %) und sehr hohen Umsätzen aus. Epikote™ 827 zeigt im Vergleich eine geringere Reaktionsrate ($k = 9,04 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) und erreicht einen Umsatz von 97,5 % nach ca. 300 min. Durch die Zugabe von 30 Gew.-% Styrol weist **6** nach der Reaktion eine moderate Viskosität auf und bleibt nach Abkühlen auf Raumtemperatur gut verarbeitbar und fließfähig.

Die FTIR-Aufnahmen von **4**, **5** und **6** (s. Anhang 5.4.1) weisen zwei neue Banden der C=O-Schwingung bei 1718 cm^{-1} und der C=C-Bindung bei 1637 cm^{-1} auf. Die Absorption der –OH-Schwingung bei $3507\text{-}3453 \text{ cm}^{-1}$ hat an Intensität zugenommen. Weiterhin kann die Epoxybande bei $908\text{-}915 \text{ cm}^{-1}$ mit abgeschwächter Intensität beobachtet werden, was auf deren Verbleib im Molekül zurückzuführen ist.

Die Diglycidylverbindungen lassen sich bei $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 0,25 Gew.-% TPP (bezogen auf Epoxykomponente) mit 2500 ppm HQ modifizieren und können in der anschließenden Miniemulsionspolymerisation als Comonomere eingesetzt werden.

3.2 Synthese der wässrigen Polymerdispersionen

In dieser Arbeit sollen zweiphasige Polymerdispersionen mit einer Kern-Schale-Morphologie synthetisiert werden. Der Kern besteht dabei aus einem hydrophoben Polymer mit niedriger Glasübergangstemperatur, im folgendem „weich“ genannt. Die Schale, ein polareres Polymer mit hoher Glasübergangstemperatur wird im folgendem als „hart“ bezeichnet. Auf den ersten Blick ist hier mit solch einer Phasenordnung keine Filmbildung zu erwarten, da die harte Schale dies verhindert. Kann jedoch der Deformationswiderstand der harten Phase durch geringe Dicke der Schale oder einer unvollständigen Umhüllung des Kerns, überwunden werden entstehen mechanisch feste Polymerfilme für eine weicher Kern/harte Schale-Morphologie [246–248]. Zunächst wurde eine Referenzdispersion mit weichem Kern und harter Schale synthetisiert (s Kap. 3.2.1). Hierfür wurden in Vorversuchen verschiedene Monomierzusammensetzungen der Kern- und Schalenpolymere getestet (Variation der T_g) sowie deren optimales Phasenverhältnis (Kern/Schale-Verhältnis) ermittelt.

3.2.1 Synthese der Kern-Schale-Referenzdispersion

3.2.1.1 Vorversuche mit semi-kontinuierlicher Saatemulsionspolymerisation

Die Herstellung der Referenzdispersion erfolgte mit der semi-kontinuierliche Emulsionspolymerisation mit in-situ erzeugter Polymersaat (s. Kap. 5.1.4.1) [250]. Dabei wird eine geringe Monomermenge im Batch-Verfahren für kurze Zeit polymerisiert. Ist der Partikeldurchmesser der feinteiligen Saat-Latex D_0 bekannt, kann über Gleichung 3.2 die theoretische Partikelgröße D_p während der Zulaufphase der ersten Stufe berechnet werden:

$$D_p = D_0 \cdot \left(\frac{R_m t}{m_0} + 1 \right)^{1/3} \quad (3.2)$$

Dabei ist R_m die Dosiergeschwindigkeit in g min^{-1} , t die Zeit zu einem bestimmten Zeitpunkt und m_0 die Masse des Monomers in der Saatphase. Die zweite Polymerstufe erfolgt im Zulaufverfahren unter „monomer-starved“ Bedingungen in Gegenwart der Saat-Latex. Die Referenz soll bei Normklima ($23\text{ °C}/50\text{ \% rel. F}$) ohne Zugabe von Koaleszenzmittel einen transparenten, rissfreien Film bilden.

Für die Herstellung der weichen Phase wurden die Monomere Styrol und n-Butylacrylat verwendet. Für eine höhere kolloidale Stabilität wurde 1 % Methacrylsäure zugesetzt. Nach allgemeiner Auffassung korreliert die MFT von hydrophoben Polymeren eng mit der T_g im getrockneten Zustand [16,34,227]. Die Filmbildung wird durch geeignete Wahl des Kern/Schale-Verhältnisses von der weichen Phase bestimmt. Die T_g der weichen Phase wurde im Bereich von -15 bis +16 °C variiert (s. Tabelle 3-4) und mit der *Fox*-Gleichung [251] wie folgt berechnet:

$$\frac{1}{T_{g,Copolymer}} = \frac{w_A}{T_{g,A}} + \frac{w_B}{T_{g,B}} + \frac{w_C}{T_{g,C}} \quad (3.3)$$

mit w dem Massenanteil der jeweiligen Komponente ($w_A + w_B + w_C = 1$) und T_g der Glasübergangstemperatur des jeweiligen Homopolymers in Kelvin. Die T_g der Homopolymeren von Poly(styrol), Poly(n-butylacrylat) und Poly(methacrylsäure) liegen bei 378, 230 und 458 K [34,252]. Der Partikeldurchmesser der ersten Stufe soll im Bereich von 100-120 nm eingestellt werden. Beginnend mit dem in-situ Saat-Latex von St/BA 50:50 ($D_0 = 58,7 \pm 12,7$ nm, $PDI = 0,065$) wurde die Monomermenge in der Zulaufphase angepasst, um eine Partikelgröße von 100 nm zu erzielen. Für die weiteren Versuche wurde das Monomerverhältnis m_{Zulauf}/m_{Saat} bei 4:1 konstant gehalten. 20 Gew.-% der Monomermenge wurde für die in-situ Saatphase verwendet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-4 zusammengefasst. Alle Reaktionen weisen hohe Umsätze (> 97,3 %) auf. Die Partikeldurchmesser D_p liegen im Bereich 99-114 nm, zeigen eine monomodale Verteilung ($PDI < 0,030$) und stimmen mit der jeweiligen theoretisch berechneten Teilchengröße gut überein.

Nach Filtration wurde ein Koagulatgehalt < 0,5 Gew.-% erhalten. Bei der Emulsionspolymerisation von n-Butylacrylat mit SDS von *Sajjadi* [253] bleibt die Partikelkonzentration bei einem Bedeckungsgrad zwischen 25-55 % während der Zulaufphase konstant. Die Tensidmenge in der Präemulsion soll auf ähnliche Werte angepasst werden. Durch die Zugabe von 2,0 Gew.-% (bezogen auf Monomer) des anionischen Emulgators SDS bleibt der berechnete Oberflächen-bedeckungsgrad der Latexpartikel (s. Kap. 5.1.5.2 in Gleichung 5.5) zwischen 35-43 %. Da am Ende der Zulaufphase N_p/N_s bei allen Reaktionen nahezu 1,0 beträgt, kann die Bildung neuer Partikel vernachlässigt werden.

Tabelle 3-4: Variation der Zusammensetzung der ersten Polymerphase, deren Partikelgröße D_z , und Polydispersitätsindex PDI, der theoretisch berechneten Partikelgröße D_{theo} , der Partikelkonzentration N_p , des Feststoffes, des Umsatzes und der berechneten und experimentell ermittelten T_g .

Name	St/BA ^a [Gew.-%]	D_{theo}^b [nm]	D_p [nm]	PDI [-]	N_p^c [10 ¹⁴ mL ⁻¹]	Feststoff [%]	Umsatz [%]	$T_{g, theo}^d$ [°C]	$T_{g, exp}^e$ [°C]
B1	30/70	116	114	0,006	7,84	40,0	99,0	-15	-16
B2	35/65	108	108	0,018	9,42	39,6	98,7	-4	-4
B3	40/60	109	108	0,022	9,10	38,9	97,3	3	2
B4	45/55	106	107	0,008	9,76	40,2	99,9	9	15
B5	50/50	100	99	0,030	12,02	40,0	99,3	15	21

^a mit 1 % MAA, entspricht einer Säurezahl von 6,5 mg KOH g⁻¹ Polymer, ^b theoretisch berechneter Partikeldurchmesser nach Gleichung 3.2, ^c Partikelkonzentration nach Gleichung 5.4 (s. Kap. 5.1.5.2), ^d theoretischer T_g nach Fox, ^e experimentell bestimmter T_g mit DSC, 20 K min⁻¹, 2. Lauf, $\Delta C_p/2$.

Während der Zugabe der Präemulsion mit einer Dosiergeschwindigkeit von 1,55 g min⁻¹ über 120 min kann bei allen Synthesen ein momentaner Umsatz > 90 % aufrechterhalten werden. Die Versuche liefen unter „monomer-starved“ Bedingungen ab und sollten deshalb eine homogene Copolymerzusammensetzung aufweisen [12]. Bei allen Proben konnte ein sichtbarer Glasübergang detektiert werden, was auf eine homogene Zusammensetzung schließen lässt. Bei allen Gewichtsverhältnissen Styrol/Butylacrylat stimmen die ermittelten mit den berechneten T_g gut überein (s. Tabelle 3-4).

Zur Herstellung der Kern-Schale Partikel dienen die in Kap. 5.1.4.1 hergestellten Polymerlatizes als Saat für die anschließende zweite Polymerphase. Polarere Polymere tendieren aufgrund der geringeren Polymer/Wasser-Grenzflächen-spannung und der höheren Affinität zur Wasserphase dazu, die hydrophobere Phase teilweise oder ganz zu umhüllen [11,17]. Zur Erhöhung der Polarität wird Methylmethacrylat (T_g Poly(MMA) = 392 K [34]) und Methacrylsäure in der zweiten Stufe verwendet. Neben einer besseren mechanischen und Frost-Tau-Stabilität wird den Latexpartikeln durch den Einbau der COOH-Gruppen die Möglichkeit zur Nachvernetzung gegeben [17,76]. Außerdem soll durch Hydroplastifizierung der Polymerketten die MFT erniedrigt werden [34,35].

Die Reaktionstemperatur in Relation zur T_g der harten Phase beeinflusst die Mobilität und Diffusion der Polymerketten und damit die Viskosität der Phase [17].

Um die Phaseninversion zu begünstigen wurde die T_g der zweiten Stufe im Bereich von +70 bis +85 °C variiert. Dabei wurde die MAA-Menge bei 5 % konstant gehalten. Zusätzlich wurde ein Phasenverhältnis von 50:50, 60:40, 65:35 und 70:30 untersucht (s. Kap. 5.1.4.1.1). Der Neutralisationsgrad der COOH-Gruppen wurde konstant bei 100 % gehalten. Die Dispersionen wurden mit einer Nassschichtdicke von 200 µm auf Glasplatten bei Normklima appliziert und die Filmbildung visuell beurteilt.

Die Ergebnisse der zweiten Polymerphase, deren theoretischen Phasen- und Gesamt- T_g s und die Bewertung der Filmbildung sind in Tabelle 3-5 zusammengefasst. Für die Dispersionen mit $T_g = 15$ °C wird nur für ein Kern/Schale-Verhältnis von 70:30 ein homogener, klarer Film erzeugt. Opake Filme sind ein Hinweis auf phasenseparierte Regionen, die aufgrund ausreichender Größe und deutlich unterschiedlicher Brechungsindizes im Stande sind, das sichtbare Licht zu brechen [12,227]. Verantwortlich hierfür sind eine unzureichende oder eingeschränkte Partikeldeformation und Interdiffusion der Polymerketten über die Partikelgrenzen hinweg, wodurch luftgefüllte Hohlräume im Film verbleiben können [227,231].

In der Theorie wird durch die harte Schale sowohl die Interdiffusion der Polymerketten über Partikelgrenzen hinweg als auch die Beweglichkeit des weichen Polymers im Kern eingeschränkt. Eine geringere Filmkohäsion hat eine mechanisch geschwächte Beschichtung zur Folge und macht sie anfälliger für Rissbildung [247]. Während der Verfilmung von kolloidalen Dispersionen (vergleiche Kap. 2.5.3) treten bei Annäherung der Partikel innere Spannungen durch einen steigenden Kapillardruck auf. Wird ein für das betrachtete System kritischer Wert überschritten, kommt es zum Spannungsabbau (Relaxation) durch Rissbildung [227,247,254]. Ist die Dicke der harten Schale jedoch gering oder die Umhüllung der ersten Phase unvollständig, können transparente, kontinuierliche Filme erhalten werden [246].

Wird hingegen beim Kern (44/55/1) die T_g der harten Phase auf 70 °C verringert, konnte deren Gewichtsanteil auf 35 Gew.-% erhöht werden. Obwohl die theoretische Gesamt- T_g des Polymers bei 30 °C liegt, kann ein transparenter, defektfreier Film bei 23 °C erhalten werden. Für die Versuche mit geringer T_g der weichen Phase ($T_g = 9, 2$ und -4 °C) wird der Einfluss eines höheren Hartanteils auf die Filmbildung deutlich. Trotz einer geringeren Gesamt- T_g (< 31 °C), konnten keine homogenen Filme erzeugt werden. Mit abnehmenden Kern/Schale-Verhältnis nimmt die Dicke der Schale und der Deformationswiderstand zu. Ebenso kommt der Phasenkompatibilität bei

3. Ergebnisse und Diskussion

Kompositpartikel, wie *Francis et al.* [247] demonstrierten, beim Aufbau innerer Spannungen während der Trocknung eine bedeutende Rolle zu. Trotz höherer T_g der filmbildenden, weicheren Phase und höherer MFT, treten deutlich geringere Spannungswerte bei der untersuchten inversen Kern-Schale-Dispersion auf. Zurückzuführen lässt sich dies auf eine höhere Beweglichkeit und schnelleren Relaxation der Polymere aufgrund besserer Kompatibilität.

Tabelle 3-5: Ergebnisse der semi-kontinuierlichen Saatemulsionspolymerisation zur Herstellung der Kern-Schale Referenzdispersion mit unterschiedlichen T_g s der harten Polymerphase und unterschiedlichen Kern/Schale-Verhältnissen.

1. Phase St/BA/MAA [Gew.-%]	$T_{g,1}^a$ [°C]	2. Phase MMA/BA/MAA [Gew.-%]	$T_{g,2}^b$ [°C]	ΔT_g^c	T_g^d [°C]	Phasen- verhältnis [Gew.-%]	Erscheinungsbild Filme ^e
49/50/1	15	80/15/5	85	70	44	60:40	trüb, spröde
					40	65:35	trüb, spröde
					38	70:30	trüb, spröde
		78/17/5	80	65	36	70:30	trüb, rissig
		73/22/5	70	55	33	65:35	transparent, isolierte Risse
					32	70:30	transparent
44/55/1	9	80/15/5	85	76	39	60:40	trüb, rissig
					35	65:35	transparent, rissig
		78/17/5	80	71	38	60:40	trüb, rissig
					34	65:35	transparent, isolierte Risse
		73/22/5	70	61	35	60:40	transparent, rissig
					30	65:35	transparent
39/60/1	2	80/15/5	85	83	30	60:40	trüb, isolierte Risse
					25	65:35	trüb
		78/17/5	80	78	29	60:40	trüb
		73/22/5	70	68	26	60:40	trüb
34/65/1	-4	80/15/5	85	89	34	50:50	trüb, rissig
					26	60:40	trüb

^a experimentell bestimmte T_g , ^b theoretische T_g nach Fox, ^c Differenz T_g (2.Phase) – T_g (1. Phase), ^d theoretische Gesamt- T_g , ^e nach 24 h Trocknung bei 23 °C/50 % rel. F., Nassschichtdicke 200 µm.

Neben den polymerspezifischen Eigenschaften beeinflusst zudem die Partikelgröße die MFT wasserbasierter Latexdispersionen. Bei den Versuchen von *Jensen et al.* [255] konnte die MFT für eine Partikelgröße von 63 nm (im Vergleich zu 458 nm) um 10 °C gesenkt werden. Da die Teilchengröße der synthetisierten Latizes in derselben Größenordnung zwischen 118-136 nm liegen, wird der Einfluss der Partikelgröße bei der Betrachtung der Filmbildung nicht weiter berücksichtigt.

Bei den Versuchen für den Saat-Latex mit niedrigster T_g (St/BA/MAA mit 29/70/1, $T_g = -16$ °C) zeigen die Filme deutliche Klebrigkeit, diese Versuche wurden deshalb nicht weiterverfolgt.

Wie die Arbeit von *Lee et al.* [37] zeigt, kann bei harten Polymeren mit 5 % MAA (mit T_g s zwischen 50-100 °C und höher) mit zunehmendem Neutralisationsgrad der COOH-Gruppen die MFT beträchtlich verringert werden. Polymere mit einer T_g unterhalb der Neutralisationstemperatur ($T_g < 80$ °C) konnten sogar bei Raumtemperatur verfilmt werden und nach Freiwerden der Base in ihre ursprünglich harte Säureform zurückgewandelt werden.

Um die Hydroplastifizierung der polaren Phase und die kolloidale Stabilität der Latexdispersion zu erhöhen wurden nach Beendigung der Zulaufphase die Carboxylgruppen mit Ammoniaklösung (25 %ig in Wasser) bei 80 °C ($T_{\text{Reaktion}} \geq T_{g, \text{harte Phase}}$) für 1 h neutralisiert. Zur Überprüfung des Einflusses der Neutralisierung wurde der Latex mit dem Kern St/BA/MAA (44/55/1) und der 2. Stufe MMA/BA/MAA (73/22/5) im Phasenverhältnis 65:35 auf Raumtemperatur abgekühlt und dann mit Ammoniaklösung zu 100 % neutralisiert. Im Vergleich wurde hier kein transparenter Film erhalten. Aufgrund der hohen T_g der 2. Stufe von 70 °C liegt das Polymer beim Neutralisieren im glasartigen Zustand vor. Methacrylsäure wird bei der Emulsionspolymerisation im Vergleich zur hydrophileren Acrylsäure, die sich stark an der Partikeloberfläche konzentriert, homogener in den Partikel eingebaut [256]. Folglich stehen bei Raumtemperatur wegen der eingeschränkten Beweglichkeit der Kettensegmente weniger COOH-Gruppen zur Neutralisation zur Verfügung und der Quellungsgrad ist weniger stark ausgeprägt [37].

Durch die Deprotonierung der Carboxylgruppen bei 80 °C ($\text{P-COOH} + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{P-COO}^- \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$) kommt es allerdings zur Quellung der Polymerphase mit Wassermolekülen und Zunahme des hydrodynamischen Volumens. Die Folge ist ein deutlicher Viskositätsanstieg. Die alkalische Quellbarkeit von säuregruppenhaltigen

Polymeren ist, wie *Muroi et al.* [256] im Jahr 1967 und *Verbrugge* [257] 1970 zeigten, mit zunehmender Säurekonzentration, höheren Hydrophilie der Monomere und einer Verringerung der T_g stärker ausgeprägt. Durch Erniedrigung des Molekulargewichts oder einer Erhöhung der Vernetzungsdichte kann der Viskositätsanstieg jedoch verringert werden [37,257]. Zusätzlich kann mit der Verringerung des Molekulargewichts der polaren, harten Phase eine effizientere Phaseninversion bei der Erzeugung der später untersuchten inversen Kern-Schale Morphologie verbunden sein [30]. Aus diesem Grund wurden Versuche mit dem Kettenübertragungsreagenz 3-Isooctylmercaptopropionat (IOMP) unternommen. Als Ausgangspunkt für die weiteren Versuche diente der Latex P(St-BA-MAA) (mit 44/55/1, $T_g = 9\text{ °C}$) als Saat und für die zweite Stufe P(MMA-BA-MAA) (mit 73/22/5, $T_g = 70\text{ °C}$) bei verschiedenen Kern/Schale-Verhältnissen 50:50, 60:40 und 65:35. Der Kettenregler IOMP wurde deshalb im Konzentrationsbereich 0,5-2,0 Gew.-% (bezogen auf Monomer) variiert.

Bereits ab 0,5 Gew.-% IOMP kann die Gelierung während der Neutralisation bei Reaktionstemperatur (80 °C) verhindert werden. Des Weiteren wirkt sich eine langsame, tropfenweise Zugabe der Ammoniaklösung über 10 min zusätzlich positiv auf die Viskosität der Dispersion während der Neutralisation aus. Bei einer IOMP-Konzentration von 1,0 % konnte der Hartanteil im Partikel auf 40 Gew.-% erhöht werden. Damit verbunden war ein starker Viskositätsanstieg aufgrund des größeren Carboxylgruppengehalts im Partikel. Bei 1,5 % IOMP konnte der Viskositätsanstieg verringert und der Anteil der harten Phase auf 40 % erhöht werden. Bei der Applikation auf Glasplatten bei Normklima mit 200 µm Nassschichtdicke konnte ein klarer, defektfreier Film erhalten werden. Bei einem Kern/Schale-Verhältnis von 50:50 erfolgte mit 2 % IOMP keine Filmbildung bei 23 °C.

Für die mehrphasige Referenzdispersion wurde deshalb für die erste weiche Stufe Poly(styrol-*co*-*n*-butylacrylat-*co*-methacrylsäure) mit einem Gewichtsanteil von 44/55/1 ($T_g = 9\text{ °C}$) und für die zweite harte Stufe Poly(methylmethacrylat-*co*-*n*-butylacrylat-*co*-methacrylsäure) mit einem Gewichtsanteil von 73/22/5 ($T_g = 70\text{ °C}$) und einem Phasenverhältnis von 60:40 festgelegt. Eine Zugabe von 0,75 Mol-% 3-Isooctylmercaptopropionat zur Präemulsion der 2. Stufe soll die Viskosität kontrollieren. Die eingesetzte Menge an Natriumdodecylsulfat (SDS) beläuft sich auf 1,35 Gew.-%. Die mittlere Partikelgröße beträgt $107 \pm 4\text{ nm}$ (mit PDI = 0,015). Der

Kompositpartikel hat eine berechnete Gesamt- T_g von 30 °C. Bei der DSC-Kurve im Anhang 5.5.1.6 sind zwei deutlich getrennte T_g -Stufen bei ca. 17 und 72 °C zu beobachten, was die Phasenseparation der Polymere im Kompositpartikel bestätigt. Die Zusammensetzung dieser zweiphasigen Polymerdispersion diene in den weiteren Versuchen (inverse Kern-Schale und einphasigen Partikel) als Ausgangsrezeptur für den Einbau der modifizierten Glycidylverbindungen.

3.2.1.2 Vorversuche mit Miniemulsionspolymerisation

Der Einbau der modifizierten Glycidylverbindungen in die erste Polymerstufe erfolgte mit der Miniemulsionspolymerisation. Durch den Mechanismus der Tröpfchennukleierung können sehr hydrophobe Monomere eingesetzt werden [46]. Des Weiteren lassen sich mit der Miniemulsion Epoxidharze mit Acrylpolymeren erfolgreich hybridisieren [75,78,84,89].

Als Emulgator wurde das anionische Natriumdodecylsulfat (SDS) eingesetzt. Mit SDS kann sowohl die Größe der Miniemulsionströpfchen eingestellt sowie deren Stabilität gegen Koaleszenz und *Ostwald*-Reifung erhöht werden. Die Partikelgröße der weichen Phase soll, wie in Kap. 3.2.1.1, im Bereich von 100 nm liegen. Hierfür wurden verschiedene Konzentrationen von SDS und des wasserlöslichen Initiators APS bei 70 °C durchgeführt. Die eingesetzte Menge des osmotischen Reagenzes n-Hexadecan (HD) wurde dabei konstant bei 3 Gew.-% (bezogen auf die Monomermenge) gehalten. Der Feststoffgehalt der Dispersion liegt bei 40,3 %. Die Bedingungen für die Ultraschalldispargierung wurden in Vorversuchen ermittelt. Für eine Ansatzgröße der Miniemulsion von ca. 178 g wurde die Ultraschalldispargierung auf 30 min bei einer Amplitude von 90 % und einem Arbeitszyklus von 0,8 festgelegt. Um eine vorzeitige Polymerisation zu vermeiden erfolgte die US-Dispargierung im Eisbad.

In Tabelle 3-6 und Abbildung 3-7 ist die Abhängigkeit der mittleren Partikelgröße von den drei getesteten Tensidkonzentrationen dargestellt. Mit zunehmender Emulgatormenge nimmt die Teilchengröße der Latizes erwartungsgemäß von 136 auf 104 nm ab. Die Umsätze der Reaktionen sind nach 360 min hoch (> 96,2 %). Trotz eines geringen Oberflächenbedeckungsgrades der Partikel mit SDS zwischen 27,1-32,2 % kann der Koagulatgehalt nach Filtration durch ein Nylonsieb (125 µm) vernachlässigt werden.

3. Ergebnisse und Diskussion

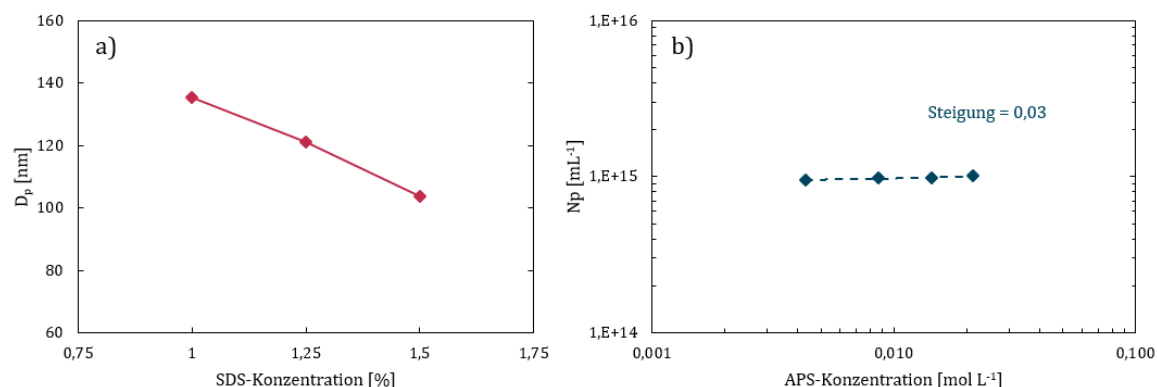


Abbildung 3-7: a) Einfluss der Tensidkonzentration auf die Partikelgröße D_p bei 70 °C und 0,3 % APS, b) Einfluss der Initiatorkonzentration auf die finale Partikelanzahl N_p mit 1,5 % SDS.

Tabelle 3-6: Ergebnisse der MP der weichen Phase (St/BA/MAA mit 44/55/1 Gew.-%) bei 70 °C mit unterschiedlichen SDS- und APS-Konzentrationen mit 3 % HD (bezogen auf Monomer) als Hydrophob und 10 mmol L^{-1} NaHCO_3 als Puffer.

SDS [%]	APS [%]	D_p [nm]	PDI [-]	Umsatz [%]	FG [%]	$N_p \times 10^{14}$ [mL^{-1}]	$R_p^c \times 10^{-3}$ [$\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$]	SC^d [%]
1,0	0,30	135,5	0,011	99,2	39,1	4,78		27,1
1,25	0,30	121,2	0,010	97,0	39,8	6,65		31,0
1,5	0,30	103,6	0,008	96,2	38,8	10,70	5,88	32,2
1,5 ^a	0,30	105,7	0,039	95,5	39,1	9,73	12,96	32,5
1,5 ^b	0,30	85,4	0,114	95,2	38,3	18,00	417,9	25,0
1,5	0,15	106,3	0,020	94,9	38,8	9,68		32,7
1,5	0,30	104,8	0,011	96,1	39,1	9,84		32,1
1,5	0,50	105,5	0,039	96,2	39,2	9,85	7,90	33,0
1,5	0,75	104,5	0,030	96,8	39,5	10,07		32,7

^a Miniemulsionspolymerisation bei 80 °C, ^b Emulsionspolymerisation im Batch-Verfahren bei 80 °C ohne HD, ^c Reaktionsrate R_p wurde aus dem linearen Umsatz/Zeit-Verlauf gravimetrisch bestimmt, ^d Oberflächenbedeckungsgrad der Partikel mit SDS nach Gleichung 5.5 (SC = Surface Coverage).

Zum Vergleich wurde eine Emulsionspolymerisation im Batch-Modus (ohne HD) durchgeführt. Hier wurde eine deutlich geringere Partikelgröße von 85 nm mit einer breiten Verteilung ($PDI > 0,1$) und einem Koagulatgehalt von 2,6 % erhalten. Die Tensidkonzentration betrug 33,3 mmol L^{-1} , was ca. der 4-fachen Menge der CMC von SDS ($CMC_{SDS} = 8,22 \pm 0,04 \text{ mmol L}^{-1}$ bei 22 °C [258]) entspricht. Deshalb kann hier ein mizellarer Nukleierungsmechanismus angenommen werden. Im Gegensatz dazu

überwiegt der Tröpfchennukleationsmechanismus bei der Miniemulsionspolymerisation. Da das Verhältnis der Partikelanzahl zur Tröpfchenanzahl größer 1 ist ($N_p/N_d = 1,13$) kann die homogene Nukleierung während der Reaktion nicht ausgeschlossen werden. Grund hierfür ist die teilweise in der Wasserphase stattfindende Polymerisation des hydrophilen Monomers MAA [259].

Weitere Versuche mit unterschiedlicher Initiatorkonzentration sollen die dominierende Tröpfchennukleierung untermauern und den Einfluss auf die Reaktionsdauer aufzeigen (s. Tabelle 3-6). Der Einfluss der APS-Menge auf die finale Partikelkonzentration ist logarithmisch in Abbildung 3-7 rechts dargestellt. Die Steigung der Regressionsgeraden zeigt keine Abhängigkeit der Anzahl nukleierter Tröpfchen von der eingesetzten Initiatorkonzentration ($[APS]^{0,03}$). In der von *Smith* und *Ewart* [100] aufgestellten Theorie zur konventionellen Emulsionspolymerisation ist $N_p \propto [I]^{0,4}$. Die beobachteten Abweichungen in der Partikelanzahl kommen von den leicht unterschiedlichen mittleren Durchmessern der Dispersionen ($N_p \propto D_p^{-3}$). Des Weiteren zeigen die Latizes sehr geringe Polydispersitäten, was die Annahme der Tröpfchennukleierung bekräftigt.

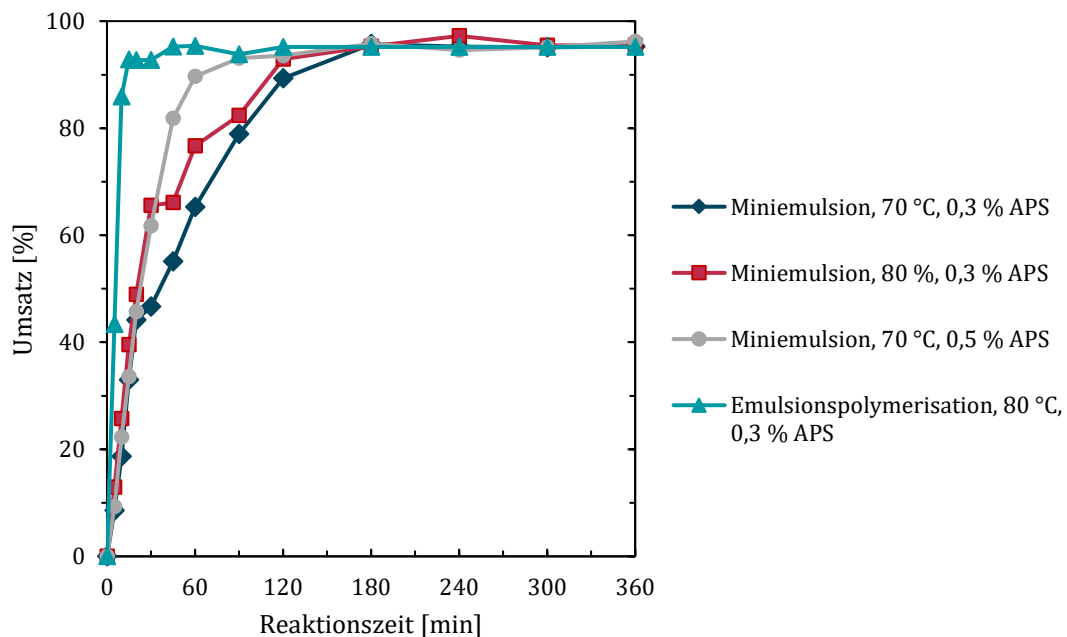


Abbildung 3-8: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes der verschiedenen Miniemulsions- und Emulsionspolymerisationen der weichen Phase mit 1,5 % SDS und 3 % HD, 10 mmol L⁻¹ NaHCO₃ und einem Feststoffgehalt von 40,3 %.

Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur hat bei der Miniemulsionspolymerisation keine Änderung der Partikelgröße und des Gesamtumsatzes zur Folge (s. Abbildung 3-8). Mit Zugabe von 3 % des Hydrophobes HD zur Ölphase kann somit die *Ostwald*-Reifung der Monomertröpfchen bis zum Reaktionsstart erfolgreich zurückgedrängt werden. Bei der konventionellen Emulsionspolymerisation ist mit zunehmender Temperatur eine höhere Radikalbildungsrate verbunden, was wiederum eine abnehmende Teilchengröße zur Folge hat [260]. Ein Blick auf die im linearen Teil der Umsatz-Zeit-Kurve gravimetrisch ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten der Miniemulsionspolymerisationen in Tabelle 3-6 zeigt für 80 °C eine deutlich höhere Reaktionsrate ($12,96 \cdot 10^{-3}$ im Vergleich zu $5,88 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Wie aus Abbildung 3-8 hervorgeht, ist für die Makroemulsionspolymerisation im Batch-Modus der Endumsatz bereits nach ca. 15 min erreicht. Die Reaktionsgeschwindigkeit liegt aufgrund des mizellaren Nukleierungsmechanismus wie erwartend signifikant höher (vgl. Kap. 2.2.3).

Durch eine weitere Erhöhung der APS-Konzentration von 0,3 auf 0,5 % bei der Miniemulsionspolymerisation lässt sich die Reaktionsrate auf $7,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ erhöhen. Der Endumsatz wurde bereits nach 140 min erreicht. Für den Einbau der modifizierten Glycidylverbindungen mit der Miniemulsionspolymerisation wurde die Reaktionstemperatur auf 70 °C mit 1,5 % SDS, 0,5 % APS und 3 % HD als Hydrophob festgelegt.

3.2.2 Synthese des einphasigen Latexpartikels mit modifizierten Glycidylverbindungen

Der Einbau der modifizierten Glycidylverbindungen in den homogenen Partikel erfolgte mit der Miniemulsionspolymerisation. Es wurden 5, 10 und 20 Gew.-% eingebaut. Die Serie wird als S-Serie gekennzeichnet. SP-5 steht zum Beispiel für einen einphasigen Latexpartikel mit 5 Gew.-% des modifizierten *p*-tert.-Butylphenylglycidylethers **1**.

Bei der Herstellung wurde die entsprechende Menge an modifizierten Epoxykomponenten in der Monomermischung bestehend aus MMA/St/n-BA/Sipomer® PAM-200/MAA 29,2/26,4/41,4/0,4/2,6 mit 3 Gew.-% HD gelöst. Die Emulgierung erfolgte mit SDS (1,2 Gew.-% bezogen auf Monomer) und unter Verwendung einer Titan-Ultraschallsonotrode. Abbildung 5-1 im Anhang zeigt die Abhängigkeit des Tröpfchendurchmesser D_d der Referenz S-5 von der Ultraschalldauer. Nach 30 min erreichte die Miniemulsion ihr Gleichgewicht und zeigte einen mittleren Tröpfchendurchmesser von 113 ± 25 nm mit einer breiten Verteilung $PDI = 0,163$. Eine weitere 15-minütige US-Beanspruchung zeigte keine signifikante Änderung. Die Ultraschalldauer für den einphasigen Partikel wurde auf 30 min festgelegt.

3.2.2.1 Monofunktionelle Glycidylverbindungen

Die mittleren Durchmesser D_d der P-, E- und V-Serie liegen im gleichen Größenbereich (99-117 nm, $PDI > 0,098$) mit einer breiten Verteilung vergleichbar mit der Referenz S-5 (s. Abbildung 3-9). Das bedeutet, die modifizierten Epoxykomponenten nehmen beim einphasigen Partikel keinen signifikanten Einfluss auf die mittlere Tröpfchengröße. Die Oberflächenspannungen der Miniemulsionen nach Emulgierung lagen $\geq 35,5$ mN m⁻¹ (siehe Tabelle 5-15 im Anhang 5.3), weshalb die Existenz von Mizellen ausgeschlossen werden kann.

Die Ergebnisse der modifizierten Monoglycidylverbindungen **1**, **2** und **3** und deren Einbau in den einphasigen Partikel sind im Anhang in Tabelle 5-15 dargestellt.

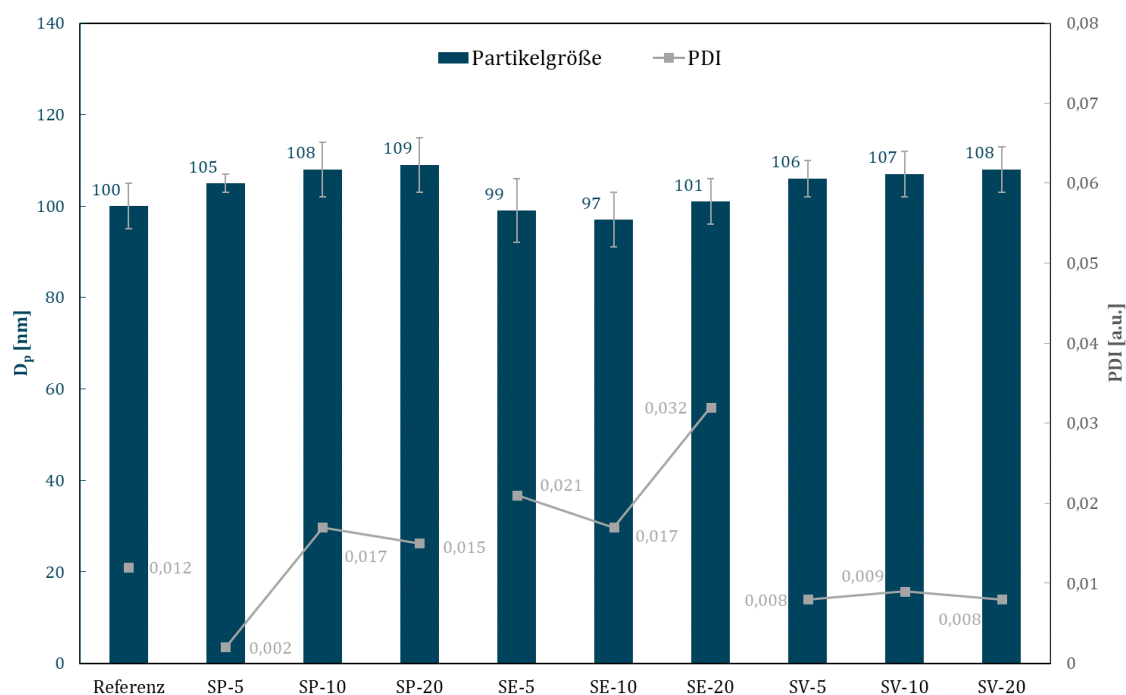


Abbildung 3-9: Darstellung der Partikelgröße D_p und -verteilung PDI der modifizierten Monoglycidylverbindungen (P-, E-, und V-Serie) beim Einbau in einphasigen, homogenen Partikel mit der Miniemulsionspolymerisation.

Der mittlere Partikeldurchmesser variiert von 97-109 nm und liegt im Bereich der Referenzdispersion S-5 ($D_p = 100 \pm 5$ nm). Alle Partikelgrößenverteilung sind monomodal ($PDI < 0,032$). Zusätzlich wurden Aufnahmen von den Polymerpartikeln bei 10 Gew.-% mit dem Rasterelektronenmikroskop gemacht. In den REM-Aufnahmen können die Latexpartikel hinsichtlich ihrer Form und das Auftreten von Sekundärpartikel genauer untersucht werden. Die REM-Aufnahmen sind in Abbildung 3-10 gezeigt.

Bei den Dispersionen SP-10 und SV-10 sind überwiegend sphärische Latexpartikel mit ähnlicher Partikelgröße zu erkennen. Die Partikelgrößenverteilung ist nicht monodispers wie mit der DLS ermittelt wurde. In den Aufnahmen sind Sekundärpartikel im Größenbereich von 10-30 nm erkennbar. Die Interpretation von SE-10 ist schwieriger, da die Partikel koalesziert sind und im REM-Bild flach erscheinen. Wie in der DSC zu erkennen ist, liegt die T_g und Mindestfilmbildetemperatur des Polymers unterhalb der Applikationstemperatur von 23 °C, was ein Zerfließen der Partikel zur Folge hat.

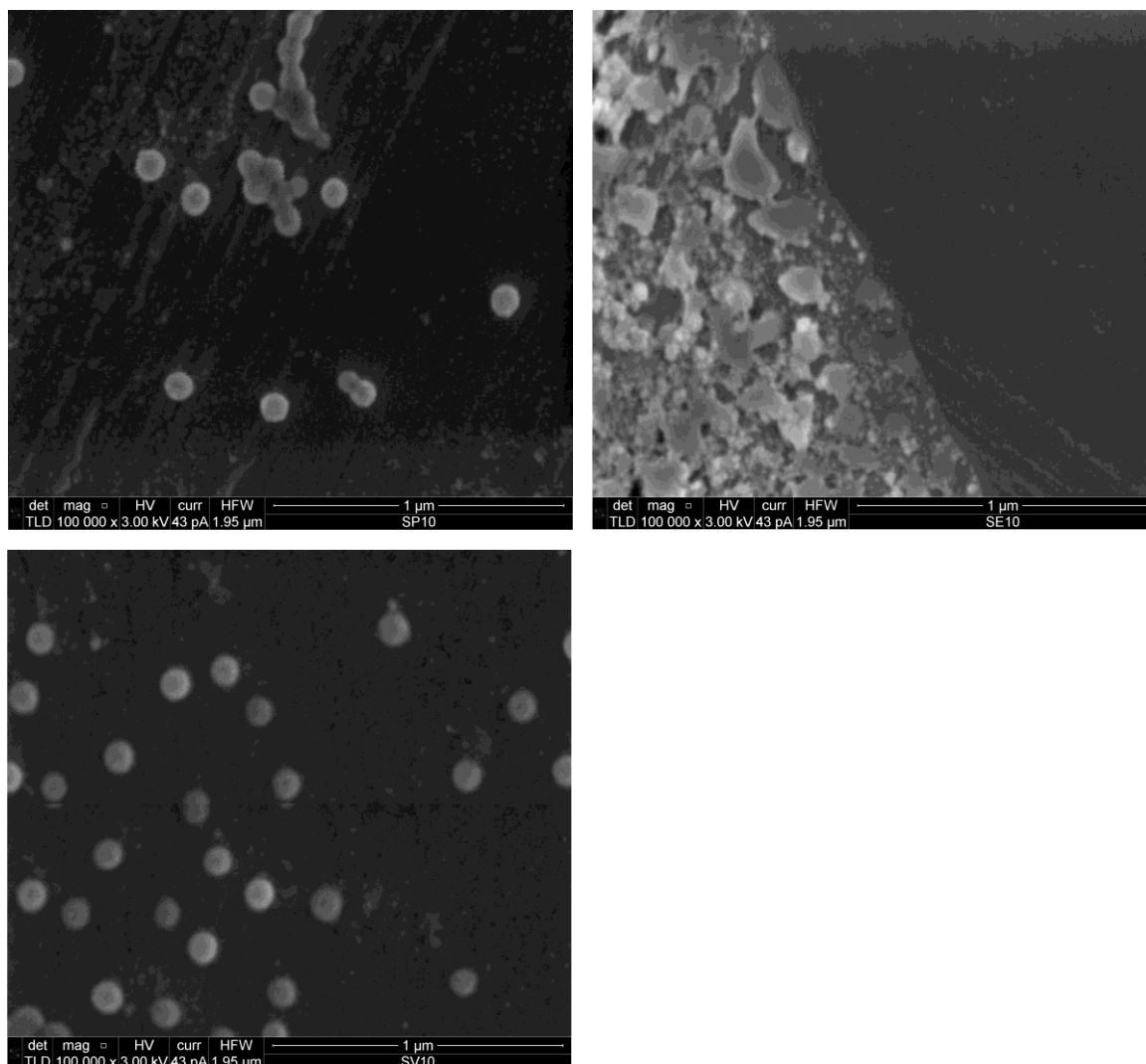


Abbildung 3-10: REM-Aufnahmen des einphasigen Latexpartikels mit 10 Gew.-% der drei modifizierten Monoglycidylverbindungen, bei 50.000-facher Verdünnung.

Betrachtet man das N_p/N_d -Verhältnis, liegt dieses im Bereich von 1. Der dominierende Mechanismus bei den Reaktionen ist die Tröpfchennukleierung. Allerdings kann die homogene Nukleierung nicht ausgeschlossen werden. Bei allen Reaktionen lassen sich bis 20 Gew.-% der Epoxykomponenten mit hohen Umsätzen einbauen (> 92,9 %). In den FTIR-Spektren (vgl. 5.4.2) ist die Valenzschwingungsbande der freien OH-Gruppe, die bei der Veresterungsreaktion mit MAA entsteht, bei ca. 3446-3510 cm^{-1} zu erkennen und die Intensität nimmt mit steigender Konzentration der modifizierten Epoxyverbindungen zu. Außerdem hat die Intensität der antisymmetrischen Alkyletherbande bei ca. 1116 cm^{-1} im Vergleich zur Referenz deutlich zugenommen. Der Peak der C=C-Doppelbindung bei ca. 1638 cm^{-1} ist nicht

länger zu sehen, was auf eine erfolgreiche Einbindung der modifizierten Glycidylverbindungen schließen lässt. Bei der P-Serie erscheint die Ringstretschwingung des Aromaten bei ca. 1513 cm^{-1} und die für die Substanz charakteristische Aryl-Alkyl-Etherschwingung bei ca. 1244 cm^{-1} . Der Einbau des langkettigen C_{12-14} -Alkylglycidylether **2** ist an der Intensitätszunahme der CH_2 -Valenzschwingung bei ca. 2926 cm^{-1} (ν_{as}) und bei ca. 2856 cm^{-1} (ν_{s}) nachzuverfolgen. Alle Polymere sind nach einer achtstündigen Soxhlet-Extraktion mit THF frei von Gel.

Um den Einfluss von **1**, **2** und **3** auf die thermischen Eigenschaften zu überprüfen, wurden die T_g s mit der DSC ermittelt und in Abbildung 3-11 grafisch dargestellt. Die einzelne T_g -Stufe der Referenz S-5 bei 30 °C , stimmt mit der theoretisch berechneten $T_{g, \text{theo}}$ nach Fox [251] überein. Durch Einbau des aromatischen Glycidylethers **1** (SP-Serie) ist eine deutliche Zunahme der T_g mit steigender Konzentration zu erkennen. Bereits 5 Gew.-% erhöhten die T_g um 5 °C auf 35 °C . SP-20 weist die höchste T_g der Polymere mit 46 °C auf. Damit wurde die T_g im Vergleich zur Referenz um 16 °C erhöht. Aus der Regression der verschiedenen Werte geht ein linearer Zusammenhang der T_g des Polymers hervor. Die sterische *tert.*-Butylgruppe und der Phenylring erhöhen die Steifigkeit und Härte der Polymerkette und sind somit der Grund für die Erhöhung der T_g [23,94].

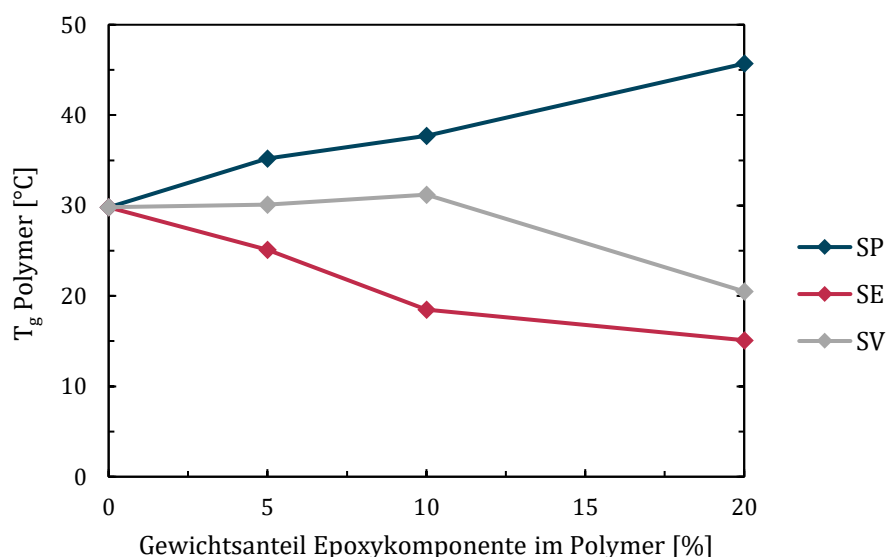


Abbildung 3-11: Darstellung der mit der DSC ermittelten T_g der einphasigen Polymerpartikel bei unterschiedlichen Konzentrationen der modifizierten monofunktionellen Glycidylverbindungen, Auswertung 2. Heizlauf.

Ein gegenläufiger Trend ist mit dem linearen C₁₂-C₁₄-Alkylglycidylether **2** zu beobachten. Mit zunehmender Konzentration ist eine Absenkung der T_g bei SE-5 auf 25 °C, bei SE-10 auf 19 °C und SE-20 auf 15 °C verbunden (vgl. 5.5.2). Lineare Alkylketten erhöhen bis zu einer gewissen Länge die Flexibilität, führen zu einer besseren Beweglichkeit der Polymerketten und erniedrigen so die Glasübergangstemperatur [23]. Ein Schmelzpeak ist in den DSC-Kurven nicht zu erkennen.

Der hochverzweigte Glycidylester der Versaticsäure **3** zeigt dagegen bis einschließlich 10 % Gewichtsanteil im Polymer keine signifikanten Änderungen an den thermischen Eigenschaften. Bei SV20 ist der Einfluss durch eine Erniedrigung der T_g um 9 °C auf 21 °C erkennbar. Durch die verzweigte Seitenkette werden die Polymerketten auf Abstand gehalten und das aneinander Vorbeigleiten erleichtert und führt so zu niedrigeren T_g [23].

3.2.2.2 Diglycidylether

Mit Ausnahme von SH-20, SC-10 und SC-20 weisen die erzeugten Miniemulsionen der modifizierten difunktionellen Glycidylether nach dem Ultraschall vergleichbare Tröpfchendurchmesser zur Referenz auf, mit D_a zwischen 98-124 nm mit einer breiten Verteilung PDI > 0,094 (s. Tabelle 5-15). Der modifizierte Hexandiol-diglycidylether **4** und der cycloaliphatische Diglycidylether **5** zeigen einen sprunghaften Anstieg des Tröpfchendurchmesser auf 141-145 nm ab einer Konzentration von jeweils 20 % (SH-20) und ab einer Konzentration von 10 % (SC-10 und SC-20). Die Oberflächenspannungen nach Emulgierung liegen $\geq 34,3 \text{ mN m}^{-1}$. Mizellen können ausgeschlossen werden.

Die Ergebnisse der modifizierten Diglycidylether **4**, **5** und **6** und deren Einbau in den homogenen Polymerpartikel sind im Anhang in Tabelle 5-15 dargestellt. Wie bereits bei den Miniemulsionen nach dem Ultraschall an der Monomertröpfchengröße zu sehen war, unterscheiden sich nur die mittleren Partikelgrößen von SH-20 ($126 \pm 6 \text{ nm}$), SC-10 ($122 \pm 4 \text{ nm}$) und SC-20 ($131 \pm 11 \text{ nm}$) von der Referenzdispersion (s. Abbildung 3-12). Die anderen Latexdispersionen liegen im Bereich von 95-113 nm mit einer monomodalen Partikelgrößenverteilung $\text{PDI} \leq 0,039$.

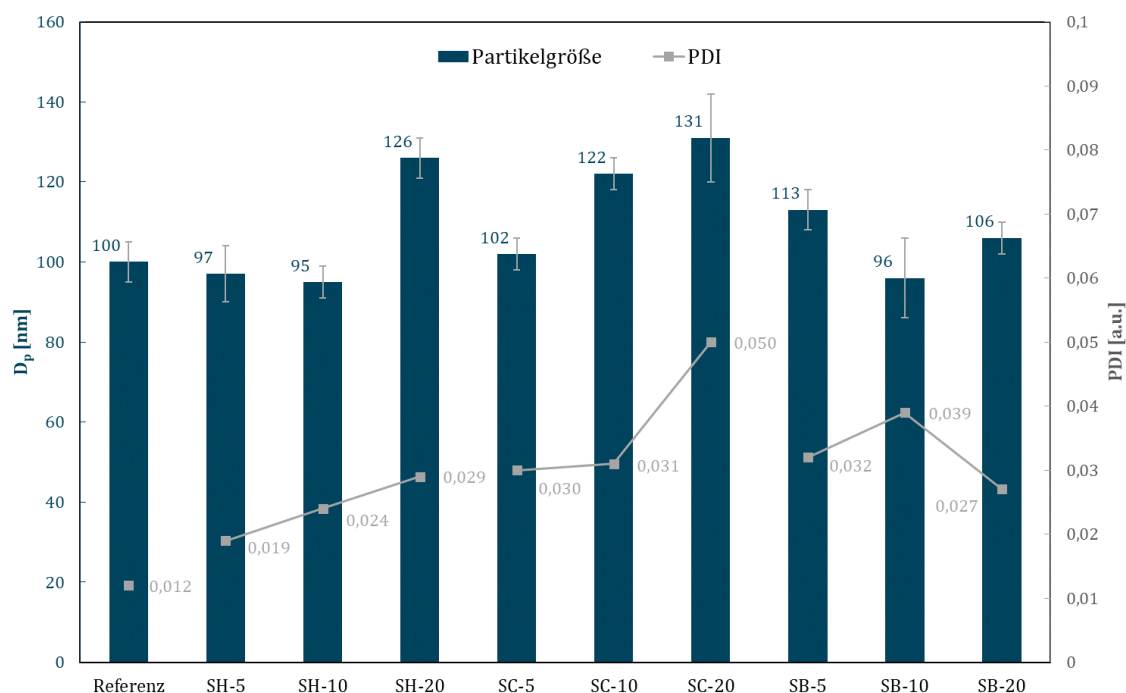


Abbildung 3-12: Darstellung der Partikelgröße D_p und -verteilung PDI der modifizierten Diglycidylverbindungen (H-, C-, und B-Serie) beim Einbau in einphasigen, homogenen Partikel mit der Miniemulsionspolymerisation.

Die REM-Aufnahmen mit 10 Gew.-% im Latexpartikel sind in Abbildung 3-13 dargestellt. SH-10 weist sphärische Polymerisatteilchen mit ähnlichem Partikeldurchmesser im Bereich 90-101 nm auf. Des Weiteren sind kleinere Partikel im Bild erkennbar. SC-10 zeigt einen deutlichen Anteil an kleineren Polymerteilchen. Ein N_p/N_d -Verhältnis von 1,2 untermauert eine ausgeprägte Zunahme der Partikelkonzentration während der Reaktion. Der Latex SB-10 zeigt überwiegend sphärische Partikel, allerdings ist hier die Größenverteilung nicht monodispers. Durch den Einsatz der polaren Monomere werden die Miniemulsionspolymerisationen von der homogenen Nukleierung begleitet.

Mit der Verwendung des Redoxsystems APS/Brüggolit® FF6M (1:1) bei 50 °C wurden hohe Umsätze erzielt. Der Blick auf die FTIR-Spektren (vgl. Anhang 5.4.2) zeigt den erfolgreichen Einbau in den Latexpartikel. Es erscheint der charakteristische Peak der Epoxygruppe bei ca. 908 cm^{-1} . Mit zunehmendem Epoxyanteil nimmt die Intensität der Bande zu. Folglich sind die freien Epoxygruppen vor Hydrolyse bei der Reaktion geschützt. Zudem bekräftigt die Schwingung der im Veresterungsschritt freiwerdenden OH-Gruppe bei 3446-3457 cm^{-1} die

Copolymerisation. Die Anbindung der (Meth-)Acrylat-/Styrol-Monomeren auf das EP-Harz der B-Serie zeigen die für Aromaten charakteristische Banden bei 1510, 1235 (Aryl-O-Schwingung) und ca. 830 cm^{-1} (para-substituierter Benzolring [236]) und die Carbonylschwingung der (Meth-)Acrylatgruppe bei 1727 cm^{-1} . Das Polymer wurde in sauren Methanol gefällt und aufgereinigt.

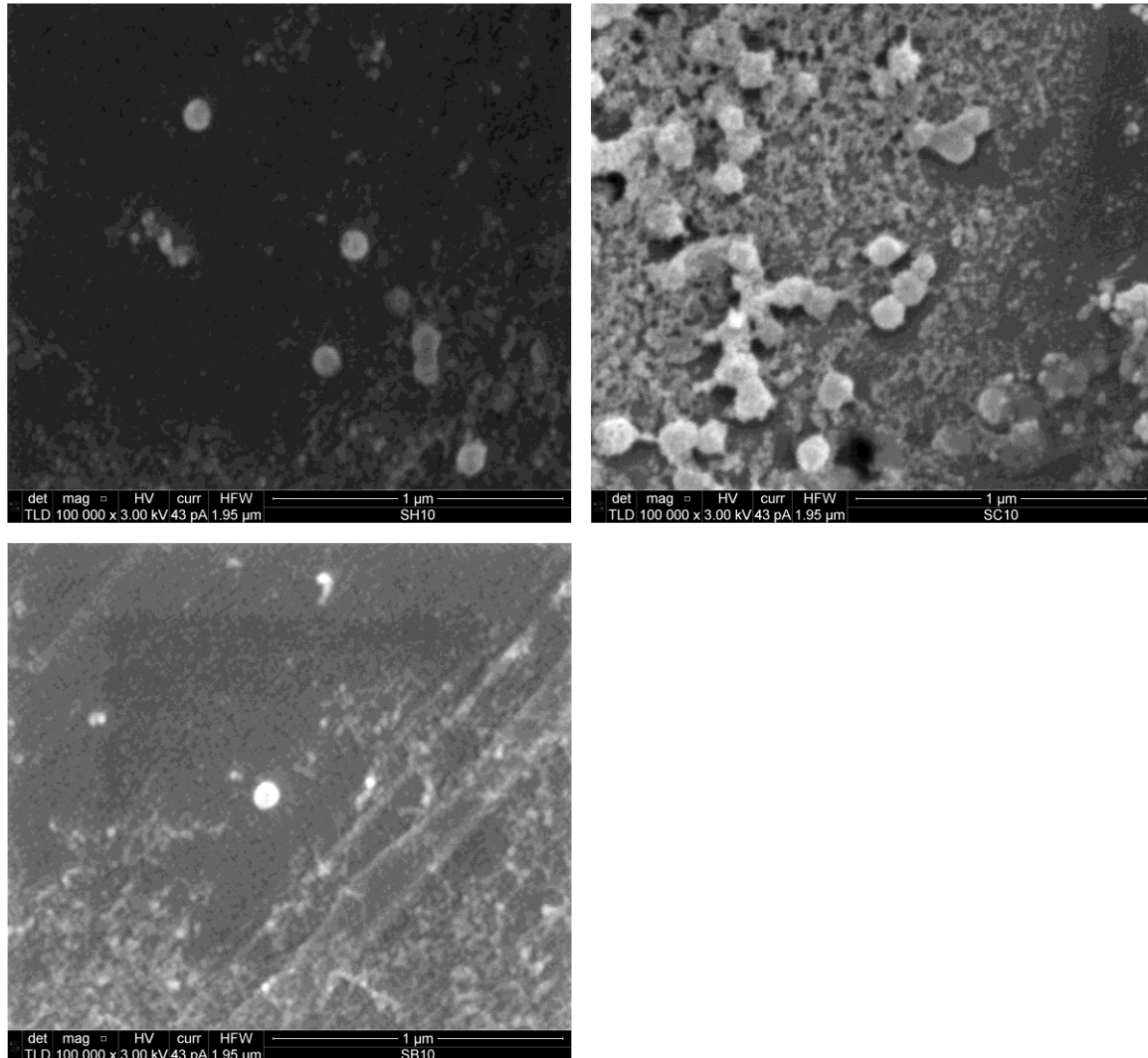


Abbildung 3-13: REM-Aufnahmen des einphasigen Latexpartikels mit 10 Gew.-% der drei modifizierten Diglycidylether, bei 50.000-facher Verdünnung.

Bei der Synthese des einphasigen Partikels zeigt sich bereits bei der geringsten Epoxykonzentration (molares Verhältnis Epoxy/COOH 1:2) ein hoher Gelanteil von 92,8-93,5 % bei allen drei Systemen (s. Abbildung 3-14). Eine Änderung des Epoxy/COOH-Verhältnis auf 1:1 (10 Gew.-% Epoxy) und 2:1 (20 Gew.-% Epoxy) hatte

keinen weiteren signifikanten Einfluss auf den Gelanteil im Polymer. Eine Ausnahme ist SB-10 mit $69,5 \pm 1,7$ % Gel bei einem molaren Verhältnis Epoxy/COOH von 1:1.

In den FTIR-Spektren von SH-10, SC-10 und SB-10 ist die freie Epoxygruppe bei einer Wellenzahl von ca. 908 cm^{-1} zu erkennen (vgl. 5.4.2). Um zu überprüfen, ob die freien Epoxy- und Carboxylgruppen zur weiteren Vernetzung nach der Filmbildung gebracht werden können, wurden die Proben mit 10 % Epoxyanteil für 2 h bei 170 °C im Trockenschrank getempert. Der Gelgehalt konnte für SH-10 um 7,3 %, für SC-10 um 2,3 % und für SB-10 um 27,3 % erhöht werden. Eine Nachvernetzung bei SH-10 und SB-10 kann spektroskopisch durch die neu auftretende Bande der gebildeten OH-Valenzschwingung bei ca. 3533 cm^{-1} nachverfolgt werden.

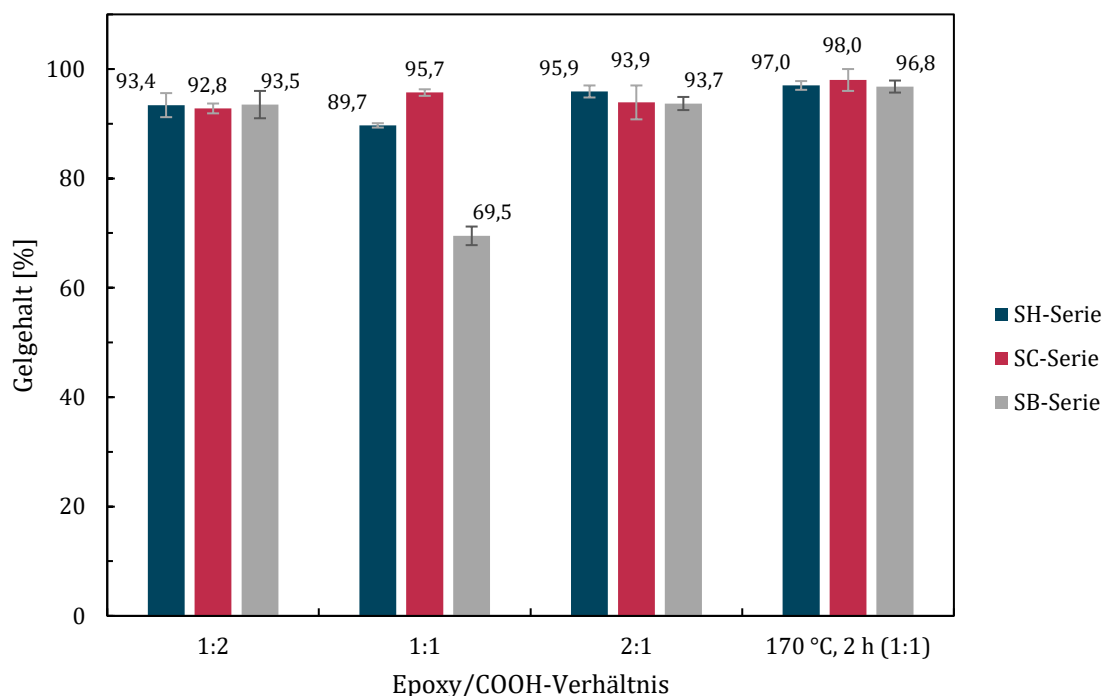


Abbildung 3-14: Darstellung des Gelgehalts der einphasigen, homogenen Partikel mit unterschiedlichem molarem Verhältnis der modifizierten Diglycidylether und Methacrylsäure (Epoxy/COOH-Verhältnis) nach der Miniemulsionspolymerisation bei 50 °C und 0,5 % APS/Brüggolit® FF6M (1:1), 8 h Soxhlet-Extraktion in THF.

Mit der DSC wurde der Einfluss von **4**, **5** und **6** auf die T_g des einphasigen Partikels untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3-15 und im Anhang 5.4.2 dargestellt. Der lineare Hexandioldiglycidylether **4** (SH-Serie) erniedrigt die T_g mit zunehmender Konzentration um bis zu 12 °C und weist mit 18 °C die niedrigste T_g der Polymere auf.

Die T_g s der cycloaliphatischen Epoxykomponente **5** unterscheiden sich nur geringfügig von der Referenz und es ist kein klarer Trend erkennbar. Der Hexylring führt in der Regel zu einer höheren Steifigkeit und dadurch zu einer höheren T_g der Polymere [23]. Die beiden Ether-Seitenketten scheinen diesen Effekt aber zu kompensieren. Die DSC-Kurven von **6** zeigen bei allen Konzentrationen einen erkennbaren T_g . Durch die Veresterung von Epikote™ 827 mit MAA konnte, wie *Tang et al.* [84] aufzeigten, die Phasenseparation zwischen Epoxid und Acrylat unterbunden werden. Der Einfluss von **6** auf die T_g wird ab 10 Gew.-% deutlich. Bleibt die T_g bei 5 % noch unbeeinflusst, steigt diese bei 10 % auf 36 °C. Eine weitere Verdoppelung der Konzentration auf 20 % bewirkt eine Zunahme auf 50 °C. Durch den Einbau des EP-Harzes mit den aromatischen Phenylringen erhöht sich die Steifigkeit der Polymerketten, wodurch die Beweglichkeit abnimmt und die T_g ansteigt [23].

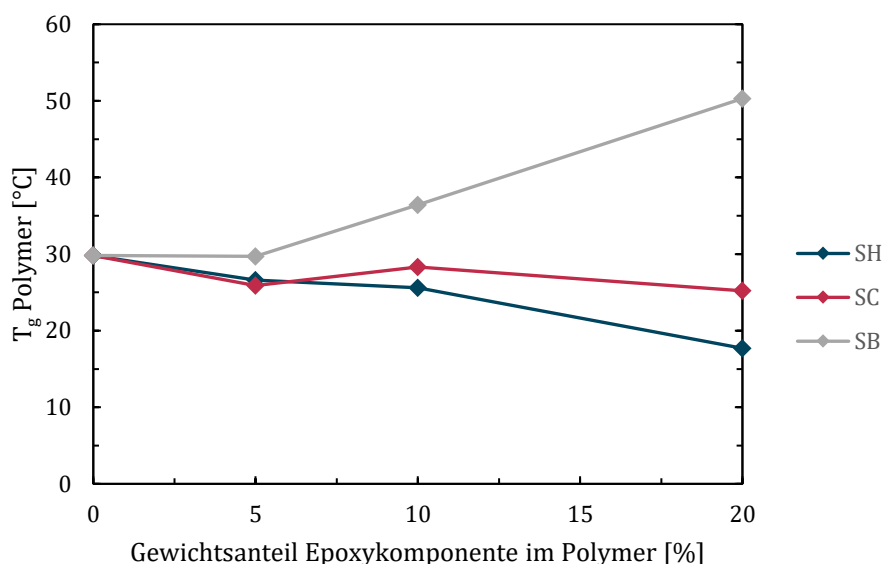


Abbildung 3-15: Darstellung der mit der DSC ermittelten T_g der einphasigen Polymerpartikel bei unterschiedlichen Konzentrationen der modifizierten Diglycidylether, Auswertung 2. Heizlauf.

3.2.3 Synthese der weicher Kern/harte Schale-Morphologie mit modifizierten Glycidylverbindungen

3.2.3.1 Einbau in die weiche Phase der Kern-Schale-Morphologie

Der Einbau der modifizierten Glycidylverbindungen in die weiche Phase erfolgte mit der Miniemulsionspolymerisation. Für eine Gesamtkonzentration von 5, 10 und 20 Gew.-% im mehrphasigen Latexpartikel wurden jeweils 8,5, 15 und 30 Gew.-% in den Kern eingebaut (K-Serie). Dabei steht die Abkürzung K für den Einbau in den Kern, das X für die jeweilige modifizierte Epoxyverbindung. Die Bezeichnung KP-5 steht dann zum Beispiel für den Einbau von 8,5 % der Verbindung **1** in den weichen Kern. KPS-10 steht demnach für einen zweiphasigen Latexpartikel, bei dem Verbindung **1** in den weichen Kern eingebaut wurde und deren Gesamtkonzentration im Partikel 10 % beträgt.

Zunächst wurde die entsprechende Menge an modifizierten Epoxykomponenten in der Monomermischung Styrol/n-Butylacrylat/Methacrylsäure 44/55/1 mit 3 Gew.-% HD gelöst. Das Verhältnis von St/n-BA/MAA wurde konstant gehalten. Anschließend erfolgte die Emulgierung in Wasser mithilfe des anionischen Emulgators SDS (1,5 Gew.-% bezogen auf Monomer) und die Erzeugung der Miniemulsion unter Verwendung von Ultraschall. Abbildung 5-1 im Anhang zeigt die Abhängigkeit des hydrodynamischen Tröpfchendurchmesser D_d der Referenz von der Ultraschalldauer. Nach 30 min befindet sich die Miniemulsion im Gleichgewicht und zeigte einen mittleren Tröpfchendurchmesser von 113 ± 14 nm.

Die mittleren Durchmesser der Miniemulsionen liegen im gleichen Größenbereich wie die Referenz (92-143 nm, PDI > 0,084) mit einer breiten Verteilung (s. Tabelle 5-14). Beim Einbau des modifizierten, flüssigen EP-Harzes (B-Serie) werden im Vergleich zu den anderen Systemen mit zunehmender Konzentration deutlich größere Monomertröpfchen erhalten (129-143 nm). Gründe hierfür sind die höhere Viskosität der organischen Phase sowie die Abnahme des Platzbedarfs a_s von SDS. Mit gleichbleibender Tensidmenge kann folglich nur noch eine kleinere Gesamtgrenzfläche stabilisiert werden, was mit einer Zunahme von D_d verbunden ist [89]. Die Ermittlung der Tröpfchengröße und Oberflächenspannung der Referenzdispersion nach 24 h Alterung bei 23 °C zeigt keine signifikante Zunahme des Tröpfchendurchmessers und der Oberflächenspannung (116 ± 12 nm,

$41,3 \pm 0,1 \text{ mN m}^{-1}$). Mit der entsprechenden Zugabe von HD und SDS können die Miniemulsionen effektiv stabilisiert werden.

Vor dem Homogenisierungsprozesses liegt γ im Bereich $27,8\text{-}28,9 \text{ mN m}^{-1}$. Im Verlauf der US-Dispergierung steigt diese auf Werte zwischen $35,4\text{-}41,1 \text{ mN m}^{-1}$ an. Durch drastische Erhöhung der spezifischen Oberfläche adsorbieren zunehmend Tensidmoleküle auf den Monomertröpfchen. Mit der Verarmung der Tensidmenge an der Grenzfläche Wasser/Luft ist ein Anstieg von γ verbunden. Die Messung einer mit Monomer gesättigten SDS-Lösung bei der CMC ($8,22 \text{ mmol L}^{-1}$ [258]) und 23°C ergab $\gamma = 29,9 \pm 0,2 \text{ mN m}^{-1}$. Nach Homogenisierung ist die Oberflächenspannung der verschiedenen Miniemulsionen höher. Der *mizellare* Nukleierungsmechanismus kann vernachlässigt werden. Mit der Zugabe des Puffers NaHCO_3 in die Wasserphase ($c(\text{NaHCO}_3) = 10 \text{ mmol L}^{-1}$) lag der pH-Wert am Ende der Reaktionen zwischen 2,3-4,1. Des Weiteren konnte durch Erhöhung der Ionenstärke die Viskosität der Miniemulsion während der US-Dispergierung kontrolliert werden.

Monofunktionale Glycidylverbindungen

Die Ergebnisse der Miniemulsionspolymerisation der modifizierten Monoglycidylverbindungen **1**, **2** und **3** (P-, E-, und V-Serie) sind in Tabelle 5-14 dargestellt. Bei allen Reaktionen lassen sich bis zu 30 Gew.-% der modifizierten Epoxykomponenten mit hohen Umsätzen einbauen ($> 92,2 \%$). In den FTIR-Spektren (vgl. Anhang 5.4.3) ist die Valenzschwingungsbande der freien OH-Gruppe, die bei der Veresterungsreaktion mit MAA entsteht, bei ca. 3510 cm^{-1} zu erkennen und deren Intensität nimmt mit steigender Konzentration der modifizierten Epoxyverbindungen zu. Außerdem hat die Intensität der antisymmetrischen Alkyletherbande bei ca. 1116 cm^{-1} im Vergleich zur Referenz deutlich zugenommen. Des Weiteren ist der Peak der C=C-Doppelbindung bei ca. 1638 cm^{-1} nicht länger zu sehen, was auf eine erfolgreiche Einbindung der modifizierten Glycidylverbindungen schließen lässt. Zusätzlich erscheint bei der P-Serie die Ringstretschwingung des Aromaten bei 1514 cm^{-1} und die für die Substanz charakteristische Aryl-Alkyl-Etherschwingung bei 1246 cm^{-1} . Alle synthetisierten Polymere sind frei von Gel (vgl. Kap. 3.1.2).

Der mittlere Partikeldurchmesser, wie in Abbildung 3-16 gezeigt wird, variiert von 94 bis 113 nm und liegt im Bereich der Referenzdispersion ($D_p = 101 \pm 6 \text{ nm}$).

Alle Partikelgrößenverteilung sind monomodal ($PDI < 0,1$). Betrachtet man das N_p/N_d -Verhältnis der P-, E- und V-Serie, so liegt dieses im Bereich von 1. Der dominierende Mechanismus ist die Tröpfchennukleierung. Allerdings kann nicht bei allen Synthesen die homogene Nukleierung ausgeschlossen werden, da das Verhältnis $N_p/N_d > 1$ ist.

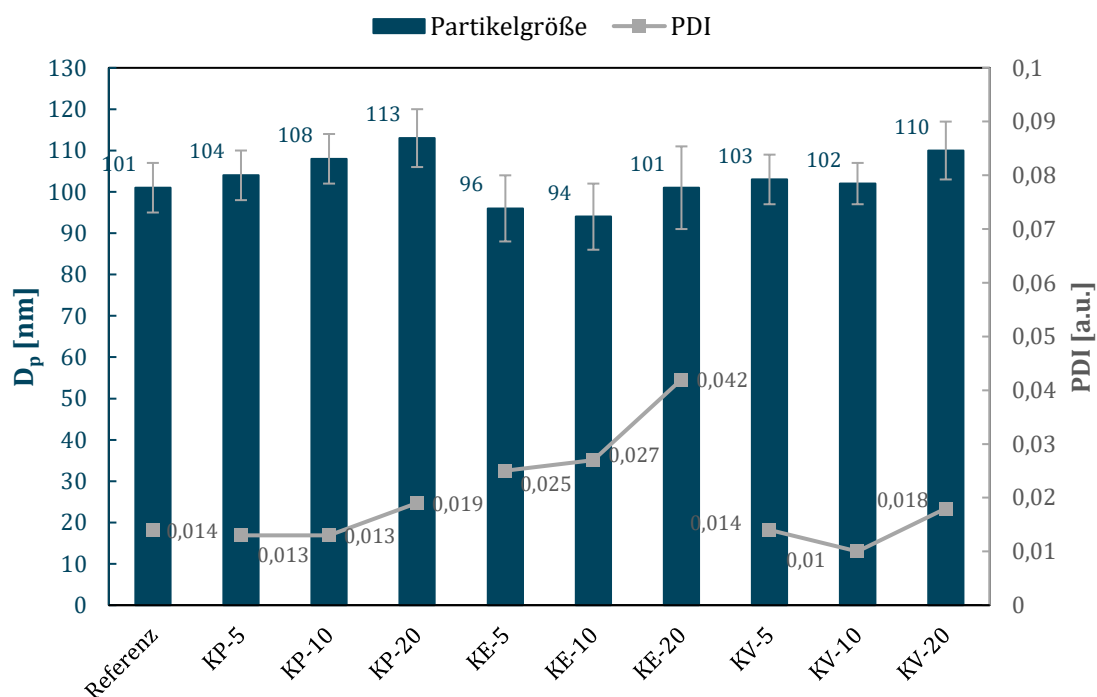


Abbildung 3-16: Darstellung der Partikelgröße D_p und -verteilung PDI der modifizierten Monoglycidylverbindungen (P-, E-, und V-Serie) beim Einbau in die weiche Phase mit der Miniemulsionspolymerisation.

Eine signifikante Erhöhung von γ nach der Reaktion weist auf die Bildung neuer Partikel hin. Auf den neugebildeten Latexteilchen müssen zur Aufrechterhaltung der Stabilität Emulgatormoleküle adsorbieren, wodurch γ erhöht wird. Eine Zunahme von ca. 13 mN m^{-1} bei der Referenz KS-7 zeigt die Bildung neuer Partikel durch homogene Nukleierung, da der mizellare Mechanismus wie oben bereits erwähnt, ausgeschlossen werden kann.

Diglycidylether

Bei den difunktionellen Glycidylether **4**, **5** und **6** verbleibt nach der Modifizierung mit MAA eine Epoxygruppe im Molekül (vgl. Kap 3.1.3). Bei den Versuchen KH-10 und KC-

10 bei 70 °C mit 0,5 % APS und NaHCO₃ (10 mmol L⁻¹) resultierte ein Gelgehalt von jeweils 74,6 % und 71,4 % (vgl. Abbildung 3-17, rechts).

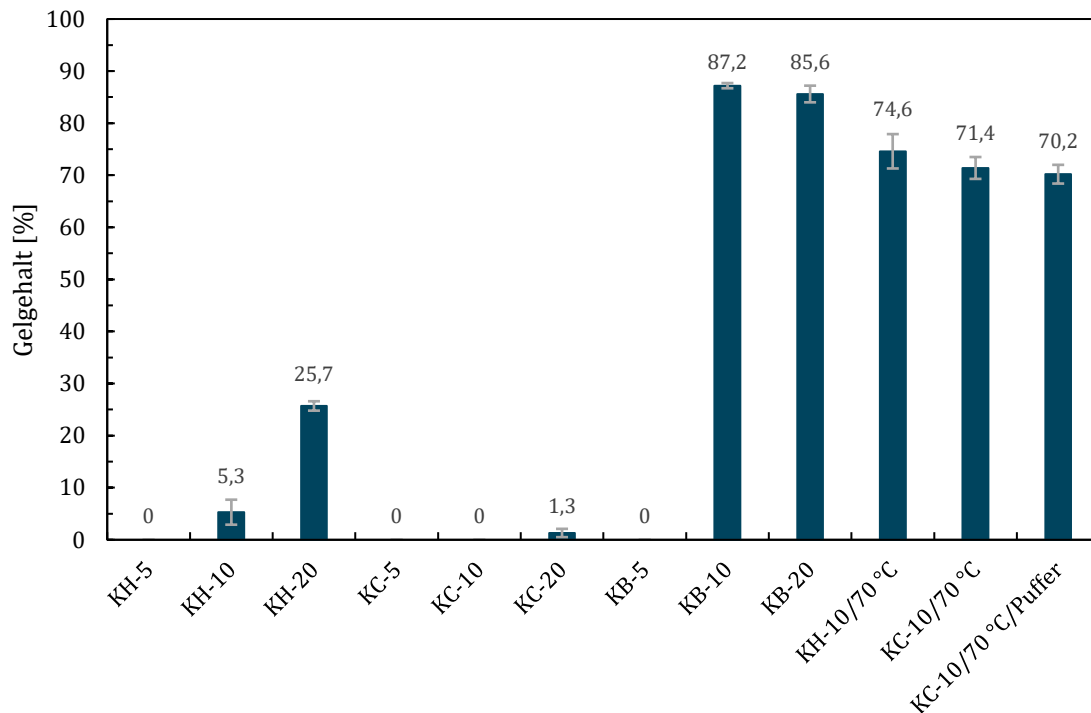
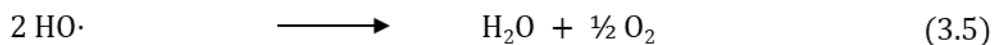
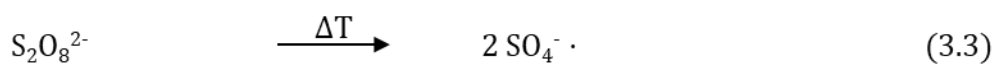


Abbildung 3-17: Übersicht der ermittelten Gelgehalte beim Einbau der modifizierten Diglycidylether in die weiche Phase mit der Miniemulsionspolymerisation.

Während der Reaktion kommt es zur Ringöffnung durch Carboxylgruppen, durch die Hydrolyse zum vicinalen Diol aufgrund des sauren pH-Wertes (3,5-4,1) und der erhöhten Reaktionstemperatur. Epoxygruppen hydrolysieren bereits bei 60 °C oder unter sauren und basischer Katalyse bereits bei Raumtemperatur (RT) [6,81]. Außerdem können Dimethacrylatverbindungen bei der Modifikation gebildet werden und somit als Vernetzer zur Gelbildung beitragen. Thermische Initiatoren wie das APS-Molekül werden homolytisch in zwei Sulfatradikale gespalten.



Ein Großteil der Radikale wird nicht bei der radikalischen Polymerisation verbraucht und es kommt mit Wasser zur Bildung von Hydrogensulfat HSO₄. Demzufolge sinkt

der pH-Wert im Verlauf der Reaktion ins saure Milieu. Um den pH-Wert neutral zu halten, wurde KC-10 mit der doppelten Menge Puffer ($c(\text{NaHCO}_3) = 20 \text{ mmol L}^{-1}$) wiederholt.

Der Gelgehalt konnte nicht signifikant gesenkt werden (70,2 %). Aus diesem Grund wurden weitere Versuche mit einem Redoxinitiatorsystem bestehend aus APS und Brüggolit® FF6M (Mischung aus zwei Sulfinsäurederivaten und Natriumsulfit) bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C durchgeführt. Das Redoxsystem wurde im Massenverhältnis APS/Brüggolit® FF6M von 1:1 eingesetzt und in einer Konzentration von 0,25 Gew.-% bezogen auf Monomer über 45 min der Miniemulsion als wässrige Lösung zu dosiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-14 im Anhang dargestellt. Aus dem Versuch mit der Initiatorzugabe als Shot zu Beginn bei 50 °C resultierte ein thermisches Durchgehen des Reaktionsansatzes. Alle Reaktionen weisen sehr hohe Umsätze auf ($> 95,9 \%$). Die mittleren Partikelgrößen der H- und C-Serien sind mit der Referenzdispersion KS-6 ($88 \pm 5 \text{ nm}$, $\text{PDI} = 0,010$) vergleichbar und in Abbildung 3-18 dargestellt. Die Latizes mit dem modifizierten BADGE zeigen höhere Werte in der Latexpartikelgröße. Mit zunehmenden Epoxyanteil nimmt sowohl der Z-Average auf 147 nm als auch der PDI zu. Größere Tröpfchendurchmesser der BADGE Hybriddispersionen begünstigen die Sekundärnukleierung, was aus der Zunahme des PDIs und der Oberflächenspannung (von 39,8 auf 49,4 mN m^{-1}) interpretiert werden kann [89].

In den FTIR-Spektren (vgl. 5.4.3) lässt sich die erfolgreiche Copolymerisation der modifizierten Diepoxyverbindungen verfolgen. Die Intensität der charakteristischen Epoxybande bei ca. 910 cm^{-1} nimmt mit zunehmender Konzentration bei den Latizes der H- und C-Serie sowie bei KB-5 zu. Die Intensität der Epoxybande bei den Versuchen KB-10 und KB-20 nimmt geringfügig zu. Somit verbleiben freie Epoxygruppen am Ende der Miniemulsionspolymerisation. Die neue Bande bei ca. $3450\text{--}3480 \text{ cm}^{-1}$ kann der Valenzschwingung der bei der Veresterung entstandenen freien OH-Gruppe zugeordnet werden. Des Weiteren ist eine Absorptionzunahme der aliphatischen Etherbande bei ca. 1116 cm^{-1} zu beobachten. Die Vibration der Doppelbindung bei ca. 1637 cm^{-1} ist im Spektrum nicht mehr zu sehen. Im Fall der P- und B-Serie ist die charakteristische Aryl-Alkyl C—O—C-Schwingung bei 1247 cm^{-1} und die C—H-Valenzschwingung des para-substituierten Benzolrings bei ca. 831 cm^{-1} mit zunehmendem Epoxykomponentenanteil deutlicher ausgeprägt.

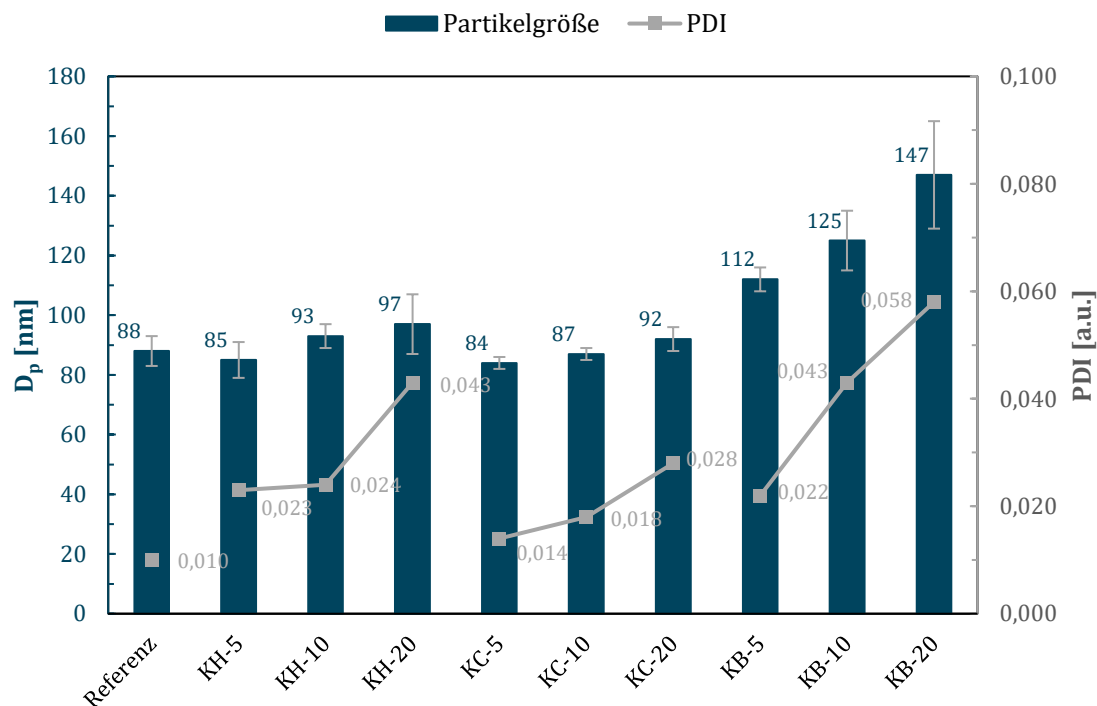


Abbildung 3-18: Darstellung der Partikelgröße D_p und -verteilung PDI der modifizierten Diglycidylether (H-, C-, und B-Serie) beim Einbau in die weiche Phase mit der Miniemulsionspolymerisation.

Mit der Verwendung eines Redoxsystems bei 50 °C konnte bei KH-5, KC-5 und KB-5 kein Gelanteil detektiert werden. Bei KH-10 und KC-10 lässt sich der Gelanteil auf 5,3 % bzw. 0 % senken. Aus den Synthesen mit der höchsten Epoxykonzentration von 30 Gew.-% resultierte ein Gelanteil von 25,7 % (KH-20) und 1,3 % (KC-20). Eine mögliche Erklärung ist die im Vergleich zum cycloaliphatischen Diglycidylether höhere Wasserlöslichkeit des Hexandioldiglycidylethers. Durch eine höhere Wasseraffinität orientieren sich die Moleküle von **4** an der Grenzfläche der Öltröpfchen und die Epoxygruppen können durch Ringöffnung zum Diol hydrolysiert werden und Quervernetzungen im Polymer aufbauen [6].

Im Gegensatz zur H- und C-Serie weisen die Latizes KB-10 und KB-20 einen hohen Gelanteil von 87,2 % und 85,6 % auf. Eine mögliche Erklärung ist die durch Wasserstoffabstraktion auf dem aliphatischen Bisphenol A-Rückgrat stattfindende Pfropfung der Styrol- und (Meth-) Acrylatmonomeren. Dabei resultieren Verzweigungen im Polymer [67]. Die in den Verzweigungen enthaltenen

Carboxylgruppen können während der Synthese mit anderen Epoxygruppen reagieren und so ein Netzwerk aufbauen.

Die ermittelten Gelgehalte zeigen den Einfluss der Reaktionstemperatur und des pH-Wertes auf die Ringöffnung und Hydrolyse der Epoxygruppen während der Miniemulsionspolymerisation auf. Durch Einstellen des pH-Werts im neutralen Bereich, Herabsenkung der Temperatur auf 50 °C und Initiierung mit einem Redoxsystem lässt sich die Ringöffnung bei **4** und **5** signifikant verringern und ganz unterbinden. Möglicherweise können bei der Modifikation der Glycidylkomponenten mit MAA entstandene Dimethacrylatverbindungen ein Faktor bei der Gelbildung bei höheren Konzentrationen sein.

3.2.3.2 Einbau in die harte Phase der inversen Kern-Schale-Morphologie

Der Einbau der modifizierten Glycidylverbindungen in die harte Phase erfolgte mit der Miniemulsionspolymerisation. Für eine Gesamtkonzentration von 5, 10 und 20 Gew.-% wurden jeweils 12,5, 25 und 50 Gew.-% in die erste Phase mit hoher T_g eingebaut. Die Serie des inversen Kern-Schale Partikels wird als I-Serie gekennzeichnet. IPS-5 steht zum Beispiel dann für einen zweiphasigen Latexpartikel bei dem 12,5 Gew.-% der modifizierten Glycidylverbindung **1** in die harte Polymerphase eingebaut wurde. Die Gesamtkonzentration beträgt dann 5 % und ist von der Zusammensetzung mit KPS-5 und SP-5 vergleichbar.

Zur Herstellung der Miniemulsion wurde die entsprechende Menge an modifizierten Epoxykomponenten zunächst in der Monomermischung bestehend aus Methylmethacrylat/n-Butylacrylat/Sipomer® PAM-200/Methacrylsäure 73/21/1/5 mit 3 Gew.-% HD und zusätzlich 0,75 Mol-% des Kettenreglers 1-Dodecanthiol gelöst. Das Verhältnis von MMA/n-BA/Sipomer® PAM-200/MAA wurde konstant gehalten. Mit der im Vergleich zur weichen Phase (vgl. Kap. 3.2.3.1) polaren Polymerzusammensetzung und damit höheren Affinität zur Wasserphase soll es im Verlauf der anschließenden zweiten Stufe der semi-kontinuierlichen Emulsionspolymerisation zur Phaseninversion der Polymere 1 und 2 kommen (inverse Kern-Schale-Morphologie). Durch die Reduzierung des Molekulargewichts mit 1-Dodecanthiol kann die Phaseninversion begünstigt werden [30]. Gleichzeitig dient die langkettige Mercaptanverbindung als osmotisches Reagenz zur Stabilisierung der erzeugten Monomertröpfchen gegen die *Ostwald*-Reifung [46].

Sipomer® PAM-200 ist ein phosphatgruppenhaltiges Spezialmonomer oder *Surfmer* ($T_g = 0\text{ °C}$) mit einer reaktiven Methacrylat-Kopfgruppe und einem hydrophoben Spacer. So soll die SDS-Konzentration reduziert als auch die Haftung zum Metall verbessert werden. Des Weiteren zeigt sich eine positive Wirkung der Phosphatgruppe für den Korrosionsschutz [41]. Die Emulgierung in Wasser erfolgte mithilfe von SDS (2 Gew.-% bezogen auf Monomer) und die Erzeugung der Miniemulsion unter Verwendung einer Titan-Ultraschallsonotrode. Die Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung nehmen Einfluss auf verschiedene Endigenschaften von Polymerdispersionen und daraus erzeugten Filmen, wie u. a. MFT, mechanische Eigenschaften sowie die Viskosität der Dispersion [44,246,255]. Um ähnliche Partikelgrößen zu erzielen, wird für die harte Phase eine höhere SDS-Menge gewählt um einen geringeren mittleren Durchmesser der Saatpartikel zu erreichen (s. Gleichung 3.2).

Abbildung 5-1 im Anhang zeigt die Abhängigkeit des hydrodynamischen Tröpfchendurchmesser D_d der Referenz IK-1 von der Ultraschalldauer. Bereits nach 2 min beträgt der Durchmesser der Öltröpfchen $D_d = 139 \pm 19\text{ nm}$. Im weiteren Verlauf der Dispergierung erreichte die Miniemulsion nach 30 min ihr Gleichgewicht und zeigt einen mittleren Tröpfchendurchmesser von $99 \pm 20\text{ nm}$.

Monofunktionale Glycidylverbindungen

Die mittleren Durchmesser D_d der Miniemulsionen der P- und V-Serie liegen im gleichen Größenbereich (100-111 nm, $PDI > 0,134$) mit einer breiten Verteilung vergleichbar mit der Referenz (s. Tabelle 5-16 im Anhang). Die Miniemulsionen der E-Serie hingegen zeigen kleinere Öltröpfchen ($< 96\text{ nm}$). Die Latexteilchen von IE-5 z. B. weisen eine im Vergleich zur Referenz IK-6 ca. 1,25-Fache größere Gesamtoberfläche ($S_T = \pi \cdot D_d^2 \cdot N_p \cdot V_w$, mit S_T = Gesamtoberfläche der Latexteilchen und V_w = Volumen der Wasserphase) auf. Die Werte der Oberflächenspannung aber unterscheiden sich nicht. Aufgrund der Struktur von **2** mit einer polaren Kopfgruppe bestehend aus der Methacrylatgruppe und bei der Ringöffnung gebildeten OH-Gruppe und einem langkettigen hydrophoben C_{12} - C_{14} -Alkylrest weist dieses Molekül amphiphile Eigenschaften auf und wirkt so vermutlich als Co-Tensid bei der Emulgierung. Die Ergebnisse der Miniemulsionspolymerisationen sind in Tabelle 5-16 im Anhang zusammengefasst. Mit Ausnahme von IE-20 (86,7 %) weisen alle

Reaktionen nach 360 min sehr hohe Umsätze ($> 92,4 \%$) auf. Alle Polymere sind frei von Gel.

Die erfolgreiche Copolymerisation ist in den FTIR-Spektren im Anhang 5.4.4 dargestellt. Die C=C-Doppelbindung der Methacrylatgruppe bei $\text{ca. } 1637 \text{ cm}^{-1}$ kann bei allen Polymeren nicht mehr beobachtet werden. Alle Polymere zeigen im Bereich $3480\text{-}3510 \text{ cm}^{-1}$ einen neuen Absorptionspeak, welcher der freien OH-Gruppe der modifizierten Glycidylverbindungen zugeordnet werden kann. Je höher die Konzentration der Komponente desto intensiver wird die Absorptionsbande. Bei der P-Serie tauchen im Spektrum durch Einbau der aromatischen Epoxykomponente zusätzlich die Ringschwingungen des Aromaten bei $1611, 1582$ und 1514 cm^{-1} und die charakteristische Schwingung des para-substituierten Aromaten bei $\text{ca. } 830 \text{ cm}^{-1}$ zunehmend intensiver mit steigender Konzentration auf. Der langkettige unverzweigte Alkylrest bei **2** intensiviert sich die asymmetrische und symmetrische Valenzschwingung der CH_2 -Gruppe bei jeweils 2923 cm^{-1} und 2854 cm^{-1} deutlich.

Der Einfluss auf die Partikelgröße D_p und -verteilung PDI ist in Abbildung 3-19 dargestellt. Bereits bei $12,5 \text{ Gew.}\%$ von **1** und **3** (IP-5 und IV-5) werden deutlich höhere Partikeldurchmesser ($92 \pm 2 \text{ nm}$ und $91 \pm 3 \text{ nm}$) als bei der Referenz IK-9 ($83 \pm 3 \text{ nm}$) erzielt. Bei einer Verdopplung auf $25 \text{ Gew.}\%$ (IP-10 und IV-10) bleibt die Partikelgröße konstant. Bei einer weiteren Erhöhung auf $50 \text{ Gew.}\%$ nimmt der mittlere Partikeldurchmesser für IP-20 und IV-20 auf 103 ± 3 und $99 \pm 4 \text{ nm}$ zu. Vor allem bei der höchsten Konzentration wird der Einfluss der hydrophoben Verbindungen **1** und **3** auf den Mechanismus der Miniemulsionspolymerisation deutlich. Zeigt der Referenzlatex eine deutliche Sekundärnukleierung in der Zulaufphase ($N_p/N_d = 1,22$), weisen IP-20 und IV-20 ein Verhältnis von nahezu 1 auf. Des Weiteren kommt es nur zu einer geringfügigen Änderung der Oberflächenspannung, was auf eine effektivere Tröpfchennukleierung aufgrund des hydrophoberen Charakters schließen lässt.

Die Polymerdispersionen IE-5, IE-10 und IE-20 der Verbindung **2** zeigen mit der Referenz vergleichbare Partikelgrößen, nämlich $76 \pm 5, 75 \pm 6$ und $81 \pm 7 \text{ nm}$. Obwohl die Miniemulsionen eine geringere Tröpfchengröße aufweisen. Da bei allen Latizes $N_p/N_d < 0,89$ ist, wurden während der Polymerisation möglicherweise nicht alle Monomertröpfchen initiiert. Nicht-initiierte Tröpfchen dienen im weiteren Verlauf als Reservoir und lassen die bereits gebildeten Partikel weiter anwachsen. Die Diffusion

des methacrylierten C₁₂-C₁₄-Alkylglycidylethers durch die kontinuierliche Phase ist aufgrund seiner Hydrophobizität stark eingeschränkt. Mit zunehmender Konzentration von **2** sinkt der Umsatz der Polymerisationen von 94,6 auf 86,7 %. Durch das teilweise Verschwinden der Monomertröpfchen desorbieren Tensidmoleküle und stehen für die Stabilisierung der gebildeten Latexpartikel bereit. Erkennbar ist dies an der Abnahme der Oberflächenspannung im Verlauf der Miniemulsionspolymerisation bei IE-5, IE-10 und IE-20.

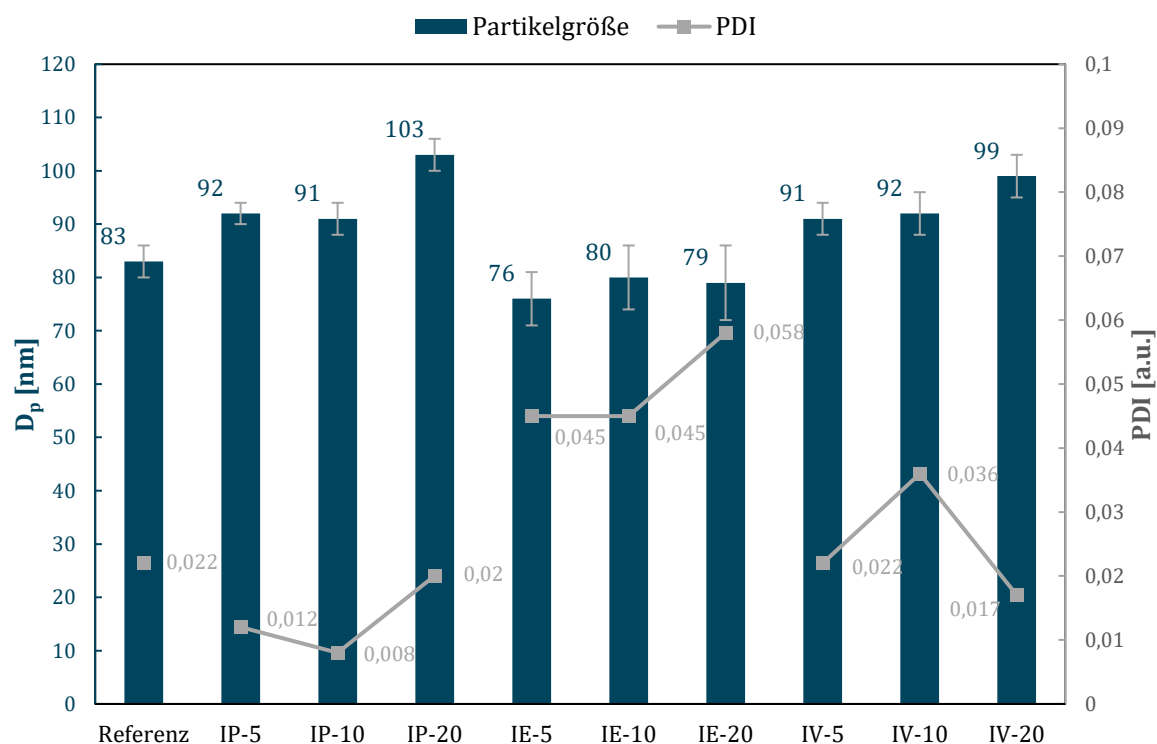


Abbildung 3-19: Darstellung der Partikelgröße D_p und -verteilung PDI der modifizierten Monoglycidylverbindungen (P-, E-, und V-Serie) beim Einbau in die erste, harte Phase mit der Miniemulsionspolymerisation.

Diglycidylether

Eine vorzeitige Vernetzung und Gelbildung limitiert die Kettenbeweglichkeit der ersten Polymerphase, was wiederum die Phaseninversion bei der Herstellung der inversen Kern-Schale-Morphologie verringert. Bei IH-10 und IC-10 mit 70 °C, 0,25 % APS wurde jeweils ein hoher Gelgehalt von $83,4 \pm 0,3$ % und $78,8 \pm 1,2$ % detektiert. Mit dem Einsatz des Redoxsystems APS/Brüggolit® FF6M bei 50 °C resultiert ein Gelanteil von $42,1 \pm 1,0$ % bei der geringsten Konzentration der Epoxykomponente **4** (IH-5). Trotz geringerer Reaktionstemperatur lässt sich der Gelgehalt bei den

Verbindungen nicht unterbinden. Als Grund kann hier die vorzeitige Ringöffnung der Epoxygruppe mit der Carboxylfunktionalität der in hoher Menge eingesetzten Methacrylsäure angenommen werden. Neben Carboxyl- lassen sich auch Hydroxylgruppen mit Epoxidharzen bei erhöhter Temperatur meist unter Säurekatalyse zur Reaktion bringen [6]. Aus diesem Grund wurde für die Herstellung der harten Phase MAA durch das Monomer 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) mit gleicher molarer Konzentration ersetzt. Die Polymerzusammensetzung MMA/n-BA/Sipomer® PAM-200/HEMA wurde dabei konstant bei einem Massenverhältnis 72/19,5/1/7,5 ($T_g = 68\text{ °C}$ nach *Fox*) gehalten. Die Miniemulsionspolymerisationen wurden mit 0,25 Gew.-% APS/Brüggolit® FF6M (1:1) bei 50 °C, 30 mmol L⁻¹ NaHCO₃ und 0,75 Mol-% 1-Dodecanthiol durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-16 zusammengefasst. Die OH-funktionelle Referenzdispersion IK-8 zeigte nach dem Ultraschall einen Tröpfchendurchmesser von $75 \pm 17\text{ nm}$ mit einem breiten PDI von 0,222. Die Tröpfchengröße der carboxylgruppenhaltigen Referenz IK-6 liegt im Vergleich 14 nm höher. Auf Grund der vollständigen Mischbarkeit von HEMA mit Wasser, kann das Monomer auch nach der Ultraschalldispargierung in Wasser gelöst sein und so die Tröpfchengröße der Miniemulsionen zu niedrigeren Werten beeinflussen. Wenn der EP-Gehalt unter 25 % lag, war die mittlere Größe der Monomertröpfchen zwischen 88-104 nm. Mit weiterer Zugabe der hydrophoben Epoxyverbindungen auf 50 % erhöhte sich Tröpfchengröße auf 201-216 nm. Die Oberflächenspannungen der erzeugten Miniemulsionen lagen oberhalb der SDS-Lösung bei ihrer CMC. Deshalb kann die Existenz von mit Monomer gefüllten und leeren Mizellen ausgeschlossen werden.

Die Partikelgrößen D_p und -verteilungen PDI in Abhängigkeit von der Epoxykonzentration sind in Abbildung 3-20 dargestellt. Bei einer Zugabe von 12,5 % der Epoxykomponenten **4** und **5** (IH-5 und IC-5) konnte keine signifikante Zunahme der Partikelgröße im Vergleich zur OH-funktionellen Referenz IK-8 ($73 \pm 4\text{ nm}$) festgestellt werden. Beim **5** bleibt die Partikelgröße bis zu einer Konzentration von 25 % stabil. Bei IH-10 war mit 25 % EP-Konzentration eine deutliche Zunahme von D_p zu sehen.

Ein Blick auf das N_p/N_d -Verhältnis $> 1,13$ und die deutliche Zunahme der Oberflächenspannung nach der Reaktion für IK-8, IH-5 und IC-5 zeigt die Bildung von Sekundärpartikel auf. Mit höheren Zugaben von **4** und **5** konnte die homogene

Nukleierung zurückgedrängt werden. Das N_p/N_d -Verhältnis liegt nahezu bei 1. Alle Polymerdispersionen zeigen bis zu einem Epoxyanteil von 25 Gew.-% eine monomodale Partikelgrößenverteilung und keine Koagulatbildung. Die Umsätze lagen nach 360 min bei über 91,6 %. Die Reaktionen IH-20 und IC-20 mit 50 Gew.-% Epoxyanteil weisen dagegen geringe Umsätze von jeweils 73,0 % und 81,4 % auf. Während der Miniemulsionspolymerisation kam es zur deutlichen Koagulatbildung. Auf Grund der Instabilität und geringen Umsätze wurden IH-20 und IC-20 für weitere Untersuchungen nicht berücksichtigt.

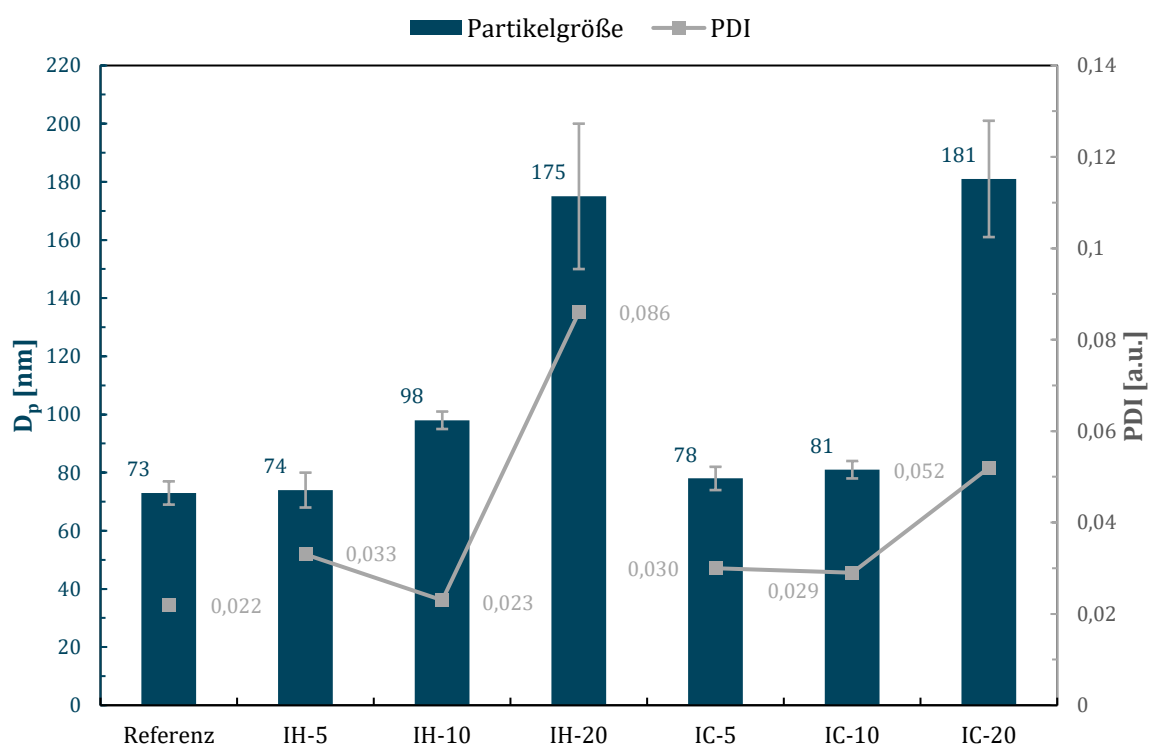


Abbildung 3-20: Darstellung der Partikelgröße D_p und -verteilung PDI der modifizierten Diglycidylverbindungen (H- und C-Serie) beim Einbau in die erste, harte Phase mit der Miniemulsionspolymerisation.

Nach achtstündiger Soxhlet-Extraktion mit THF konnte für die Latizes IH-5, IH-10 und IC-5 kein Gel im Polymer ermittelt werden (s. Tabelle 5-16). IC-10 mit 25 Gew.-% des cycloaliphatischen Diglycidylethers **5** weist einen geringen Gelanteil von $12,3 \pm 1,7$ % auf.

Die erfolgreiche Copolymerisation der modifizierten Epoxyverbindungen **4** und **5** und der Erhalt der Epoxygruppe zeigen die FTIR-Spektren im Anhang 5.4.4. Der Absorptionspeak bei ca. 912 cm^{-1} ist der Ringschwingung der Epoxygruppe

zuzuordnen. Mit zunehmender Konzentration werden die Banden der freiwerdenden OH-Gruppe bei der Veresterungsreaktion und die der CH₂-Valenzschwingung bei ca. 3520 cm⁻¹ und ca. 2873 cm⁻¹ intensiver. Mit der Substitution von MAA durch HEMA und der Verwendung eines Redoxsystems bei einer geringeren Temperatur konnte die Ringöffnung und damit die vorzeitige Vernetzungsreaktion der Epoxygruppe effektiv verhindert werden.

3.2.4 Synthese der zweiten Polymerstufe der weicher Kern/harte Schale-Morphologie mit semi-kontinuierlicher Emulsionspolymerisation

Die in Kap. 3.2.3 hergestellten ersten Polymerphasen dienen bei der semi-kontinuierlichen Emulsionspolymerisation als Saatlatex zur Erzeugung des mehrphasigen Latexpartikels mit weicher Kern/harte Schale-Morphologie. Zur Kontrolle der Partikelgröße und der chemischen Zusammensetzung sollen die Emulsionspolymerisation unter „monomer-starved“ Bedingungen durchgeführt werden. Hierfür wurden für die jeweilige Morphologie in Vorversuchen (s. Kap. 3.2.1.1) verschiedene Dosieraten der Präemulsion und unterschiedliche Tensidkonzentrationen getestet. Das Kern/Schale-Verhältnis wurde konstant bei 60:40 gehalten.

3.2.4.1 Weicher Kern/harte Schale-Morphologie

Die Herstellung der harten polaren Schale bestehend aus den Monomeren MMA/n-BA/Sipomer® PAM-200/MAA in einem Gewichtsverhältnis 73/21/1/5 ($T_g = 70\text{ °C}$ nach Fox) erfolgte mit einer semi-kontinuierlichen Saatemulsionspolymerisation bei 80 °C. Als Saat dienten die in Kap. 3.2.3.1 hergestellten Latizes. Der Tensidgehalt am Ende der Reaktion beträgt 1,35 % bezogen auf die disperse Phase.

Monofunktionelle Glycidylverbindungen

Die Emulsionspolymerisationen weisen am Ende sehr hohe Umsätze > 98,7 % auf und zeigen keinen Gelanteil (vgl. Tabelle 5-17 im Anhang). Während der Dosierung wurde nach einer kurzen Anlaufphase bei allen Reaktionen ein momentaner Umsatz $X_i > 90\%$ erreicht. Die finalen Partikelgrößen stimmen gut mit den theoretisch berechneten Partikelgrößen (Gleichung 3.2) überein (s. Abbildung 3-21).

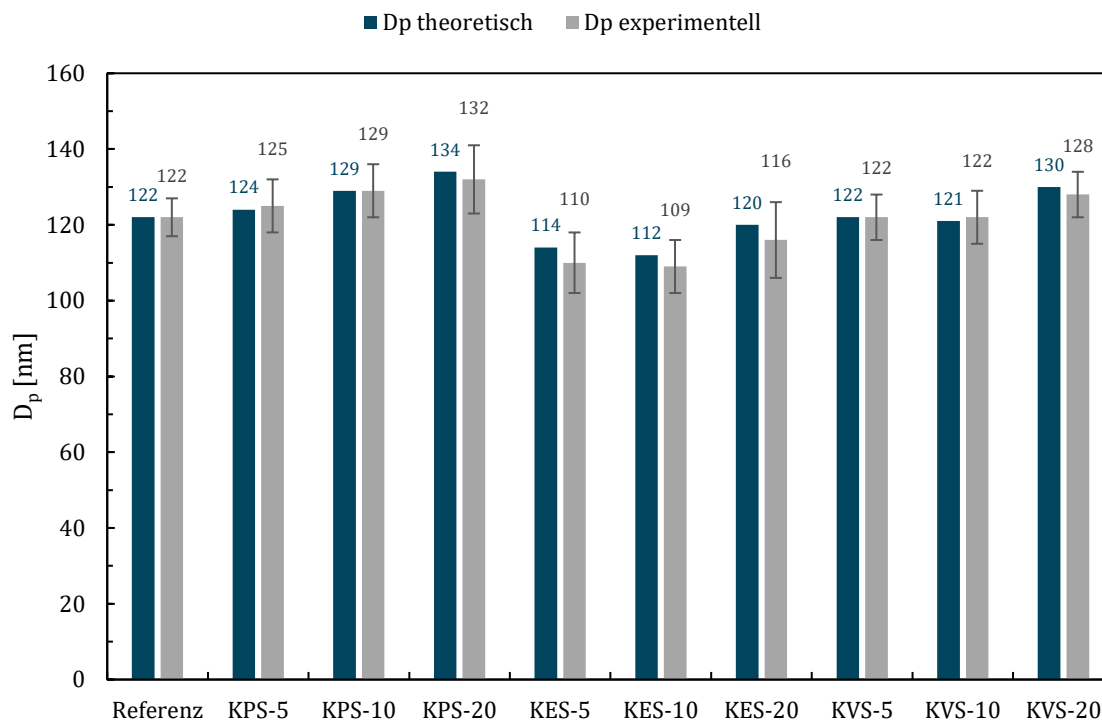


Abbildung 3-21: Darstellung der mit der DLS ermittelten Partikelgröße und der theoretisch berechneten Partikelgröße der semi-kontinuierlichen Emulsionspolymerisation für die Herstellung der Kern/Schale-Morphologie mit den monofunktionellen Glycidylverbindungen.

Die Werte für den PDI liegen alle $< 0,031$ und weisen auf eine monomodale Partikelgrößenverteilung hin. Die Bildung neuer Partikel und Partikelkoagulation während der Zulaufphase scheint vernachlässigbar zu sein, da N_p/N_s nahezu 1 beträgt. Ein N_p/N_s -Verhältnis > 1 bei der KE-Serie ist ein Hinweis auf die Bildung neuer Partikel. Die Wahrscheinlichkeit der Sekundärnukleierung sinkt mit steigender Saatpartikelkonzentration, geringerer Saatpartikelgröße und der Monomerzugabe unter monomer-starved Bedingungen [12,19]. Des Weiteren kommt dem Tensidgehalt und deshalb dem Oberflächenbedeckungsgrad der Partikel eine wichtige Rolle zu [253].

Die DLS ist eine schnelle und einfache Methode zur Partikelgrößenbestimmung bei monomodalen Verteilungen, scheitert aber oftmals bei breiten oder polydispersen Verteilungen [261]. Bei der zweistufigen Emulsionspolymerisation können neben der favorisierten (inversen) Kern-Schale-Morphologie, hemisphärische Partikel, sogenannte „okkludierte Strukturen“ oder komplett getrennte Polymerpartikel

(bimodale Partikelgrößenverteilung) entstehen. Triebkraft zur Anordnung der Phasen ist die Minimierung der freien *Gibb*'schen Energie [12,17,19,32,135,136].

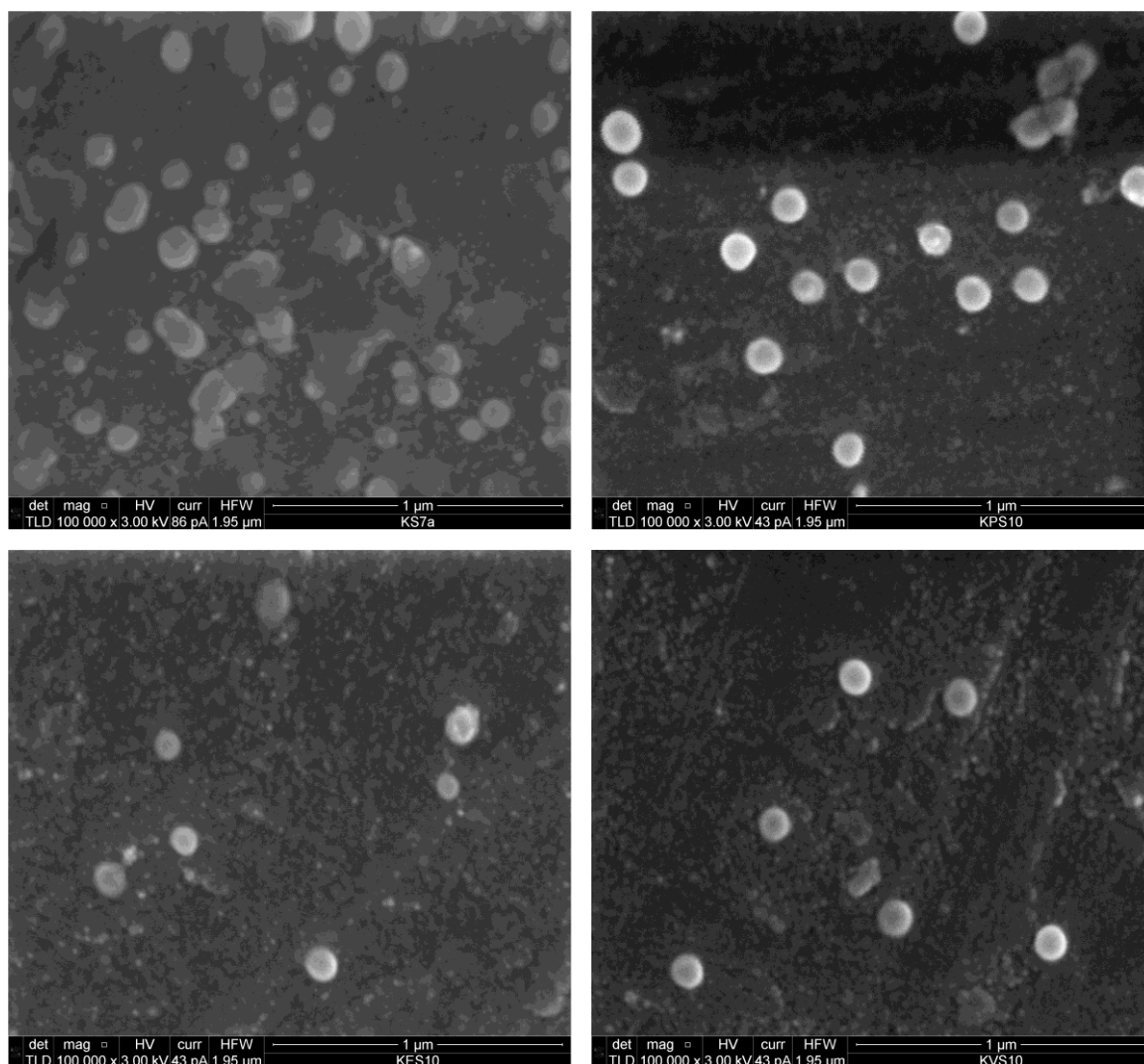


Abbildung 3-22: REM-Aufnahmen der mit der zweistufigen Emulsionspolymerisation hergestellten Polymerpartikel und dem Einbau von 15 % der modifizierten monofunktionellen Glycidylverbindungen in die erste hydrophobe Polymerphase.

Zur genaueren Aufklärung der Partikelmorphologie wurden deshalb Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop angefertigt (s. Abbildung 3-22). Die Dispersionen KS-7, KPS-10, KES-10 und KVS-10 zeigen überwiegend sphärische Partikel im selben Größenbereich wie mit der DLS ermittelt. Da die Trocknung mit 23 °C oberhalb der T_g der ersten Polymerphase erfolgte, lassen sich bei KS-7, KES-10 und KVS-10 teilweise koaleszierte Bereiche erkennen. Des Weiteren sind kleine Partikel zu erkennen. Eine genaue Bestimmung der Phasenordnung kann mit den REM-Aufnahmen nicht

gemacht werden. Da nicht alle Partikel zerflossen sind, könnte eine teilweise Umhüllung durch die harte Phase, wie es im Fall von hemispärischen Partikeln der Fall wäre, die Koaleszenz der weichen Phase verhindert haben. Aufschluss über die Phasenordnung im Latexpartikel sollen die Aufnahmen mit dem Rasterkraftmikroskop im PeakForce Tapping Modus geben.

Die Darstellung der Energiedissipation in den AFM-Aufnahmen der verschiedenen Latizes zeigt Abbildung 3-23. Der Energieverlust wird aus der Hysteresefläche der Kraft-Abstands-Kurve der sich der Probe nähernden und zurückziehenden AFM-Spitze berechnet. Durch plastische/viskose Verformung und Adhäsionsarbeit kann es zu unterschiedlichen Dissipationen in der Probe kommen [241]. Die weiche Polymerphase erscheint in den Bildern heller aufgrund einer höheren Dissipation der Energie. Generell kann in den Aufnahmen a)-g) die helle weiche von der dunkleren harten Phase unterschieden werden. Das Zerfließen der weichen Phase ist bei allen Proben offensichtlich, da sich die Größe der Partikel im Vergleich zur DLS in der Regel fast verdoppelt hat. Außerdem sind in allen Aufnahmen kleinere dunklere Partikel im Größenbereich 20-50 nm zu sehen, welche durch Sekundärnukleierung während der zweiten Stufe entstanden sind.

Die Umhüllung der ersten Phase ist unvollständig. Die harte Phase bildet bei allen Proben isolierte Inseln aus. Der Grund ist die Inkompatibilität der beiden Polymerphasen. Allerdings ist die Partikelmorphologie nicht im Gleichgewichtszustand und kinetisch kontrolliert, da die harte Phase nicht koalesziert ist. Grund hierfür ist die hohe T_g der polaren Phase und die geringe Differenz zur Reaktionstemperatur, was eine verminderte Beweglichkeit der Kettensegmente und hohe Viskosität unter Reaktionsbedingungen zur Folge hat. Zur weiteren Aufklärung der Phasenordnung können TEM-Aufnahmen vom Querschnitt mit einem Kontrastmittel z. B. Rutheniumtetroxid RuO_4 aufgenommen werden. Um die Koaleszenz und Filmbildung der Latexpartikel bei der Präparation zu verhindern, haben sich Kryoschnitte (-40 °C bis -150 °C) mit einem Ultramikrotom bei der Untersuchung von Polymersystemen bewährt [12,238].

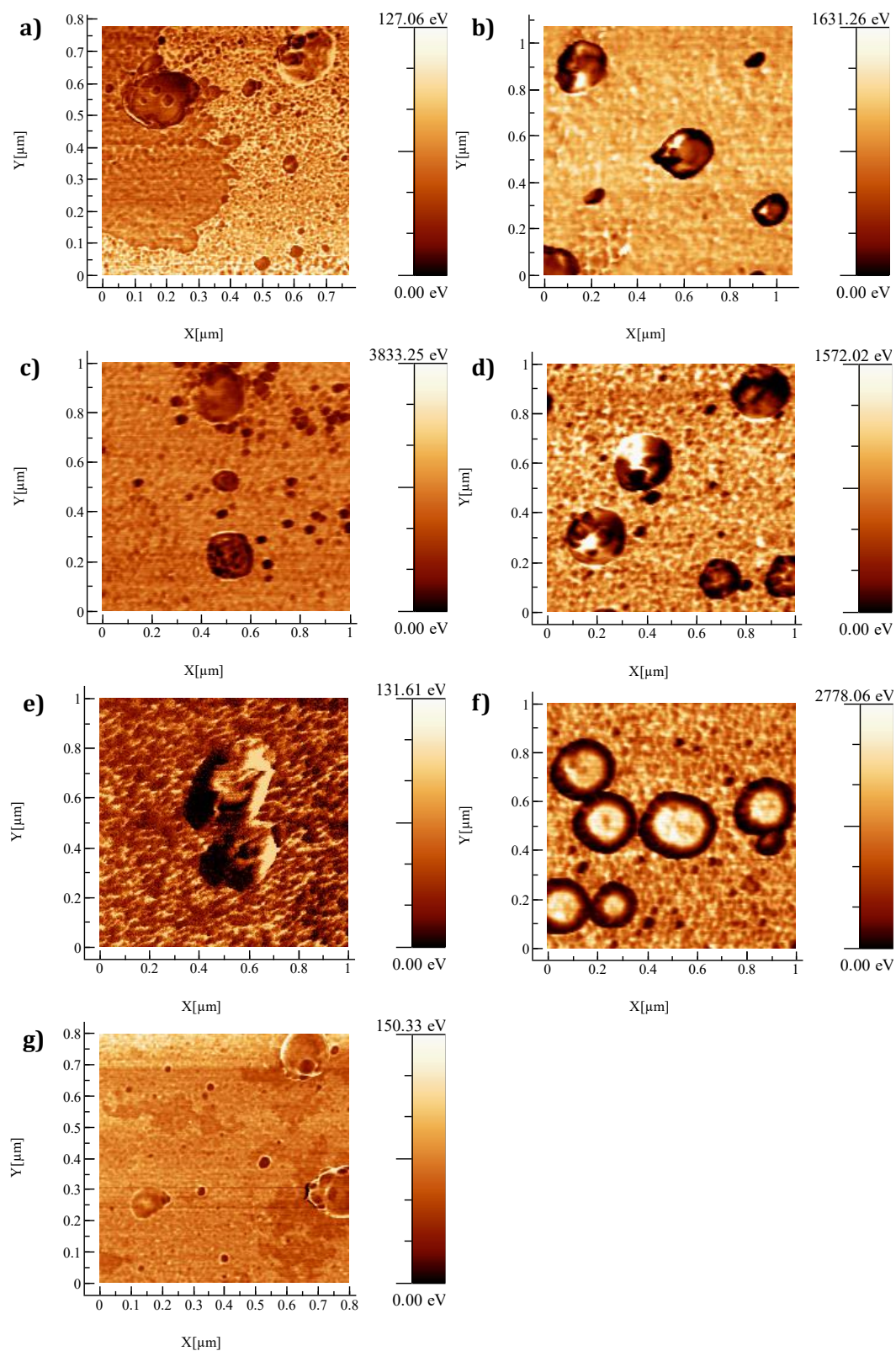


Abbildung 3-23: AFM-Aufnahmen im PeakForce Tapping Modus und der Darstellung der Energiedissipation für die Dispersionen mit dem Einbau der modifizierten Glycidylverbindungen in die weiche Phase; a) KS-7 (Referenz), b) KPS-10, c) KES-10, d) KVS-10, e) KHS-10, f) KCS-10, g) KBS-10.

Um den Einfluss von **1**, **2** und **3** auf die thermischen Eigenschaften der weichen Phase zu überprüfen, wurden die T_g der getrockneten Polymere mit der DSC bestimmt. Alle Polymere weisen zwei getrennte T_g s im ersten Heizlauf auf (vergleiche 5.5.3 im Anhang). Die T_g der zweiten, harten Phase ist im Bereich von 72-82 °C. Die ermittelten Glasübergangstemperaturen sind in Abbildung 3-24 grafisch dargestellt und wurden jeweils aus dem ersten Heizlauf bestimmt.

Wie bereits beim einphasigen Latexpartikel festgestellt wurde, erhöht der aromatische Glycidylether **1** mit zunehmender Konzentration die T_g auf bis zu 30 °C. Gegenteiliges ist beim linearen Alkylglycidylether **2** der Fall. Die T_g der weichen Phase wird durch Copolymerisation auf bis zu 0 °C gesenkt. Beim verzweigten Glycidylester **3** bleibt die T_g der ersten Phase bis zu 30 Gew.-% unbeeinflusst.

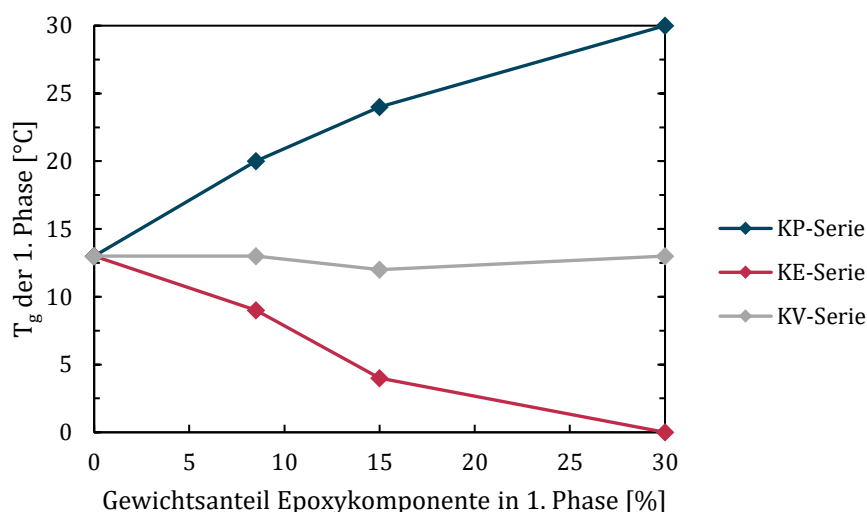


Abbildung 3-24: Darstellung der mit der DSC ermittelten T_g der ersten Phase der Kern-Schale-Morphologie bei unterschiedlichen Konzentrationen der modifizierten monofunktionellen Glycidylverbindungen, Auswertung 1. Heizlauf.

Diglycidylether

Bei den Emulsionspolymerisationen wurden sehr hohe Umsätze > 96,7 % auf (vgl. Tabelle 5-17 im Anhang) erzielt. Die Synthesen der zweiten Stufe erfolgten unter monomer-starved Bedingungen. Die finalen Partikelgrößen stimmen gut mit den theoretisch berechneten Partikelgrößen überein (s. Abbildung 3-25). Allerdings ist mit höherer Konzentration des modifizierten Epoxidharzes **6** eine zunehmende Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung zu erkennen ($N_p/N_s > 1,04$).

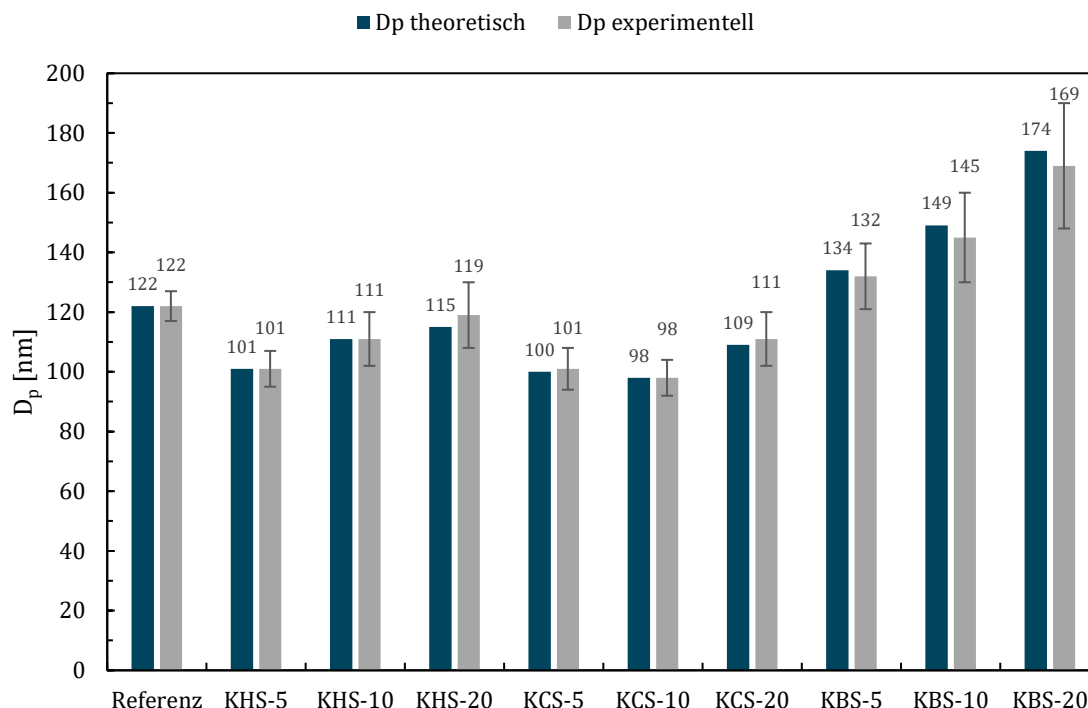


Abbildung 3-25: Darstellung der mit der DLS ermittelten Partikelgröße und der theoretisch berechneten Partikelgröße der semi-kontinuierlichen Emulsionspolymerisation für die Herstellung der Kern-Schale-Morphologie mit den modifizierten Diglycidylethern.

Zur genaueren Aufklärung der Partikelmorphologie wurden an ausgewählten Proben REM-Aufnahmen angefertigt (s. Abbildung 3-26). KHS-10 und KCS-10 zeigen mit der DLS vergleichbare Partikelgrößen. KBS-10 weist eine uneinheitliche Partikelgrößenverteilung auf. Alle drei Systeme zeigen asymmetrische Latexpartikel mit einer „multi-lobed“ Partikelmorphologie. Kinetische Faktoren wie eine eingeschränkte Polymerkettenbeweglichkeit, aufgrund z. B. $T_{g, \text{Polymer 2. Stufe}} > T_{\text{Reaktion}}$, können zu einer finalen Partikelmorphologie führen, welche sich nicht im Energieminimum befindet (engl. „non-equilibrium morphology“) [17]. Es findet keine komplette Umhüllung der ersten weichen Phase durch die zweite Polymerstufe statt, wie in den AFM-Aufnahmen zu sehen ist (vgl. Abbildung 3-23).

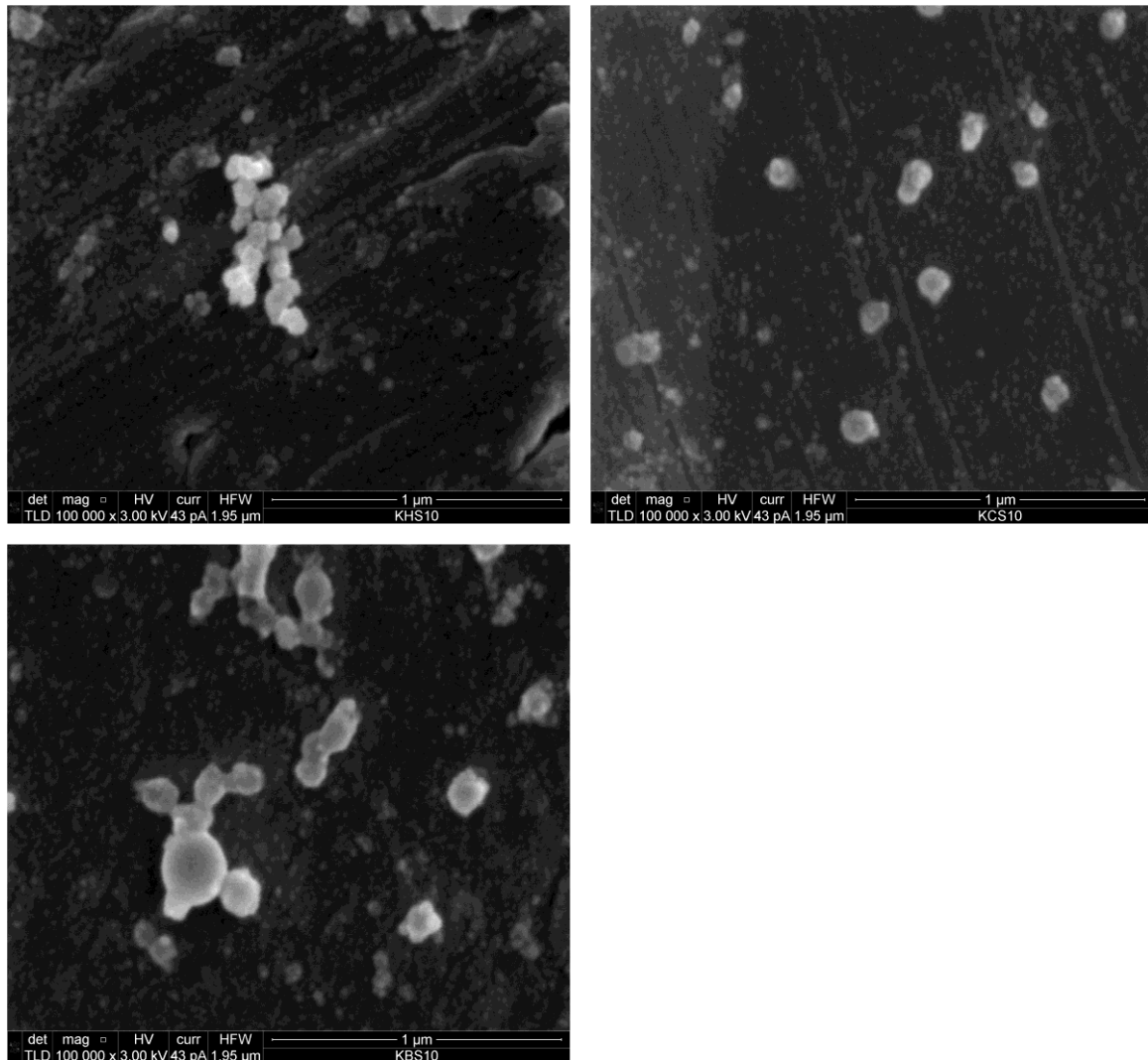


Abbildung 3-26: REM-Aufnahmen der mit der zweistufigen Emulsionspolymerisation hergestellten Polymerpartikel und dem Einbau von 15 % der modifizierten Diglycidylethern in die erste hydrophobe Polymerphase.

Der Einfluss der verschiedenen modifizierten Diglycidylethern **4**, **5** und **6** auf die thermischen Eigenschaften der ersten weichen Phase ist in Abbildung 3-27 grafisch dargestellt. Alle Polymere weisen zwei getrennte T_g s im ersten Heizlauf auf (vergleiche 5.5.3 im Anhang). Die T_g der zweiten, harten Phase im Bereich von 71-78 °C liegt in der Nähe der theoretisch berechneten T_g .

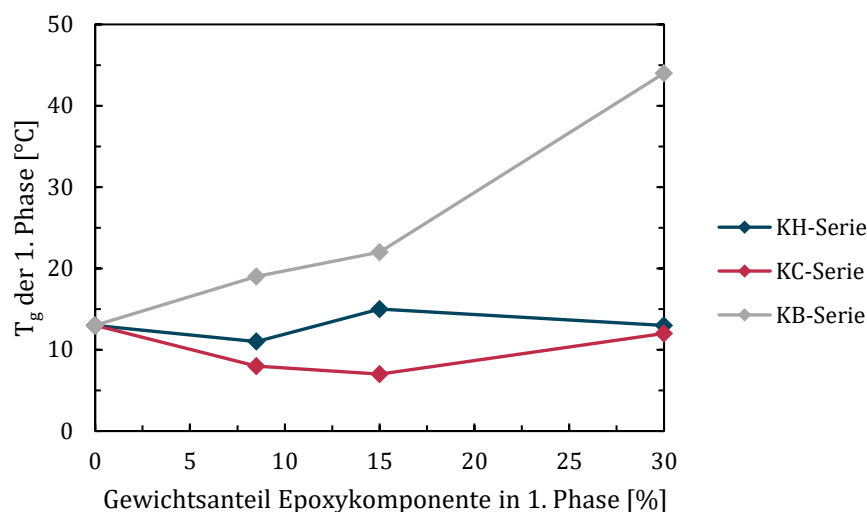


Abbildung 3-27: Darstellung der mit der DSC ermittelten T_g der ersten Phase der Kern-Schale-Morphologie bei unterschiedlichen Konzentrationen der modifizierten Diglycidylethern, Auswertung 1. Heizlauf.

Die T_g der ersten, weichen Polymerphase bleibt durch den Einbau des linearen, aliphatischen Diglycidylethers **4** bis zu 30 Gew.-% nahezu unverändert. Mit der Copolymerisation der cycloaliphatischen Epoxykomponente **5** ist zunächst eine Abnahme der T_g auf 7 °C mit 15 % zu erkennen. Mit der Verdoppelung der Konzentration auf 30 % kehrt die T_g auf die der Referenz zurück. Eine vorzeitige Gelbildung während der Synthese kann zur Erhöhung der T_g führen. Eine deutliche Zunahme der T_g ist mit dem modifizierten, Bisphenol A-basierten Epoxidharz zu verzeichnen. Mit einer Konzentration von 30 Gew.-% in der ersten Phase wird die T_g auf 44 °C erhöht, das entspricht einer Erhöhung von 31 °C.

3.2.4.2 Inverse weicher Kern/harte Schale-Morphologie

Die Herstellung der weichen Phase bestehend aus den Monomeren St/n-BA/MAA in einem Gewichtsverhältnis 44/55/1 ($T_g = 9$ °C nach Fox) erfolgte mit der semi-kontinuierlichen Saatemulsionspolymerisation bei 70 °C. Als Saat dienten die in Kap. 3.2.3.2 hergestellten Latizes. Der Tensidgehalt am Ende der Reaktionen beträgt 1,0 % bezogen auf die disperse Phase.

Monofunktionelle Glycidylverbindungen

Die Reaktionen weisen am Ende hohe Umsätze $> 94,8 \%$ auf und zeigen keinen Gelanteil im Polymer (vgl. Tabelle 5-18 im Anhang). Die finalen Partikelgrößen zeigen meist die Tendenz zu kleineren Partikelgrößen als theoretisch berechnet (s. Abbildung 3-28). Die IE- und IV-Serie weisen eine breite Partikelgrößenverteilung ($PDI > 0,049$) auf. Das N_p/N_s -Verhältnis ist meist > 1 und deshalb ein Hinweis auf die Bildung von Sekundärpartikel während der Zulaufphase. Polare Polymere benötigen aufgrund der geringeren Grenzflächenspannung gegen Wasser weniger Tensid zur Stabilisierung. Folglich ist der Platzbedarf a_s eines SDS-Moleküls größer und damit, bei gleicher Tensidkonzentration, auch der Bedeckungsgrad (vgl. Gleichung 5.5). Während der zweiten Stufe können SDS-Moleküle von den Saatpartikeln desorbieren und in der kontinuierlichen Phase entstandene Precursorpartikel stabilisieren [110,111,119,127].

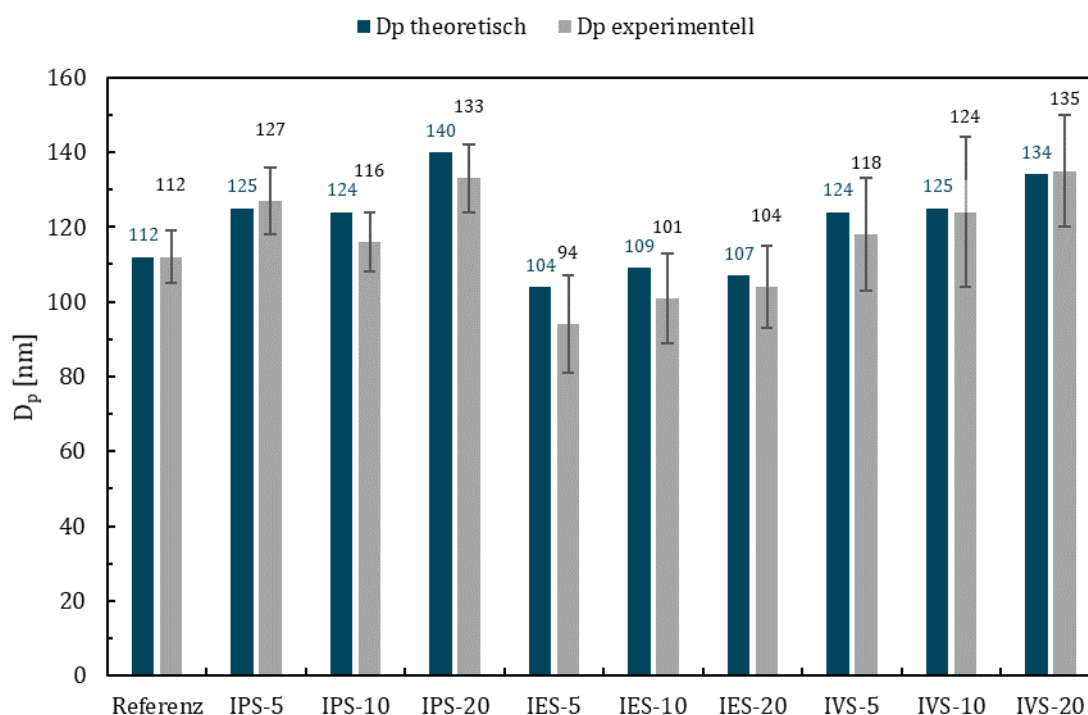


Abbildung 3-28: Darstellung der mit der DLS ermittelten Partikelgröße und der theoretisch berechneten Partikelgröße der semi-kontinuierlichen Emulsionspolymerisation für die Herstellung der inversen Kern-Schale-Morphologie mit den monofunktionellen Glycidylverbindungen.

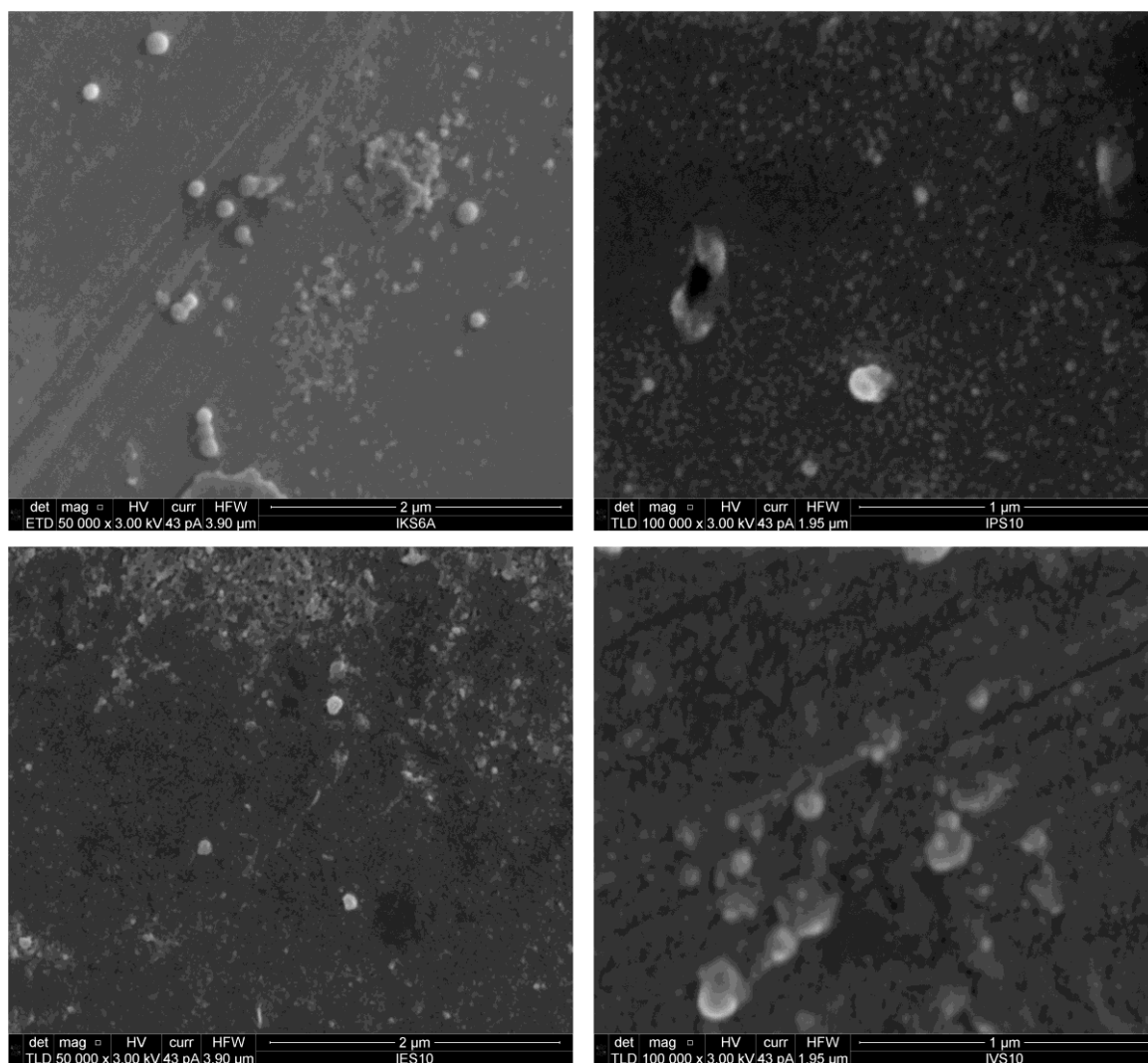


Abbildung 3-29: REM-Aufnahmen der mit der zweistufigen Emulsionspolymerisation hergestellten Polymerpartikel und dem Einbau von 25 % der modifizierten Monoglycidylverbindungen in die erste harte Polymerphase.

Diese kleineren Sekundärpartikel sind in den REM-Aufnahme in Abbildung 3-29 bei der Referenz IKS-6 und den drei Latizes IPS-10, IES-10 und IVS-10 zu erkennen. Die Latexteilchen sind ungleichmäßig geformt und zeigen eine „multi-lobed“ Morphologie. Zum Teil sind koaleszierte Bereiche in den Bildern zuerkennen, was Anzeichen einer unvollständigen Inversion der ersten und zweiten Polymerphase ist.

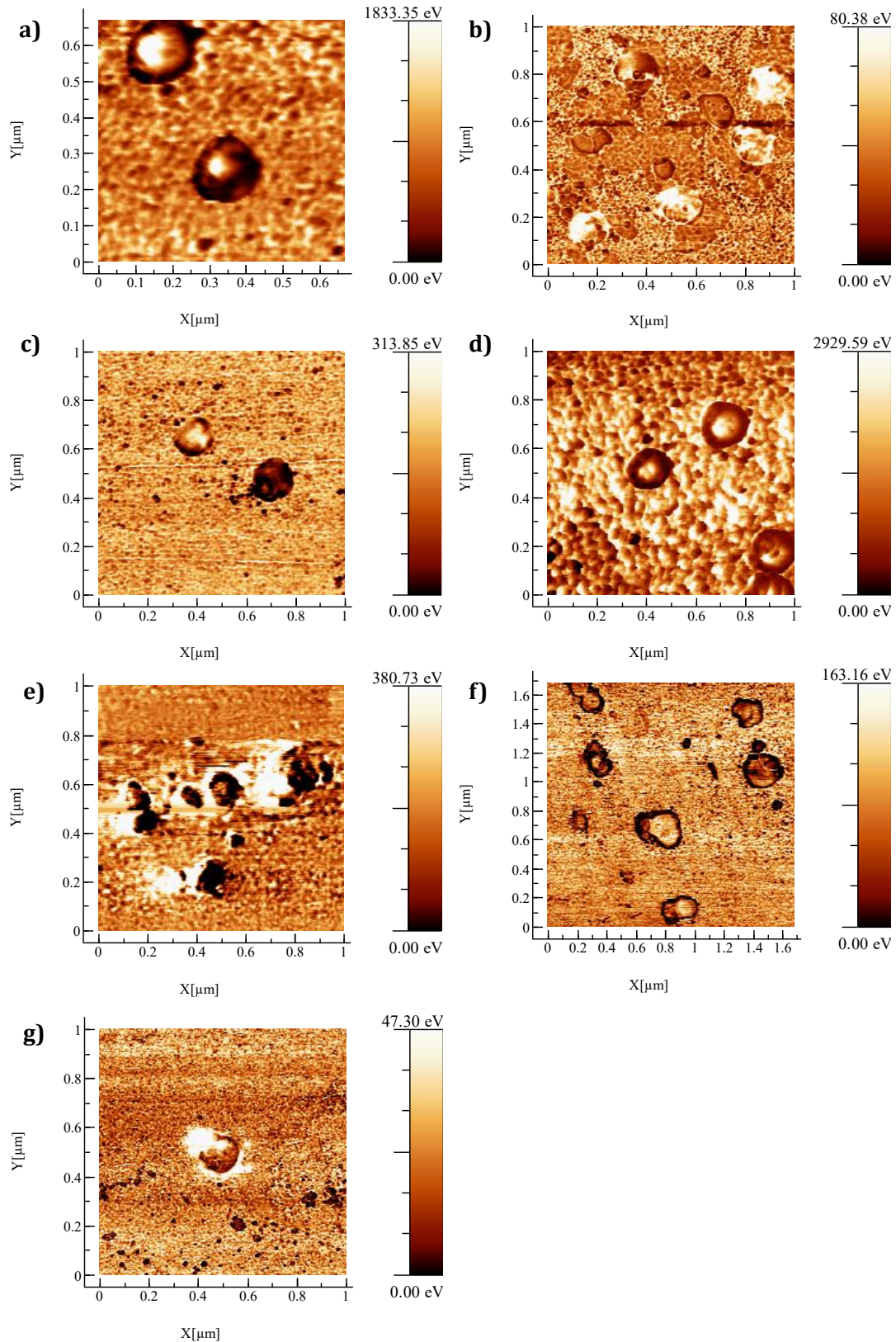


Abbildung 3-30: AFM-Aufnahmen im PeakForce Tapping Modus und der Darstellung der Energiedissipation für die Dispersionen mit dem Einbau der modifizierten Glycidylverbindungen in die harte Phase; a) IKS-6 (COOH-Referenz), b) IKS-8 (OH-Referenz), c) IPS-10, d) IES-10, e) IVS-10, f) IHS-10, g) ICS-10.

Genauere Aussagen bezüglich der Partikelmorphologie sollen mit den AFM-Aufnahmen im PeakForce Tapping Modus in Abbildung 3-30 gemacht werden. Die Darstellung der Energiedissipation zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen der hellen weichen und der dunkleren harten Phase bei a)-g). In den Bildern sind kleinere dunkle Partikel aus der Miniemulsionspolymerisation der ersten harten Stufe zu erkennen. Das Zerfließen der weichen hydrophoben Phase ist bei allen Proben offensichtlich, da die Partikelgröße im Vergleich zur DLS deutlich größer ist.

Eine vollständige Umhüllung durch die harte Polymerstufe hat nicht stattgefunden. Meist sind isolierte Inseln der harten Phase auf der zweiten weichen Phase zu erkennen. Aufgrund der hohen T_g der harten Polymerstufe ist die Diffusion der Ketten trotz reduzierter Molekularmasse zu limitiert um miteinander zu verschmelzen. Allerdings kann auch hier mit dem AFM die genaue Morphologie nicht aufgeklärt werden, da möglicherweise die weiche Phase die zum Substrat migrierte harte Phase in den Bildern verdeckt. Außerdem könnten sich auch Mikrodomänen im weichen Polymer während der Synthese gebildet haben. Genaue Aufklärung würden TEM-Aufnahmen mit Kontrastmittel und Kryoschnitt des Querschliffs geben, was jedoch im Rahmen der Arbeit nicht möglich war.

Der Einfluss von **1**, **2** und **3** auf die T_g ist in Abbildung 3-31 grafisch dargestellt. Alle Polymere weisen zwei getrennte T_g s auf (vergleiche 5.5.4 im Anhang). Die T_g der zweiten, weichen Phase im Bereich von 1-9 °C liegt in der Nähe der theoretisch berechneten T_g . Mit der Copolymerisation von **1** kann bei einer Konzentration von 50 Gew.-% im Polymer die T_g der harten Phase von 75 °C auf 85 °C weiter erhöht werden. Mit dem Einbau von **2** und **3** werden die jeweiligen T_g s der ersten Polymerstufe mit steigender Konzentration verringert. Bei einem Gewichtsanteil von 50 % im harten Polymer erreichen die beiden Systeme eine T_g von jeweils 53 °C (IVS-20) und 39 °C (IES-20). Die Erniedrigung der T_g ist bei dem unverzweigten, linearen C₁₂-C₁₄-Alkylglycidylether am stärksten ausgeprägt.

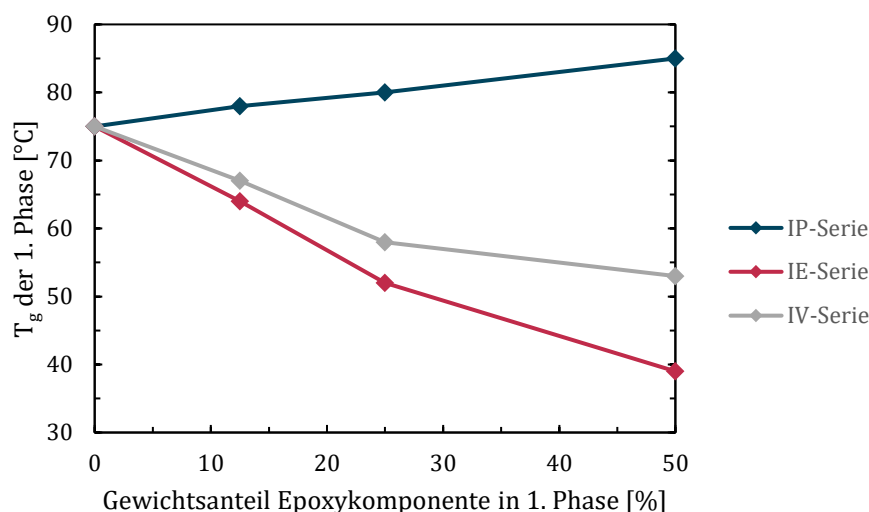


Abbildung 3-31: Darstellung der mit der DSC ermittelten T_g der ersten harten Phase der inversen Kern-Schale-Morphologie bei unterschiedlichen Konzentrationen der monofunktionellen Glycidylverbindungen, Auswertung 1. Heizlauf.

Diglycidylether

Die Polymerisationen der zweiten hydrophoben Phase in Gegenwart des funktionalisierten Saatlatex mit hoher T_g verlaufen unter monomer-starved Bedingungen und erreichen hohe Umsätze ($> 96,9\%$). Während der Synthese kommt es zur begrenzten Koagulatbildung. IHS-5, IHS-10, ICS-5 und ICS-10 weisen jeweils einen Gelgehalt in THF von $80,0 \pm 2,1\%$, $88,9 \pm 1,8\%$, $78,9 \pm 0,9\%$ und $87,3 \pm 1,2\%$ auf. Durch die Verwendung von 1 % MAA in der zweiten Stufe kommt es bereits während der Reaktion zur Ringöffnung der freien Epoxygruppe und zur vorzeitigen Netzwerkbildung. Die finalen Größen der zweistufigen Polymerpartikel zeigen meist die Tendenz zu kleineren Partikelgrößen als theoretisch berechnet (s. Abbildung 3-32). IHS-5 ist mit einer mittleren Partikelgröße von 112 ± 15 nm eine Ausnahme. Ein N_p/N_s -Verhältnis von 0,79 zeigt eine Abnahme der Partikelkonzentration am Ende der Reaktion durch Koagulation auf. Bei den anderen Proben ist das N_p/N_s -Verhältnis > 1 , was ein Indiz für die Bildung neuer Partikel während der Zulaufphase der zweiten Stufe ist.

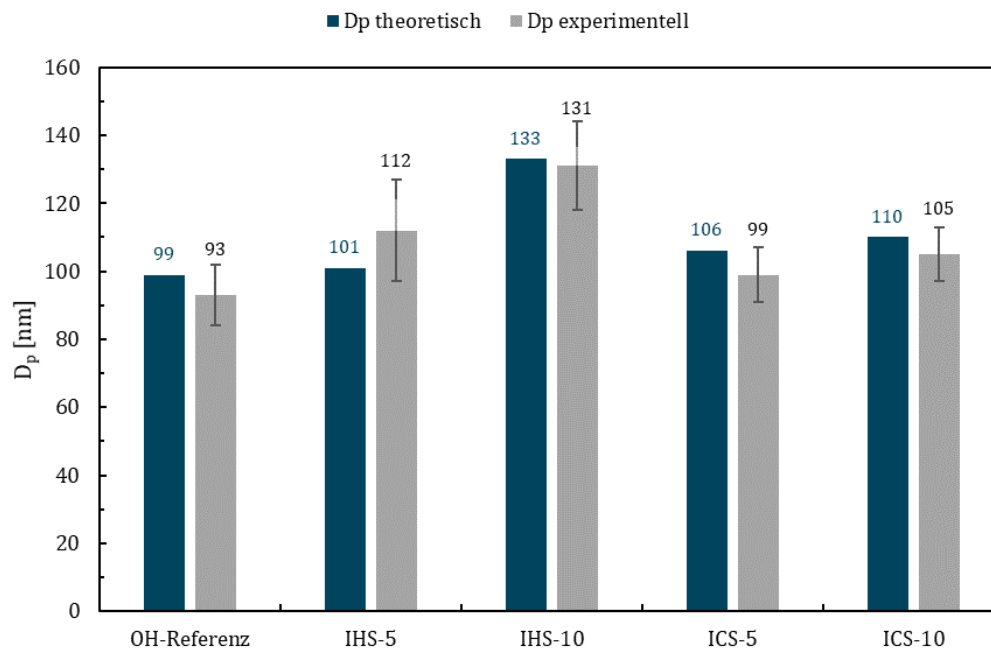


Abbildung 3-32: Darstellung der mit der DLS ermittelten Partikelgröße und der theoretisch berechneten Partikelgröße der semi-kontinuierlichen Emulsionspolymerisation für die Herstellung der inversen Kern-Schale-Morphologie mit den modifizierten Diglycidylethern.

Diese Sekundärpartikel sind in den REM-Aufnahmen in Abbildung 3-33 bei der Referenz IKS-8 und IHS-10 und ICS-10 zu erkennen. Die Latexteilchen sind nicht-sphärisch und unförmig. Die Umhüllung durch die harte Phase ist unvollständig, wie bereits die AFM-Aufnahmen in Abbildung 3-30 gezeigt haben. Die teilweise zerflossene weiche Polymerstufe ist in den REM-Aufnahmen zu erkennen.

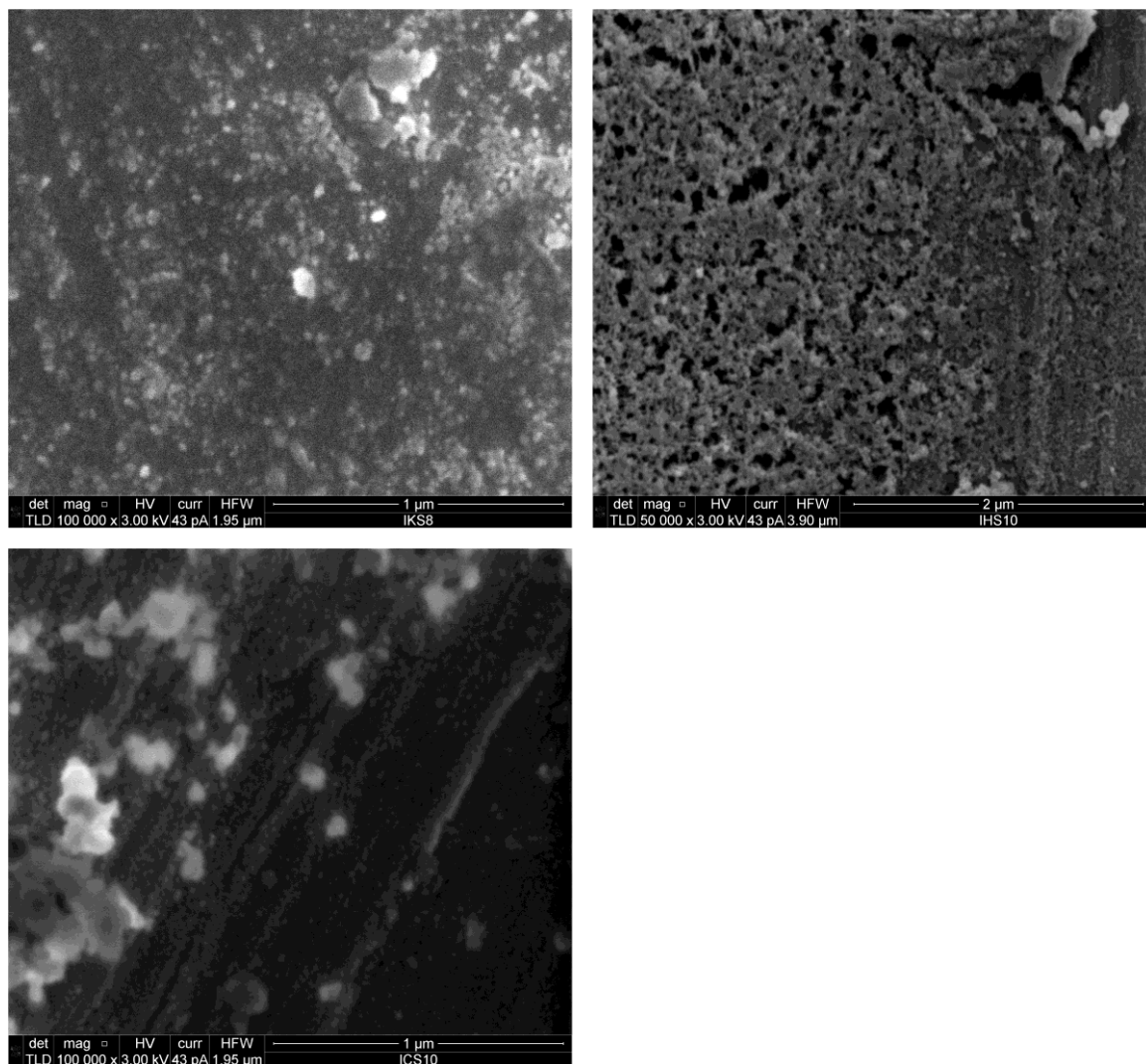


Abbildung 3-33: REM-Aufnahmen der mit der zweistufigen Emulsionspolymerisation hergestellten Polymerpartikel und dem Einbau von 25 % der modifizierten Diglycidylethern in die erste harte Polymerphase.

Der Einfluss der modifizierten Diglycidylether **4** und **5** auf die T_g der ersten harten Phase ist in Abbildung 3-34 grafisch dargestellt. Alle Polymere weisen zwei getrennte T_g s auf (vergleiche 5.5.4 im Anhang). Die T_g der zweiten weichen Phase im Bereich von 1-9 °C liegt in der Nähe der theoretisch berechneten T_g . Während des 2. Heizlaufs kommt es zu keiner Annäherung der beiden T_g -Stufen, was ein Rückschluss auf zwei separierte Polymerphasen im Partikel ist. Mit der Copolymerisation von **4** wird die T_g der harten Phase mit zunehmender Konzentration auf 68 °C (12,5 Gew.-%) und auf 51 °C (25 Gew.-%) aufgrund der linearen Struktur verringert.

Der cycloaliphatische Diglycidylether **5** zeigt dagegen bis einschließlich einem Gewichtsanteil von 12,5 % im Polymer keine signifikanten Änderungen an den

thermischen Eigenschaften. Erst bei einer Konzentration von 25 Gew.-% ist der Einfluss durch eine Erniedrigung der T_g um 8 °C auf 65 °C erkennbar. Durch die „sperrige“ Cyclohexan-Einheit im Molekül ist die T_g -Erniedrigung für **5** weniger stark ausgeprägt [94].

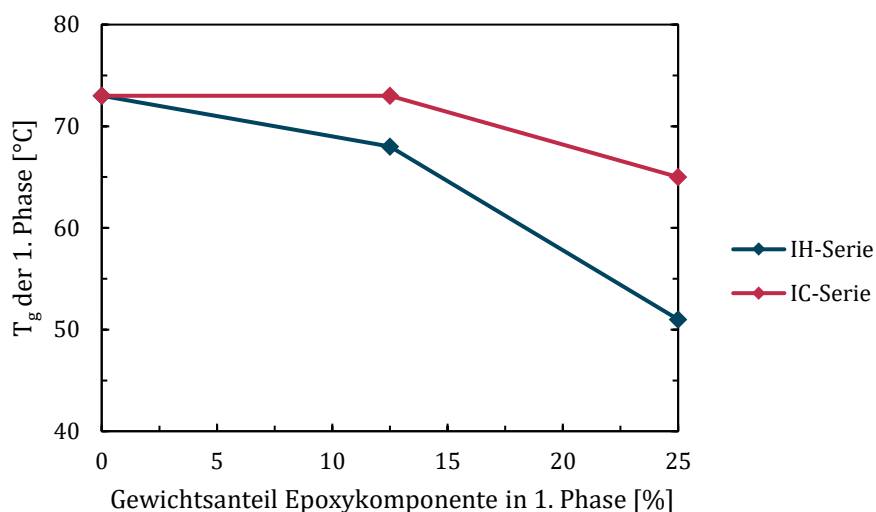


Abbildung 3-34: Darstellung der mit der DSC ermittelten T_g der ersten harten Phase der inversen Kern-Schale-Morphologie bei unterschiedlichen Konzentrationen der modifizierten Diglycidylethern, Auswertung 1. Heizlauf.

3.3 Charakterisierung der Filmeigenschaften

3.3.1 Mindestfilmbildetemperatur

Die Mindestfilmbildetemperatur von Polymerdispersionen korreliert u. a. mit der Glasübergangstemperatur, Partikelgröße, Morphologie und chemischen Zusammensetzung der Polymeren [12,37,227,255]. Deshalb wurde der Einfluss der modifizierten Glycidylverbindungen auf die MFT untersucht.

3.3.1.1 Einphasiger homogener Partikel

Monofunktionelle Glycidylverbindungen

Der Einfluss der drei modifizierten Monoglycidylverbindungen **1**, **2** und **3** auf die MFT der Latizes des einphasigen Latexpartikels zeigt Abbildung 3-35.

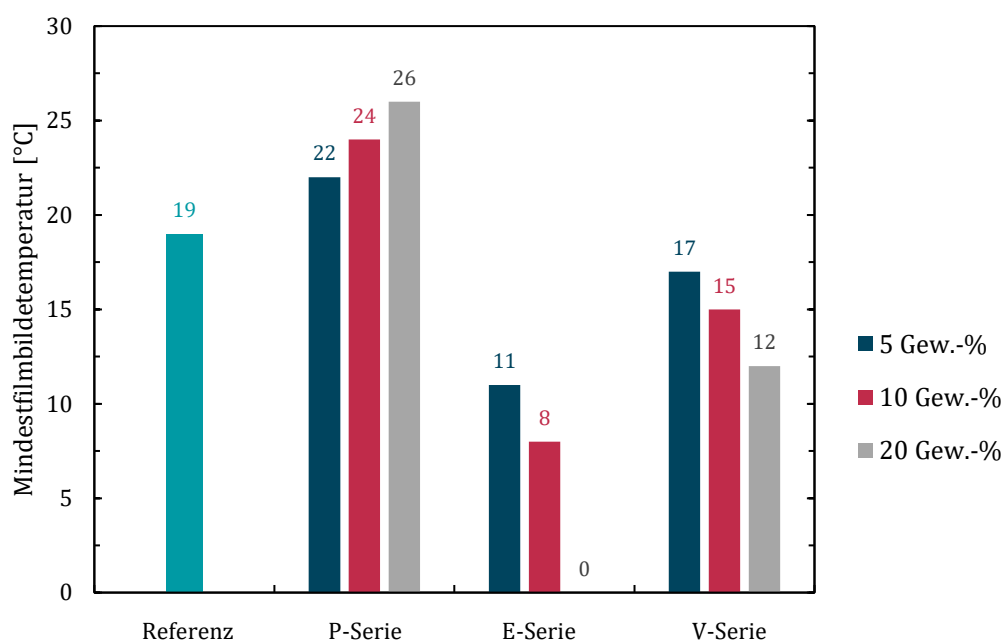


Abbildung 3-35: Darstellung der MFT der Latizes des einphasigen Partikels mit verschiedenen Konzentrationen der modifizierten monofunktionellen Glycidylverbindungen, Nassschichtdicke 100 μm ; Referenz grün.

Die einphasige Referenzdispersion S-5 zeigt eine MFT von 19 °C und liegt damit 11 °C unterhalb der gemessenen T_g des Polymers. Sind hydrophile Gruppen wie Carboxyl- oder Sulfat-Gruppen im Polymer vorhanden, kann sich durch Hydroplastifizierung die MFT solcher Dispersionen deutlich von der T_g des Polymers unterscheiden und zu geringeren Temperaturen verschoben sein [34]. Obwohl die T_g des Polymers mit 30 °C

deutlich oberhalb der vorgesehenen Applikationstemperatur von 23 °C liegt, wird ein klarer homogener Film ausgebildet. Durch Zugabe von 5 Gew.-% des aromatischen Glycidylethers **1** (SP-5) steigt die MFT um 3 °C auf 22 °C. Mit weiterer Erhöhung der Konzentration auf 10 und 20 Gew.-% (SP-10 und SP-20) nimmt die MFT weiter auf 24 °C und 26 °C zu. Bei beiden Dispersionen konnte ohne Zusatz eines Filmbildehilfsmittel (Texanol™) kein homogener Film bei Normklima erzeugt werden. Aufgrund vergleichbarer Partikeldurchmesser kann der Einfluss der Partikelgröße auf die MFT ausgeschlossen werden. Eine auf die MFT weitere wichtige Einflussgröße kann das Molekulargewicht und dessen Verteilung haben, da kürzere Polymerketten an der Partikeloberfläche die Polymerbeweglichkeit erhöht [231].

Durch den Einbau des linearen C₁₂-C₁₄-Alkylglycidylethers **2** (SE-Serie) ist ein klarer Trend zu niedrigeren MFTs mit zunehmender Konzentration, entsprechend zu den gemessenen T_gs zu beobachten. Im Vergleich zur Referenz sinkt die MFT. Mit der zwei- und vierfachen Menge **2** bei SE-10 und SE-20 nimmt die MFT auf 8 und 4 °C ab. Aus technischen Gründen konnte bei der Gradientenplatte zur Bestimmung der MFT die Temperatur am Kryostaten nicht unter 4 °C gesenkt werden. Es kann demzufolge die MFT von SE-20 tiefer liegen. Mit Ausnahme von SE-5 liegen die Differenzen zwischen MFT und T_g, ähnlich der Referenz, bei 11 °C.

Mit der Copolymerisation des hochverzweigten Versäureglycidylester **3** lässt sich ebenfalls eine abnehmende MFT mit höherer Konzentration erkennen. Obwohl die T_g bis einschließlich 10 Gew.-% im Vergleich zur Referenz S-5 unverändert bei ca. 30 °C bleiben, liegt die MFT für SV-5 2 °C und für SV-10 4 °C unterhalb derer. Da die Partikelgrößen vergleichbar sind, kann deren Einfluss auf die Filmbildung ausgeschlossen werden. Eine weitere Konzentrationserhöhung hat eine Absenkung auf 12 °C zur Folge. Ist die MFT-Absenkung in Relation zur T_g für SV-5 und SV-10 mit jeweils 13 °C und 16 °C Unterschied hoch, ist sie bei der höchsten EP-Menge für SV-20 weniger ausgeprägt (Differenz 9 °C).

Diglycidylether

Der Einfluss der modifizierten Diglycidylverbindungen auf die MFT der Latizes nach der Synthese zeigt Abbildung 3-36. Zur Überprüfung der Stabilität der Epoxygruppe während der Lagerung, wurde die MFT der Dispersionen nach 30 Tagen bei 23 °C erneut bestimmt.

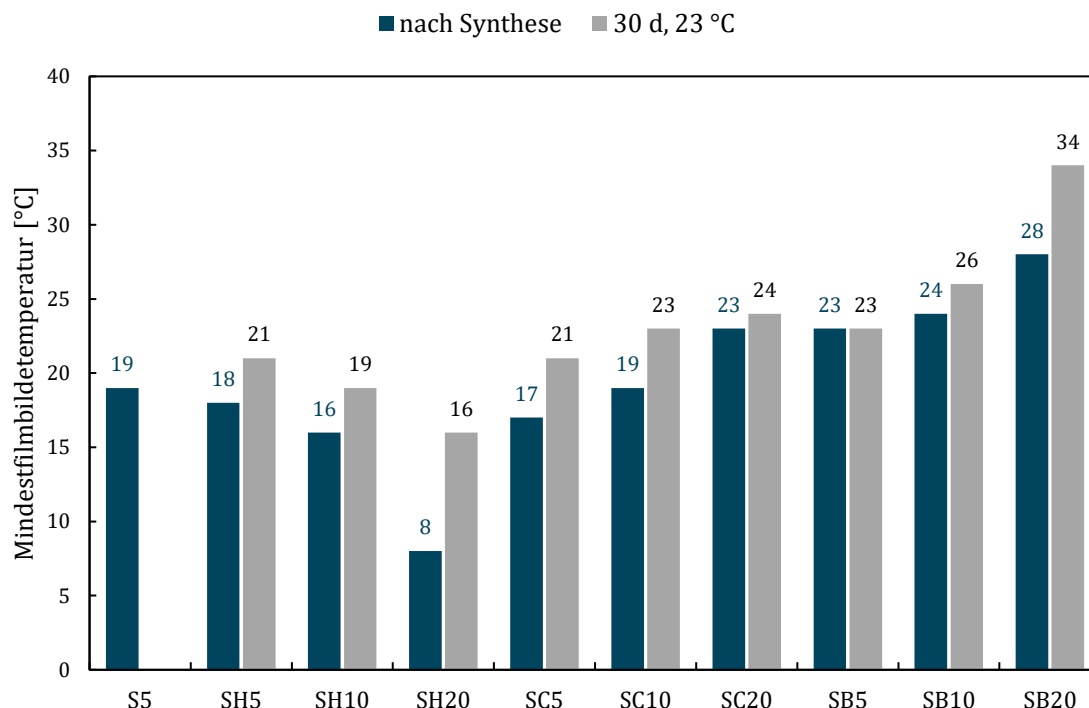


Abbildung 3-36: Darstellung der MFT der Latizes des einphasigen Partikels mit verschiedenen Konzentrationen der modifizierten Diglycidylverbindungen nach der Synthese und nach Lagerung für 30 Tage bei 23 °C, Nassschichtdicke 100 µm.

Die MFT der kompletten SH-Serie und von SC-5 und SC-10 korrelieren mit den jeweiligen T_g s und liegen ca. 10 °C unterhalb derer. Die MFT von SC-20 unterscheidet sich zur T_g des Polymers um 2 °C. Grund für den geringen Unterschied können Vernetzungsstellen im Polymer sein. Durch die hohe Epoxykonzentration kommt es mit den Carboxylgruppen der MAA bereits während der Miniemulsionspolymerisation zu Vernetzungsreaktionen (Gelgehalt von $93,9 \pm 3,1\%$). Eine höhere Vernetzungsdichte erschwert die Koaleszenz der Latexpartikel und erhöht die MFT [12,227].

Im Vergleich zur Referenz mit gleicher T_g (T_g (S-5) = 30 °C) zeigt SB-5 eine um 4 °C höhere MFT. Da sich die mittleren Partikelgrößen der Latizes nicht unterscheiden, kann entweder ein unterschiedliches Molekulargewicht und dessen Verteilung oder der hohe Gelgehalt von SB-5 ($93,5 \pm 2,5\%$) der Grund hierfür sein. Eine deutlich größere Differenz zwischen MFT und T_g weisen SB-10 und SB-20 auf. Liegt die MFT bei 10 Gew.-% von 6 ca. 12 °C unterhalb der T_g , weist SB-20 mit 20 Gew.-% eine um 22 °C erniedrigte MFT auf.

Die MFT nach 30 Tagen Lagerung gibt Aufschluss über den Grad der Vernetzung im Latexpartikel. Mit der Erhöhung des Vernetzungsgrads durch die Reaktion der Epoxy- und Carboxylgruppen ist eine Zunahme der MFT verbunden [78]. Aus Abbildung 3-36 ist eine Zunahme der MFT von 3 °C bei SH-5 und SH-10 zu erkennen. Deutlich ausgeprägt ist die Erhöhung der MFT bei SH-20 mit der höchsten Epoxykonzentration von 8 °C auf 16 °C. Nach 30 Tagen Lagerung nähert sich hier die MFT der T_g des Polymers bis auf 2 °C an. Bei SC-5 und SC-10 kommt es des Weiteren im Verlauf der Lagerung ebenfalls zu einer vorzeitigen Vernetzung der Epoxygruppen, erkennbar an der MFT-Zunahme von jeweils 4 °C. Bei SC-20 scheinen bereits während der Synthese nahezu alle Epoxygruppen abreagiert zu sein. Hinweise hierfür sind die ähnlichen MFT nach der Synthese wie die T_g , der hohe Gelgehalt (93,9 %) und die geringe Erhöhung der MFT während der Lagerung. Ähnlich verhält es sich bei SB-5, da es bei dieser Dispersion zu keiner MFT-Erhöhung kommt. Der hohe Gelgehalt nach der Miniemulsionspolymerisation von $93,5 \pm 2,5$ % legt die Vermutung der vorzeitigen Vernetzungsreaktion der Epoxy- und COOH-Gruppen im Partikel nahe.

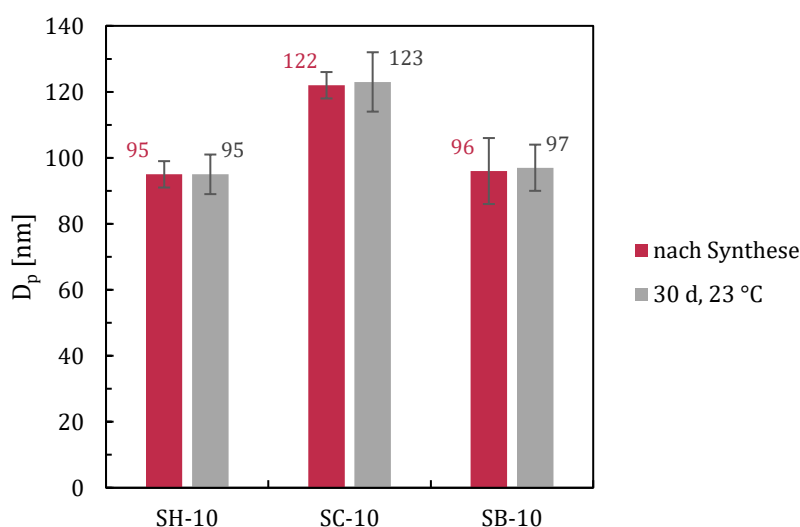


Abbildung 3-37: Darstellung der Partikelgröße D_p der einphasigen Polymerdispersionen mit 10 Gew.-% der modifizierten Diglycidylether nach der Synthese und nach Lagerung für 30 Tage bei 23 °C.

Die höchste MFT-Zunahme, mit Ausnahme von SC-20, zeigen die Polymerdispersionen mit 20 Gew.-% Epoxyanteil. Generell weisen alle Latizes des homogenen Partikels keine Lagerstabilität auf. Da Epoxy- und Carboxylgruppen am

selben Reaktionsort eingesetzt werden, wurden die gelagerten Dispersionen mit 10 Gew.-% Epoxykomponente erneut auf ihren mittleren Partikeldurchmesser mit der DLS, um Aufschluss über inter- oder intrapartikuläre Vernetzungen zu erhalten, überprüft.

Wie aus Abbildung 3-37 ersichtlich wird, weisen die drei Latizes keine Veränderung im Partikeldurchmesser und in der Partikelgrößenverteilung nach Lagerung auf. Die Vernetzungsreaktionen scheinen intrapartikulär stattzufinden.

3.3.1.2 Weicher Kern/harte Schale-Morphologie

Monofunktionelle Glycidylverbindungen

Der Einbau der modifizierten Epoxykomponenten **1**, **2** und **3** in die weiche Phase und deren Einfluss auf die MFT zeigt Abbildung 3-38. Die Referenz KS-7 hat eine MFT von 9 °C. Die Filmbildung wird von der weichen Phase bestimmt. Mit Zugabe von 5, 10 und 20 Gew.-% des aromatischen Glycidylethers **1** ist ein Anstieg auf 22 °C zu erkennen. Die T_g s der weichen Phase liegen bei KPS-10 mit 24 °C und bei KPS-20 mit 30 °C über der Applikationstemperatur. Der geringe Anteil von Carboxylgruppen (1 % MAA) in der hydrophoben Phase für die Hydroplastifizierung und unvernetzte Polymerketten (kein Gelanteil) beeinflussen die Filmbildung positiv.

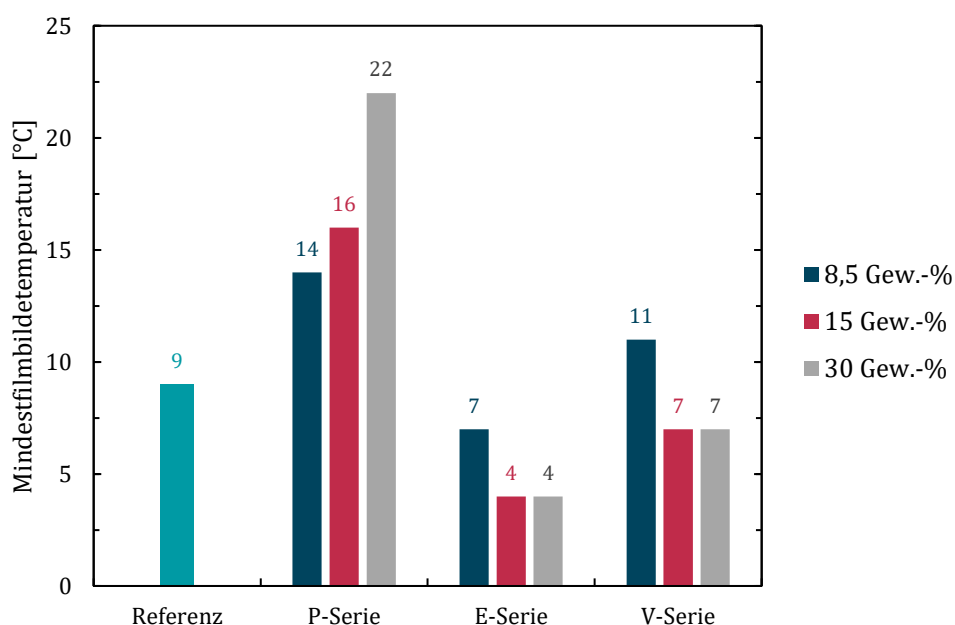


Abbildung 3-38: Darstellung der MFT der Kern/Schale-Morphologie mit verschiedenen Konzentrationen der modifizierten monofunktionellen Glycidylverbindungen, Nassschichtdicke 100 µm.

Durch den Einbau von 8,5 Gew.-% des linearen C₁₂-C₁₄-Aklylglycidylethers **2** (E-Serie) ist eine Abnahme der MFT auf 7 °C zu beobachten, was auf eine Erniedrigung der T_g des Polymers KES-5 zurückzuführen ist. Eine weitere Konzentrationserhöhung hat jeweils die geringsten MFTs < 4 °C zur Folge und kann mit der Gradientenplatte nicht mehr genauer bestimmt werden.

Beim hoch verzweigten Glycidylester **3** mit 8,5 Gew.-% (V-Serie) ist zunächst eine leichte Zunahme der MFT auf 11 °C trotz unveränderter T_g des Polymers der weichen Phase erkennbar. Wird die Konzentration auf 15 Gew.-% erhöht, sinkt die MFT auf 7 °C. Eine weitere Verdoppelung von **3** auf 30 Gew.-% hat keine weitere Abnahme der MFT zur Folge. Die Differenz zwischen T_g und MFT bleibt konstant.

Diglycidylether

Die Abhängigkeit der MFT bei den difunktionellen Glycidylethern vom Lagerungszeitraum zeigt Abbildung 3-39.

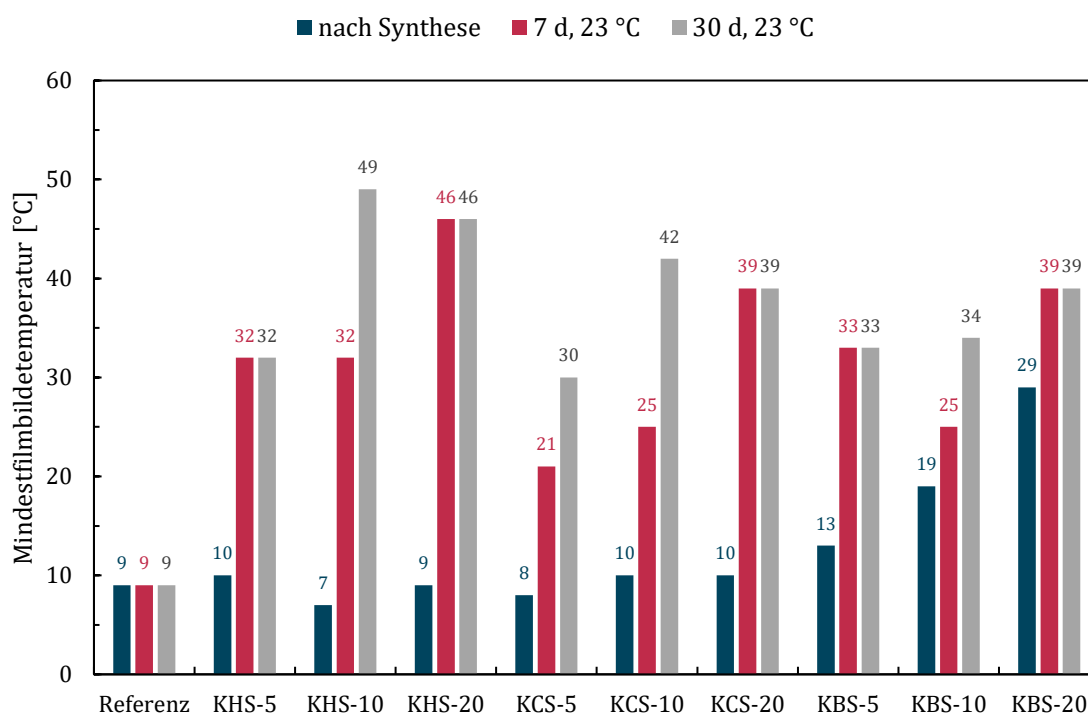


Abbildung 3-39: Darstellung der MFT der Kern/Schale-Morphologie mit verschiedenen Konzentrationen der modifizierten Diglycidylverbindungen nach der Synthese und nach Lagerung für 7 und 30 Tage bei 23 °C, Nassschichtdicke 100 µm.

Die MFT von **4** und **5** ist mit der der Referenz (MFT = 9 °C) vergleichbar, da die weiche Phase aller Polymere ähnliche T_g s aufweisen (vgl. 3.2.4.1). Der Einbau des EP-Harzes **6** in die weiche Phase weist jeweils die höchste MFT nach der Synthese auf und bildet bei 30 Gew.-% keinen homogenen, rissfreien Film. Nach Lagerung von 7 und 30 Tagen ist eine signifikante Änderung der MFT bei allen Systemen zu erkennen. Durch die vorzeitige Vernetzungsreaktion der freien Epoxy- und Carboxylgruppen wird die Interdiffusion der Polymerketten und damit die Koaleszenz der Partikel beeinträchtigt und die Filmbildung erschwert. Als Folge der Netzwerkbildung steigt die MFT der Dispersionen an.

Des Weiteren ist während der Lagerung auch eine deutliche Zunahme der Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung ersichtlich. Die frühzeitige Vernetzungsreaktion findet aufgrund der unvollständigen Umhüllung des Kerns deshalb intra- und interpartikulär statt, da Latexteilchen miteinander koagulieren (vgl. REM-Aufnahmen in Abbildung 3-26).

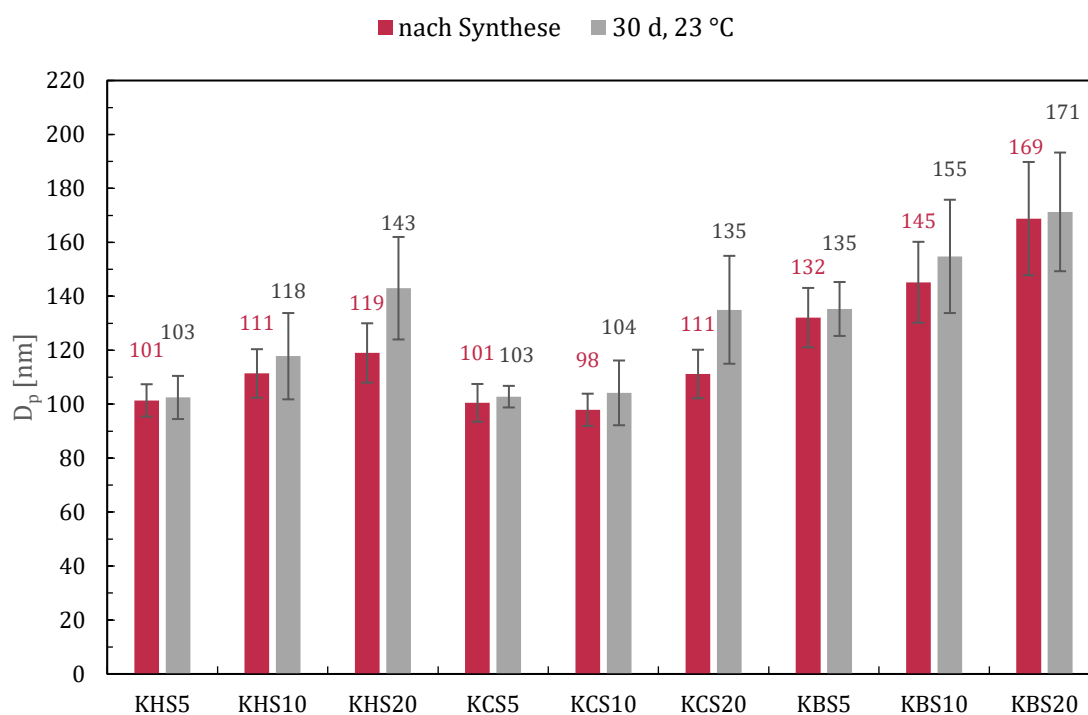


Abbildung 3-40: Darstellung der Partikelgröße D_p der Kern/Schale-Morphologie mit den modifizierten Diglycidylether nach der Synthese und nach Lagerung für 30 Tage bei 23 °C.

3.3.1.3 Inverse weicher Kern/harte Schale-Morphologie

Monofunktionelle Glycidylverbindungen

Der Einbau von **1-3** in die harte Phase (erste Stufe) und deren Einfluss auf die MFT zeigt Abbildung 3-41. Die Referenz weist eine MFT von 6 °C auf. Mit Zugabe von 12,5 Gew.-% und 25 Gew.-% des aromatischen Glycidylethers **1** ist zunächst ein geringer Anstieg der MFT auf 8 °C und 9 °C zu erkennen. Das weiche Polymer ($T_g = 3\text{ °C}$ und 9 °C) mit 60 % Gewichtsanteil im Partikel bildet die kontinuierliche Phase im Film. Die Filmbildung wird von der weichen Phase bestimmt. Bei 50 Gew.-% erfolgt eine sprunghafte Zunahme der MFT auf 20 °C und der Einfluss der harten Phase mit einem T_g von 85 °C auf die Filmbildung wird signifikanter.

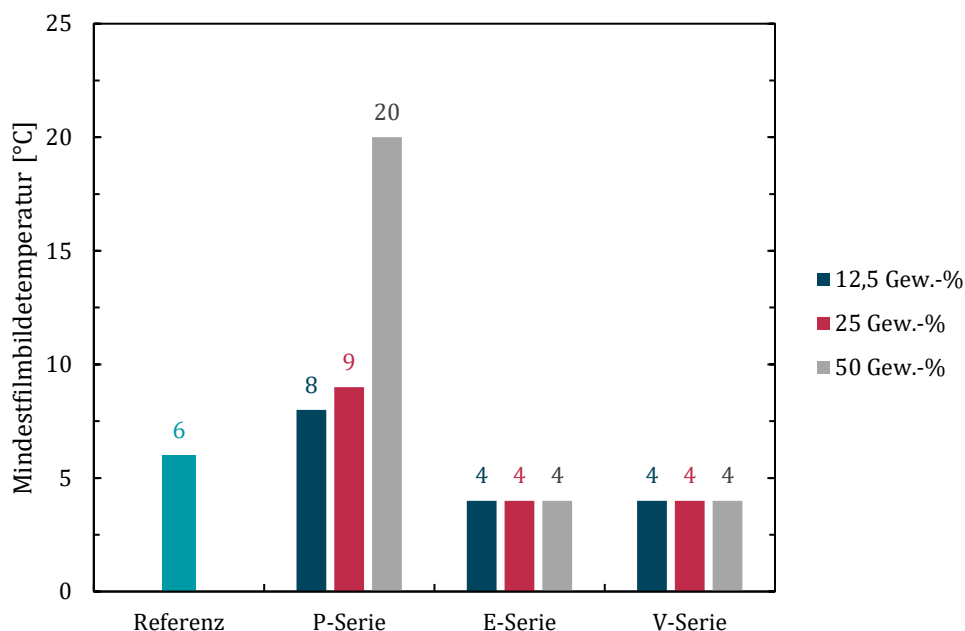


Abbildung 3-41: Darstellung der MFT der inversen Kern/Schale-Morphologie mit verschiedenen Konzentrationen der modifizierten monofunktionellen Glycidylverbindungen, Nassschichtdicke 100 µm.

Die MFT der IE- und IV-Serie liegen bei allen Konzentrationen unterhalb 4 °C. Da sich mit der Zugabe von **2** und **3** die T_g der harten Phase verringert und die Filmbildung von der weichen Phase bestimmt wird, liegen die MFTs folglich unterhalb derer der Referenz.

Diglycidylether

Der Einfluss der modifizierten Diglycidylverbindungen auf die MFT nach der Synthese zeigt Abbildung 3-42. Zur Überprüfung der Stabilität der Epoxygruppe während der Lagerung, wurde die MFT der Dispersionen nach 7 und 30 Tagen bei 23 °C und die mittlere Partikelgröße (s. Abbildung 3-43) erneut bestimmt.

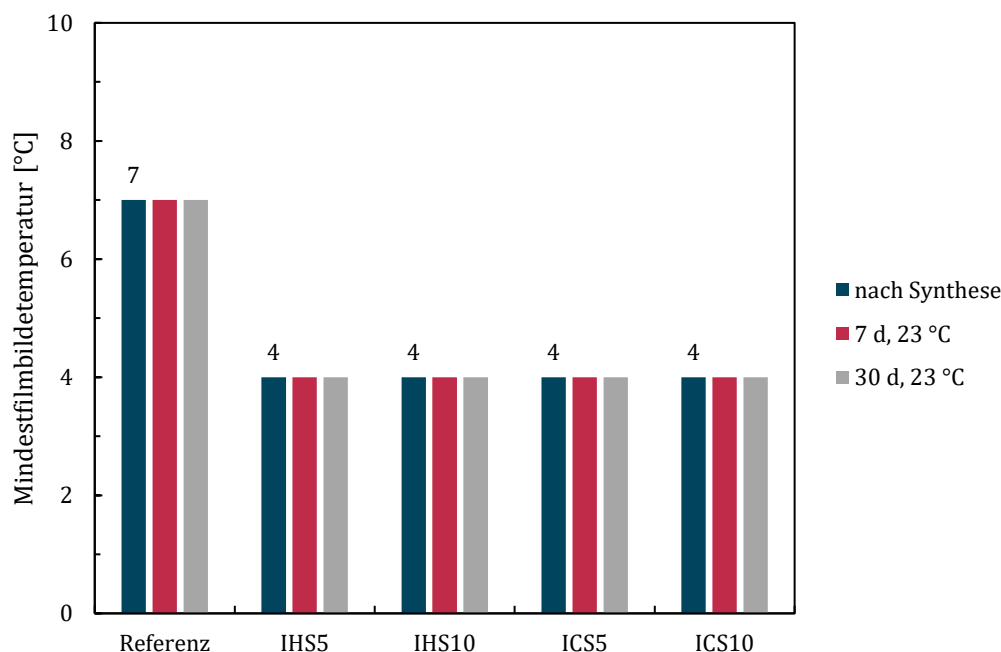


Abbildung 3-42: Darstellung der MFT der Kern/Schale-Morphologie mit verschiedenen Konzentrationen der modifizierten Diglycidylverbindungen nach der Synthese und nach Lagerung für 7 und 30 Tage bei 23 °C, Nassschichtdicke 100 µm.

Die MFT der OH-funktionellen Referenz liegt bei 7 °C und bleibt während der Lagerung unverändert. Die Differenz zwischen der T_g der weichen Phase (10 °C, 1. Heizlauf) und der MFT beträgt 3 °C. Da die für die Filmbildung verantwortlichen T_g s der weichen Phase der epoxyhaltigen Latizes (IHS- und ICS-Serie) zwischen 2-6 °C liegen, wird die Auswirkung der Lagerung durch die MFT-Bestimmung nicht vollständig aufgeklärt. Die MFTs der epoxygruppenhaltigen Dispersionen bleiben während der Lagerung über 30 Tage unverändert.

Wie aus Abbildung 3-43 ersichtlich wird, weisen die Latizes mit der geringsten Epoxykonzentration IHS-5 und ICS-5 keine Veränderung im Partikeldurchmesser und in der Partikelgrößenverteilung auf und bleiben während der Lagerung stabil. Bei IHS-10 und ICS-10 hingegen ist eine Zunahme erkennbar. Da die zweite, weiche Phase 1 % MAA enthält und nicht komplett vom ersten polaren Polymer umhüllt wird,

koaleszieren die Latexteilchen durch die einsetzende Vernetzungsreaktion zwischen Epoxy- und Carboxylgruppen teilweise miteinander. Die Folge ist eine Zunahme des mittleren Partikeldurchmessers. Aufschluss über die Nachvernetzung während der Lagerung gibt die Gelgehaltbestimmung nach 30 Tagen. Bei IHS-10 kommt es zu einer Zunahme um ca. 5 % auf $94,3 \pm 0,9$ %, ICS-10 nimmt auf $95,4 \pm 2,4$ % zu.

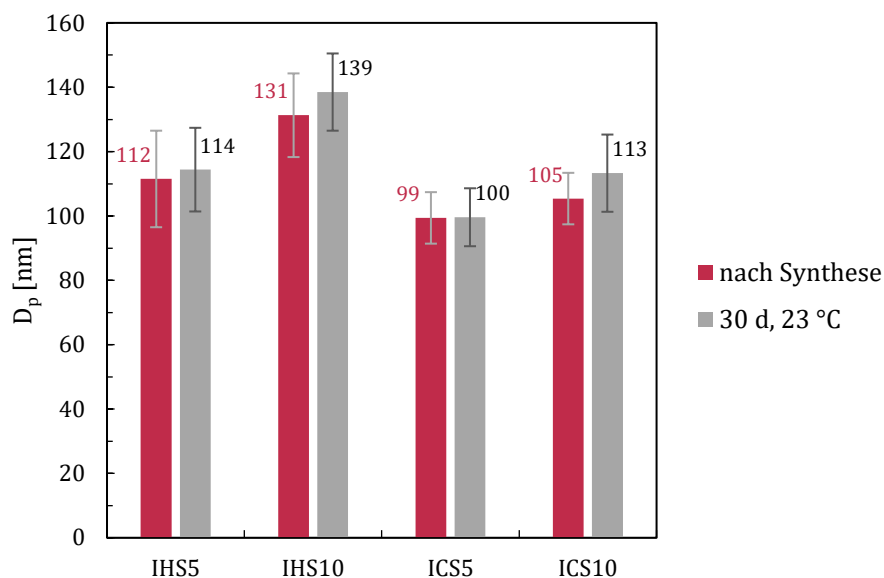


Abbildung 3-43: Darstellung der Partikelgröße D_p der inversen Kern/Schale-Morphologie mit 12,5 und 25 Gew.-% der modifizierten Diglycidylether nach der Synthese und nach Lagerung für 30 Tage bei 23 °C.

3.3.1.4 Vergleich der Polymerdispersionen

Generell weisen alle Latizes eine im Vergleich zur berechneten Gesamt- T_g der Copolymere geringere MFT auf. Im Fall der zweiphasigen Systeme der K- und I-Serie wird die Filmbildung von der weichen Phase bestimmt. Trotz gleicher chemischer Gesamtzusammensetzung zeigen die mehrphasigen Dispersionen mit den modifizierten Glycidylverbindungen deutlich niedrigere MFTs als die einphasigen Latizes. Für die MFT ergibt sich folgende Reihenfolge: I-Serie < K-Serie < S-Serie. Durch den Einbau der Carboxyl-, Hydroxyl- und Phosphatgruppen von MAA, HEMA und Sipomer® PAM-200 und der Reduzierung des Molekulargewichts mit einem Kettenregler (3-Isoocetyl-mercaptopropionat oder 1-Dodecanthiol) wird die Hydroplastifizierung der harten Polymerphase begünstigt und die MFT im Vergleich zum einphasigen Partikel deutlich verringert [10,16,34–36].

Die vorzeitige Ringöffnung und Vernetzung während der Synthese erhöht die MFT bei den difunktionellen Epoxykomponenten. Bei der Lagerung kommt es bei allen Systemen der carboxylfunktionellen S- und K-Serie zu einer signifikanten Zunahme der MFT. Gleichzeitig ist eine deutliche Zunahme des mittleren Partikeldurchmessers vor allem bei den zweiphasigen Latizes erkennbar, was auf eine ausgeprägte interpartikuläre Vernetzungsreaktion schließen lässt. Beim einphasigen Latexsystem findet vorwiegend eine intrapartikuläre Gelbildung während der Synthese und Lagerung statt. Bei der inversen Kern-Schale-Morphologie (I-Serie) kann aufgrund der Substitution von MAA durch 2-Hydroxyethylmethacrylat kein Anstieg der MFT innerhalb von 30 Tagen ermittelt werden. Die geringe T_g der weichen, filmbildenden Phase ($< 5\text{ °C}$) und die untere Temperaturgrenze der verwendeten Gradientenplatte lassen keine MFT-Ermittlung unterhalb 4 °C zu. Allerdings ist aus der Messung mit der dynamischen Lichtstreuung bei IHS-10 und ICS-10 eine leichte Zunahme der mittleren Partikelgröße erkennbar. Grund hierfür kann entweder die geringe Stabilisierung mit SDS als Emulgator oder die Koaleszenz der Latexpartikel aufgrund von Nachvernetzungsreaktionen (Zunahme des Gelgehalts) während der Lagerung sein.

3.3.2 Mechanische Eigenschaften

Der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften wurde anhand von Zugversuchsmessungen bei 23 °C und 50 % rel. F. untersucht. Die Integration der Fläche unterhalb der Spannungs-Dehnungs-Kurve liefert die Bruchenergie und gibt Aufschluss über die Zähigkeit und Flexibilität der getesteten polymeren Filme [94]. Da es bei der Präparation einiger Filme zum Bruch gekommen ist, wurde zusätzlich die Pendeldämpfung nach *König* auf Glas mit einer Nassschichtdicke von 200 µm nach 30 Tagen Trocknung bei 23 °C und 50 % rel. F. bestimmt.

3.3.2.1 Einphasiger homogener Partikel

Abbildung 3-44 und Tabelle 5-22 im Anhang geben die Ergebnisse der Zugversuche und die mechanischen Eigenschaften der Filme wieder. Bei der SH-, SC- und SB-Serie wurde bei der Herstellung der freien Filme für den Zugversuch zusätzlich 2 % Texanol™ und 6 % Butyldiglycol (BDG) verwendet. Das hydrophile BDG soll dabei die harte, polare Phase während der Filmtrocknung plastifizieren [262]. Für die Proben SP-20, SH-10, SH-20, SC-10, SC-20 und SB-20 konnten aufgrund von Bruchstellen und Rissen im Film keine intakten Prüfkörper erzeugt werden.

Die Referenz zeigt duktilen Verhalten und weist oberhalb einer Streckgrenze von 19 ± 1 MPa plastische Verformung auf und widersteht einer Dehnung von bis zu 215 ± 1 %. Mit zunehmender Konzentration von **1** steigt sowohl der E-Modul auf 753 ± 47 MPa, die Zugfestigkeit und Bruchspannung an. Gleichzeitig ist der Einbau aber mit einer drastischen Abnahme der Bruchdehnung und der Bruchenergie verbunden. Die Polymerfilme verhalten sich spröde und brüchig. Mit der Zugabe der linearen Verbindung **2** ist ein steiler Abfall des E-Moduls, der Streck- und Bruchspannung, der Zugfestigkeit und Bruchenergie verbunden. Die Bruchdehnung steigt auf das Doppelte an. SE-10 weist in der E-Reihe ein Maximum bei der Zugfestigkeit, Bruchspannung und Bruchenergie auf. Die langen Seitenketten erhöhen zum einen die Flexibilität und zum anderen durch Verschlaufungen die Zugfestigkeit und Bruchdehnung [263]. Die Werte der Pendeldämpfung sinken mit steigender Konzentration von **2**, was auf eine abnehmende Filmhärte schließen lässt. Mit dem Einbau des verzweigten Glycidylesters **3** ist bis 10 % zunächst nur eine geringe Abnahme der Steifigkeit verbunden. Bei 20 % erfolgt ein steiler Abfall des E-Moduls

auf 61 ± 11 MPa, der mit der T_g -Abnahme von 9°C einhergeht. Bei der Bruchdehnung der freien Polymerfilme ist mit steigender Konzentration von **3** kein eindeutiger Trend zu erkennen. Die Pendelhärte ist für SV-5 und SV-10 mit 51 s und 49 s deutlich höher als bei der Referenz (37 ± 1 s), wodurch sich mit **3** ein positiver Einfluss auf die Filmhärte trotz gleicher T_g zeigt.

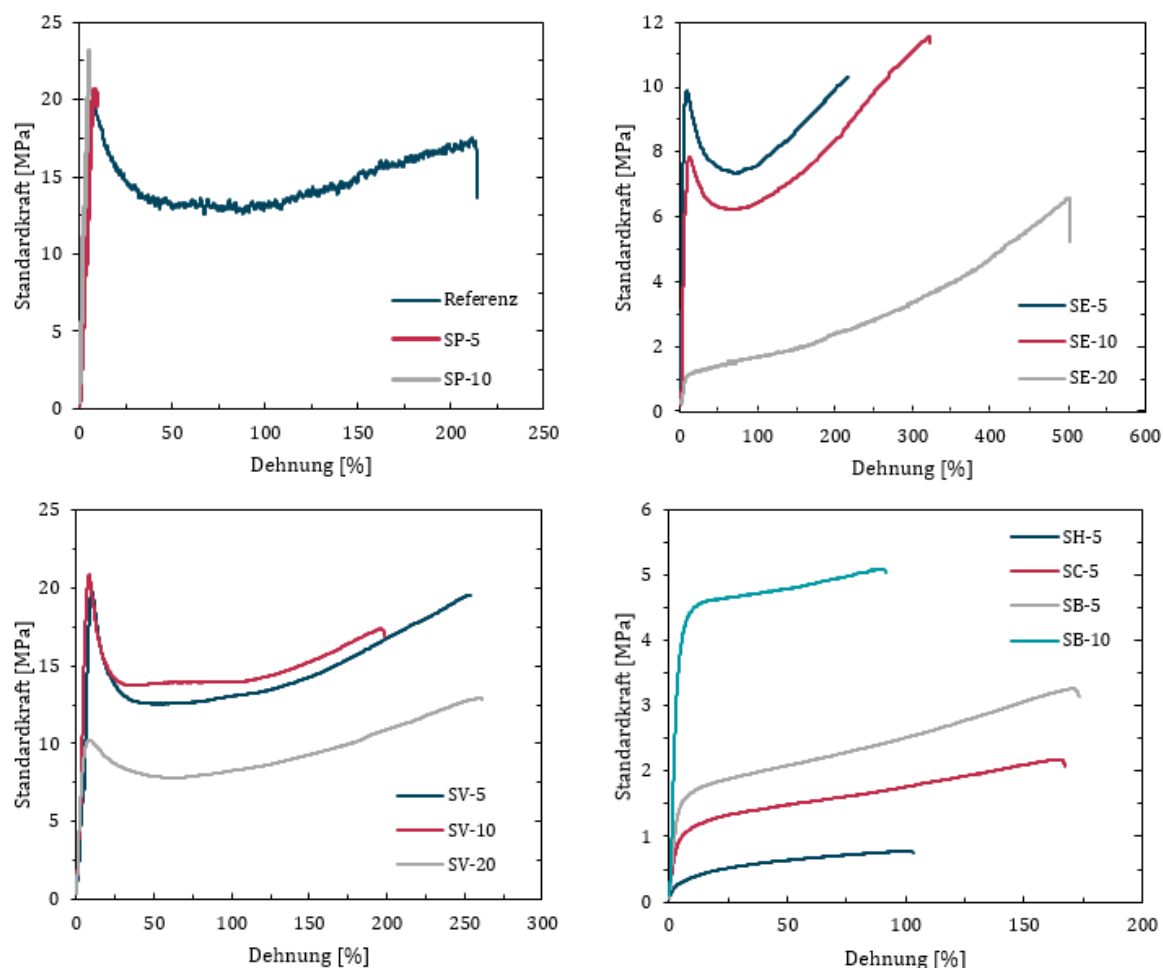


Abbildung 3-44: Spannungs-Dehnungs-Kurven des einphasigen, homogenen Latexpartikel und dem Einbau der modifizierten Glycidylverbindungen.

Die mechanischen Eigenschaften der modifizierten Diglycidylether sind aufgrund der Plastifizierung durch restliches Koaleszenzmittel geringer. Bei allen Spannungs-Dehnungs-Kurven ist ein elastomerähnliches Verhalten ohne Streckgrenze erkennbar. Alle drei Proben weisen vergleichbare Gelgehalte auf. Verantwortlich für die höhere Zugfestigkeit und Härte bei der B-Serie ist die Wechselwirkung der Phenylringe der Bisphenol A-Komponente und die höhere T_g . Mit 10 % von **6** in SB-

10 ist eine weitere Zunahme der mechanischen Festigkeit erkennbar, gleichzeitig verringert sich die Flexibilität der Filme.

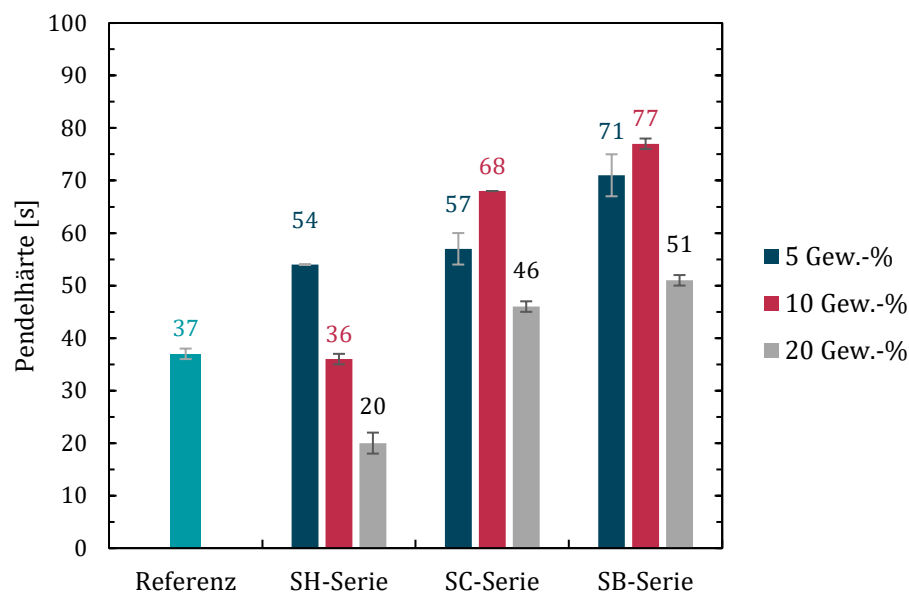


Abbildung 3-45: Ergebnisse der Pendeldämpfung nach *König* bei der einphasigen Dispersion und dem Einbau der modifizierten Diglycidylether nach 24 h Trocknung bei 40 °C und 30 Tagen bei 23 °C und 50 % rel. F. mit einer Nassschichtdicke von 200 µm.

Die Werte der Pendeldämpfung in Abbildung 3-45 der SH-Serie sinken deutlich, wie die T_g und MFT mit zunehmender Menge von **4**. Obwohl die T_g niedriger liegt als die Referenz, werden aufgrund des hohen Gelgehalts und Vernetzungen im Film eine höhere Pendelhärte mit 54 s gemessen. Bei SC-10 und SB-10 kommt es zunächst zu einer Zunahme der Härte bei 10 %, gefolgt von einer Abnahme auf einen geringeren Anfangswert. Trotz, im Vergleich zur Referenz, geringerer T_g s der SC-Serie liegen deren Pendelhärten über 37 ± 1 s. Grund für die Zunahme der Filmhärte bei 10 % ist die höhere Netzwerkdicke zwischen Epoxy- und Carboxylgruppen und die Wechselwirkung der Cyclohexanringen bei **5** und Phenylringen bei **6**. Ab einer Konzentration von 20 % wirken sich die Vernetzungsstellen negativ auf die Koaleszenz der Latexpartikel aus und es resultiert ein mechanisch schwächerer Film. Die Pendeldämpfung zeigt unterschiedliche Ergebnisse im Vergleich zu den Zugversuchen für die Filme SH-5, SC-5, SB-5 und SB-10. Die Filme auf Glas weisen eine höhere Härte als die Referenz auf und wurden ohne Koaleszenzmittel appliziert. Das bedeutet, die freien Filme für die Zugversuche sind nach 24 h bei 40 °C und

anschließenden 14 Tage bei Normklima immer noch mit Filmbildehilfsmittel plastifiziert.

3.3.2.2 Weicher Kern/harte Schale-Morphologie

Die Spannungs-Dehnungs-Kurve der zweiphasigen Referenzdispersion KS-7 in Abbildung 3-46 weist plastische Deformation mit einer Verfestigung bei zunehmender Dehnung auf. Die freien Filme widerstehen einer Deformation von über 200 %. Mit dem Einbau von **1** in die erste Polymerstufe ist eine deutliche Zunahme der Härte und Steifigkeit verbunden (siehe Tabelle 5-23). Bereits eine Gesamtkonzentration von 5 % im Partikel erhöhen den Zugmodul und die Zugfestigkeit von jeweils 327 ± 59 MPa und 18 ± 2 MPa auf 756 ± 75 MPa und 28 ± 1 MPa. Die Bruchdehnung wird vergleichsweise gering von 226 ± 23 % auf 148 ± 12 % reduziert. Eine weitere Konzentrationserhöhung auf 10 % bei KPS-10 führt zu keiner signifikanten Zunahme im E-Modul und der Zugfestigkeit. Bei der Deformation und der Bruchenergie der Filme hingegen wird eine drastische Abnahme auf 22 ± 3 % und 5 J cm^{-3} ermittelt. Außerdem zeigen die Ergebnisse der Pendeldämpfung ebenfalls eine Zunahme der Härte mit steigender Konzentration auf bis zu 100 s bei KPS-20.

Mit der Copolymerisation von **2** nehmen die mechanischen Eigenschaften und die Bruchenergie kontinuierlich ab, die Bruchdehnung bleibt unverändert. Die geringste Zugfestigkeit von **1**, **2** und **3** zeigt KES-20 mit 9 ± 1 MPa. Durch die zunehmende Hydrophobizität wird die Phasenkompatibilität mit der polareren Phase und damit die Adhäsion an der Grenzfläche der Polymere verringert. Dies hat eine Abnahme in der Zugfestigkeit und Streckgrenze zur Folge [263]. Die zunehmenden Dämpfungseigenschaften mit steigender Konzentration von **2** zeigt die Pendelhärte der Filme auf (vergleiche Tabelle 5-17 im Anhang).

Mit dem Einbau des modifizierten Glycidylesters **3** von bis zu 10 % ist nur eine geringe Abnahme der mechanischen Eigenschaften verbunden. Des Weiteren bleibt die Dehnung bis zum Bruch mit der der Referenz vergleichbar. Zwischen 10 und 20 % Gesamtkonzentration erfolgt ein deutlicher Abfall im E-Modul von 249 ± 26 MPa auf 142 ± 33 MPa, der Bruchdeformation von 203 ± 6 % auf 132 ± 24 % und damit auch der Energie bis zum Versagen des Polymerfilms (von 27 J cm^{-3} auf $16 \pm 3 \text{ J cm}^{-3}$). Die Pendelhärte wird auf 32 s reduziert. Die geringere mechanische Stärke der Filme ist wiederum auf eine abnehmende Verträglichkeit der weichen und harten

Polymerstufe im zweiphasigen Latexpartikel zurückzuführen. Überraschenderweise weisen die Filme mit dem langkettigen Alkylglycidylether **2** (niedrigere T_g) einen vergleichbaren und, im Fall von 20 %, sogar einen höheren E-Modul als mit **3** auf. Der Bruchwiderstand ist identisch.

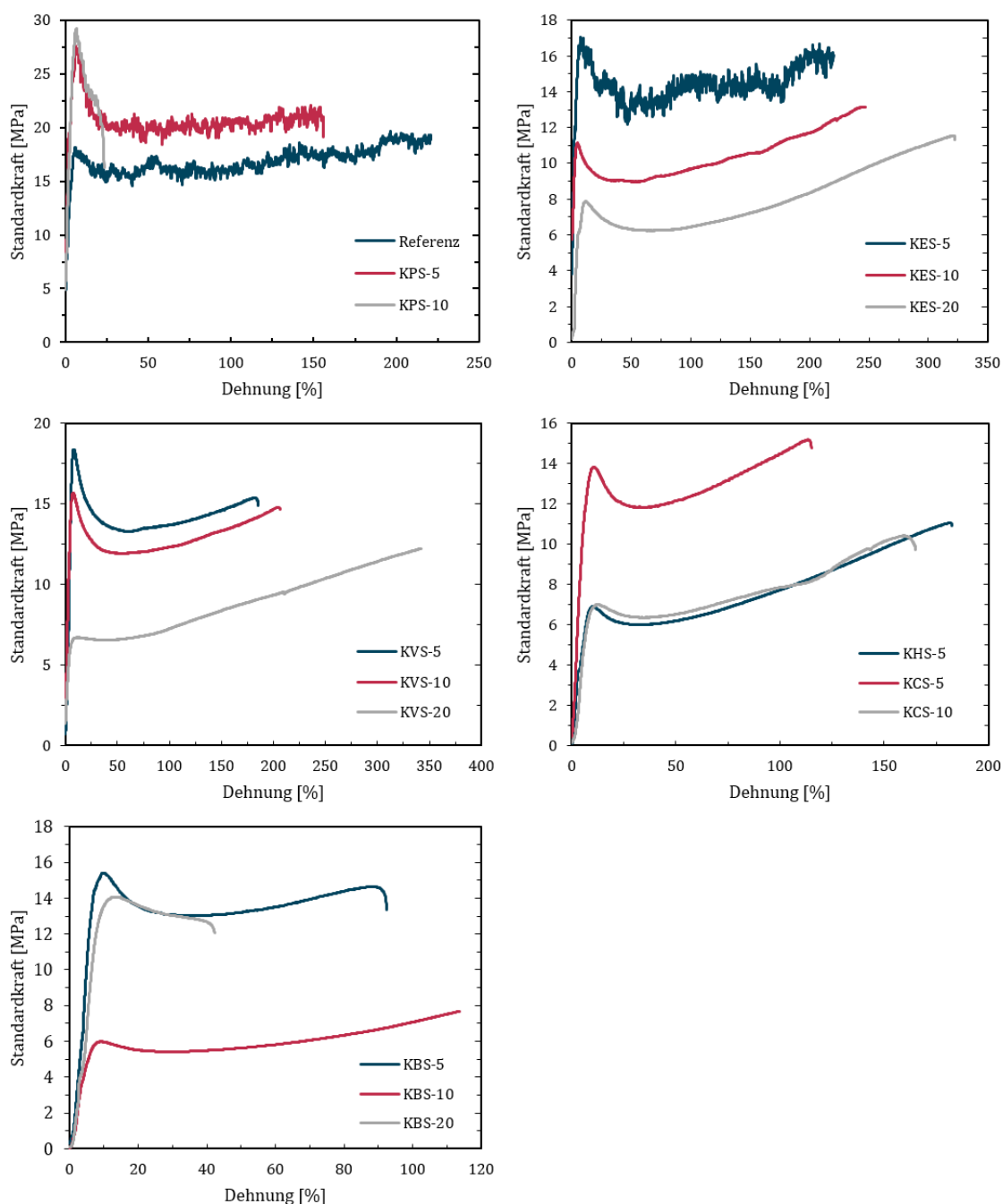


Abbildung 3-46: Spannungs-Dehnungs-Kurven der zweiphasigen Latexpartikel und dem Einbau der modifizierten Glycidylverbindungen in die erste, weiche Phase.

Bei der KHS-, KCS- und KBS-Serie wurden bei der Herstellung der freien Filme für den Zugversuch zusätzlich 2 % Texanol™ und 6 % Butyldiglycol verwendet. Für die Proben KHS-10, KHS-20, KCS-20 konnten aufgrund von Bruchstellen und Rissen im Film keine intakten Prüfkörper erzeugt werden. Die Spannungs-Dehnungs-Kurven der modifizierten Diglycidylether in Abbildung 3-46 weisen eine Streckgrenze mit anschließender plastischer Verformung auf. KHS-5 zeigt dabei die höchste Bruchdehnung der Filme mit 177 ± 8 %. Allerdings ist die Bruchdeformation aller Proben aufgrund von intra- und interpartikulärer Vernetzungsreaktionen während der Synthese und Lagerung gegenüber der Referenzdispersion deutlich verringert. Bei der KCS-Serie ist eine abnehmende Härte und zunehmende Flexibilität mit steigender Konzentration von **5** zu erkennen. Die Bruchenergie bleibt nahezu unverändert. Mit dem Einbau des Epoxidharzes **6** nimmt die Härte und Steifigkeit von 5 % auf 10 %, obwohl die T_g der weichen Phase steigt, ab. Die Bruchdehnung hat sich auf 114 ± 5 % erhöht. Ein Grund hierfür könnte die Plastifizierung des im Film teilweise verbliebenen Koaleszenzmittel Texanol™ sein. Eine weitere Erhöhung der Konzentration auf 20 % führt zu einem spröden, harten Film. Da hier die T_g s beider Polymerphasen oberhalb der Trocknungstemperatur liegen, wird im Vergleich zu KBS-5 eine geringere Bruchdehnung von 41 ± 1 % erreicht.

Die Ergebnisse der Pendeldämpfung nach *König* sind in Abbildung 3-47 dargestellt. KHS-5 und KCS-5 zeigen eine mit der Referenz vergleichbare Härte. Betrachtet man den E-Modul und die Zugfestigkeit aus den Zugversuchen der Filme, werden deutlich höhere Werte für die Referenz erhalten. Verantwortlich für die geringere Härte und Steifigkeit von KHS-5, KCS-5, KCS-10, KBS-5, KBS-10 und KBS-20 ist im Film verbliebenes Texanol™. Mit zunehmender Konzentration von **4** und **5**, nimmt die Pendelhärte bei beiden Systemen ab. Obwohl sich die T_g s der weichen Phase nur minimal ändern und sich bei 20 % nicht mehr von der Referenz unterscheiden, ist die höhere Dämpfung der verringerten Koaleszenz und Interdiffusion der Polymerketten aufgrund von vorzeitiger Netzwerkbildung geschuldet. Mit dem Einbau des Epoxidharzes **6** steigt die Pendelhärte bis 10 Gew.-% auf 77 ± 4 s an, fällt anschließend aber bei 20 % auf 52 ± 2 s ab. Da sich durch die Copolymerisation von 20 % die T_g der filmbildenden Phase bei KBS-20 auf 44 °C erhöht, und damit die MFT auf 29 °C steigt, bildet sich trotz einer Trocknungs-

temperatur von 40 °C aufgrund der eingeschränkten Verfilmung ein mechanisch schwächerer Film aus.

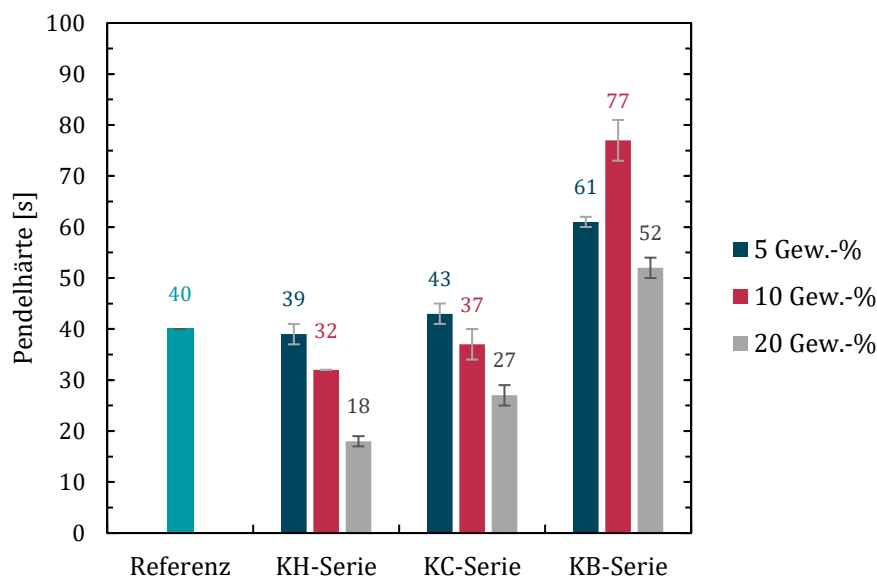


Abbildung 3-47: Ergebnisse der Pendeldämpfung nach *König* bei der zweiphasigen Kern-Schale-Dispersion und dem Einbau der modifizierten Diglycidylether nach 30 Tagen Trocknung bei 23 °C und 50 % rel. F. mit einer Nassschichtdicke von 200 µm.

3.3.2.3 Inverse weicher Kern/harte Schale-Morphologie

Abbildung 3-48 und Tabelle 5-24 im Anhang geben die Ergebnisse der Zugversuche der freien Filme, bei denen die harte Phase als Saat diente, wieder.

Die harte Phase wurde mit den verschiedenen Glycidylether modifiziert. Dabei unterscheiden sich die beiden Referenzen IKS-6 (COOH-Referenz) und IKS-8 (OH-Referenz) deutlich in ihren mechanischen Eigenschaften. Bei gleichen molaren Mengen von MAA und HEMA wurde bei der hydroxyfunktionellen IKS-8 eine minimal geringere T_g gemessen. Durch den Einbau von MAA bei IKS-6 in beiden Polymerphasen werden aufgrund der stark assoziierten Wasserstoffbrückenbindungen der Carboxyl- und Carbonylgruppen signifikant höhere Werte beim E-Modul (341 ± 16 MPa), der Streckspannung (16 ± 2 MPa) und der Zugfestigkeit (18 ± 2 MPa) im Vergleich zu IKS-8 (107 ± 8 MPa, 8 ± 0 MPa und 11 ± 1 MPa) erzielt. Die Bruchdehnung ist dagegen für IKS-8 mit 300 ± 25 % höher als bei IKS-9 mit 205 ± 32 %.

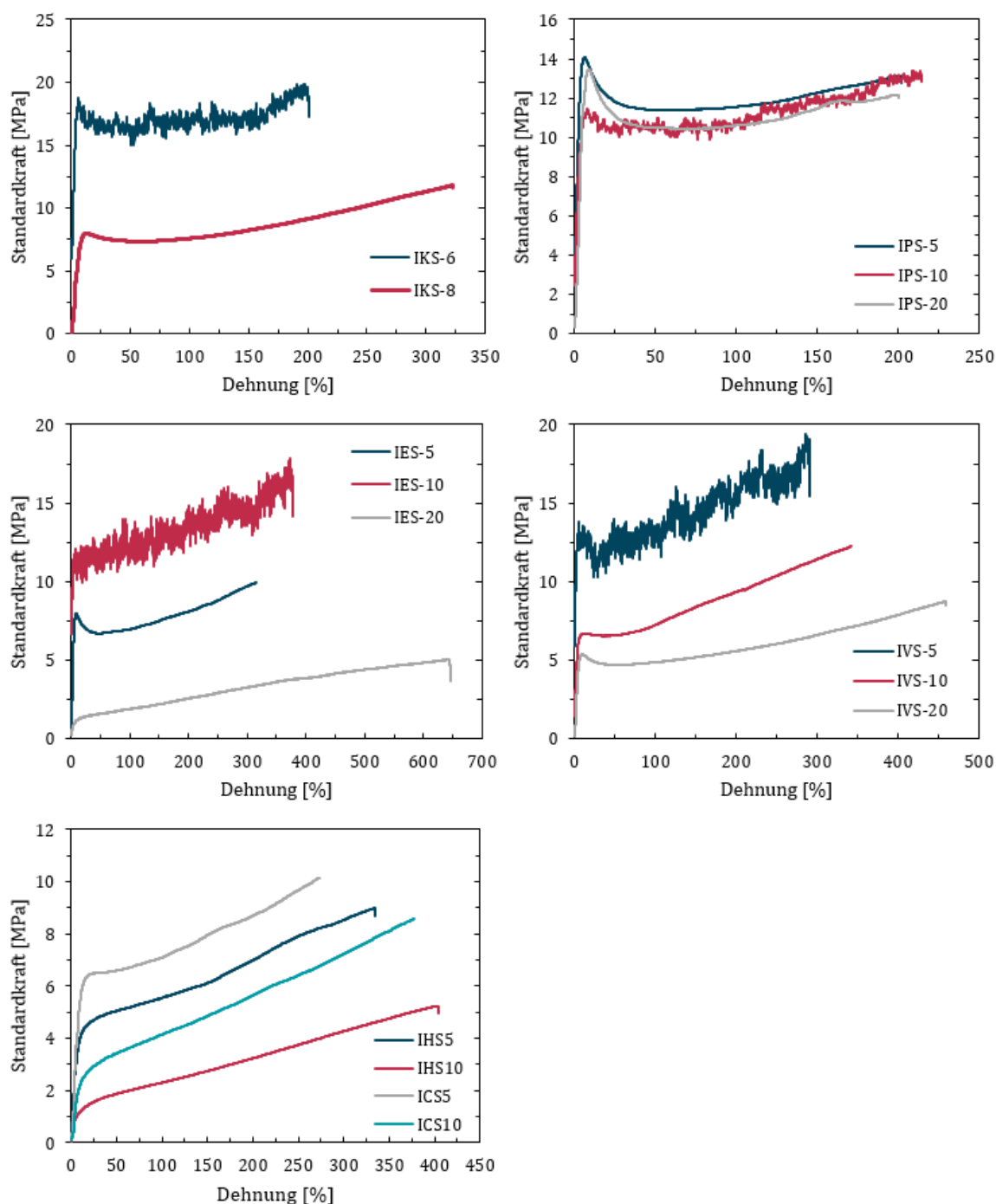


Abbildung 3-48 Spannungs-Dehnungs-Kurven der zweiphasigen Latexpartikel und dem Einbau der modifizierten Glycidylverbindungen in die erste, harte Phase.

Mit dem Einbau von **1** bleiben der E-Modul und die Bruchdeformation bis zu einer Gesamtkonzentration von 20 Gew.-% unverändert. Allerdings ist eine geringe Abnahme der Streckspannung und Zugfestigkeit erkennbar. Entgegen der Vermutung lassen sich mit dem aromatischen Glycidylether die mechanischen Eigenschaften nicht verbessern. Deutliche Unterschiede sind bei dem linearen C₁₂-C₁₄-

Alkylglycidylether **2** zu erkennen. Bereits 12,5 Gew.-% bei IES-5 haben einen signifikanten Abfall im E-Modul (171 ± 38 MPa), Streckspannung (7 ± 0 MPa) und Zugfestigkeit (9 ± 1 MPa) zur Folge. Die Bruchdehnung und Flexibilität können erhöht werden. Eine Verdopplung der Konzentration (IES-10) hat trotz einer geringeren T_g eine Erhöhung der Härte und Flexibilität bei gleichbleibender Bruchdehnung zur Folge. Ein Grund hierfür kann die durch den Einbau bessere Kompatibilität und Grenzflächenhaftung zwischen den beiden Polymerphasen im Latexpartikel sein [263]. Mit der Copolymerisation von **2** wird die polare Phase zunehmend hydrophober. Des Weiteren wirkt sich die T_g -Abnahme der harten Phase von 72 °C auf 52 °C positiv auf die Filmbildung der zweiphasigen Dispersion aus. Eine weitere Erhöhung auf 20 % weist einen elastomerähnlichen Kurvenverlauf (Messtemperatur $> T_g$) auf und erhöht die Bruchdehnung auf 653 ± 18 %. Mit der Verwendung von 12,5 Gew.-% von **3** bei IVS-5, kann sowohl die Dehnung bis zum Bruch als auch die Bruchenergie gegenüber der Referenz auf 293 ± 15 % und 40 ± 4 J cm⁻³ erhöht werden. Eine weitere Konzentrationserhöhung bei IVS-10 und IVS-20 hat eine Zunahme der Bruchdehnung auf 335 ± 16 % und 461 ± 31 % und weicher werdende Filme zur Folge.

Die Kurvenverläufe der Dispersionen mit dem linearen Hexandioldiglycidylether **4** sind elastomerähnlich und weisen keine Fließgrenze auf. Bei IHS-5 bleiben die Härte und die Bruchenergie ähnlich zu derjenigen der Referenz IKS-8. Allerdings nimmt der E-Modul etwa um die Hälfte auf 61 ± 11 MPa ab, die Bruchdehnung um ca. 20 % auf 367 ± 26 % zu. Eine weitere Konzentrationserhöhung macht die Filme erwartungsgemäß weicher und dehnbarer. Der cycloaliphatische Diglycidylether **5** hat bei beiden Konzentrationen eine Abnahme der Steifigkeit und Bruchenergie zur Folge. Die mechanische Stärke ändert sich nur minimal auf jeweils 9 ± 1 MPa. Die Filme bei ICS-20 widerstehen einer größeren Deformation von 396 ± 29 %. Die Ergebnisse der Pendeldämpfung nach *König* in Tabelle 5-24 zeigen ebenfalls eine höhere Härte der IC- gegenüber der IH-Serie.

3.3.2.4 Vergleich der Polymerdispersionen

Die Ergebnisse der einphasigen (S-5) und der zweiphasigen strukturierten Latizes (KS-7 und IKS-6) mit einer gleichen Gesamtzusammensetzung zeigen keine signifikanten Unterschiede beim E-Modul, bei der Streckgrenze, der Zugfestigkeit, der Bruchdehnung und der Bruchenergie. Mit der Verwendung eines Kettenreglers bei den mehrphasigen Systemen ist keine Abnahme der mechanischen Eigenschaften verbunden. Die Substitution der Methacrylsäure durch 2-Hydroxyethylmethacrylat bei IKS-8 hat trotz ähnlicher T_g s deutlich geringere Werte im E-Modul, Streckspannung und Zugfestigkeit aber eine höhere Dehnbarkeit zur Folge.

Mit dem Einbau der modifizierten Glycidylverbindungen in die weiche Phase (K-Serie) werden meist die höchsten Werte im E-Modul, der Streckspannung und der Zugfestigkeit erreicht. So ergibt sich für die verschiedenen Polymerdispersionen folgende Reihenfolge: K-Serie > S-Serie > I-Serie. Der Einbau der Glycidylkomponenten in den Saatlatex mit hoher T_g (I-Serie) führt bei allen freien Filmen zur geringsten Härte. Diese weisen die höchste Bruchdehnung auf. Die Reihenfolge bei der Verformbarkeit ergibt sich zu: I-Serie > K-Serie = S-Serie. Aus der Bestimmung der Pendeldämpfung nach *König* der koaleszenzmittelfreien Filme zeigt sich in der S-Serie bei den Verbindungen **4**, **5** und **6** eine, im Vergleich zur Referenz, höhere Filmhärte für die Konzentration von 5 % und 10 %. Das bedeutet die freien Filme bei den Zugversuchen sind noch mit restlichen Filmbildehilfsmittel plastifiziert und weisen deshalb geringere mechanische Eigenschaften auf.

Generell erhöhen die aromatischen Verbindungen **1** und **6** beim Einbau in die weiche Phase und den homogenen Partikel den E-Modul, die Streckgrenze und die Zugfestigkeit bei gleichzeitiger Verringerung der Bruchdeformation. Mit der Copolymerisation des langkettigen Glycidylethers **2** werden die weichsten Filmeigenschaften und höchsten Bruchdehnungen erhalten. Der Einfluss des hochverzweigten Glycidylesters **3** wird erst bei 20 % deutlich und geht mit einer Abnahme der Filmhärte einher. Mit der Substitution von MAA durch HEMA (IH- und IC-Serie) reduzieren die Diglycidylether **4** und **5** die mechanischen Eigenschaften deutlich. Als Grund kann der verringerte Vernetzungsgrad innerhalb der Partikel verantwortlich sein.

3.3.3 Wasseraufnahme

Die Wasseraufnahme von Filmen aus Emulsionspolymeren werden von verschiedenen Faktoren, wie u. a. der Art und Hydrophobizität der Monomeren, der Molekulargewichtsverteilung, der Glasübergangstemperatur, dem Vernetzungsgrad, die Art und Menge der zugesetzten Tenside/Salze sowie den Trocknungsbedingungen während der Filmbildung, beeinflusst [12,16,34,35,41,229,231,232]. Im Folgenden sind die Ergebnisse dargestellt.

3.3.3.1 Einphasiger homogener Partikel

Die Wasseraufnahme der freien Filme ist in Abbildung 3-44 dargestellt. Alle Filme quellen kontinuierlich mit Wasser, zeigen „Weißanlaufen“ und haben ihr Sättigungsgleichgewicht nach 30 Tagen noch nicht erreicht. Daher kann das Absorptionsverhalten der Polymerfilme nicht durch das *Fick*'sche Gesetz beschrieben und daraus die Diffusionskoeffizienten bestimmt werden. Am Ende wurde bei SE-20 mit $9,8 \pm 0,3$ % der geringste Wassergehalt gemessen. Außerdem weist der Film die geringste Wasseraufnahmerate innerhalb der ersten 72 h auf (vgl. Tabelle 5-19 im Anhang). Die im Vergleich zu den anderen Dispersionen niedrigste T_g und MFT (15 °C und 4 °C) wirken sich möglicherweise positiv auf die Filmbildung und Koaleszenz der Partikel aus. Die linearen Alkylketten können, bei einer Konzentration von 20 % durch eine begünstigte Interdiffusion über Partikelgrenzen hinweg Verschlaufungen ausbilden und so das Eindiffundieren von Wassermolekülen verzögern. Die Referenzdispersion S-5 zeigt im Vergleich ein durchschnittliches Verhalten in der Sorptionsmenge und -rate von Wasser. Ein klarer Trend beim Einbau der modifizierten Glycidylverbindungen ist nicht erkennbar. Meist wird die Wasseraufnahme durch die Copolymerisation der Verbindungen **1-6** begünstigt. Trotz der höheren Salzmenge (Puffer NaHCO_3 und Brüggolit® FF6M) bei der Herstellung weisen die Diglycidylether keine signifikant höhere Wassermenge nach 30 Tagen auf. Mit zunehmender Epoxykonzentration kann bei der SH- und SC-Serie eine zunehmende Sorptionsrate festgestellt werden. Der hohe Gelgehalt erschweren die Beweglichkeit der Polymerketten und damit die komplette Filmbildung, was die Diffusion von H_2O durch Poren und Kanäle in das Polymer begünstigt.

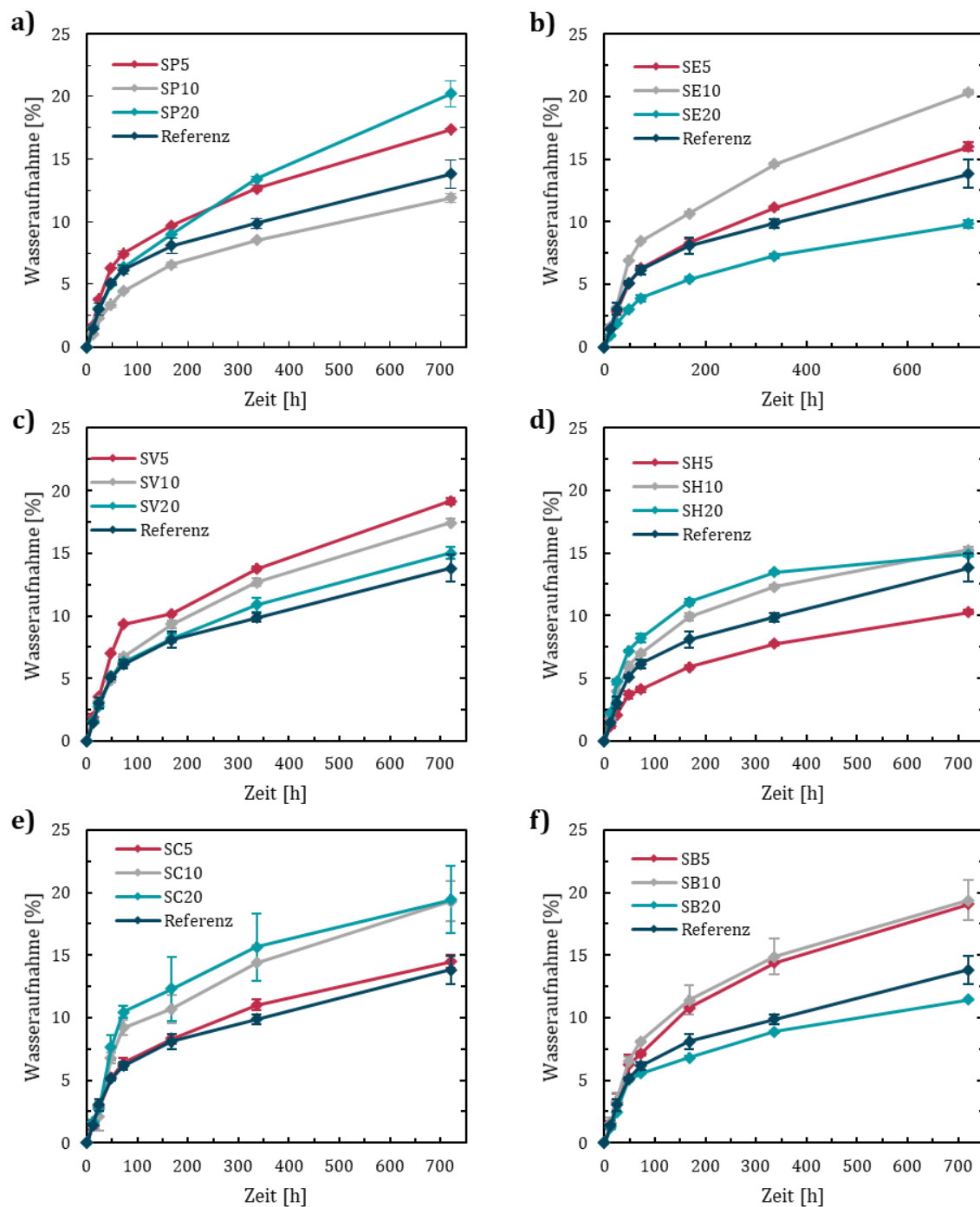


Abbildung 3-49: Darstellung der Wasseraufnahme der freien Polymerfilmen ($12 \times 1 \text{ mm}^3$) des einphasigen, homogenen Partikels durch gravimetrische Messung bei 23°C .

3.3.3.2 Weicher Kern/harte Schale-Morphologie

Die Wasseraufnahme der zweiphasigen Dispersionen und der Vergleich zur Referenzdispersion KS-7 ist in Abbildung 3-50 und in Tabelle 5-20 im Anhang dargestellt.

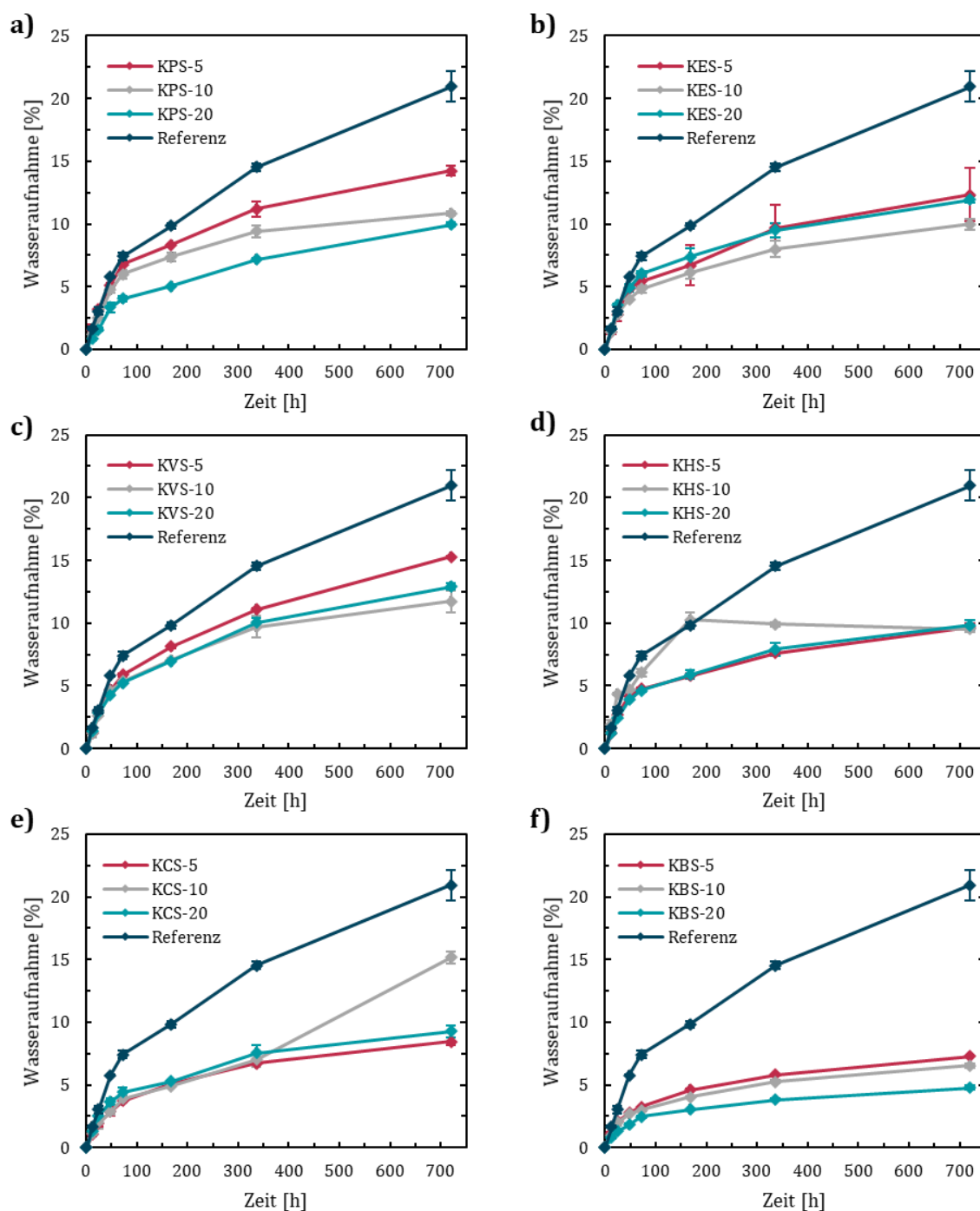


Abbildung 3-50: Darstellung der Wasseraufnahme der freien Polymerfilme (12 x 1 mm³) der weichen Kern/harte Schale-Morphologie durch gravimetrische Messung bei 23 °C.

Am Ende der Wasserlagerung sind alle freien Polymerfilme weiß angelaufen. Die Referenzdispersion weist am Ende des Beobachtungszeitraums mit $21,0 \pm 1,2 \%$ sowohl die höchste Wasseraufnahme als auch mit $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ die höchste Wasseraufnahmerate auf. Der Einbau der Verbindungen wirkt sich positiv aus und reduziert die aufgenommene Wassermenge der Filme. Mit der Copolymerisation des modifizierten Epoxidharzes **6** lässt sich die Wasseraufnahme bis auf $4,8 \pm 0,2 \%$ verringern. KBS-20 zeigt die geringste Wasseraufnahmerate mit $0,4 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$. Bei den monofunktionalen Glycidylverbindungen lässt sich kein signifikanter Unterschied bei der Sorptionsrate feststellen. KPS-20 scheint mit $0,6 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ eine Ausnahme zu sein. Die zunehmende Konzentration der hydrophoben Epoxykomponente **1** und die höhere T_g der weichen Phase von 30°C kann hierfür als Begründung, für die geringere Sorptionsrate herangezogen werden.

Die Filme der Latizes mit dem flüssigem Epoxidharz **6** weisen bei allen Konzentrationen die geringste Wasseraufnahme auf. Mit Ausnahme von KCS-10 werden bei den modifizierten Diglycidylethern tendenziell geringere Wassergehalte nach 30 Tagen gemessen. Der Grund für die geringere Wasseraufnahme ist die teilweise stattgefundene Netzwerkbildung zwischen Epoxy- und Carboxylgruppen. Vernetzte Polymere zeigen aufgrund ihrer höheren Steifigkeit einen größeren Widerstand gegen das Eindiffundieren von Wasser [12,231]. Des Weiteren zeigen die KH-, KC- und KB-Serien geringere Wasseraufnahmeraten innerhalb der ersten 72 h. Die vorzeitige Netzwerkbildung hat allerdings keinen negativen Einfluss auf die Güte der Filmbildung, da die Wassersorptionsraten im Vergleich zu den gelfreien Dispersionen niedriger sind.

3.3.3.3 Inverse weicher Kern/harte Schale-Morphologie

Der Einbau der modifizierten Glycidylverbindungen in die harte Phase und deren Einfluss auf die Wasseraufnahme ist in Abbildung 3-51 dargestellt und im Anhang in Tabelle 5-21 zusammengefasst. Alle Filme quellen kontinuierlich mit Wasser, zeigen schnelles „Weißanlaufen“ und haben ihr Sättigungsgleichgewicht nach 30 Tagen nicht erreicht. Am Ende wurden bei den Referenzen IKS-6 und IKS-8, sowie bei der IP-Serie die geringsten Wassergehalte nach 30 Tagen und vergleichbare Sorptionsraten innerhalb der ersten 72 h ermittelt. Mit der Copolymerisation der Monomer-

zusammensetzung mit **2, 3, 4** und **5** ist mit zunehmender Konzentration eine höhere Wasseraufnahme und -rate verbunden.

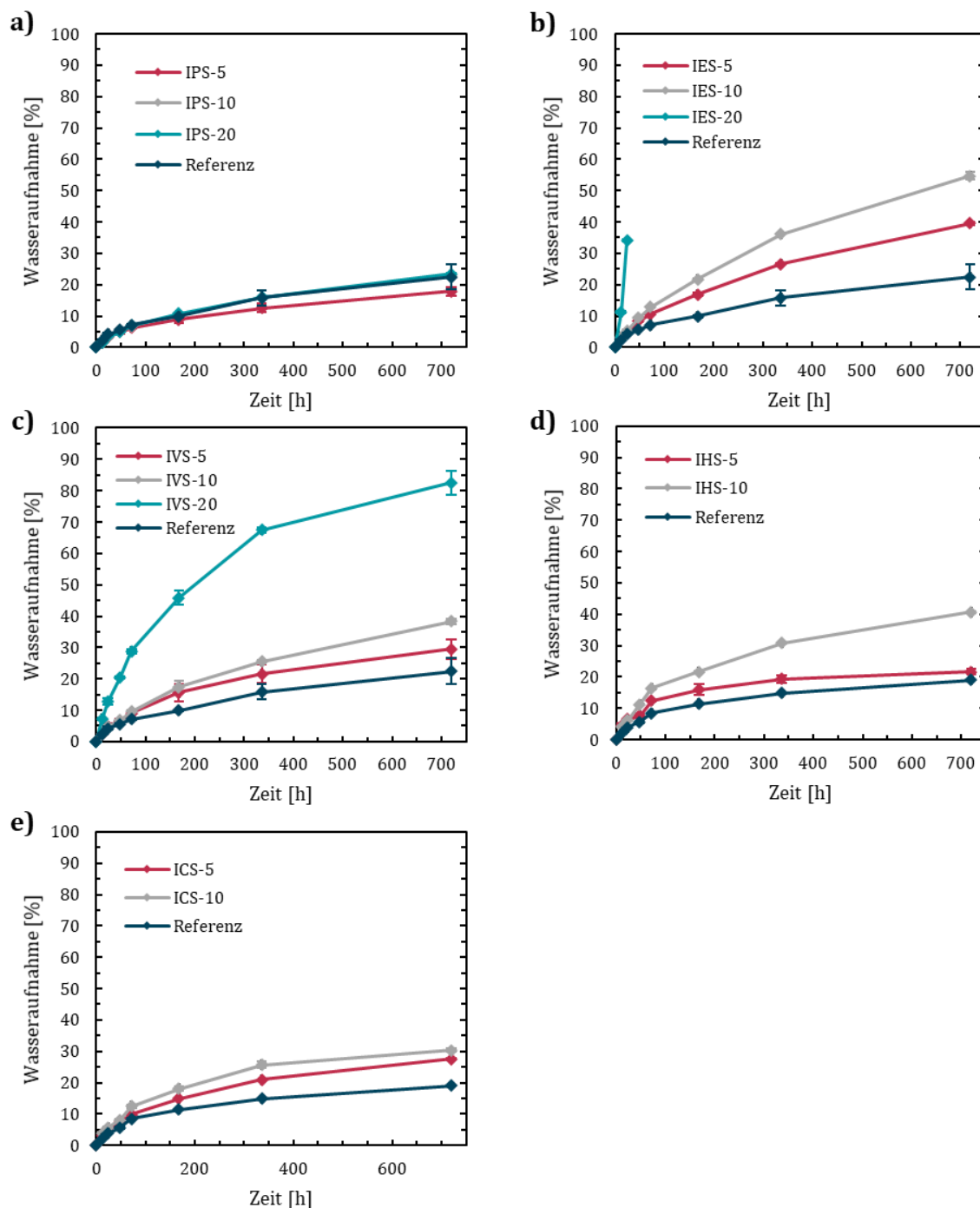


Abbildung 3-51: Darstellung der Wasseraufnahme der freien Polymerfilme ($12 \times 1 \text{ mm}^3$) der inversen weichen Kern/harte Schale-Morphologie durch gravimetrische Messung bei 23°C .

IVS-20 zeigt nach 30 Tagen den höchsten Wassergehalt mit 82,5 %. Mit $14,2 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, weist IES-20 die höchste Sorptionsrate auf. Bei diesem Latex ist die T_g der harten

Polymerphase auf 39 °C verringert und besitzt die geringste Gesamt- T_g der Systeme. Eine höhere Permeabilität und damit eine geringere Barrierewirkung ist die Folge einer höheren Beweglichkeit der Kettensegmente aufgrund der geringeren T_g [264]. Da diese Filme bereits nach 24 h Lagerung zerfallen, konnte nur eine Wasseraufnahme von $34,0 \pm 0,3$ % innerhalb der ersten 24 h ermittelt werden. IVS-20 weist im Vergleich nach 24 h eine Wassermenge von $12,9 \pm 1,0$ % auf. Während beim Einbau von **1** die T_g der harten Phase erhöht wird (vgl. 3.2.4.2), kommt es bei den anderen Verbindungen mit zunehmender Konzentration zu einer Erniedrigung und dadurch zu einer geringeren Gesamt- T_g . Eine bessere Koaleszenz und Interdiffusion der Polymerketten schließt, wie *Huang et al.* [264] zeigen, möglicherweise mehr hydrophile Emulgatormoleküle und andere wasserlösliche Komponenten (Oligomere, Salze, etc.) im Film ein und erhöhen so die Wasseraufnahme aufgrund des osmotischen Drucks. Im Vergleich zu den monofunktionellen Glycidylverbindungen (IE- und IV-Serie) zeigen die Diglycidylether (IH- und IC-Serie) eine geringere Wasseraufnahme aufgrund der vorzeitigen Netzwerkbildung der Epoxy- und Carboxylgruppen im Polymer bei der Polymerisation.

3.3.3.4 Vergleich der Polymerdispersionen

Vergleicht man die Wasseraufnahme der Referenzdispersionen S-5, KS-7 und IKS-6, zeigt der einphasige Partikel den geringsten Wassergehalt nach 30 Tagen ($13,8 \pm 1,1$ %). Die aufgenommenen Wassermengen der zweiphasigen Polymerdispersionen sind vergleichbar (KS-7 = $21,0 \pm 1,2$ %, IKS-6 = $22,5 \pm 4,1$ %, IKS-8 = $19,1 \pm 0$ %). Trotz unterschiedlicher MFTs weisen die Referenzdispersionen ähnliche Wassersorptionsraten ($0,9\text{--}1,1 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$) auf, was auf eine gleiche Filmgüte schließen lässt. Die höhere Wasseraufnahme der mehrphasigen Systeme könnte deshalb auf das Vorhandensein der zweiten, polaren Polymerstufe mit geringerem Molekulargewicht zurückzuführen sein. Monomere wie MAA und HEMA polymerisieren teilweise in der Wasserphase und bilden hydrophile Oligomere die bei der Trocknung im Film eingeschlossen werden, den osmotischen Druck und die Wassersensitivität erhöhen und so die Wasseraufnahme begünstigen [227,231,232]. Des Weiteren hat die Topografie der freien Filme entscheidenden Einfluss bei der gravimetrischen Messung der Wasseraufnahme. Bei unebenen und porigen Filmstrukturen kann das

Oberflächenwasser schwerer mit Filterpapier getrocknet werden, was wiederum zu einem scheinbar höheren Wassergehalt führt [264].

Beim Einbau der Glycidylverbindungen in die erste Phase mit niedriger T_g wird die Wasseraufnahme bei allen sechs Systemen im Vergleich zur Referenz verringert. Mit ein paar Ausnahmen erhöht sich durch Copolymerisation die aufgenommene Wassermenge bei den anderen beiden Herstellungsmethoden der S- und I-Serie.

Neben wasserlöslichen Bestandteilen im Serum, wie z. B. Salze, Oligomere, etc., wird die Wasseraufnahme bei Emulsionspolymeren von der Art und Menge des verwendeten Tensids bestimmt [227,229,232]. Trotz der geringsten SDS-Konzentration nach der Synthese (1,0 %) zeigen die Systeme der I-Serie im Vergleich die höchsten Wassergehalte nach 30 Tagen Lagerung und meist höheren Wasseraufnahmeraten. Die Verringerung der T_g der harten Phase bei der I-Serie führt zu einer geringeren Barrierewirkung gegen das Eindiffundieren von Wasser. Mit dem Einbau der modifizierten Epoxyverbindungen in die weiche, hydrophobe Phase und einer SDS-Gesamtmenge von 1,35 % wird überwiegend die geringste Wasseraufnahme ermittelt. Der einphasige Partikel (SDS-Konzentration von 1,2 %) zeigt ein durchschnittliches Verhalten.

Der Einfluss des Gelgehalts der Latexpolymere auf die Wasseraufnahme wird beim Vergleich der S- und K-Serie deutlich. Der Gelanteil bei den einphasigen Dispersionen der SH-, SC- und SB-Serie liegt bei über 89 % (Ausnahme SB-10). Vernetzungsstellen verhindern und/oder verzögern die Koaleszenz der Partikel und die Interdiffusion der Polymerketten, wodurch eine porösere Filmstruktur resultieren kann. Als Folge können Wassermoleküle in den offenen Diffusionskanälen schneller in den Film eindringen, was zu einer höheren Sorptionsrate führt [227,235]. Die KH-, KC- und KB-Serien zeigen signifikant geringere Wasseraufnahmeraten. Für die Wasseraufnahme bei 23 °C über 30 Tage der freien Polymerfilme ergibt sich tendenziell folgende Reihenfolge der Serien: K-Serie < S-Serie < I-Serie.

3.3.4 Untersuchung des Korrosionsschutzvermögens von Beschichtungen der Polymerdispersionen

Für die Bestimmung des Korrosionsschutzvermögens wurden die synthetisierten Polymerdispersionen mit 10 Gew.-% Glycidylverbindungen, wie in Kapitel 5.1.6.1 beschrieben formuliert. Die Ergebnisse der Salzsprühnebelprüfung sind in Tabelle 3-7 und die jeweiligen Bilder im Anhang in Kapitel 5.8 dargestellt.

Tabelle 3-7: Ergebnisse der Korrosionsschutzwirkung der Polymerdispersionen mit der neutralen Salzsprühnebelprüfung.

System ^a	T _g [°C]	Temperung ^b	Rostgrad	Enthaftung [mm]	Blasengrad
Referenz	30	✗	Ri 2	13	am Ritz
SP-10	38	✗	Ri 1	7	am Ritz
SE-10	19	✗	Ri 1	10	am Ritz
SV-10	31	✗	Ri 1	15	am Ritz
SH-10	26	✓	Ri 5/Ri 5 ^{b,c}	n. b.	n. b.
SC-10	28	✓	Ri 5/Ri 5 ^{b,c}	n. b.	n. b.
SB-10	36	✓	Ri 5/Ri 5 ^{b,c}	n. b.	n. b.
Referenz	13/76	✓	Ri 5 ^d /Ri 1 ^{b,d}	n. b./13 ^b	-/Ritz ^b
KPS-10	24/76	✗	Ri 5 ^d	n. b.	n. b.
KES-10	1/72	✗	Ri 5 ^d	n. b.	n. b.
KVS-10	12/82	✗	Ri 5 ^d	n. b.	n. b.
KHS-10	15/78	✓	Ri 5 ^d /Ri 3 ^{b,d}	n. b.	n. b.
KCS-10	7/74	✓	Ri 3 ^d /Ri 3 ^{b,d}	n. b.	n. b.
KBS-10	22/76	✓	Ri 5 ^d /Ri 0 ^{b,d}	Ritz ^e	n. b./4(S3) ^b
COOH-Referenz	8/75	✓	Ri 5 ^d /Ri 4 ^{b,d}	n. b.	n. b.
OH-Referenz	10/73	✓	Ri 2/Ri 0 ^b	n. b.	3(S4) ^d /2(S2) ^b
IPS-10	9/80	✗	Ri 3 ^d	n. b.	4(S2) ^d
IES-10	3/52	✗	Ri 5 ^d	n. b.	5(S2) ^d
IVS-10	3/58	✗	Ri 5 ^d	n. b.	5(S2) ^d
IHS-10	3/51	✓	Ri 4/Ri 4 ^b	n. b.	5(S2) ^d /5(S2) ^b
ICS-10	2/65	✓	Ri 3/Ri 4 ^b	n. b.	5(S2) ^d /5(S2) ^b

^a mit Methacrylsäure veresterte Glycidylkomponenten (Gesamtkonzentration im Latexpartikel von 10 Gew.-%): P = p-tert.-Butylphenylglycidylether (Araldite® DY-P), E = C₁₂C₁₄-Alkylglycidylether (Araldite® DY-E), V = Versatricsäure-10-glycidylester (Cardura™ E10P), H = Hexandioldiglycidylether (Araldite® DY-H), C = Cyclohexandimethanol-diglycidylether (Araldite® DY-C), B = Bisphenol A-Diglycidylether (Epikote™ 827), ^b 2 h @ 150 °C, ^c nach 24 h im SST, ^d nach 96 h im SST, ^e Enthaftung unterhalb vom Ritz.

3.3.4.1 Einphasiger homogener Partikel

Bei den einphasigen Dispersionen kommt es für die Glycidylkomponenten **1-6** zu deutlich unterschiedlichem Korrosionsschutzverhalten. Die Referenz S-5 und SP-10, SE-10 und SV-10 zeigen nach 336 h im Salzsprühtest nur geringfügig Flächenrost (Ri 1). Dabei ist der Rostgrad bei der Referenz mit Ri 2 stärker ausgeprägt. Korrosion am Ritz bzw. Unterwanderung ist bei allen Proben wenig bzw. nicht ausgeprägt. Die Dispersionen weisen bereits nach 24 h Blasenbildung und/oder eine sichtbare Delamination der Beschichtung im Bereich des Ritzes auf. Der Grad der Enthftung nach 336 h ist bei SP-10 mit 7 mm am geringsten. Bei SV-10 mit 15 mm am höchsten. Wie bereits in Kapitel 3.3.3.1 ermittelt wurde, ist die Wasseraufnahme für SP-10 ebenfalls am geringsten.

Dagegen zeigen die Filme der modifizierten Diglycidylether SH-10, SC-10 und SB-10 keine gute Korrosionsbeständigkeit. Bereits nach 24 h weisen alle Proben beträchtlichen Flächenrost (Rostgrad Ri 5) auf. Grund hierfür kann die mit der hohen Vernetzungsdichte verbundene eingeschränkte Koaleszenz der Latexpartikel und der Folge der Ausbildung eines porenhaltigen Films sein. Des Weiteren wurden die Dispersionen, da es bei der Trocknung zur Rissbildung im Film gekommen ist, mit 2 % Butyldiglycol (BDG) als Filmbildehilfsmittel formuliert. BDG ist hydrophil und hat möglicherweise den Film während der Trocknungsphase nicht vollständig verlassen. *Lohmeijer et al. [262]* konnten eine geringere Frühwasserbeständigkeit bei einem mehrphasigen Acrylatlatex mit hydrophileren Koaleszenzmitteln feststellen. BDG erhöht die Wassersensitivität und den osmotischen Druck innerhalb der Filme von SH-10, SC-10 und SB-10 und führt so zu einer geringeren Korrosionsbeständigkeit. Alle Beschichtungen lassen sich mit einem Spatel komplett vom metallischen Untergrund nach Beendigung der Prüfung ablösen, was auf eine unzureichende Nasshaftung zurückzuführen ist.

Eine thermische Beanspruchung der drei Proben führt zu keiner signifikanten Verbesserung des Korrosionsschutzverhaltens. Bereits 24 h nach Prüfungsbeginn sind die Flächen deutlich mit kleinen Roststellen überzogen. Da es während der Lagerung zu einer Vorvernetzung der freien Epoxygruppen kommt (erkennbar an der Zunahme der MFT, s. Kap. 3.2.2.2) erhöhte sich die Netzwerkichte bei der Temperung nur geringfügig. Die Geschwindigkeit der fortschreitenden Korrosion

konnte jedoch durch die Temperung und der damit einhergehenden verbesserten Koaleszenz der Latexpartikel verringert werden.

3.3.4.2 Weicher Kern/harte Schale-Morphologie

Bei den zweiphasigen Latizes und dem Einbau in weiche Phase zeigen die Referenz KS-7 und die modifizierten Monoglycidylether KPS-10, KES-10 und KVS-10 nach 24 h deutliche Blasen- und Rostbildung am Ritz und laufen weiß an. Nach 48 h ist ein Haftungsverlust der Beschichtung am Ritz und einsetzender Rost auf der kompletten Fläche erkennbar. Die Salzsprühnebelprüfung der Proben wurde daher nach 144 h abgebrochen. Während der Synthese des harten Polymers in der zweiten Stufe liegt die Methacrylsäure ($pK_s = 4,5$ [34]) in deprotonierter Form vor. Die in der Wasserphase gebildeten, zusätzlich begünstigt durch die Verwendung eines Kettenreglers, hydrophilen Oligomere werden bei der Trocknung im Film eingeschlossen und erhöhen so den osmotischen Druck und die Wassersensitivität der Dispersionen.

Ein ähnliches Verhalten zeigen die Systeme mit dem Hexandioldiglycidylether KHS-10 und dem auf Bisphenol A-basierenden Diglycidylether KBS-10. Nach 144 h wurde der SST abgebrochen. KCS-10 mit dem Cyclohexandimethanoldiglycidylether weist nach 24 h keinerlei Rost und Blasen auf. Nach 72 h tauchen erste Roststellen auf der Fläche auf (Ri 3). Die vorzeitige Ringöffnung der freien Epoxygruppen während der Lagerung verhindern die Diffusion der Polymerketten über Partikelgrenzen hinweg. Daraus resultiert für die drei Systeme ein offenporiger Film mit geringer Barrierewirkung gegen das Eindringen korrosionsstimulierender Substanzen [4-7].

Mit der thermischen Beanspruchung der Filme aus der zweiphasigen K-Serie bei 150 °C ist eine Trübung infolge der Phasenseparation verbunden. Da die Einbrenntemperatur deutlich über den T_g s der beiden Polymerphasen liegt, kommt es zur Phasenmigration und, aufgrund der unterschiedlichen Grenzflächenspannung der Polymere, zur Koaleszenz und Ausbildung größerer Domänen der jeweiligen Polymerstufe. Größere Bereiche mit anderem Brechungsindex streuen das Licht stärker. Die Folge ist eine zunehmende Trübung der Filme [227,232,265]. Durch die Temperung der Filme kann das Korrosionsschutzverhalten bei KHS-10, KCS-10 und KBS-10 und der Referenz KS-7 positiv beeinflusst werden. Nach 264 h zeigt die Referenz KS-7 sehr wenig Flächenrost oberhalb des Ritzes und eine Unterwanderung

von 6 mm. Bei den getemperten Proben KHS-10 und KCS-10 bildeten sich keine Blasen im Verlauf der Prüfung, was auf eine bessere Verfilmung und Porenfreiheit der Beschichtung zurückzuführen ist. Oberhalb der T_g führt eine erhöhte Segmentbeweglichkeit zu einer besseren Diffusion und Verschlaufung der Polymerketten über Partikelgrenzen hinweg und so zu einem homogeneren Film mit höherer Barrierewirkung. KHS-10 zeigt nach 336 h keinen Flächenrost. Mit dem Einbrennen der Beschichtung kann der Gelgehalt von $25 \pm 1 \%$ auf $39 \pm 3 \%$ und somit die Netzwerkdicke und Barrierewirkung weiter erhöht werden. Allerdings kommt es zu einer deutlichen Blasenbildung (Blasengrad 4(S3)) und zur Delamination unterhalb des Ritzes.

3.3.4.3 Inverse weicher Kern/harte Schale-Morphologie

Da es bei den zuvor untersuchten Proben zu einer ausgeprägten Unterwanderung am Ritz gekommen ist, wurden die Beschichtungen der I-Serie ohne Verletzung geprüft. Dabei zeigt die carboxygruppenhaltige Referenz IKS-6, vergleichbar wie KS-7, IES-10 und IVS-10 nach 24 h ersten Flächenrost und wurde nach 5 Tagen im Salzsprühnebel abgebrochen. IPS-10 weist ein besseres Schutzverhalten gegenüber Rostbildung auf (Ri 3 nach 96 h). Nach 72 h kommt es zur Blasenbildung (Blasengrad 2S(2)). Eine im Vergleich höhere Schichtdicke von $109 \pm 12 \mu\text{m}$ ist eine mögliche Erklärung für die bessere Barrierewirkung. Trotz einer geringeren Tensidmenge der Latizes der I-Serie ist keine positive Auswirkung auf das Korrosionsschutzverhalten ableitbar.

Die hydroxygruppenhaltige Referenz IKS-8 zeigt hingegen erst nach 120 h Belastungsdauer Flächenrost, allerdings ist die Blasenbildung stark ausgebildet. Nach 96 h beträgt der Blasengrad 3(S4). Die Proben IHS-10 und ICS-10 weisen jeweils einen Blasengrad von 5(S2) auf. Die ausgeprägte Blasenbildung liegt in der höheren Wasseraufnahme und -rate der Proben begründet (s. Tabelle 5-21 im Anhang). Die Rostbildung erfolgt bei allen Proben nach 5 Tagen. Die deutliche Verzögerung bei der einsetzenden Rostbildung ist möglicherweise, im Vergleich zur S- und K-Serie, auf die Verwendung von HEMA anstatt MAA zurückzuführen.

Eine Temperung der Filme im Vorfeld des Salzsprühnebeltests kann im Fall der OH-Referenz IKS-8 die Rostbildung innerhalb der ersten 400 h verhindern. Der Blasengrad 2(S2) ist mit den ungetemperten Beschichtungen vergleichbar. Bei IHS-10 und ICS-10 zeigt sich kein Einfluss der thermischen Beanspruchung auf die

Barrierewirkung. Die Filme weisen den gleichen Rost- und Blasengrad auf. Bedingt durch die Ringöffnung der freien Epoxygruppen während der Lagerung und der vorzeitigen Netzwerkbildung ist die Koaleszenz der Partikel und damit die Bildung eines geschlossenen Films erschwert.

3.3.4.4 Vergleich der Polymerdispersionen

Monoglycidylverbindungen

Der Vergleich der drei verschiedenen Synthesestrategien (einphasige S-, zweiphasige K- und I-Serie) mit den Verbindungen **1**, **2** und **3** zeigt eine bessere Schutzwirkung in Bezug auf Flächenrost und Blasenbildung für den einphasigen Latexpartikel auf. Dabei weist der aromatische **1** und der langkettige Alkylglycidylether **2** im Vergleich zur Referenz einen geringeren Grad der Enthftung (Delamination) am Ritz auf. Verantwortlich für eine geringere Barrierewirkung der zweiphasigen Latexpartikel der K- und I-Serie kann die Wasseraffinität der polaren Polymerphase mit geringerem Molekulargewicht sein. Eine geringere Tensidmenge scheint sich offenbar nicht positiv auf das Korrosionsschutzvermögens auszuwirken. Außerdem kommt dem Serum (Wasserphase) von Polymerdispersionen und den darin befindlichen hydrophile Oligomeren, Salze etc. eine bedeutende Rolle in der Wasseraufnahme und im Korrosionsschutz zu.

Diglycidylether

Bei den teilweise veresterten Diglycidylether **4**, **5** und **6** wird ein anderes Verhalten im SST deutlich. Hier zeigt die einphasige S-Serie bereits nach 24 h im Salzsprühnebel beträchtlichen Flächenrost. Der hohe Gelgehalt nach der Synthese und die damit verbundene vorzeitige Vernetzung der freien Epoxygruppen wirken sich negativ auf die Koaleszenz der Latexteilchen aus. Zusätzlich wurde bei der Formulierung der Klarlacke das hydrophile BDG als Koaleszenzhilfsmittel zur Erzeugung eines homogenen Films hinzugegeben, was sich negativ auf die Frühwasserbeständigkeit auswirken kann.

Bei den Latizes IKS-8 (OH-Referenz), IHS-10 und ICS-10, bei denen in der Polymerstufe mit hohem T_g MAA durch HEMA ersetzt wurde, erfolgt die Flächenrostbildung erst nach 120 h. Dagegen kommt es zu einer ausgeprägten osmotischen Blasenbildung.

Des Weiteren beeinflussen die Schichtdicke, die Formulierung und die Trocknungsbedingungen des Klarlacks, z. B. die Art und Menge des Koaleszenzmittels, die Korrosionsbeständigkeit wie sich bei den Proben SH-10, SC-10 und SB-10 gezeigt hat [4,8].

Nachvernetzung mit Temperung

Eine thermische Beanspruchung bei einer Temperatur oberhalb der T_g der harten Phase verbessert bei den Beschichtungen der zweiphasigen Referenzdispersionen KS-7 und IKS-6 die Koaleszenz der Latexpartikel und damit die Interdiffusion der Polymerketten und führt so zu einem geschlosseneren Film und einer besseren Barrierewirkung. Des Weiteren kann bei den zweiphasigen Latizes der K-Serie mit den Diglycidylether die Schutzwirkung in Bezug auf Flächenrost durch die Nachvernetzung der Epoxy- und Carboxylgruppen erhöht werden. Die Barrierewirkung der Polymerfilme mit den Diglycidylether bei der S- und I-Serie bleibt dagegen unverändert. Aufgrund der Ringöffnung der Epoxygruppen und der intrapartikulären Vorvernetzung beim einphasigen Partikel der S-Serie während der Synthese und Lagerung stehen beim Einbrennen nicht mehr genug aktive Vernetzungsstellen zur Verfügung. Die Netzwerkichte im Polymer und damit auch die Barrierewirkung kann durch die Temperung nicht signifikant erhöht werden.

Um eine genauere Aussage bezüglich des Korrosionsschutzverhaltens und der Barrierewirkung treffen zu können, sollten zusätzliche Untersuchungen, z. B. mit der elektrochemischen Impedanzspektroskopie oder Wasserdampfpermeationsmessungen in Betracht gezogen werden.

4. Zusammenfassung der Ergebnisse

Modifizierung der Glycidylverbindungen mit Methacrylsäure

In dieser Arbeit wurde gezeigt, wie sechs unterschiedliche Mono- und Diglycidylverbindungen **1-6** durch Ringöffnung mit Methacrylsäure erfolgreich in Substanz modifiziert werden können. Die Veresterungen der monofunktionellen Epoxyverbindungen **1, 2** und **3** wurden bei einem molaren Verhältnis EP : MAA von 1:1, bei 110 °C, mit 1,0 % Triphenylphosphin und 1000 ppm Hydrochinon unter N₂-Atmosphäre zu sehr hohen Umsätzen durchgeführt. Um freie Epoxygruppen in das Polymer einzuführen, wurden die Diglycidylether **4, 5** und **6** nur teilweise verestert (molares Verhältnis Epoxy : MAA 2:1). Die Reaktionen erfolgten bei 90 °C mit 0,25 Gew.-% Triphenylphosphin und 2500 ppm Hydrochinon. Der flüssige Bisphenol A-Diglycidylether Epikote™ 827 wurde zur Absenkung der Viskosität zusätzlich mit 30 Gew.-% Styrol modifiziert. Der MAA-Umsatz war bei den Veresterungen bei über 97,5 %. Die FTIR-Aufnahmen in 5.4 bestätigen die erfolgreiche Anbindung der α,β -ungesättigten Carbonsäure unter Ringöffnung. Die modifizierten Verbindungen wurden als Comonomere in der anschließenden Miniemulsionspolymerisation eingesetzt.

Synthese der wässrigen Polymerdispersionen

Mit dem Einbau der modifizierten Glycidylverbindungen in eine weiche Kern/harte Schale-Dispersion soll deren Einfluss auf die Film- und Polymereigenschaften untersucht werden. Für die Referenzdispersion wurde aus Vorversuchen für die weiche Phase P(St/n-BA/MAA) 44/55/1 mit $T_g = 15\text{ °C}$ und für die harte Phase P(MMA/n-BA/Sipomer® PAM-200/MAA) 73/21/1/5 mit $T_g = 70\text{ °C}$ ein Phasenverhältnis von 60:40 festgelegt. Die erste Polymerstufe und der einphasige Partikel wurden mit der Miniemulsionspolymerisation synthetisiert. Im Batch-Modus bei 70 °C mit APS als Initiator wurden **1-3** erfolgreich copolymerisiert. Die vorzeitige Ringöffnung der freien Epoxygruppen konnte bei den Verbindungen **4** und **5** durch ein Redoxinitiatorsystem (APS/Brüggolit® FF6M) bei 50 °C und neutralem pH-Wert verringert bzw. verhindert werden. Beim einphasigen Partikel wurden mit Redoxinitiatorsystem hohe Gelgehalte (> 69,5 %) erhalten. Ein Epoxy/COOH-

Verhältnis von 1:1 während der Reaktion scheint sich offensichtlich positiv auf eine vorzeitige Netzwerkbildung auszuwirken. Beim Einbau der modifizierten Diglycidylether in die harte Polymerphase wurde MAA aufgrund vorzeitiger Vernetzungsreaktionen durch HEMA ersetzt. Die Gelbildung konnte so unterbunden werden. Der dominierende Mechanismus bei allen Miniemulsionspolymerisationen ist die Tröpfchennukleierung. Ein Verhältnis $N_p/N_d > 1$ lässt Rückschlüsse auf zum Teil stattfindende homogene Nukleierung zu. Grund ist die teilweise Polymerisation der polaren Monomere MAA und HEMA in der Wasserphase. Die Umhüllung der weichen mit der polaren harten Phase ist bei beiden Synthesemethoden unvollständig wie die REM- und AFM-Aufnahmen zeigen. Bereits während der Reaktion und der Lagerung kommt es zur Ringöffnung und vorzeitigen intra- und interpartikulären Netzwerkbildung, wie aus dem Gelgehalt, der Partikelgröße und der MFT der Dispersionen nach Lagerung geschlossen werden kann.

Bestimmung und Charakterisierung der Filmeigenschaften

Ein Vorteil der mehrphasigen Polymerdispersionen wird bei der Betrachtung der Mindestfilmbildetemperatur deutlich. Trotz gleicher Gesamtzusammensetzung weisen die zweiphasigen K- und I-Serie niedrigere MFTs auf. Die Filmbildung wird von der weichen Phase dominiert. Generell erhöhen die aromatischen Verbindungen **1** und **6** und teilweise die cycloaliphatische Komponente **5** die MFT bei allen drei Systemen. Die linearen und die hochverzweigte Verbindungen **2**, **3** und **4** dagegen erniedrigen die MFT. Für die MFT lässt sich folgende Reihenfolge der Serien festlegen: I-Serie < K-Serie < S-Serie. Nach 30 Tagen Lagerung zeigen die mehrphasigen Latizes mit den modifizierten Diglycidylethern eine signifikante Zunahme der MFT. Durch eine vorzeitige Netzwerkbildung der Epoxy- und Carboxylgruppen ist die Lagerstabilität der Dispersionen eingeschränkt. Die Substitution von MAA durch HEMA (I-Serie) erhöht die Lagerstabilität der Dispersionen.

Die freien Filme der Referenzdispersionen S-5, KS-7 und IKS-6 weisen keine signifikanten Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften auf. Die Substitution von MAA durch HEMA (OH-Referenz, IKS-8) ergibt weichere Filme mit höherer Dehnbarkeit ($300 \pm 25 \%$). Mit dem Einbau der modifizierten Glycidylverbindungen in die weiche Phase werden meist die höchsten Werte im E-Modul, der Streckspannung und der Zugfestigkeit erreicht. Der Einbau in den polaren Saatlax

mit hoher T_g führt bei allen Filmen zur geringsten Härte und höchsten Bruchdehnung. So ergibt sich für die mechanischen Eigenschaften folgende Reihenfolge: K-Serie > S-Serie > I-Serie. Die Reihenfolge bei der Verformbarkeit ergibt sich zu: I-Serie > K-Serie = S-Serie. Ein Vergleich der Epoxyverbindungen untereinander zeigt eine Erhöhung der Härte für die aromatischen Komponenten **1** und **6**. Der Einbau der linearen Verbindung **2** hat die weichsten und dehnbarsten Filme zur Folge. Komponenten **4** und **5** verstärken oder schwächen je nach Vernetzungsgrad die mechanischen Eigenschaften. Des Weiteren zeigen die Ergebnisse der Pendeldämpfung den Einfluss der Trocknungstemperatur und -dauer, der Art und Menge des Koaleszenzmittels und des Vernetzungsgrads auf die Filmbildung und damit auf die Entwicklung der mechanischen Eigenschaften der Filme auf.

Bei der gravimetrischen Bestimmung der Wasseraufnahme der freien Filme weisen die modifizierten Glycidylverbindungen unterschiedliches Verhalten in Abhängigkeit von der Synthesemethode auf. Beim Einbau in die erste Phase mit niedriger T_g (K-Serie) wird die Wasseraufnahme bei allen sechs Systemen im Vergleich zur Referenz verringert. Mit ein paar Ausnahmen erhöht sich durch Copolymerisation die aufgenommene Wassermenge bei den anderen beiden Herstellungsmethoden (S- und I-Serie). Trotz der geringsten Tensidmenge zeigt die I-Serie vergleichbare oder höhere Sorptionsraten innerhalb der ersten 72 h und Wassermengen. Die T_g -Abnahme der harten Phase begünstigt die Wasseraufnahme. Tendenziell lässt sich für die Synthesemethoden folgende Reihenfolge bei der Wasseraufnahme aufstellen: K-Serie < S-Serie < I-Serie. Für die unterschiedlichen Glycidylverbindungen lässt sich kein eindeutiger Trend erkennen. Die Hybriddispersion mit dem flüssigen Epoxidharz **6** weist beim Einbau in die weiche Phase die geringste Wasseraufnahme auf.

Die Ergebnisse eines Screenings aus der Salzsprühnebelprüfung zeigen ein unterschiedliches Korrosionsschutzverhalten für die jeweilige Herstellungsmethode auf. Im Vergleich zur einphasigen S-Serie weisen die Proben der zweiphasigen K- und I-Serie bereits deutlich früher Flächenrost und Blasenbildung auf. Die Reduzierung des Molekulargewichts der harten polaren Phase wirkt sich negativ auf das Korrosionsschutzverhalten aus, was mit einer höheren Segmentbeweglichkeit der Polymerketten und damit einer höheren Wasserpermeationsrate erklärt werden kann. Eine reduzierte Tensidmenge kann das Korrosionsschutzvermögen nicht

verbessern. Durch Substitution von MAA durch HEMA setzt die Flächenrostbildung deutlich später ein. Allerdings zeigt sich eine ausgeprägte Blasenbildung. Mit dem Einbau der Glycidylverbindungen kann die Barrierewirkung teilweise erhöht werden. Die Lackformulierung für den wasserbasierten Korrosionsschutz, wie z. B. der Art und Menge des Koaleszenzmittels und die Trocknungsbedingungen haben entscheidende Auswirkungen auf die Barrierewirkung und Wasserbeständigkeit der Beschichtungen. Diese anwendungstechnischen Korrosionsschutzprüfungen wurden aus Gründen der zeitlichen Begrenzung dieser Arbeit mit Klarlackbeschichtungen aus einer vereinfachten Lackrezeptur durchgeführt. Die Ergebnisse haben daher einen Screening-Charakter und können in komplex aufgebauten, praxisnäheren Lackformulierungen durchaus zu anderen Aussagen führen.

5. Anhang

5.1 Experimentelle Details – Synthese und Methoden

In diesem Kapitel wird die experimentelle Durchführung aller Versuche, die Probenvorbereitung für die Analysen und die Untersuchungen der Korrosionsschutzwirkung beschrieben. Des Weiteren werden die verwendeten Methoden, Chemikalien und Geräte aufgelistet.

5.1.1 Materialien

5.1.1.1 Chemikalien

Tabelle 5-1: Übersicht der verwendeten Chemikalien

Substanz	Hersteller	Reinheit	Funktion
Methylmethacrylat	Merck	>99 %	Monomer
n-Butylacrylat	Merck	>99 %	Monomer
Styrol	Merck	>99 %	Monomer
Methacrylsäure	Merck	>99 %	Monomer
Sipomer® PAM-200	Solvay		anionisches Surfmmer
Natriumdodecylsulfat	Aldrich	>99 %	anionisches Tensid
3-Isooctylmercaptopropionat	Aldrich	>99 %	Kettenregler
1-Dodecanthiol	Aldrich	≥98 %	Kettenregler/Hydrophob
Ammoniumperoxodisulfat	Carl Roth	≥98 %	wasserlöslicher Initiator
Natriumhydrogencarbonat	Merck	ACS, Reag. Ph. Eur.	Puffer
Hydrochinon	Carl Roth	≥99,5 %	Terminierungsreagenz
Aceton	VWR	≥99 %	Lösemittel

Kaliumhydroxid, c = 0,1 mol L ⁻¹ in Ethanol	Carl Roth		Titration der Säurezahl
Ammoniaklösung, 25 %ig in Wasser	Carl Roth	ACS, Reag. Ph.Eur.	Neutralisierungsmittel
Salzsäure, c = 0,1 mol L ⁻¹	Carl Roth		Neutralisierungsmittel
Phenolphthalein	Aldrich	ACS Reag.	pH-Indikator
Butyldiglycol	Carl Roth	>97 %	Filmbildehilfsmittel
Halox® Flash-X® 150	ICL		Blitzrostinhibitor
Byk-3456	Byk		Substratbenetzungsmittel
Texanol™	Eastman		Filmbildehilfsmittel
Methanol	Arcos Organics	≥99,8 %	Fällungsmittel
Triphenylphosphin	Aldrich	99 %	Katalysator
Tetrabutylammoniumbromid	Carl Roth	>98 %	Katalysator
Araldite® DY-P	Huntsman		para-tert.-Butylphenyl- monoglycidylether
Araldite® DY-E	Huntsman		C ₁₂ -C ₁₄ -Monoglycidylether
Araldite® DY-C	Huntsman		Cyclohexandimethanol- diglycidylether
Araldite® DY-H	Huntsman		Hexandiol diglycidylether
Cardura® E10P	Hexion		Monoglycidylester der Versatic™säure 10
Epikote™ 827	Hexion		flüssiges Epoxidharz auf Basis Bisphenol A-Diglycidylether
Tetrahydrofuran	VWR	≥99 %	Lösemittel

Alle Chemikalien wurden ohne Aufreinigung verwendet.

Huntsman Corporation danke ich für die Bereitstellung der Glycidylverbindungen der Araldite®-Serie, Hexion Inc. für Cardura® E10P und Epikote™ 827, und Solvay GmbH für Sipomer® PAM-200.

5.1.1.2 Substrate

Bei den verwendeten Standardprüfblechen R-46 von Q-Panel® (Saarbrücken) handelt es sich um unlegierten, kaltgewalzten Stahl (engl. *cold-rolled steel*, CRS) mit der Materialbezeichnung Typ CR1 (nach ISO 3574) mit den Abmessungen 152 x 102 x 0,81 mm. Die Substratbleche besitzen eine matte Oberfläche und haben nach DIN EN ISO 4287 einen Mittenrauwert R_a von 0,64-1,65 μm .

Als Substrat zur Bestimmung der Härte mit der Pendeldämpfung nach *König* wurden Glasplatten von der Firma Reli Glastechnologie GmbH & Co. KG (Eppingen) mit den Abmessungen 150 x 100 x 2 mm verwendet. Vor Gebrauch wurden diese mit 2-Propanol und Aceton gereinigt.

Des Weiteren wurden zur Herstellung freier Beschichtungsfilme PTFE- und unbehandelte Polypropylenplatten Stamylan PP von Sabic Propylenes B.V. (Sittard, Niederlande) eingesetzt. Diese wurden vor ihrer Verwendung mit Aceton und Ethanol gereinigt.

5.1.2 Geräte

Tabelle 5-2 gibt eine Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Geräte und Prüfmittel.

Tabelle 5-2: Übersicht der verwendeten Geräte und Prüfmittel

Methode	Gerät	Hersteller
pH-Wert	pH Messgerät 3310, Glaselektrode SinTex® 81	WTW
Ultraschall-Dispergierung	UP400S mit Titansonotrode, $\varnothing = 7 \text{ mm}$	Hielscher
Temperierung	HBC-10 Basic mit Temperaturmessfühler (Pt-100) und integrierter Kühlschlange	IKA
Membranpumpe	Simdos® 02 mit Filter (Maschenweite 60 μm)	KNF Lab
Partikelgröße	Zetasizer Nano ZS	Malvern Panalytical
DSC	DSC 7	Perkin Elmer
FT-IR	Spectrum One mit Polymer ID Analyzer	Perkin Elmer
Oberflächenspannung	Tensiometer K100 mit <i>du Noüy</i> -Ring	Krüss
Analysenwaage	CPA225D	Sartorius

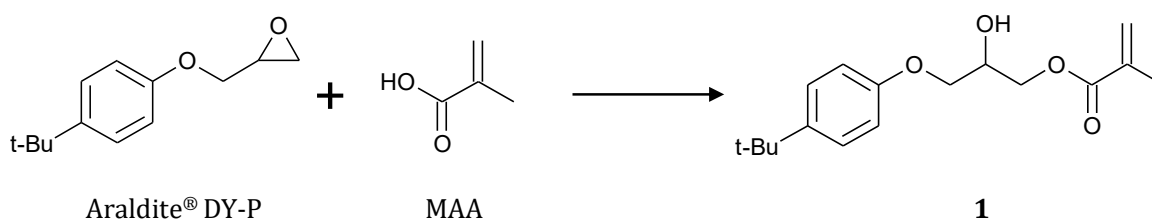
5. Anhang

Härte	Pendeldämpfungsprüfgerät 299/300	Erichsen
SST	Korrosionsprüfgerät Modell 608	Erichsen
Schichtdicke	DualScope® MP0R	H. Fischer GmbH
Zugversuch	Universalprüfmaschine Z050	ZwickRoell
REM	NanoLab 600i	Helios
AFM	Dimension Icon	Bruker
MFT	VF9600	TQC Sheen

5.1.3 Modifizierung der Glycidylverbindungen mit Methacrylsäure

Um die Glycidylether der radikalischen Polymerisation zugänglich zu machen wurden die Epoxygruppen mit Methacrylsäure zum einem mit Triphenylphosphin (TPP) und zum anderen mit Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) als Katalysatoren bei unterschiedlichen Temperaturen (90, 100 und 110 °C) umgesetzt. Die Synthesen erfolgten in einem 250 mL-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Dimroth-Rückflusskühler mit Blasenähler, Innenthermometer und Stickstoffeinlass in einem Silikon-Ölbad. Je nach Ausgangsviskosität der verwendeten Glycidylverbindung, wurde die Reaktion entweder in Substanz oder in Styrol durchgeführt. Styrol diente somit zugleich als Lösemittel und als Monomer in der darauffolgenden Miniemulsionspolymerisation. Um die thermische Polymerisation der C=C-Doppelbindungen der Methacrylsäure und Styrol zu verhindern, wurden die Additionsreaktionen mit Hydrochinon (HQ) als Radikalfänger versetzt. Im Fall eines Monoglycidylethers/-esters wurde ein molares Verhältnis zu MAA von 1:1 gewählt. Bei der Berechnung wurde der jeweilige Epoxid-Wert (EP-Wert) verwendet. Der Epoxid-Wert gibt die Anzahl an Epoxygruppen an, die in 100 g Harz enthalten sind [6]. Bei difunktionellen Glycidylethern wurde nur eine Epoxygruppe mit MAA umgesetzt (molares Verhältnis EP zu MAA 2:1). Die Charakterisierung der erhaltenen Produkte erfolgte mit ATR-FTIR (Kap. 5.1.5.3) und Titration der Säurezahl (Kap. 5.1.5.13) zur Umsatzbestimmung der Methacrylsäure.

5.1.3.1 Reaktion mit p-tert.-Butylphenylglycidylether (Araldite® DY-P)



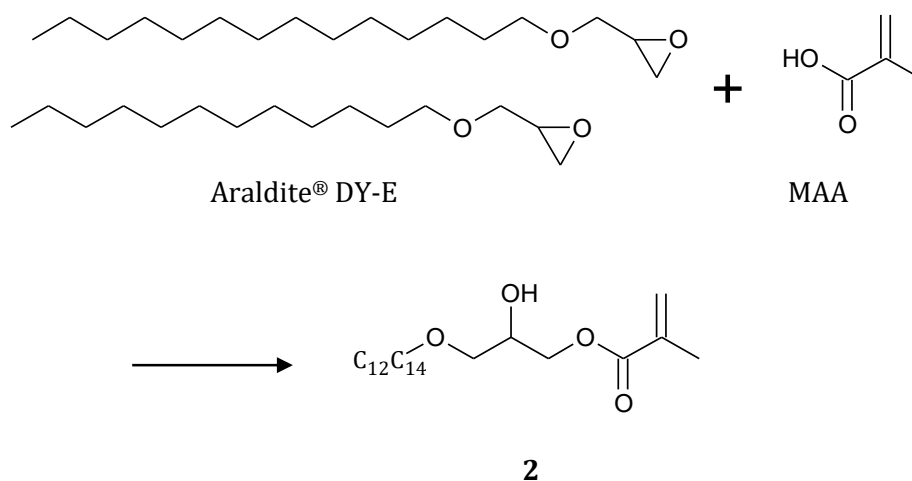
Bei der Reaktion von Araldite® DY-P (p-tert.-Butylphenylglycidylether, Viskosität 20-28 mPa s) mit MAA wurden verschiedene Versuche mit jeweils drei unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen (0,5, 1,0 und 1,5 Gew.-% bezogen auf Glycidylether) von TPP und TBAB, als auch bei drei unterschiedlichen Temperaturen (90, 100 und 110 °C) in Substanz bei einem molaren Verhältnis von 1:1 durchgeführt.

In einem typischen Rezept wurden 40,00 g Araldite® DY-P (EP-Wert = 0,43 mol g⁻¹, 172 mmol), 14,80 g MAA (172 mmol), 0,40 g TPP (1,0 Gew.-% bezogen auf EP) und 0,015 g HQ (1000 ppm bezogen auf MAA) eingewogen und unter Stickstoffatmosphäre 30 min bei Raumtemperatur vom Sauerstoff befreit und anschließend bei 110 °C mit 250 U min⁻¹ unter Stickstoffatmosphäre für 300 min gerührt. Anschließend wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und in braunen Schraubdeckelgläser bei 6 °C im Kühlschrank gelagert. Während der Synthese wurden in definierten Zeitabständen Proben zur Bestimmung der Säurezahl (Umsatz der Methacrylsäure) entnommen. Am Ende wurde das Produkt **1** als mittelviskoses, leicht gelbliches Öl mit einer Säurezahl von 7,3 ± 0,3 mg KOH g⁻¹, was einem Umsatz der Methacrylsäure von 95,8 % entspricht, erhalten.

SZ (nach 300 min): 7,5 und 7,0 mg KOH g⁻¹

FT-IR (ATR, $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹): $\nu(\text{OH})$ 3441, $\nu(=\text{CH})$ 3103-3041, $\nu(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{CH}_2)$ 2959-2869, $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ 1718, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1637, $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{Aryl}}$ 1609-1458, $\delta(\text{C}(\text{CH}_3))$ 1394-1364, $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1294-1116, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{aryl-alkyl}}$ 1245, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{alkyl}}$ 1116 cm⁻¹, $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{H})_{\text{para}}$ 828 cm⁻¹, $\delta_{(\text{oop})}(\text{C}-\text{H})$ 814

5.1.3.2 Reaktion mit C₁₂-C₁₄-Glycidylether (Araldite® DY-E)

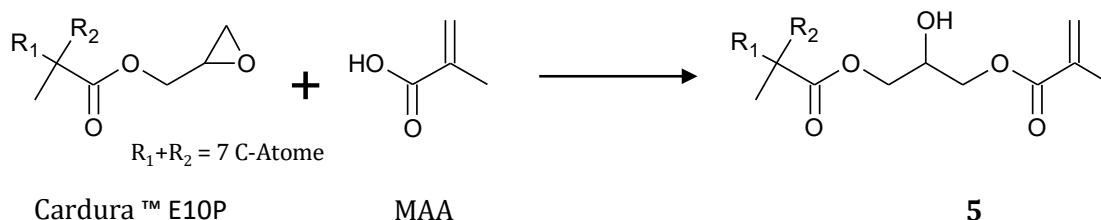


Die Modifizierung von Araldite® DY-E (EP = 0,34 mol g⁻¹, Viskosität von 4-12 mPa s) erfolgte im molaren Verhältnis EP zu MAA von 1:1 mit 1,0 Gew.-% TPP (bezogen auf Araldite® DY-E), 1000 ppm HQ (bezogen auf MAA) bei 110 °C über 300 min. Produkt **2** wurde als dünnflüssiges, leicht grünliches Öl mit einer Säurezahl von 7,8 mg KOH g⁻¹ erhalten. Der Umsatz von MAA beträgt 94,5 %.

SZ (nach 300 min): 7,8 mg KOH g⁻¹

FT-IR (ATR, $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹): $\nu(\text{OH})$ 3433, $\nu(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{CH}_2)$ 2923, 2853, $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ 1721, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1638, $\delta(\text{CH}_2)$ 1457, $\delta(\text{CH}_3)$ 1378, $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1166, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{alkyl}}$ 1118, $\delta(\text{OH})$ 940, $\delta_{\text{(oop)}}(\text{CH})$ 813

5.1.3.3 Reaktion mit Versatricsäureglycidylester 10 (Cardura™ E10P)

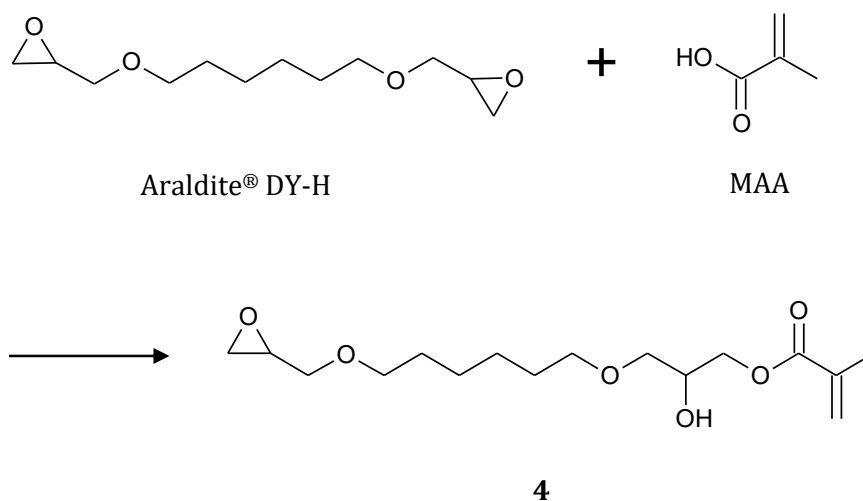


Die Modifizierung von Cardura™ E10P (EP = 0,42 mol g⁻¹, Viskosität von 7 mPa s) erfolgte im molaren Verhältnis EP zu MAA von 1:1 mit 1,0 Gew.-% TPP (bezogen auf Cardura™ E10P), 1000 ppm HQ (bezogen auf MAA) bei 110 °C über 300 min. Produkt **5** wurde als dünnflüssiges, leicht grünliches Öl mit einer Säurezahl von $7,7 \pm 0,5$ mg KOH g⁻¹ erhalten. Der Umsatz von MAA beträgt 95,5 %.

SZ (nach 300 min): 8,2 und 7,2 mg KOH g⁻¹

FT-IR (ATR, $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹): $\nu(\text{OH})$ 3499, $\nu(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{CH}_2)$ 2960-2875, $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ 1723; 1715, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1638, $\delta(\text{CH}_2)$ 1457, $\delta(\text{CH}_3)$ 1381, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ 1296; 1148, $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1048, $\delta(\text{OH})$ 942, $\delta_{\text{(oop)}}(\text{CH})$ 813

5.1.3.4 Reaktion mit Hexandioldiglycidylether (Araldite® DY-H)

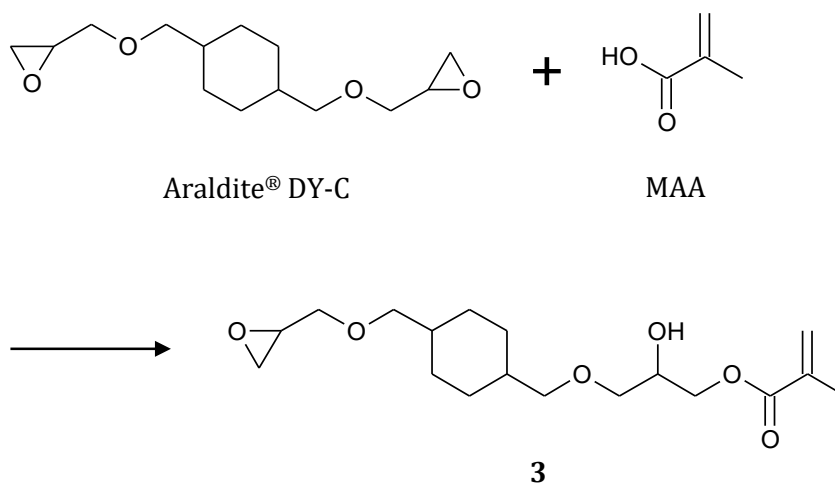


Die Modifizierung von Araldite® DY-H ($EP = 0,66 \text{ mol g}^{-1}$, Viskosität von 21-31 mPa s) erfolgte im molaren Verhältnis EP zu MAA von 2:1 mit 0,25 Gew.-% TPP (bezogen auf Araldite® DY-H), 2500 ppm HQ (bezogen auf MAA) bei 90 °C über 300 min. Produkt **4** wurde als mittelviskoses, leicht grünliches Öl mit einer Säurezahl von $< 1 \text{ mg KOH g}^{-1}$ erhalten. Der Umsatz von MAA beträgt 99,5 %.

SZ (nach 300 min): 0,5 und 0,6 mg KOH g^{-1}

FT-IR (ATR, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3453, $\nu(=\text{CH})$ 3054, $\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CH}_3)$ 2933, 2860, $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ 1718, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1637, $\delta(\text{CH})$ 1393-1364, $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1296, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$ 1164-1103, $\delta(\text{OH})$ 944, $\delta(\text{C}-\text{O})_{\text{Epoxy}}$ 909 cm^{-1} , $\delta_{(\text{oop})}(\text{CH})$ 816

5.1.3.5 Reaktion mit Cyclohexandimethanoldiglycidylether (Araldite® DY-C)

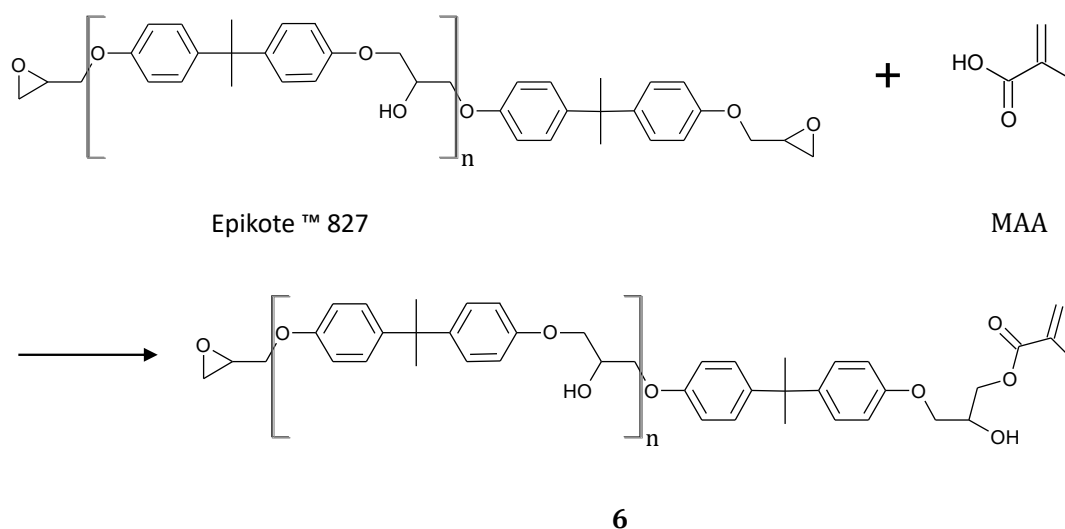


Die Modifizierung von Araldite® DY-C ($EP = 0,63 \text{ mol g}^{-1}$, Viskosität von 50-100 mPa s) erfolgte im molaren Verhältnis EP zu MAA von 2:1 mit 0,25 Gew.-% TPP (bezogen auf Araldite® DY-C), 2500 ppm HQ (bezogen auf MAA) bei 90 °C über 300 min. Produkt **3** wurde als leicht gelbliches, mittelviskoses Öl mit einer Säurezahl von $1,7 \pm 1,0 \text{ mg KOH g}^{-1}$ erhalten. Der Umsatz von MAA beträgt 98,8 %.

SZ (nach 300 min): 2,7 und 0,7 mg KOH g⁻¹

FT-IR (ATR, $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹): $\nu(\text{OH})$ 3480, $\nu(=\text{CH})$ 3054, $\nu(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{CH}_2)$ 2916-2852, $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$ 1718, $\nu(\text{C=C})$ 1637, $\delta(\text{CH})$ 1392-1336, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ 1247-1166, $\delta(\text{OH})$ 952, $\delta(\text{C-O})_{\text{Epoxy}}$ 911 cm⁻¹

5.1.3.6 Reaktion mit Bisphenol A-Diglycidylether (Epikote™ 827)



In Tabelle 5-3 ist die Umsetzung des flüssigen Bisphenol A-Diglycidylethers Epikote™ 827 (Viskosität von 8000-10000 mPa s) mit MAA in Styrol als Lösemittel zur Reduzierung der Viskosität dargestellt. Die Modifizierung erfolgte im molaren Verhältnis EP zu MAA von 2:1 mit 0,25 Gew.-% TPP bei 90 °C über 300 min.

Tabelle 5-3: Umsetzung von Epikote™ 827 mit MAA im molaren Verhältnis von 2:1 in Styrol.

Komponente	EP-Wert		Einwaage [g]
Epikote™ 827	0,55 mol g ⁻¹	-	40,000
MAA	-	-	9,480
Styrol	-	30 Gew.-% auf EP	12,000
TPP	-	0,25 Gew.-% auf EP	0,100
HQ	-	2500 ppm auf MAA	0,025

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde ein zähflüssiges, gelbliches Öl **6** mit einer Säurezahl von 2,7 mg KOH g⁻¹ (Umsatz der MAA 97,5 %) erhalten.

SZ (nach 300 min): 2,7 und 2,7 mg KOH g⁻¹

FT-IR (ATR, $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹): $\nu(\text{OH})$ 3485, $\nu(\text{C-C})$ 3056, $\nu(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{CH}_2)$ 2966-2872, $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$ 1718, $\nu(\text{C=C})$ 1637, $\nu(\text{C-C})_{\text{Aryl}}$ 1607-1455, $\delta(\text{CH})$ 1413-1362, $\nu(\text{C-O})$ 1295, $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ 1244-1182, $\delta(\text{OH})$ 942, $\delta(\text{C-O})_{\text{Epoxy}}$ 915 cm⁻¹, $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{para}}$ 829 cm⁻¹, $\delta_{(\text{oop})}(\text{CH})$ 827-814

5.1.4 Synthese der Polymerdispersionen

Die technischen Monomere Methylmethacrylat (MMA), n-Butylacrylat (n-BA), Styrol (St) und Methacrylsäure (MAA) wurden ohne Aufreinigung eingesetzt. Als osmotisches Reagenz (Hydrophob) wurde n-Hexadecan (n-HD) verwendet. 1-Dodecanthiol (DDM) und 3-Isooctylmercaptopropionat (IOMP) wurden als Kettenregler eingesetzt. Natriumdodecylsulfat (SDS) und Ammoniumperoxodisulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, APS) dienten jeweils als anionisches Tensid und als wasserlöslicher Initiator. SDS wurde bei den Polymerisationen dabei als 15 Gew.-%ige Lösung in demineralisiertem Wasser verwendet. Für die Herstellung wurden 60 g SDS-Pellets in 340 g demineralisiertem Wasser bei 50 °C über Nacht gerührt. Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) wurde als Puffer verwendet. Als flüchtiges Neutralisierungsmittel wurde Ammoniaklösung (25 %ig in Wasser) eingesetzt. Zur Terminierung der Proben bei der Umsatzbestimmung wurde eine 1 Gew.-%ige Hydrochinonlösung eingesetzt. In der gesamten Arbeit wurde demineralisiertes Wasser (Milli-Q®, Merck) verwendet. Zur Dosierung der Initiatorlösung und der Monomer-Präemulsion bei den semi-kontinuierlichen Emulsionspolymerisationen wurde eine Membran-Dosierpumpe (Simdos® 02, KNF Lab) in allen Versuchen verwendet.

5.1.4.1 Vorversuche

5.1.4.1.1 Semi-kontinuierliche Emulsionspolymerisation

Weicher hydrophober Kern

Zur genauen Einstellung der chemischen Zusammensetzung (Glasübergangstemperaturen) und der Partikelgröße wurden mit der zweistufigen, semi-kontinuierlichen Emulsionspolymerisation mit in-situ Saatphase das geeignete Monomerverhältnis der strukturierten Latexdispersionen für eine koaleszenzmittelfreie Filmbildung bei Normklima (23 °C/50 % rel. F.) festgelegt. Hierfür wurden zunächst unterschiedliche T_g s für den hydrophoben, weichen Kern bestehend aus den Hauptmonomeren St/n-BA getestet. Zur Erhöhung der kolloidalen Stabilität wurde 1 % MAA eingesetzt. Die theoretische Säurezahl der Polymere beträgt 6,5 mg KOH g⁻¹. Die Zugabe erfolgte als Präemulsion mit SDS als Emulgator unter „monomer-starved“

Bedingungen. Die Polymerdispersionen haben einen theoretischen Feststoffgehalt von 40,4 %.

Tabelle 5-4: Formulierungen zur Festlegung der Zusammensetzung des weichen, hydrophoben Kernpolymers mit den Monomeren St/n-BA/MAA mit der semi-kontinuierlichen Emulsionspolymerisation mit in-situ erzeugtem Saat bei 70 °C.

Komponente	St/n-BA (T _g nach Fox)				
	30/70 (-15 °C)	35/65 (-4 °C)	40/60 (3 °C)	45/55 (9 °C)	50/50 (15 °C)
Saat					
VE-H₂O^a	66,7 g	66,7 g	66,7 g	66,7 g	66,7 g
SDS (2 %)^b	0,4 g	0,4 g	0,4 g	0,4 g	0,4 g
APS (0,5 %)^b	0,1 g	0,1 g	0,1 g	0,1 g	0,1 g
NaHCO₃^c	0,06 g	0,06 g	0,06 g	0,06 g	0,06 g
St	5,8 g	6,8 g	7,8 g	8,8 g	9,8 g
n-BA	14,0 g	13,0 g	12,0 g	11,0 g	10,0 g
MAA	0,2 g	0,2 g	0,2 g	0,2 g	0,2 g
Zulauf					
VE-H₂O^a	83,3 g	83,3 g	83,3 g	83,3 g	83,3 g
SDS (2 %)^b	1,6 g	1,6 g	1,6 g	1,6 g	1,6 g
APS (0,5 %)^b	0,4 g	0,4 g	0,4 g	0,4 g	0,4 g
NaHCO₃^c	0,07 g	0,07 g	0,07 g	0,07 g	0,07 g
St	23,2 g	27,2 g	31,2 g	35,2 g	39,2 g
n-BA	56,0 g	52,0 g	48,0 g	44,0 g	40,0 g
MAA	0,8 g	0,8 g	0,8 g	0,8 g	0,8 g

^a beinhaltet H₂O von der 15 %igen SDS-Lösung und APS-Lösung (c = 24,4 g L⁻¹), ^b Gew.-% bezogen auf Monomer, ^c 10 mmol L⁻¹ bezogen auf Wasserphase.

Für die Herstellung der verschiedenen Monomer-Präemulsionen wurden zunächst 118,67 g VE-H₂O, 0,13 g NaHCO₃ und 13,33 g 15 %ige SDS-Lösung (2 % bezogen auf Monomer) in einen 500 mL-Erlenmeyerkolben mit einem Magnetrührer bei 300 U min⁻¹ für 15 min gerührt. In die Tensidlösung wurden dann 100 g der vorher in einen Tropftrichter mit Druckausgleich eingewogenen Monomere St/n-BA/MAA tropfenweise unter Rühren zugegen. Nach 15 min Homogenisierung bei 500 U min⁻¹ wurde 20 % der Präemulsion (46,43 g) in ein auf 70 °C erwärmten 250 mL-Doppelwand-Glasreaktor mit Auslaufventil und Umwälzthermostat mit

Temperaturmessfühler (Pt-100) zur Temperaturregulierung, Anker-Teflonrührer ($\emptyset$ = 88 mm, h = 50 mm), Dimroth-Rückflusskühler mit Blasenähler, Stickstoffeinlass und Einlässe für die zwei Zuläufe überführt und mit 125 U min^{-1} gerührt. Nach 15 min unter N_2 -Atmosphäre wurden 4,1 g der Initiatorlösung (0,5 g APS in 20 g H_2O) als Shot zugegeben und die Polymerisation aus der Wasserphase gestartet. Nach 30 min der in-situ Saatphase erfolgte die Zugabe der restlichen Präemulsion und Initiatorlösung mit jeweils $1,55 \text{ g min}^{-1}$ über 120 min und $0,12 \text{ g min}^{-1}$ über 137 min. Der Start der APS-Lösung erfolgte 2 min vorher und endete 15 min nach der Zugabe der Monomeremulsion, um den Restmonomergehalt zu reduzieren. Nach einer einstündigen Batchphase bei 80°C wurden die Latizes auf Raumtemperatur abgekühlt, durch ein Einmalsieb (Maschenweite $125 \mu\text{m}$, Carl Roth) in ein braunes 500 mL-Weithalsglas mit Schraubdeckel abfiltriert und bei 6°C im Kühlschrank gelagert. Im Anschluss wurden die Polymerdispersionen hinsichtlich des Feststoff- und Koagulatgehalts, der Partikelgröße und der Glasübergangstemperatur charakterisiert (vergleiche Kapitel 5.1.5).

Harte polare Schale

Zur Festlegung der Zusammensetzung des harten Schalenpolymers und des Kern/Schale-Verhältnis wurden sowohl unterschiedliche T_g s (85°C , 80°C und 70°C) und unterschiedliche Phasenverhältnisse (50:50, 60:40, 65:35, 70:30) mit der halb-kontinuierlichen Saatemulsionspolymerisation bei 80°C getestet (s. Tabelle 5-5). Als Saat dienten die in Tabelle 5-4 dargestellten Latizes. Der Feststoffgehalt der zweistufigen Polymerdispersionen beträgt 40,2 %. Die Zugabe der Monomere erfolgte in Form einer Präemulsion unter „monomer-starved“ Reaktionsbedingungen. Zur Herstellung der Monomeremulsionen wurde eine 15 %ige SDS-Lösung (0,75 % auf Monomer) und VE- H_2O verwendet. Für die Herstellung der Initiatorlösung wurde die entsprechende Menge APS in 10 g H_2O gelöst. Die APS-Konzentration beträgt bei allen Polymerisationen 0,5 % bezogen auf die eingesetzte Monomeremenge.

Bei der Synthese der Schale wurden 120 g des jeweiligen Saat-Latex in einem 250 mL-Doppelwandglasreaktor vorgelegt und unter N_2 -Atmosphäre und 125 U min^{-1} auf 80°C aufgeheizt. Nach Erreichen der Temperatur folgte der Start der Initiatorlösung mit $0,11 \text{ g min}^{-1}$ über 102 min. Nach 2 min folgte der Start der Monomer-Präemulsion

über eine festgelegte Dosierzeit von 90 min. Nach Beendigung der Initiatorlösung wurden die COOH-Gruppen der MAA mit 25 %iger Ammoniaklösung zu 100 % neutralisiert und die Reaktion für weitere 60 min bei 85 °C gehalten. Im Anschluss wurde der Latex auf Raumtemperatur abgekühlt, durch ein Einmalsieb (Maschenweite 125 µm, Carl Roth) in ein braunes 500 mL-Weithalsglas mit Schraubdeckel abfiltriert und bei 6 °C im Kühlschrank gelagert. Im Anschluss wurden die Polymerdispersionen hinsichtlich des Feststoff- und Koagulatgehalts, der Partikelgröße und der Glasübergangstemperatur charakterisiert (vergleiche Kapitel 5.1.5).

Tabelle 5-5: Formulierungen zur Festlegung der Zusammensetzung des harten, polaren Schalenpolymers mit den Monomeren MMA/n-BA/MAA und des Kern/Schale-Verhältnis mit der semi-kontinuierlichen Emulsionspolymerisation bei 80 °C.

		Zulauf			
		Kern/Schale-Verhältnis			
	Vorlage	50:50	60:40	65:35	70:30
Saat	120 g	-	-	-	-
H₂O^a	-	71,49 g	47,67 g	35,75 g	31,08 g
SDS^b	-	0,36 g	0,24 g	0,18 g	0,16 g
APS^c	-	0,24 g	0,16 g	0,12 g	0,10 g
MMA/n-BA/MAA					
		80/15/5	78/17/5	73/22/5	73/22/5
T_g^d		85 °C	80 °C	70 °C	70 °C
Dosierrate		1,22 g min ⁻¹	0,77 g min ⁻¹	0,55 g min ⁻¹	0,47 g min ⁻¹
MMA	-	38,13 g	24,79 g	17,40 g	15,13 g
n-BA	-	7,15 g	5,40 g	5,24 g	4,56 g
MAA	-	2,38 g	1,59 g	1,19 g	1,04 g
IOMP	-	variabel	variabel	variabel	variabel

^a beinhaltet H₂O von Tensid- und Initiatorlösung, ^b 0,75 Gew.-% bezogen auf Monomer, ^c 0,5 Gew.-% auf Monomer,

^d theoretischer T_g der Schale nach Fox (Gleichung 3.3).

5.1.4.1.2 Miniemulsionspolymerisation

Zur Festlegung der optimalen Bedingungen bei der Synthese und der Ultraschalldispargierung mit der Miniemulsionspolymerisation wurden Vorversuche mit verschiedenen Emulgator- und Initiatorkonzentrationen für St/n-BA/MAA 44/55/1 mit 3 Gew.-% HD und 10 mmol L⁻¹ NaHCO₃ bei 70 °C durchgeführt. Dabei wurde die SDS-Menge zwischen 1-1,5 % variiert. Der Einfluss auf den Gesamtumsatz der Monomeren soll durch verschiedene Initiatorkonzentrationen (0,15-0,75 %) ermittelt werden. Des Weiteren wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur bei 80 °C untersucht.

In einem allgemeinen Rezept werden die Wasser- und die Ölphase jeweils getrennt voneinander hergestellt. Für die Herstellung der wässrigen Phase wurden 91,05 g VE-Wasser, 7,00 g einer 15 %igen SDS-Lösung (1,5 Gew.-% bezogen auf Monomer) und 0,09 g NaHCO₃ (10 mmol L⁻¹) in ein 400 mL-Becherglas eingewogen und für 15 min bei 350 U min⁻¹ mit einem Magnetrührer gerührt. Zu der dispersen Phase bestehend aus den Monomeren St (30,80 g, 0,296 mol), n-BA (38,50 g, 0,300 mol) und MAA (0,70 g, 0,008 mol) in einem Gewichtsverhältnis von 44/55/1 ($T_g = 9$ °C nach Fox) wurde das Hydrophob n-Hexadecan (2,10 g, 3 Gew.-% bezogen auf Monomer) zugegeben und 15 min bei 500 U min⁻¹ in einem 200 mL-Erlenmeyerkolben mit einem Magnetrührer homogenisiert.

Im nächsten Schritt wurde die disperse in die wässrige Phase getropft und unter starkem Rühren (750 U min⁻¹) 30 min voremulgiert. Die erhaltene Makroemulsion wurde anschließend im Eisbad (0 °C) mit einem Ultraschall-Homogenisator (Titan-Sonotrode, Ø = 7 mm, Eintauchtiefe 5 mm) für 45 min mit einer Amplitude von 90 % und einem Arbeitszyklus von 8 (0,8 s Arbeitsschritt, 0,2 s Pause) unter Rühren (550 U min⁻¹) homogenisiert. Der Dispergierfortschritt erfolgte über die Messung der Monomertröpfchengröße mit der DLS und der Oberflächenspannung mit der *du Noüy*-Ringmethode (vergleiche Kapitel 5.1.5).

Die Miniemulsionspolymerisation wurde mit APS, gelöst in 7,00 g VE-Wasser, als Shot-Zugabe bei Reaktionstemperatur gestartet. Nach 300 min erfolgte eine einstündige Batchphase bei 85 °C. Am Ende wurde der Latex auf Raumtemperatur abgekühlt, durch ein Einmalsieb (Maschenweite 125 µm, Carl Roth) in ein braunes 250 mL-Weithalsglas abfiltriert und bei 6 °C im Kühlschrank gelagert. Die Latizes

wurden hinsichtlich des Feststoffgehalts, der Partikelgröße, der Oberflächenspannung und der Glasübergangstemperatur charakterisiert (vergleiche Kapitel 5.1.5).

5.1.4.2 Synthese des einphasigen homogenen Partikels mit der Miniemulsionspolymerisation

5.1.4.2.1 Einbau der modifizierten Monoglycidylverbindungen

In einem allgemeinen Rezept werden die Wasser- und die Ölphase jeweils getrennt voneinander hergestellt (s. Tabelle 5-6). Für die Herstellung der wässrigen Phase wurden 90,38 g VE-Wasser, 5,44 g einer 15 %igen SDS-Lösung (1,2 Gew.-% bezogen auf Monomer) und 0,17 g NaHCO_3 (20 mmol L^{-1}) in ein 400 mL-Becherglas eingewogen und für 15 min bei 350 U min^{-1} mit einem Magnetrührer gerührt. Zu der dispersen Phase der Referenzdispersion (S-Serie) bestehend aus den Monomeren MMA (19,26 g, 0,198 mol), St (17,98 g, 0,172 mol), n-BA (28,15 g, 0,220 mol), Sipomer® PAM-200 (0,27 g, 0,001 mol) und MAA (1,77 g, 0,021 mol) in einem Gewichtsverhältnis von 29,2/26,4/41,4/0,4/2,6 ($T_g = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ nach Fox) wurde das Hydrophob n-Hexadecan (2,04 g, 3 Gew.-% bezogen auf Monomer) zugegeben und 15 min bei 500 U min^{-1} in einem 200 mL-Erlenmeyerkolben mit einem Magnetrührer homogenisiert. Je nach Konzentration (5, 10 und 20 Gew.-%) wurde die entsprechende Menge (3,4 g, 6,8 g oder 13,6 g) an modifizierten Glycidylverbindungen **1-3** zugegeben. Das Gewichtsverhältnis MMA/St/n-BA/Sipomer® PAM-200/MAA wurde dabei konstant gehalten. Im nächsten Schritt wurde die disperse in die wässrige Phase getropft und unter starkem Rühren (750 U min^{-1}) 30 min voremulgiert. Die erhaltene Makroemulsion wurde anschließend im Eisbad ($0 \text{ }^\circ\text{C}$) mit einem Ultraschall-Homogenisator (Titan-Sonotrode, $\varnothing = 7 \text{ mm}$, Eintauchtiefe 5 mm) für 30 min mit einer Amplitude von 90 % und einem Arbeitszyklus von 8 unter Rühren (550 U min^{-1}) homogenisiert. Der Dispergierfortschritt erfolgte über die Messung der Monomertröpfchengröße mit der DLS und der Oberflächenspannung mit der *du Noüy*-Ringmethode (vergleiche Kapitel 5.1.5).

Die Miniemulsionspolymerisation erfolgte in einem vorgeheizten 250 mL-Doppelwand-Glasreaktor (Lenz Laborglas) mit Teflon-Auslaufventil und Umwälzthermostat mit Temperaturmessfühler (Pt 100) zur Temperaturregulierung,

Anker-Teflonrührer ($\varnothing = 88 \text{ mm}$, $h = 50 \text{ mm}$), Dimroth-Rückflusskühler mit Blasenähler und Stickstoffeinlass. Die hergestellte Miniemulsion wurde bei $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ zum Reaktor gegeben und für 15 min unter Stickstoffatmosphäre bei 125 U min^{-1} gerührt. Der Start der Polymerisation aus der Wasserphase erfolgte mit 0,17 g APS, gelöst in 5 g VE-Wasser, als Shot-Zugabe. Nach 180 min Polymerisation bei $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Stickstoffatmosphäre wurde die Temperatur auf $85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ für eine weitere Stunde erhöht um den Restmonomer- und Initiatorgehalt zu reduzieren. Der pH-Wert wurde mit einer 25 %igen Ammoniaklösung tropfenweise auf einen Wert zwischen 8,5-9,0 eingestellt. Am Ende wurde der Latex auf Raumtemperatur abgekühlt, durch ein Einmalsieb (Maschenweite $125 \text{ }\mu\text{m}$, Carl Roth) in eine staubfreie PE-Vierkantflasche abfiltriert und bei $6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ im Kühlschrank gelagert. Im Anschluss wurden die Latizes hinsichtlich des Feststoffgehalts, der Partikelgröße, der Oberflächenspannung und der Glasübergangstemperatur charakterisiert.

Tabelle 5-6: Standardformulierung der Miniemulsionspolymerisation für den Einbau der modifizierten Monoglycidylverbindungen in den einphasigen homogenen Partikel mit einem Feststoffgehalt von 40,8 %.

Komponente	Konzentration [mmol L^{-1}] ^a	Einwaage [g]
VE-Wasser	-	100,00 ^b
SDS (1,2 Gew.-% auf Monomer)	28,3	0,82
NaHCO_3	20,0	0,17
Monomer (MMA/St/n-BA/Sipomer® PAM-200/MAA)	-	48-68,00
modif. Glycidylverbindung	-	0-20,00
n-HD (3 Gew.-% auf Monomer)	90,1	2,04
APS (0,25 Gew.-% auf Monomer)	7,5	0,17
NH_3 (25 %ig in H_2O)		variabel

^a bezogen auf die wässrige Phase, ^b einschließlich H_2O von Tensid- (4,62 g) und Initiatorlösung (5,00 g).

5.1.4.2.2 Einbau der modifizierten Diglycidylether

Die Herstellung der Miniemulsion und die Ultraschalldispargierung erfolgten wie in 5.4.2.1 beschrieben nach folgender Rezeptur (s. Tabelle 5-7).

Tabelle 5-7: Standardformulierung der Miniemulsionspolymerisation für den Einbau der modifizierten Diglycidylether in den einphasigen homogenen Partikel mit einem Feststoffgehalt von 40,7 %.

Komponente	Konzentration [mmol L ⁻¹] ^a	Einwaage [g]
VE-Wasser	-	100,00 ^b
SDS (1,2 Gew.-% auf Monomer)	28,3	0,82
NaHCO ₃	60,0	0,5
Monomer (MMA/St/n-BA/Sipomer® PAM-200/MAA)	-	48-68,00
modif. Diglycidylether	-	0-20,00
n-HD (3 Gew.-% auf Monomer)	90,1	2,04
APS (0,5 Gew.-% auf Monomer)	14,9	0,34
FF6 M (0,5 Gew.-% auf Monomer)	18,6	0,34
NH ₃ (25 %ig in H ₂ O)		variabel

^a bezogen auf die wässrige Phase, ^b einschließlich H₂O von Tensid- (4,62 g) und Initiatorlösung (10,00 g).

Die Miniemulsionspolymerisation wurde in einem vorgeheizten 250 mL-Doppelwand-Glasreaktor (Lenz Laborglas) mit Teflon-Auslaufventil und Umwälzthermostat mit Temperaturmessfühler (Pt-100) zur Temperaturregulierung, Anker-Teflonrührer (Ø = 88 mm, h = 50 mm), Dimroth-Rückflusskühler mit Blasenähler und Stickstoffeinlass durchgeführt. Die Miniemulsion wurde bei 30 °C zum Reaktor gegeben und für 15 min unter Stickstoffatmosphäre bei 125 U min⁻¹ gerührt. Der Start der Polymerisation aus der Wasserphase erfolgte mit einem Redoxinitiatorsystem bestehend aus APS und Brüggolit® FF6M als Reduktionsmittel im einem Gewichtsverhältnis von 1:1. Die Zugabe erfolgte in zwei getrennten Zuläufen mit einer Membran-Dosierpumpe (Simdos® 02, KNF-Lab) mit 0,12 g min⁻¹ über 45 min. Hierfür wurde jeweils 0,34 g APS in 5,00 g H₂O (0,5 % bezogen auf Monomer) und 0,34 g FF6 M in 5,00 g H₂O gelöst. Nach kurzer Inhibierungsphase (< 7 min) kommt es zu einer Temperaturerhöhung aufgrund des

Polymerisationsstarts. Die Temperatur wurde langsam auf 50 °C erhöht und gehalten. Nach 180 min bei 50 °C wurde der pH-Wert mit einer 25 %igen Ammoniaklösung tropfenweise auf einen Wert zwischen 8,5-9,0 eingestellt und für weitere 60 min bei 50 °C gehalten. Am Ende wurde der Latex auf Raumtemperatur abgekühlt, durch ein Einmalsieb (Maschenweite 125 µm, Carl Roth) in eine staubfreie PE-Vierkantflasche abfiltriert und bei 6 °C im Kühlschrank gelagert. Im Anschluss wurden die Latizes hinsichtlich des Feststoff- und Koagulatgehalts, der Partikelgröße, der Oberflächenspannung und der Glasübergangstemperatur charakterisiert (vergleiche Kapitel 5.1.5).

5.1.4.3 Synthese der weicher Kern/harte Schale-Morphologie mit Miniemulsionspolymerisation

5.1.4.3.1 Einbau der modifizierten Glycidylverbindungen in die weiche hydrophobe Phase

Monofunktionelle Glycidylverbindungen

Tabelle 5-8: Standardformulierung der Miniemulsionspolymerisation für den Einbau der modifizierten Monoglycidylverbindungen in die erste, weiche Polymerphase der Kern/Schale-Morphologie mit einem Feststoffgehalt von 40,3 %.

Komponente	Konzentration [mmol L ⁻¹] ^a	Einwaage [g]
VE-Wasser	-	104,00 ^b
SDS (1,5 Gew.-% auf Monomer)	35,0	1,05
NaHCO ₃	20,0	0,18
Monomer (St/n-BA/MAA)	-	49-70,00
modif. Glycidylverbindung	-	0-21,00
n-HD (3 Gew.-% auf Monomer)	89,2	2,10
APS (0,5 Gew.-% auf Monomer)	14,7	0,35

^a bezogen auf die wässrige Phase, ^b einschließlich H₂O von Tensid- (5,95 g) und Initiatorlösung (7,00 g).

In einem allgemeinen Rezept werden die Wasser- und die Ölphase jeweils getrennt voneinander hergestellt. Für die Herstellung der wässrigen Phase wurden 91,05 g VE-Wasser, 7,00 g einer 15 %igen SDS-Lösung (1,5 Gew.-% bezogen auf Monomer) und 0,18 g NaHCO₃ (20 mmol L⁻¹) in ein 400 mL-Becherglas eingewogen und für 15 min

bei 350 U min⁻¹ mit einem Magnetrührer gerührt. Zu der dispersen Phase der Referenzdispersion (K-Serie) bestehend aus den Monomeren St (30,80 g, 0,296 mol), n-BA (38,50 g, 0,300 mol) und MAA (0,70 g, 0,008 mol) in einem Gewichtsverhältnis von 44/55/1 ($T_g = 9\text{ °C}$ nach *Fox*) wurde das Hydrophob n-Hexadecan (2,10 g, 3 Gew.-% bezogen auf Monomer) zugegeben und 15 min bei 500 U min⁻¹ in einem 200 mL-Erlenmeyerkolben mit einem Magnetrührer homogenisiert. Je nach Konzentration (8,5, 15 und 30 Gew.-%) wurden 5,95 g, 10,5 g oder 21,0 g an modifizierten Glycidylverbindungen **1-3** zugegeben. Das Gewichtsverhältnis St/n-BA/MAA wurde dabei konstant gehalten. Die Miniemulgierung erfolgte wie in 5.4.2 beschrieben. Die Miniemulsionspolymerisation wurde mit 0,35 g APS (0,5 Gew.-% bezogen auf Monomer), gelöst in 7,00 g VE-Wasser, als Shot-Zugabe bei 70 °C gestartet. Nach 180 min erfolgte eine einstündige Batchphase bei 85 °C. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit den Latizes wie schon in 5.4.2 beschrieben verfahren.

Diglycidylether

Die Herstellung der Miniemulsion und die Ultraschalldispersierung erfolgten wie für die monofunktionellen Glycidylverbindungen beschrieben nach folgender Rezeptur (s. Tabelle 5-9).

Tabelle 5-9: Standardformulierung der Miniemulsionspolymerisation für den Einbau der modifizierten Diglycidylether in die erste, weiche Polymerphase der Kern/Schale-Morphologie mit einem Feststoffgehalt von 40,3 %.

Komponente	Konzentration [mmol L ⁻¹] ^a	Einwaage [g]
VE-Wasser	-	104,00 ^b
SDS (1,5 Gew.-% auf Monomer)	35,0	1,05
NaHCO ₃	20,0	0,18
Monomer (St/n-BA/MAA)	-	49-70,00
modif. Diglycidylether	-	0-21,00
n-HD (3 Gew.-% auf Monomer)	89,2	2,10
APS (0,25 Gew.-% auf Monomer)	7,6	0,18
FF6 M (0,25 Gew.-% auf Monomer)	9,2	0,18

^a bezogen auf die wässrige Phase, ^b einschließlich H₂O von Tensid- (5,95 g) und Initiatorlösung (10,00 g).

Die Miniemulsionspolymerisation wurde in einem 250 mL-Doppelwand-Glasreaktor (Lenz Laborglas) mit Teflon-Auslaufventil und Umwälzthermostat mit Temperaturmessfühler (Pt 100) zur Temperaturregulierung, Anker-Teflonrührer ($\varnothing = 88$ mm, $h = 50$ mm), Dimroth-Rückflusskühler mit Blasenähler und Stickstoffeinlass durchgeführt. Die hergestellte Miniemulsion wurde bei 30 °C zum Reaktor gegeben und für 15 min unter Stickstoffatmosphäre bei 125 U min⁻¹ gerührt. Der Start der Polymerisation aus der Wasserphase erfolgte mit einem Redoxinitiatorsystem bestehend aus APS und Brüggolit® FF6M als Reduktionsmittel im Verhältnis 1:1. Die Zugabe erfolgte in zwei getrennten Zuläufen mit einer Membran-Dosierpumpe (Simdos® 02, KNF-Lab) mit 6,9 g h⁻¹ über 45 min. Hierfür wurde jeweils 0,18 g APS in 5,00 g H₂O (0,25 % bezogen auf Monomer) und 0,18 g FF6 M in 5,00 g H₂O gelöst. Nach kurzer Inhibierungsphase (< 10 min) kommt es zu einer Temperaturerhöhung aufgrund des Polymerisationsstarts. Die Temperatur wurde langsam auf 50 °C erhöht und gehalten. Nach 300 min wurde der Latex auf Raumtemperatur abgekühlt, durch ein Einmalsieb (Maschenweite 125 µm, Carl Roth) in eine staubfreie PE-Vierkantflasche abfiltriert und bei 6 °C im Kühlschrank gelagert. Im Anschluss wurden die Latizes hinsichtlich des Feststoffgehalts, der Partikelgröße, der Oberflächenspannung und der Glasübergangstemperatur charakterisiert (vergleiche Kapitel 5.1.5).

5.1.4.3.2 Einbau der modifizierten Glycidylverbindungen in die harte polare Phase

Monofunktionelle Glycidylverbindungen

In einem allgemeinen Rezept der carboxygruppenhaltigen Referenz (COOH-Referenz, vgl. Tabelle 5-10) werden in ein 400 mL-Becherglas 107,33 g VE-Wasser, 6,67 g einer 15 Gew.-%igen SDS-Lösung und 0,20 g NaHCO₃ eingewogen und für 15 min bei 500 U min⁻¹ mit einem Magnetrührer gerührt. Um die Viskosität zu regulieren, wurden die Miniemulsionen mit 20 mmol L⁻¹ NaHCO₃-Puffer bezogen auf die Wasserphase formuliert. Der Ölphase, bestehend aus MMA (36,50 g, 0,364 mol), n-BA (10,50 g, 0,082 mol), MAA (2,50 g, 0,029 mol) und HD (1,50 g, 0,007 mol), wurde zur Reduzierung des Molekulargewichts DDM (0,72 g, 0,004 mol) zugegeben und für 15 min bei 500 U min⁻¹ in einem 200 mL-Erlenmeyerkolben homogenisiert. Je nach Konzentration (12,5, 25 und 50 Gew.-%) wurden 6,25 g, 12,5 g oder 25,0 g an modifizierten Glycidylverbindungen **1-3** zugegeben. Das Gewichtsverhältnis MMA/n-

BA/Sipomer® PAM-200/MAA wurde dabei konstant bei 73/21/1/5 gehalten. Das Polymer besitzt eine theoretische Glasübergangstemperatur von 70 °C (nach Fox) und eine theoretische Säurezahl von 32,6 mg KOH g⁻¹.

Tabelle 5-10: Standardformulierung der Miniemulsionspolymerisation für den Einbau der modifizierten Monoglycidylverbindungen in die harte polare Polymerphase der inversen Kern/Schale-Morphologie mit einem Feststoffgehalt von 30,3 %.

Komponente	Konzentration [mmol L ⁻¹] ^a	COOH-Referenz	OH-Referenz
		Einwaage [g]	Einwaage [g]
VE-Wasser	-	118,00 ^b	118,00 ^c
SDS (2,0 Gew.-% auf Monomer)	29,4	1,00	1,00
NaHCO ₃	20,0	0,20	0,20
MMA	-	36,5	36,00
n-BA	-	10,5	9,75
Sipomer® PAM-200	-	0,5	0,5
MAA	-	2,5	-
HEMA	-	-	3,75
modif. Glycidylverbindung	-	0-22,50	0-22,50
HD (3,0 Gew.-% auf Monomer)	-	1,50	1,50
DDM (1,5 Gew.-% auf Monomer)	-	0,72	0,72
APS (0,25 Gew.-% auf Monomer)	4,6	0,13	0,13
FF6 M (0,25 Gew.-% auf Monomer)	5,9	-	0,13
NH ₃ (25 % in H ₂ O)	-	variabel ^d	variabel ^d

^a bezogen auf die wässrige Phase, ^b einschließlich H₂O von Tensid- (5,67 g) und Initiatorlösung (5,00 g), ^c einschließlich H₂O von Tensid- (5,67 g) und Initiatorlösung (10,00 g), ^d zur Neutralisation der COOH-Gruppen.

Die Ultraschall-Dispergierung erfolgte wie in 5.4.3.1 beschrieben. Bei einer Reaktortemperatur von 70 °C wurde die Miniemulsion zugegeben und 15 min mit N₂ gespült. Der Start der Miniemulsionspolymerisation erfolgte mit 0,13 g APS, gelöst in 5,00 g H₂O, als Shot-Zugabe aus der Wasserphase. Nach 180 min bei 70 °C wurden die Carboxylgruppen der Methacrylsäure mit Ammoniakwasser (25%ig in Wasser) tropfenweise über 15 min zu 100 % neutralisiert und eine weitere Stunde bei 85 °C

gehalten. Am Ende wurde der Latex auf Raumtemperatur abgekühlt, durch ein Einmalsieb (Maschenweite 125 μm , Carl Roth) in eine staubfreie PE-Vierkantflasche abfiltriert und bei 6 °C im Kühlschrank gelagert. Die Charakterisierung der Dispersionen erfolgte hinsichtlich des Feststoffgehalts, der Partikelgröße, der Oberflächenspannung und der Glasübergangstemperatur (vergleiche Kapitel 5.1.5).

Diglycidylether

Bei der Herstellung der polaren Phase mit den modifizierten Diglycidylethern **4-6** wurde MAA durch 2-Hydroxyethylmethacrylat ersetzt. Die Herstellung der Miniemulsion (OH-Referenz, vgl. Tabelle 5-10) erfolgte wie für die monofunktionellen Glycidylverbindungen. Das Monomerverhältnis MMA/n-BA/Sipomer® PAM-200/HEMA wurde dabei beim Einbau konstant bei 72/19,5/1/7,5 ($T_g = 68\text{ °C}$ nach Fox) gehalten. Die theoretische OH-Zahl des Copolymers beträgt 32,3 mg KOH g⁻¹.

Der Start der Polymerisation erfolgte nach 15-minütiger N₂-Spülung mit 0,25 Gew.-% APS/Brüggolit® FF6 M (1:1) in zwei separaten Zuläufen mit 6,8 g h⁻¹ über 45 min bei 30 °C. Die Temperatur wurde langsam auf 50 °C erhöht und unter N₂ gehalten. Nach 300 min wurde der Latex auf Raumtemperatur abgekühlt, durch ein Einmalsieb (Maschenweite 125 μm , Carl Roth) in eine staubfreie PE-Vierkantflasche abfiltriert und bei 6 °C im Kühlschrank gelagert. Der pH-Wert lag am Ende zwischen 7,0-7,8. Im Anschluss wurden die Latizes hinsichtlich des Feststoffgehalts, der Partikelgröße, der Oberflächenspannung und der Glasübergangstemperatur charakterisiert (vergleiche Kapitel 5.1.5).

5.1.4.3.3 Synthese der zweiten Phase der weicher Kern/harte Schale-Morphologie mit der semi-kontinuierlichen Emulsionspolymerisation

Die semi-kontinuierliche Saatemulsionspolymerisationen wurden in einem 250 mL-Doppelwand-Glasreaktor mit Auslaufventil und Umwälzthermostat mit Temperaturmessfühler (Pt-100) zur Temperaturregulierung, Anker-Teflonrührer ($\emptyset$ = 88 mm, h = 50 mm), Dimroth-Rückflusskühler mit Blasenähler, Stickstoffeinlass und Einlässe für die zwei Zulaufe durchgeführt. Die Zugabe der Bestandteile erfolgte in zwei separaten Zulaufströmen mit Hilfe von zwei Membranpumpen (Simdos® 02, KNF Lab) mit konstanten Dosiergeschwindigkeiten und -zeiten. Als Saat dienten die in 5.4.3.1 und 5.4.3.2 hergestellten Latizes.

Tabelle 5-11: Standardformulierung für die Herstellung der Schale der weicher Kern/harte Schale-Morphologie mit der semi-kontinuierlichen Emulsionspolymerisation bei 80 °C mit einem Feststoffgehalt von 40,1 %.

Komponente	Vorlage [g]	Zulauf 1 [g]	Zulauf 2 [g]
Saat-Latex (FG = 40 %)	120	-	-
VE-Wasser	1,26	18,00	20,1
SDS	0,22	-	0,12
APS (0,25 Gew.-%) ^a	-	0,15	
MMA	-	-	21,72
n-BA	-	-	6,25
MAA	-	-	1,49
IOMP (1,5 Gew.-%) ^a	-	-	0,46
NH ₃ (25 % in H ₂ O)		-	variabel ^b

^a bezogen auf Monomer, ^b zur Einstellung des pH-Wertes der Präemulsion auf 4,0 und zur Neutralisierung der COOH-Gruppen am Ende der Reaktion.

In einem typischen Rezept (s. Tabelle 5-11) wurden 120,00 g Saat-Latex (aus 5.1.4.3.1) eingewogen und zusammen mit 1,49 g SDS (15 %ig in H₂O) unter Rühren (125 U min⁻¹) und N₂-Atmosphäre innerhalb von 30 min auf eine Reaktionstemperatur von 80 °C erwärmt. Die wässrige Initiatorlösung in Zulauf 1 (0,15 g APS gelöst in 18,00 g VE-H₂O) wurde mit 5,5 g h⁻¹ über 197 min zum Reaktor dosiert. Der Start erfolgte 2 min vor und endete 15 min nach Beendigung der

Monomer-Präemulsion. Die zuvor in einem 200 mL-Erlenmeyerkolben hergestellte Präemulsion in Zulauf 2 (0,77 g SDS (15 %ig in H₂O), 19,45 g VE-H₂O, 21,72 g MMA, 6,25 g n-BA, 1,49 g MAA, 0,3 g Sipomer® PAM-200, T_g (nach Fox) = 70 °C und NH₃ (25 %ig in H₂O), wurde parallel mit 16,7 g h⁻¹ über 180 min zugegeben. Das Kern/Schale-Verhältnis beträgt 60:40. Nach Beendigung von Zulauf 1 wurde für einen Neutralisationsgrad der Carboxylgruppen von 100 % tropfenweise 25 %ige Ammoniaklösung über 10 min zu pipettiert. Um den Restmonomer- und Initiatorgehalt zu reduzieren wurde die Polymerisation weitere 60 min bei 85 °C gehalten. Der theoretische Feststoffgehalt und die theoretische Säurezahl am Ende der Polymerisation beträgt jeweils 40,1 % und 17 mg KOH g⁻¹. Im nächsten Schritt wurde das Latexpunkt auf Raumtemperatur abgekühlt, durch ein Einmalsieb (Maschenweite 125 µm, Carl Roth) in eine staubfreie PE-Vierkantflasche abfiltriert und das Koagulat an Wand, Temperaturmessfühler und Rührer zur Bestimmung gesammelt. Anschließend wurde die Dispersion im Kühlschrank bei 6 °C gelagert.

5.1.4.3.4 Synthese der zweiten Phase der inversen weicher Kern/harte Schale-Morphologie mit der semi-kontinuierlichen Emulsionspolymerisation

In einem typischen Rezept (s. Tabelle 5-12) wurden 100,00 g Saat-Latex (aus 5.4.3.2) eingewogen und zusammen mit 0,50 g SDS (15 %ig in H₂O) unter Rühren (125 U min⁻¹) und N₂-Atmosphäre innerhalb von 30 min auf eine Reaktionstemperatur von 70 °C erwärmt. Die wässrige Initiatorlösung in Zulauf 1 (0,11 g APS gelöst in 15,00 g VE-H₂O) wurde mit 10,0 g h⁻¹ über 92 min zum Reaktor dosiert. Der Start erfolgte 2 min vor und endete 10 min nach Beendigung der Monomer-Präemulsion. Die zuvor in einem 200 mL-Erlenmeyerkolben hergestellte Präemulsion in Zulauf 2 (0,6 g SDS (15 %ig in H₂O), 19,49 g VE-H₂O, 19,80 g St, 24,75 g n-BA, 0,45 g MAA, T_g (nach Fox) = 9 °C) wurde parallel mit 48,8 g h⁻¹ über 80 min zugegeben. Das Kern/Schale-Verhältnis beträgt 60:40. Um den Restmonomer- und Initiatorgehalt zu reduzieren wurde die Polymerisation weitere 60 min bei 70 °C gehalten. Der theoretische Feststoffgehalt liegt bei 40,3 %. Die theoretische Säurezahl am Ende der Polymerisation für die mit der COOH-Referenz hergestellten Latizes beträgt 17 mg KOH g⁻¹. Im Fall der mit HEMA (OH-Referenz) hergestellten Latizes betragen die theoretische OH-Zahl 13 mg KOH g⁻¹ und die theoretische Säurezahl 3,9 mg KOH g⁻¹. Am Ende wurde das Latexpunkt auf Raumtemperatur abgekühlt, durch ein Einmalsieb (Maschenweite 125 µm, Carl

Roth) in eine staubfreie PE-Vierkantflasche abfiltriert und das Koagulat an Wand, Temperaturmessfühler und Rührer zur Bestimmung gesammelt. Der pH-Wert wurde mit Ammoniaklösung (25 %ig in Wasser) auf 8,5 eingestellt. Anschließend wurde die Dispersion im Kühlschrank bei 6 °C gelagert.

Tabelle 5-12: Standardformulierung für die Herstellung des Kerns der inversen weicher Kern/harte Schale-Morphologie mit der semi-kontinuierlichen Emulsionspolymerisation bei 70 °C mit einem Feststoffgehalt von 40,3 %.

Komponente	Vorlage [g]	Zulauf 1 [g]	Zulauf 2 [g]
Saat-Latex (FG = 30 %)	100,00	-	-
VE-Wasser	0,39	15,00	20,00 ^b
SDS	0,075	-	0,09
APS (0,25 Gew.-%) ^a	-	0,11	-
St	-	-	19,80
n-BA	-	-	24,75
MAA	-	-	0,45
NH ₃ (25 % in H ₂ O)	-	-	variabel ^c

^a bezogen auf Monomer, ^b mit H₂O von Tensidlösung (0,51 g), ^c zur Neutralisation der COOH-Gruppen am Ende der Reaktion.

5.1.5 Charakterisierung der Latexdispersionen

5.1.5.1 Feststoffgehalt und Umsatz

Der Feststoffgehalt der Dispersionen und Umsatz der Polymerisationen wurden gravimetrisch bestimmt. Während der Synthese wurden in definierten Zeitabständen Proben (0,5-1 mL) mit einer Pasteur-Pipette vom Reaktor entnommen und mit einer Hydrochinonlösung (1 Gew.-% in Wasser) terminiert. Für die Feststoffbestimmung FG_{exp} wird ca. 1 g Latex in eine Aluminiumschale eingewogen und bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz in einem Trockenschrank getrocknet.

$$FG_{exp} = \frac{m_{Latex,trocken}}{m_{Latex,nass}} \cdot 100 \% \quad (5.1)$$

Der finale Umsatz der Polymerisation X_f berechnet sich mit folgender Formel:

$$X_f = \frac{\left(\frac{FG_{exp}}{100}\right) - (w_s + w_i + w_p + w_{HQ})}{w_{Monomer,theo}} \cdot 100 \% \quad (5.2)$$

dabei entspricht w_s , w_i , w_p , und w_{HQ} dem jeweiligen Gewichtsanteil des Tensids, Initiators, Puffers und Hydrochinons von der Gesamtmenge. Der theoretische Monomergehalt steht für $w_{Monomer,theo}$. Es wurde jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt. Der momentane Umsatz X_i bei der semi-kontinuierlichen Emulsionspolymerisation berechnet sich wie folgt:

$$X_i = \frac{\left(\frac{FG(t)}{100}\right) - (w_s(t) + w_i(t) + w_p(t) + w_{HQ}(t) + w_{Saat})}{w_{Monomer}(t)} \cdot 100 \% \quad (5.3)$$

mit $FG(t)$ dem ermittelten Feststoffgehalt zum Zeitpunkt t , mit $w_s(t)$, $w_i(t)$, $w_p(t)$ und $w_{HQ}(t)$ zum Zeitpunkt t , w_{Saat} dem Gewichtsanteil des Saatpolymers und $w_{Monomer}(t)$ dem Gewichtsanteil des zum Zeitpunkt t zudosierten Monomer.

5.1.5.2 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Partikelgröße Z-average und Partikelgrößenverteilung (Polydispersitätsindex, PDI) wurden mit einem Zetasizer Nano ZS mit einem He-Ne-Laser (633 nm, 4 mW) in einem Rückstreuungswinkel von 173° bei 25 °C gemessen. Dabei wurde die Latexdispersion auf einen Feststoffanteil von 0,1 Gew.-% mit demineralisiertem

Wasser verdünnt und mit einer HCl-Lösung ($c = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) auf einen pH-Wert von 3, um die Carboxylgruppen von MAA zu protonieren, eingestellt. Für die Messung wurden 1,5 mL Dispersion über einen Nylon®-Spritzenfilter (Porengröße $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, Carl Roth) in eine Einmalküvette (Rotilabo® Makro, Polystyrol, 4 mL) pipettiert. Pro Probe wurde der Mittelwert aus drei Messungen ($12 \times 30 \text{ s}$ Messdauer) ermittelt.

Mit Kenntnis des Partikeldurchmessers D_p , der Masse des Polymers m_p , der Dichte des Polymers ρ_p und des Volumens der Wasserphase V_w lässt sich die Partikelanzahl N_p (in mL^{-1}) der Latexdispersion berechnen.

$$N_p = \frac{6 \cdot 10^{21} \cdot \frac{m_p}{V_w}}{\pi \rho_p D_p^3} \quad (5.4)$$

Analog dazu kann man mit der Masse des Monomeren m_M , dessen Dichte ρ_M und der Kenntnis des Durchmessers der Monomertröpfchen D_M , die Tröpfchenanzahl der Miniemulsion vor der Reaktion ermitteln. Dabei wurde die Miniemulsion 1:50 mit einer SDS-Lösung ($c = 5 \text{ mmol L}^{-1}$), um die Koaleszenz der Tröpfchen zu verhindern, verdünnt. Um die Monomerdiffusion aus den Tröpfchen zu unterbinden, wurde die Tensidlösung mit den entsprechenden Monomeren gesättigt ($\text{St} = 0,24 \text{ g L}^{-1}$, MMA = $15,00 \text{ g L}^{-1}$, n-BA = $1,60 \text{ g L}^{-1}$). Die Partikelmessung der Miniemulsionen erfolgte wie oben beschrieben.

Für tensidhaltige Polymerdispersionen kann der Oberflächenbedeckungsgrad χ eines Tensids wie folgt berechnet werden:

$$\chi = \frac{\left(\frac{m_s}{m_M}\right) R_p N_A \rho_p a_s}{3M_s} \cdot 100 \% \quad (5.5)$$

hierbei steht m_s für die Masse des Tensids, M_s für die molare Masse des Tensids, R_p für den mittleren Partikelradius und a_s für den Platzbedarf eines Tensidmoleküls.

5.1.5.3 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR)

Die Messungen zur Strukturaufklärung der modifizierten Glycidylverbindungen und der synthetisierten Polymere erfolgte mit der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion (ATR-FTIR) mit einem

Spectrum One von Perkin Elmer in einem Wellenzahlbereich von 4000-650 cm^{-1} und einer Auflösung von 4 cm^{-1} .

5.1.5.4 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Die Aufnahmen der Latexpartikel mit dem Rasterelektronenmikroskop erfolgten mit einer Beschleunigungsspannung von 3 kV. Hierfür wurden die Dispersionen 1:50.000 mit VE-Wasser verdünnt, jeweils ein Tropfen auf einen Probenhalter pipettiert und für mindestens eine Woche im Exsikkator getrocknet.

5.1.5.5 Rasterkraftmikroskop (AFM)

Die Vorbereitung der Dispersionen erfolgte wie bei den Rasterelektronenmikroskopaufnahmen. Jeweils ein Tropfen der verdünnten Dispersionen wurde auf einen Objektträger (Carl Roth) pipettiert und für mindestens eine Woche im Exsikkator getrocknet. Die AFM-Aufnahmen erfolgten im PeakForce Tapping™ Mode an Luft mit einem Siliziumnitrid (Si_3N_4)-Cantilever (Federkonstante $k = 0,4 \text{ N m}^{-1}$, Resonanzfrequenz $f_0 = 70 \text{ kHz}$, Radius der Spitze $r = 2 \text{ nm}$). Die AFM-Aufnahmen wurden mit der Software WSxM 5.0¹ ausgewertet und bearbeitet.

5.1.5.6 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g der Polymeren wurde ein Wärmeflusskalorimeter DSC 7 (Perkin Elmer) verwendet. Dabei wurde jeweils ca. 10 mg der getrockneten Latexpolymere in einen Aluminiumtiegel eingewogen und mit einer Aufheizrate von 20 K min^{-1} jeweils zweimal von -60 °C bis 150 °C gemessen. Zur Auswertung der Glasübergänge ($\Delta C_p/2$) wurde jeweils der 2. Lauf für die einphasigen Latexpartikel und der 1. Lauf für die mehrphasigen Latexpartikel verwendet.

5.1.5.7 Mindestfilmbildetemperatur (MFT)

Die Ermittlung der Mindestfilmbildetemperatur MFT erfolgte nach DIN ISO 2115 mit einer Metallplatte mit einstellbaren Temperaturgradienten VF9600 (TQC Sheen) und einem Thermostat (Fisherbrand™). Die Applikation der Dispersionen erfolgte mit einem 100 μm -Kastenraker. Die Proben wurden mit einem feuchtigkeitsfreien

¹ I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A. M. Baro, Rev. Sci. Instrum. **2007**, 78, 013705.

Luftstrom (5 L min⁻¹) bis sich ein homogener, kontinuierlicher und rissfreier Film gebildet hat getrocknet. Die Temperaturgrenze wird als MFT abgelesen. Es wurde eine Messung durchgeführt.

5.1.5.8 Oberflächenspannung

Die Bestimmung der Oberflächenspannung der Miniemulsionen und Latexdispersionen erfolgte mit einem K100 Prozessor-Tensiometer von Krüss nach der *du-Noüy* Ringmethode mit einem Volumen von 20 mL bei 23 °C. Dabei wurde ein zuvor rotglühend abgeflammter Pt-Ir-Ring mit einem Radius von 9,545 mm und einem Durchmesser von 0,37 mm verwendet. Nach 15 min Temperierung wurde jede Messung zehnfach wiederholt und die Werte automatisch nach *Zuidema* und *Waters* [266] korrigiert. Es wurde eine Einfachbestimmung durchgeführt.

5.1.5.9 Wasseraufnahme

Für die Bestimmung der Wasseraufnahme wurden die Latizes in eine Silikonform mit kreisrunden Vertiefungen mit einem Durchmesser von 13 mm und einer Tiefe von 2,5 mm pipettiert und für 24 h bei 40 °C im Trockenschrank getrocknet. Anschließend wurden die erhaltenen Filme für 30 Tage im Exsikkator gelagert. Die Bestimmung der Wasseraufnahme der freien Filme erfolgte gravimetrisch durch Lagerung in VE-Wasser für 30 Tage bei 23 °C. In definierten Zeitabständen wurde der Mittelwert aus zwei Proben nach Formel 5.6 bestimmt:

$$M_t = \frac{m(t) - m_0}{m_0} \cdot 100 \% \quad (5.6)$$

mit M_t der Wasseraufnahme, $m(t)$ der Wasseraufnahme zum Zeitpunkt t und m_0 der Masse des Films vor der Lagerung. Vor jeder Messung $m(t)$ wurden die Filme mit einem Papiertuch (Kimtech®) sorgfältig vom Oberflächenwasser befreit und die Masse $m(t)$ innerhalb einer Minute auf einer Analysenwaage (Satorius) auf 0,0001 mg bestimmt. Die Wasseraufnahmerate dM_t/dt wurde aus der linearen Steigung der Wasseraufnahme über die Zeit innerhalb der ersten 72 h ermittelt.

5.1.5.10 Härte

Die Bestimmung der Härte erfolgte mit der Pendeldämpfung nach *König* gemäß DIN EN ISO 1522 [267]. Dabei wurde die Latexdispersion mit einer Nassschichtdicke von 200 µm mit einem Filmziehgerät der Fa. Byk auf einem Flachglas (150 x 100 x 2 mm) appliziert und bei Normklima (23 °C/50 % rel. F.) getrocknet. Es wurde nach 30 Tagen der Mittelwert aus fünf Messungen ermittelt.

5.1.5.11 Zugversuch

Zur Bestimmung der Bruchenergie, des E-Moduls, der Zugfestigkeit, der Streckspannung und der Bruchdehnung wurden die Latizes mit einem 300 µm-Kastenraker auf mit Isopropanol und Aceton gereinigten Polypropylenplatten aufgezogen und für 24 h bei 40 °C im Trockenschrank getrocknet. Im Anschluss wurden die Proben für weitere 14 Tage bei 23 °C/50 % rel. F. gelagert. Aus den freien Filmen wurden mit einer Schneidpresse hantelförmige Schulterproben mit einer Gesamtlänge von 60 mm, einer Zuglänge von 30 mm, einer Breite von 4 mm und einer Dicke von ca. 0,12 mm geschnitten. Die Zugversuche wurden mit einer Universalprüfmaschine Z050 (ZwickRoell) nach DIN EN ISO 527-1 mit einer Prüfgeschwindigkeit von 20 mm min⁻¹ bei Normklima geprüft. Die Bruchenergie wurde dabei durch Integration der Spannungs-Dehnungs-Kurven, das E-Modul aus dem linearen Anstieg bei einer geringen Dehnung ($0,05 \leq \varepsilon \leq 0,25$ %) automatisch ermittelt. Es wurde der Mittelwert aus 5-10 Messungen ermittelt.

5.1.5.12 Gelgehalt

Die Bestimmung des Gelanteils (unlösliche Anteil) der Polymere erfolgte durch eine Soxhlet-Extraktion mit THF über 8 h. Hierfür wurden die freien, runde Filme (13 x 1 mm³) wie in 5.5.9 erzeugt, in eine vorgetrocknete Cellulose-Extraktionshülse (Rotilabo®, Carl Roth) eingewogen und bei 80 °C extrahiert. Nach der Extraktion wurde die Cellulosehülse mit dem unlöslichen Polymeranteil bei 75 °C für 12 h im Trockenschrank getrocknet und 24 h im Exsikkator abgekühlt. Der Gelgehalt wurde wie folgt berechnet:

$$Gelgehalt = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100 \% \quad (5.7)$$

mit m_1 der Masse der leeren und getrockneten Extraktionshülse, m_2 der Masse der Hülse und des freien Polymerfilms und m_3 der Masse der getrockneten Extraktionshülse nach achtestündiger THF-Extraktion. Es wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt.

5.1.5.13 Säurezahl

Der Reaktionsfortschritt der Epoxy- und der Carboxylgruppe wurde mit der Titration der Säurezahl in 30 mL Aceton verfolgt. Dabei wird der Umsatz der Methacrylsäure mit einer Kaliumhydroxidlösung ($c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, in Ethanol) und 3 Tropfen einer 1 Gew.-%igen Phenolphthaleinlösung in Ethanol bis die Farbe Pink ca. 20 s bestehen bleibt titriert und wie folgt berechnet:

$$SZ = \frac{(V_{KOH} - V_B) n_{KOH} M_{KOH}}{m_{Probe}} \quad (5.8)$$

mit der Säurezahl SZ (in mg KOH g^{-1}), V_{KOH} dem Verbrauch der Kaliumhydroxidlösung (in mL), V_B dem Verbrauch des Blindwerts (in mL), n_{KOH} der molaren Konzentration der KOH-Lösung ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), M_{KOH} der molaren Masse von KOH ($56,1 \text{ g mol}^{-1}$) und m_{Probe} der Einwaage der Probe. Für die Bestimmung der Säurezahl bei der Reaktion mit dem Bisphenol A-Diglycidylether wurde anstatt Aceton ein Gemisch aus Methanol/Toluol (50:50 Vol.-%) verwendet. Es wurde jeweils der Mittelwert aus zwei Messungen ermittelt.

5.1.6 Untersuchung der Korrosionsschutzwirkung

5.1.6.1 Klarlackformulierung und Herstellung der Beschichtungen

Zur Beurteilung der Korrosionsschutzwirkung wurden aus den Latizes mit einer Konzentration von 10 Gew.-% der modifizierten Glycidylverbindungen Klarlacke formuliert und mit den jeweiligen Referenzdispersionen verglichen. Zur besseren Untergrundbenetzung und des Verlaufs wurde das fluorfreie, silikonhaltige Substratbenetzungsmittel Byk-3456 eingesetzt. Da die applizierten Filme auf CRS-Blechen Blitzrost zeigen, wurde zusätzlich der Blitzrostinhibitor Halox® Flash X®-150 auf Basis von Natriumnitrit verwendet. Des Weiteren kam das Filmbildehilfsmittel Texanol™ zum Einsatz. Die Trocknung der Dispersionen erfolgte für 14 Tage bei Normklima.

Tabelle 5-13: Klarlackformulierung für die neutrale Salzsprühnebelprüfung.

Position	Komponente	Konzentration ^a [%]	Einwaage [g]
1	Latex	-	100,0
2	SDS ^b	0,8	0,8
3	Byk-3456 ^c	0,2	0,2
4	Texanol™	2,0	2,0
5	Butyldiglycol ^d	2,0	2,0
6	Flash X®-150 ^e	0,5	0,5
7	Ammoniaklösung ^f	-	variabel

^a bezogen auf Latex, ^b 15 %ig in H₂O, zur Poststabilisierung bei S-Serie, ^c > 90 % Aktivgehalt, ^d bei den Proben SH-10, SC-10 und SB-10 aufgrund von Rissbildung bei der Trocknung, ^e 24 % Aktivgehalt, ^f 25 %ig in H₂O.

Bei der Herstellung der Klarlacke wurde jeweils 100 g Latex unter Rühren bei 350 U min⁻¹ in einem 250 mL-Weithalsglas mit Magnetrührer vorgelegt. Da es bei der Referenz der S-Serie (homogener Latexpartikel) zur Koagulatbildung bei der Herstellung gekommen ist, wurden die Latizes zusätzlich mit 0,8 % SDS (bezogen auf Latex, 2 % Gesamt-Tensidgehalt) stabilisiert. Anschließend erfolgte die tropfenweise Zugabe von 0,2 g Byk-3456, 2,0 g Texanol™ und im Fall der SH-10, SC-10 und SB-10 Proben zusätzlich 2,0 g BDG. Am Ende erfolgte die Zugabe von 0,5 g Flash X®-150. Nach einstündiger Homogenisierung wurde der pH-Wert auf 8,5 mit 25 %iger Ammoniaklösung eingestellt.

5.1.6.2 Salzsprühnebelprüfung

Zur Beurteilung der Korrosionsschutzbeständigkeit erfolgt eine Belastung in der neutralen Salzsprühnebelprüfung nach DIN EN ISO 9227 mit einem Salznebel aus Natriumchlorid ($c(\text{NaCl}) = 50 \text{ g L}^{-1}$) bei einem pH-Wert von 6,8 und einer Temperatur von 35 °C. Die Klarlack-Beschichtungen aus 5.1.6.1 wurden mit einer Spiralsrakel der Fa. Byk mit einer Nassschichtdicke von 300 µm auf Standardprüfblechen R-46 (Q-Panel®) appliziert, zunächst 24 h bei 40 °C im Trockenschrank forciert und anschließend 14 Tage bei 23 °C und 50 % rel. F. (Normklima) getrocknet. Die Schichtdicke wurde an 10 Messpunkten bestimmt. Anschließend wurden einige der Beschichtungen mit einem Ritzstichel *van Laar* waagrecht geritzt (Ritzlänge = 50 mm). Der Einfluss der Nachvernetzung der freien Epoxy- und der Carboxyl-/Hydroxylgruppen wurde bei einer Probe untersucht. Hierfür wurden die jeweiligen Proben bei 150 °C für 2 h im Trockenschrank getempert. Eine Beurteilung der Korrosionsschutzwirkung findet in definierten Zeitabständen (alle 24 h) visuell und nach DIN EN ISO 4628-8 (Grad der Enthftung und Korrosion ausgehend vom Ritz) und DIN EN ISO 4628-3 (Bewertung des Rostgrads) statt. Es wurde jeweils der Mittelwert aus zwei Proben bestimmt.

5.2 Ultraschalldispersierung

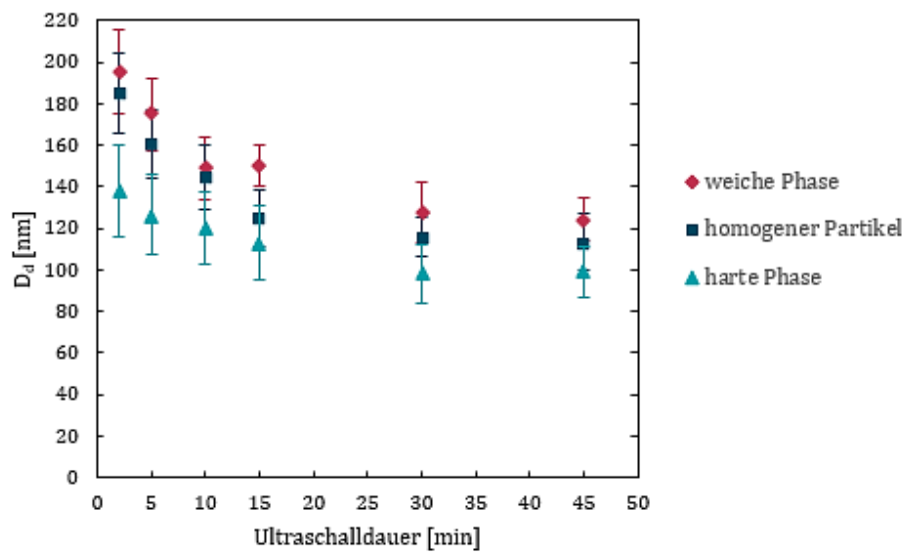


Abbildung 5-1: Darstellung der Monomertröpfchengröße D_d gegen die Ultraschalldauer der weichen Phase (40 % FG, 1,5 % SDS, 3 % HD), des einphasigen Partikels (40 % FG, 1,2 % SDS, 3 % HD) sowie der harten Phase (30 % FG, 2 % SDS, 3 % HD) mit Titan-Sonotrode ($\varnothing = 7\text{ mm}$) bei einer Amplitude von 90 %/Duty Cycle 0,8 im Eisbad.

5.3 Ergebnisse der Emulsions- und Miniemulsionspolymerisationen

Tabelle 5-14: Ergebnisse der US-Dispergierung (Tröpfchendurchmesser D_d und –anzahl N_d) und des Einbaus der modifizierten Glycidylverbindungen in den weichen Kern mit der Miniemulsionspolymerisation.

Bezeichnung	D_d [nm]	PDI [-]	$N_d \cdot 10^{15}$ [mL ⁻¹]	D_z [nm]	PDI [-]	$N_p \cdot 10^{15}$ [mL ⁻¹]	N_p/N_d	FG [%]	Umsatz [%]	Gelgehalt ^b [%]	γ_{Mini}^c [mN m ⁻¹]	γ_{Latex}^c [mN m ⁻¹]
K7 (Referenz)	113 ± 14	0,084	1,11	101 ± 6	0,014	1,18	1,06	38,8	96,2	0	41,1	53,7
KP-5	116 ± 14	0,111	1,00	104 ± 6	0,013	1,07	1,07	38,0	94,3	0	37,4	47,9
KP-10	123 ± 18	0,104	0,84	108 ± 6	0,013	1,00	1,19	39,2	97,4	0	38,5	46,4
KP-20	129 ± 22	0,107	0,72	113 ± 7	0,019	0,78	1,08	38,9	94,3	0	37,4	41,9
KE-5	95 ^a ± 8	0,113	1,86	96 ± 8	0,025	1,84 ^a	0,99 ^a	39,0	96,8	0	40,2	48,1
KE-10	106 ± 14	0,016	1,35	94 ± 8	0,027	1,43	1,06	39,1	97,0	0	38,4	43,0
KE-20	99 ^a ± 16	0,103	1,65	101 ± 10	0,042	1,65 ^a	1,00 ^a	37,2	92,2	0	37,4	37,7
KV-5	115 ± 22	0,130	1,02	103 ± 6	0,014	1,04	1,02	37,7	93,7	0	37,8	47,9
KV-10	108 ± 24	0,092	1,24	102 ± 5	0,010	1,20	0,97	39,1	97,0	0	38,2	46,6
KV-20	126 ± 20	0,123	0,78	110 ± 7	0,018	0,90	1,15	38,2	94,9	0	38,4	42,3
KH-5	100 ^a ± 18	0,123	1,61 ^a	85 ± 6	0,023	1,95	1,21	39,7	98,9	0	37,7	45,9
KH-10	100 ^a ± 17	0,119	1,59 ^a	93 ± 4	0,024	1,65	1,04	40,1	99,8	5,3 ± 2,4	37,1	42,0
KH-20	123 ± 24	0,14	0,85	97 ± 10	0,043	1,41	1,25	38,9	96,8	25,7 ± 0,9	39,1	38,7
KC-5	92 ^a ± 18	0,133	2,04	84 ± 2	0,014	2,17	1,32	39,7	98,9	0	38,5	48,4
KC-10	100 ± 20	0,158	1,57	82 ± 2	0,016	2,02	1,31	39,9	99,4	0	39,3	44,0
KC-20	94 ^a ± 17	0,129	1,88 ^a	92 ± 4	0,028	1,46	1,05 ^a	38,5	95,9	1,3 ± 0,8	35,4	41,6
KB-5	129 ± 16	0,109	0,72	112 ± 4	0,022	0,87	1,21	39,1	97,3	0	40,7	52,2
KB-10	134 ± 22	0,112	0,64	125 ± 10	0,043	0,65	1,00	39,9	99,2	87,2 ± 0,5	40,8	44,0
KB-20	158 ± 24	0,109	0,32	147 ± 18	0,058	0,39	1,04	39,2	97,4	85,6 ± 1,6	39,8	49,4
K6 (Redox)	97 ^a ± 16	0,114	1,73 ^a	88 ± 5	0,010	1,87	1,08 ^a	40,1	99,1	0	40,8	52,5

^a anzahlgewichteter Tröpfchendurchmesser D_N (DLS, Zetasizer Nano ZS, Kap. 5.1.5.2), ^b Doppelbestimmung mit Soxhlet-Extraktion (8 h mit THF, Kap. 5.1.5.12), ^c du Noüy-Ringmethode bei 23 °C (Kap. 5.1.5.8).

Tabelle 5-15: Ergebnisse der US-Dispergierung (Tröpfchendurchmesser D_d und –anzahl N_d) und des Einbaus der modifizierten Glycidylverbindungen in den einphasigen homogenen Latexpartikel mit der Miniemulsionspolymerisation.

Bezeichnung	D_d [nm]	PDI [-]	$N_d \cdot 10^{15}$ [mL ⁻¹]	D_z [nm]	PDI [-]	$N_p \cdot 10^{15}$ [mL ⁻¹]	N_p/N_d	FG [%]	Umsatz [%]	Gelgehalt ^b [%]	MFT [°C]	γ_{Mini}^c [mN m ⁻¹]	γ_{Latex}^c [mN m ⁻¹]
S-5(Referenz)	113 ^a ± 25	0,163	0,97 ^a	100 ± 5	0,012	1,07	1,10 ^a	39,3	97,6	0	19	38,8	48,9
SP-5	117 ± 19	0,096	0,97	105 ± 2	0,002	1,04	1,07	39,3	97,6	0	22	39,1	39,4
SP-10	103 ^a ± 17	0,115	1,46 ^a	108 ± 6	0,017	0,99	0,88 ^a	40,0	99,4	0	24	36,8	37,8
SP-20	109 ^a ± 19	0,117	1,18 ^a	109 ± 6	0,015	0,91	0,96 ^a	38,3	95,3	0	26	36,1	34,4
SE-5	103 ^a ± 25	0,118	1,43 ^a	99 ± 7	0,021	1,25	1,13 ^a	38,9	96,6	0	11	37,6	38,5
SE-10	103 ^a ± 25	0,111	1,29 ^a	97 ± 6	0,017	1,35	1,05 ^a	39,3	96,2	0	8	36,4	35,7
SE-20	99 ^a ± 17	0,109	1,58 ^a	101 ± 5	0,032	1,16	1,06 ^a	37,4	92,9	0	4	35,5	33,0
SV-5	103 ^a ± 25	0,124	1,42 ^a	106 ± 4	0,008	0,99	0,86 ^a	38,4	95,4	0	17	37,6	38,0
SV-10	105 ^a ± 24	0,112	1,24 ^a	107 ± 5	0,009	0,98	0,96 ^a	38,5	95,9	0	15	38,1	36,1
SV-20	108 ^a ± 22	0,098	1,22 ^a	108 ± 5	0,008	0,92	0,94 ^a	37,9	93,9	0	12	37,4	36,5
SH-5	99 ^a ± 17	0,118	1,56 ^a	97 ± 7	0,019	1,40	1,12 ^a	39,3	98,1	93,4 ± 2,2	18	37,4	38,4
SH-10	113 ± 15	0,094	1,12	95 ± 4	0,024	1,50	1,33	39,4	98,3	89,7 ± 0,4	16	35,5	38,3
SH-20	145 ± 24	0,105	0,52	126 ± 5	0,029	0,62	1,21	38,2	94,8	95,9 ± 1,1	15	34,3	36,3
SC-5	98 ^a ± 17	0,116	1,71 ^a	102 ± 4	0,030	1,21	0,95	39,6	98,6	92,8 ± 0,9	17	37,7	38,3
SC-10	141 ± 23	0,114	0,58	122 ± 4	0,031	0,69	1,20	39,3	97,4	95,7 ± 0,6	19	36,9	37,1
SC-20	143 ± 17	0,114	0,54	131 ± 11	0,050	0,55	1,03	38,5	95,6	93,9 ± 3,1	23	35,5	36,5
SB-5	124 ± 20	0,104	0,85	113 ± 5	0,032	0,87	1,03	39,1	97,3	93,5 ± 2,5	23	35,3	39,4
SB-10	104 ^a ± 16	0,107	1,45 ^a	96 ± 10	0,039	1,48	1,02 ^a	40,0	98,9	69,5 ± 1,7	24	39,3	39,3
SB-20	103 ^a ± 17	0,108	1,42 ^a	106 ± 4	0,027	1,07	1,02 ^a	39,5	98,0	93,7 ± 1,2	28	38,5	38,5

^a anzahlsgewichteter Tröpfchendurchmesser D_N (DLS, Zetasizer Nano ZS, Kap. 5.1.5.2), ^b Doppelbestimmung mit Soxhlet-Extraktion (8 h mit THF, Kap. 5.1.5.12), ^c du Noüy-Ringmethode bei 23 °C (Kap. 5.1.5.8).

Tabelle 5-16: Ergebnisse der US-Dispergierung (Tröpfchendurchmesser D_d und -anzahl N_d) und des Einbaus der modifizierten Glycidylverbindungen in die harte polare Schale mit der Miniemulsionspolymerisation.

Bezeichnung	D_d [nm]	PDI [-]	$N_d \cdot 10^{15}$ [mL ⁻¹]	D_z [nm]	PDI [-]	$N_p \cdot 10^{15}$ [mL ⁻¹]	N_p/N_d	FG [%]	Umsatz [%]	Gelgehalt ^b [%]	γ_{Mini}^c [mN m ⁻¹]	γ_{Latex}^c [mN m ⁻¹]
IK6 (COOH-Referenz)	99 ± 20	0,184	0,97	83 ± 3	0,022	1,23	1,22	30,1	99,3	0	33,8	40,8
IK8 (OH-Referenz)	83 ± 19	0,175	1,71	71 ± 4	0,022	2,01	1,17	27,8	91,9	0	33,0	41,8
IP-5	102 ± 22	0,193	0,87	92 ± 2	0,012	0,95	1,09	29,3	96,5	0	33,2	35,9
IP-10	104 ± 21	0,168	0,84	91 ± 3	0,008	0,94	1,11	29,1	95,8	0	33,4	35,1
IP-20	111 ± 21	0,140	0,66	103 ± 3	0,020	0,65	0,99	29,2	96,4	0	32,6	33,2
IE-5	80 ± 24	0,193	1,88	76 ± 5	0,045	2,02	0,89	28,7	94,6	0	33,5	32,5
IE-10	77 ± 20	0,173	1,09	75 ± 6	0,045	1,42	0,81	28,2	92,5	0	33,9	30,1
IE-20	85 ± 22	0,161	1,57	81 ± 7	0,058	1,82	0,88	26,4	86,7	0	31,8	27,5
IV-5	100 ± 17	0,194	0,94	91 ± 3	0,022	0,98	1,04	29,0	95,4	0	33,4	33,8
IV-10	106 ± 18	0,190	0,79	92 ± 4	0,036	0,88	1,10	28,0	93,2	0	33,4	34,5
IV-20	108 ± 15	0,134	0,75	99 ± 4	0,017	0,76	1,01	28,0	92,4	0	32,6	32,7
IH-5	88 ± 18	0,208	1,47	74 ± 6	0,033	1,80	1,13	28,1	91,6	0	30,9	37,2
IH-10	104 ± 17	0,204	0,86	98 ± 3	0,023	0,80	0,93	28,5	93,6	0	32,1	36,0
IH-20	201 ± 28	0,074	0,12	175 ± 25	0,086	0,13	1,10	20,7	73,0	n. b.	29,4	30,2
IC-5	91 ± 22	0,230	1,34	78 ± 4	0,030	1,57	1,17	28,5	93,4	0	31,1	37,5
IC-10	103 ± 24	0,214	1,56	81 ± 3	0,029	1,46	0,94	27,6	92,6	12,3 ± 1,7	32,0	36,0
IC-20	216 ± 25	0,058	0,09	181 ± 20	0,052	0,09	0,98	23,1	81,4	n. b.	30,1	30,8

^a anzahlsgewichteter Tröpfchendurchmesser D_N (DLS, Zetasizer Nano ZS), ^b bestimmt mit Soxhlet-Extraktion (8 h mit THF), ^c du Noüy-Ringmethode bei 23 °C.

Tabelle 5-17: Ergebnisse der semi-kontinuierlichen Emulsionspolymerisation zur Herstellung der weichen Kern/harte Schale-Morphologie mit dem Einbau der modifizierten Glycidylverbindungen in die weiche Phase.

Bezeichnung	D _{theo} ^a [nm]	D _p [nm]	PDI [-]	N _p ·10 ¹⁵ [mL ⁻¹]	N _p /N _s ^b	FG [%]	Umsatz [%]	Gelgehalt [%]	T _g ^c [°C]	MFT ^d [°C]	Härte ^e [s]
KS-7	122	122 ± 7	0,015	1,17	1,00	40,0	99,3	n. b.	13/76	9	40
KPS-5	124	125 ± 7	0,015	1,03	0,97	40,4	99,9	n. b.	20/74	14	48
KPS-10	129	129 ± 7	0,013	1,00	1,00	40,1	99,7	n. b.	24/76	16	58
KPS-20	134	132 ± 9	0,021	0,79	1,01	39,6	99,7	n. b.	30/75	22	100 ^f
KES-5	114	110 ± 8	0,025	1,38	1,03	39,0	98,7	n. b.	9/75	7	33
KES-10	112	109 ± 7	0,011	1,50	1,05	39,6	99,6	n. b.	1/72	5	32
KES-20	120	116 ± 6	0,031	1,12	1,03	39,6	99,6	n. b.	0/76	4	26
KVS-5	122	122 ± 6	0,010	1,04	0,99	39,7	99,7	n. b.	13/74	11	38
KVS-10	121	122 ± 7	0,016	1,03	0,98	39,6	99,5	n. b.	12/82	7	40
KVS-20	130	128 ± 6	0,010	0,93	1,03	39,3	98,7	n. b.	13/74	7	32
KHS-5	101	101 ± 6	0,016	1,80	0,95	39,9	99,8	n. b.	11/78	10	39 ± 2 ^f
KHS-10	111	111 ± 9	0,028	1,64	1,00	39,9	96,7	72,2 ± 2,1	15/78	7	32 ^f
KHS-20	115	119 ± 11	0,038	1,26	0,89	39,5	99,4	n. b.	13/78	9	18 ± 1 ^f
KCS-5	100	101 ± 7	0,024	2,13	0,98	39,5	99,4	n. b.	8/78	8	43 ± 2 ^f
KCS-10	98	98 ± 6	0,016	2,02	1,00	40,5	99,7	73,6 ± 1,3	7/74	10	37 ± 3 ^f
KCS-20	109	111 ± 9	0,029	1,38	0,90	40,4	99,9	n. b.	12/71	10	27 ± 2 ^f
KBS-5	134	132 ± 11	0,028	0,91	1,04	39,4	99,1	n. b.	19/75	13	61 ± 1 ^f
KBS-10	149	145 ± 15	0,044	0,68	1,06	39,9	99,9	25,3 ± 0,7	22/76	19	77 ± 4 ^f
KBS-20	174	169 ± 21	0,066	0,41	1,07	39,9	99,9	n. b.	44/73	29	52 ± 2 ^f

^a theoretisch berechneter Partikeldurchmesser (Gleichung 3.2), ^b Verhältnis Partikelanzahl nach Reaktion zur Anzahl Saatpartikel, ^c Auswertung des 1. Heizlaufs, ^d 100 µm Nassschichtdicke und Luftstrom 5 L min⁻¹, ^e Pendeldämpfung nach *König* nach 30 Tagen bei 23 °C/50 rel. Feuchte auf Glas mit 200 µm Nassschichtdicke, ^f 24 h bei 40 °C

Tabelle 5-18: Ergebnisse der semi-kontinuierlichen Emulsionspolymerisation zur Herstellung der inversen weicher Kern/harte Schale-Morphologie mit dem Einbau der modifizierten Glycidylverbindungen in die harte Phase.

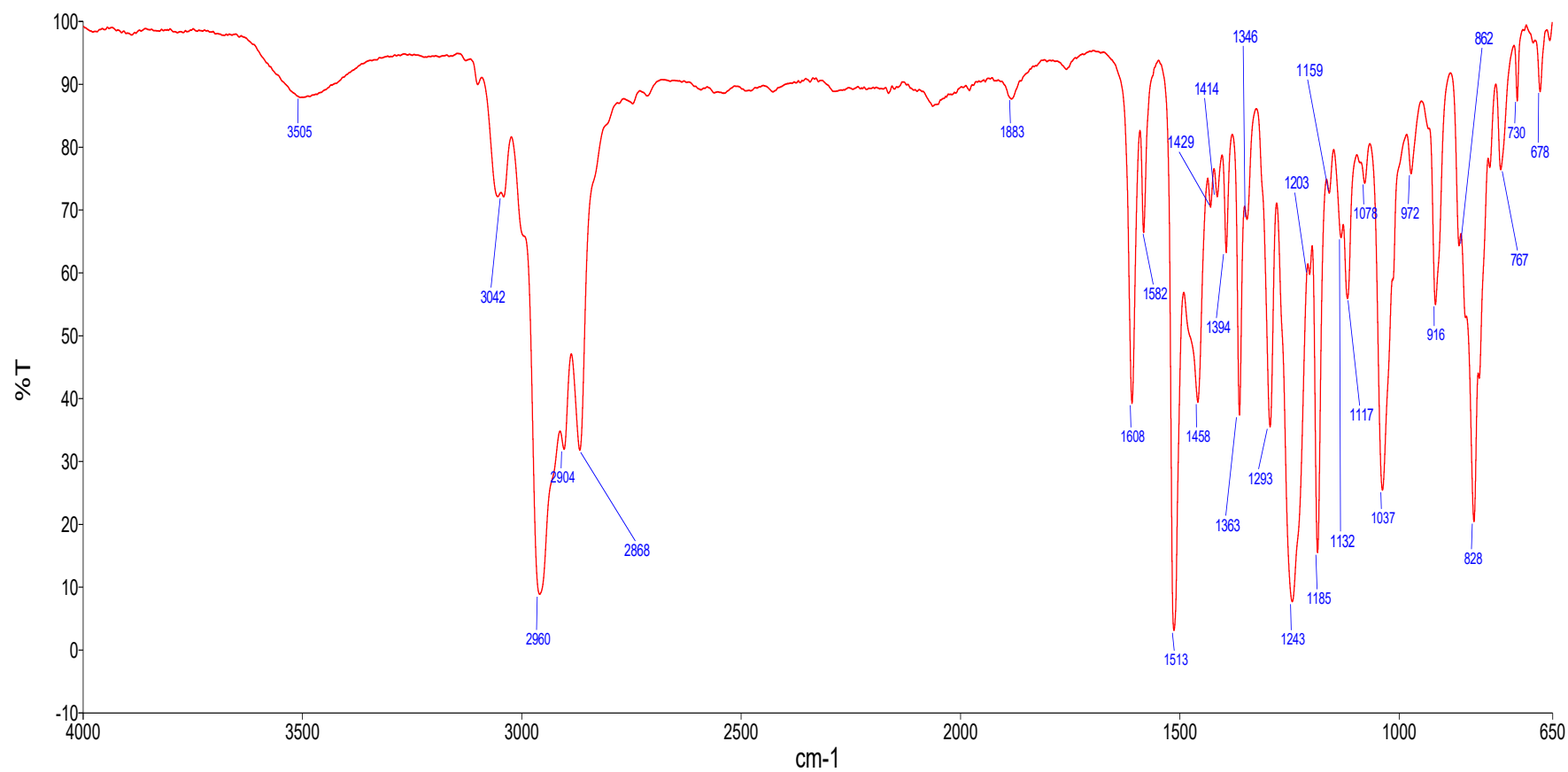
Bezeichnung	D_{theo}^a [nm]	D_p [nm]	PDI [-]	$N_p \cdot 10^{15}$ [mL ⁻¹]	N_p/N_s^b	FG [%]	Umsatz [%]	Gelgehalt [%]	T_g^c [°C]	MFT ^d [°C]	Härte ^e [s]
IKS-6 (COOH)	112	112 ± 7	0,018	1,18	1,00	39,5	99,5	0	8/75	6	37
IKS-8 (OH)	99	93 ± 9	0,034	2,11	1,14	39,2	97,8	0	10/73	7	30 ± 2
IPS-5	125	127 ± 9	0,029	0,88	0,93	39,2	99,0	n. b.	3/78	8	38
IPS-10	124	116 ± 8	0,020	1,10	1,17	38,1	96,4	n. b.	9/80	9	34
IPS-20	140	133 ± 9	0,021	0,73	1,10	39,0	98,8	n. b.	1/85	20	37
IES-5	104	94 ± 13	0,076	1,93	1,15	38,6	95,8	n. b.	3/64	< 4	25
IES-10	109	101 ± 12	0,059	1,62	1,14	38,9	97,7	n. b.	3/52	< 4	18
IES-20	107	104 ± 11	0,049	1,60	1,06	36,9	94,8	n. b.	3/39	< 4	8
IVS-5	124	118 ± 15	0,062	0,86	0,96	38,3	96,1	n. b.	1/67	< 4	27
IVS-10	125	124 ± 20	0,073	0,99	1,09	38,9	97,6	n. b.	3/58	< 4	28
IVS-20	134	135 ± 15	0,051	0,78	0,97	39,2	98,1	n. b.	3/53	< 4	21
IHS-5	101	112 ± 15	0,073	1,44	0,79	38,8	97,0	80,0 ± 2,1	6/68	4	16 ± 1
IHS-10	133	131 ± 13	0,039	0,86	1,08	38,7	96,9	88,9 ± 1,8	3/51	< 4	8
ICS-5	106	99 ± 8	0,031	1,63	1,04	38,6	96,9	78,9 ± 0,9	3/73	< 4	20
ICS-10	110	105 ± 8	0,028	1,50	1,12	38,9	97,2	87,3 ± 1,2	2/65	< 4	10

^a theoretisch berechneter Partikeldurchmesser (mit Gleichung 3.2), ^b Verhältnis Partikelanzahl nach Reaktion zur Anzahl Saatpartikel, ^c Auswertung des 1. Heizlaufs, ^d 100 µm Nassschichtdicke und Luftstrom 5 L min⁻¹, ^e Pendeldämpfung nach *König* nach 30 Tagen bei 23 °C/50 rel. Feuchte auf Glas mit 200 µm Nassschichtdicke, ^f 24 h bei 40 °C.

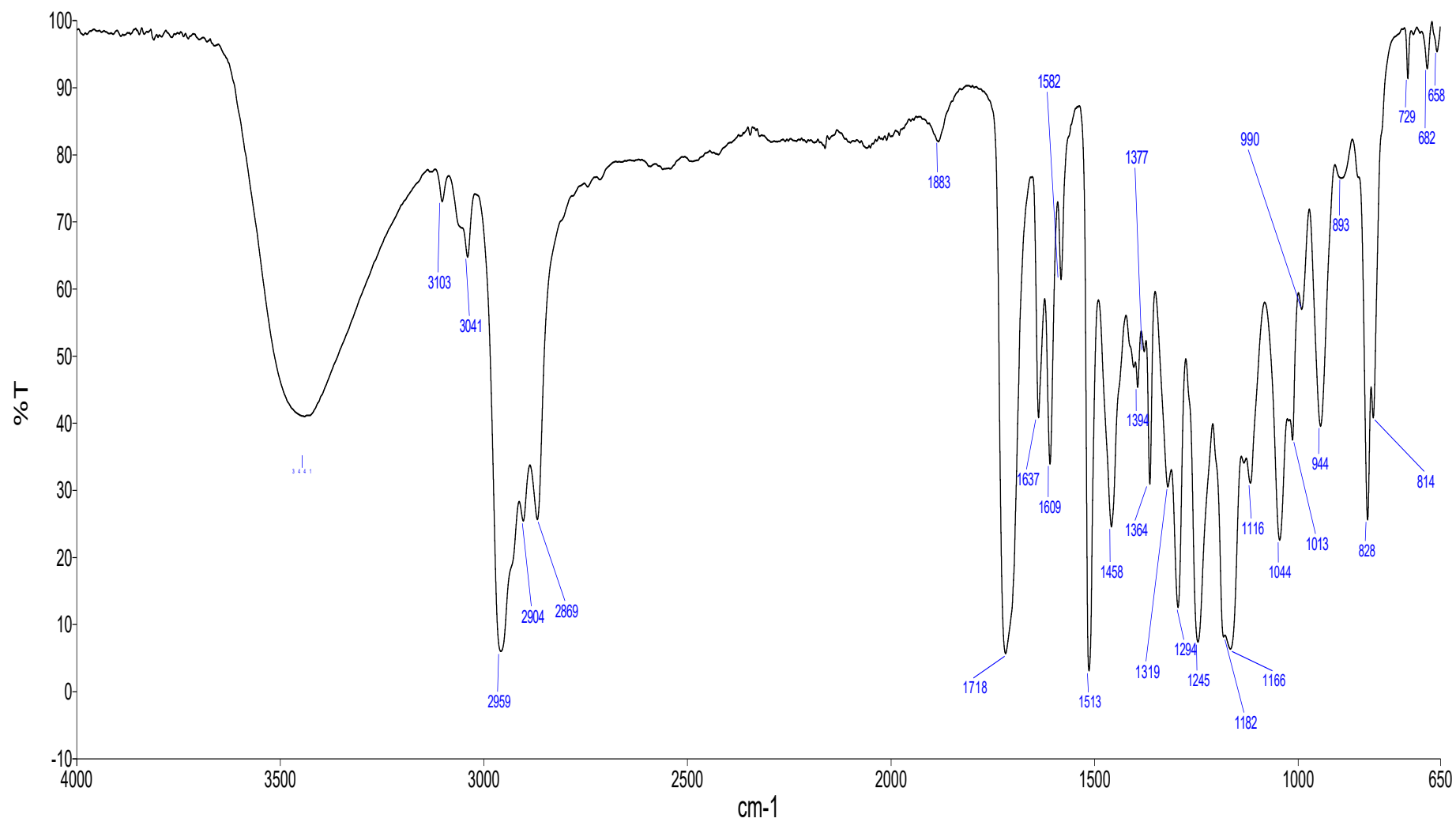
5.4 Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

5.4.1 Modifizierung der Glycidylverbindungen mit Methacrylsäure

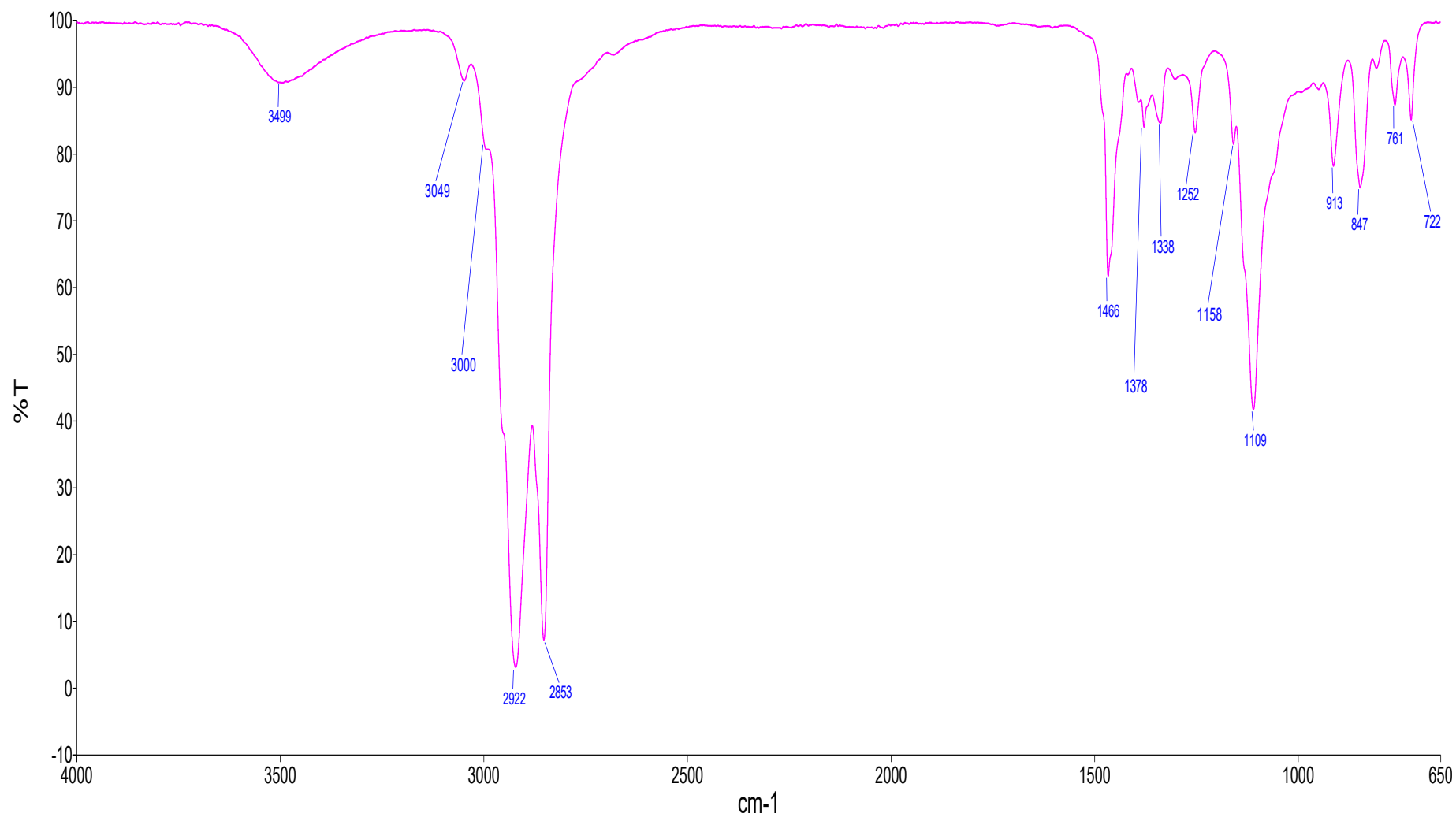
5.4.1.1 p-tert.-Butylphenylglycidylether Araldite® DY-P



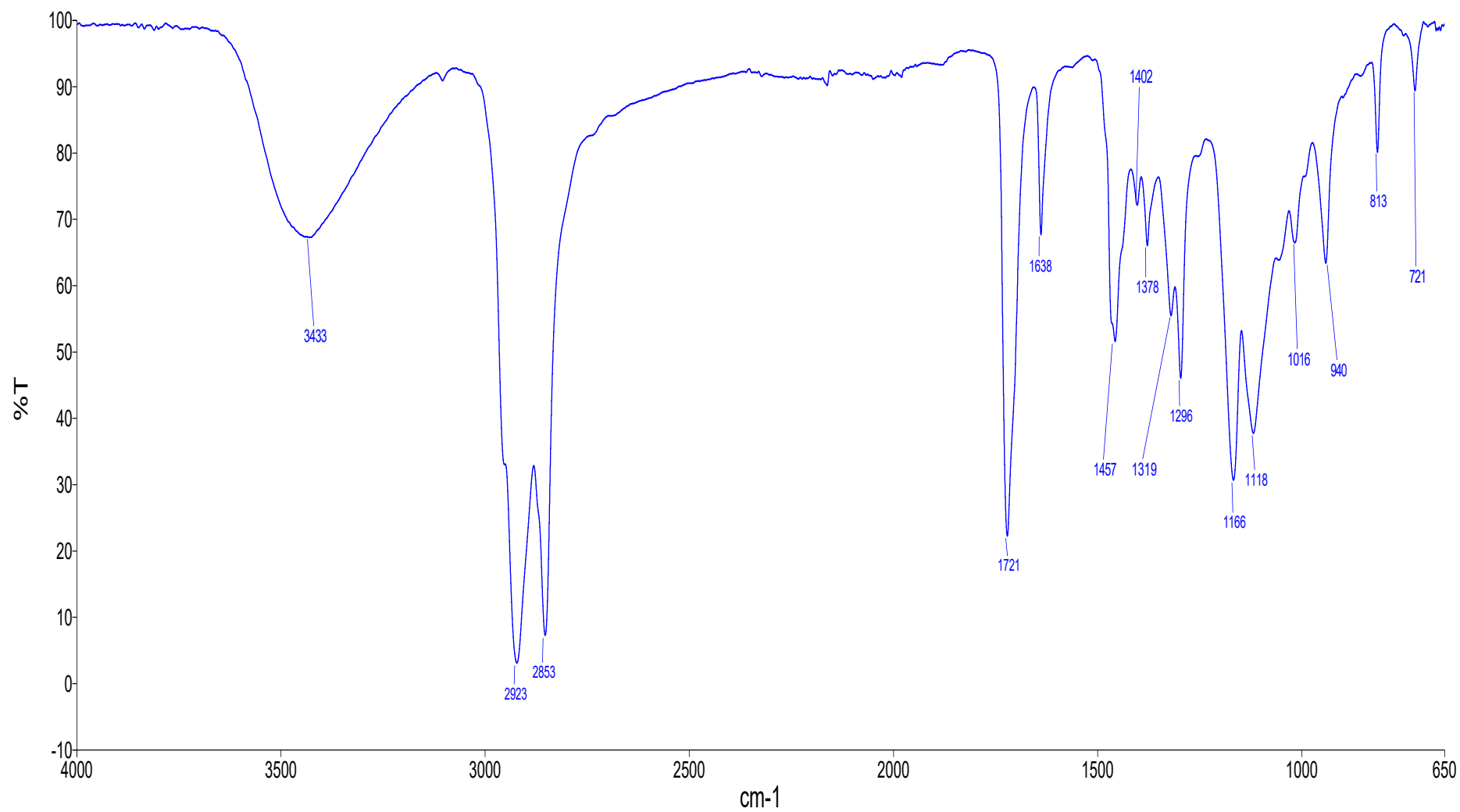
5.4.1.2 p-tert.-Butylphenylglycidylether + MAA



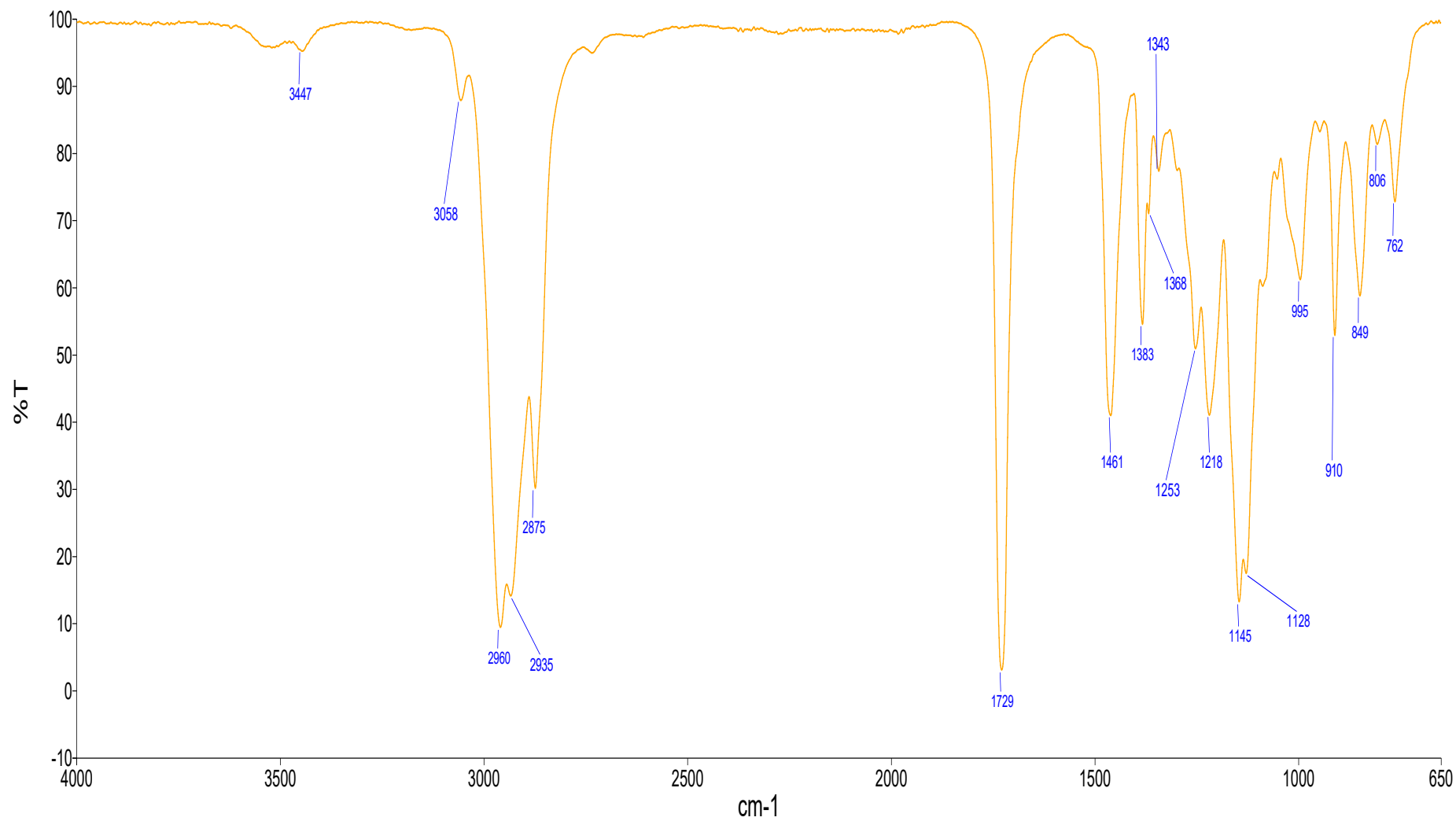
5.4.1.3 C₁₂-C₁₄-Alkylglycidylether Araldite® DY-E



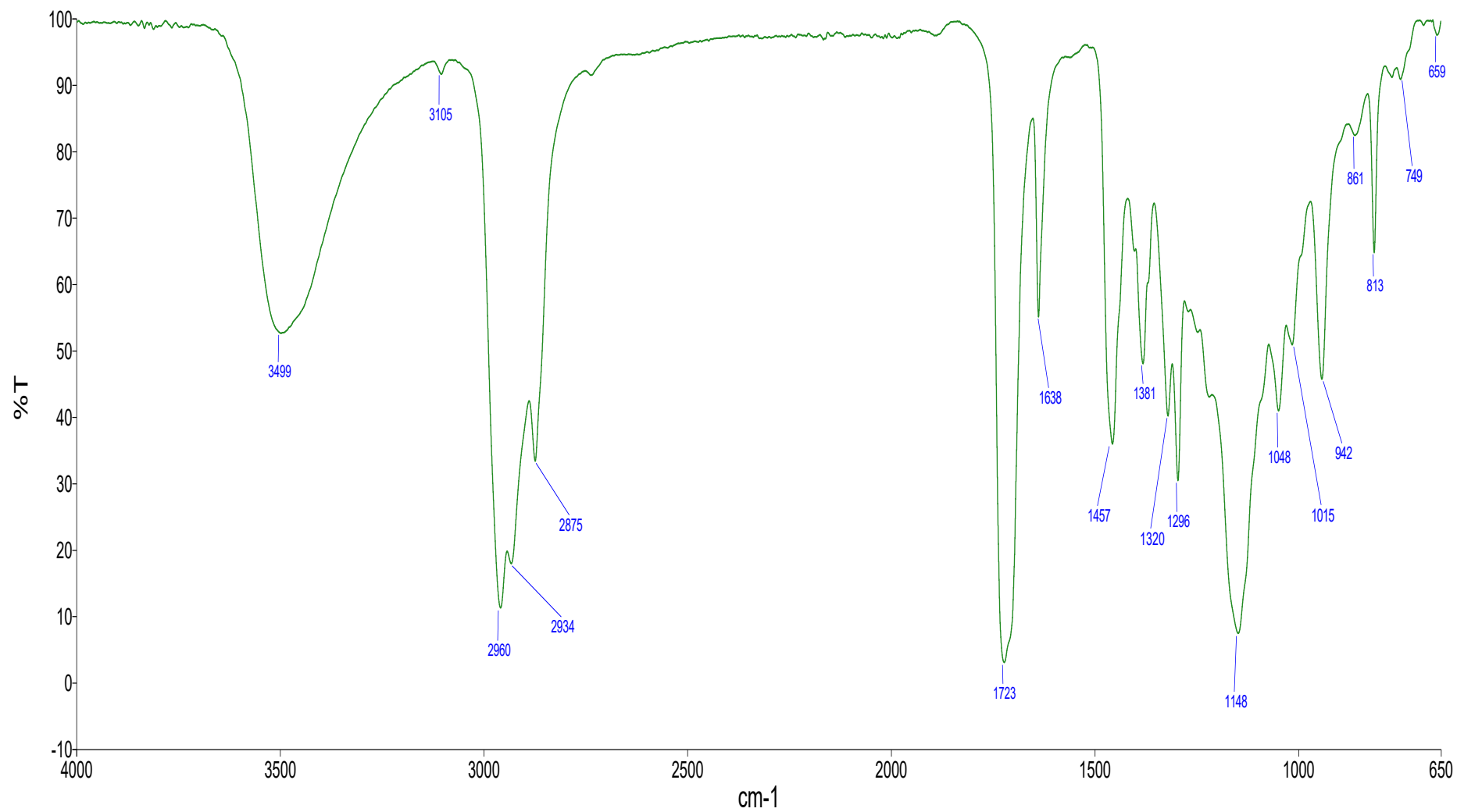
5.4.1.4 C₁₂-C₁₄-Alkylglycidylether + MAA



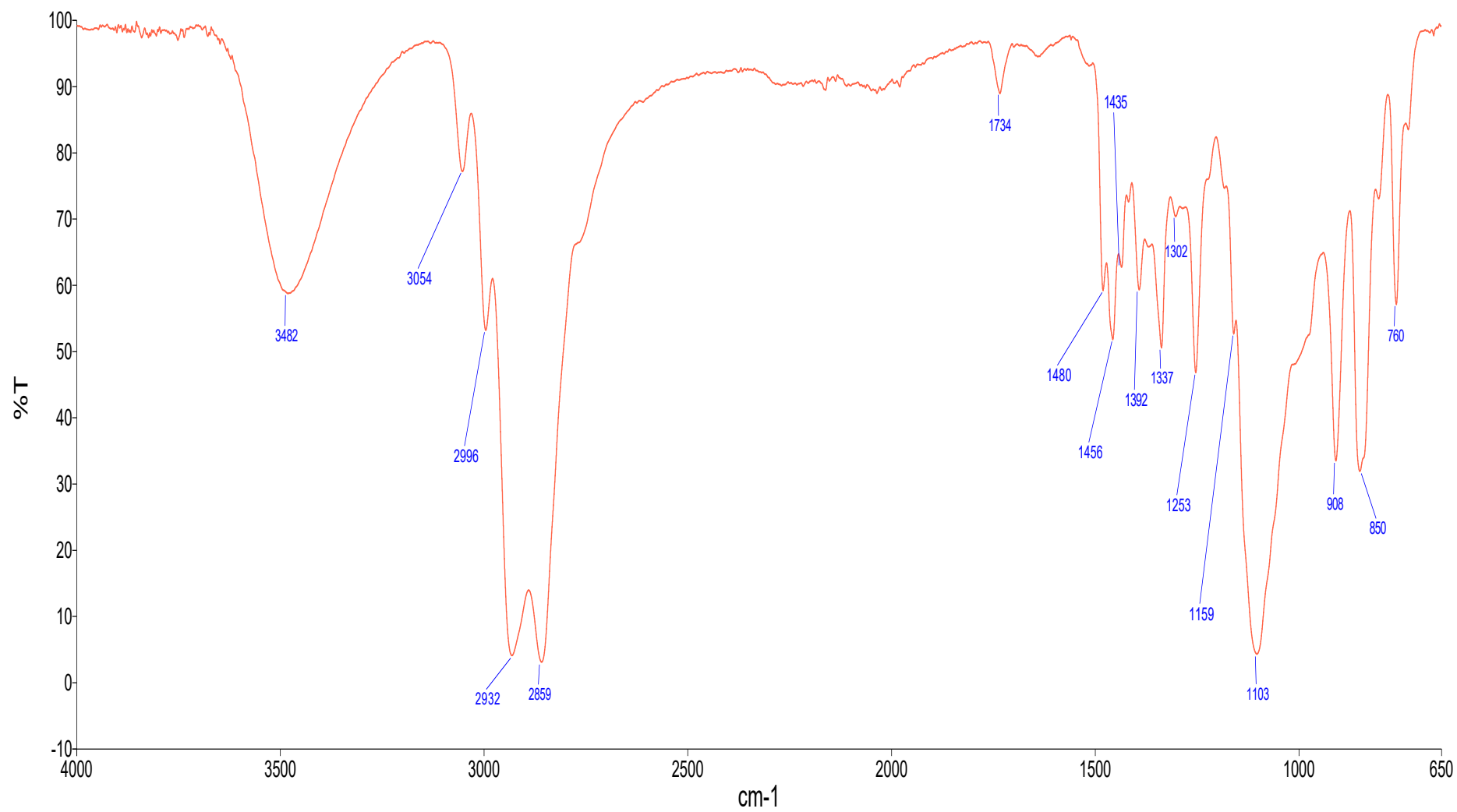
5.4.1.5 Versaticsäureglycidylester 10 (Cardura™ E10P)



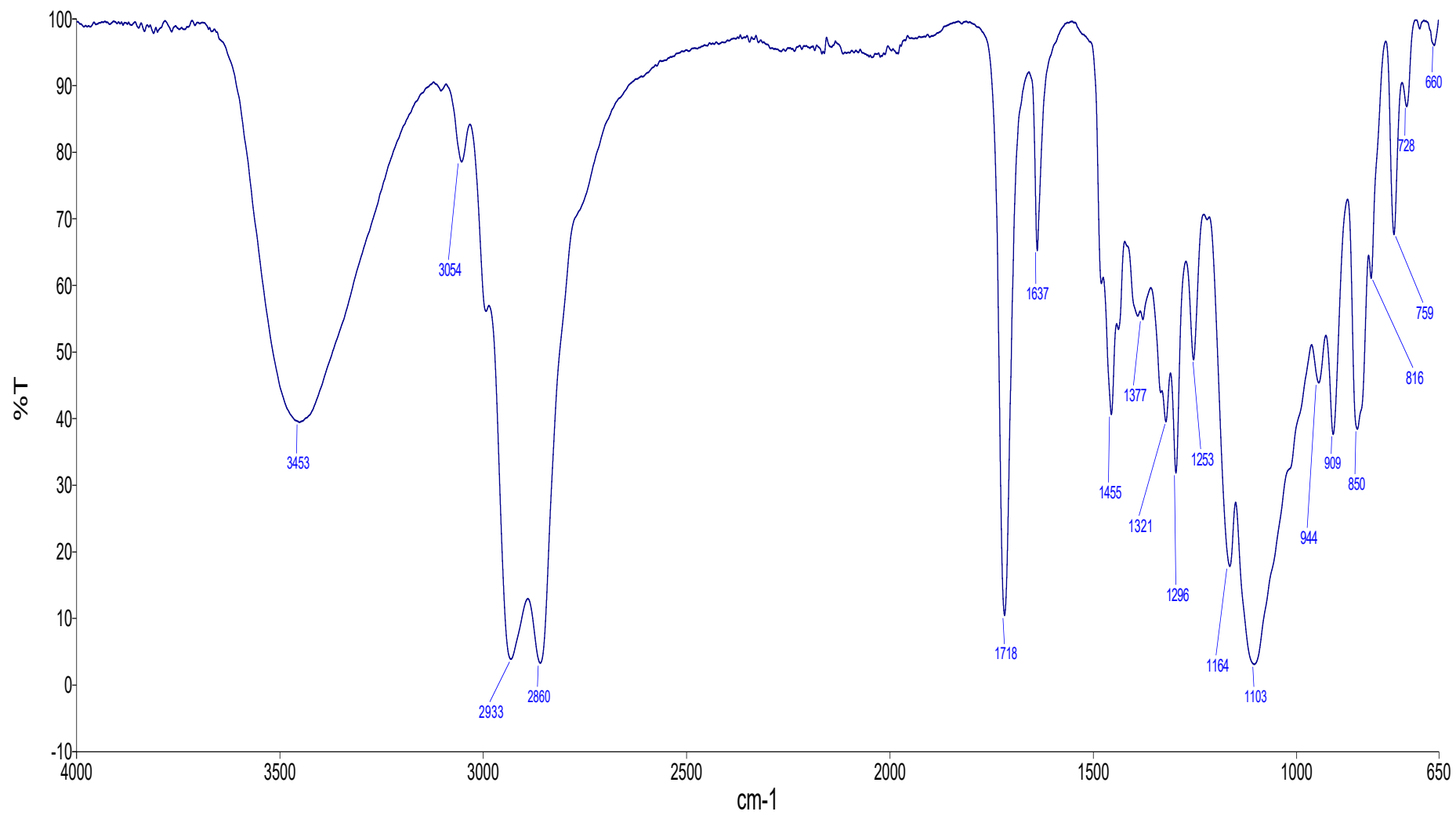
5.4.1.6 Cardura™ E10P + MAA



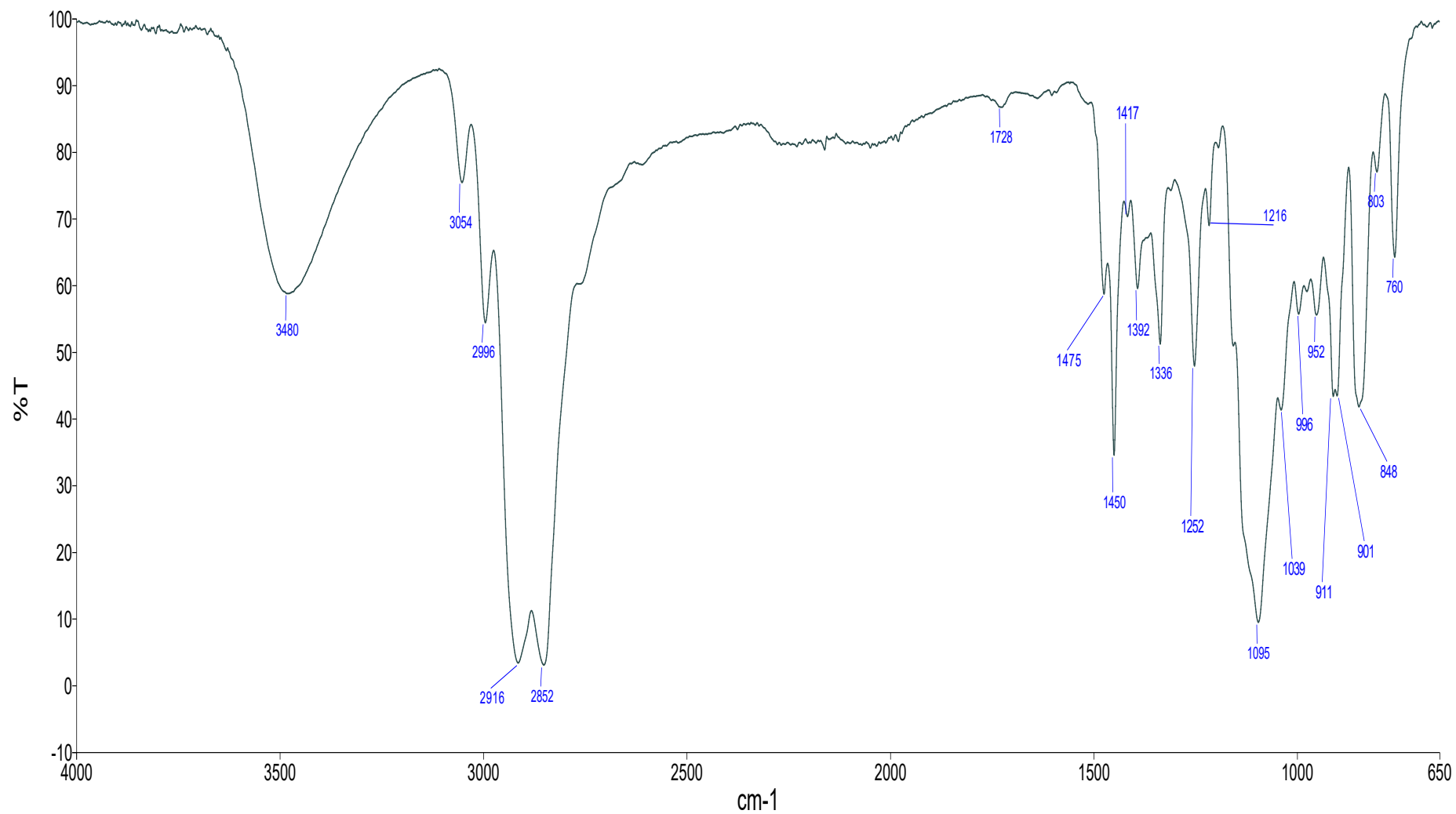
5.4.1.7 Hexandioldiglycidylether Araldite® DY-H



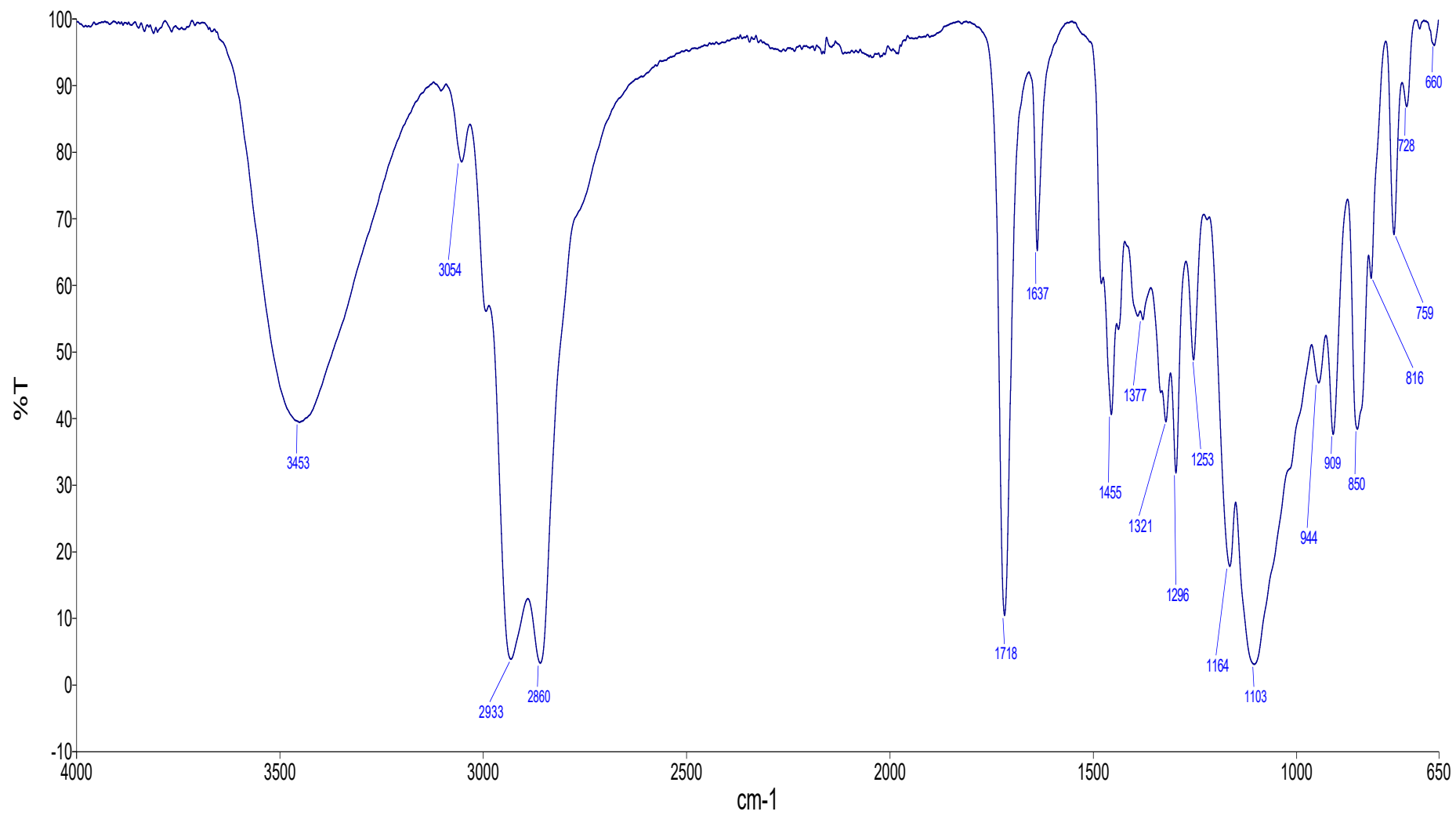
5.4.1.8 Hexandioldiglycidylether + MAA



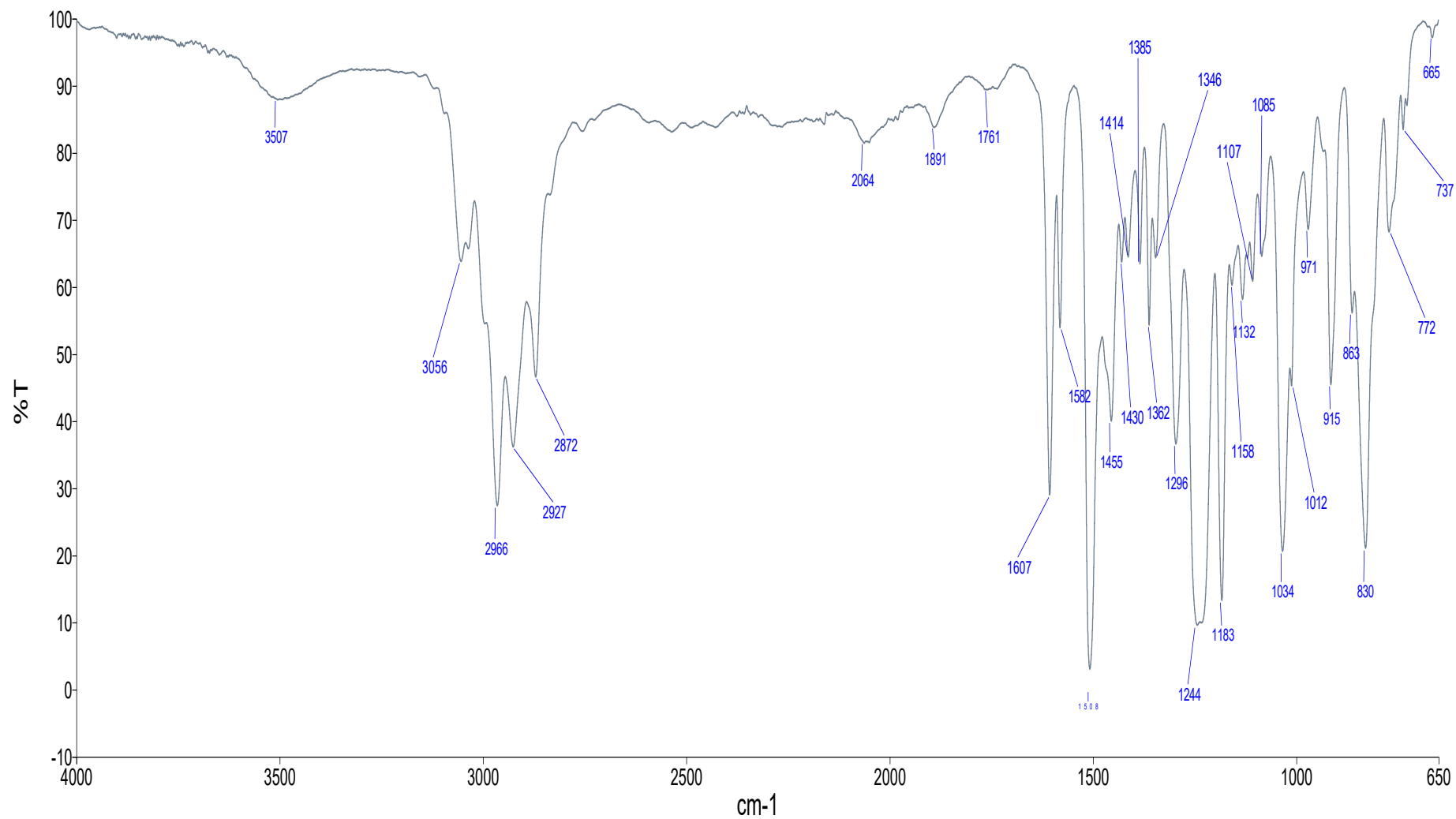
5.4.1.9 Cyclohexandimethanoldiglycidylether Araldite® DY-C



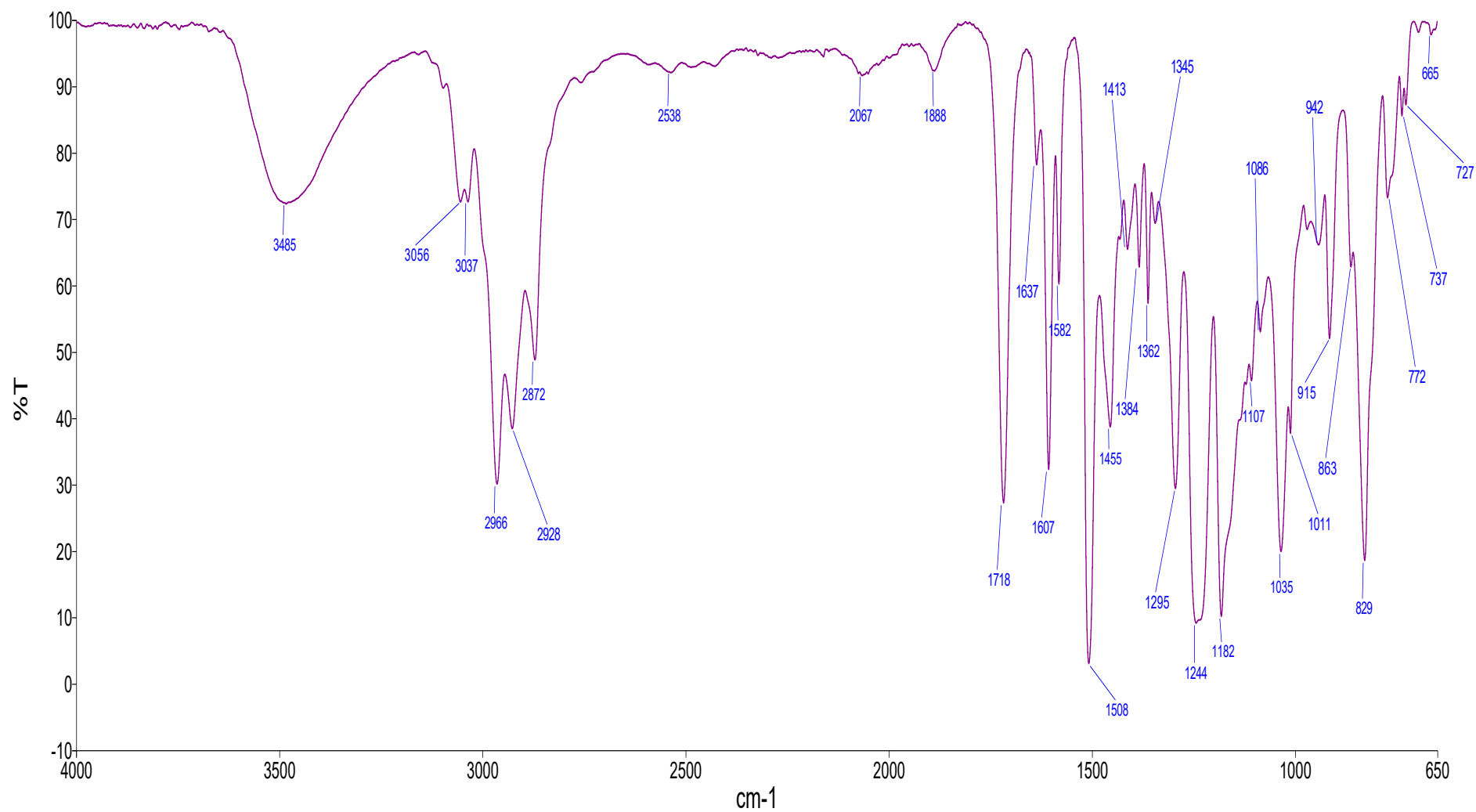
5.4.1.10 Cyclohexandimethanoldiglycidylether + MAA



5.4.1.11 Flüssiger Bisphenol A-Diglycidylether Epikote™ 827

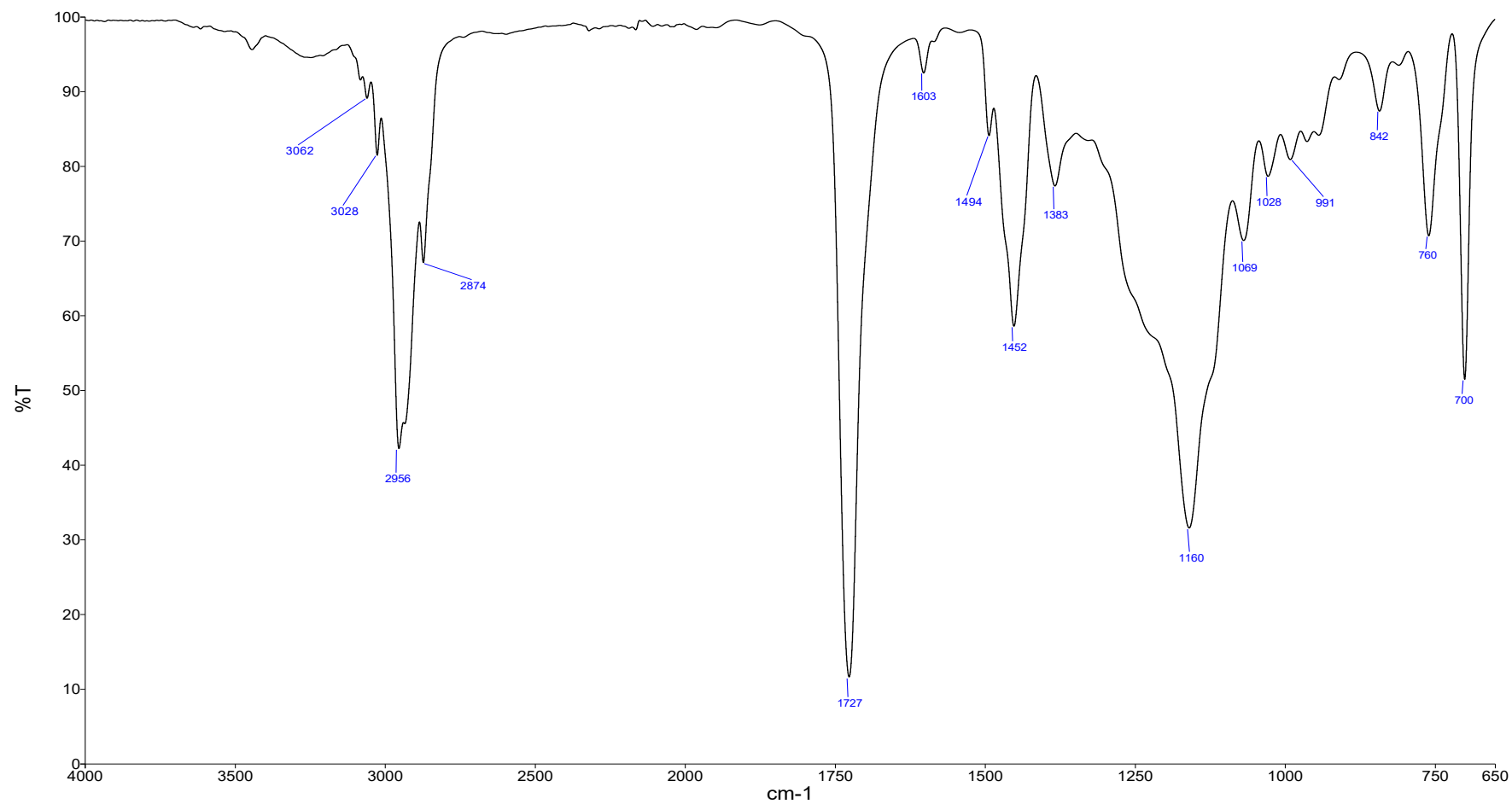


5.4.1.12 Epikote™ 827 + MAA

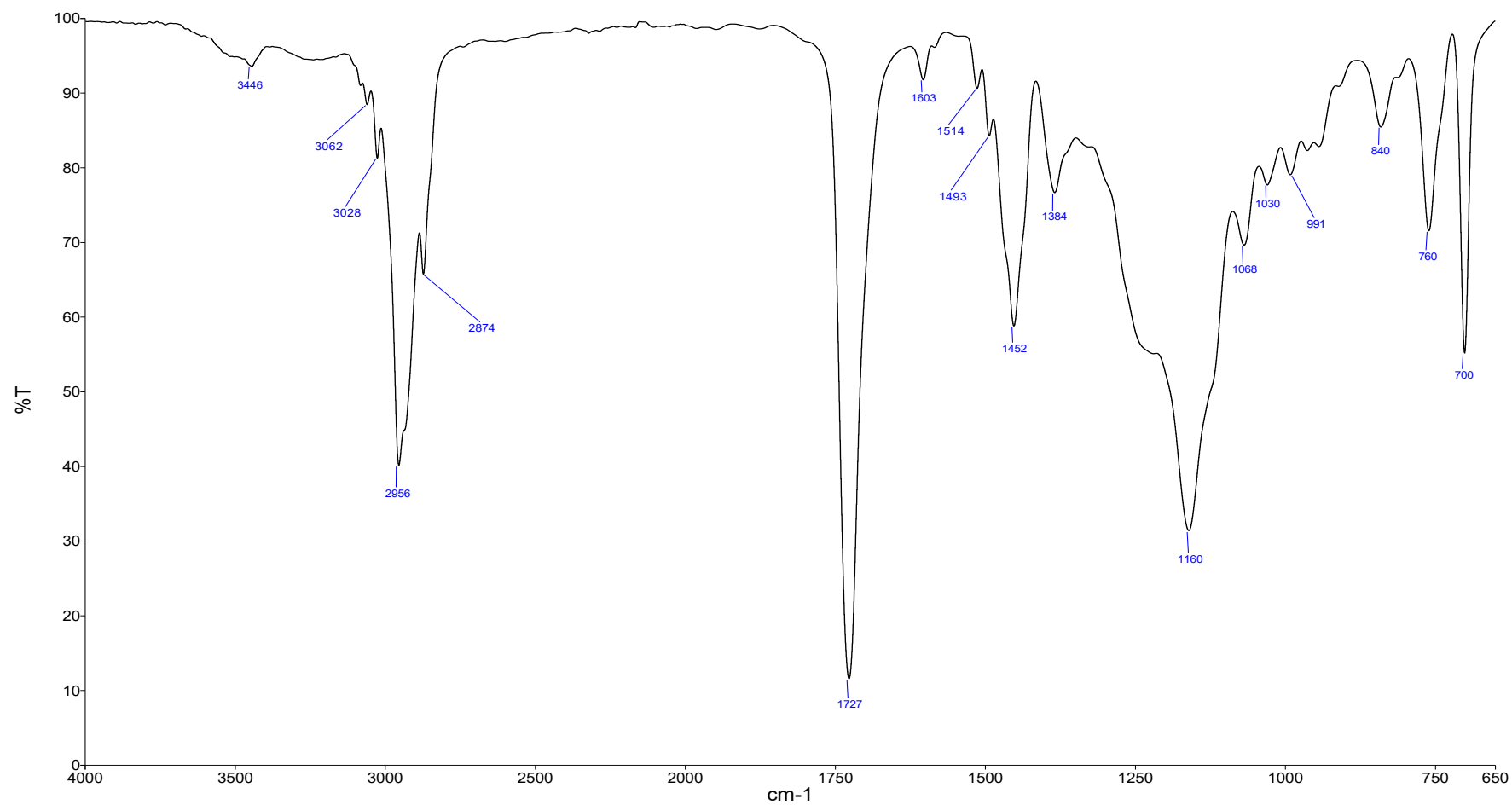


5.4.2 Einbau in einphasigen homogenen Partikel

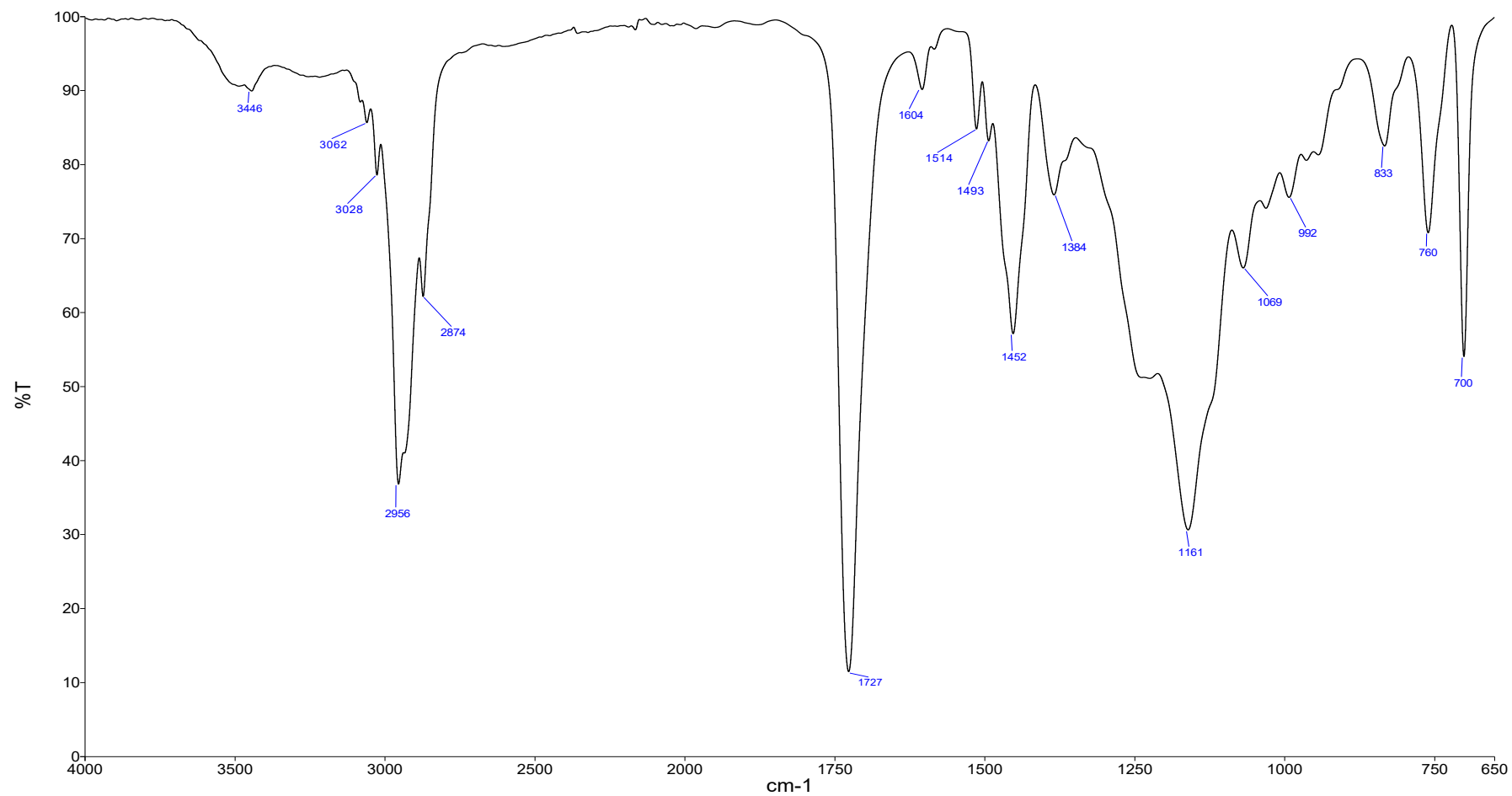
5.4.2.1 Referenz S-5



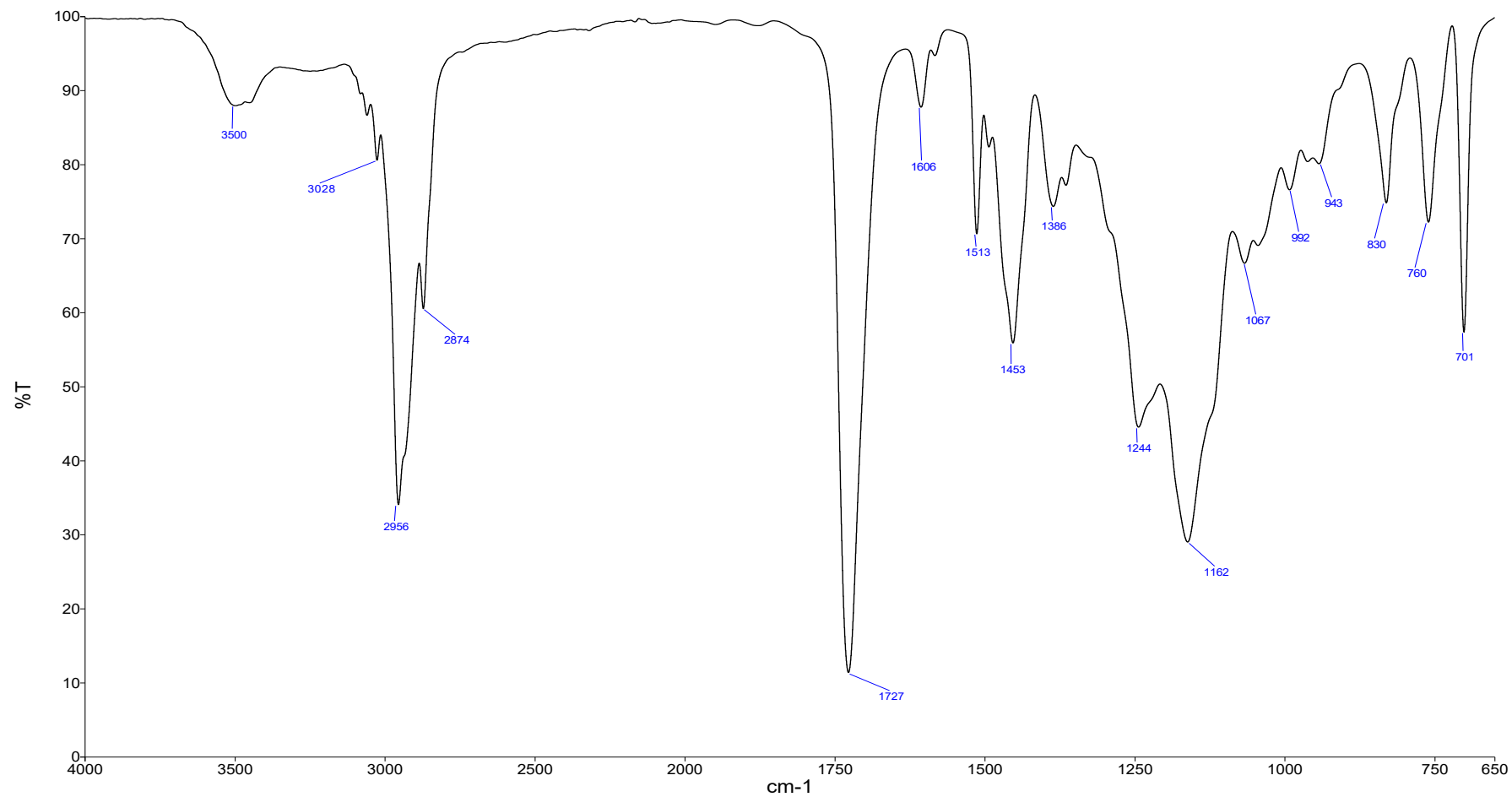
5.4.2.2 SP-5



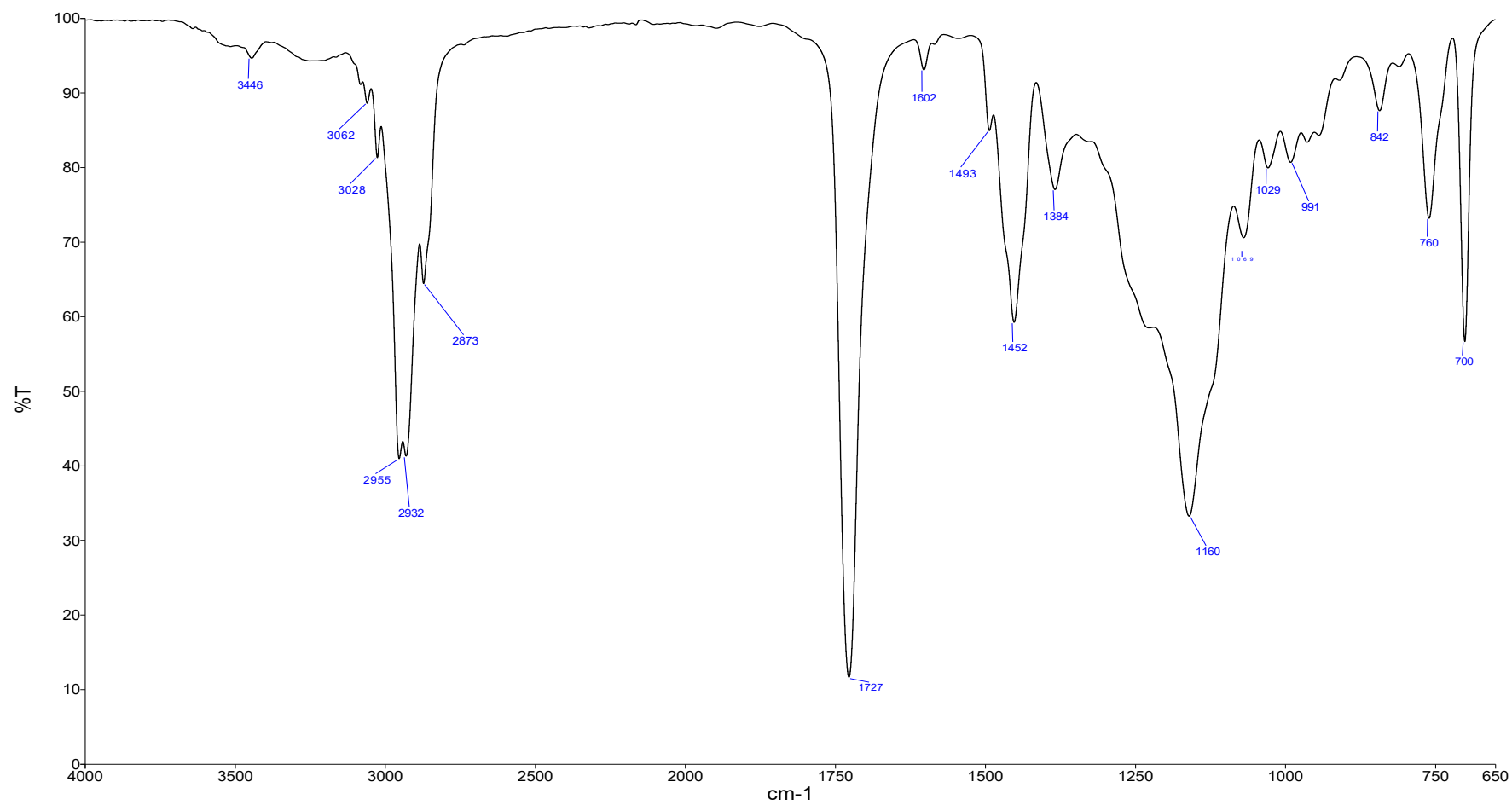
5.4.2.3 SP-10



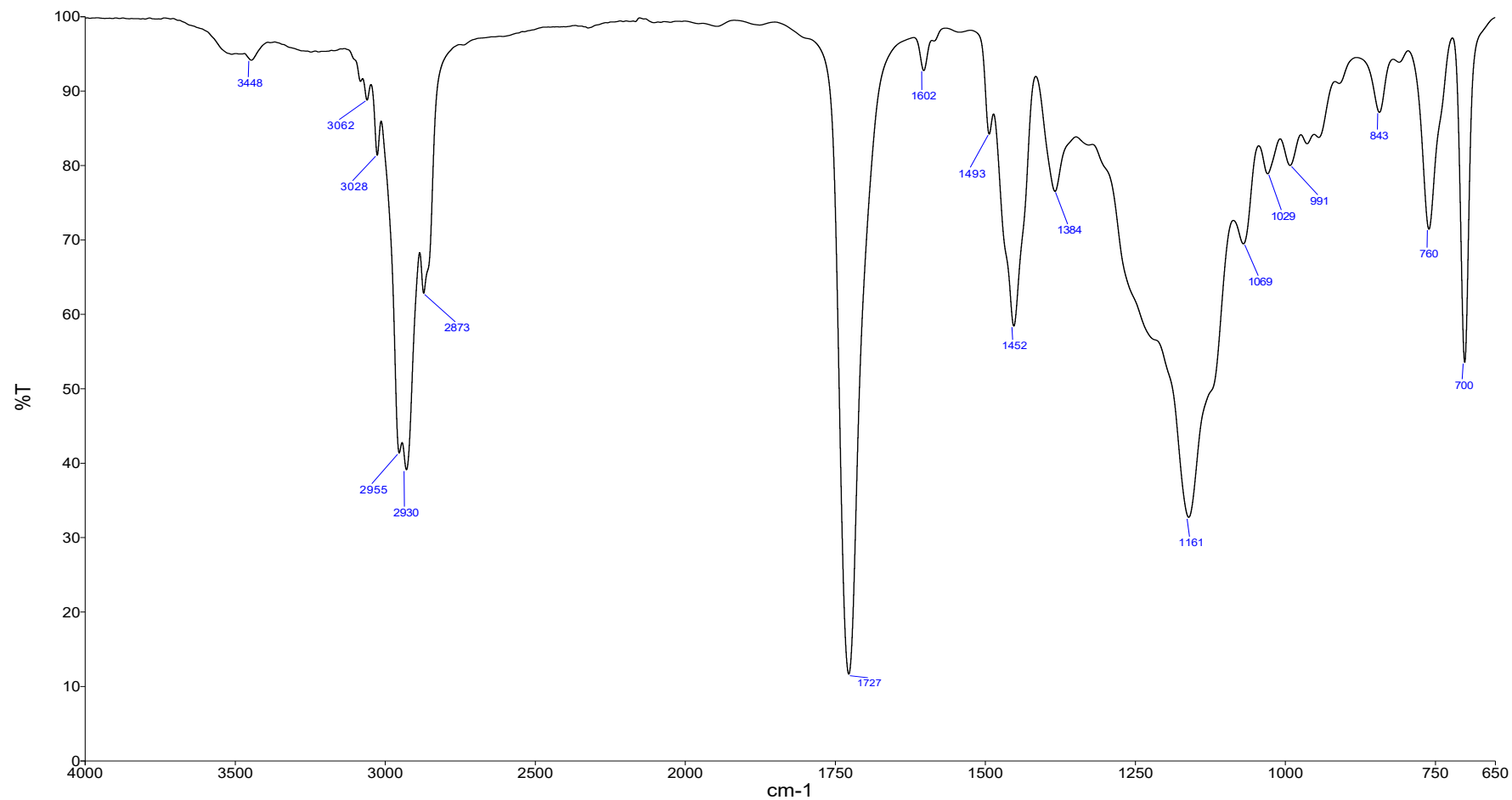
5.4.2.4 SP-20



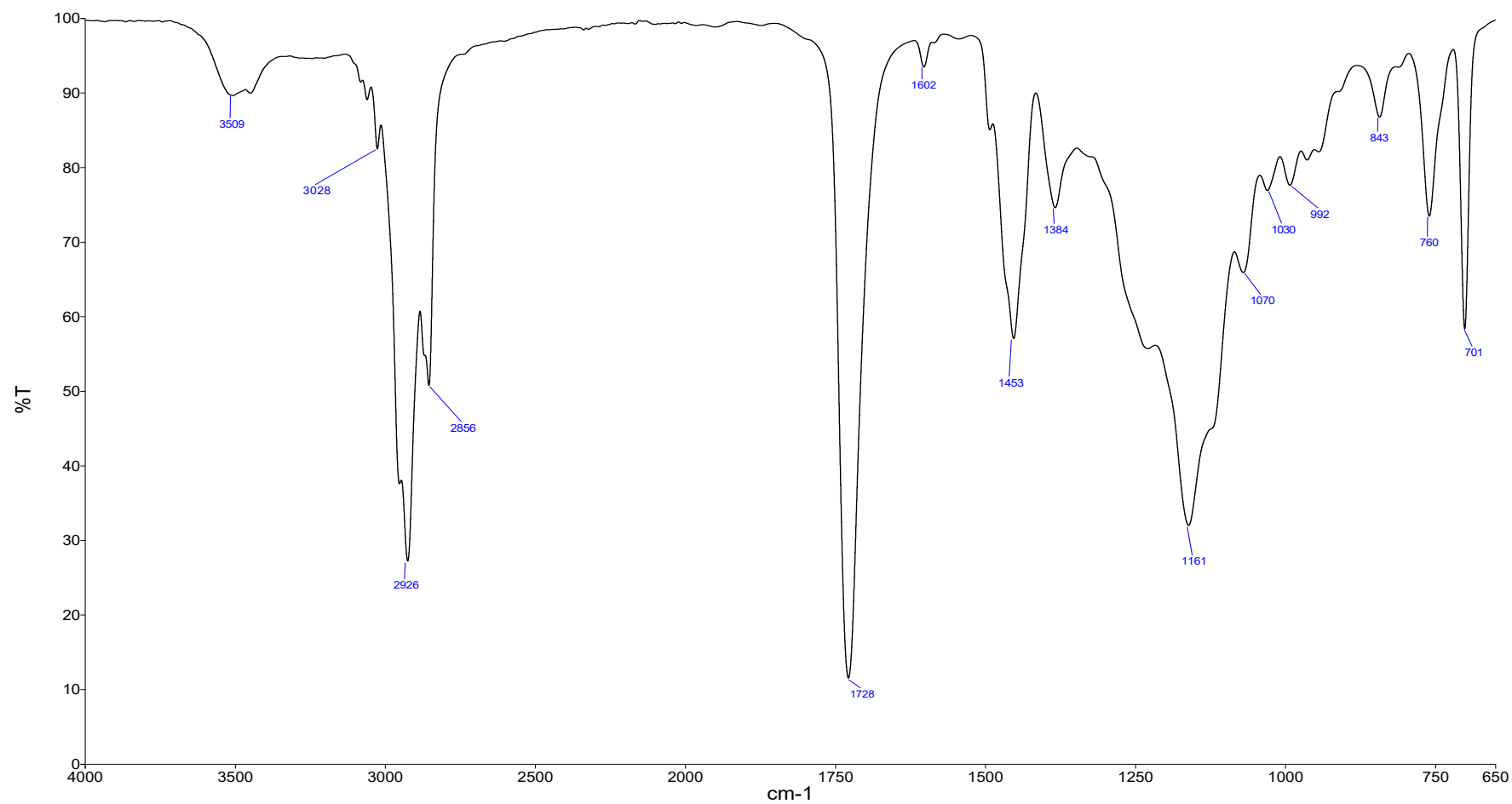
5.4.2.5 SE-5



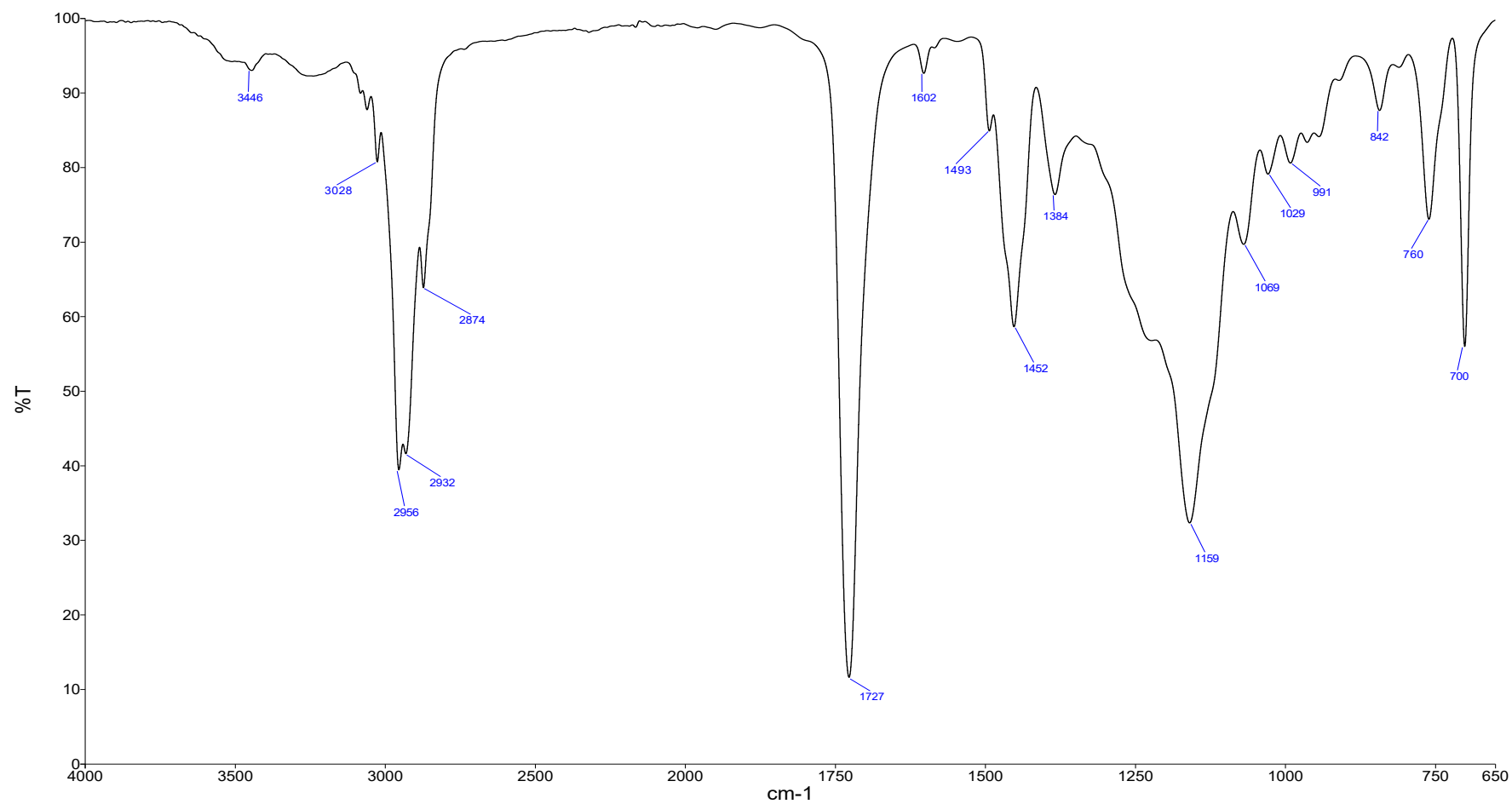
5.4.2.6 SE-10



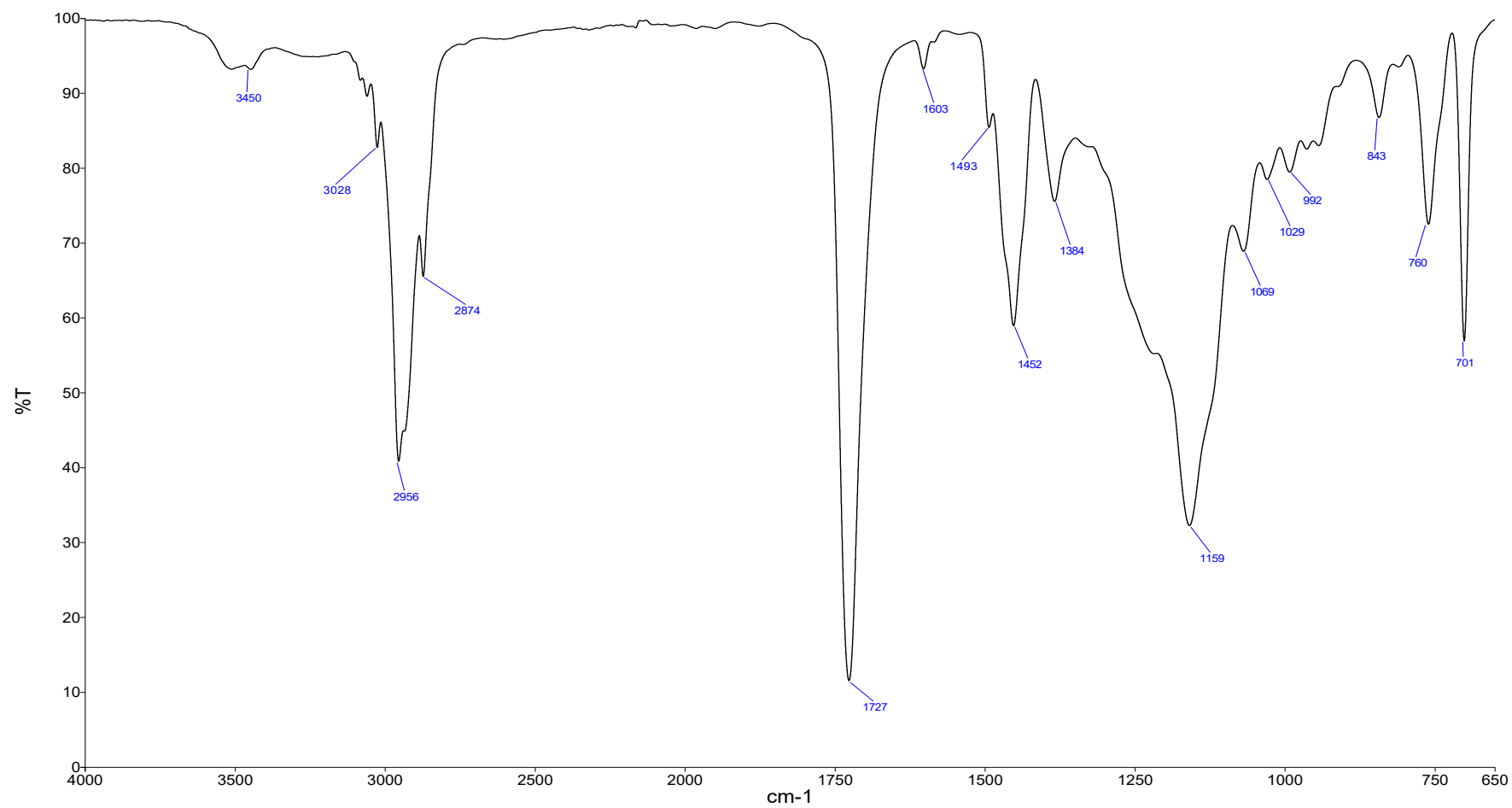
5.4.2.7 SE-20



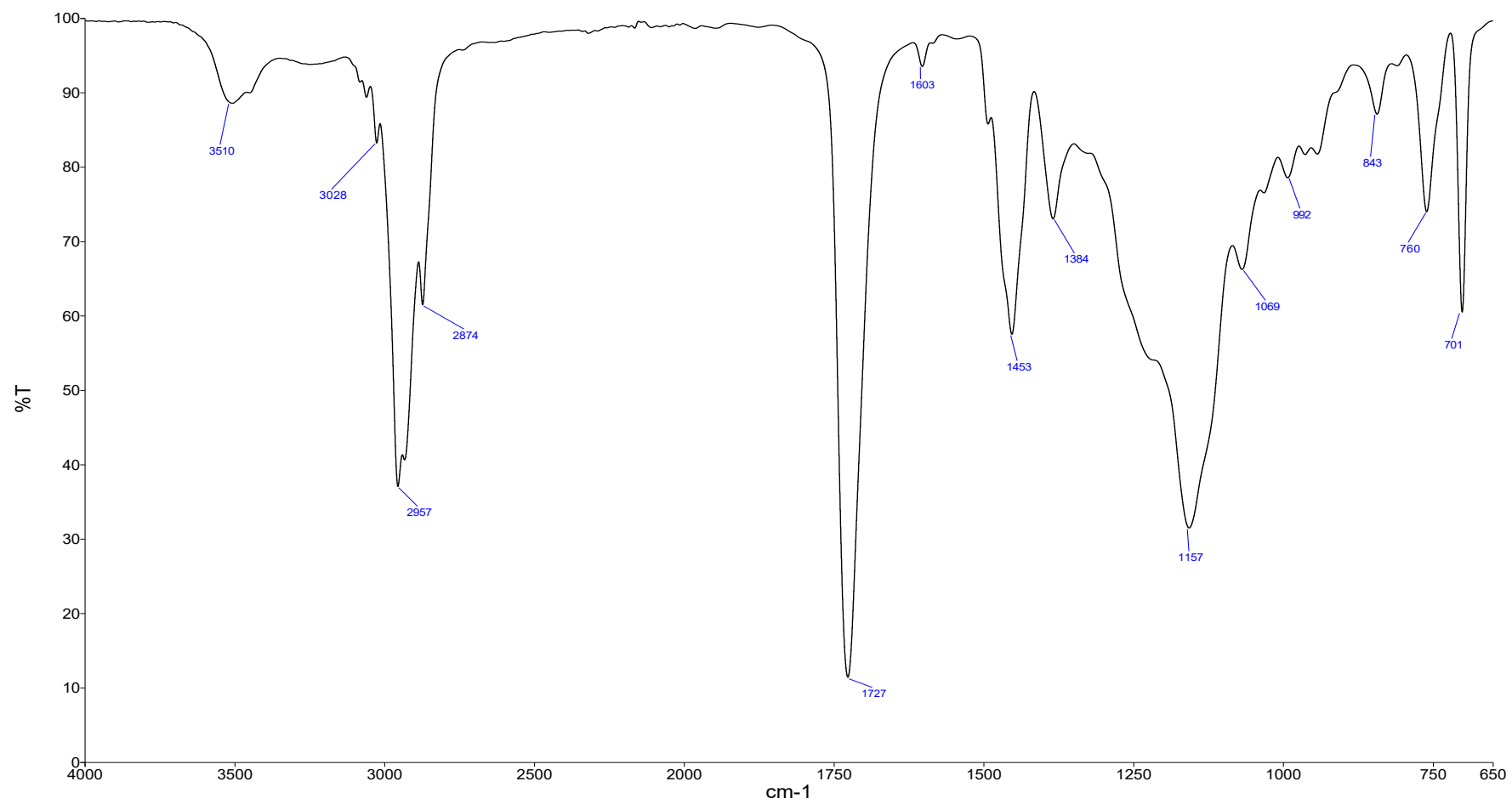
5.4.2.8 SV-5



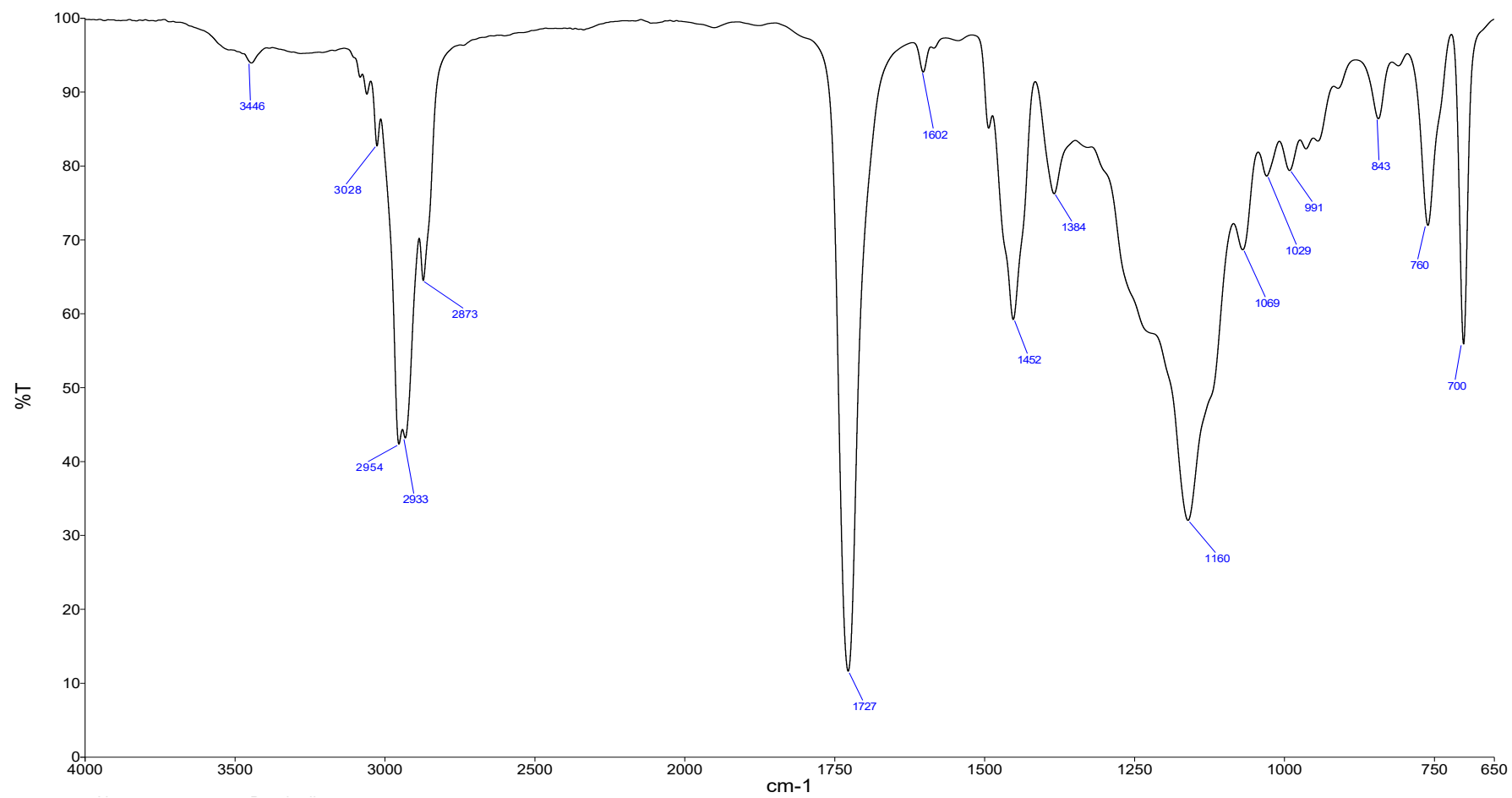
5.4.2.9 SV-10



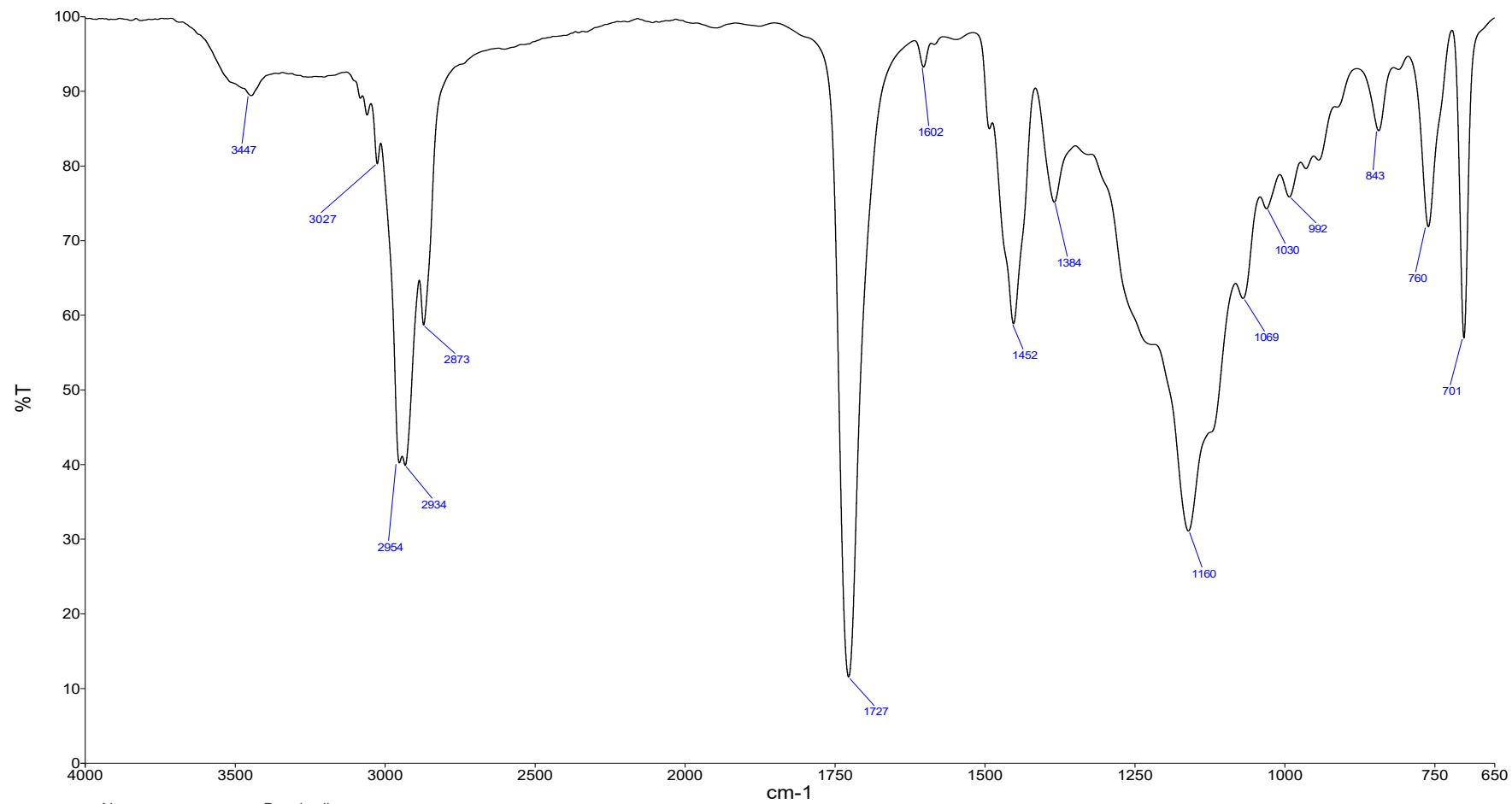
5.4.2.10 SV-20



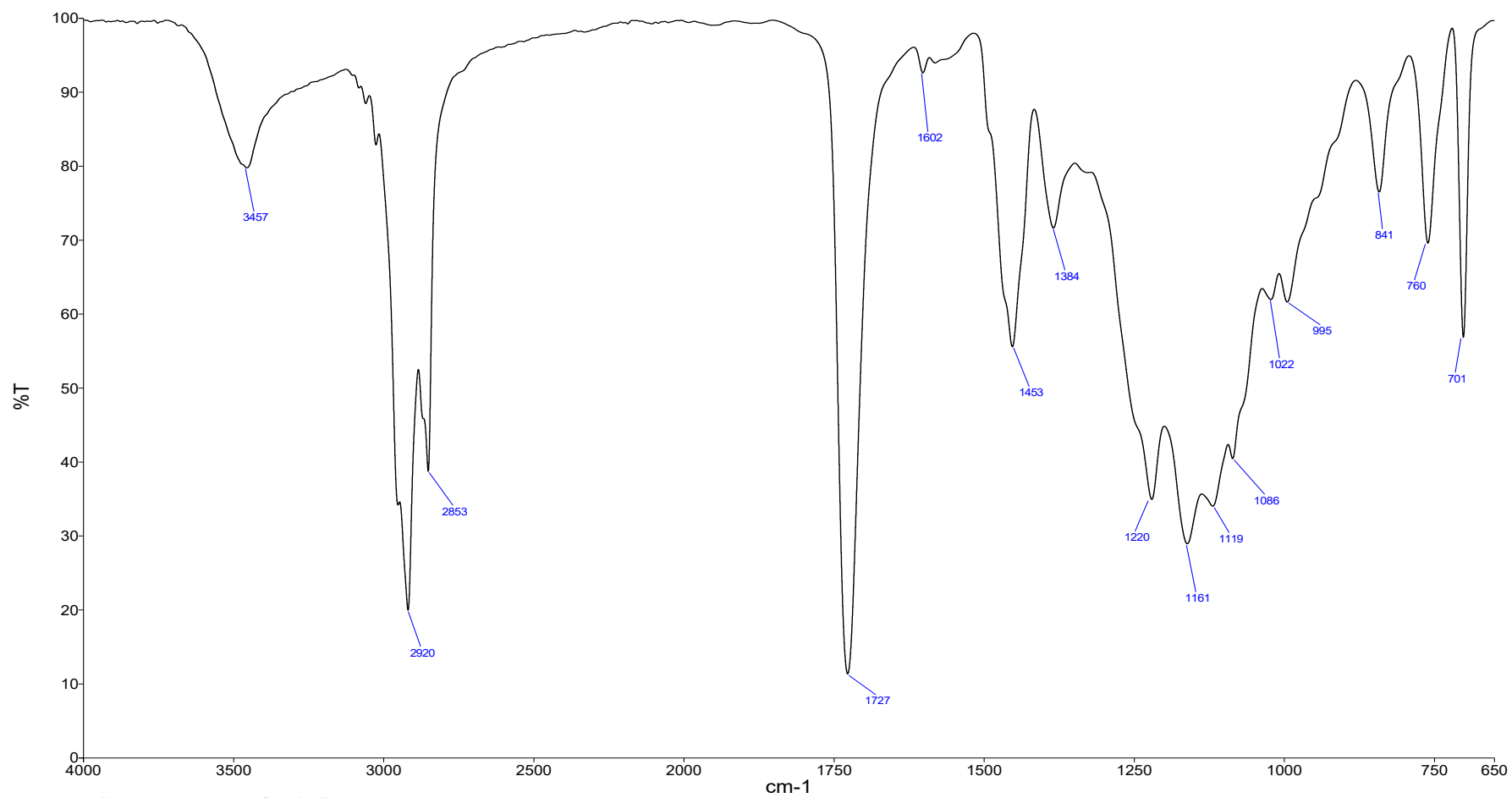
5.4.2.11 SH-5



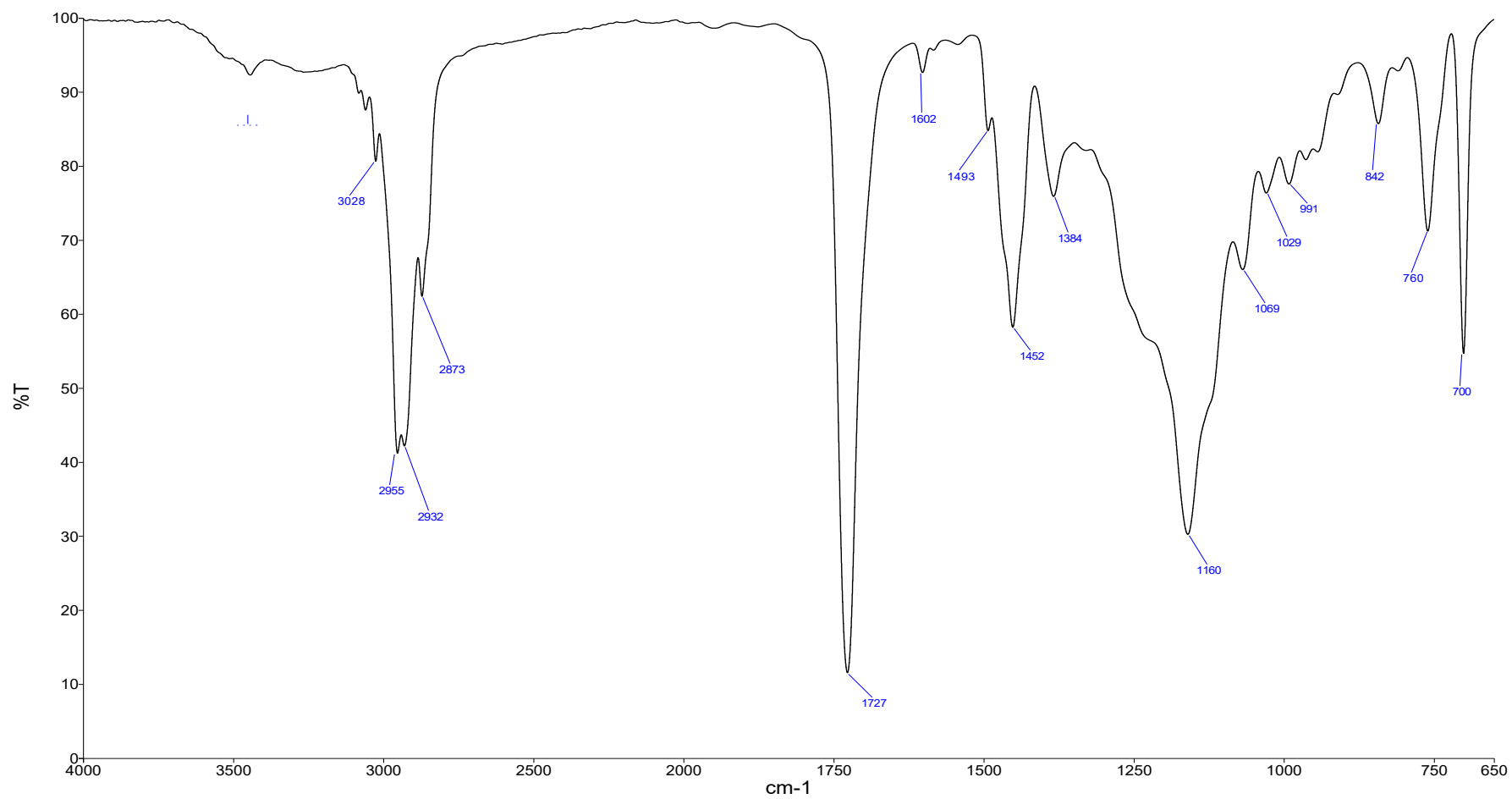
5.4.2.12 SH-10



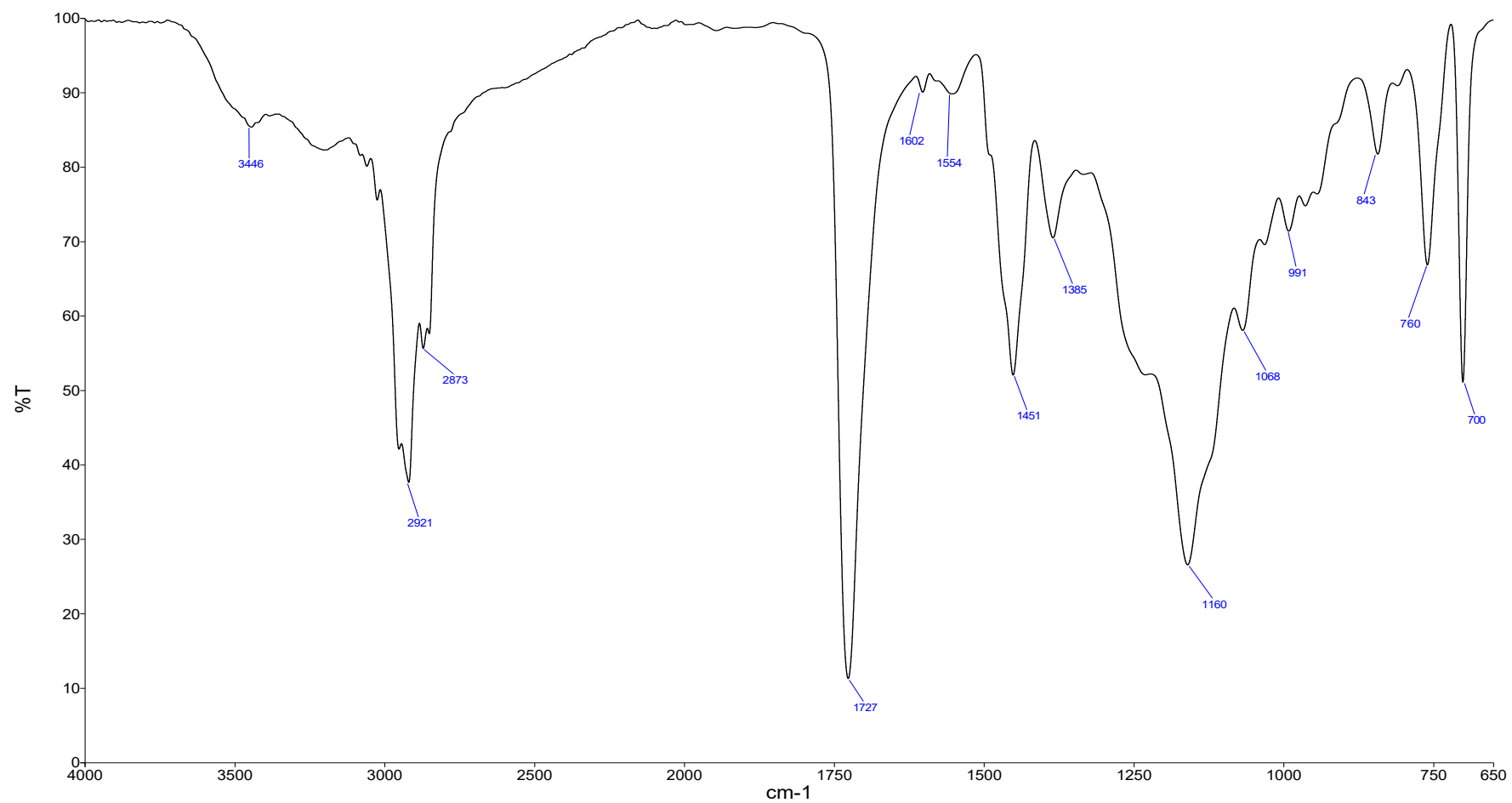
5.4.2.13 SH-20



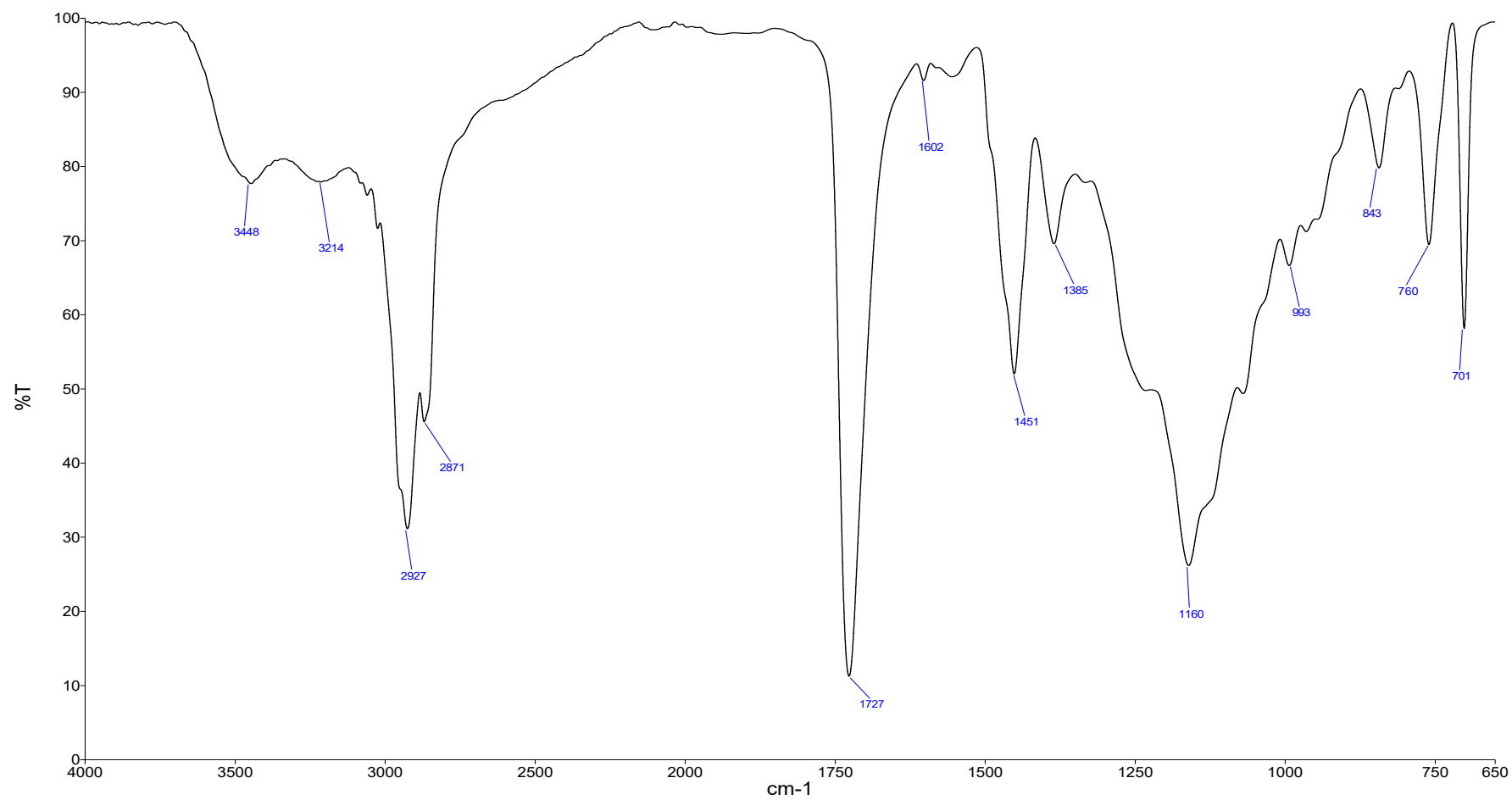
5.4.2.14 SC-5



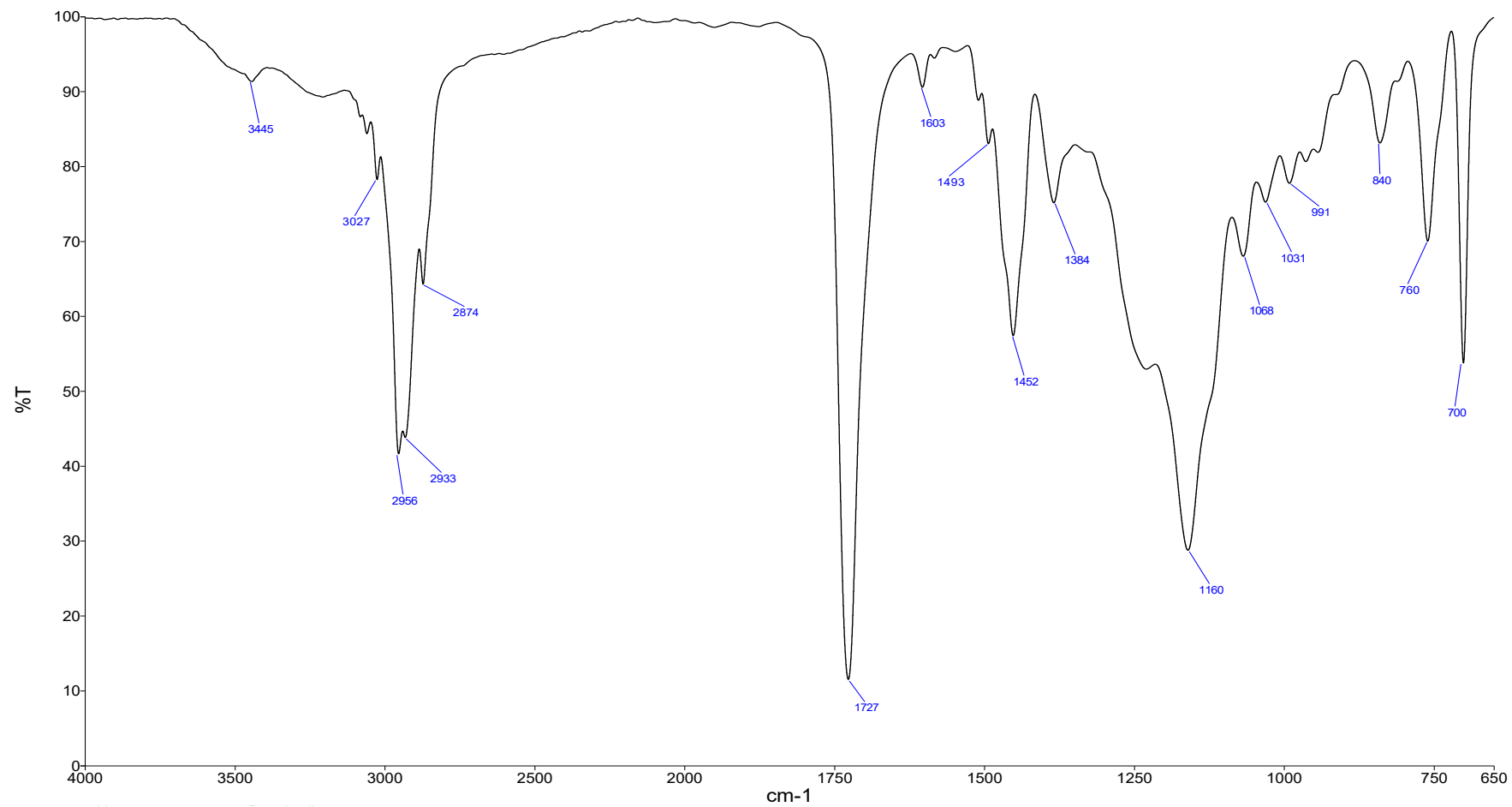
5.4.2.15 SC-10



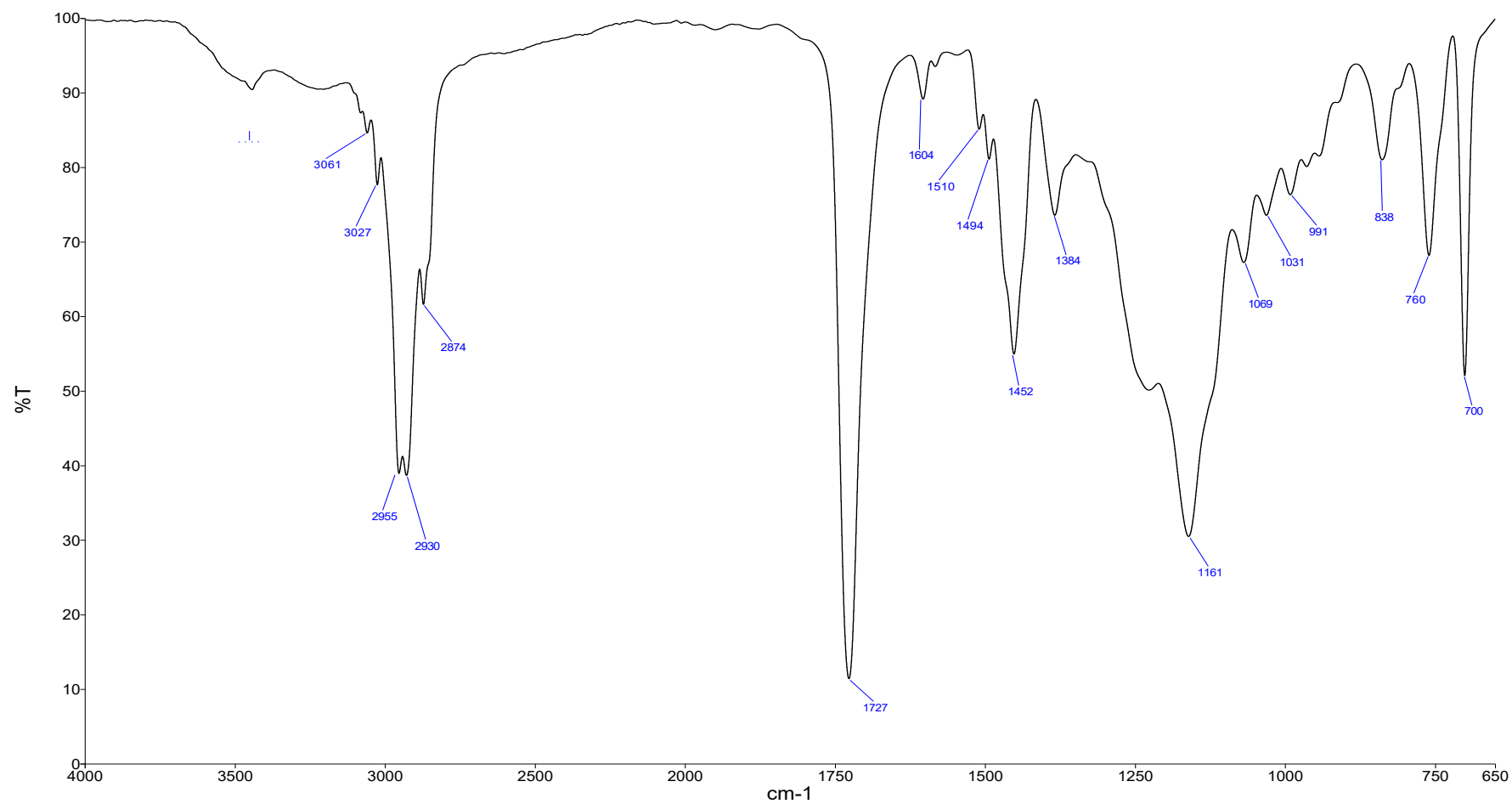
5.4.2.16 SC-20



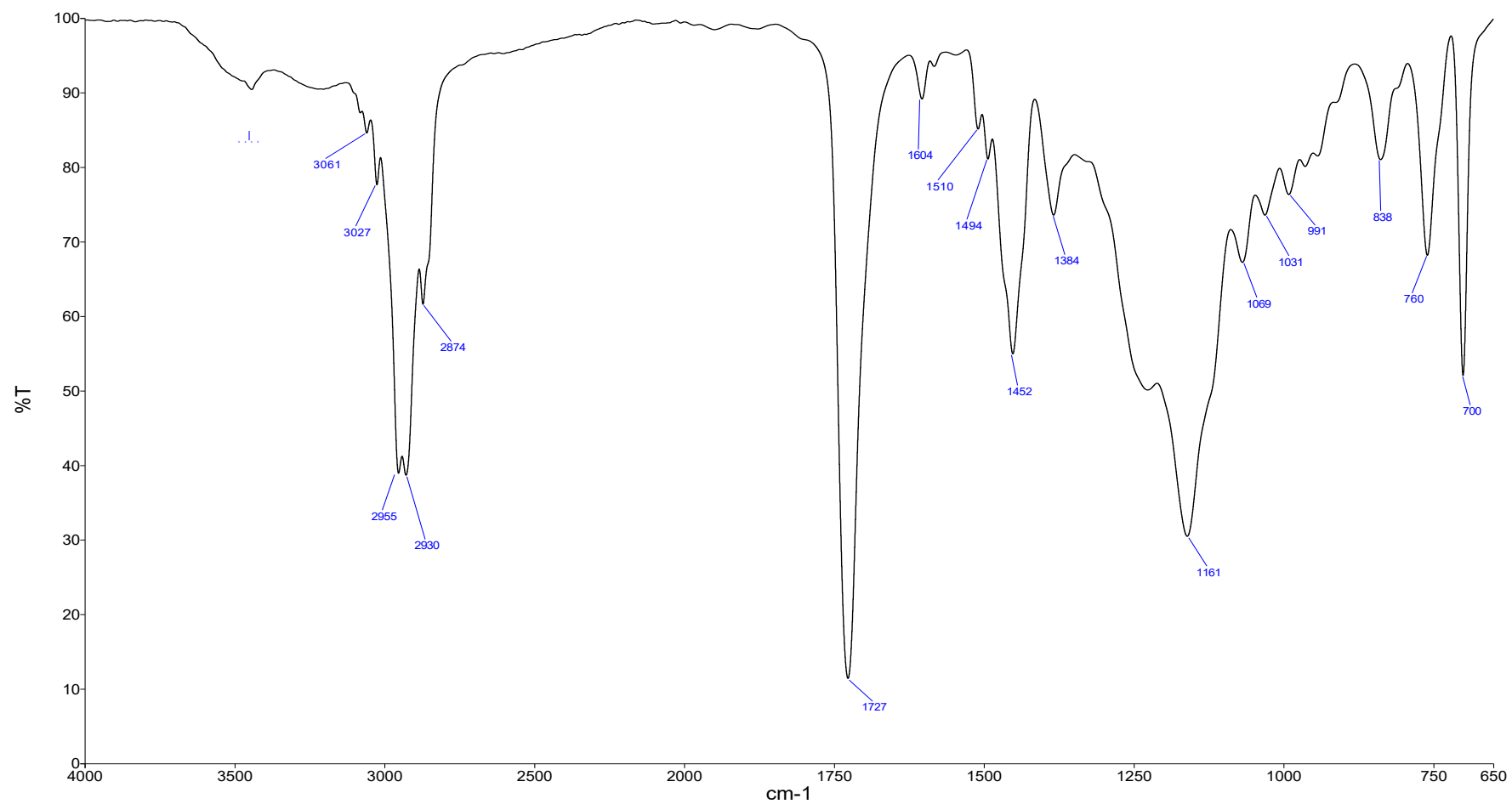
5.4.2.17 SB-5



5.4.2.18 SB-10

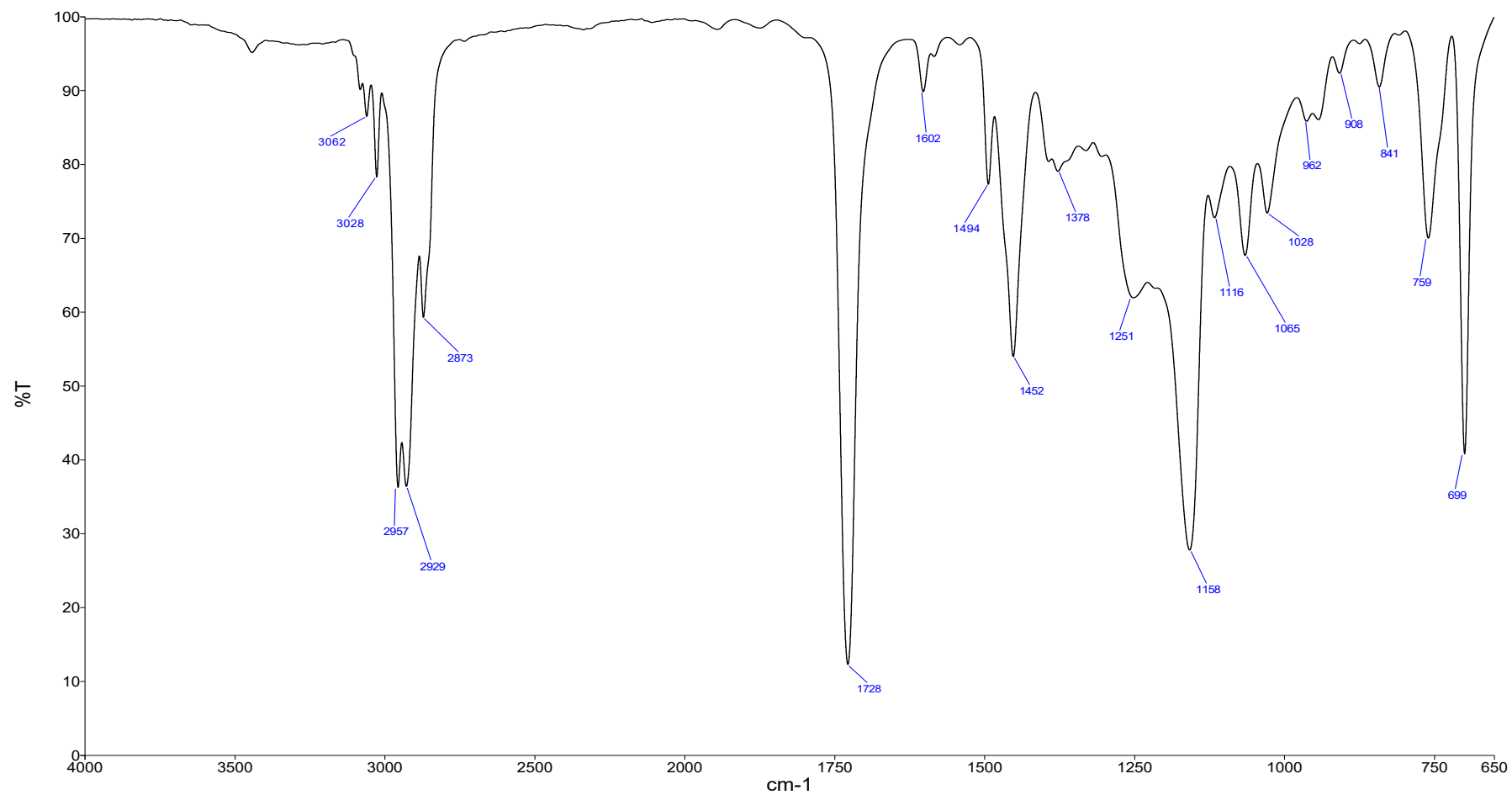


5.4.2.19 SB-20

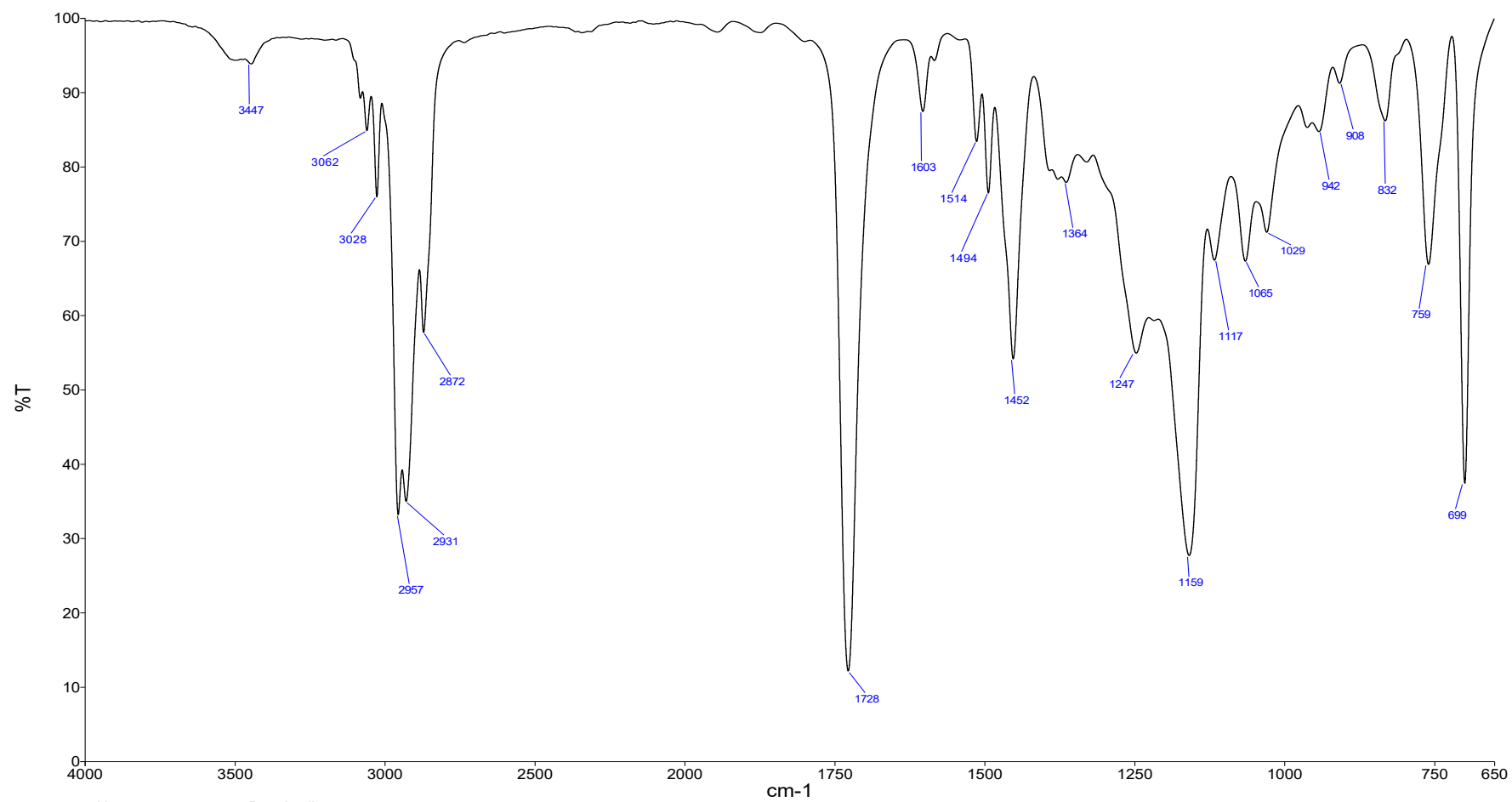


5.4.3 Einbau in weiche Phase der Kern-Schale-Morphologie

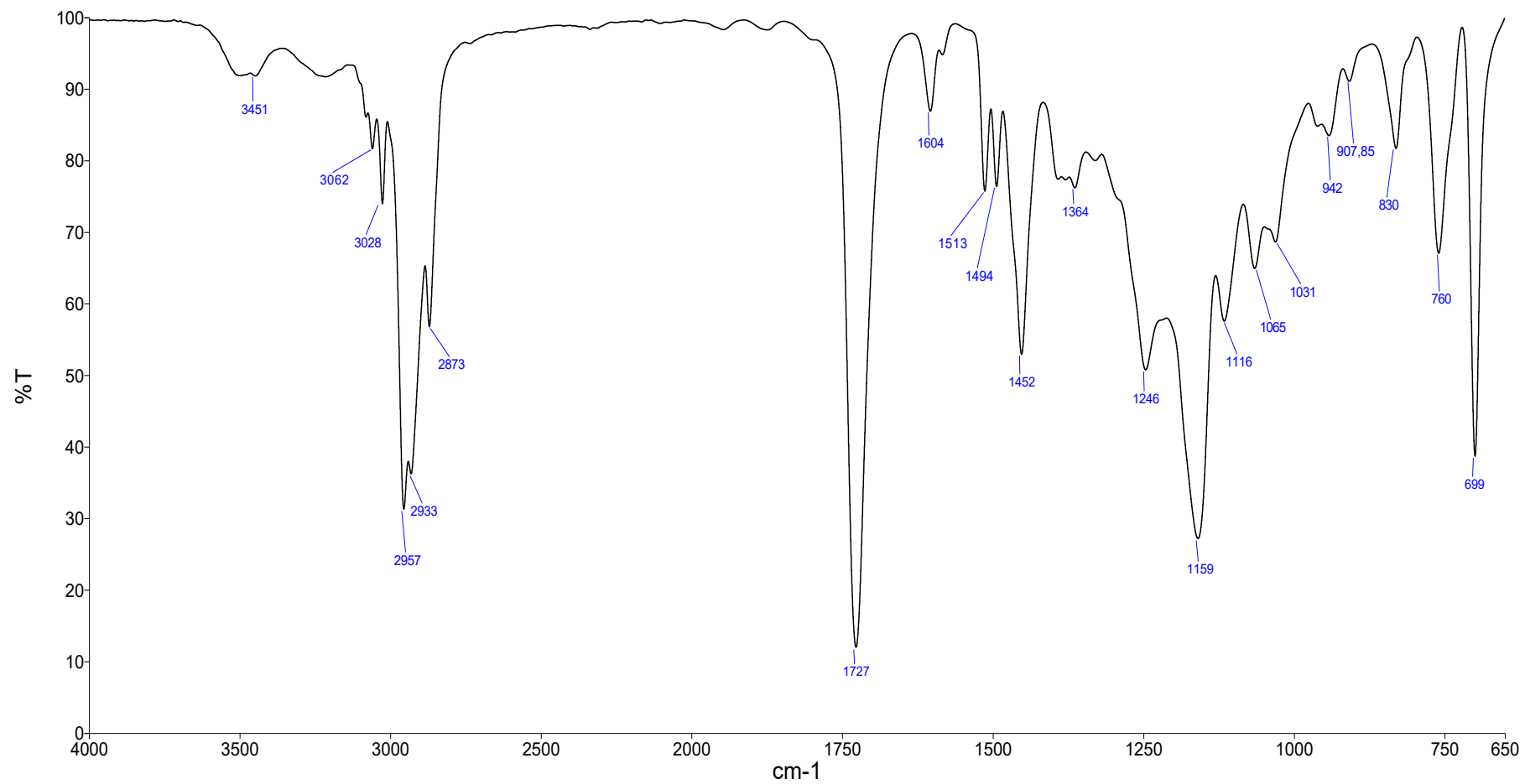
5.4.3.1 Referenz K-7



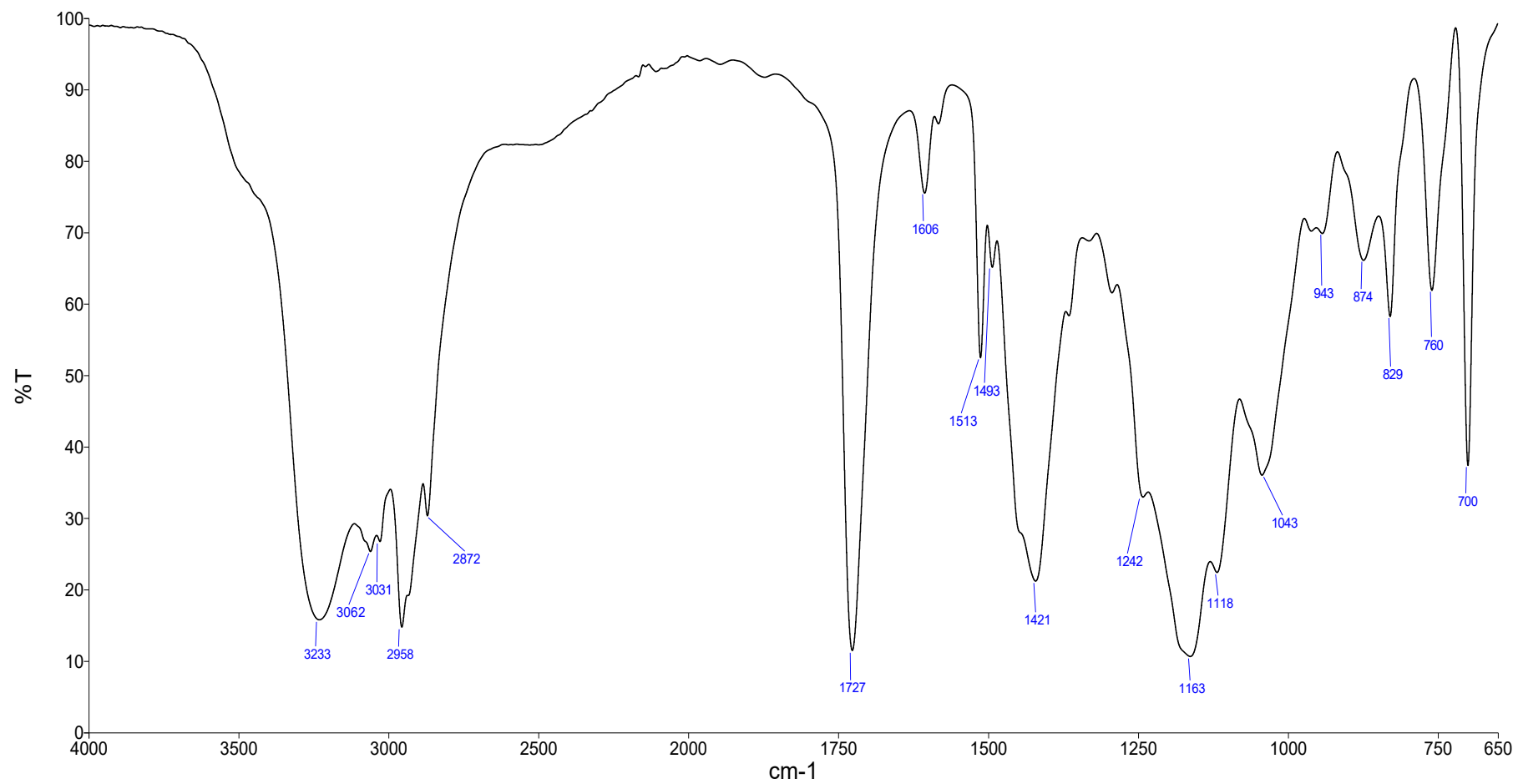
5.4.3.2 KP-5



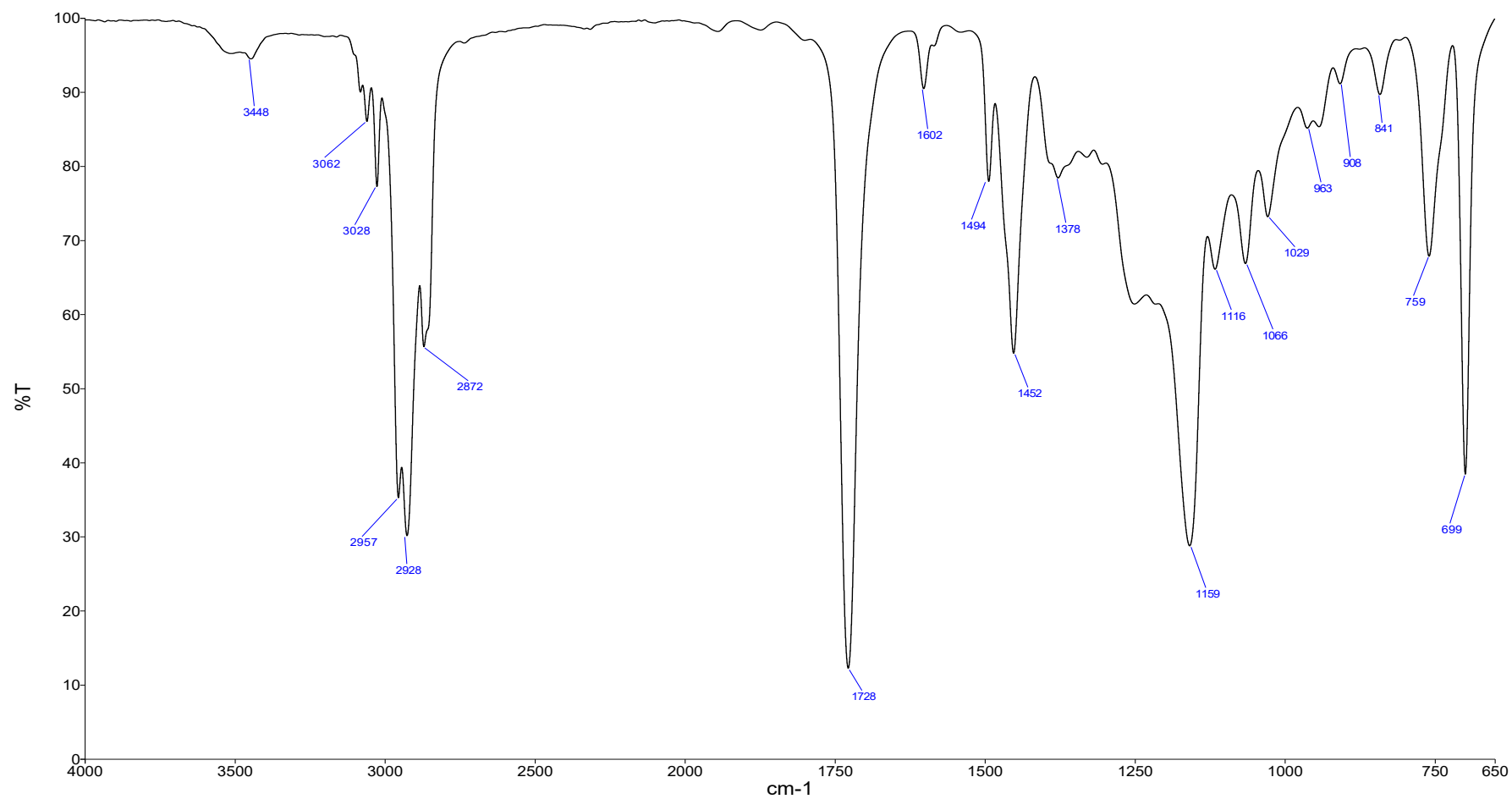
5.4.3.3 KP-10



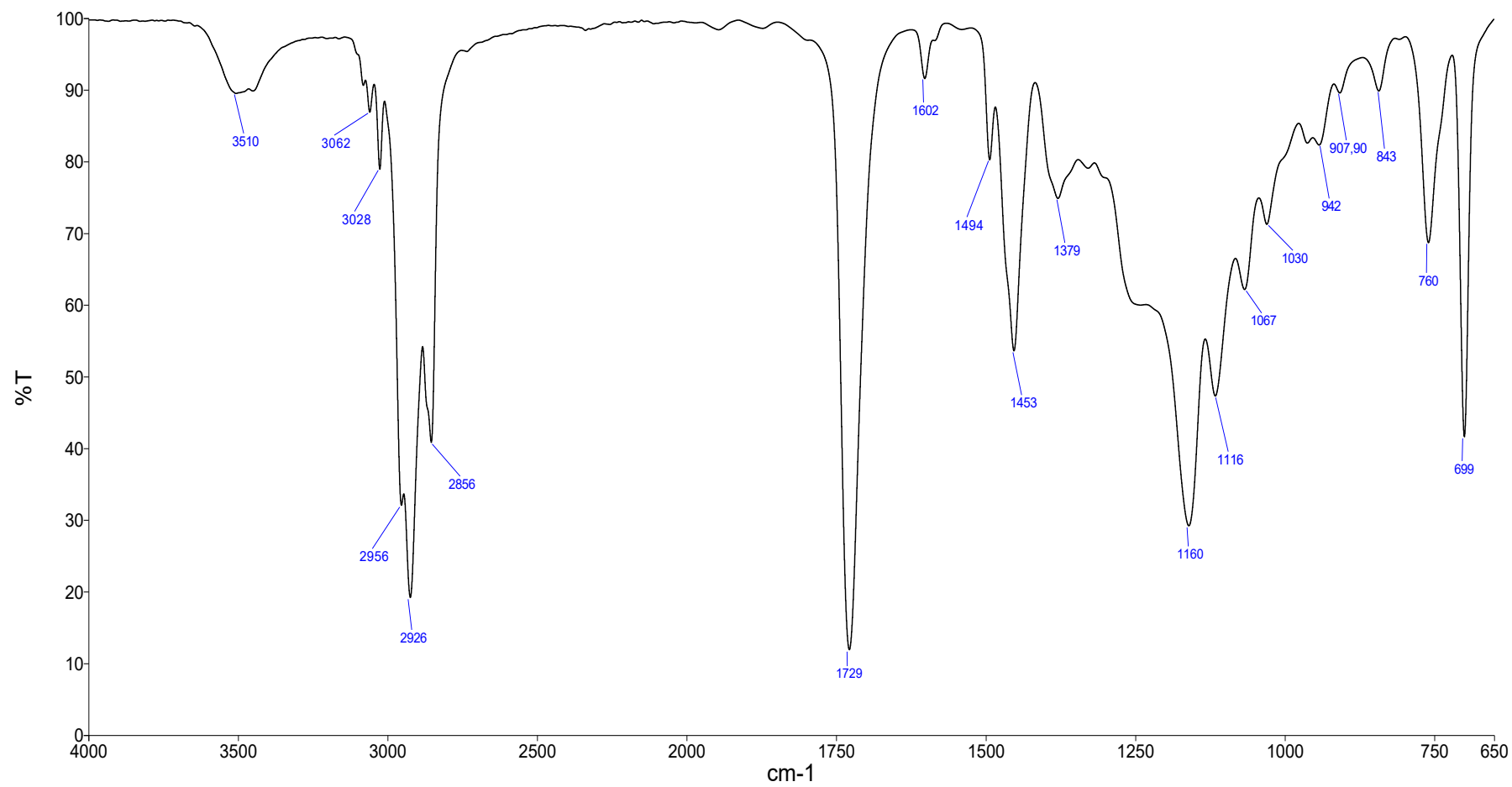
5.4.3.4 KP-20



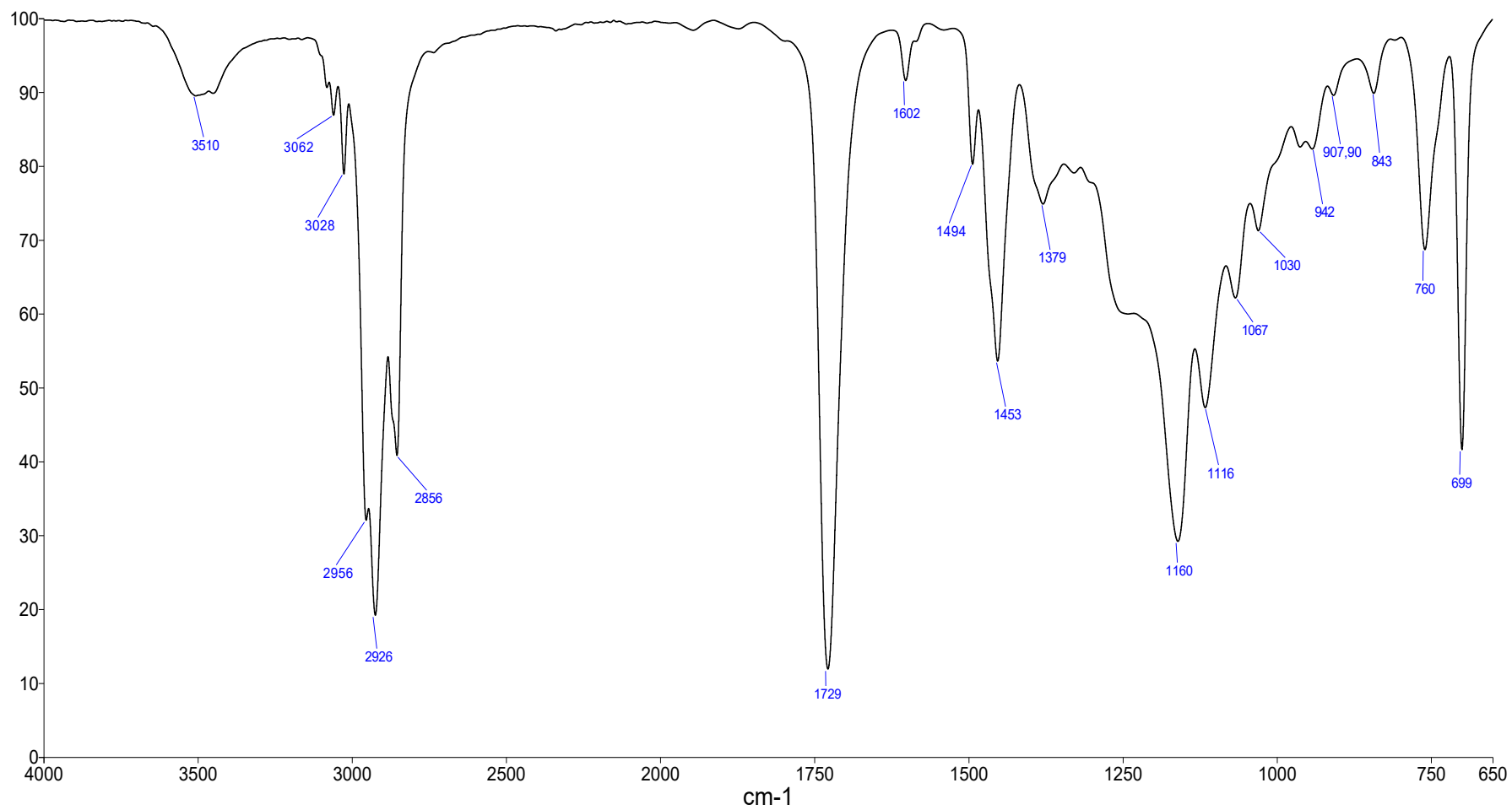
5.4.3.5 KE-5



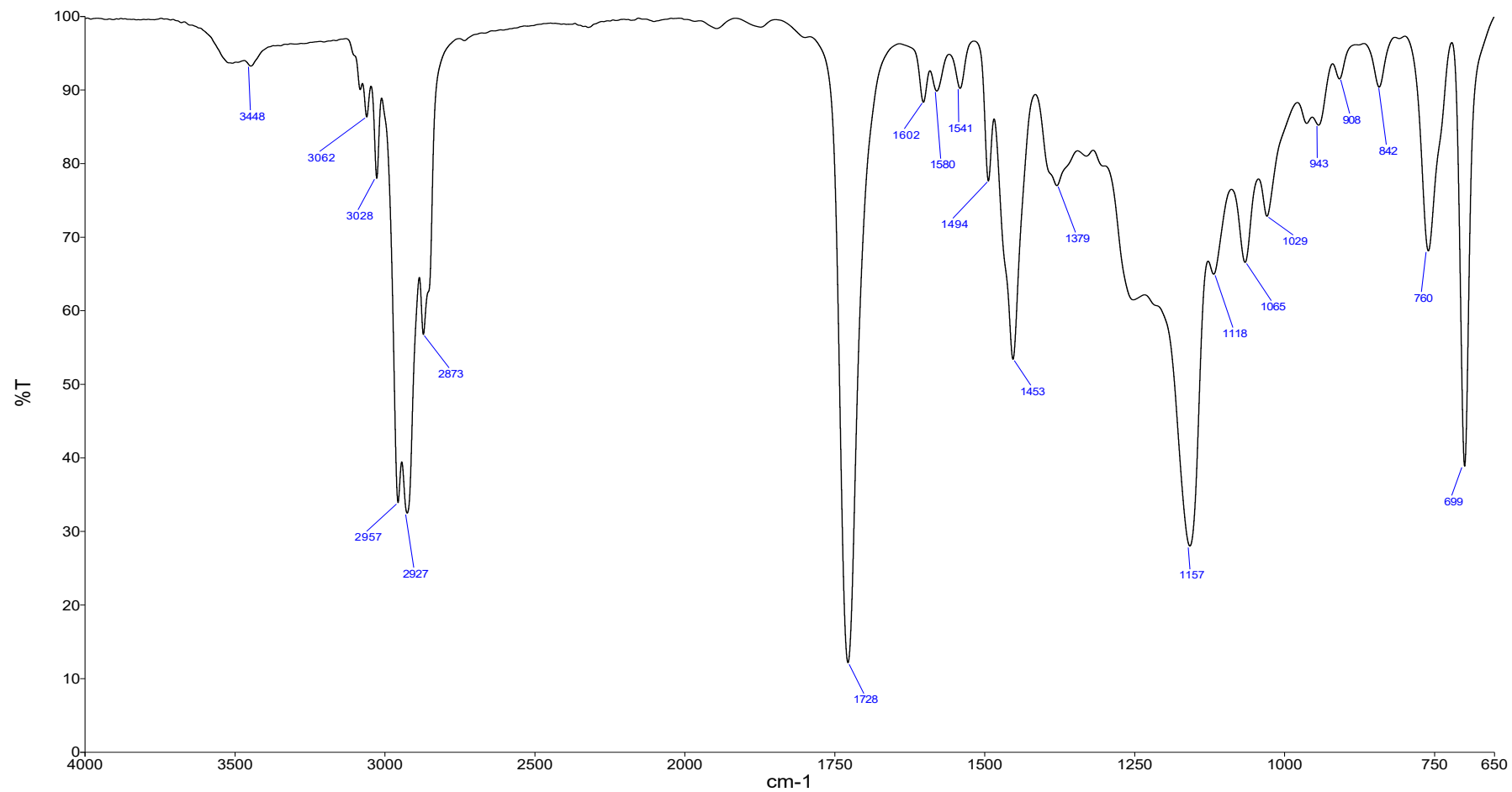
5.4.3.6 KE-10



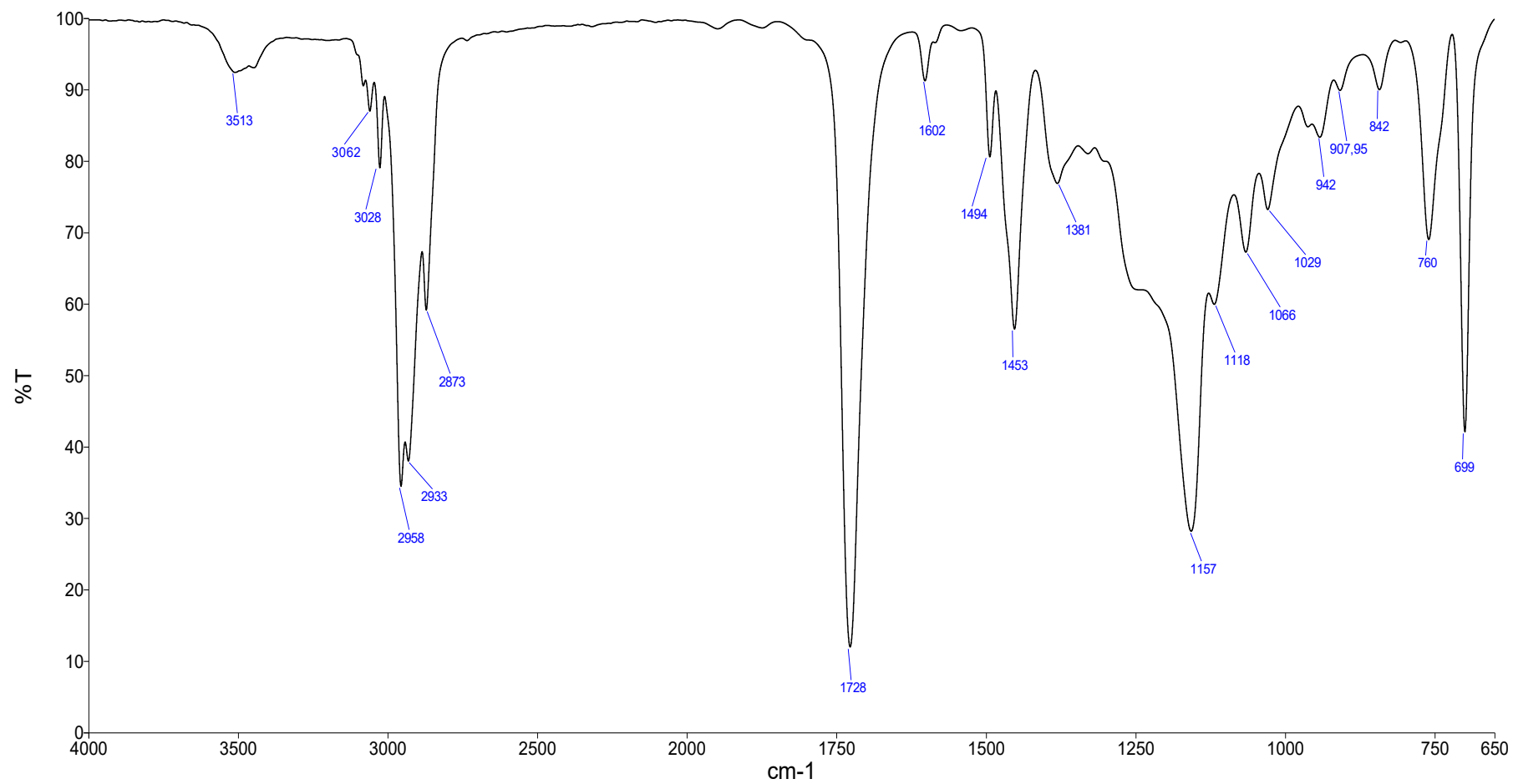
5.4.3.7 KE-20



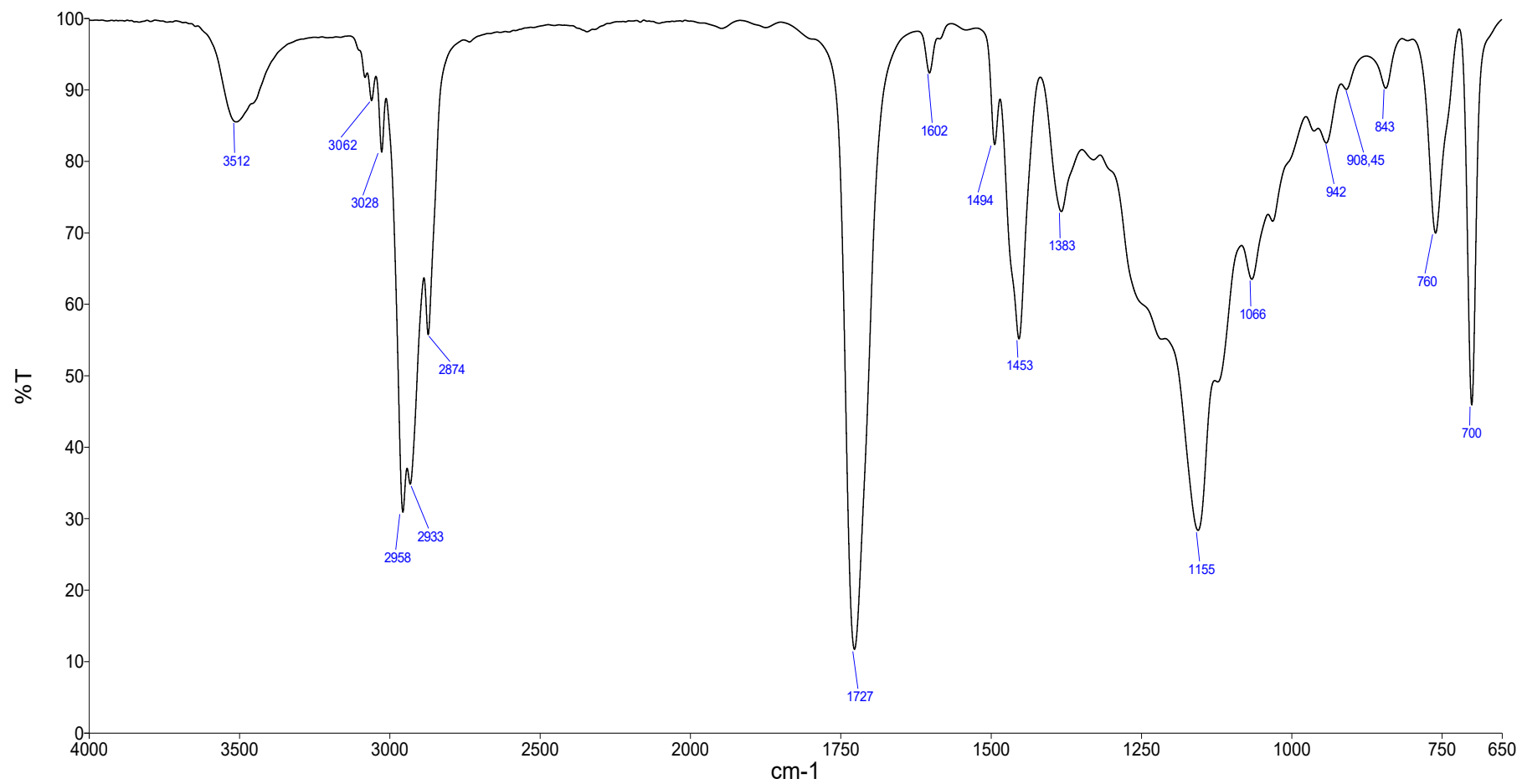
5.4.3.8 KV-5



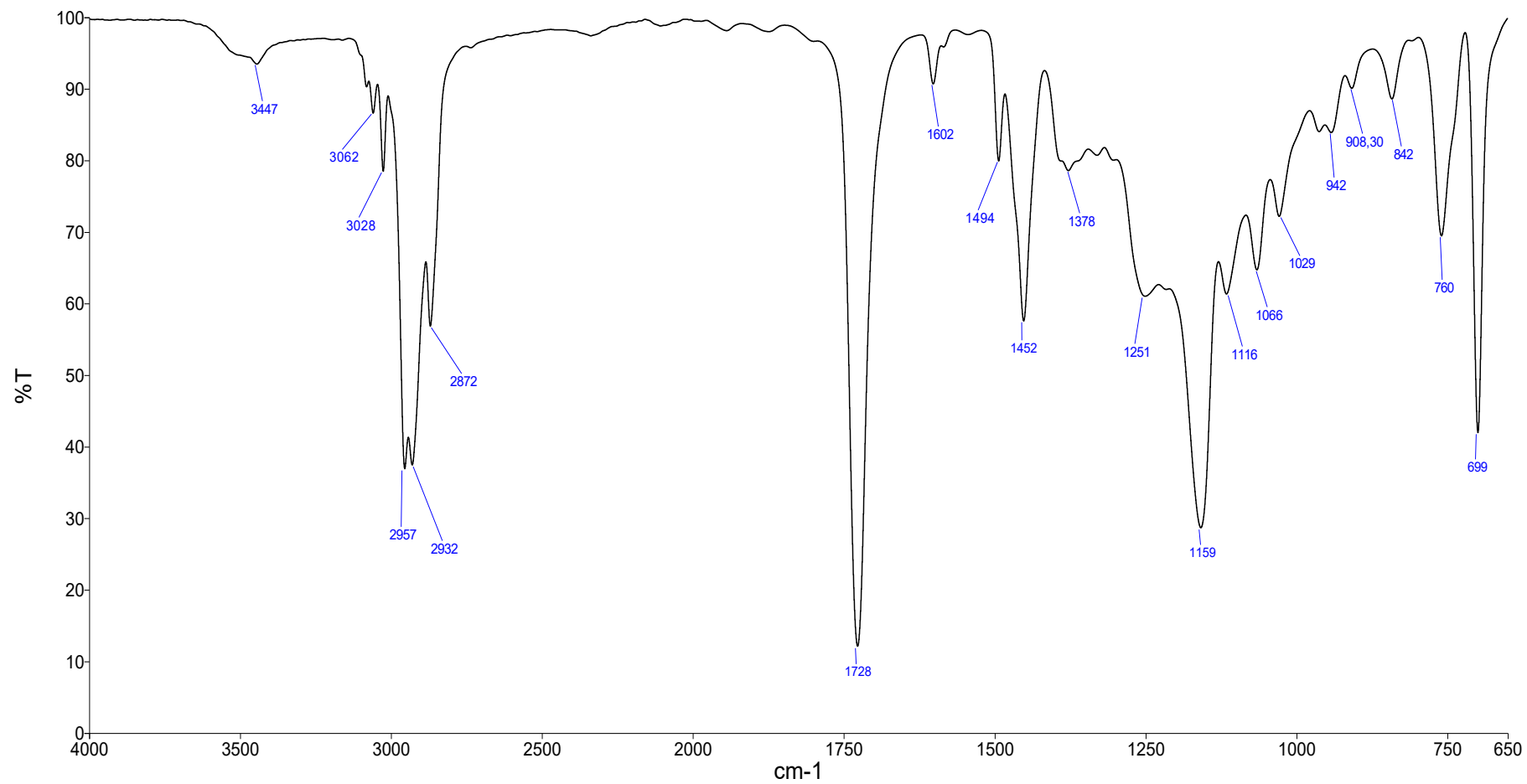
5.4.3.9 KV-10



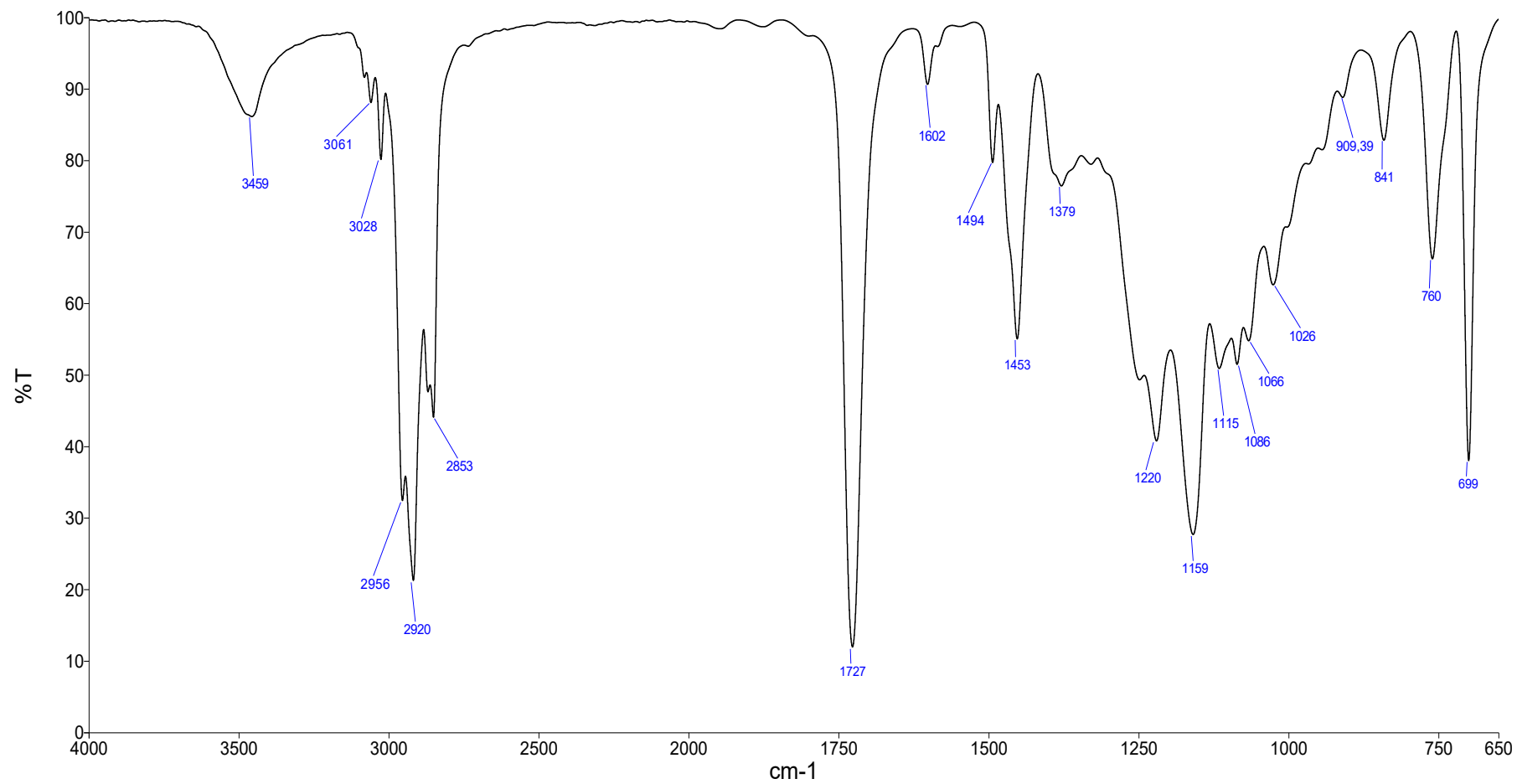
5.4.3.10 KV-20



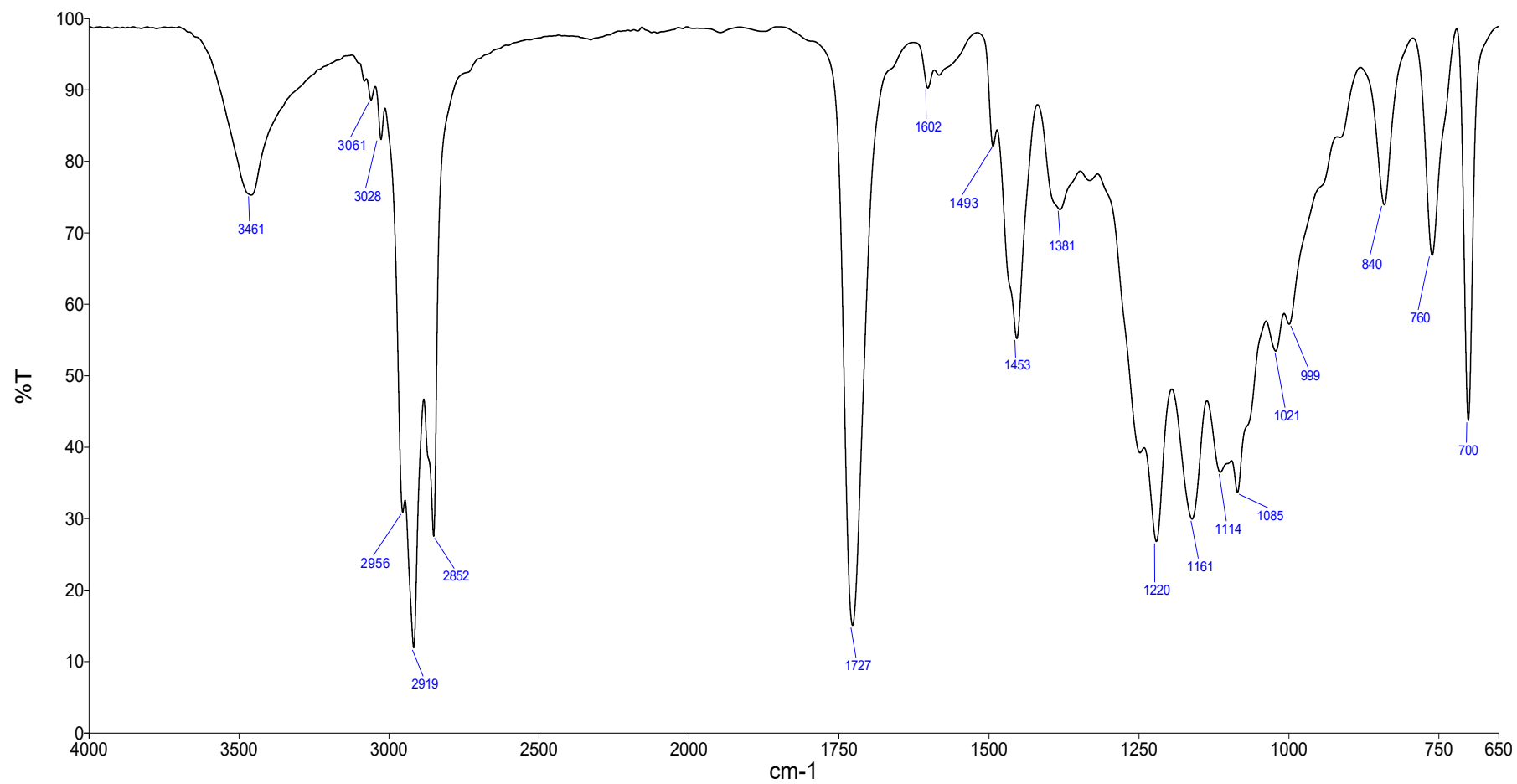
5.4.3.11 KH-5



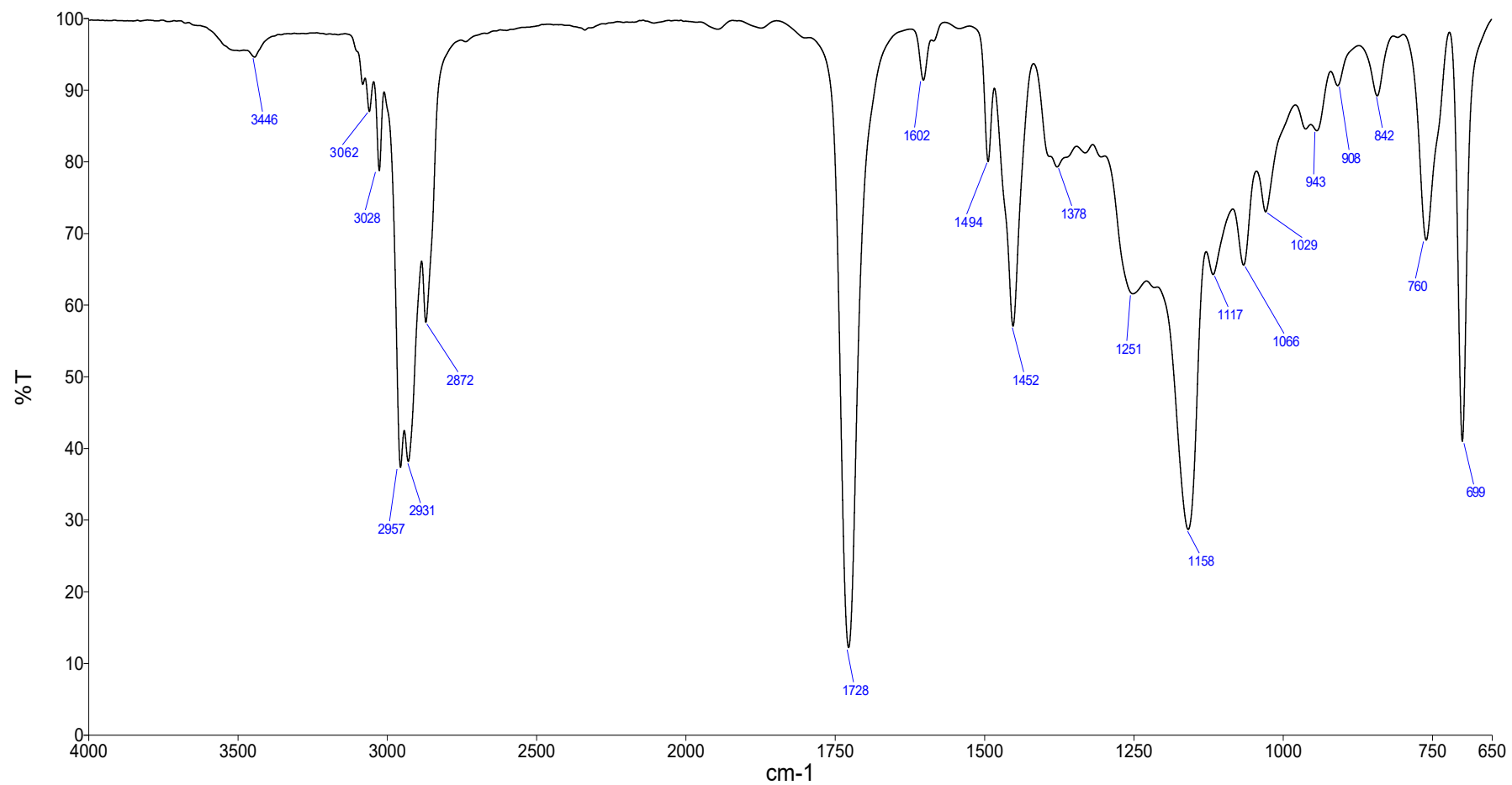
5.4.3.12 KH-10



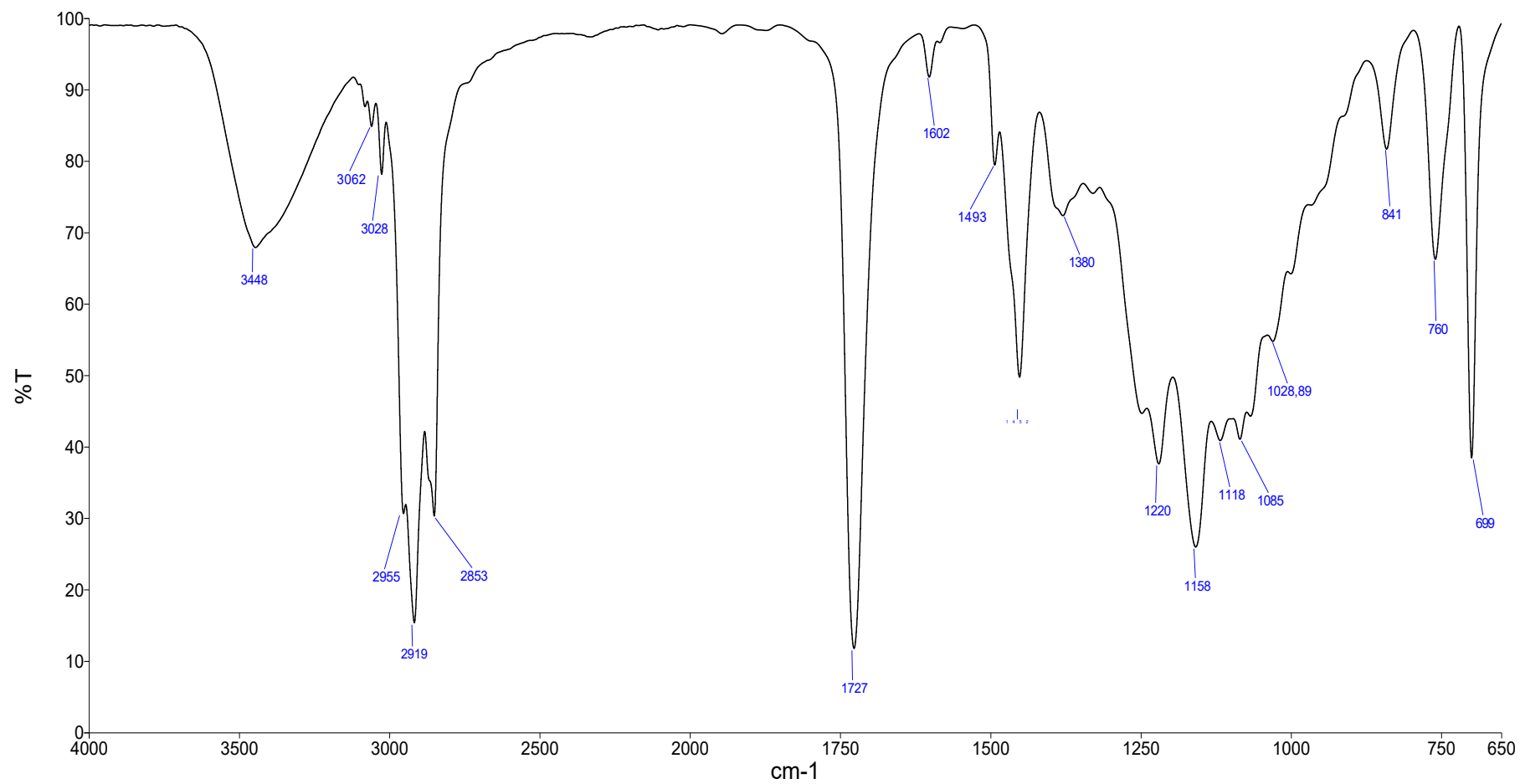
5.4.3.13 KH-20



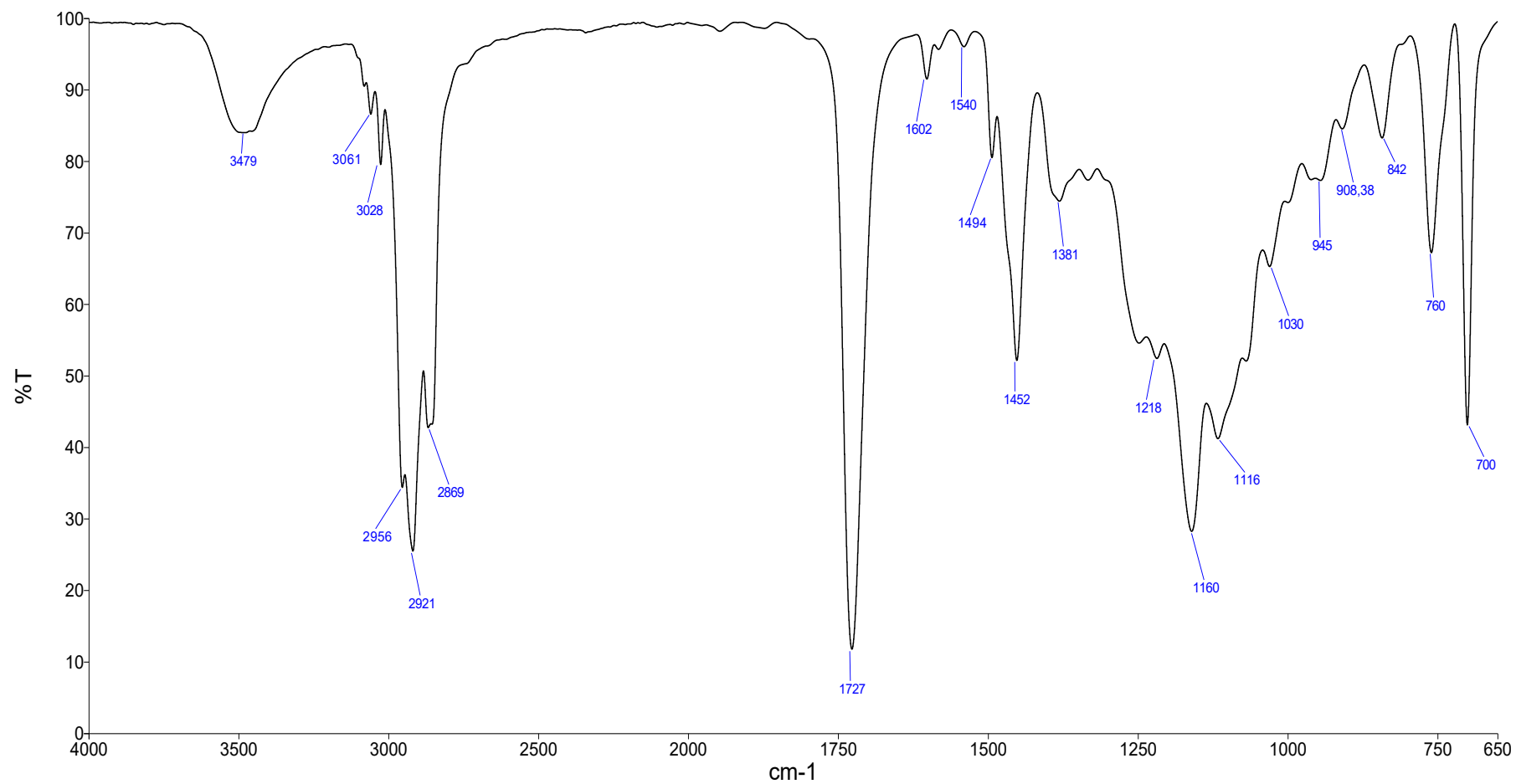
5.4.3.14 KC-5



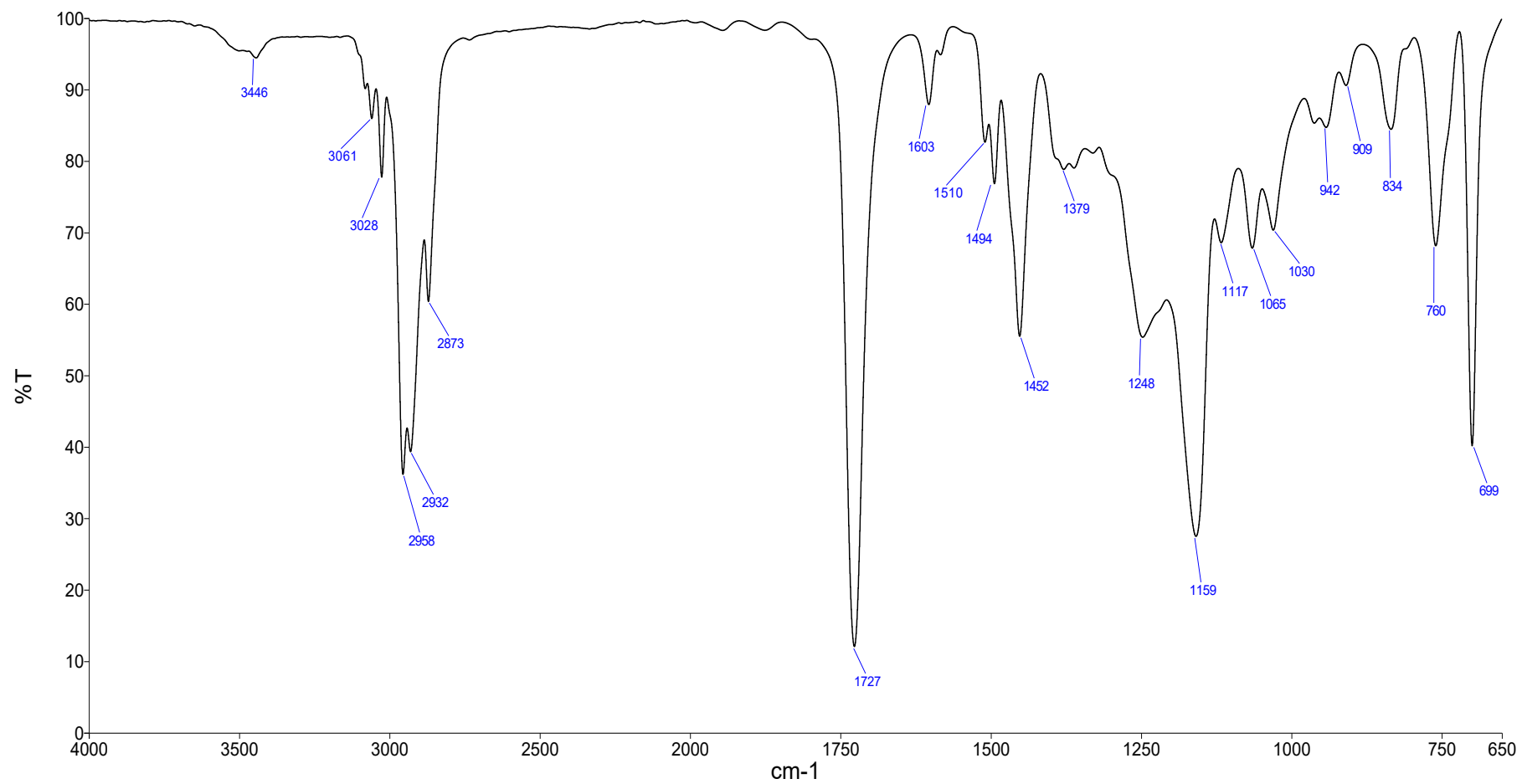
5.4.3.15 KC-10



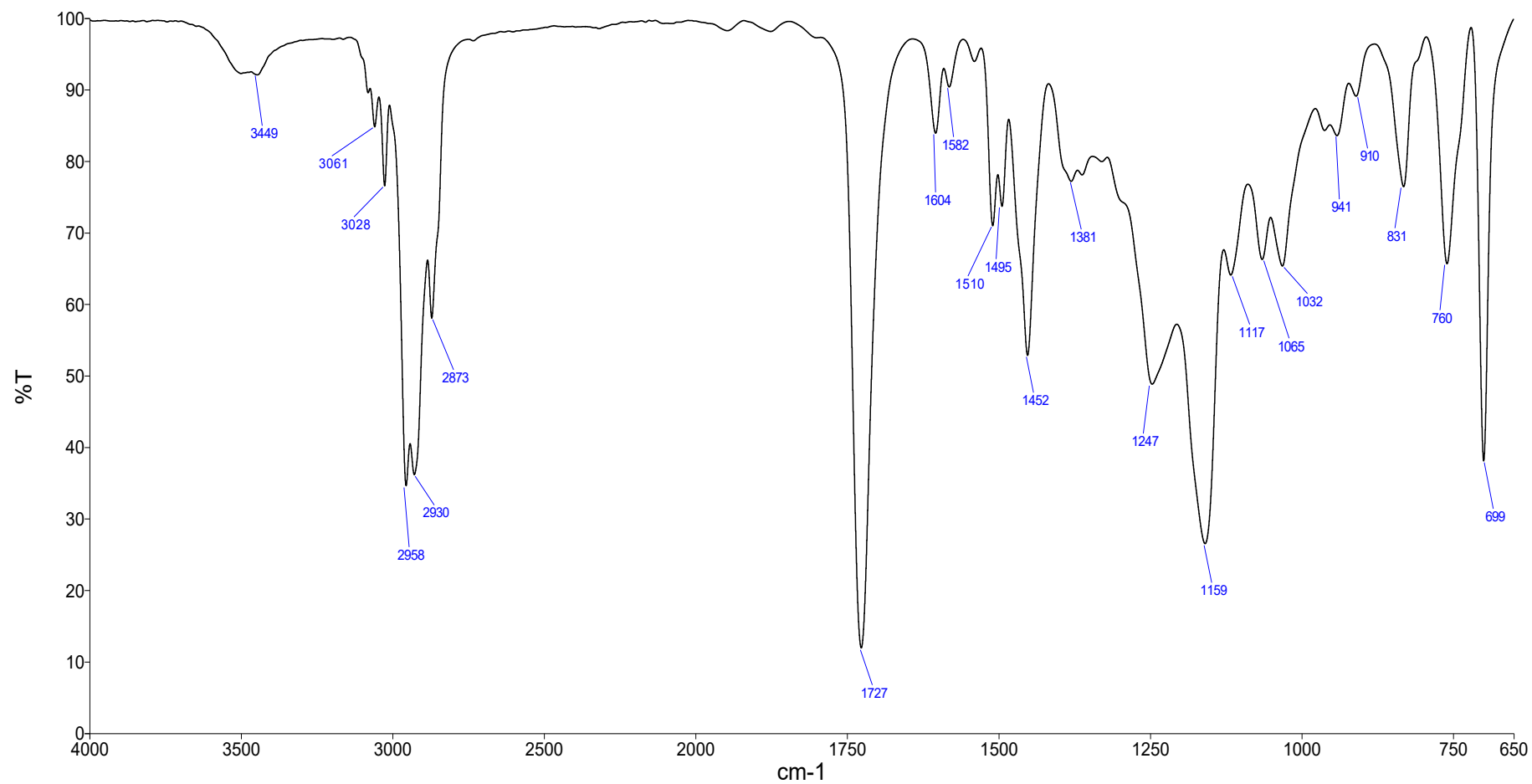
5.4.3.16 KC-20



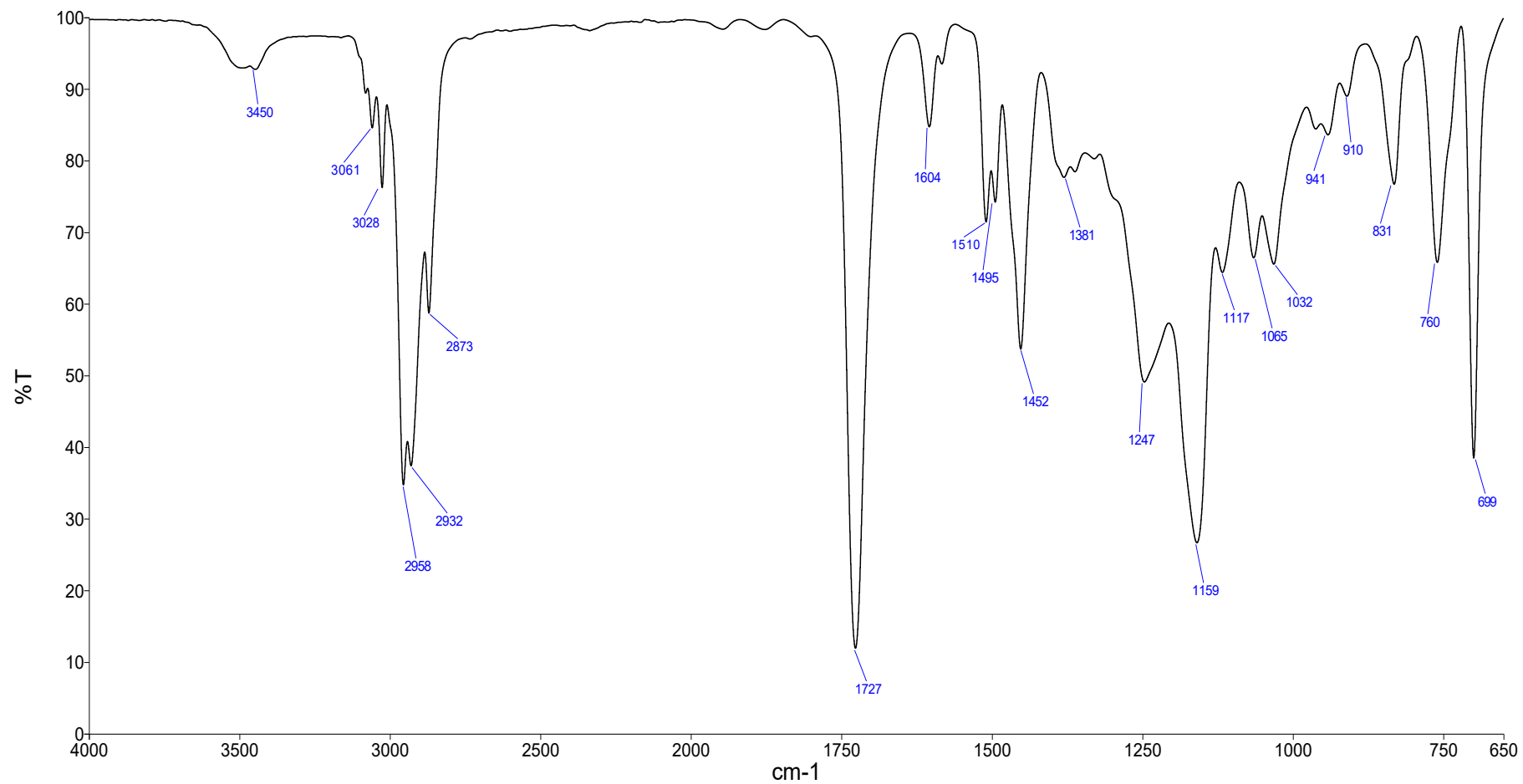
5.4.3.17 KB-5



5.4.3.18 KB-10

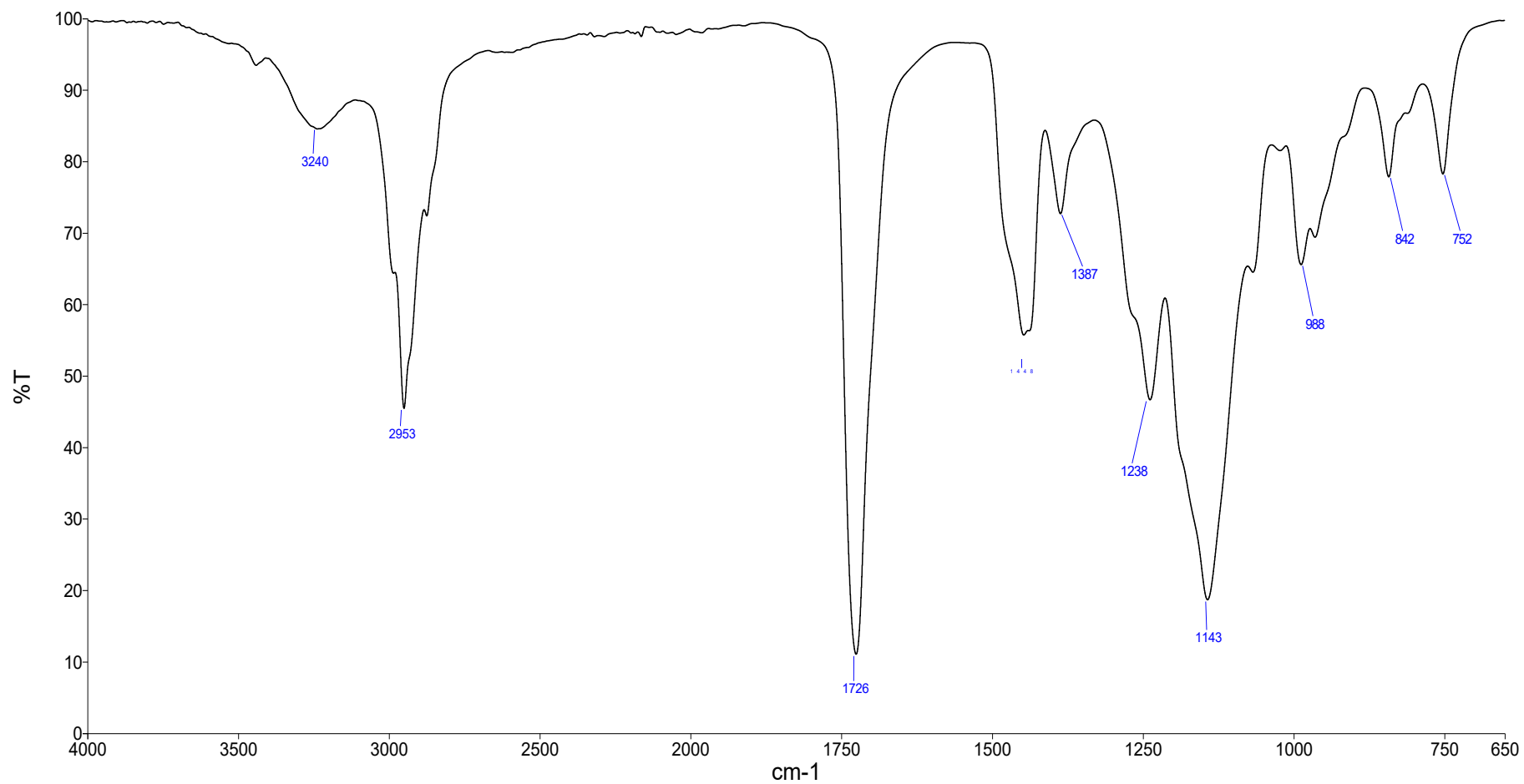


5.4.3.19 KB-20

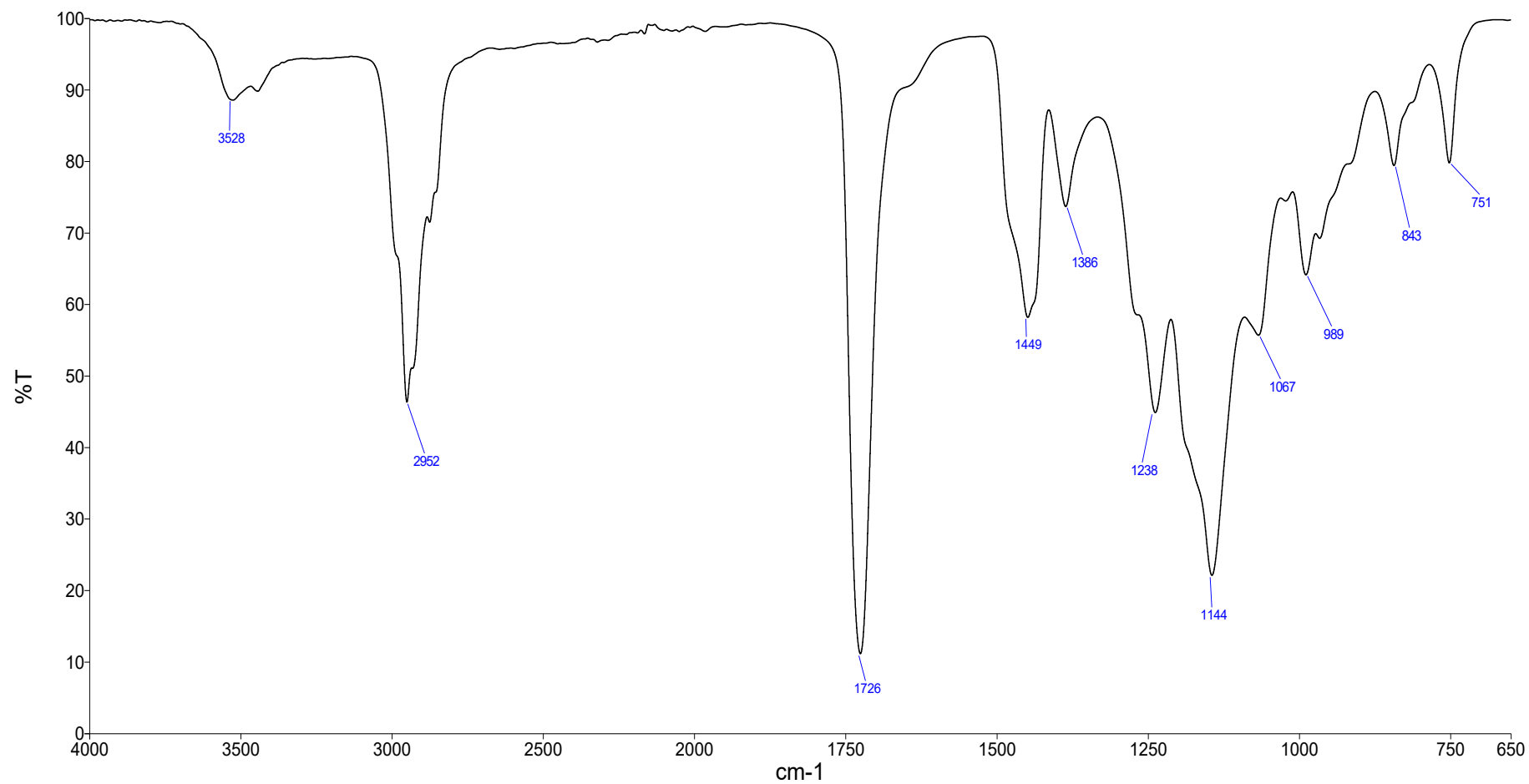


5.4.4 Einbau in harte Phase der inversen Kern-Schale-Morphologie

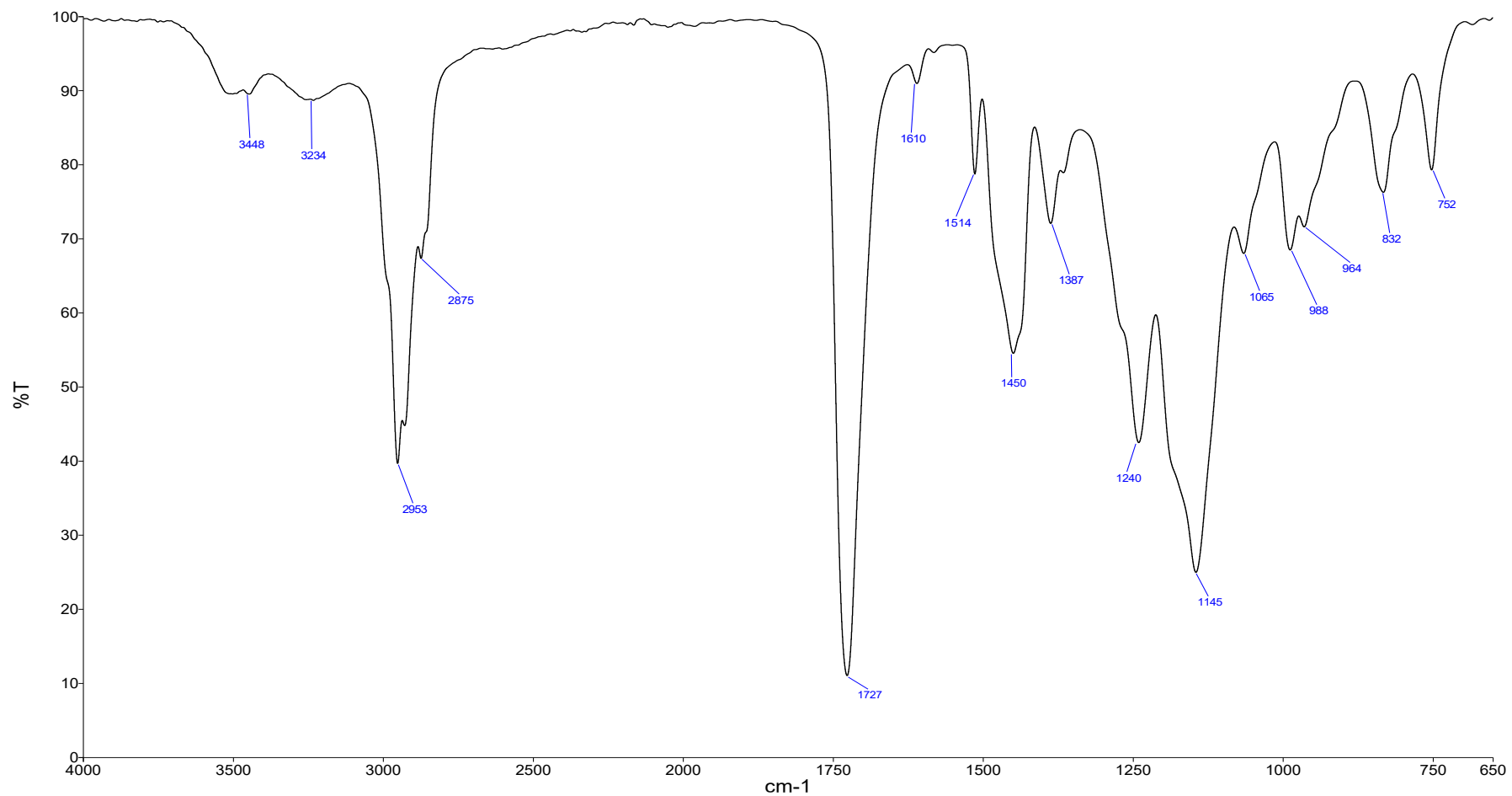
5.4.4.1 Referenz IK-9 (COOH)



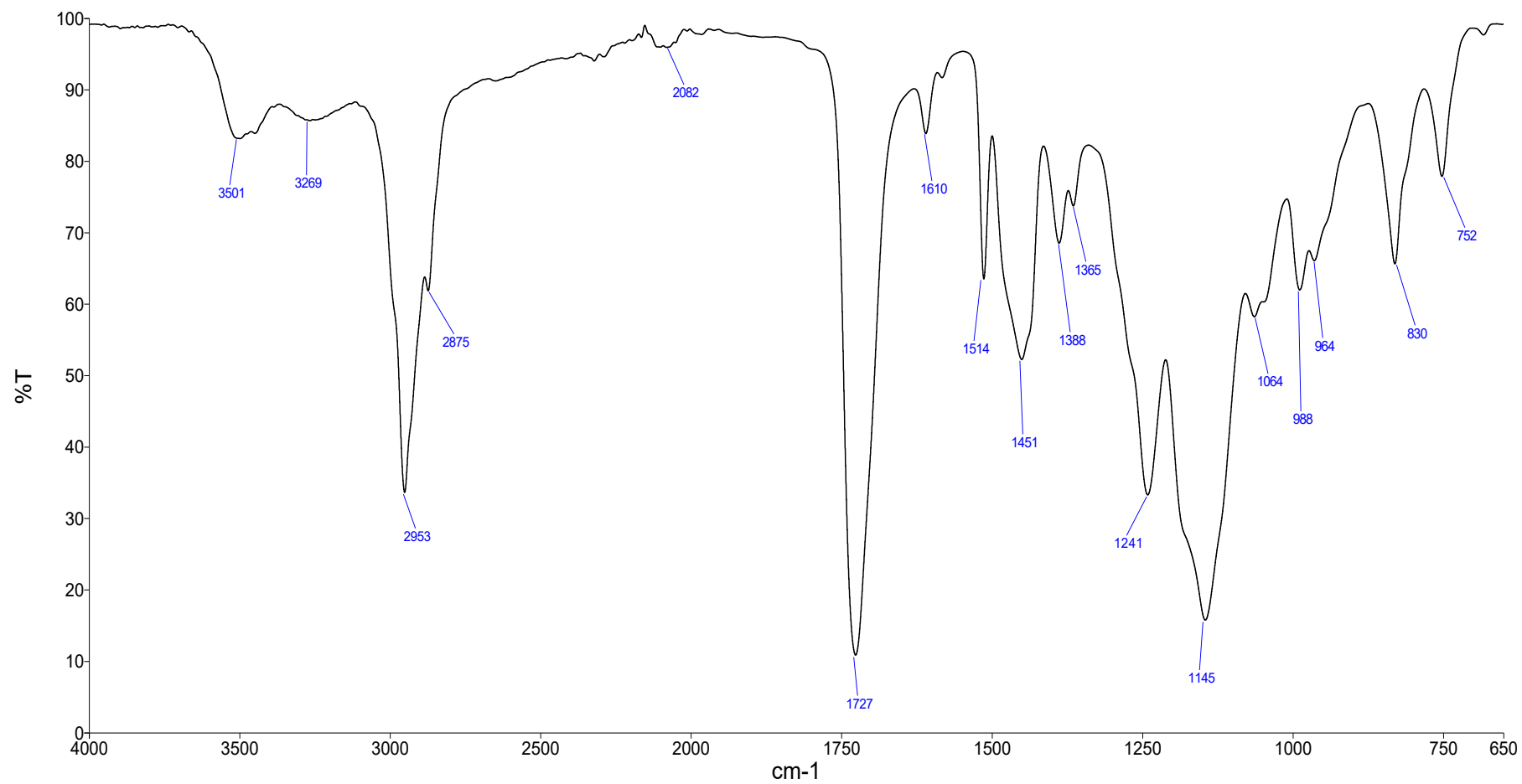
5.4.4.2 Referenz IK-8 (OH)



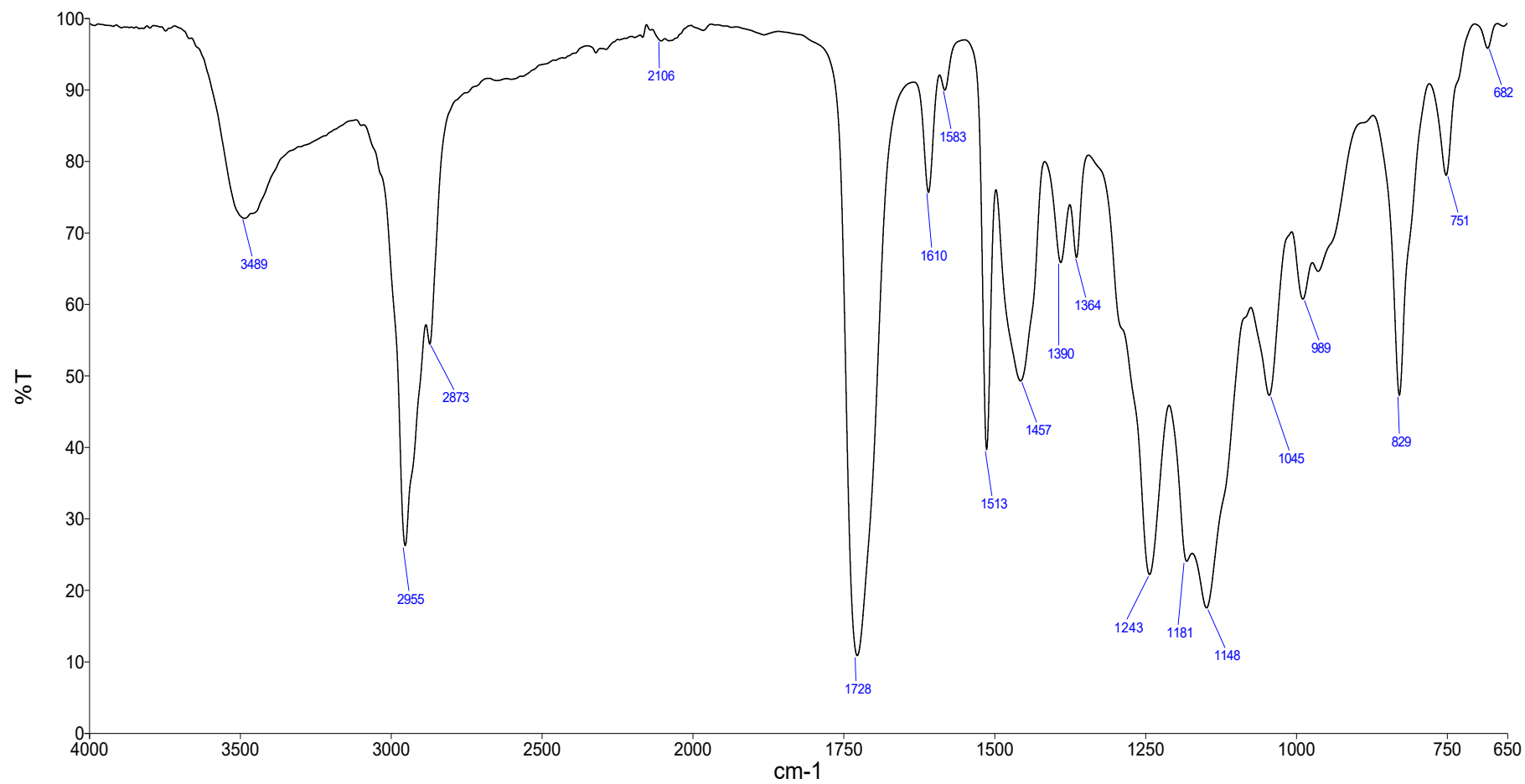
5.4.4.3 IP-5



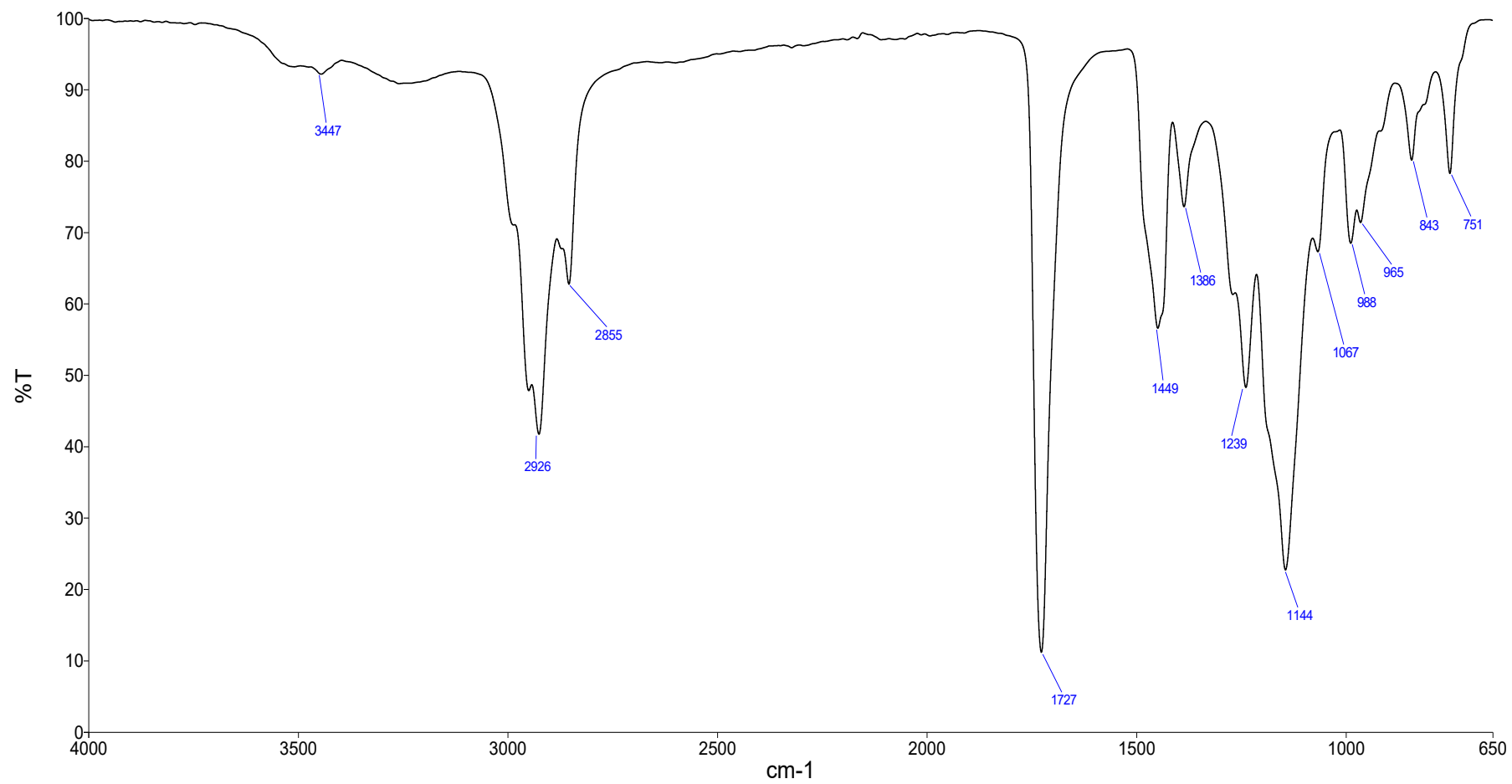
5.4.4.4 IP-10



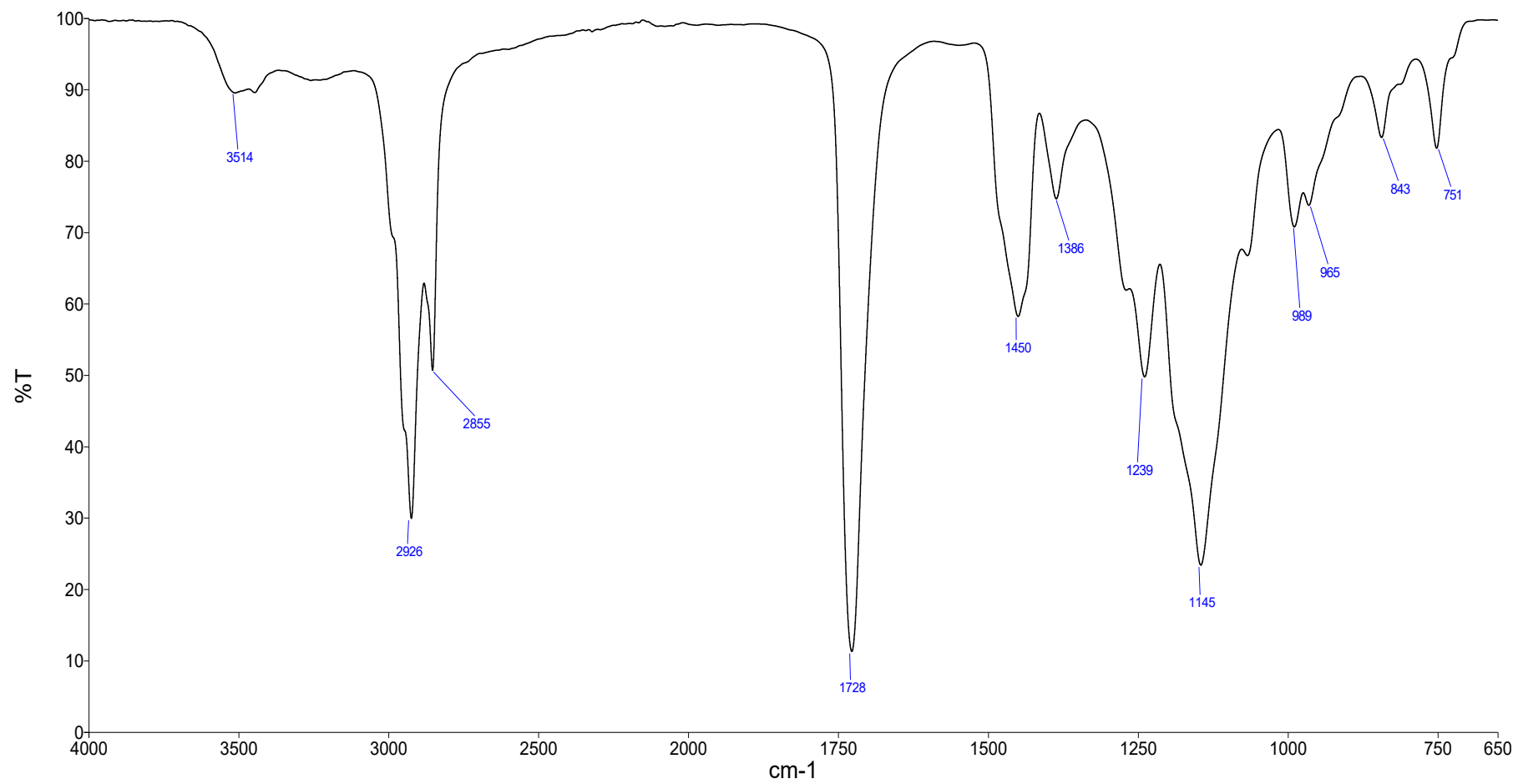
5.4.4.5 IP-20



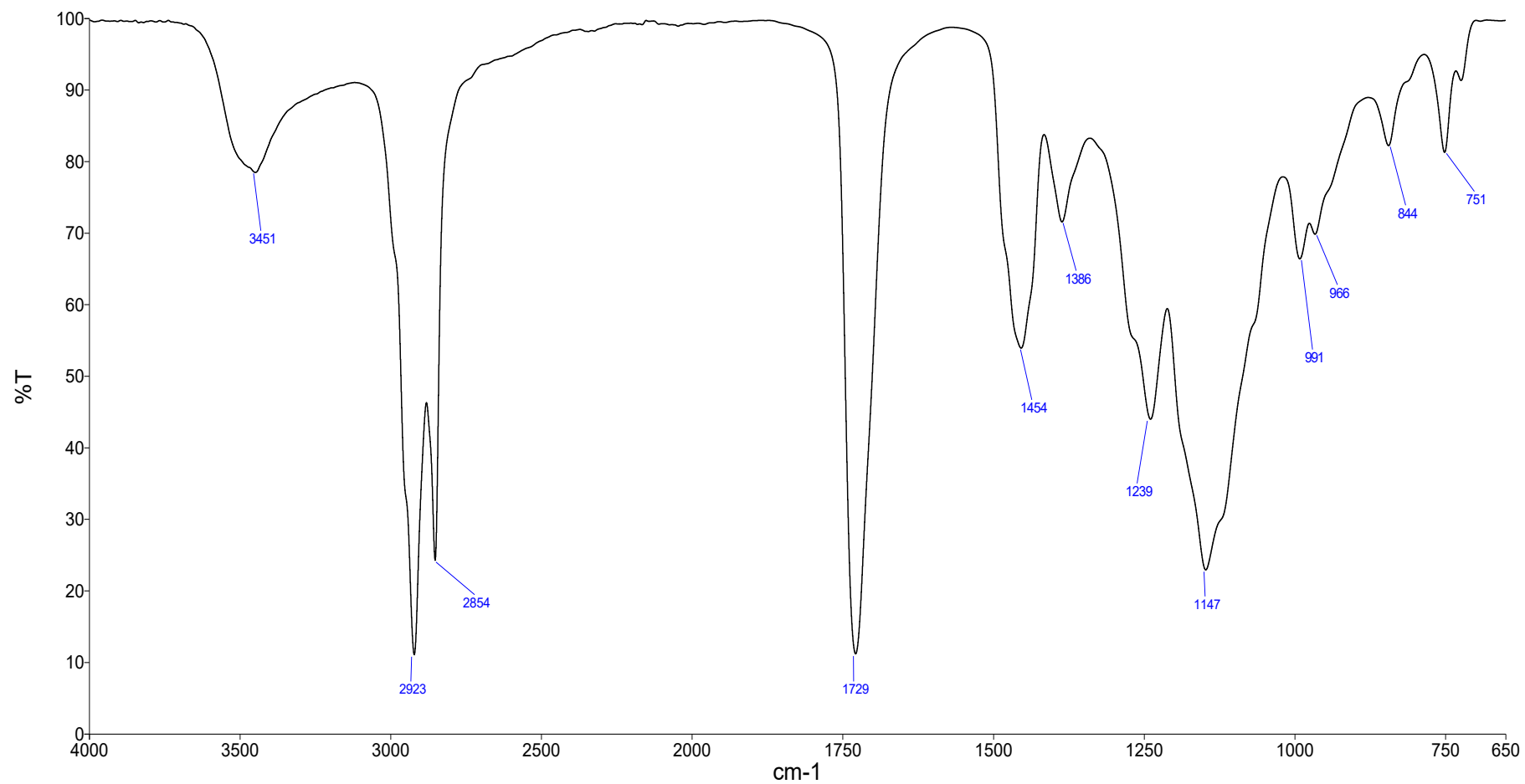
5.4.4.6 IE-5



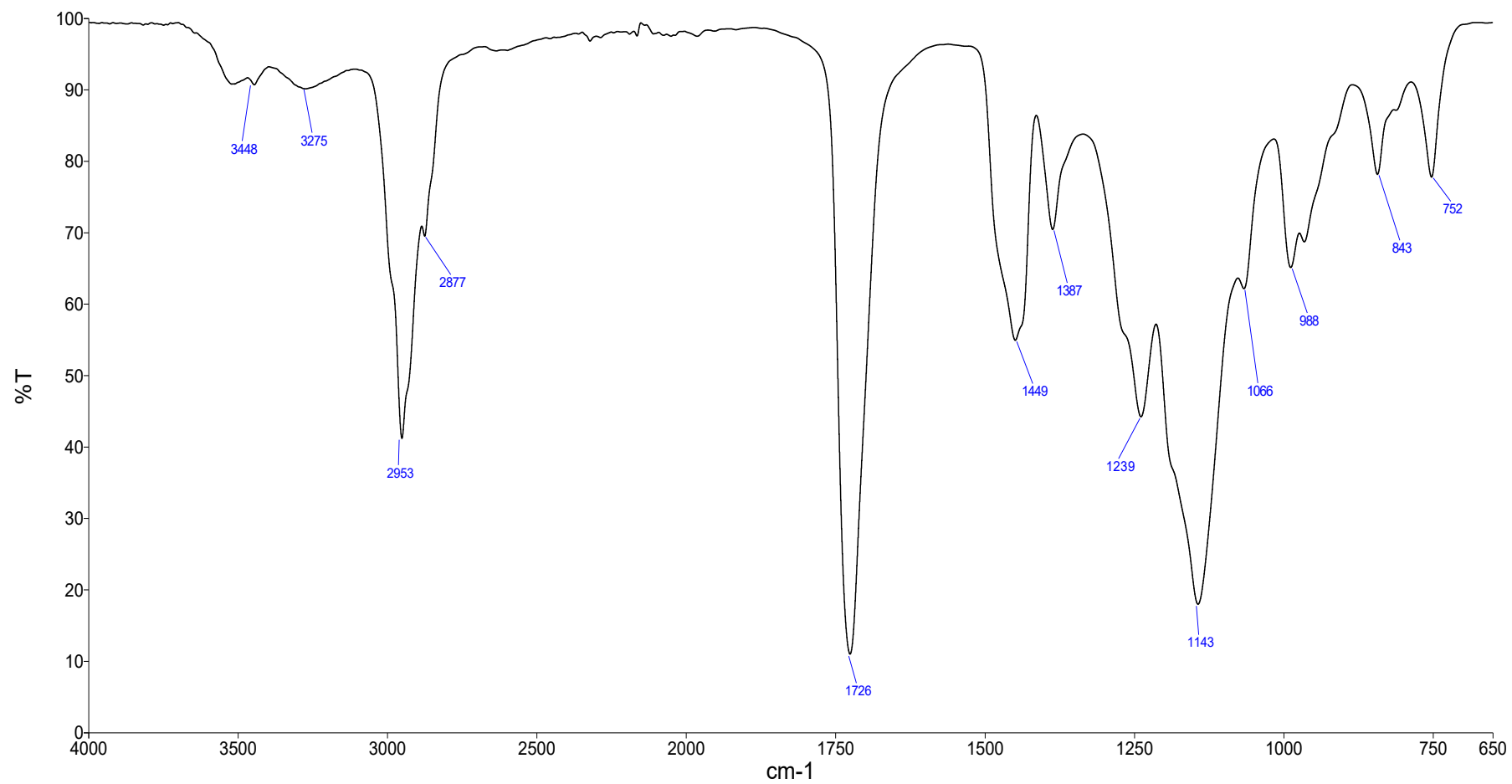
5.4.4.7 IE-10



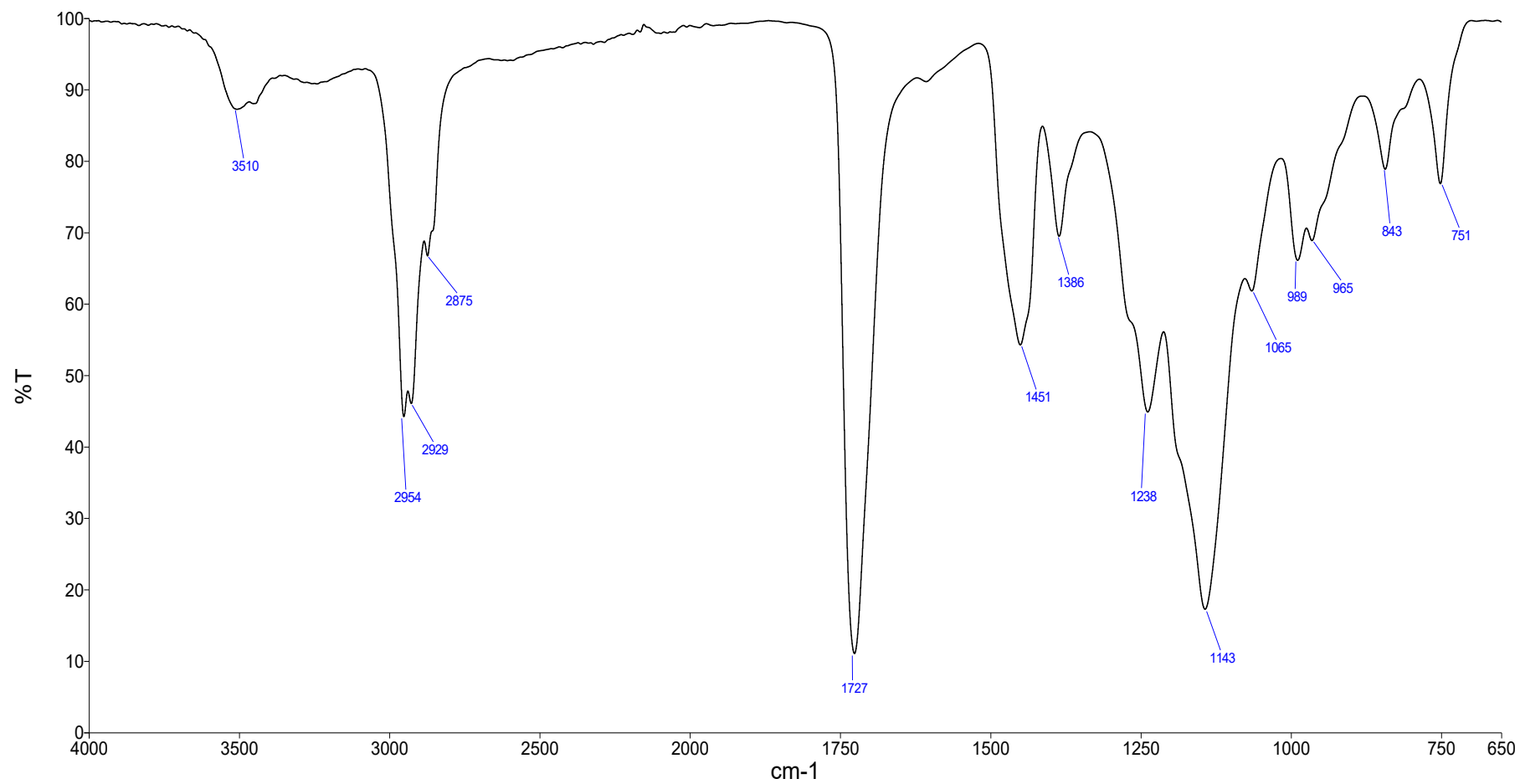
5.4.4.8 IE-20



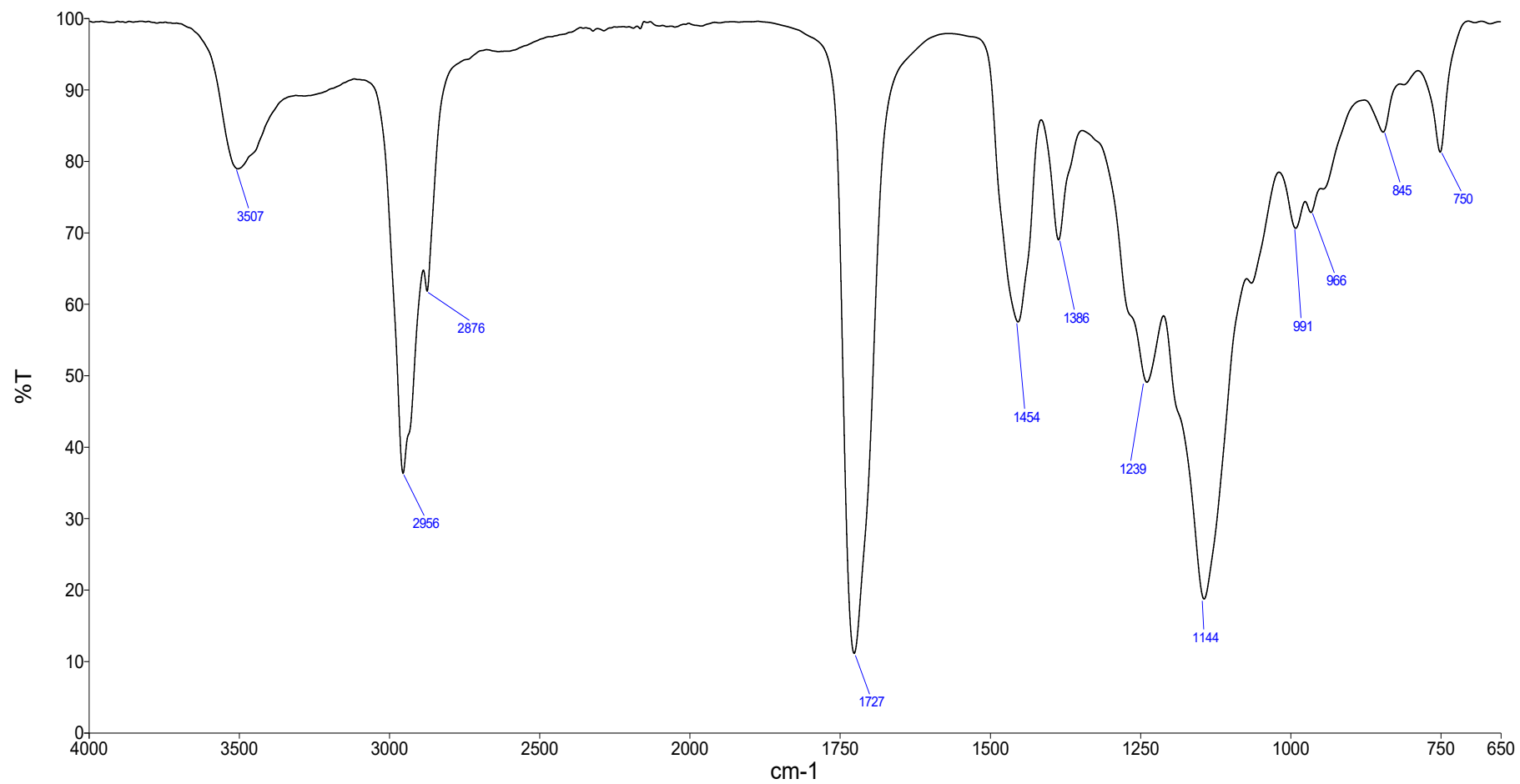
5.4.4.9 IV-5



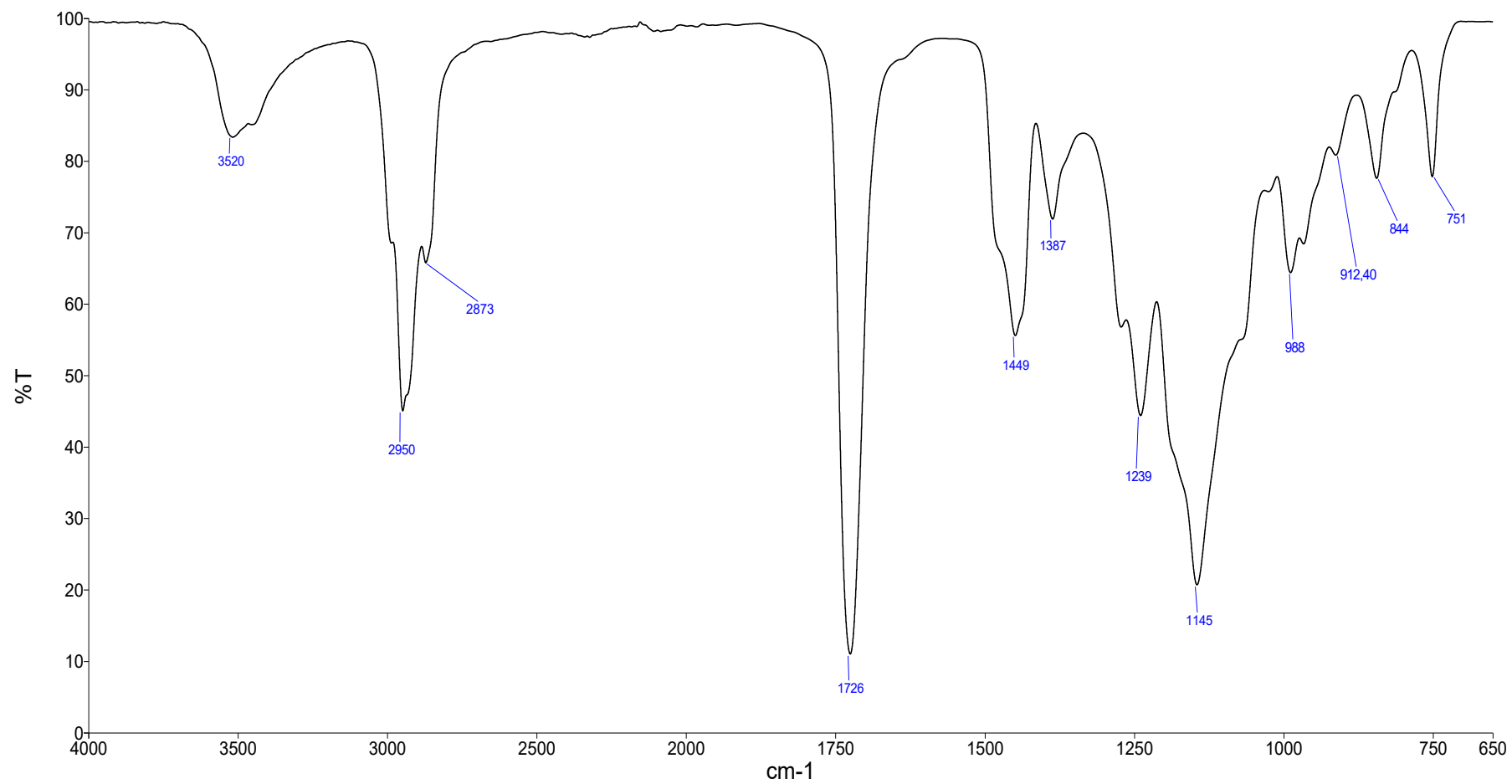
5.4.4.10 IV-10



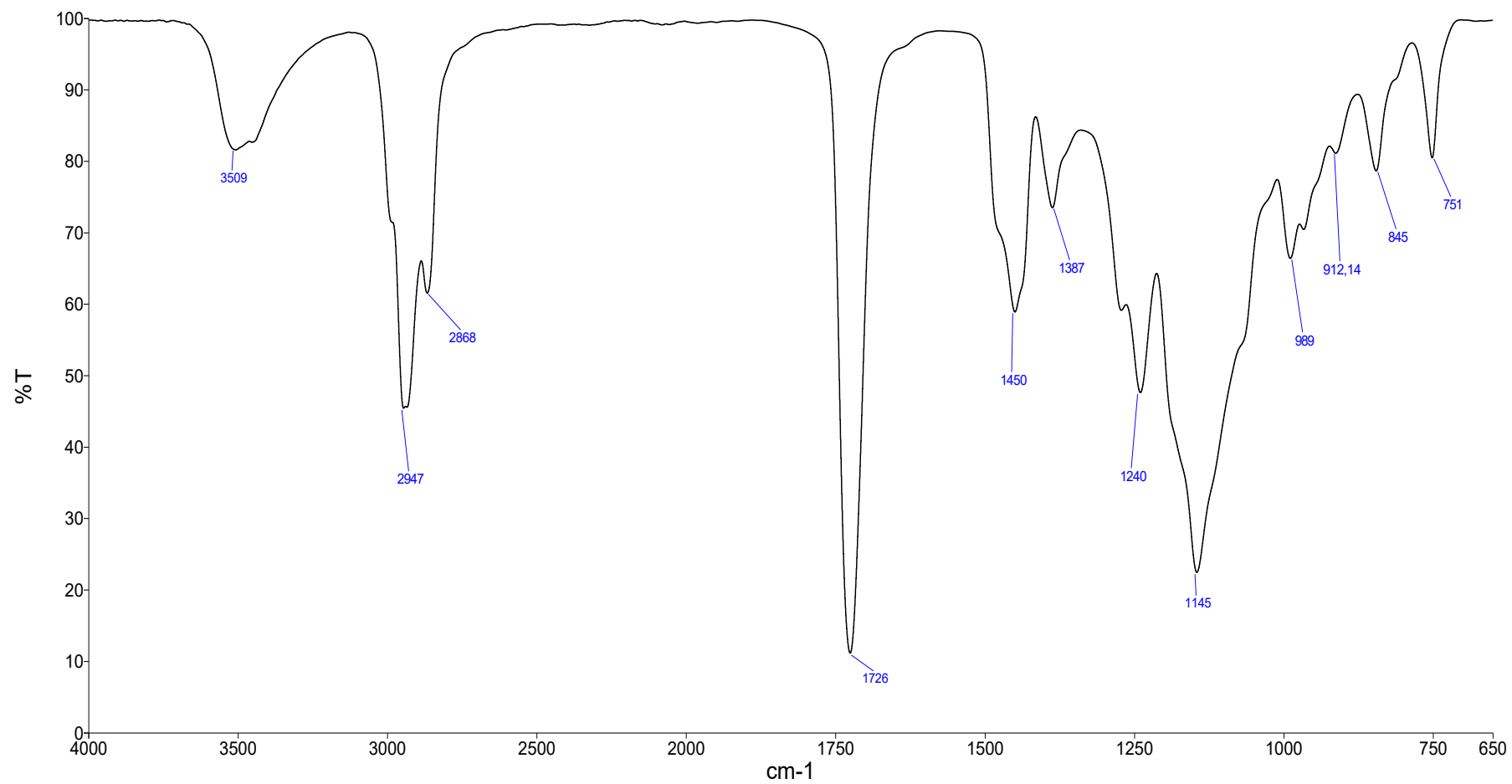
5.4.4.11 IV-20



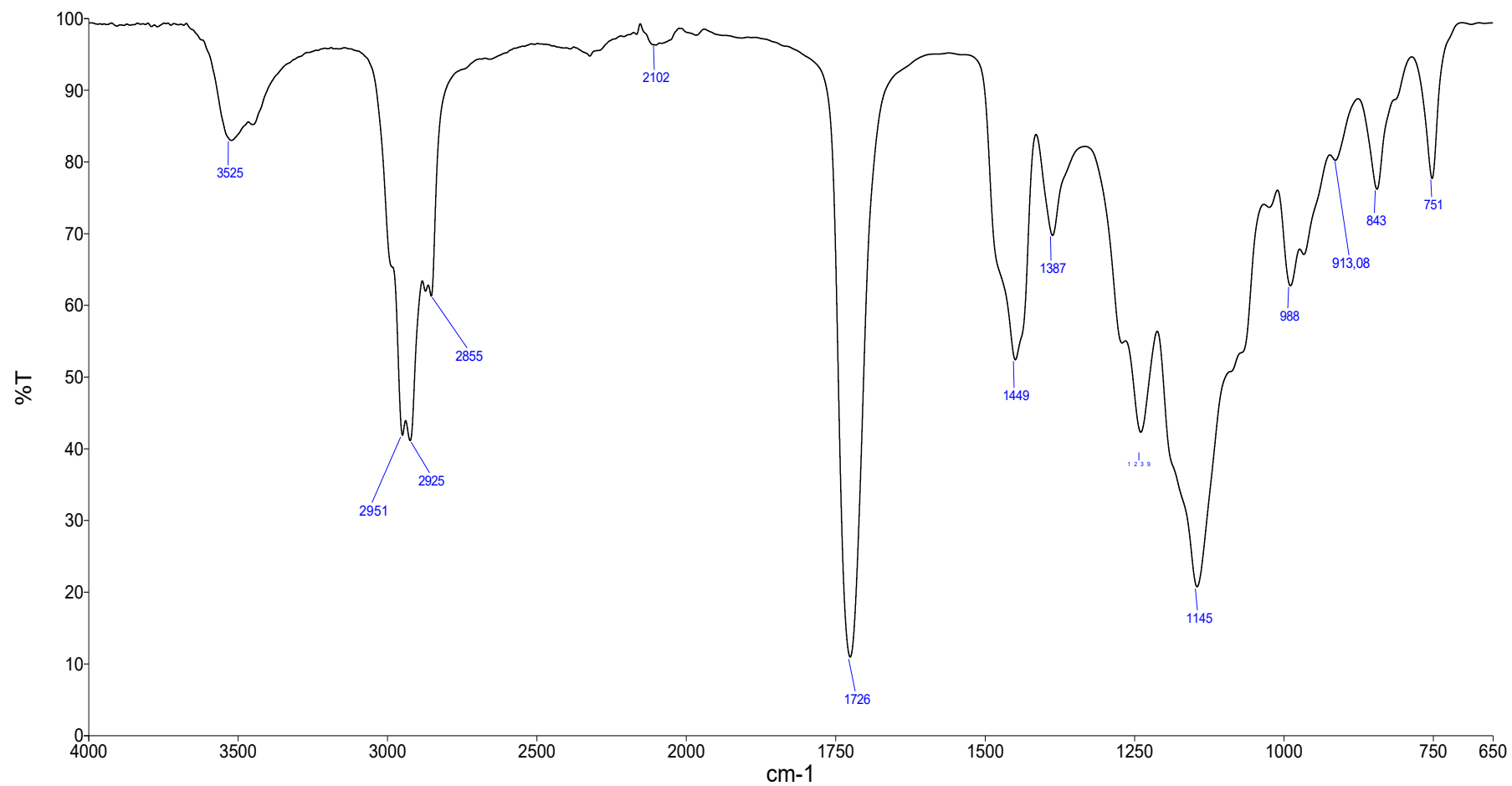
5.4.4.12 IH-5



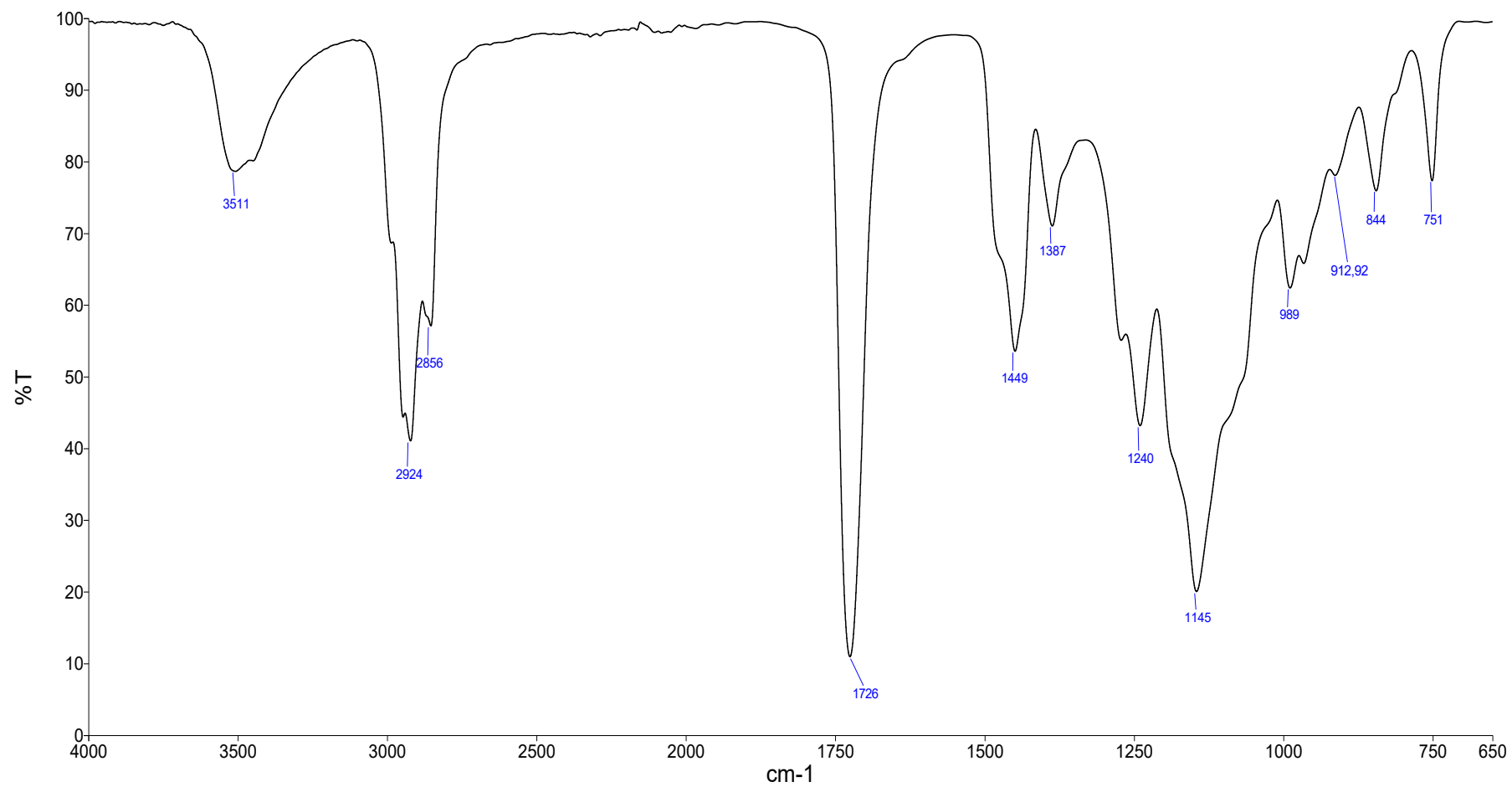
5.4.4.13 IH-10



5.4.4.14 IC-5



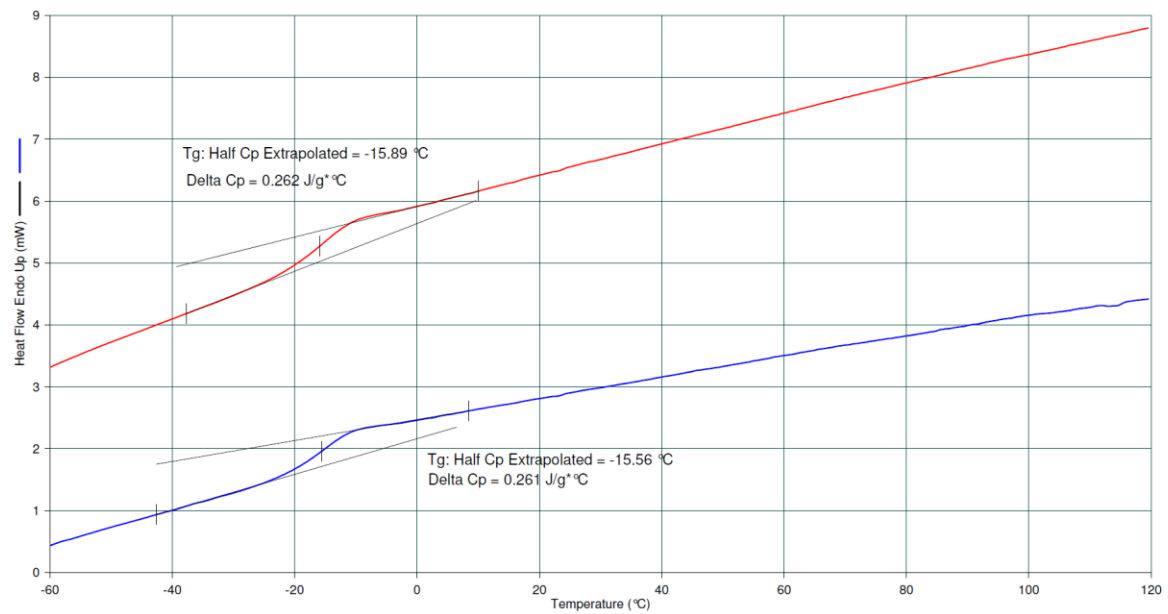
5.4.4.15 IC-10



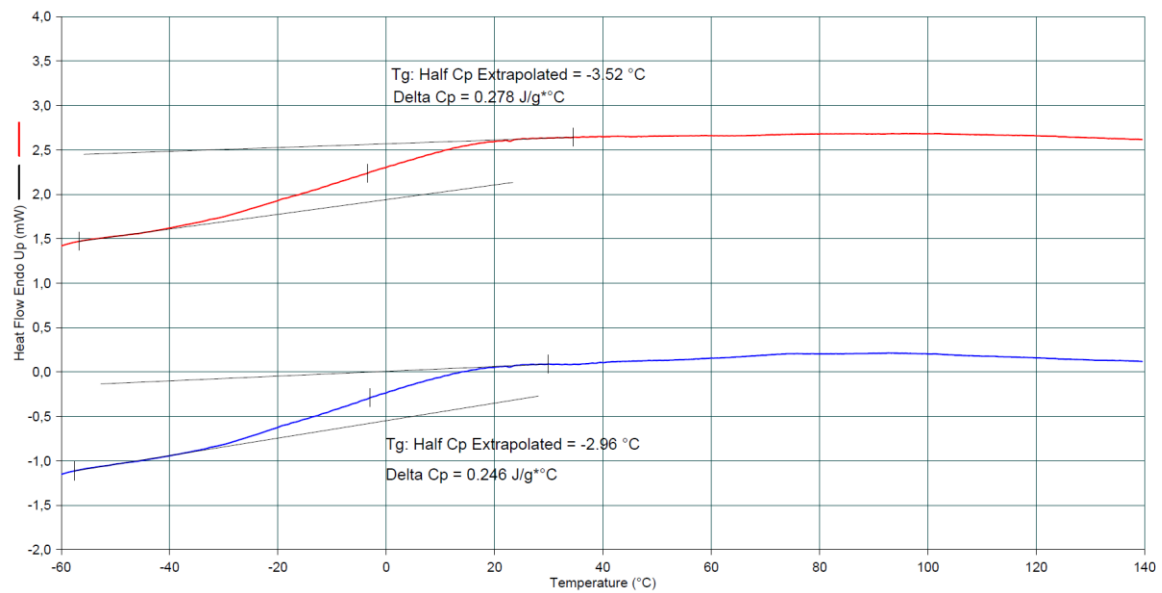
5.5 Dynamische Differenzkalorimetrie

5.5.1 Vorversuche

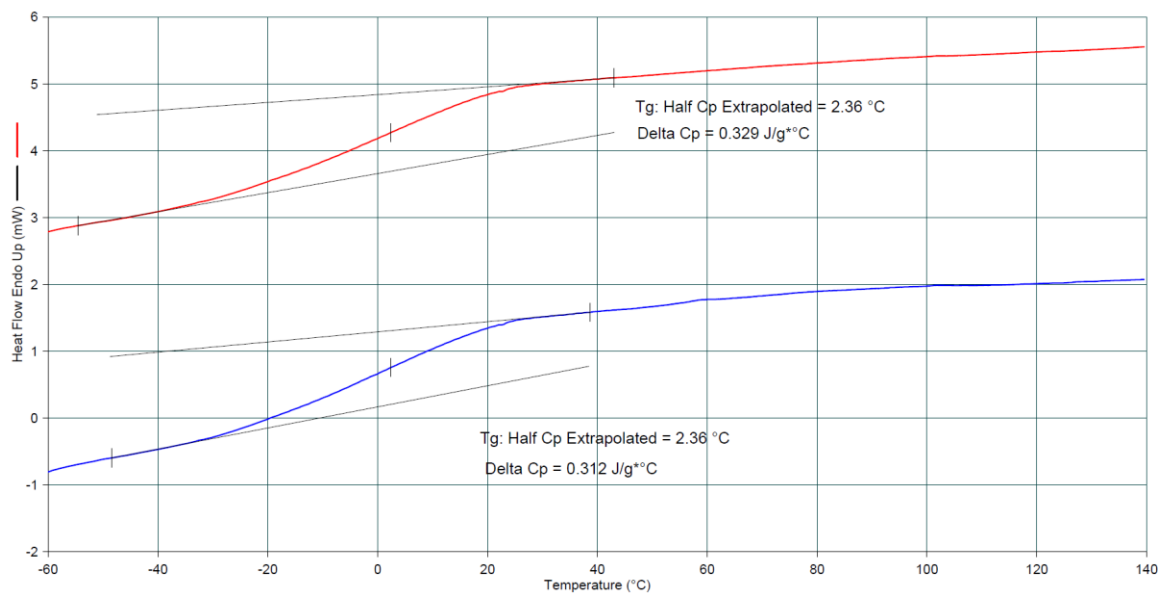
5.5.1.1 B1



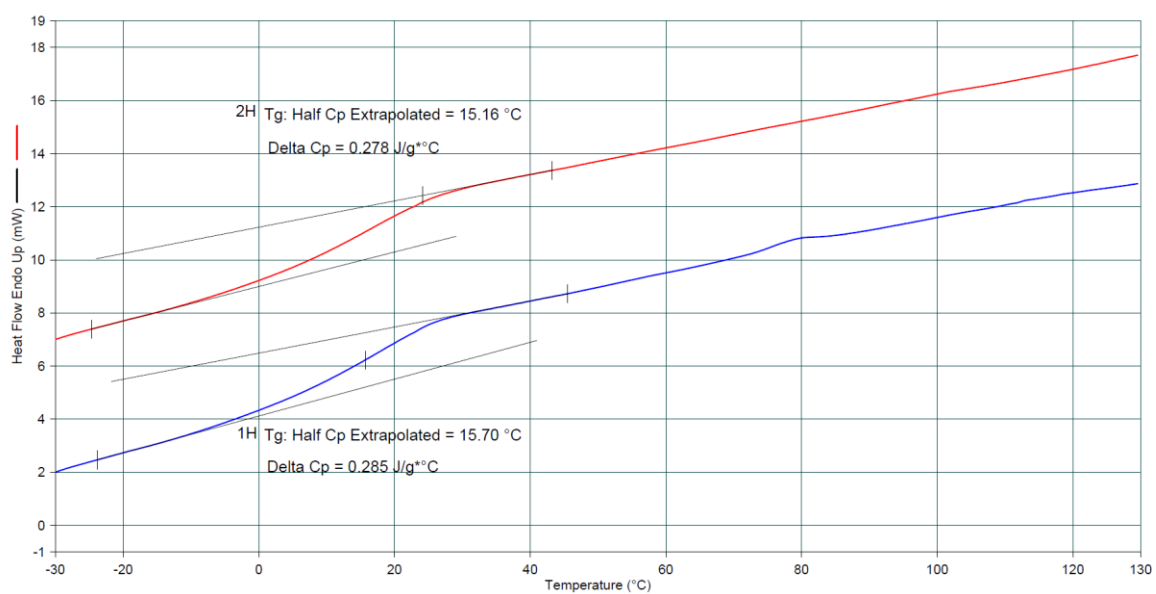
5.5.1.2 B2



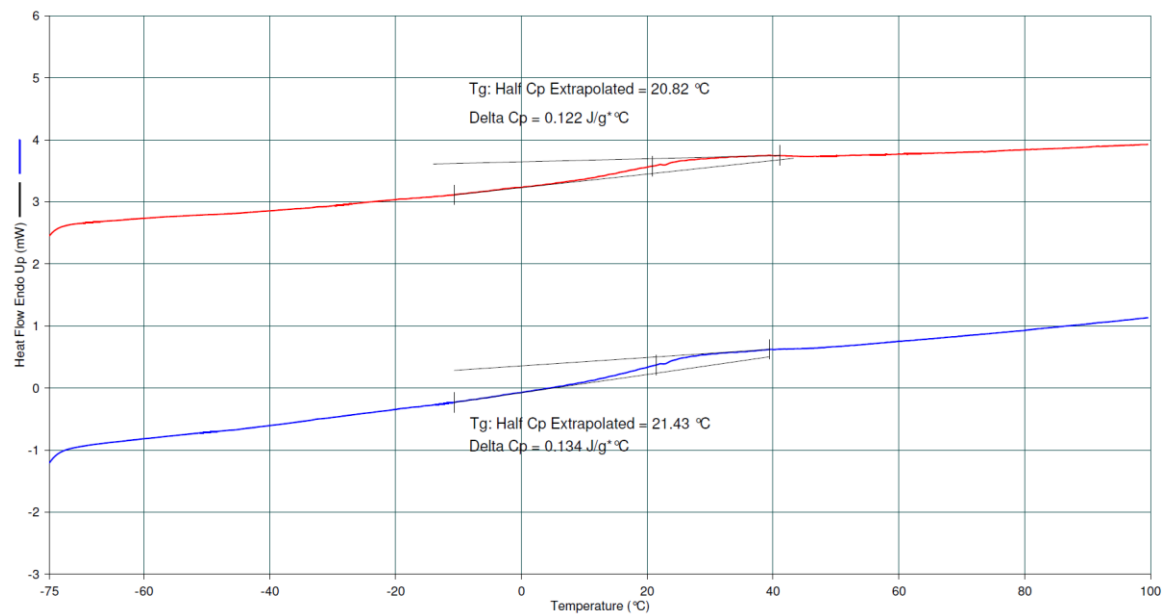
5.5.1.3 B3



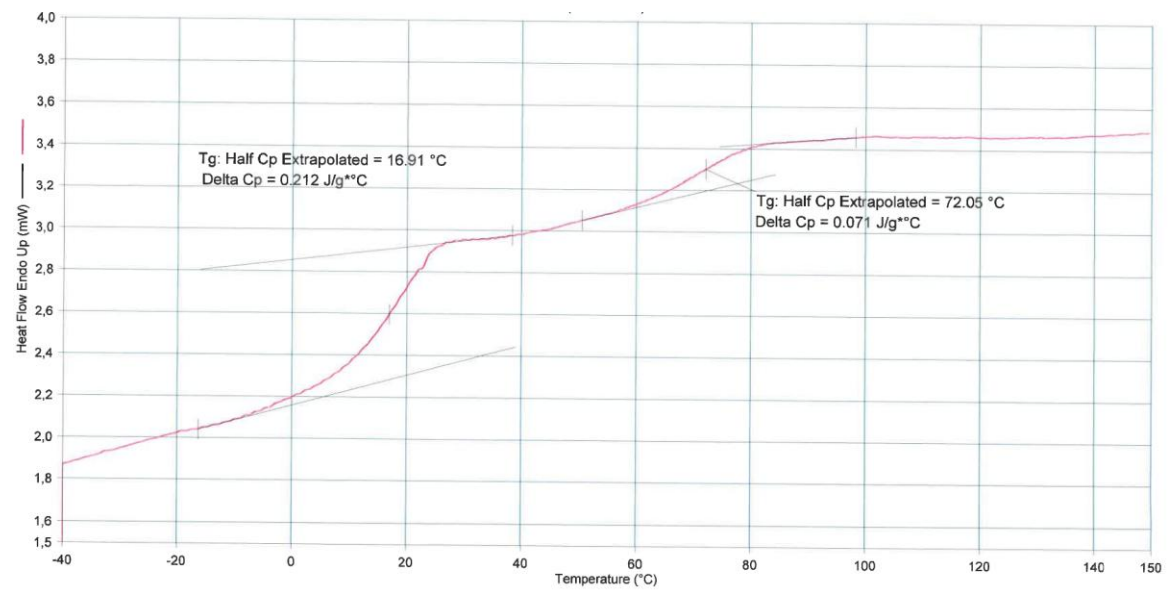
5.5.1.4 B4



5.5.1.5 B5

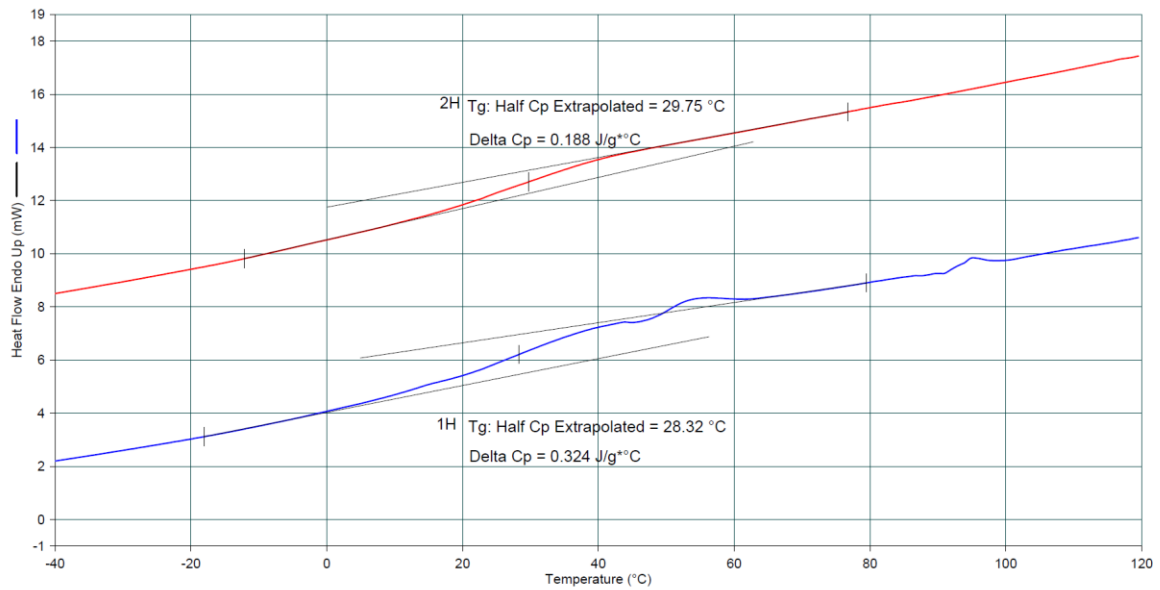


5.5.1.6 CS-1 (1. Heizlauf)

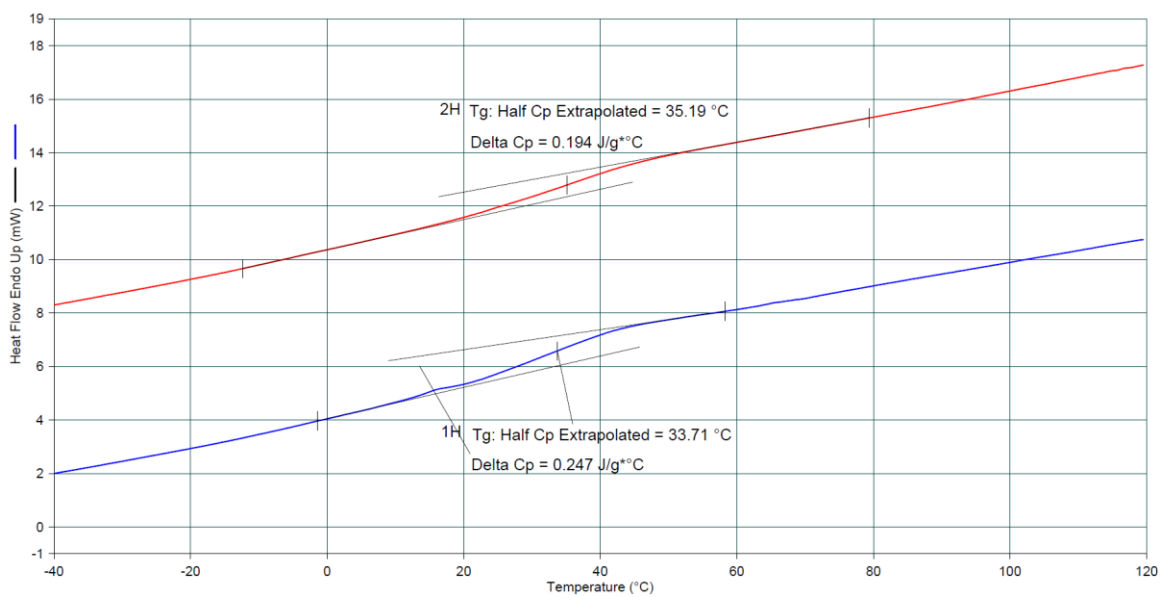


5.5.2 Einphasiger homogener Latexpartikel

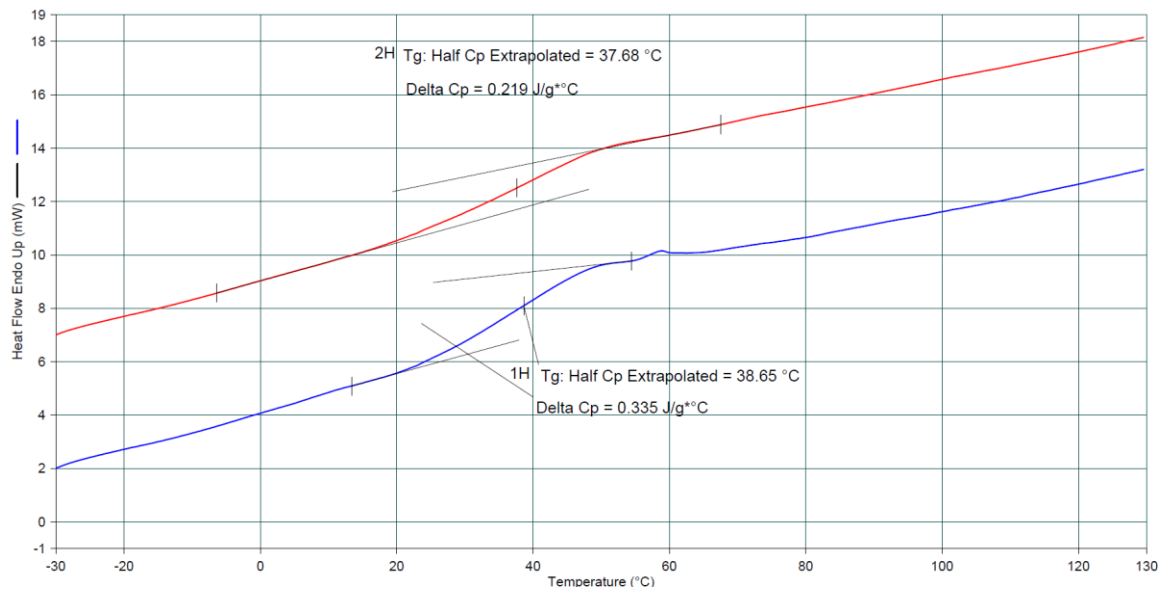
5.5.2.1 S-5 (Referenz)



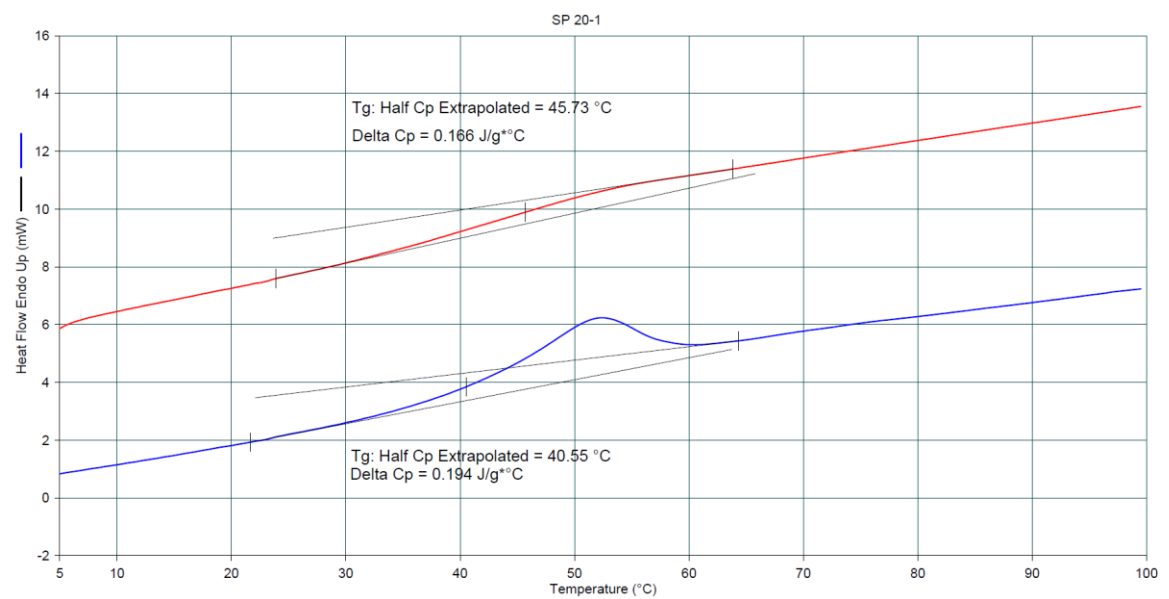
5.5.2.2 SP-5



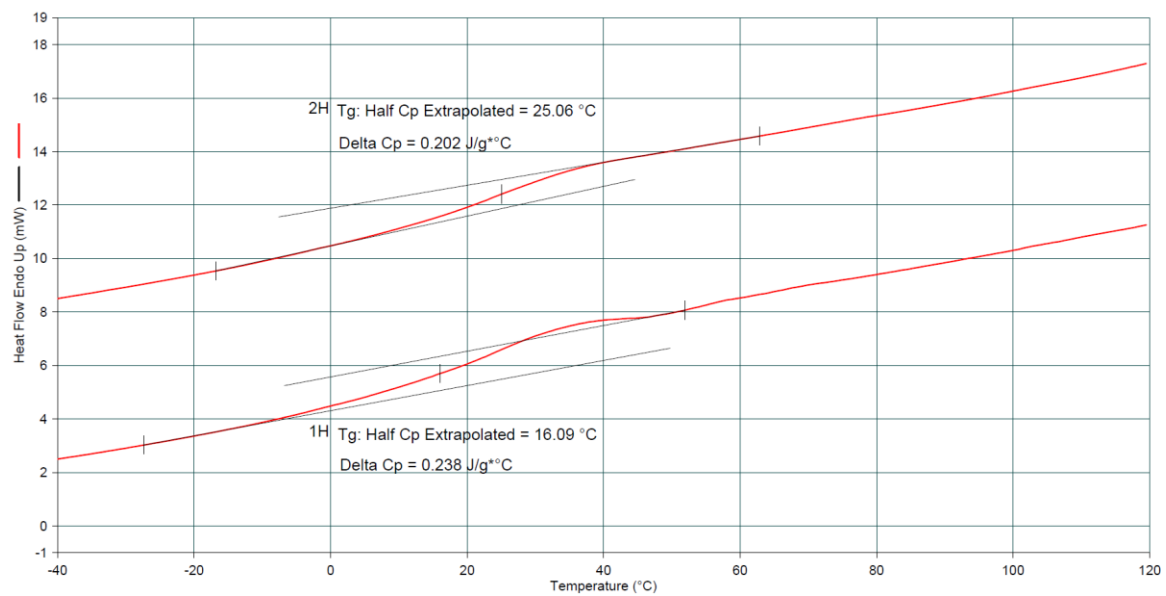
5.5.2.3 SP-10



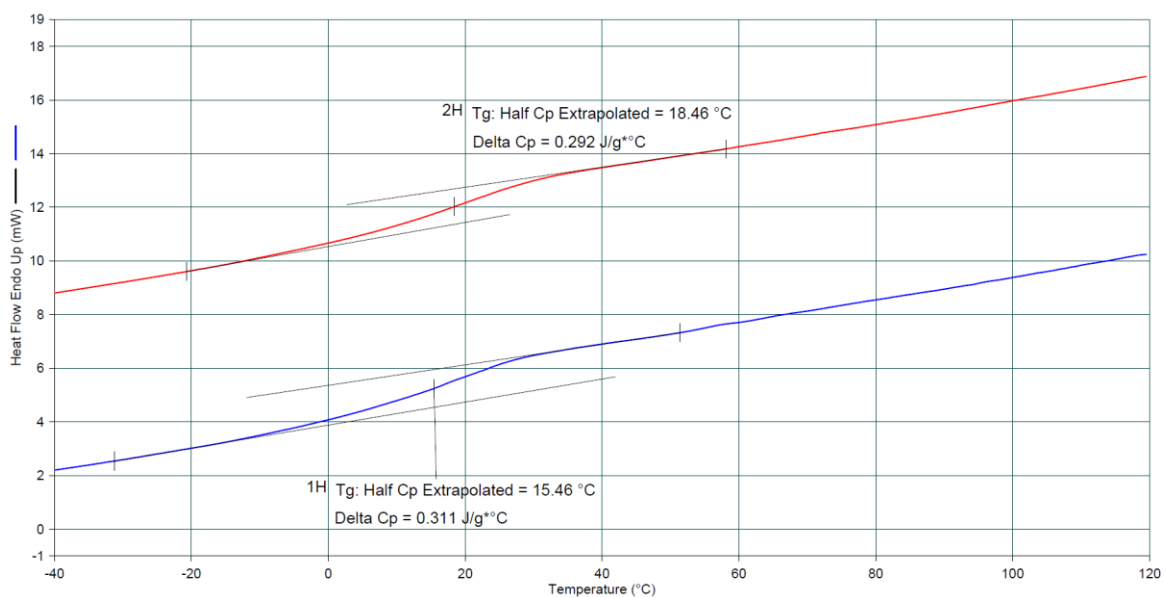
5.5.2.4 SP-20



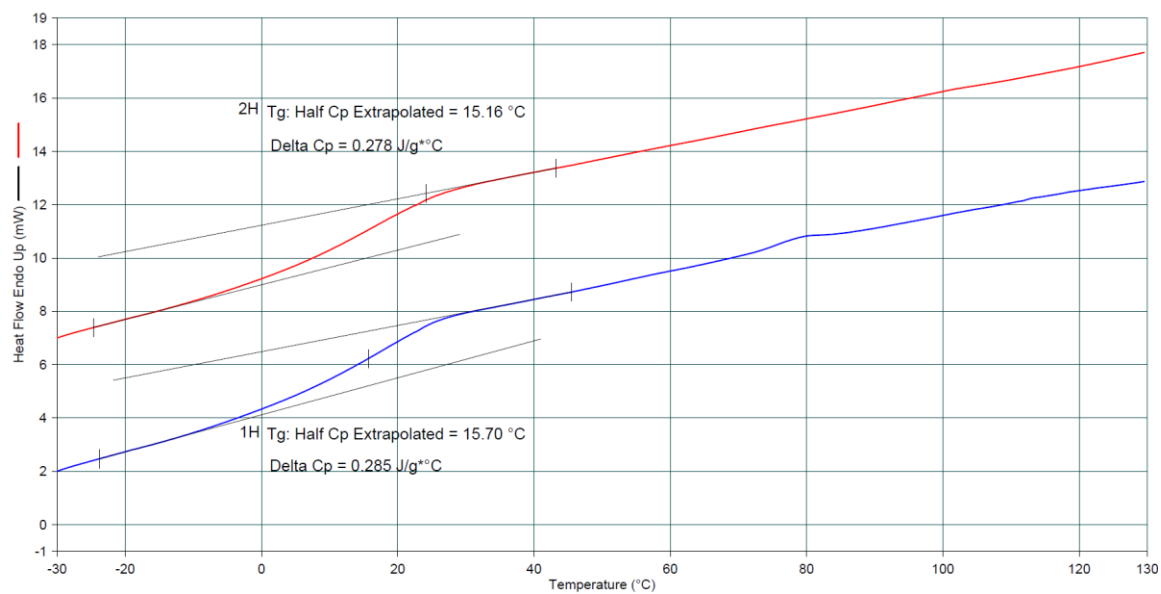
5.5.2.5 SE-5



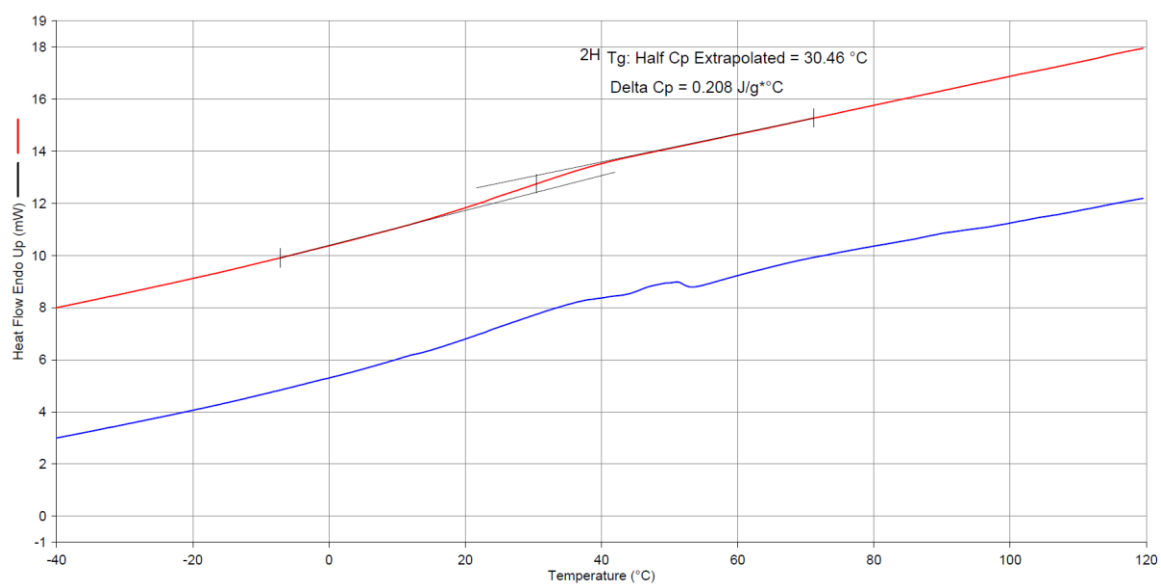
5.5.2.6 SE-10



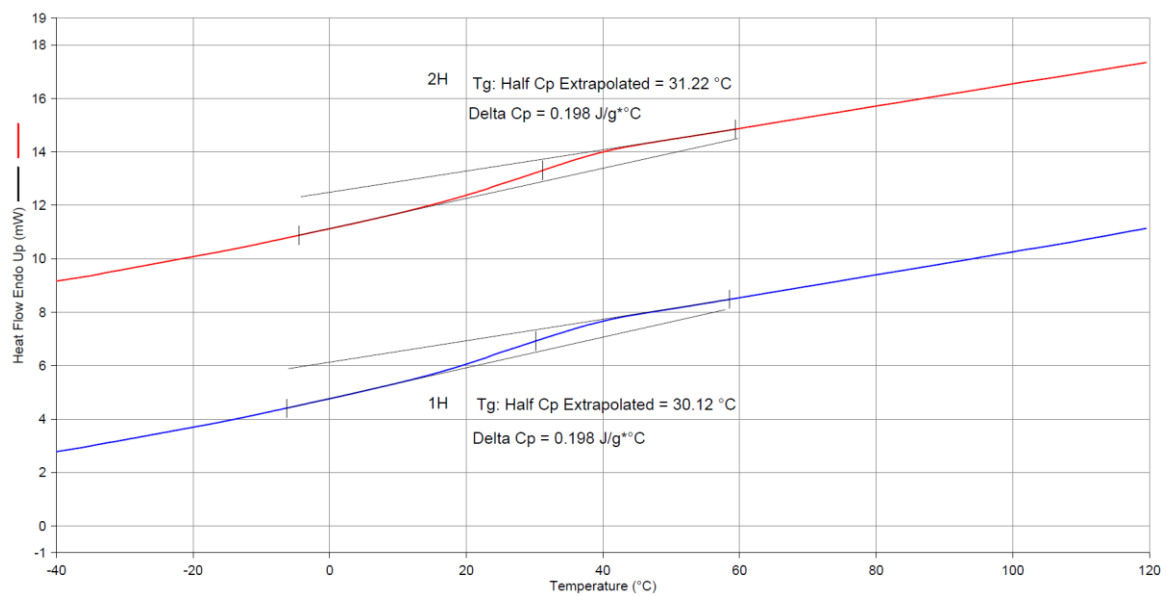
5.5.2.7 SE-20



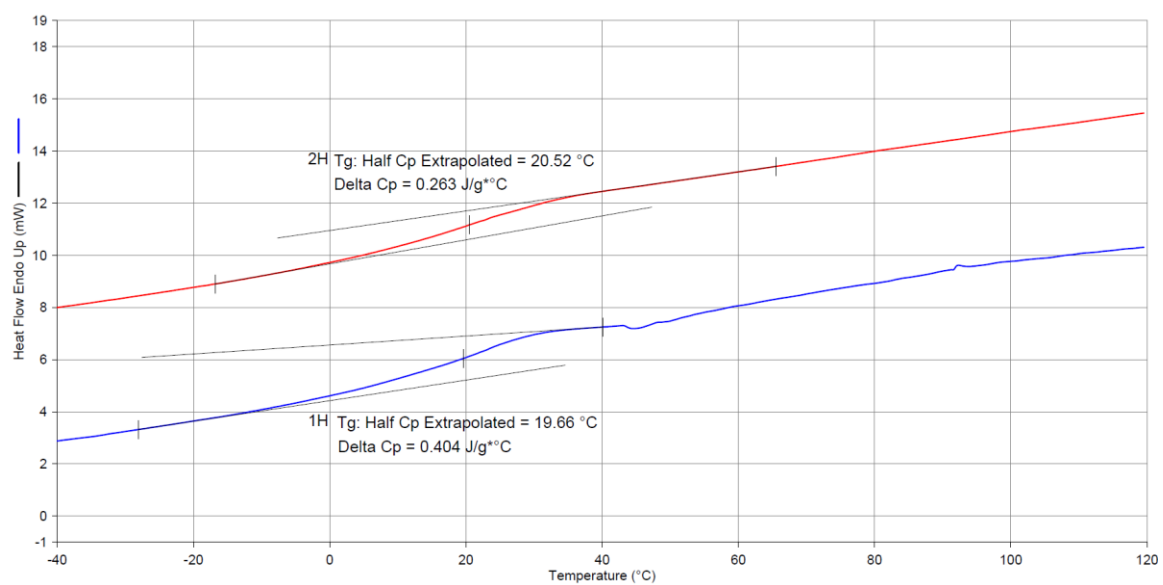
5.5.2.8 SV-5



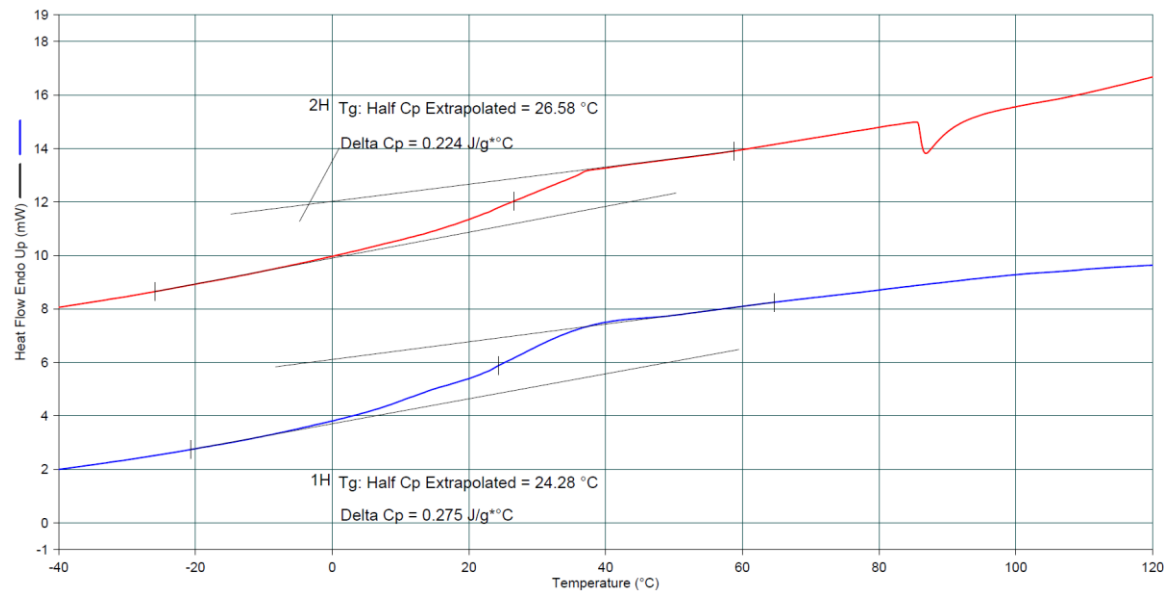
5.5.2.9 SV-10



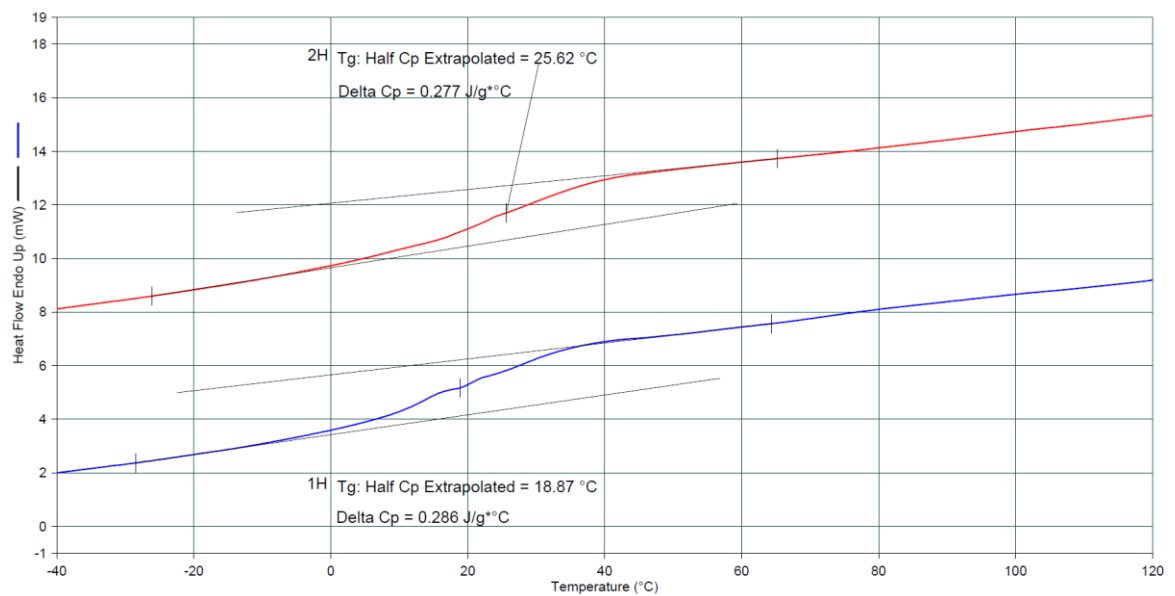
5.5.2.10 SV-20



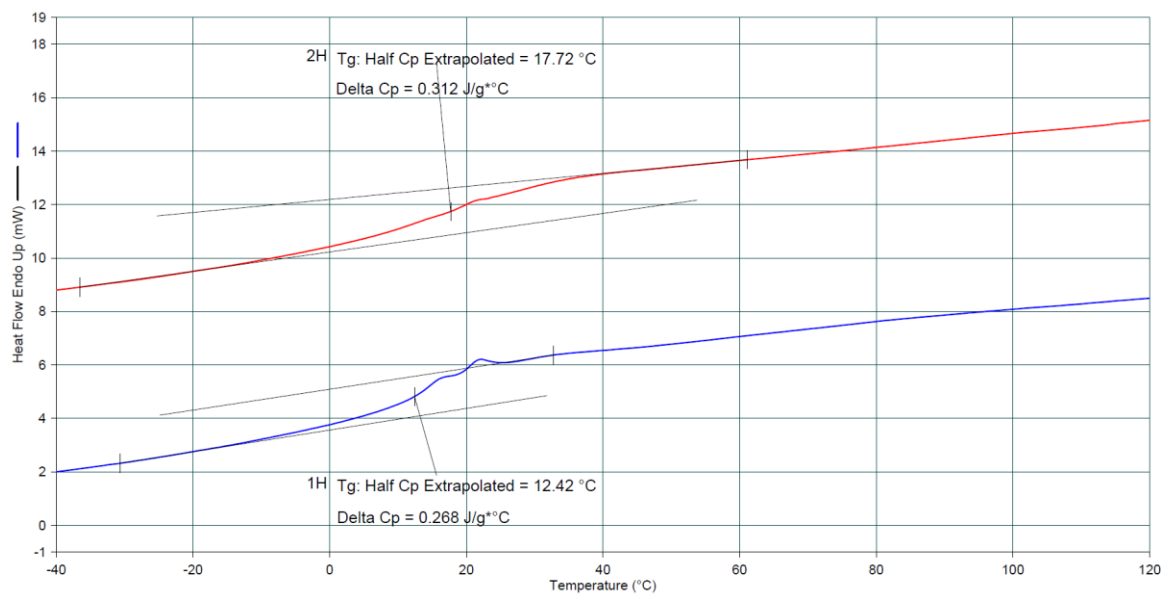
5.5.2.11 SH-5



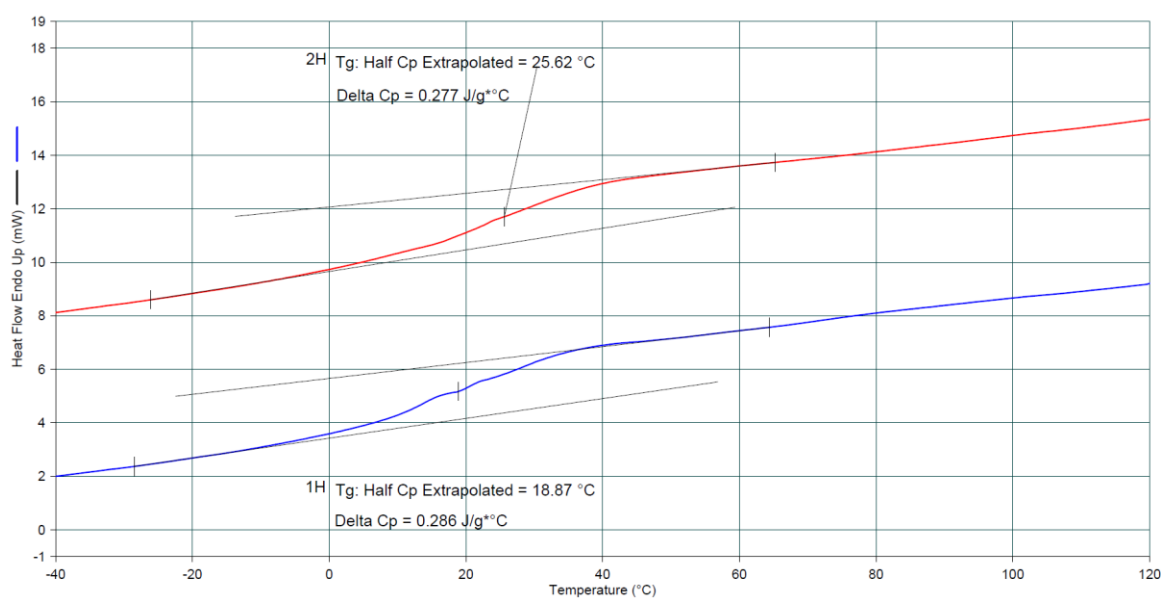
5.5.2.12 SH-10



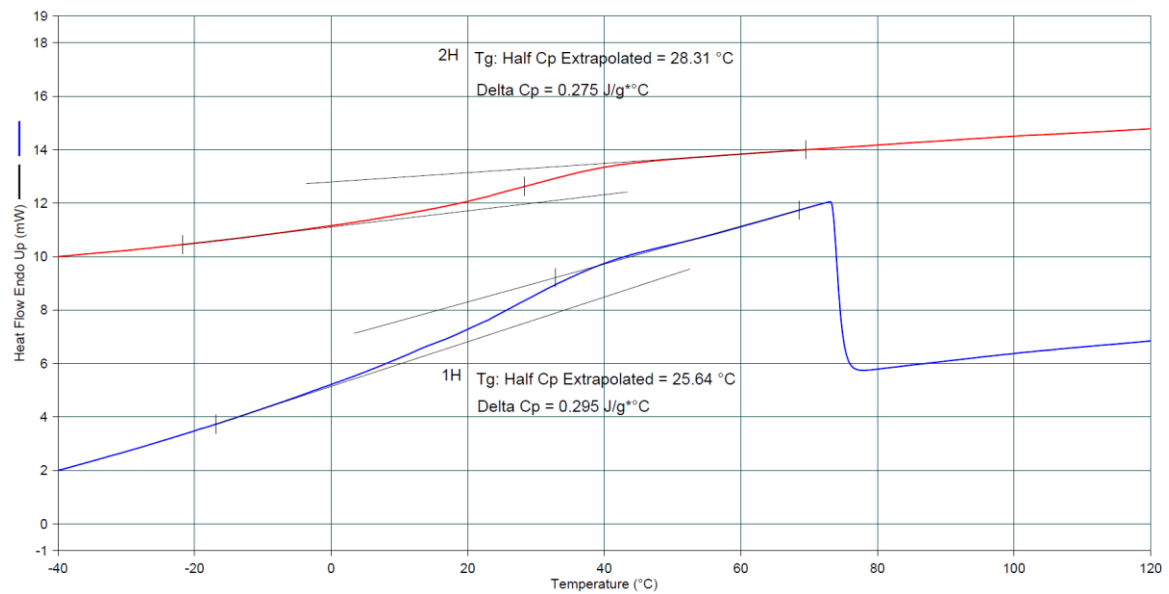
5.5.2.13 SH-20



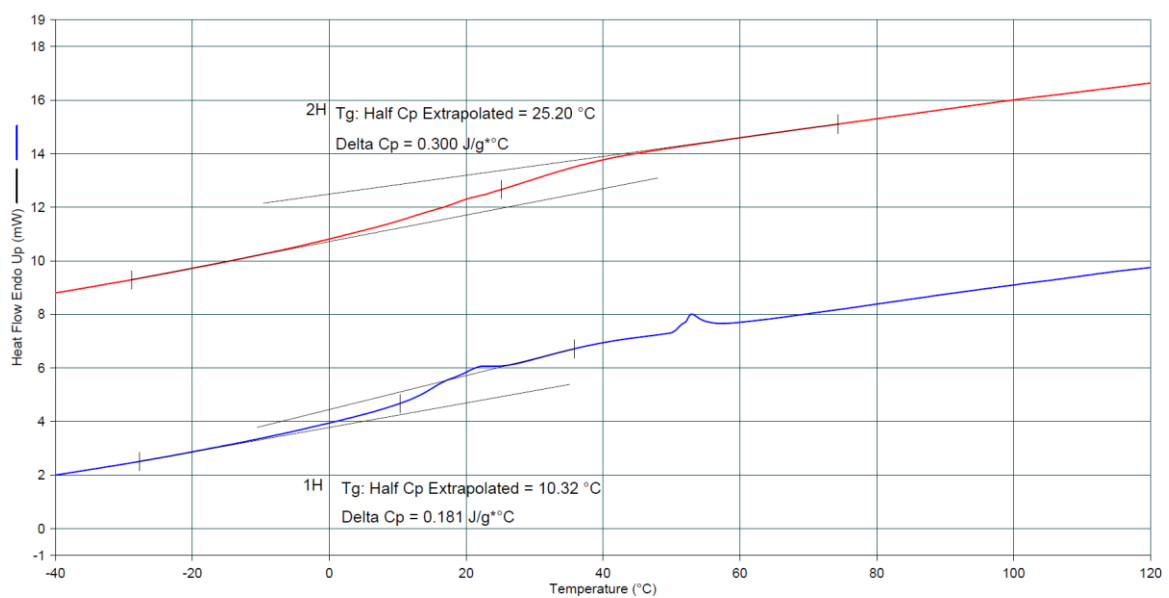
5.5.2.14 SC-5



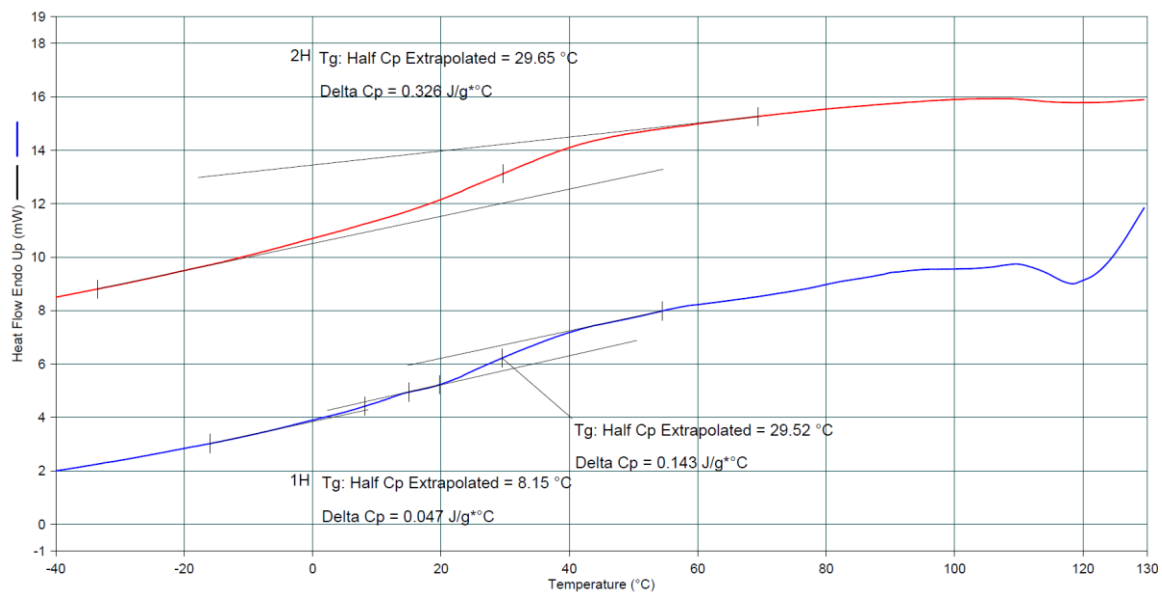
5.5.2.15 SC-10



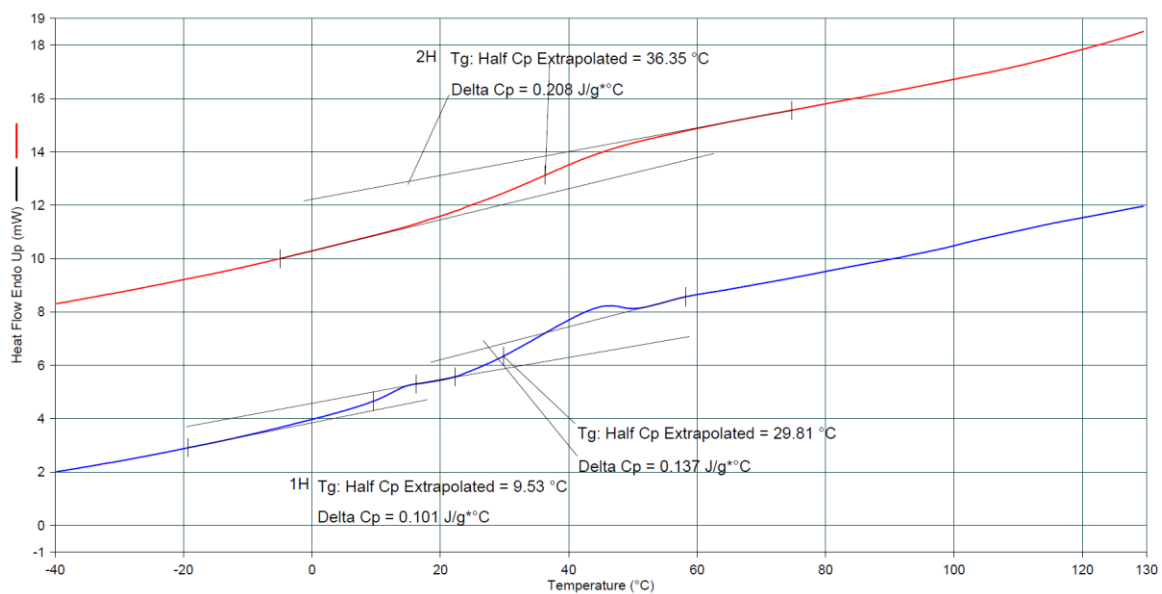
5.5.2.16 SC-20



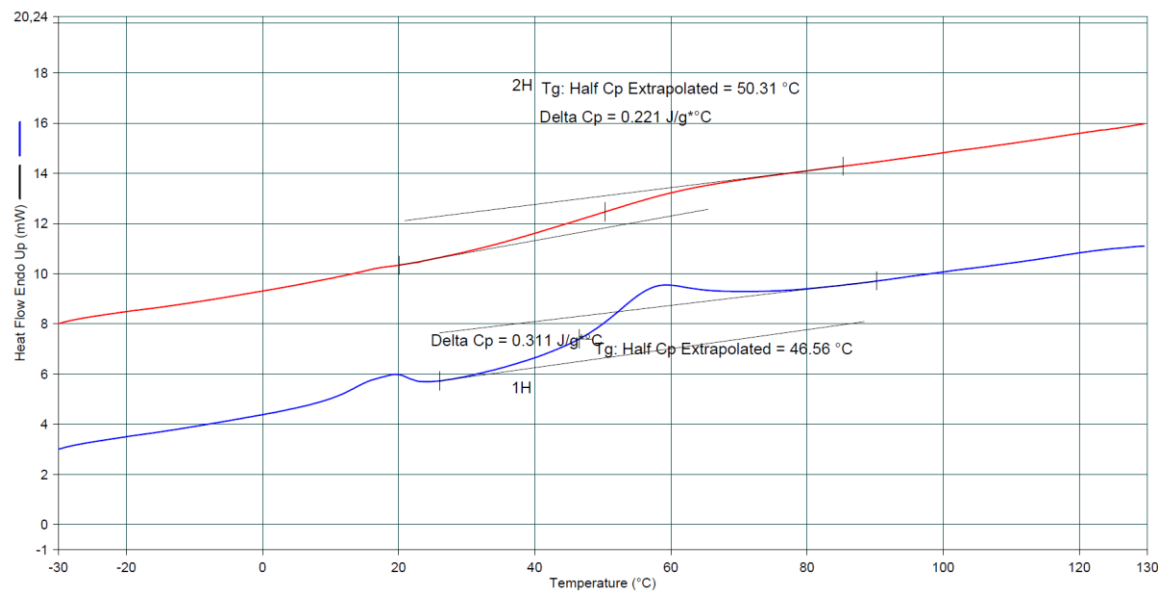
5.5.2.17 SB-5



5.5.2.18 SB-10

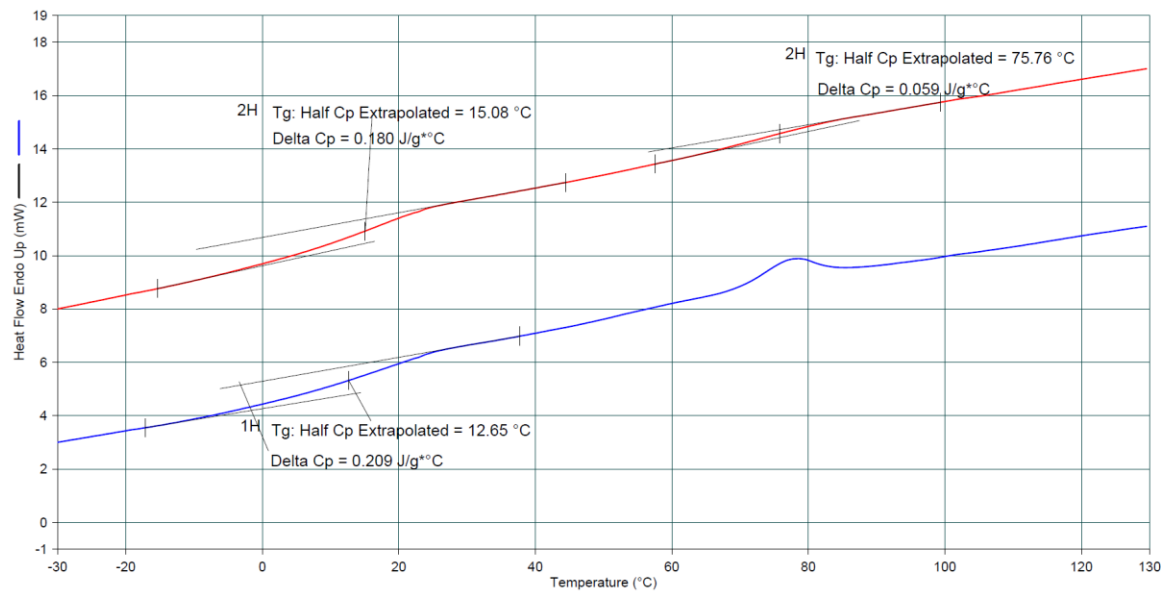


5.5.2.19 SB-20

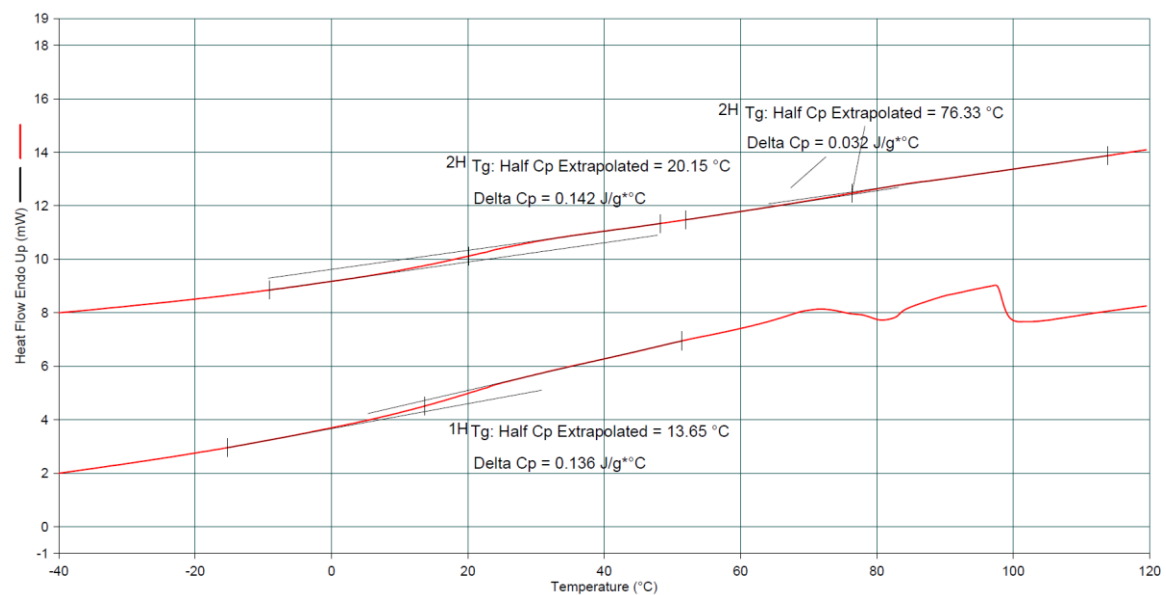


5.5.3 Kern-Schale-Morphologie

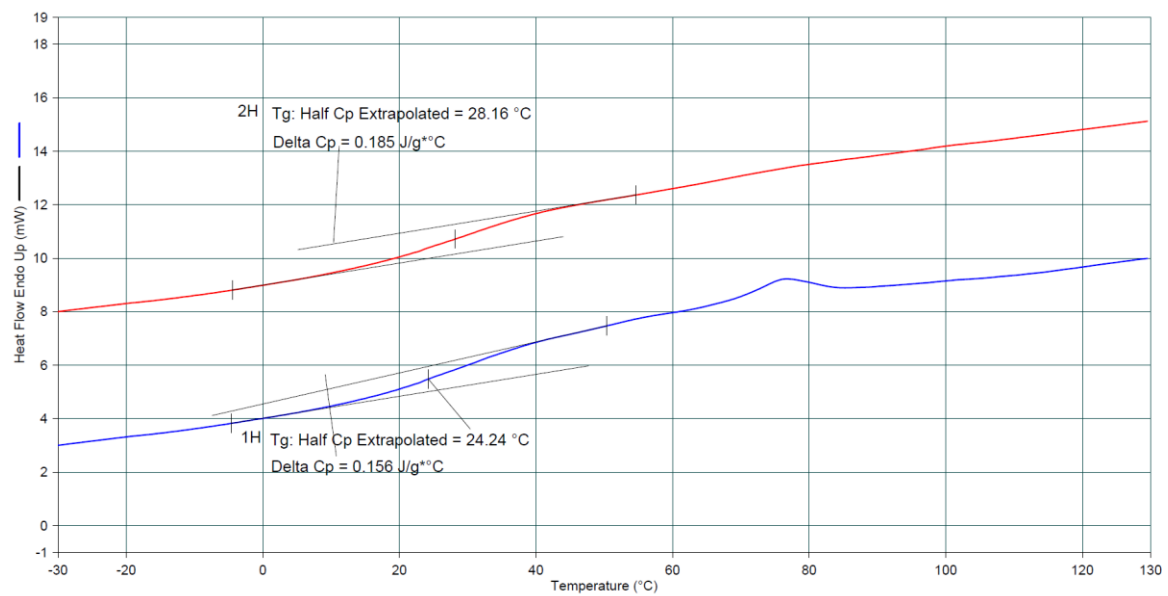
5.5.3.1 KS-7 (Referenz)



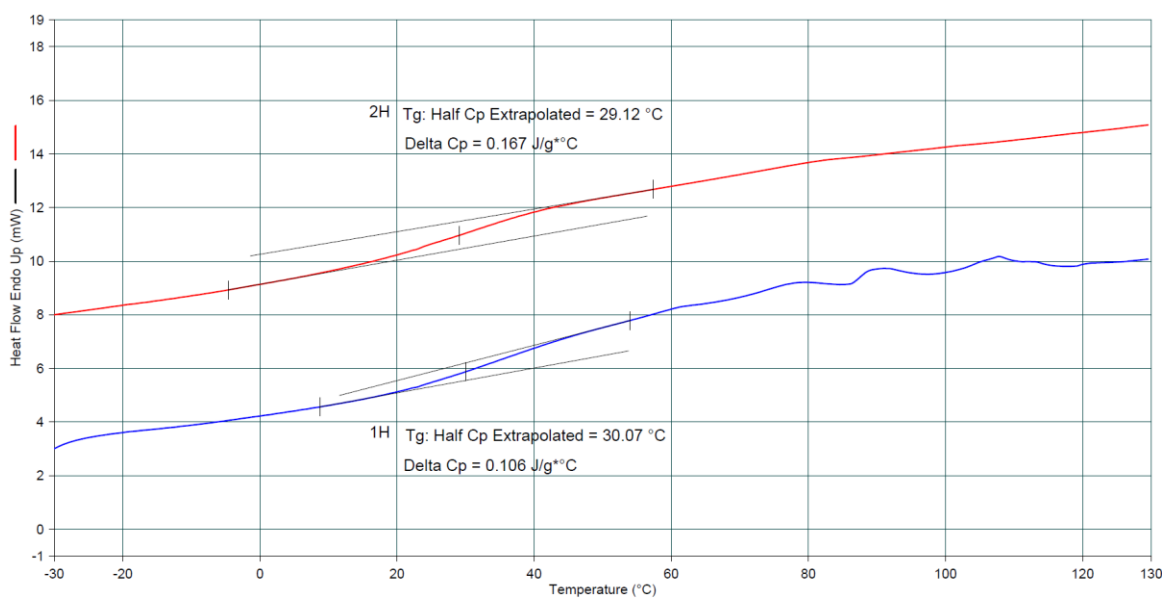
5.5.3.2 KPS-5



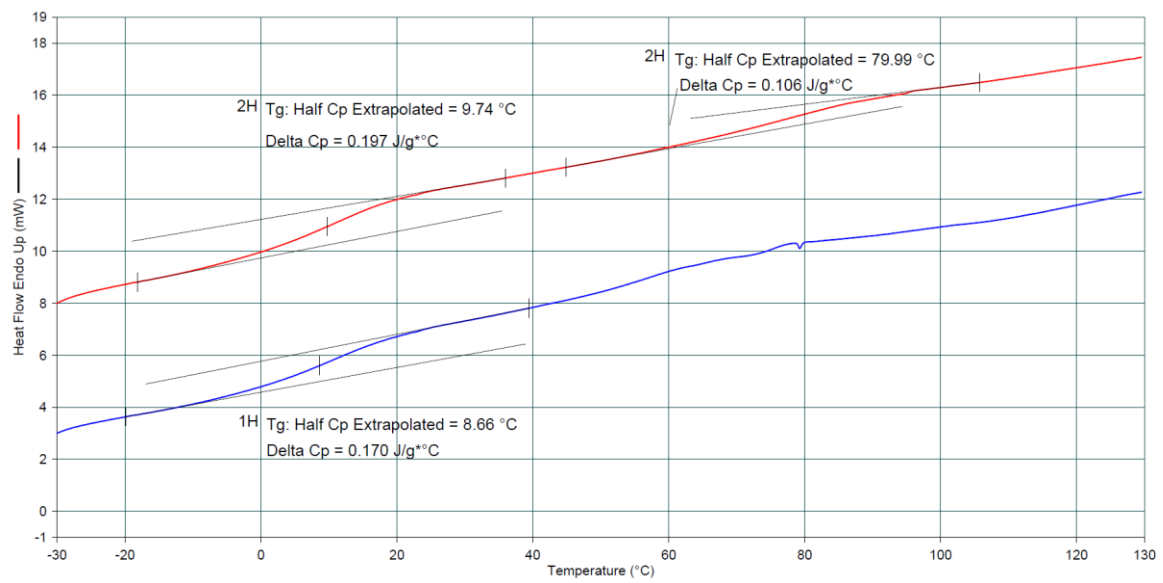
5.5.3.3 KPS-10



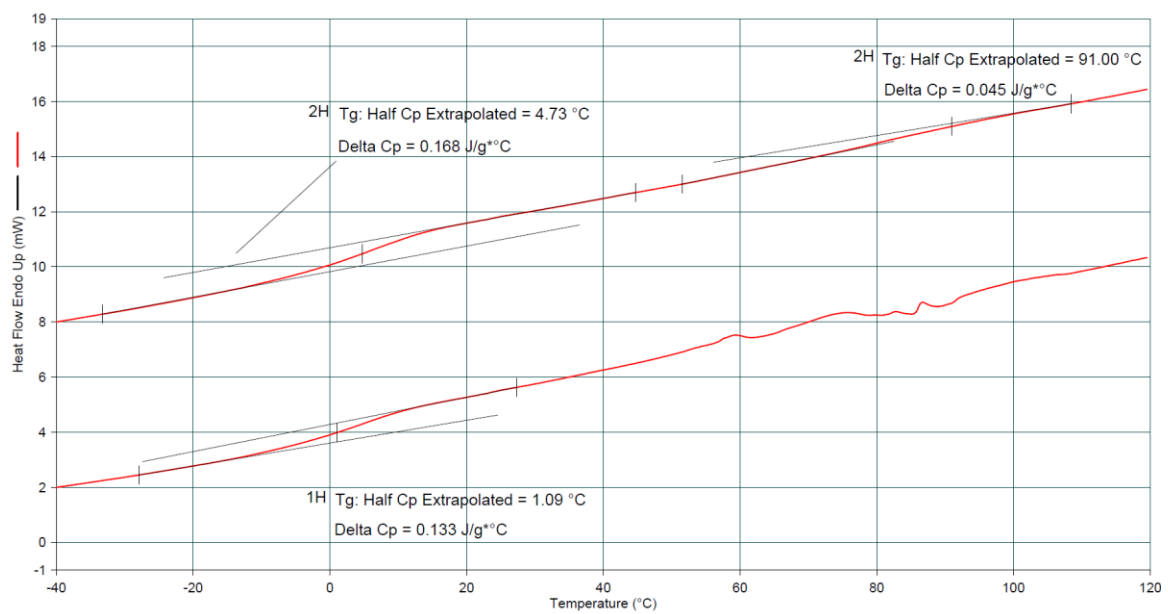
5.5.3.4 KPS-20



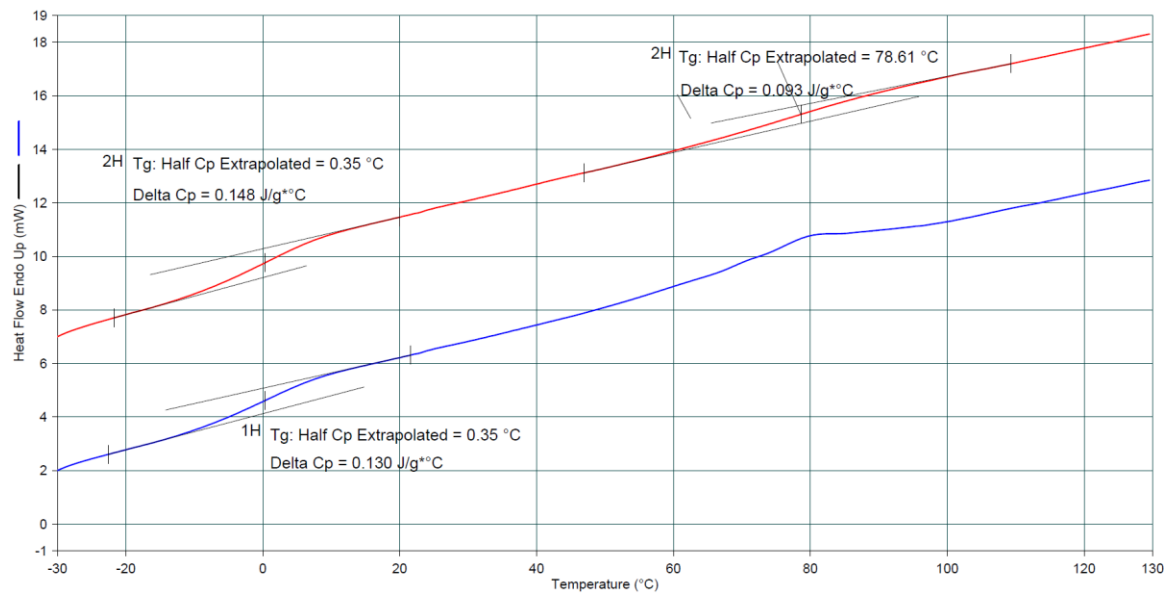
5.5.3.5 KES-5



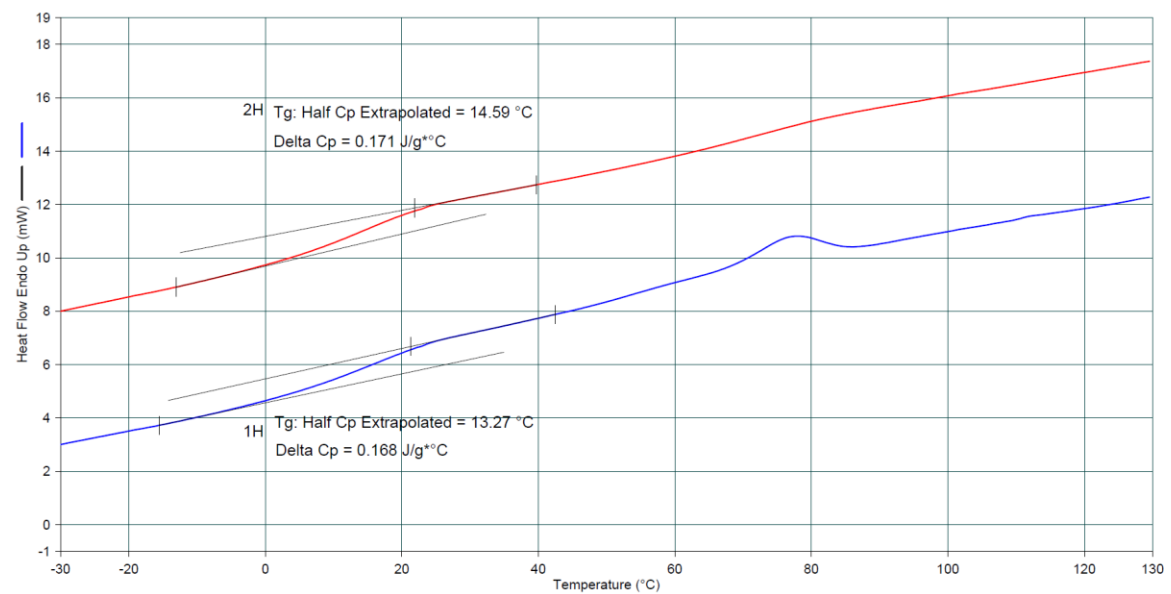
5.5.3.6 KES-10



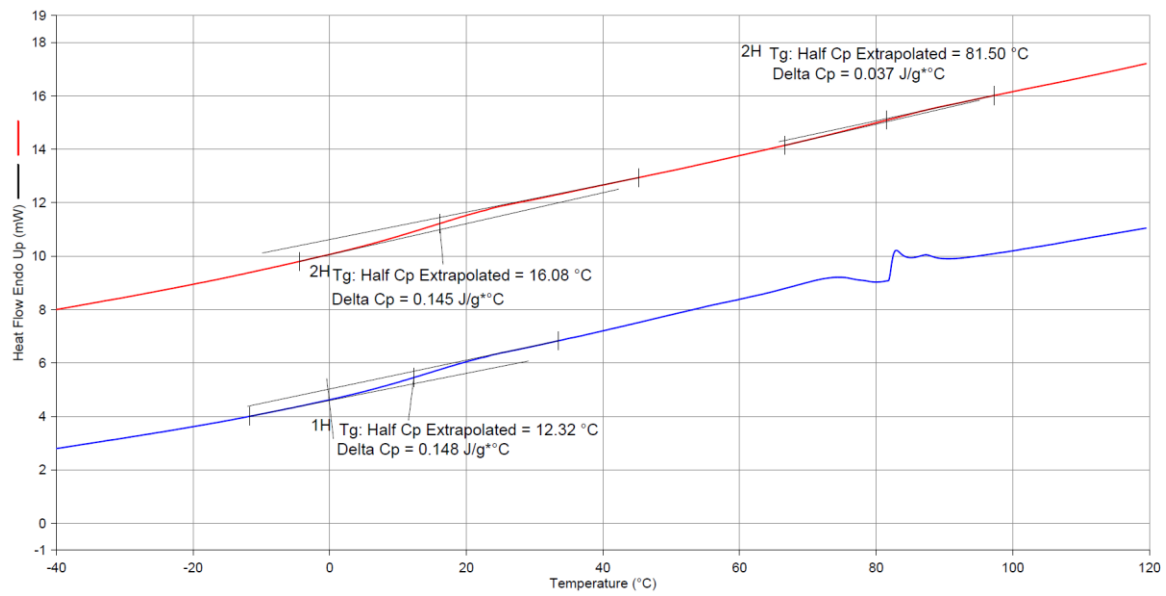
5.5.3.7 KES-20



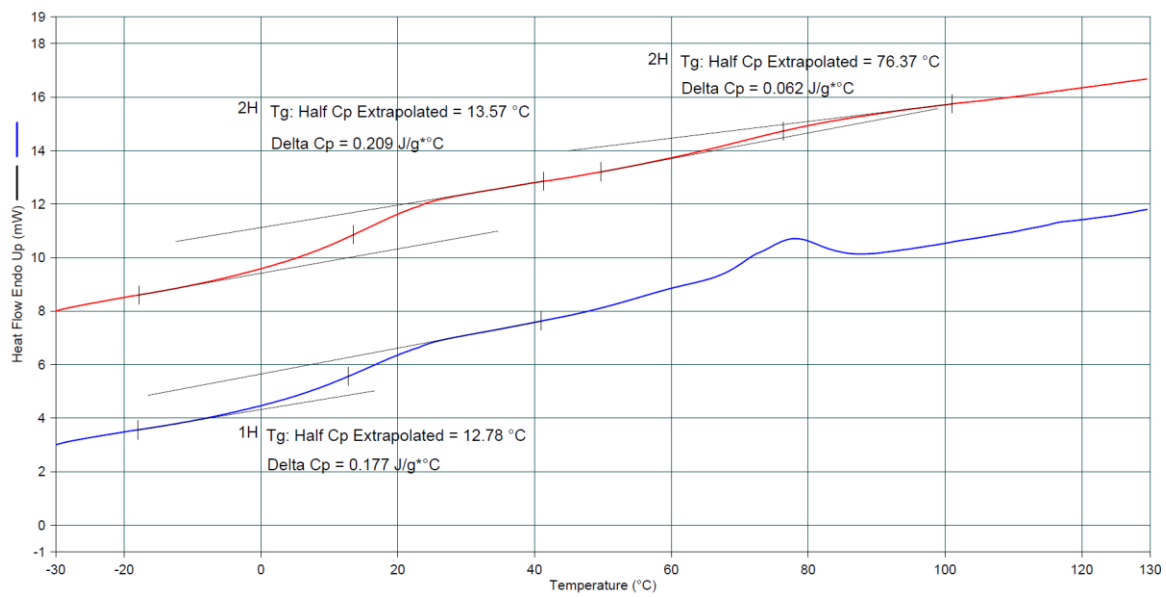
5.5.3.8 KVS-5



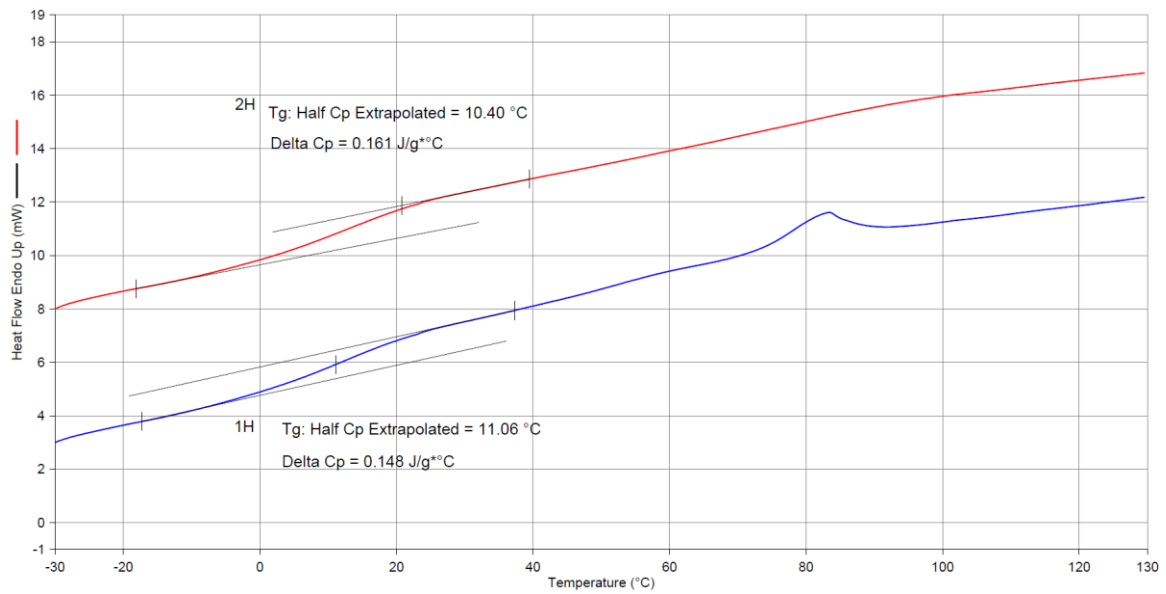
5.5.3.9 KVS-10



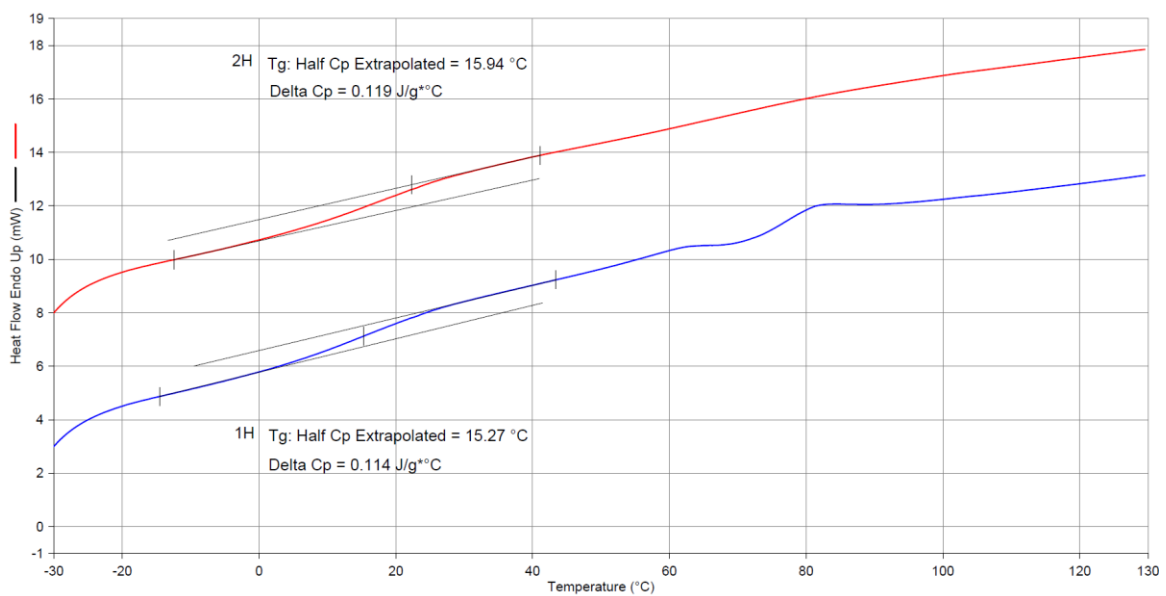
5.5.3.10 KVS-20



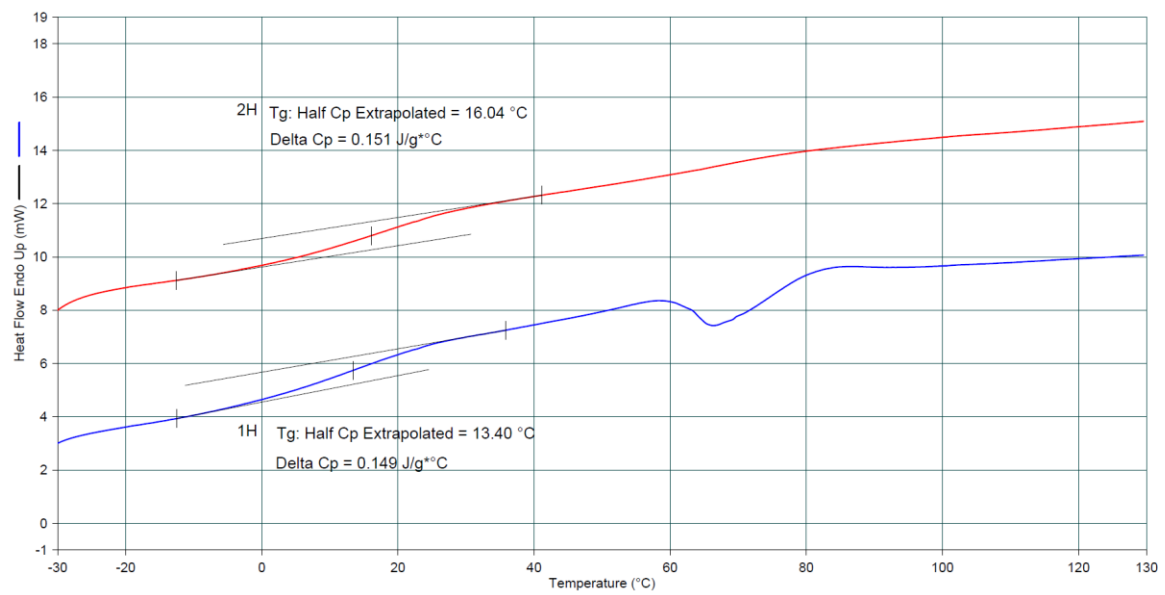
5.5.3.11 KHS-5



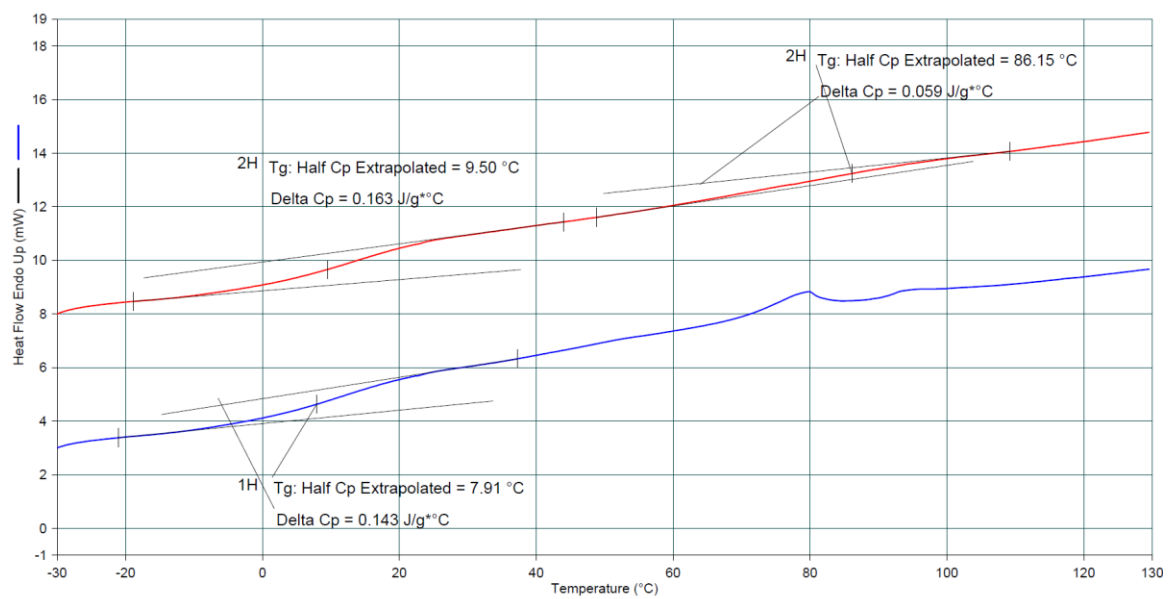
5.5.3.12 KHS-10



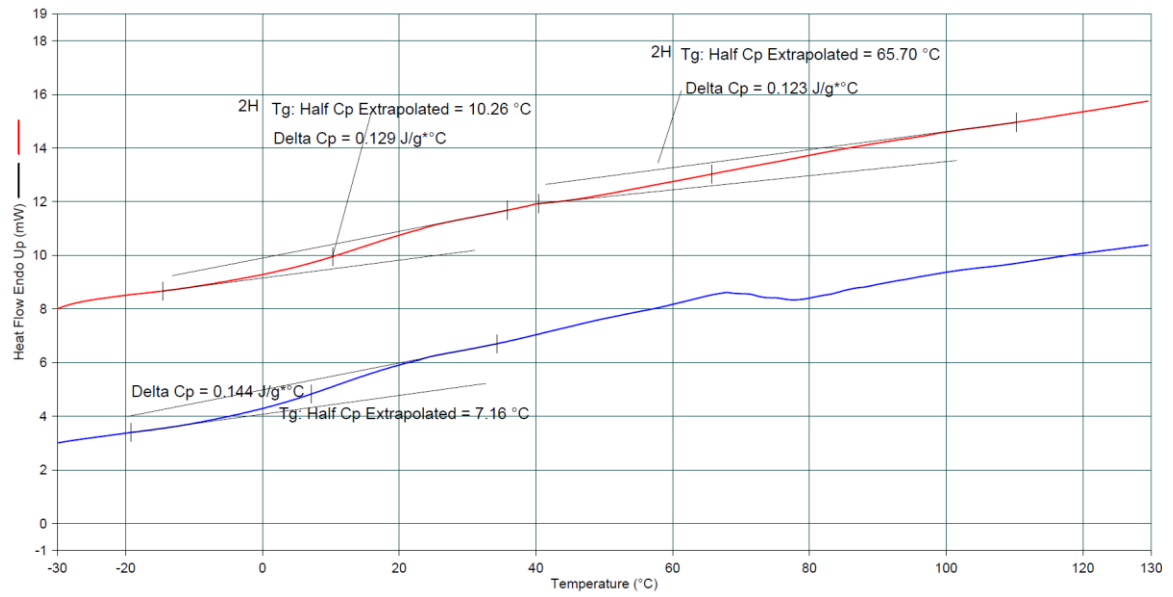
5.5.3.13 KHS-20



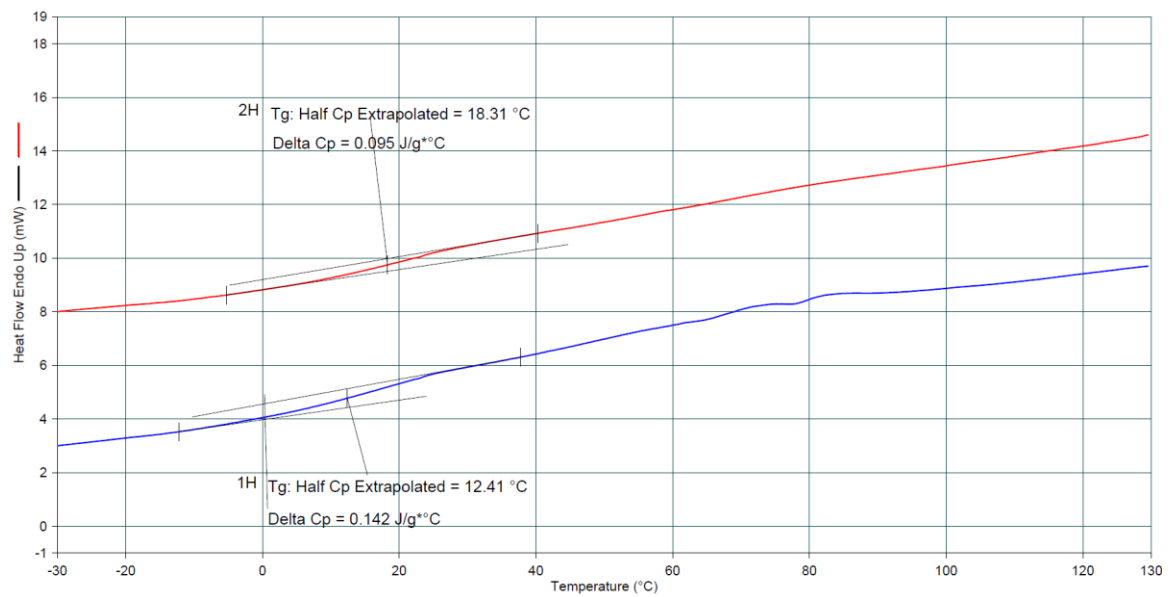
5.5.3.14 KCS-5



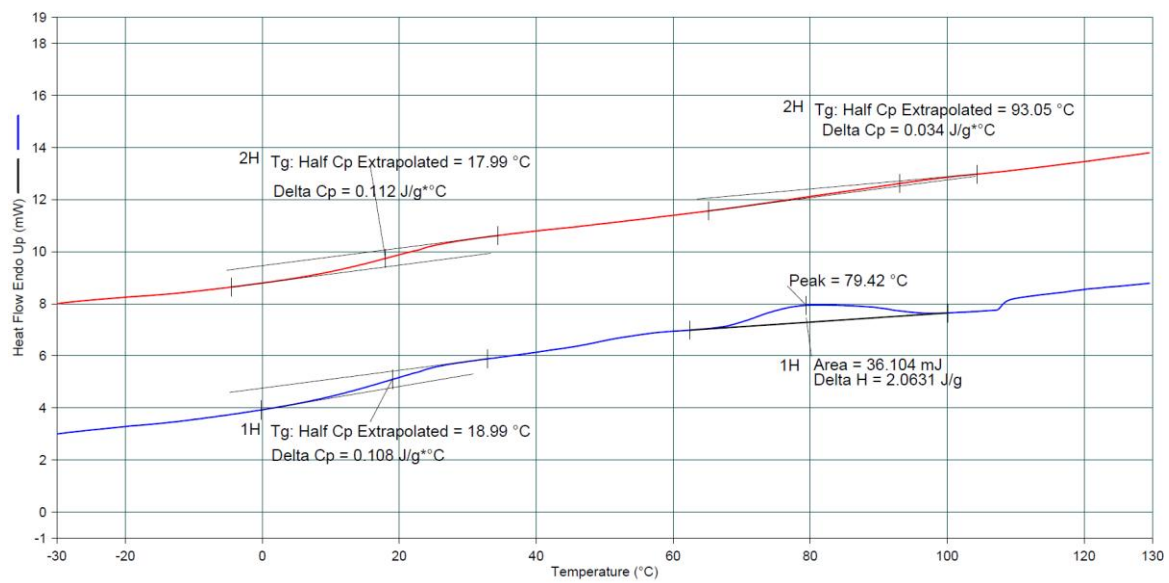
5.5.3.15 KCS-10



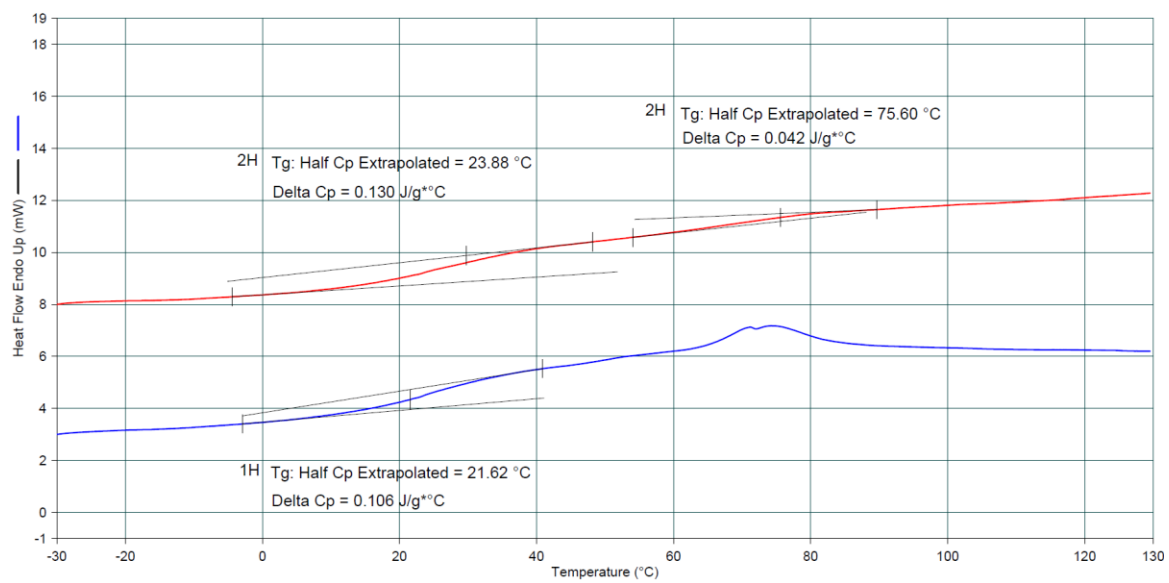
5.5.3.16 KCS-20



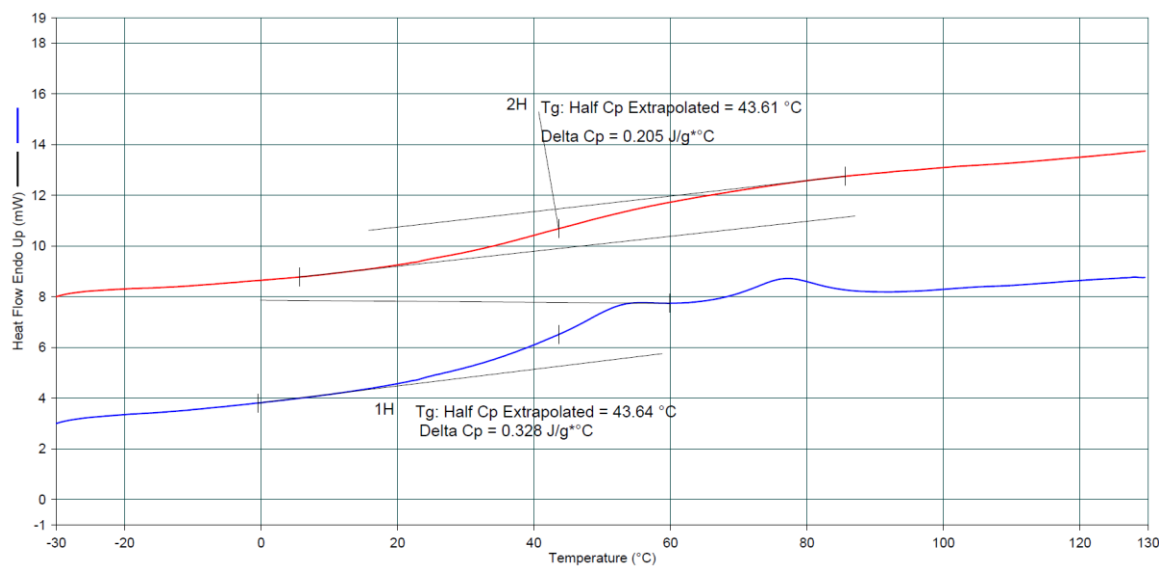
5.5.3.17 KBS-5



5.5.3.18 KBS-10

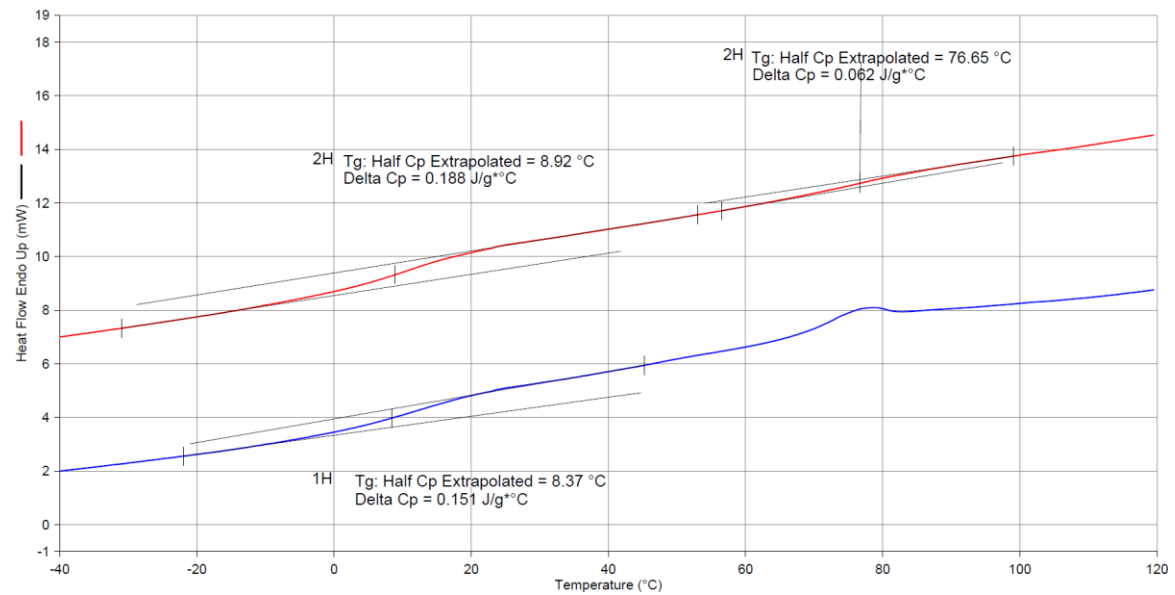


5.5.3.19 KBS-20

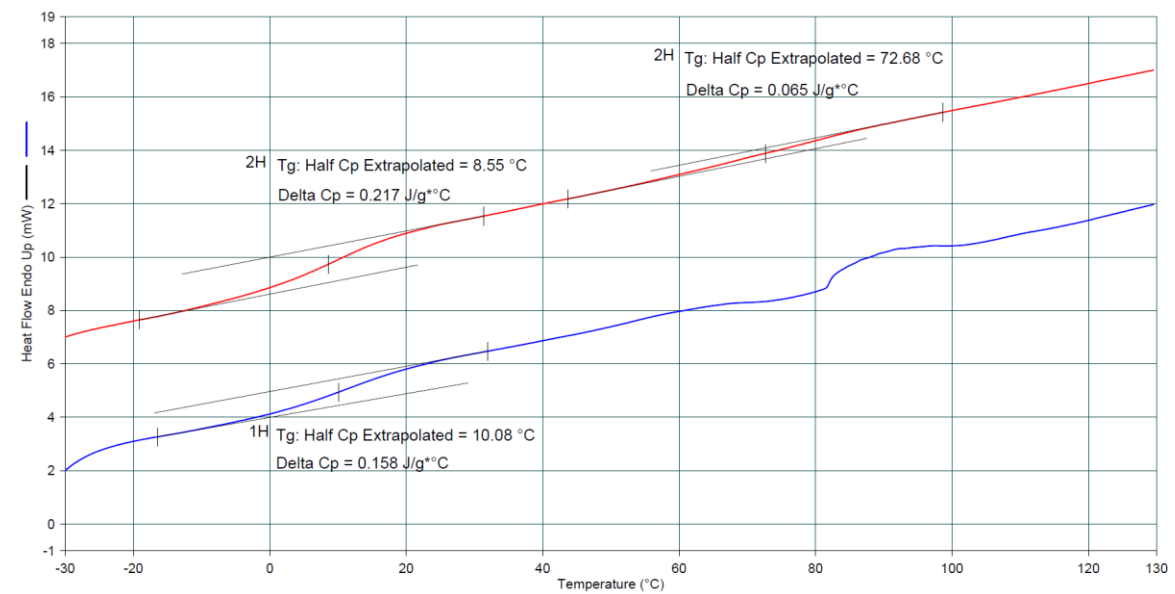


5.5.4 Inverse Kern-Schale-Morphologie

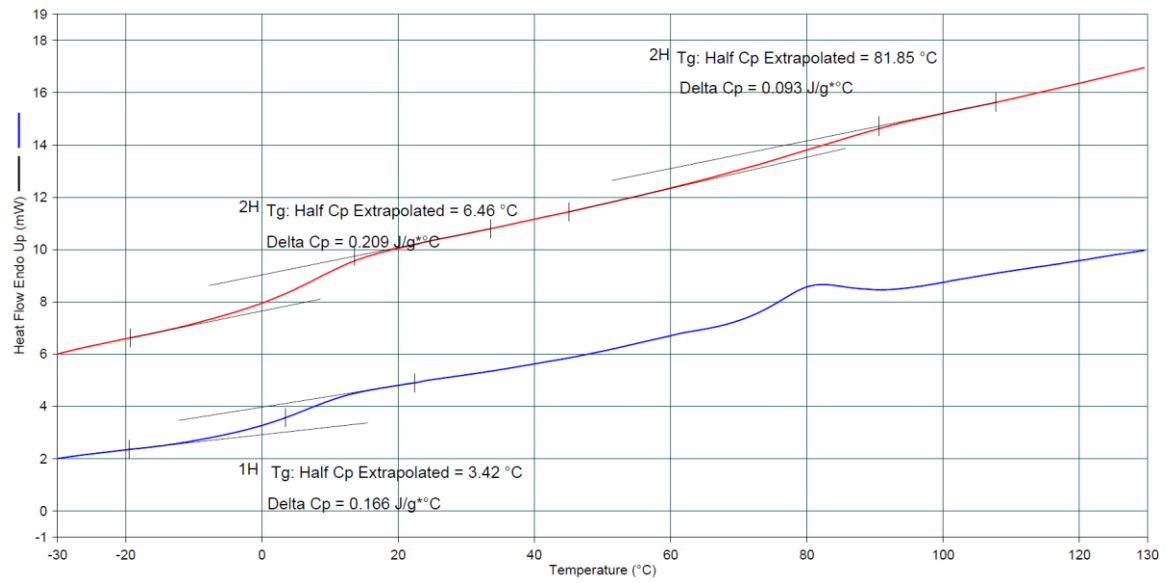
5.5.4.1 IKS-6 (COOH-Referenz)



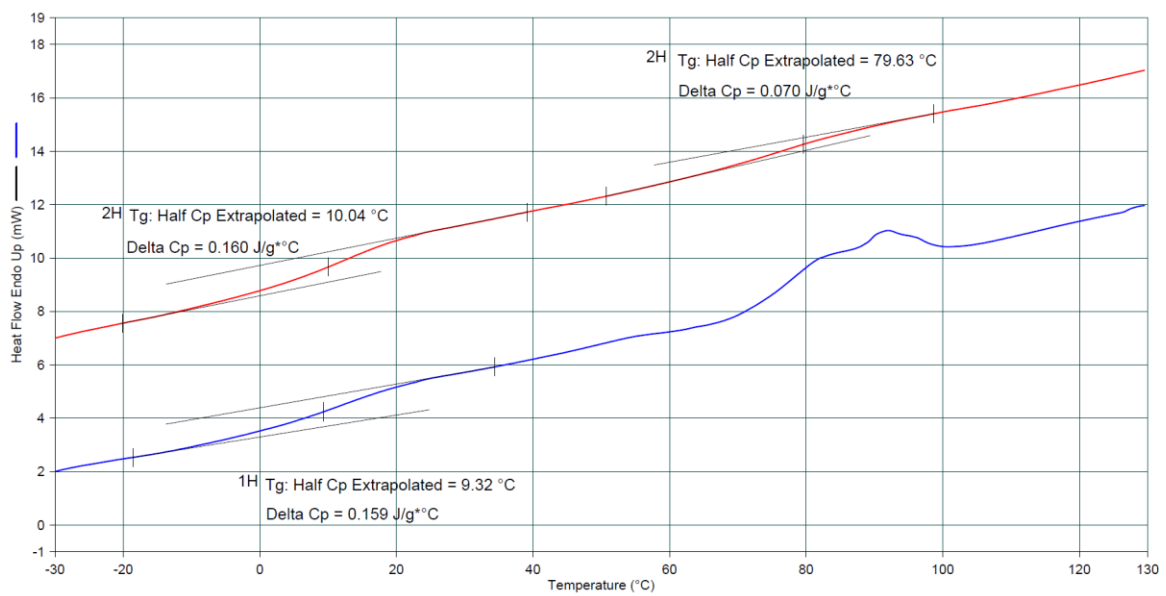
5.5.4.2 IKS-8 (OH-Referenz)



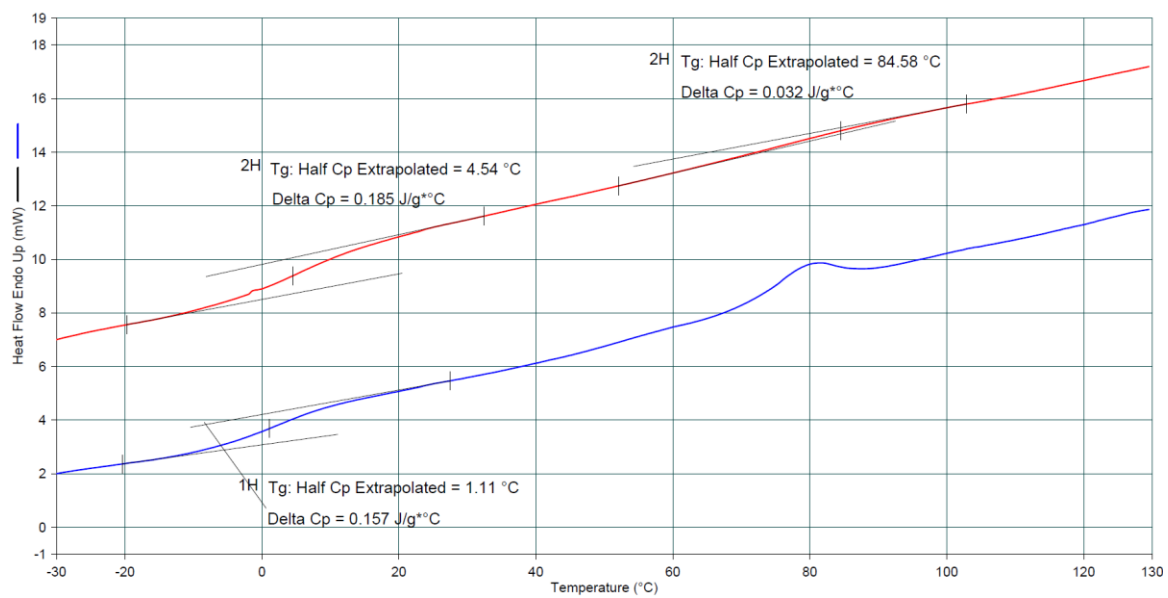
5.5.4.3 IPS-5



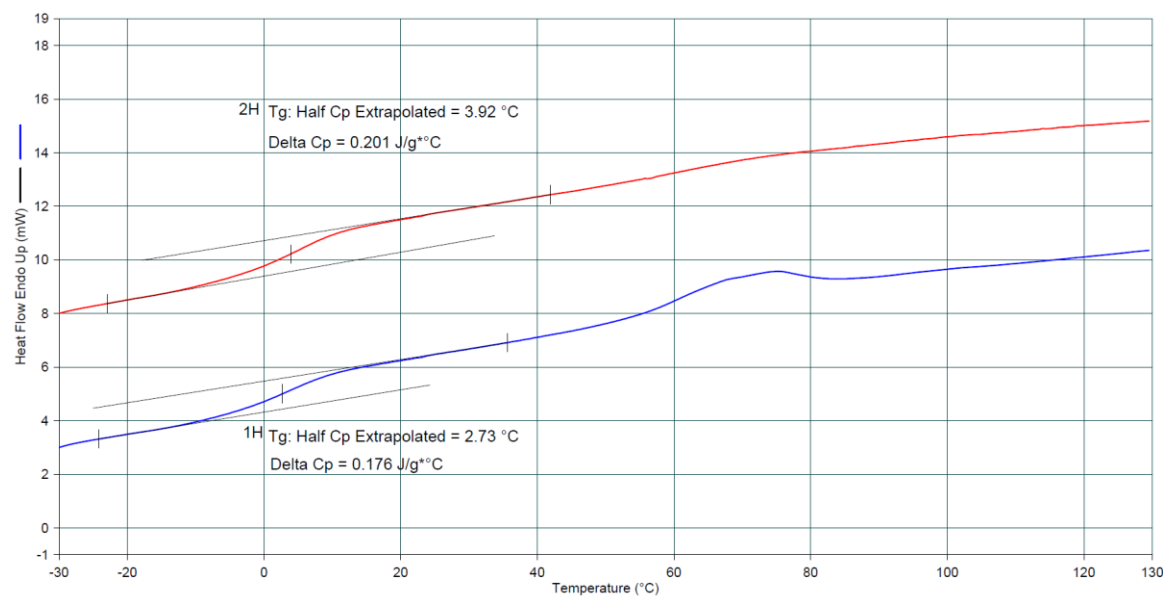
5.5.4.4 IPS-10



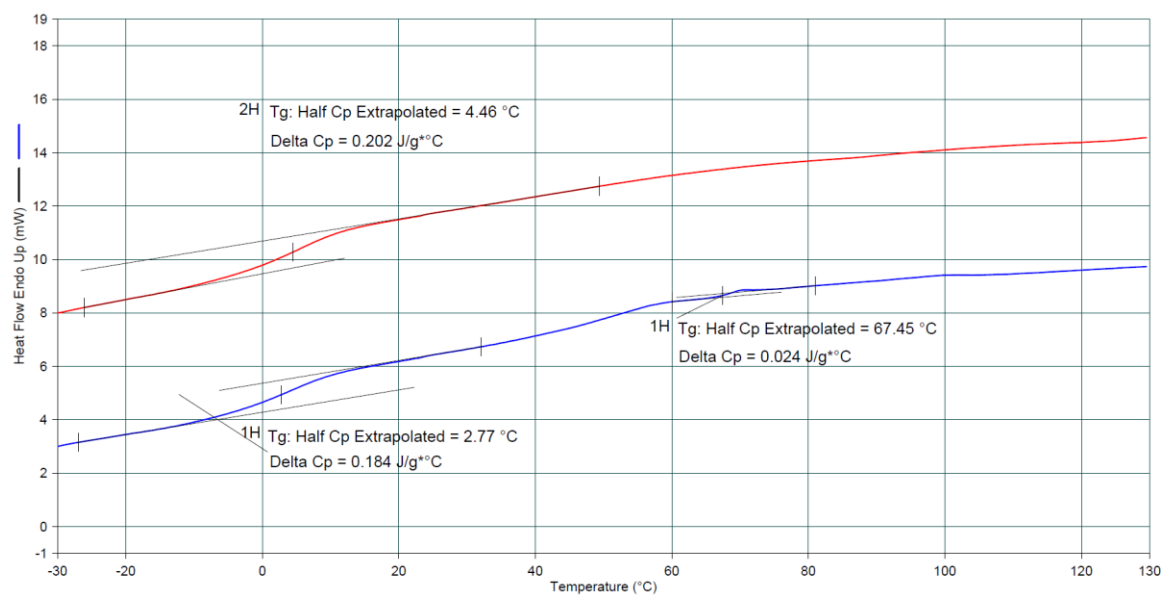
5.5.4.5 IPS-20



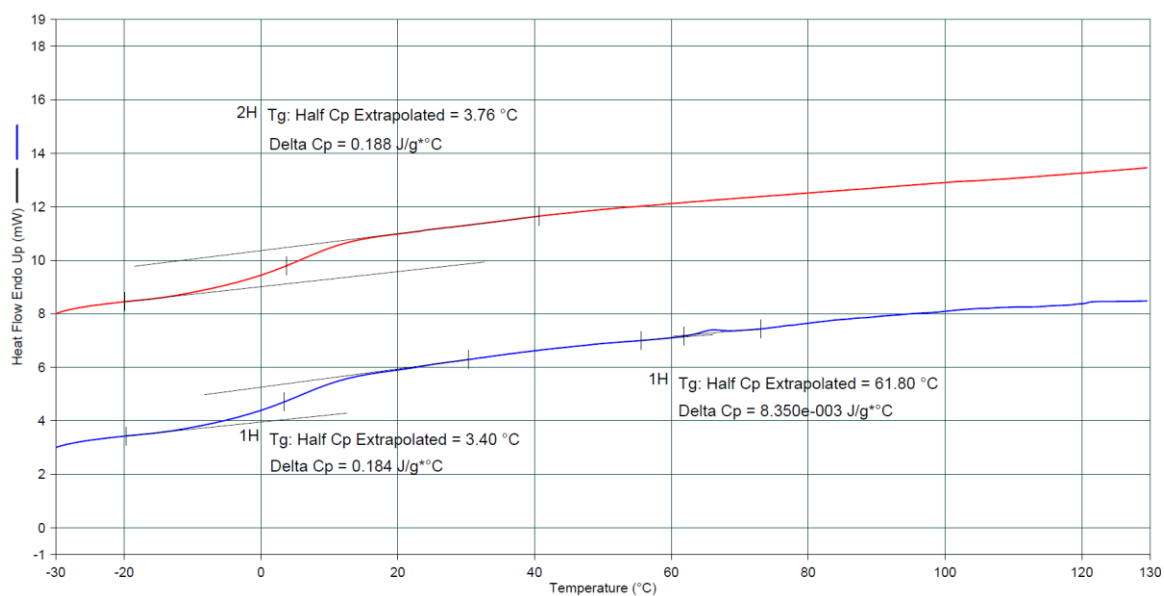
5.5.4.6 IES-5



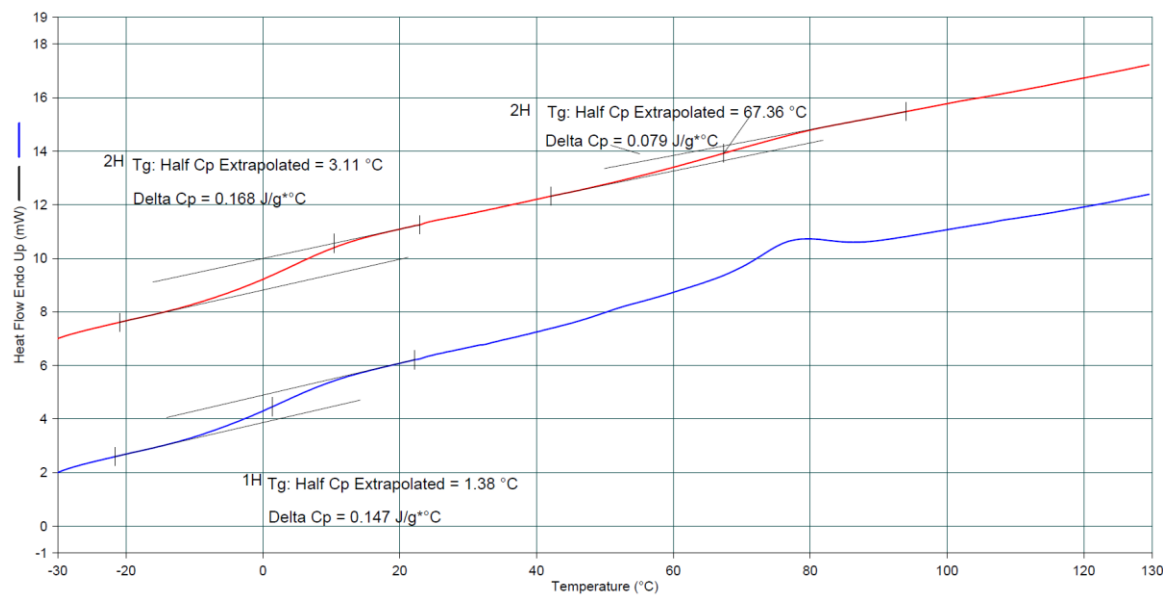
5.5.4.7 IES-10



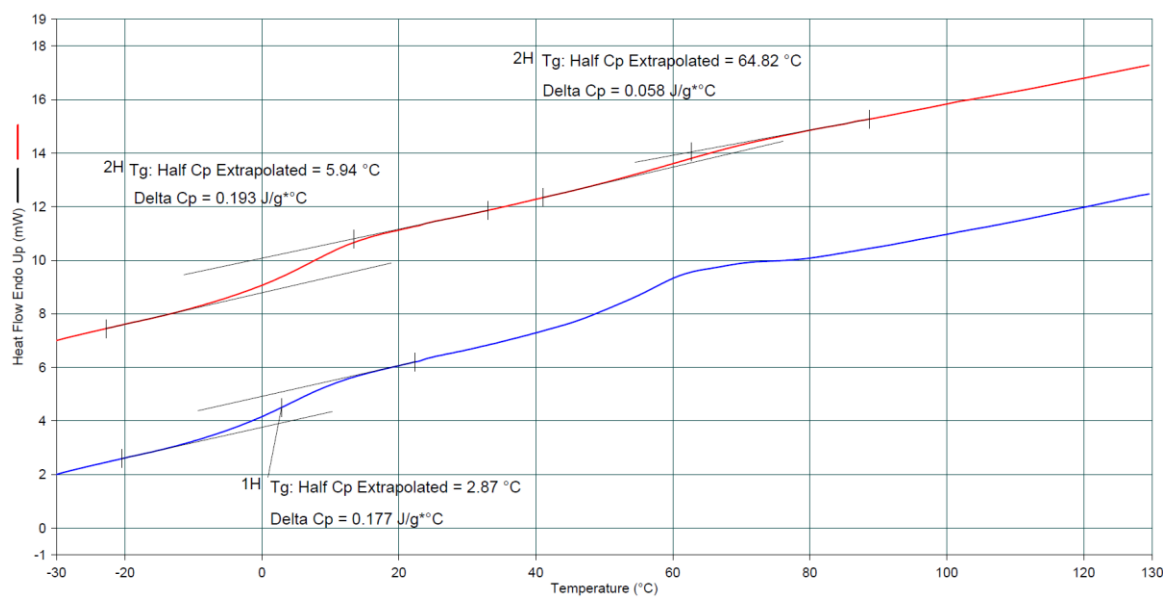
5.5.4.8 IES-20



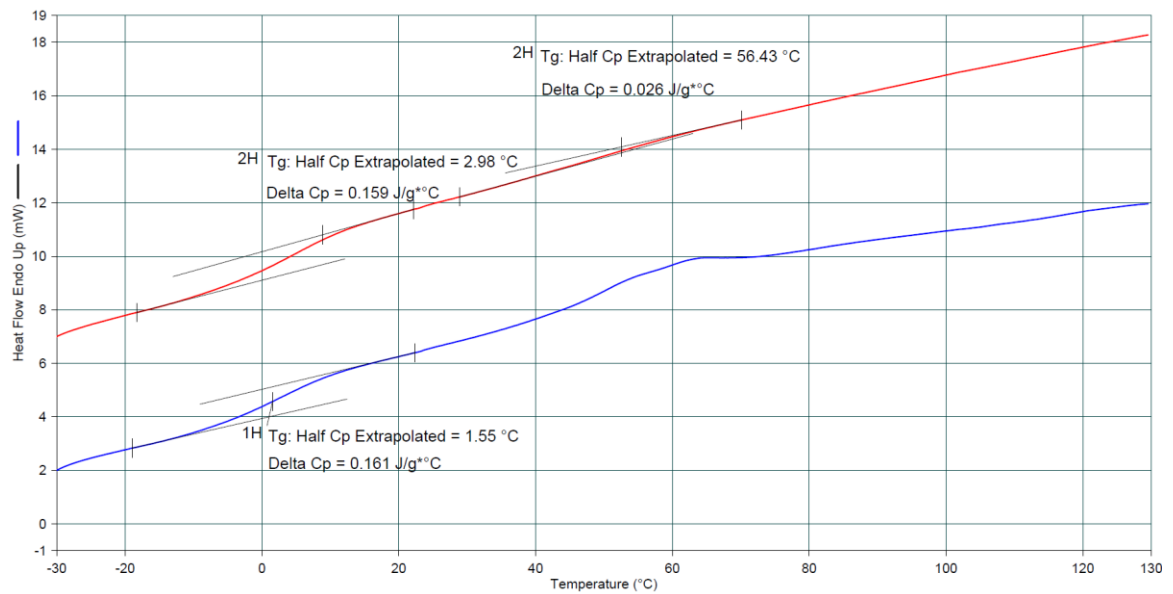
5.5.4.9 IVS-5



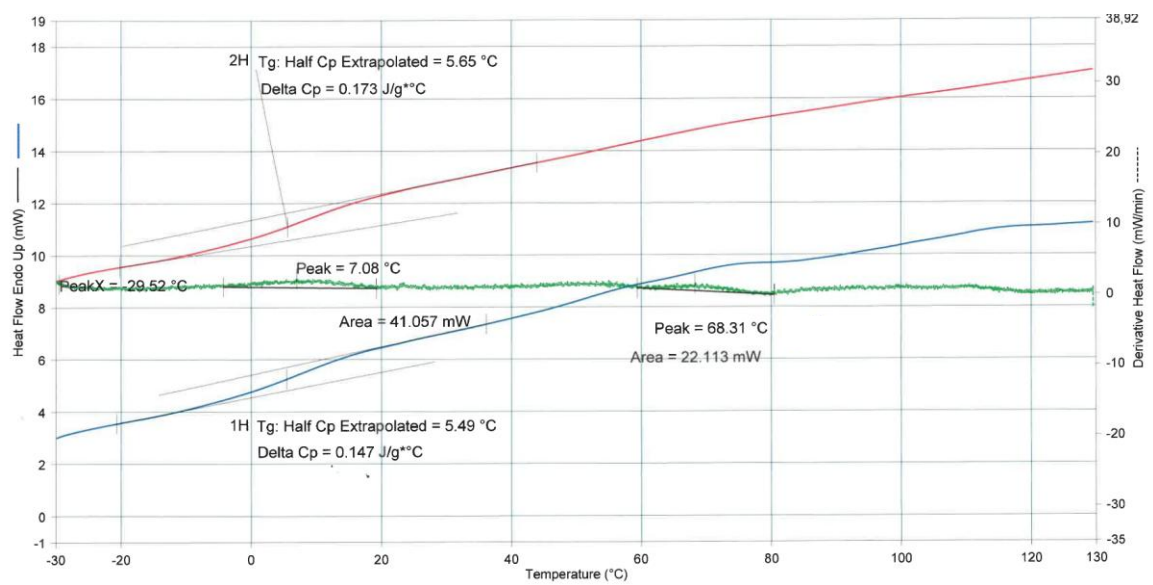
5.5.4.10 IVS-10



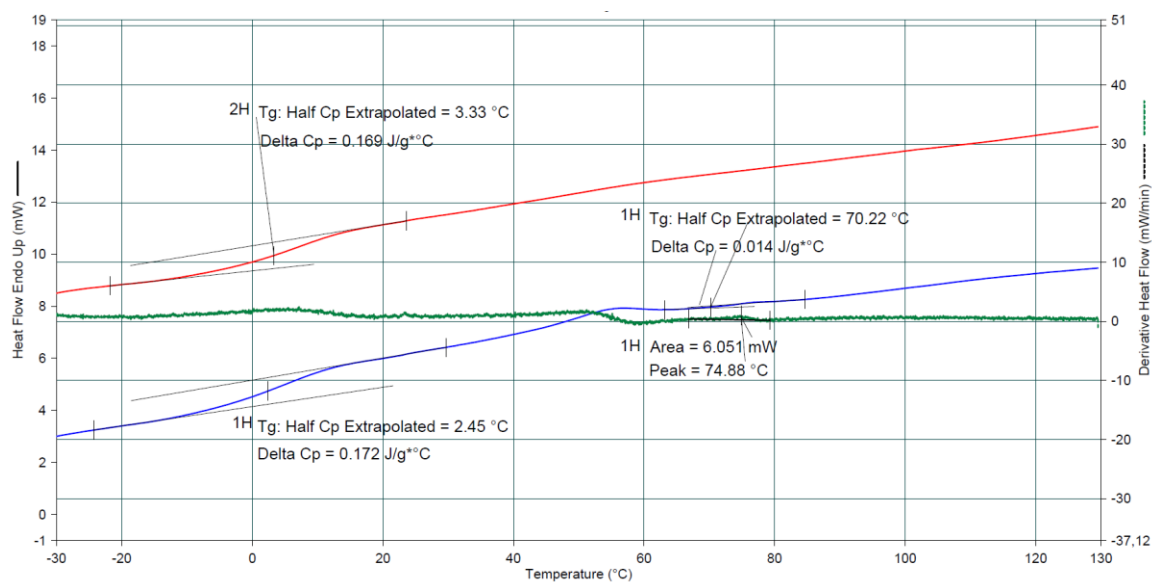
5.5.4.11 IVS-20



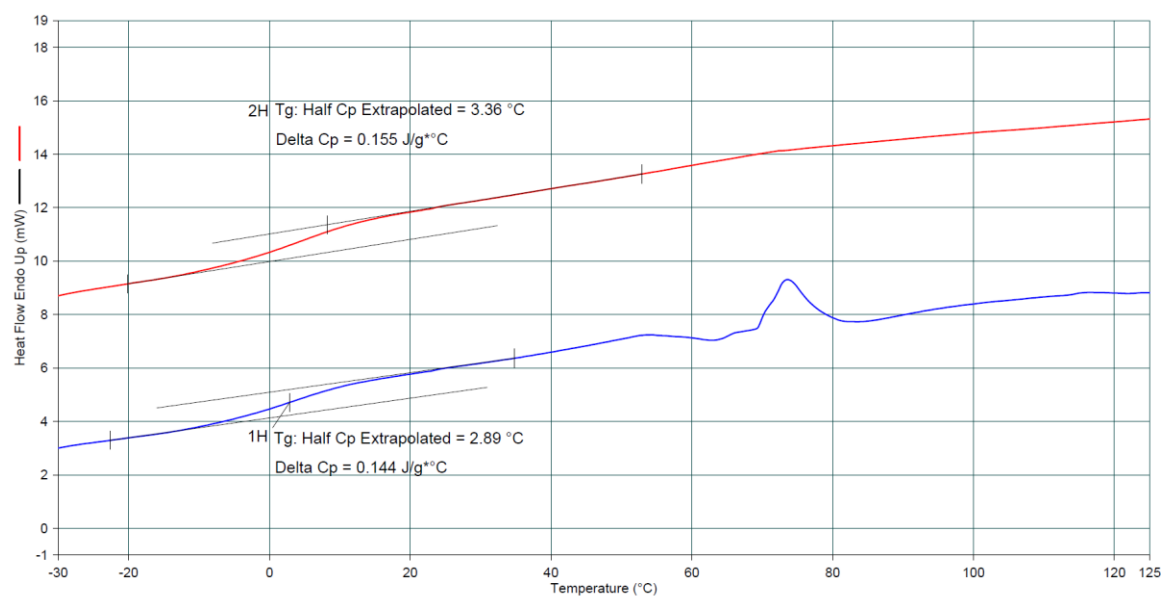
5.5.4.12 IHS-5



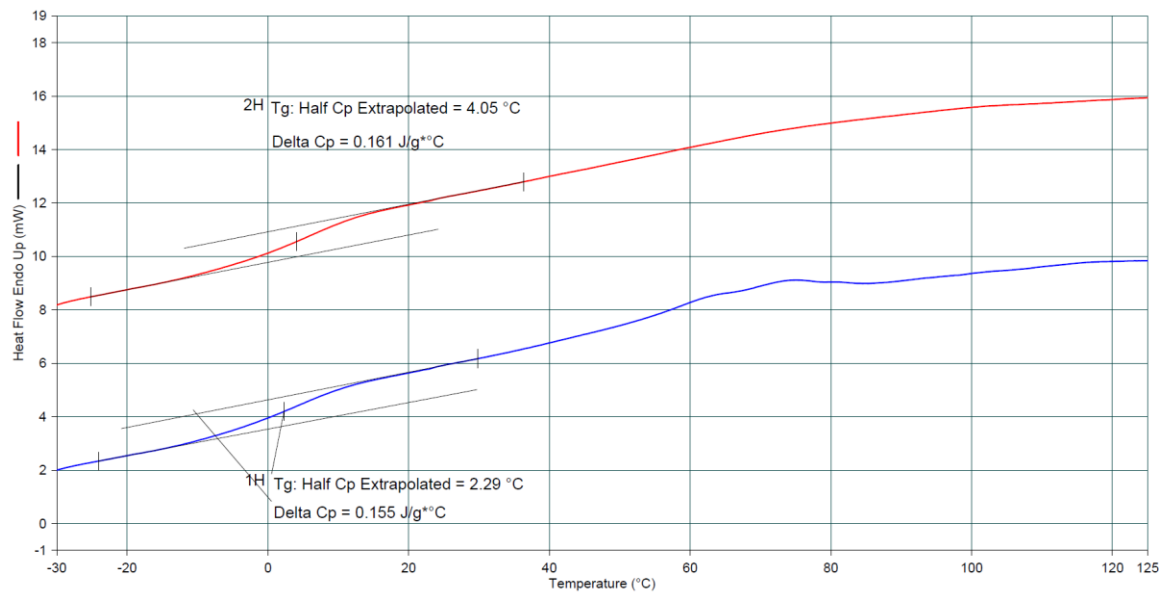
5.5.4.13 IHS-10



5.5.4.14 ICS-5



5.5.4.15 ICS-10



5.6 Wasseraufnahme

5.6.1 Einphasiger Latexpartikel

Tabelle 5-19: Wasseraufnahme und Wasseraufnahmerate der freien Filme des einphasigen Latexpartikels nach 30 Tagen Lagerung in VE-Wasser bei 23 °C.

Latex		M_t^a [%]	SD^b [%]	dM_t/dt^c [$10^{-3} M_t h^{-1}$]	R^2 [-]
Referenz		13,8	1,1	0,9	0,96
SP	5	17,4	0,1	1,1	0,95
	10	11,9	0,4	0,6	0,97
	20	20,2	1,0	0,9	0,97
SE	5	16,0	0,3	0,9	0,98
	10	20,3	0,2	1,2	0,98
	20	9,8	0,3	0,5	0,97
SV	5	19,2	0,3	1,3	0,99
	10	17,4	0,3	0,9	0,98
	20	15,0	0,5	0,9	0,97
SH	5	10,3	0,2	0,6	0,94
	10	15,2	0,2	1,2	0,97
	20	14,9	0,2	1,5	0,97
SC	5	14,5	0,6	1,1	1,00
	10	19,3	1,6	1,3	0,98
	20	19,4	2,7	1,5	0,99
SB	5	19,1	0,0	1,0	0,96
	10	19,4	1,6	1,2	0,98
	20	11,4	0,0	0,8	0,95

^a Wasseraufnahme nach 30 d mit Gleichung 5.6, ^b Standardabweichung, ^c Wasseraufnahmerate aus linearer Regression der relativen Massenzunahme innerhalb der ersten 72 h.

5.6.2 Kern-Schale-Morphologie

Tabelle 5-20: Wasseraufnahme und Wasseraufnahmerate der freien Filme der weichen Kern/harte Schale-Morphologie nach 30 Tagen Lagerung in VE-Wasser bei 23 °C.

Latex		M_t^a [%]	SD^b [%]	dM_t/dt^c [$10^{-3} M_t h^{-1}$]	R^2 [-]
Referenz		21,0	1,2	1,0	0,99
KPS	5	14,2	0,4	0,9	0,98
	10	10,8	0,2	0,9	0,98
	20	9,9	0,2	0,6	0,98
KES	5	12,3	2,2	0,8	0,94
	10	10,0	0,4	0,7	0,93
	20	11,9	0,2	0,8	0,93
KVS	5	15,3	0,1	0,8	0,97
	10	11,7	0,3	0,8	0,95
	20	12,9	0,9	0,7	0,95
KHS	5	9,7	0,3	0,7	0,93
	10	9,5	0,2	0,8	0,85
	20	9,8	0,4	0,6	0,95
KCS	5	8,5	0,1	0,5	0,96
	10	15,2	0,2	0,5	0,96
	20	9,3	0,5	0,6	0,93
KBS	5	7,3	0,0	0,6	0,92
	10	6,5	0,2	0,6	0,93
	20	4,8	0,2	0,4	0,92

^a Wasseraufnahme nach 30 d mit Gleichung 5.6, ^b Standardabweichung, ^c Wasseraufnahmerate aus linearer Regression der relativen Massenzunahme innerhalb der ersten 72 h.

5.6.3 Inverse Kern-Schale-Morphologie

Tabelle 5-21: Wasseraufnahme und Wasseraufnahmerate der freien Filme der inversen weichen Kern/harte Schale-Morphologie nach 30 Tagen Lagerung in VE-Wasser bei 23 °C.

Latex		M_t^a [%]	SD^b [%]	dM_t/dt^c [$10^{-3} M_t h^{-1}$]	R^2 [-]
Referenz	IKS-6	22,5	4,1	0,9	0,97
IPS	5	17,9	1,4	0,9	0,96
	10	22,7	0,5	0,9	0,97
	20	23,4	0,2	1,0	0,97
IES	5	39,6	0,5	1,5	0,98
	10	54,7	1,3	1,7	0,99
	20	34,0 ^d	0,3	14,2 ^d	0,96
IVS	5	29,5	3,1	1,2	0,95
	10	38,4	0,8	1,3	0,96
	20	82,5	3,9	3,9	0,98
Referenz	IKS-8	19,1	0,0	1,1	0,98
IHS	5	21,7	1,0	1,5	0,92
	10	40,7	0,4	2,2	0,99
ICS	5	27,6	0,0	1,3	0,97
	10	30,4	0,5	1,6	0,97

^a Wasseraufnahme nach 30 d mit Gleichung 5.6, ^b Standardabweichung, ^c Wasseraufnahmerate aus linearer Regression der relativen Massenzunahme innerhalb der ersten 72 h, ^d Wasseraufnahme und -rate bis 24 h, Filme sind zerfallen.

5.7 Mechanische Eigenschaften

5.7.1 Einphasiger Latexpartikel

Tabelle 5-22: Ergebnisse aus den Zugversuchen und der Pendeldämpfung nach *König* des einphasigen Latexpartikels.

Latex	E-Modul [MPa]	Streck- spannung [MPa]	Zug- festigkeit [MPa]	Bruch- dehnung [%]	Bruch- energie [J cm ⁻³]	Pendelhärte [s]
Referenz	362 ± 44	19 ± 1	19 ± 1	215 ± 1	30 ± 1	37 ± 1
SP	5	664 ± 63	21 ± 1	22 ± 2	8 ± 3	62 ± 1
	10	753 ± 47	-	23 ± 3	6 ± 0	90 ± 2
	20	n. b. ^a	n. b.	n. b.	n. b.	101 ± 1
SE	5	225 ± 15	9 ± 1	10 ± 1	204 ± 12	16 ± 2
	10	206 ± 10	7 ± 1	12 ± 1	327 ± 22	25 ± 2
	20	37 ± 0	1 ± 0	6 ± 1	466 ± 32	10 ± 2
SV	5	317 ± 42	18 ± 0	19 ± 0	244 ± 42	28 ± 4
	10	304 ± 38	19 ± 2	19 ± 2	205 ± 46	29 ± 3
	20	61 ± 11	10 ± 1	12 ± 1	262 ± 30	24 ± 2
SH	5 ^b	7 ± 1	-	0,7 ± 0,1	85 ± 12	0,4 ± 0,1
	10	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	36 ± 1
	20	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	20 ± 2
SC	5 ^b	40 ± 10	-	2 ± 0	155 ± 23	3 ± 0
	10	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	68 ± 0
	20	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	46 ± 1
SB	5 ^b	55 ± 4	-	3 ± 0	177 ± 5	4 ± 0
	10 ^b	118 ± 12	-	5 ± 0	82 ± 15	4 ± 1
	20	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	51 ± 1

^a n. b., nicht bestimmbar, Filme brechen bei Präparation, ^b mit 2 % Texanol™ und 6 % Butyldiglycol.

5.7.2 Kern-Schale-Morphologie

Tabelle 5-23: Ergebnisse der Zugversuche der weicher Kern/harte Schale-Morphologie.

Latex		E-Modul [MPa]	Streck- spannung [MPa]	Zug- festigkeit [MPa]	Bruch- dehnung [%]	Bruchenergie [J cm ⁻³]
Referenz		327 ± 59	18 ± 2	19 ± 2	226 ± 23	32 ± 2
KPS	5	756 ± 75	28 ± 1	28 ± 1	148 ± 12	30 ± 2
	10	901 ± 81	29 ± 0	29 ± 0	22 ± 3	5 ± 0
	20	n. b. ^a	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
KES	5	302 ± 27	18 ± 4	22 ± 3	196 ± 37	31 ± 7
	10	271 ± 21	11 ± 1	13 ± 1	221 ± 20	23 ± 2
	20	226 ± 23	9 ± 1	9 ± 1	203 ± 22	15 ± 2
KVS	5	249 ± 26	17 ± 2	17 ± 2	206 ± 22	27 ± 4
	10	246 ± 11	16 ± 0	16 ± 0	203 ± 6	27 ± 0
	20	142 ± 33	15 ± 1	15 ± 1	132 ± 24	16 ± 3
KHS	5	163 ± 7	7 ± 0	11 ± 1	177 ± 8	14 ± 1
	10	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	20	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
KCS	5	198 ± 23	13 ± 1	14 ± 2	104 ± 30	12 ± 3
	10	98 ± 18	6 ± 1	10 ± 1	155 ± 15	11 ± 1
	20	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
KBS	5	224 ± 8	15 ± 0	15 ± 0	83 ± 13	11 ± 1
	10	159 ± 4	6 ± 0	8 ± 1	114 ± 5	7 ± 0
	20	185 ± 47	14 ± 1	14 ± 1	41 ± 1	5 ± 0

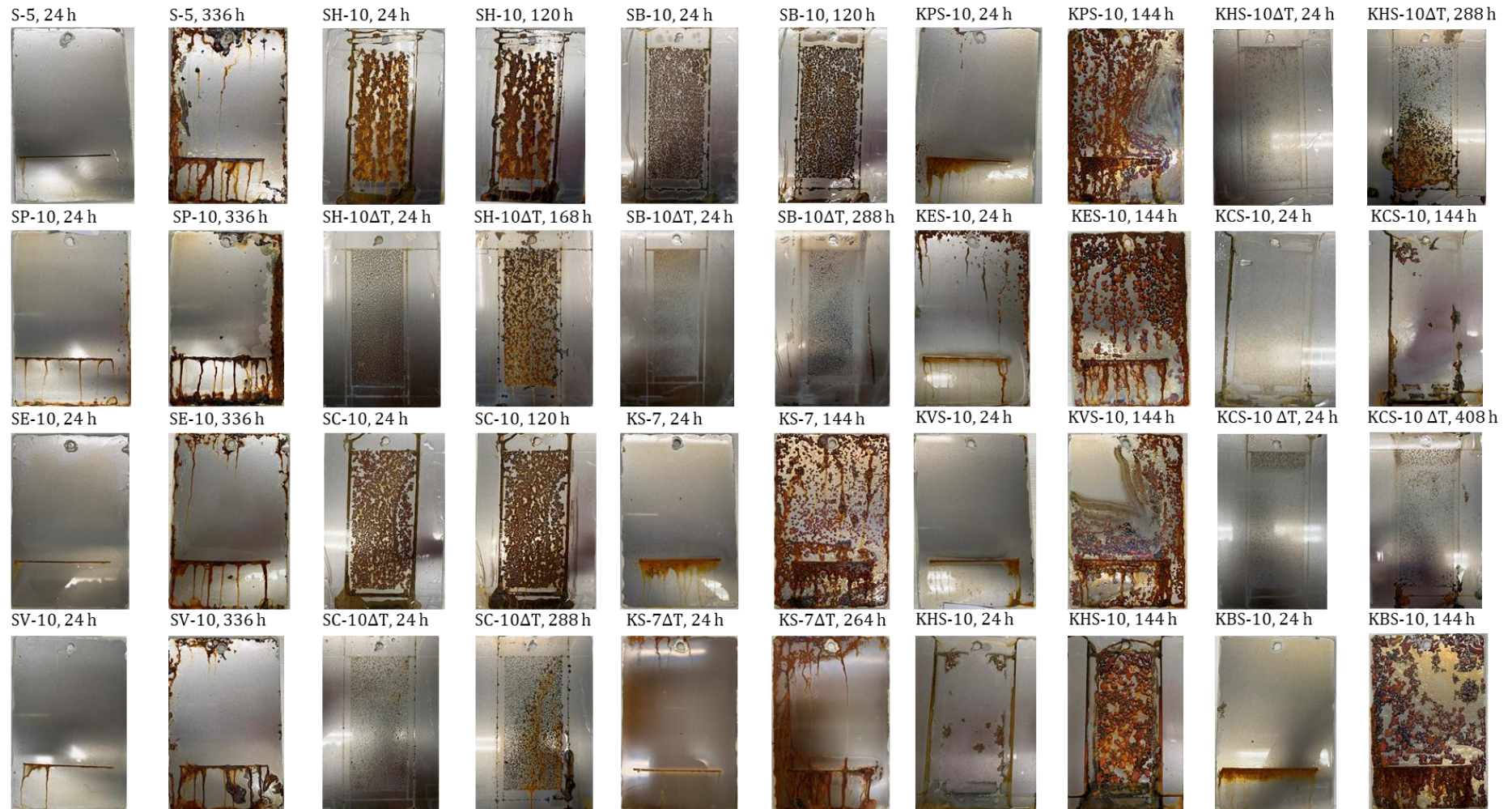
^a nicht bestimmbar, Filme brechen bei Präparation.

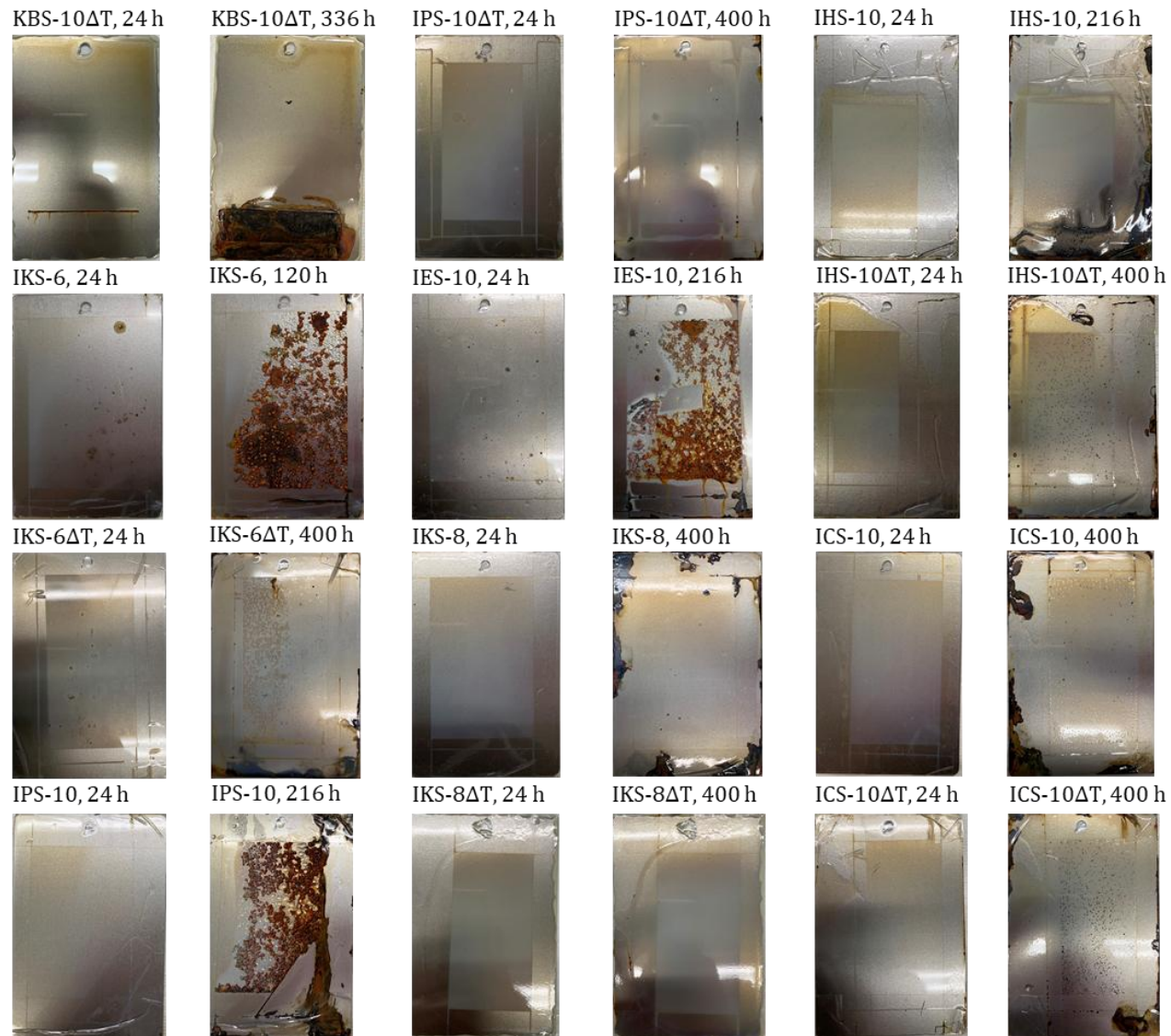
5.7.3 Inverse Kern-Schale-Morphologie

Tabelle 5-24: Ergebnisse der Zugversuche der inversen weicher Kern/harte Schale-Morphologie.

Latex		E-Modul [MPa]	Streck- spannung [MPa]	Zug- festigkeit [MPa]	Bruch- dehnung [%]	Bruchenergie [J cm ⁻³]
COOH-Referenz IKS-6		341 ± 16	16 ± 2	18 ± 2	205 ± 32	31 ± 3
OH-Referenz IKS-8		107 ± 8	8 ± 0	11 ± 1	300 ± 25	26 ± 3
IPS	5	351 ± 22	14 ± 1	14 ± 1	193 ± 20	23 ± 2
	10	335 ± 42	12 ± 1	15 ± 1	237 ± 23	28 ± 3
	20	307 ± 62	14 ± 1	14 ± 0	194 ± 19	20 ± 3
IES	5	171 ± 38	7 ± 0	9 ± 1	314 ± 16	23 ± 2
	10	153 ± 53	11 ± 1	14 ± 2	284 ± 32	34 ± 4
	20	24 ± 6	1 ± 0	5 ± 0	653 ± 18	20 ± 1
IVS	5	209 ± 16	13 ± 2	18 ± 1	293 ± 15	40 ± 4
	10	171 ± 20	7 ± 0	12 ± 0	335 ± 16	30 ± 2
	20	55 ± 11	5 ± 0	9 ± 1	461 ± 31	28 ± 2
IHS	5	61 ± 11	-	10 ± 1	367 ± 26	25 ± 2
	10	29 ± 2	-	5 ± 0	403 ± 16	13 ± 1
ICS	5	92 ± 15	6 ± 0	9 ± 1	249 ± 30	19 ± 2
	10	49 ± 5	-	9 ± 1	396 ± 29	22 ± 2

5.8 Salzsprühnebelprüfung





6. Literatur

1. Böhnstedt, H.-J. *Korrosionsschutz mit wäßrigen Lacksystemen. Aufbau - Eigenschaften - Abgrenzung - Verarbeitung - Praxiserfahrungen - Problemlösungen*; Expert: Renningen-Malmsheim, 1997.
2. Brock, T.; Groteklaes, M.; Mischke, P. *Lehrbuch der Lacktechnologie*, 2nd ed.; Vincentz Verlag: Hannover, 1998.
3. Goldschmidt, A.; Streitberger, H.-J. *BASF-Handbuch Lackiertechnik*; Vincentz Verlag: Hannover, 2002.
4. Sørensen, P. A.; Kiil, S.; Dam-Johansen, K.; Weinell, C. E. *J Coat Technol Res* **2009**, 6 (2), 135–176.
5. Sander, J. *Korrosionsschutz durch Beschichtungen*; Vincentz Network, 2011.
6. Dornbusch, M.; Christ, U.; Rasing, R. *Epoxidharze. Grundlagen und Anwendungen*; Vincentz Network: Hannover, 2015.
7. Bayer, F.; Capell, A. W.; Gormanns, G.; Nicolai, O.; Pflugfelder, J. *Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Beschichtungssysteme. Leistungsbereich DIN EN ISO 12944*; Frankfurt/Main und Köln, 2018.
8. Almeida, E.; Santos, D.; Uruchurtu, J. *Prog. Org. Coat.* **1999**, 37, 131–140.
9. Winnik, M. A.; Feng, J. *J. Coat. Technol.* **1996**, 68 (852), 39–50.
10. Schlarb, B.; Gyopar Rau, M.; Haremza, S. *Prog. Org. Coat.* **1995**, 26, 207–215.
11. Schlarb, B.; Haremza, S.; Heckmann, W.; Morrison, B. R.; Müller-Mall, R.; Gyopar Rau, M. *Prog. Org. Coat.* **1996**, 29, 201–208.
12. Lovell, P. A., El-Aasser, M. S., Eds. *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*; J. Wiley: Chichester, 1997.
13. Zhao, C. L.; Roser, J.; Heckmann, W.; Zosel, A.; Wistuba, E. *Prog. Org. Coat.* **1999**, 35, 265–275.
14. Schuler, B.; Baumstark, R.; Kirsch, S.; Pfau, A.; Sandor, M.; Zosel, A. *Prog. Org. Coat.* **2000**, 40, 139–150.
15. Overbeek, A.; Nabuurs, T.; Bückmann, F. *Paint and Coatings Industry* **2001**, 17 (8), 40–53.
16. Snuparek, J.; Kadrnka, B.; Ritz, P. *Macromol. Symp.* **2002**, 187, 367–376.
17. Sundberg, D. C.; Durant, Y. G. *Polym. React. Eng.* **2007**, 11 (3), 379–432.
18. Overbeek, A. *J Coat Technol Res* **2010**, 7 (1), 1–21.
19. van Herk, A. M. *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation*, 2nd ed.; J. Wiley: Chichester, 2013.

20. Jiang, S.; van Dyk, A.; Maurice, A.; Bohling, J.; Fasano, D.; Brownell, S. *Chemical Society reviews* **2017**, *46* (12), 3792–3807.
21. Distler, D. *Wässrige Polymerdispersionen. Synthese, Eigenschaften, Anwendungen*; Wiley-VCH: Weinheim, 1999.
22. Baumstark, R.; Schwartz, M.; Zorll, U. *Dispersionen für Bautenfarben. Acrylsysteme in Theorie und Praxis*; Vincentz: Hannover, 2001.
23. Poth, U.; Schwalm, R.; Baumstark, R.; Schwartz, M. *Acrylatharze*; Vincentz Network: Hannover, 2014.
24. Klesse, W.; Markert, G.; Weber, M. Mehrphasige, wässrige Kunststoffdispersion und ihre Verwendung in Überzugsmitteln. EP 0 376 096 B1, 04.07.1990,
25. Langerbeins, K.; Klesse, W.; Tessmer, D.; Elser, W.; Geyer, H.-J. Bindemittel für wässrige Glanzfarben. EP 0 379 892 B1, 10.11.1993,
26. Müller-Mall, R.; Melan, M.; Wistuba, E.; Matthael, L. Verfahren zur Herstellung von Polymer-Dispersionen, die blockfeste Filme bilden. EP 0 184 091 B1, 08.11.1989,
27. Balk, R.; Tuchbreiter, A.; Lohmeijer, B. Wässrige, mehrstufige Polymerisatdispersion, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Bindemittel für die Beschichtung von Untergründen. WO 2012/130712 A1, 04.10.2012,
28. Morgan, L.; Esser, R. J.; Jensen, D. P. Stable emulsion polymers and methods of preparing same. EP 0 338 486, 17.04.1989,
29. Mestach, D.; Weber, M.; Delaunoit, G.; Pilaszek, W. Aqueous cross-linkable polymer composition for use in coatings.
30. Lee, D. I.; Ishikawa, T. J. *Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1983**, *21*, 147–154.
31. Atkins, P. W.; Paula, J. de. *Physikalische Chemie*, 4th ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
32. Stubbs, J. M.; Sundberg, D. C. *J Coat Technol Res* **2008**, *5* (2), 169–180.
33. P. R. Sperry; B. S. Snyder; M. L. O'Dowd; P. M. Lesko. *Langmuir* **1994**, *10*, 2619–2628.
34. Tsavalas, J. G.; Sundberg, D. C. *Langmuir* **2010**, *26* (10), 6960–6966.
35. Voogt, B.; Huinink, H.; van de Kamp-Peeters, L.; Erich, B.; Scheerder, J.; Venema, P.; Adan, O. *Polymer* **2019**, *166*, 206–214.
36. Soleimani, M.; Haley, J. C.; Lau, W.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **2010**, *43* (2), 975–985.
37. Lee, D. I.; Chen, F. B. *J Coat Technol Res* **2007**, *4* (2), 161–165.
38. Powanda, T. M.; Patella, R. F.; Kuzma, E. J. Dispersion polymerization process using hydroxyalkyl acrylate as protective colloids. US 3,957,711, 18.05.1976,
39. Elizalde, O.; Amthor, S. Polymerdispersionen für den Korrosionsschutz. WO2011/080067 A2, 07.07.2011,
40. Baumstark, R.; Roser, J.; Portugall, M.; Zosel, A. *Prog. Org. Coat.* **1998**, *34*, 245–246.

41. González, I.; Mestach, D.; Leiza, J. R.; Asua, J. M. *Prog. Org. Coat.* **2008**, *61* (1), 38–44.
42. Trumbo, D. L.; Biale, J. Seed polymerized latex having a gradient polymeric morphology and process for preparing the same. EP 0 853 636 B1, 31.05.2000,
43. Nabuurs, T.; Scheerder, J.; Buckmann, A.; Overbeek, G. C. Polymer composition comprising a polymer having a gradient polymeric morphology. EP 1 434 803 B1, 25.11.2009,
44. Peters, A.; Overbeek, G. C.; Buckmann, A.; Padget, J. C.; Annable, T. *Prog. Org. Coat.* **1996**, *29*, 183–194.
45. Guyot, A.; Chu, F.; Schneider, C.; Graillat, C.; McKenna, T. F. L. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1573–1615.
46. Landfester, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22* (12), 896.
47. Pyun, J.; Matyjaszewski, K. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (10), 3436–3448.
48. Asua, J. M. *J. Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1283.
49. Bourgeat-Lami, E. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2002**, *2* (1), 1–24.
50. Castelvetro, V.; Vita, C. de. *Adv. Colloid Interf. Sci.* **2004**, *108-109*, 167–185.
51. Guyot, A.; Landfester, K.; Joseph Schork, F.; Wang, C. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32* (12), 1439–1461.
52. Bon, S. A. F., Herk, A. M., Eds. *Hybrid Latex Particles. Preparation with (Mini)emulsion Polymerization*, 2010th ed.; Springer: Berlin, 2011.
53. McKenna, T. F. L.; Charleux, B.; Bourgeat-Lami, E.; D'Agosto, F.; Lansalot, M. *J Coat Technol Res* **2014**, *11* (2), 131–141.
54. Qi, D.; Cao, Z.; Ziener, U. *Adv. Colloid Interf. Sci.* **2014**, *211*, 47–62.
55. Paulis, M.; Asua, J. M. *Macromol. React. Eng.* **2016**, *10* (1), 8–21.
56. Thickett, S. C.; Teo, G. H. *Polym. Chem.* **2019**, *10* (23), 2906–2924.
57. Nabih, N.; Herrmann, U.; Glasser, G.; Lieberwirth, I.; Landfester, K.; Taden, A. *Prog. Org. Coat.* **2013**, *76* (4), 555–562.
58. Diaconu, G.; Paulis, M.; Leiza, J. R. *Macromol. React. Eng.* **2008**, *2* (1), 80–89.
59. Pérez-Martínez, B. T.; Farías-Cepeda, L.; Ovando-Medina, V. M.; Asua, J. M.; Rosales-Marines, L.; Tomovska, R. *Beilstein journal of nanotechnology* **2017**, *8*, 1328–1337.
60. Kuilla, T.; Bhadra, S.; Yao, D.; Kim, N. H.; Bose, S.; Lee, J. H. *Progress in Polymer Science* **2010**, *35* (11), 1350–1375.
61. El-Fattah, M. A.; El Saeed, A. M.; Azzam, A. M.; Abdul-Raheim, A.-R. M.; Hefni, H. H. *Progress in Organic Coatings* **2016**, *101*, 288–296.
62. Nakajima, H.; Dijkstra, P.; Loos, K. *Polymers* **2017**, *9* (10).
63. Picchio, M. L.; Passeggi, M. C.; Barandiaran, M. J.; Gugliotta, L. M.; Minari, R. J. *Progress in Organic Coatings* **2015**, *88*, 8–16.

64. Wu, C.-S. *Macromolecular bioscience* **2005**, 5 (4), 352–361.
65. Thielemans, W.; Can, E.; Morye, S. S.; Wool, R. P. *J Appl Polym Sci* **2002**, 83, 323–331.
66. Podkościelna, B.; Goliszek, M.; Sevastyanova, O. *Pure and Applied Chemistry* **2017**, 89 (1), 161–171.
67. Woo, J.; Toman, A. *Prog. Org. Coat.* **1993**, 21, 371–385.
68. Nabuurs, T.; Baijards, R. A.; German, A. L. *Prog. Org. Coat.* **1996**, 27, 163–172.
69. Wet-Roos, D. de; Knoetze, J. H.; Cooray, B.; Sanderson, R. D. *J Appl Polym Sci* **1999**, 71, 1347–1360.
70. Tsavalas, J. G.; Gooch, J. W.; Schork, F. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 75 (7), 916–927.
71. Ivanchev, S. S.; Pavlyuchenko, V. N.; Byrdina, N. A.; Skrifvars, M.; Koskinen, J. *Russian Journal of Applied Chemistry* **2001**, 74 (2), 309–315.
72. Tsavalas, J. G.; Luo, Y.; Schork, F. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 87 (11), 1825–1836.
73. Zhang, S.-F.; Wang, R.-M.; He, Y.-F.; Song, P.-F.; Wu, Z.-M. *Progress in Organic Coatings* **2013**, 76 (4), 729–735.
74. Figueira, R. B.; Silva, C. J. R.; Pereira, E. V. *J Coat Technol Res* **2015**, 12 (1), 1–35.
75. Kawahara, H.; Goto, T.; Ohnishi, K.; Ogura, H.; Kage, H.; Matsuno, Y. *J Appl Polym Sci* **2001**, 81, 128–133.
76. Taylor, J. W.; Winnik, M. A. *J Coat. Technol. Res.* **2004**, 1 (3), 163–190.
77. Teng, G.; Soucek, M. *Polymer* **2001**, 42 (7), 2849–2862.
78. H. Kawahara; S. Matsufuji; T. Goto; Y. Okamoto; H. Ogura; H. Kage; Y. Matsuno. *Advanced Powder Technol.* **2001**, 12 (4), 521–532.
79. Pan, G.; Wu, L.; Zhang, Z.; Li, D. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 83 (8), 1736–1743.
80. Li, S.-X.; Wang, W.-F.; Liu, L.-M.; Liu, G.-Y. *Polym. Bull.* **2008**, 61 (6), 749–757.
81. Bakhshi, H.; Bouhendi, H.; Zohuriaan-Mehr, M. J.; Kabiri, K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 55, 2771–2780.
82. Mishra, S.; Singh, J.; Choudhary, V. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 115 (1), 549–557.
83. Liu, L.; Li, J.; Zhang, X.; Jin, K. *RSC Adv* **2014**, 4 (88), 47184–47190.
84. Tang, E.; Bian, F.; Klein, A.; El-Aasser, M.; Liu, S.; Yuan, M.; Zhao, D. *Progress in Organic Coatings* **2014**, 77 (11), 1854–1860.
85. Wang, H.; Yang, F.; Zhu, A.; Lu, T.; Kong, F.; Ji, L. *Polym. Bull.* **2014**, 71 (6), 1523–1537.
86. Chen, L.; Hong, L.; Lin, J.-C.; Meyers, G.; Harris, J.; Radler, M. *Journal of colloid and interface science* **2016**, 473, 182–189.
87. Tang, E.; Yao, M.; Du, P.; Yuan, M.; Liu, S. *J Polym Res* **2016**, 23 (9), 270.
88. Zhu, K.; Li, X.; Li, J.; Wang, H.; Fei, G. *J Coat Technol Res* **2017**, 14 (6), 1315–1324.
89. Yao, M.; Tang, E.; Guo, C.; Liu, S.; Tian, H.; Gao, H. *Progress in Organic Coatings* **2017**, 113, 143–150.

90. Garnier, J.; Dufils, P.-E.; Vinas, J.; Vanderveken, Y.; van Herk, A.; Lacroix-Desmazes, P. *Polymer Degradation and Stability* **2012**, 97 (2), 170–177.
91. Qin, G.; Ma, G.; Hou, C.; Wu, J.; Yi, T.; Zhang, R.; Zhang, H.; Hao, X. *J Coat Technol Res* **2016**, 13 (6), 973–980.
92. Antonietti, M.; Tauer, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204 (2), 207–219.
93. Hosler, D.; Burkett, S. L.; Tarkanian, M. J. *Science* **1999**, 284, 1988–1991.
94. H.-G. Elias. *Makromoleküle: Chemische Struktur und Synthesen*, 6th ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 1999.
95. DeFusco, A. J.; Sehgal, K. C.; Bassett, D. R. Overview of Uses of Polymer Latexes. In *Polymeric Dispersions: Principles and applications*; Asua, J. M., Ed.; NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences 335; Springer: Dordrecht, 1997.
96. Chern, C. S. *Progress in Polymer Science* **2006**, 31 (5), 443–486.
97. H. Fickentscher. *Angewandte Chemie* **1938**, 51, 433.
98. Harkins, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 68 (6), 1428–1444.
99. Harkins, W. D. *J. Polym. Sci.* **1950**, 5 (2), 217–251.
100. Smith, W. V.; Ewart, R. H. *J. Chem. Phys.* **1948**, 16 (6), 592.
101. Stockmayer, W. H. *J. Polym. Sci.* **1957**, 24 (106), 314–317.
102. O'Toole, J. T. *J. Appl. Polym. Sci.* **1965**, 9, 1291–1297.
103. Parts, A. G.; Moore D. E.; Watterson, J. G. *Makromol. Chem.* **1965**, 89, 156–164.
104. Gardon, J. L. *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* **1968**, 6 (3), 623–641.
105. Ugelstad, J.; Mörk, P. C.; Aasen, J. O. *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* **1967**, 5 (9), 2281–2288.
106. Harada, M.; Nomura, M.; Kojima, H.; Eguchi, W.; Nagata, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **1972**, 16 (4), 811–833.
107. Gilbert, R. G.; Napper, D. H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1974**, I (70), 391–399.
108. Ugelstad, J.; Hansen, F. K. *Rubber Chem. Technol.* **1976**, 49 (3), 536–609.
109. Blackley, D. C. *Emulsion Polymerisation. Theory and Practice*; Applied Science Publishers LTD: London, 1975.
110. Gilbert, R. G. *Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach*; Academic Press: London, UK, 1995.
111. Maxwell, I. A.; Morrison, B. R.; Napper, D. H.; Gilbert, R. G. *Macromolecules* **1991**, 24, 1629–1640.
112. Gerrens, H. Z. *Elektrochem.* **1956**, 60, 400.
113. Tromsdorff, E.; Köhle, H.; Lagally, P. *Makromol. Chem.* **1948**, 1, 169–198.
114. Norrish, R. G. W.; Smith, R. R. *Nature* **1942**, 150, 336–337.
115. Gardon, J. L. *Brit. Poly. J.* **1970**, 2 (1), 1–12.

116. Priest, W. J. *J. Phys. Chem.* **1952**, 56 (9), 1077–1082.
117. Roe, C. P. *Ind. Eng. Chem.* **1968**, 60 (9), 20–33.
118. Fitch, R. M.; Tsai, C. H. Polymer Colloids. In *Polymer Colloids*; Fitch, R. M., Ed.; Plenum Press: New York, 1971; p 73.
119. Thickett, S. C.; Gilbert, R. G. *Polymer* **2007**, 48 (24), 6965–6991.
120. Hansen, F. K.; Ugelstad, J. J. *Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1978**, 16 (8), 1953–1979.
121. Fitch, R. M.; Tsai, C. H. *Polym. Lett.* **1970**, 8, 703–710.
122. Nazaran, P.; Tauer, K. *Macromol. Symp.* **2007**, 259 (1), 264–273.
123. Fitch, R. M. *Brit. Poly. J.* **1973**, 5 (6), 467–483.
124. Cox, R. A.; Wilkinson, M. C.; Creasey, J. M.; Goodall, A. R.; Hearn, J. J. *Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1977**, 15 (10), 2311–2319.
125. Herrera-Ordóñez, J.; Olayo, R.; Carro, S. J. *Macromol. Sci. Polymer Rev.* **2004**, 44 (3), 207–229.
126. Lichti, G.; Gilbert, R. G.; Napper, D. H. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1983**, 21, 269–291.
127. Feeney, P. J.; Gilbert, R. G.; Napper, D. H. *Macromolecules* **1984**, 17, 2520–2529.
128. Tauer, K.; Kühn, I. *Macromolecules* **1995**, 28, 8122–8128.
129. Ugelstad, J.; El-Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. W. *Polym. Lett. Ed.* **1973**, 11, 503–513.
130. Ugelstad, J.; Hansen, F. K.; Lange, S. *Makromol. Chem.* **1974**, 175, 507–521.
131. Hansen, F. K.; Ugelstad, J. J. *Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1979**, 17, 3069–3082.
132. Chamberlain, B. J.; Napper, D. H.; Gilbert, R. G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1982**, 78, 591–606.
133. Tang, P. L.; Sudol, E. D.; Adams, M.; El-Aasser, M. S.; Asua, J. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, 42 (7), 2019–2028.
134. Musyanovych, A.; Landfester, K. Core-Shell Particles. In *Macromolecular Engineering: Precise Synthesis, Materials Properties, Applications*; Matyjaszewski, K., Gnanou, Y., Leibler, L., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2007.
135. Sundberg, D. C.; Casassa, A. P.; Pantazopoulos, J.; Muscato, M. R.; Kronberg, B.; Berg, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, 41 (78), 1425–1442.
136. Kirsch, S.; Stubbs, J.; Leuninger, J.; Pfau, A.; Sundberg, D. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 91, 2610–2623.
137. Stubbs, J. M.; Sundberg, D. C. *Prog. Org. Coat.* **2008**, 61 (2-4), 156–165.
138. Chen, Y.-C.; Dimonie, V.; Shaffer, O. L.; El-Aasser, M. S. *Polym. Int.* **1993**, 30, 185–194.
139. Wessling, R. A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1968**, 12 (2), 309–319.
140. Gerrens, H. *J. Polym. Sci. C* **1969**, 27, 77–93.
141. Snuparek, J. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1974**, 37 (509), 1–9.
142. Morgan, L. W. *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, 27, 2033–2042.

143. Sajjadi, S.; Brooks, B. W. *Chem. Eng. J.* **2000**, *55*, 4757–4781.
144. Sajjadi, S.; Brooks, B. W. *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* **2000**, *38*, 528–545.
145. Zhao, K.; Sun, P.; Liu, D.; Dai, G. *European Polymer Journal* **2004**, *40* (1), 89–96.
146. El-Aasser, M. S.; Fitch, R. M. *Future Directions in Polymer Colloids*; Springer: Dordrecht, 1987.
147. Jasinski, F.; Teo, V. L.; Kuchel, R. P.; Mballa Mballa, M.; Thickett, S. C.; Brinkhuis, R. H. G.; Weaver, W.; Zetterlund, P. B. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (3), 495–499.
148. Lefebvre, M. D.; La Olvera de Cruz, M.; Shull, K. R. *Macromolecules* **2004**, *37* (3), 1118–1123.
149. Zhang, X.; Wei, X.; Yang, W.; Li, Y.; Chen, H. *J Coat Technol Res* **2012**, *9* (6), 765–774.
150. Asua, J. M. *J. Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39* (10), 1797–1826.
151. Chou, Y. J.; El-Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. W. *J. Dispers. Sci. Technol.* **2010**, *1* (2), 129–150.
152. Rodriguez, V. S.; El-Aasser, M. S.; Asua, J. M.; Silebi, C. A. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1989**, *27* (11), 3659–3671.
153. Choi, Y. T.; El-Aasser, M. S.; Sudol, E. D.; Vanderhoff, J. W. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1985**, *23* (12), 2973–2987.
154. Mason, T. G.; Wilking, J. N.; Meleson, K.; Chang, C. B.; Graves, S. M. *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18* (41), 635–666.
155. Zhang, J.; Han, B.; Zhang, C.; Li, W.; Feng, X. *Angew. Chem.* **2008**, *47* (16), 3012–3015.
156. Farzi, G.; Bourgeat-Lami, E.; McKenna, T. F. L. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *114* (6), 3875–3881.
157. Campbell, S. B.; Larson, T.; Smeets, N. M.; El-Jaby, U.; McKenna, T. F. *Chem. Eng. J.* **2012**, *183*, 534–541.
158. González-Matheus, K.; Leal, G. P.; Tollan, C.; Asua, J. M. *Polymer* **2013**, *54* (23), 6314–6320.
159. Pickering, S. U. *J. Chem. Soc., Trans.* **1907**, *91*, 2001–2021.
160. Schaeffel, D.; Staff, R. H.; Butt, H.-J.; Landfester, K.; Crespy, D.; Koyanov, K. *Nano letters* **2012**, *12* (11), 6012–6017.
161. Bechthold, N. Polymerisation in Miniemulsion. Dissertation; Universität Potsdam, 2000.
162. Ostwald, W. Z. *Phys. Chem.* **1901**, *37*, 385.
163. Higuchi, W. I.; Misra, J. *J. Pharmaceutical Sci.* **1962**, *51* (5), 459–466.
164. Chern, C. S.; Chen, T. J. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **1998**, *138*, 65–74.
165. Landfester, K.; Bechthold, N.; Förster, S.; Antonietti, M. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20* (2), 81–84.

166. Blythe, P. J.; Klein, A.; Sudol, E. D.; El-Aasser, M. S. *Macromolecules* **1999**, *32* (21), 6952–6957.
167. Reimers, J.; Schork, F. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *59* (12), 1833–1841.
168. Chern, C. S.; Chen, T. J.; Liou, Y. C. *Polymer* **1998**, *39* (16), 3767–3777.
169. Blythe, P. J.; Klein, A.; Phillips, J. A.; Sudol, E. D.; El-Aasser, M. S. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1999**, *37* (23), 4449–4457.
170. Alduncin, J. A.; Forcada, J.; Asua, J. M. *Macromolecules* **1994**, *27* (8), 2256–2261.
171. Reimers, J. L.; Schork, F. J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36* (4), 1085–1087.
172. Mouran, D.; Reimers, J.; Schork, F. J. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1996**, *34* (6), 1073–1081.
173. Chern, C. S.; Chen, T. J. *Colloid Polym. Sci.* **1997**, *275* (11), 1060–1067.
174. Chern, C. S.; Chen, T. J. *Colloid Polym. Sci.* **1997**, *275* (6), 546–554.
175. Huang, H.; Zhang, H.; Li, J.; Cheng, S.; Hu, F.; Tan, B. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *68* (12), 2029–2039.
176. Wang, C. C.; Yu, N. S.; Chen, C. Y.; Kuo, J. F. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *60* (4), 493–501.
177. Bechthold, N.; Landfester, K. *Macromolecules* **2000**, *33* (13), 4682–4689.
178. Landfester, K.; Willert, M.; Antonietti, M. *Macromolecules* **2000**, *33* (7), 2370–2376.
179. Schork, F. J.; Luo, Y.; Smulders, W.; Russum, J. P.; Butté, A.; Fontenot, K. Miniemulsion Polymerization. In *Polymer particles*; Okubo, M., Ed.; Advances in Polymer Science 175; Springer: Berlin, New York, 2005; pp 129–255.
180. Jansen, T. G. T.; Meuldijk, J.; Lovell, P. A.; van Herk, A. M. *Macromol. React. Eng.* **2015**, *9* (1), 19–31.
181. Jansen, T. G. T.; Meuldijk, J.; Lovell, P. A.; van Herk, A. M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2016**, *54* (17), 2731–2745.
182. Cauvin, S.; Sadoun, A.; Dos Santos, R.; Belleney, J.; Ganachaud, F.; Hemery, P. *Macromolecules* **2002**, *35* (21), 7919–7927.
183. Maitre, C.; Ganachaud, F.; Ferreira, O.; Lutz, J. F.; Paintoux, Y.; Hémery, P. *Macromolecules* **2000**, *33* (21), 7730–7736.
184. Crespy, D.; Landfester, K. *Macromolecules* **2005**, *38* (16), 6882–6887.
185. Crespy, D.; Landfester, K. *Beilstein journal of organic chemistry* **2010**, *6*, 1132–1148.
186. Schork, F. J.; Luo, Y.; Smulders, W.; Russum, J. P.; Butté, A.; Fontenot, K. Miniemulsion Polymerization. In *Polymer particles*; Okubo, M., Ed.; Advances in Polymer Science 175; Springer: Berlin, New York, 2005; pp 129–255.
187. Charleux, B.; D’Agosto, F.; Delaittre, G. Preparation of Hybrid Latex Particles and Core–Shell Particles Through the Use of Controlled Radical Polymerization Techniques in Aqueous Media. In *Hybrid Latex Particles: Preparation with (Mini)emulsion*

- Polymerization*, 2010th ed.; Bon, S. A. F., Herk, A. M., Eds.; Adv. Polym. Sci. 233; Springer: Berlin, 2011; pp 125–183.
188. Landfester, K.; Tiarks, F.; Hentze, H.-P.; Antonietti, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1–5.
 189. Tiarks, F.; Landfester, K.; Antonietti, M. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2001**, *39* (14), 2520–2524.
 190. Barrère, M.; Landfester, K. *Polymer* **2003**, *44* (10), 2833–2841.
 191. Bauers, F. M.; Mecking, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (16), 3020–3022.
 192. Bauers, F. M.; Chowdhry, M. M.; Mecking, S. *Macromolecules* **2003**, *36* (18), 6711–6715.
 193. Taden, A.; Antonietti, M.; Landfester, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24* (8), 512–516.
 194. Aschenbrenner, E. M.; Weiss, C. K.; Landfester, K. *Chemistry* **2009**, *15* (10), 2434–2444.
 195. Quémener, D.; Héroguez, V.; Gnanou, Y. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2006**, *44* (9), 2784–2793.
 196. Marie, E.; Rothe, R.; Antonietti, M.; Landfester, K. *Macromolecules* **2003**, *36* (11), 3967–3973.
 197. Bhadra, S.; Singha, N. K.; Khastgir, D. *Synthetic Metals* **2006**, *156* (16), 1148–1154.
 198. Weiss, C. K.; Landfester, K. Miniemulsion Polymerization as a Means to Encapsulate Organic and Inorganic Materials. In *Hybrid Latex Particles: Preparation with (Mini)emulsion Polymerization*, 2010th ed.; Bon, S. A. F., Herk, A. M., Eds.; Adv. Polym. Sci. 233; Springer: Berlin, 2011; pp 185–236.
 199. Lagaly, G.; Schulz, O.; Zimehl, R. *Dispersionen und Emulsionen. Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*; Steinkopff Verlag: Darmstadt, 1997.
 200. Schwuger, M. J. *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*; Thieme; Wiley-VCH: Weinheim, 1996.
 201. Griffin, W. C. *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1949**, *1*, 311–326.
 202. Tauer, K.; Guyot, A. *Adv. Polym. Sci.* **1994**, *111*, 43.
 203. Gauthier, C.; Sindt, O.; Vigier, G.; Guyot, A.; Schoonbrood, H. A. S.; Unzue, M.; Asua, J. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *84* (9), 1686–1700.
 204. Guyot, A. *Adv. Colloid Interf. Sci.* **2004**, *108-109*, 3–22.
 205. Chevalier, Y.; Bolzinger, M.-A. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *439*, 23–34.
 206. Helmholtz, H. *Ann. Physik* **1879**, *7*, 337.
 207. Gouy, M. *J. Phys. Theor. Appl.* **1910**, *9*, 457–468.

- 208. Chapman, D. L. *Phil. Mag.* **1913**, 25 (148), 475–481.
- 209. Stern, O. Z. *Elektrochem.* **1924**, 30, 508–516.
- 210. Bockris, J. O.; Devanathan, M. A. V.; Muller, K. *Proc. R. Soc.* **1963**, 274 (1356), 55–79.
- 211. Derjaguin, B.; Landau, L. *Acta Physicochemica URSS* **1941**, 14, 30–59.
- 212. Verwey, E.; Overbeek, J. *Theory of the stability of lyophobic colloids*; Elsevier Science Publishers: Amsterdam, 1948.
- 213. Hays, G. F. *World Corrosion Organization* **2019**.
- 214. Müller, B.; Poth, U. *Lackformulierung und Lackrezeptur. Das Lehrbuch für Ausbildung und Praxis*, 2nd ed.; Vincentz: Hannover, 2005.
- 215. Montemor, M. F. *Surface and Coatings Technology* **2014**, 258, 17–37.
- 216. *DIN EN ISO 12944-2:2018-04, Beschichtungsstoffe- Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Beschichtungssysteme- Teil 2: Einteilung der Umgebungsbedingungen (ISO 12944-2:2017); Deutsche Fassung EN ISO 12944-2:2017*; Beuth Verlag GmbH: Berlin.
- 217. Funke, W. *Prog. Org. Coat.* **1981**, 9 (1), 29–46.
- 218. Leidheiser, H. *Corrosion* **1982**, 38 (7), 374–383.
- 219. Sørensen, P. A.; Dam-Johansen, K.; Weinell, C. E.; Kiil, S. *Prog. Org. Coat.* **2010**, 68 (4), 283–292.
- 220. Leidheiser, H.; Wang, W.; Igetoft, L. *Prog. Org. Coat.* **1983**, 11, 19–40.
- 221. Posner, R.; Marazita, M.; Amthor, S.; Roschmann, K. J.; Grundmeier, G. *Corrosion Science* **2010**, 52 (3), 754–760.
- 222. *DIN EN ISO 12944-6:2018-06, Beschichtungsstoffe - Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Beschichtungssysteme- Teil 6: Laborprüfungen zur Bewertung von Beschichtungssystemen (ISO 12944-6:2018); Deutsche Fassung EN ISO 12944-6:2018*; Beuth Verlag GmbH: Berlin.
- 223. *DIN EN ISO 9227:2017-07, Korrosionsprüfungen in künstlichen Atmosphären - Salzsprühnebelprüfungen (ISO 9227:2017); Deutsche Fassung EN ISO 9227:2017*; Beuth Verlag GmbH: Berlin.
- 224. *DIN EN ISO 6270-1:2018-04, Beschichtungsstoffe- Bestimmung der Beständigkeit gegen Feuchtigkeit- Teil 1: Kondensation (einseitige Beanspruchung) (ISO 6270-1:2017); Deutsche Fassung EN ISO 6270-1:2018*; Beuth Verlag GmbH: Berlin.
- 225. *DIN EN ISO 4624:2016-08, Beschichtungsstoffe- Abreißversuch zur Bestimmung der Haftfestigkeit (ISO 4624:2016); Deutsche Fassung EN ISO 4624:2016*; Beuth Verlag GmbH: Berlin.
- 226. *DIN EN ISO 2409:2019-09, Beschichtungsstoffe- Gitterschnittprüfung (ISO 2409:2019); Deutsche und Englische Fassung EN ISO 2409:2019*; Beuth Verlag GmbH: Berlin.

227. Keddie, J. L.; Routh, A. F. *Fundamentals of latex film formation. Processes and properties*; Springer: Dordrecht, New York, 2010.
228. Routh, A. F.; Russel, W. B.; Tang, J.; El-Aasser, M. S. *J. Coatings Tech.* **2001**, 73 (5), 41–48.
229. Keddie, J. L. *Materials Science and Engineering* **1997**, 21, 101–170.
230. Routh, A. F.; Russel, W. B. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40 (20), 4302–4308.
231. Steward, P. A.; Hearn, J.; Wilkinson, M. C. *Adv. Colloid Interf. Sci.* **2000**, 86, 195–267.
232. Liu, Y.; Gajewicz, A. M.; Rodin, V.; Soer, W.-J.; Scheerder, J.; Satgurunathan, G.; McDonald, P. J.; Keddie, J. L. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2016**, 54 (16), 1658–1674.
233. Schärftl, W. *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2007.
234. Bohren, C. F.; Huffman, D. R. *Absorption and scattering of light by small particles*; Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
235. Niu, B.-J.; Urban, M. W. *J Appl Polym Sci* **1998**, 70, 1321–1348.
236. Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7., überarb. Aufl.; Thieme: Stuttgart, 2005.
237. Ehrenstein, G. W.; Riedel, G.; Trawiel, P. *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*, 2nd ed.; Hanser: München, 2003.
238. Michler, G. H.; Lebek, W. Electron Microscopy of Polymers. In *Polymer morphology: Principles, characterization, and processing*; Guo, Q., Ed.; John Wiley & Sons Inc: Hoboken, New Jersey, 2016; pp 37–53.
239. F. Sommer; T. M. Duc; R. Pirri; G. Meunier; C. Quet. *Langmuir* **1995**, 11, 440–448.
240. Magonov, S.N., Elings, V., Whangbo, M.-H. *Surface Science* **1997**, 375, L385-L391.
241. Nguyen-Tri, P.; Ghassemi, P.; Carriere, P.; Nanda, S.; Assadi, A. A.; Nguyen, D. D. *Polymers* **2020**, 12 (5).
242. Kittel, H., Ed. *Bindemittel für lösemittelhaltige und lösemittelfreie Systeme*, 2nd ed.; Hirzel: Stuttgart, 1998.
243. J. S. P. Rai, K. Kant, A. Mishra. *Polym. Int.* **1992**, 28, 189–192.
244. Pal, N.; Srivastava, A.; Rai, J. S. P. *Int. J. Chem. Kinet.* **2004**, 36 (5), 280–285.
245. Pal, N.; Srivastava, A.; Agrawal, S.; Rai, J. *Materials and Manufacturing Processes* **2005**, 20 (2), 317–327.
246. Limousin, E.; Ballard, N.; Asua, J. M. *J Appl Polym Sci* **2019**, 136 (23), 47608.
247. K. Price, W. Wu, K. Wood, S. Kong, A. McCormick, L. Francis. *J Coat Technol Res* **2014**, 11 (6), 827–839.

248. F. D. dos Santos, P. Fabre, X. Drujon, G. Meunier, L. Leibler. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2000**, *38*, 2989–3000.
249. S. Kirsch, A. Pfau, J. Stubbs, D. Sundberg. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, *183-185*, 725–737.
250. Tang, J.; Ding, T.; Daniels, E. S.; Dimonie, V. L.; Klein, A.; El-Aasser, M. S. *J Appl Polym Sci* **2003**, *88* (1), 30–41.
251. Fox, T. G. *Bull. Am. Phys. Soc.* **1956**, *1*, 123.
252. Brandrup, Johannes, Immergut, E.H., Grulke, E.A., Ed. *Polymer Handbook*, 4. ed.; Wiley: Hoboken, New York, 1999.
253. Sajjadi, S. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2000**, *38* (19), 3612–3630.
254. Lee, W. P.; Routh, A. F. *Langmuir* **2004**, *20* (23), 9885–9888.
255. Jensen, D. P.; Morgan, L. W. *J Appl Polym Sci* **1991**, *42* (10), 2845–2849.
256. Muroi, S.; Hosoi, K.; Ishikawa, T. *J Appl Polym Sci* **1967**, *11* (10), 1963–1978.
257. C. J. Verbrugge. *J. Appl. Polym. Sci.* **1970**, *14*, 911–928.
258. Roose, P.; Doncker, P. de. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 3226–3230.
259. Chern, C.-S.; Sheu, J.-C. *Polymer* **2001**, *42* (6), 2349–2357.
260. Sajjadi, S.; Brooks, B. W. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1999**, *37* (21), 3957–3972.
261. Finsy, R. *Adv. Colloid Interf. Sci.* **1994**, *52*, 79–143.
262. Lohmeijer, B.; Balk, R.; Baumstark, R. *J Coat Technol Res* **2012**, *9* (4), 399–409.
263. Tang, J.; Daniels, E. S.; Dimonie, V. L.; Vratsanos, M.S., Klein, A., El-Aasser, M.S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 2788–2801.
264. Luo, Z.; Huang, H. *J Appl Polym Sci* **2020**, *137* (6), 48361. doi:10.1002/app.48361
265. Yuan, X.; Huo, D.; Qian, Q. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *346* (1), 72–78.
266. Zuidema, H.; Waters, G. *Ind. Eng. Chem.* **1941**, *13*, 312–313.
267. DIN EN ISO 1522:2007-04, Beschichtungsstoffe- Pendeldämpfungsprüfung (ISO 1522:2006); Deutsche Fassung EN ISO 1522:2006; Beuth Verlag GmbH: Berlin.

7. Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1-1: SYNTHESE DER EIN- UND MEHRPHASIGEN POLYMERDISPERSIONEN UND EINBAU DER MODIFIZIERTEN EPOXYVERBINDUNGEN IN DIE ERSTE POLYMERPHASE.	4
ABBILDUNG 2-1: ANWENDUNGSGEBIETE WÄSSRIGER POLYMERDISPERSIONEN IN ANLEHNUNG AN [19]..	5
ABBILDUNG 2-2: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER TRÖPFCHENGRÖÖE UND THERMODYNAMISCHEN STABILITÄT DER DREI HAUPTKLASSEN VON EMULSIONEN IN ANLEHNUNG AN [12].....	7
ABBILDUNG 2-3: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER EMULSIONSPOLYMERISATION IN DREI INTERVALLE NACH <i>HARKINS</i> [98]. DARSTELLUNG DES ZEITLICHEN VERLAUFS, DER BRUTTOPOLYMERISATIONSGESCHWINDIGKEIT R_p , DES UMSATZES U , DER PARTIKELANZAHL N_p UND DER OBERFLÄCHENSpannung γ . INTERVALL I = PARTIKELNUKLEIERUNGSPHASE, INTERVALL II = WACHSTUMSPHASE (POLYMERISATION IN LATEXPARTIKEL), INTERVALL III = ABRUCHPHASE MIT GELPEAK.....	8
ABBILDUNG 2-4: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG VON THERMODYNAMISCH UND KINETISCH KONTROLLIERTEN MORPHOLOGIEN MEHRPHASIGER POLYMERPARTIKEL BASIEREND AUF <i>MUSYANOVYCH ET AL.</i> [134].....	11
ABBILDUNG 2-5: KOALESZENZ (OBEN) UND <i>OSTWALD</i> -REIFUNG (UNTEN) - ALTERUNGSPROZESSE BEI EINER MINIEMULSION, IN ANLEHNUNG AN [161].....	14
ABBILDUNG 2-6: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES KINETISCHEN REAKTIONSPROFILS EINER MINIEMULSIONSPOLYMERISATION IN ANLEHNUNG AN <i>BECHTHOLD ET. AL.</i> [177].....	16
ABBILDUNG 2-7: (I) SCHEMATISCHE DARSTELLUNG VON TENSIDEN UND DEREN (II) KLASSIFIZIERUNG IN A. KATIONISCH, B. ANIONISCH, C. ZWITTERIONISCH UND D. NICHT-IONISCH, IN ANLEHNUNG AN [200].	17
ABBILDUNG 2-8: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER ELEKTROCHEMISCHEN DOPPELSCHICHT EINES PARTIKELS MIT NEGATIV GELADENER OBERFLÄCHE IN EINEM WÄSSRIGEN DISPERSIONSMEDIUM. .	20
ABBILDUNG 2-9: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER GESAMTWECHSELWIRKUNGSENERGIE V_T ZWEIER PARTIKEL IN ABHÄNGIGKEIT IHRES ABSTANDES d NACH DER DLVO-THEORIE [211,212].	21
ABBILDUNG 2-10: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES BARRIEREEFFEKTS GEGEN KORROSIONS-STIMULIERENDEN STOFFEN VON EINER BESCHICHTUNG MIT PLANPARALLEL AUSGERICHTETEN BARRIEREPIGMENTEN IN ANLEHNUNG AN [214]; LINKS, REM-AUFNAHME VON UNBEHANDELTEN ALUMINIUMFLAKES (SILBERDOLLAR) MIT LATERALER AUFSICHT IM EINGEFÜGTEN AUSSCHNITT, RECHTS.	24
ABBILDUNG 2-11: IDEALISIERTE DARSTELLUNG DES FILMBILDUNGSPROZESSES VON POLYMERDISPERSIONEN IN ANLEHNUNG AN [227].	28

ABBILDUNG 2-12: MODEL NACH <i>ROUTH</i> UND <i>RUSSEL</i> [228] DER VERSCHIEDENEN DEFORMATIONS- MECHANISMEN BEI DER FILMBILDUNG VON POLYMERDISPERSIONEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER <i>PÉCLET</i> -ZAHL.....	29
ABBILDUNG 2-13: SCHEMATISCHER MESSAUFBAU DER PCS MIT LASER, PROBENZELLE MIT PARTIKEL IM DISPERSIONSMEDIUM, DETEKTIONSEINHEIT, KORRELATOR (AUFARBEITUNG DER SIGNALE) UND PC IN ANLEHNUNG AN [233].	30
ABBILDUNG 2-14: ABHÄNGIGKEIT DER INTERATOMAREN KRÄFTE F VOM ABSTAND D ZWISCHEN PROBE- SPITZE UND DIE ARBEITSBEREICHE DER AFM-MODI IN ANLEHNUNG AN [238].....	32
ABBILDUNG 3-1: ÜBERSICHT DER MODIFIZIERUNGEN DER VERWENDETEN GLYCIDYLVVERBINDUNGEN MIT METHACRYLSÄURE.....	35
ABBILDUNG 3-2: DARSTELLUNG DES UMSATZES DER METHACRYLSÄURE ÜBER DIE REAKTIONSZEIT t BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN, UNTERSCHIEDLICHEN KONZENTRATIONEN VON TPP UND KONSTANTEM MOLAREN VERHÄLTNIS VON EPOXY:MAA (1:1) BEI DER MODIFIZIERUNG VON ARALDITE® DY-P.....	37
ABBILDUNG 3-3: A) DARSTELLUNG DES REZIPROKEN UMSATZES $\ln(SZ_0/SZ_T)$ GEGEN DIE REAKTIONSZEIT t FÜR DIE EXPERIMENTELLE ERMITTLUNG DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k FÜR DIE VERESTERUNG VON ARALDITE® DY-P MIT METHACRYLSÄURE BEI EINER KATALYSATORKONZENTRATION TPP VON 0,5, 1,0 UND 1,5 GEW.-% BEI 90 °C UND KONSTANTEM MOLAREN VERHÄLTNIS VON MAA UND EPOXY (1:1); B) GRAPHISCHE DARSTELLUNG DER EXPERIMENTELL ERMITTELTEN GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k GEGEN DIE TPP- KONZENTRATION BEI 90 °C.....	37
ABBILDUNG 3-4: A) DARSTELLUNG DES LOGARITHMISCHEN, REZIPROKEN UMSATZES $\ln(SZ_0/SZ_T)$ GEGEN DIE REAKTIONSZEIT t FÜR DIE EXPERIMENTELLE ERMITTLUNG DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k FÜR DIE VERESTERUNG VON ARALDITE® DY-P MIT METHACRYLSÄURE BEI 90, 100 UND 110 °C BEI KONSTANTER KONZENTRATION VON MAA, EPOXY UND TPP; B) DER DARAUS ERMITTELTE <i>ARRHENIUS</i> -GRAPH $\ln k$ GEGEN T^{-1}	39
ABBILDUNG 3-5: A) DARSTELLUNG DES UMSATZES ÜBER DIE REAKTIONSZEIT t FÜR DIE REAKTIONEN VON METHACRYLSÄURE MIT ARALDITE® DY-P, ARALDITE® DY-E UND CARDURA™ E10P MIT 1,0 GEW.- % TPP UND EINEM MOLAREN VERHÄLTNIS EPOXY : MAA 1:1 BEI 110 °C; B) DARSTELLUNG DES REZIPROKEN UMSATZES $\ln(SZ_0/SZ_T)$ GEGEN DIE REAKTIONSZEIT t ZUR EXPERIMENTELLEN BESTIMMUNG DER JEWELIGEN GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN.	41
ABBILDUNG 3-6: A) DARSTELLUNG DES UMSATZES ÜBER DIE REAKTIONSZEIT t FÜR DIE REAKTIONEN VON METHACRYLSÄURE MIT ARALDITE® DY-H, ARALDITE® DY-C UND EPIKOTE™ 827 MIT 0,25 GEW.- % TPP, 2500 PPM HQ UND EINEM MOLAREN VERHÄLTNIS EPOXY : MAA 2:1 BEI 90 °C; B) DARSTELLUNG DES REZIPROKEN UMSATZES $\ln(SZ_0/SZ_T)$ GEGEN DIE REAKTIONSZEIT t ZUR EXPERIMENTELLEN BESTIMMUNG DER JEWELIGEN GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN.....	43

ABBILDUNG 3-7: A) EINFLUSS DER TENSIDKONZENTRATION AUF DIE PARTIKELGRÖÖE D_p BEI 70 °C UND 0,3 % APS, B) EINFLUSS DER INITIATORKONZENTRATION AUF DIE FINALE PARTIKELANZAHL N_p MIT 1,5 % SDS.....	53
ABBILDUNG 3-8: ZEITLICHER VERLAUF DES UMSATZES DER VERSCHIEDENEN MINIEMULSIONS- UND EMULSIONSPOLYMERISATIONEN DER WEICHEN PHASE MIT 1,5 % SDS UND 3 % HD, 10 MMOL L ⁻¹ NAHCO ₃ UND EINEM FESTSTOFFGEHALT VON 40,3 %.	54
ABBILDUNG 3-9: DARSTELLUNG DER PARTIKELGRÖÖE D_p UND -VERTEILUNG PDI DER MODIFIZIERTEN MONOGLYCIDYLVERBINDUNGEN (P-, E-, UND V-SERIE) BEIM EINBAU IN EINPHASIGEN, HOMOGENEN PARTIKEL MIT DER MINIEMULSIONSPOLYMERISATION.....	57
ABBILDUNG 3-10: REM-AUFNAHMEN DES EINPHASIGEN LATEXPARTIKELS MIT 10 GEW.-% DER DREI MODIFIZIERTEN MONOGLYCIDYLVERBINDUNGEN, BEI 50.000-FACHER VERDÜNNUNG.....	58
ABBILDUNG 3-11: DARSTELLUNG DER MIT DER DSC ERMITTELTEN T_g DER EINPHASIGEN POLYMERPARTIKEL BEI UNTERSCHIEDLICHEN KONZENTRATIONEN DER MODIFIZIERTEN MONOFUNKTIONELLEN GYLICIDYLVERBINDUNGEN, AUSWERTUNG 2. HEIZLAUF.	59
ABBILDUNG 3-12: DARSTELLUNG DER PARTIKELGRÖÖE D_p UND -VERTEILUNG PDI DER MODIFIZIERTEN DIGLYCIDYLVERBINDUNGEN (H-, C-, UND B-SERIE) BEIM EINBAU IN EINPHASIGEN, HOMOGENEN PARTIKEL MIT DER MINIEMULSIONSPOLYMERISATION.....	61
ABBILDUNG 3-13: REM-AUFNAHMEN DES EINPHASIGEN LATEXPARTIKELS MIT 10 GEW.-% DER DREI MODIFIZIERTEN DIGLYCIDYLETHER, BEI 50.000-FACHER VERDÜNNUNG.....	62
ABBILDUNG 3-14: DARSTELLUNG DES GELGEHALTS DER EINPHASIGEN, HOMOGENEN PARTIKEL MIT UNTERSCHIEDLICHEM MOLAREM VERHÄLTNIS DER MODIFIZIERTEN DIGYLICIDYLETHER UND METHACRYLSÄURE (EPOXY/COOH-VERHÄLTNIS) NACH DER MINIEMULSIONSPOLYMERISATION BEI 50 °C UND 0,5 % APS/BRÜGGOLIT® FF6M (1:1), 8 H SOXHLET-EXTRAKTION IN THF.	63
ABBILDUNG 3-15: DARSTELLUNG DER MIT DER DSC ERMITTELTEN T_g DER EINPHASIGEN POLYMERPARTIKEL BEI UNTERSCHIEDLICHEN KONZENTRATIONEN DER MODIFIZIERTEN DIGYLICIDYLETHER, AUSWERTUNG 2. HEIZLAUF.	64
ABBILDUNG 3-16: DARSTELLUNG DER PARTIKELGRÖÖE D_p UND -VERTEILUNG PDI DER MODIFIZIERTEN MONOGLYCIDYLVERBINDUNGEN (P-, E-, UND V-SERIE) BEIM EINBAU IN DIE WEICHE PHASE MIT DER MINIEMULSIONSPOLYMERISATION.....	67
ABBILDUNG 3-17: ÜBERSICHT DER ERMITTELTEN GELGEHALTE BEIM EINBAU DER MODIFIZIERTEN DIGLYCIDYLETHER IN DIE WEICHE PHASE MIT DER MINIEMULSIONSPOLYMERISATION.	68
ABBILDUNG 3-18: DARSTELLUNG DER PARTIKELGRÖÖE D_p UND -VERTEILUNG PDI DER MODIFIZIERTEN DIGLYCIDYLETHER (H-, C-, UND B-SERIE) BEIM EINBAU IN DIE WEICHE PHASE MIT DER MINIEMULSIONSPOLYMERISATION.....	70

ABBILDUNG 3-19: DARSTELLUNG DER PARTIKELGRÖÖE D_p UND –VERTEILUNG PDI DER MODIFIZIERTEN MONOGLYCIDYLVERBINDUNGEN (P-, E-, UND V-SERIE) BEIM EINBAU IN DIE ERSTE, HARTE PHASE MIT DER MINIEMULSIONSPOLYMERISATION.	74
ABBILDUNG 3-20: DARSTELLUNG DER PARTIKELGRÖÖE D_p UND –VERTEILUNG PDI DER MODIFIZIERTEN DIGLYCIDYLVERBINDUNGEN (H- UND C-SERIE) BEIM EINBAU IN DIE ERSTE, HARTE PHASE MIT DER MINIEMULSIONSPOLYMERISATION.	76
ABBILDUNG 3-21: DARSTELLUNG DER MIT DER DLS ERMITTELTEN PARTIKELGRÖÖE UND DER THEORETISCH BERECHNETEN PARTIKELGRÖÖE DER SEMI-KONTINUIERLICHEN EMULSIONSPOLYMERISATION FÜR DIE HERSTELLUNG DER KERN/SCHALE-MORPHOLOGIE MIT DEN MONOFUNKTIONELLEN GLYCIDYLVERBINDUNGEN.....	78
ABBILDUNG 3-22: REM-AUFNAHMEN DER MIT DER ZWEISTUFIGEN EMULSIONSPOLYMERISATION HERGESTELLTEN POLYMERPARTIKEL UND DEM EINBAU VON 15 % DER MODIFIZIERTEN MONOFUNKTIONELLEN GLYCIDYLVERBINDUNGEN IN DIE ERSTE HYDROPHOBE POLYMERPHASE....	79
ABBILDUNG 3-23: AFM-AUFNAHMEN IM PEAKFORCE TAPPING MODUS UND DER DARSTELLUNG DER ENERGIEDISSIPATION FÜR DIE DISPERSIONEN MIT DEM EINBAU DER MODIFIZIERTEN GLYCIDYLVERBINDUNGEN IN DIE WEICHE PHASE; A) KS-7 (REFERENZ), B) KPS-10, C) KES-10, D) KVS-10, E) KHS-10, F) KCS-10, G) KBS-10.....	81
ABBILDUNG 3-24: DARSTELLUNG DER MIT DER DSC ERMITTELTEN T_g DER ERSTEN PHASE DER KERN-SCHALE-MORPHOLOGIE BEI UNTERSCHIEDLICHEN KONZENTRATIONEN DER MODIFIZIERTEN MONOFUNKTIONELLEN GYLICIDYLVERBINDUNGEN, AUSWERTUNG 1. HEIZLAUF.....	82
ABBILDUNG 3-25: DARSTELLUNG DER MIT DER DLS ERMITTELTEN PARTIKELGRÖÖE UND DER THEORETISCH BERECHNETEN PARTIKELGRÖÖE DER SEMI-KONTINUIERLICHEN EMULSIONSPOLYMERISATION FÜR DIE HERSTELLUNG DER KERN-SCHALE-MORPHOLOGIE MIT DEN MODIFIZIERTEN DIGLYCIDYLETERN.....	83
ABBILDUNG 3-26: REM-AUFNAHMEN DER MIT DER ZWEISTUFIGEN EMULSIONSPOLYMERISATION HERGESTELLTEN POLYMERPARTIKEL UND DEM EINBAU VON 15 % DER MODIFIZIERTEN DIGLYCIDYLETERN IN DIE ERSTE HYDROPHOBE POLYMERPHASE.	84
ABBILDUNG 3-27: DARSTELLUNG DER MIT DER DSC ERMITTELTEN T_g DER ERSTEN PHASE DER KERN-SCHALE-MORPHOLOGIE BEI UNTERSCHIEDLICHEN KONZENTRATIONEN DER MODIFIZIERTEN DIGYLCIDYLETERN, AUSWERTUNG 1. HEIZLAUF.....	85
ABBILDUNG 3-28: DARSTELLUNG DER MIT DER DLS ERMITTELTEN PARTIKELGRÖÖE UND DER THEORETISCH BERECHNETEN PARTIKELGRÖÖE DER SEMI-KONTINUIERLICHEN EMULSIONSPOLYMERISATION FÜR DIE HERSTELLUNG DER INVERSEN KERN-SCHALE-MORPHOLOGIE MIT DEN MONOFUNKTIONELLEN GLYCIDYLVERBINDUNGEN.....	86

ABBILDUNG 3-29: REM-AUFNAHMEN DER MIT DER ZWEISTUFIGEN EMULSIONSPOLYMERISATION HERGESTELLTEN POLYMERPARTIKEL UND DEM EINBAU VON 25 % DER MODIFIZIERTEN MONOGLYCIDYLVERBINDUNGEN IN DIE ERSTE HARTE POLYMERPHASE.	87
ABBILDUNG 3-30: AFM-AUFNAHMEN IM PEAKFORCE TAPPING MODUS UND DER DARSTELLUNG DER ENERGIEDISSIPATION FÜR DIE DISPERSIONEN MIT DEM EINBAU DER MODIFIZIERTEN GLYCIDYLVERBINDUNGEN IN DIE HARTE PHASE; A) IKS-6 (COOH-REFERENZ), B) IKS-8 (OH-REFERENZ), C) IPS-10, D) IES-10, E) IVS-10, F) IHS-10, G) ICS-10.....	88
ABBILDUNG 3-31: DARSTELLUNG DER MIT DER DSC ERMITTELTEN T_c DER ERSTEN HARTEN PHASE DER INVERSEN KERN-SCHALE-MORPHOLOGIE BEI UNTERSCHIEDLICHEN KONZENTRATIONEN DER MONOFUNKTIONELLEN GLYCIDYLVERBINDUNGEN, AUSWERTUNG 1. HEIZLAUF.	90
ABBILDUNG 3-32: DARSTELLUNG DER MIT DER DLS ERMITTELTEN PARTIKELGRÖÖE UND DER THEORETISCH BERECHNETEN PARTIKELGRÖÖE DER SEMI-KONTINUIERLICHEN EMULSIONSPOLYMERISATION FÜR DIE HERSTELLUNG DER INVERSEN KERN-SCHALE-MORPHOLOGIE MIT DEN MODIFIZIERTEN DIGLYCIDYLETERN.	91
ABBILDUNG 3-33: REM-AUFNAHMEN DER MIT DER ZWEISTUFIGEN EMULSIONSPOLYMERISATION HERGESTELLTEN POLYMERPARTIKEL UND DEM EINBAU VON 25 % DER MODIFIZIERTEN DIGLYCIDYLETERN IN DIE ERSTE HARTE POLYMERPHASE.....	92
ABBILDUNG 3-34: DARSTELLUNG DER MIT DER DSC ERMITTELTEN T_c DER ERSTEN HARTEN PHASE DER INVERSEN KERN-SCHALE-MORPHOLOGIE BEI UNTERSCHIEDLICHEN KONZENTRATIONEN DER MODIFIZIERTEN DIGLYCIDYLETERN, AUSWERTUNG 1. HEIZLAUF.	93
ABBILDUNG 3-35: DARSTELLUNG DER MFT DER LATIZES DES EINPHASIGEN PARTIKELS MIT VERSCHIEDENEN KONZENTRATIONEN DER MODIFIZIERTEN MONOFUNKTIONELLEN GLYCIDYLVERBINDUNGEN, NASSSCHICHTDICKE 100 μm ; REFERENZ GRÜN.....	94
ABBILDUNG 3-36: DARSTELLUNG DER MFT DER LATIZES DES EINPHASIGEN PARTIKELS MIT VERSCHIEDENEN KONZENTRATIONEN DER MODIFIZIERTEN DIGLYCIDYLVERBINDUNGEN NACH DER SYNTHES UND NACH LAGERUNG FÜR 30 TAGE BEI 23 $^{\circ}\text{C}$, NASSSCHICHTDICKE 100 μm	96
ABBILDUNG 3-37: DARSTELLUNG DER PARTIKELGRÖÖE D_p DER EINPHASIGEN POLYMERDISPERSIONEN MIT 10 GEW.-% DER MODIFIZIERTEN DIGLYCIDYLETER NACH DER SYNTHES UND NACH LAGERUNG FÜR 30 TAGE BEI 23 $^{\circ}\text{C}$	97
ABBILDUNG 3-38: DARSTELLUNG DER MFT DER KERN/SCHALE-MORPHOLOGIE MIT VERSCHIEDENEN KONZENTRATIONEN DER MODIFIZIERTEN MONOFUNKTIONELLEN GLYCIDYLVERBINDUNGEN, NASSSCHICHTDICKE 100 μm	98
ABBILDUNG 3-39: DARSTELLUNG DER MFT DER KERN/SCHALE-MORPHOLOGIE MIT VERSCHIEDENEN KONZENTRATIONEN DER MODIFIZIERTEN DIGLYCIDYLVERBINDUNGEN NACH DER SYNTHES UND NACH LAGERUNG FÜR 7 UND 30 TAGE BEI 23 $^{\circ}\text{C}$, NASSSCHICHTDICKE 100 μm	99

ABBILDUNG 3-40: DARSTELLUNG DER PARTIKELGRÖÖE D_p DER KERN/SCHALE-MORPHOLOGIE MIT DEN MODIFIZIERTEN DIGLYCIDYLETHER NACH DER SYNTHES UND NACH LAGERUNG FÜR 30 TAGE BEI 23 °C.....	100
ABBILDUNG 3-41: DARSTELLUNG DER MFT DER INVERSEN KERN/SCHALE-MORPHOLOGIE MIT VERSCHIEDENEN KONZENTRATIONEN DER MODIFIZIERTEN MONOFUNKTIONELLEN GLYCIDYLVERBINDUNGEN, NASSSCHICHTDICKE 100 μ m.....	101
ABBILDUNG 3-42: DARSTELLUNG DER MFT DER KERN/SCHALE-MORPHOLOGIE MIT VERSCHIEDENEN KONZENTRATIONEN DER MODIFIZIERTEN DIGLYCIDYLVERBINDUNGEN NACH DER SYNTHES UND NACH LAGERUNG FÜR 7 UND 30 TAGE BEI 23 °C, NASSSCHICHTDICKE 100 μ m.....	102
ABBILDUNG 3-43: DARSTELLUNG DER PARTIKELGRÖÖE D_p DER INVERSEN KERN/SCHALE-MORPHOLOGIE MIT 12,5 UND 25 GEW.-% DER MODIFIZIERTEN DIGLYCIDYLETHER NACH DER SYNTHES UND NACH LAGERUNG FÜR 30 TAGE BEI 23 °C.....	103
ABBILDUNG 3-44: SPANNUNGS-DEHNUNGS-KURVEN DES EINPHASIGEN, HOMOGENEN LATEXPARTIKEL UND DEM EINBAU DER MODIFIZIERTEN GLYCIDYLVERBINDUNGEN.....	106
ABBILDUNG 3-45: ERGEBNISSE DER PENDELDÄMPFUNG NACH <i>KÖNIG</i> BEI DER EINPHASIGEN DISPERSION UND DEM EINBAU DER MODIFIZIERTEN DIGLYCIDYLETHER NACH 24 h TROCKNUNG BEI 40 °C UND 30 TAGEN BEI 23 °C UND 50 % REL. F. MIT EINER NASSSCHICHTDICKE VON 200 μ m.....	107
ABBILDUNG 3-46: SPANNUNGS-DEHNUNGS-KURVEN DER ZWEIFHASIGEN LATEXPARTIKEL UND DEM EINBAU DER MODIFIZIERTEN GLYCIDYLVERBINDUNGEN IN DIE ERSTE, WEICHE PHASE.....	109
ABBILDUNG 3-47: ERGEBNISSE DER PENDELDÄMPFUNG NACH <i>KÖNIG</i> BEI DER ZWEIFHASIGEN KERN-SCHALE-DISPERSION UND DEM EINBAU DER MODIFIZIERTEN DIGLYCIDYLETHER NACH 30 TAGEN TROCKNUNG BEI 23 °C UND 50 % REL. F. MIT EINER NASSSCHICHTDICKE VON 200 μ m.....	111
ABBILDUNG 3-48 SPANNUNGS-DEHNUNGS-KURVEN DER ZWEIFHASIGEN LATEXPARTIKEL UND DEM EINBAU DER MODIFIZIERTEN GLYCIDYLVERBINDUNGEN IN DIE ERSTE, HARTE PHASE.	112
ABBILDUNG 3-49: DARSTELLUNG DER WASSERAUFNAHME DER FREIEN POLYMERFILMEN (12 x 1 mm ³) DES EINPHASIGEN, HOMOGENEN PARTIKELS DURCH GRAVIMETRISCHE MESSUNG BEI 23 °C.	116
ABBILDUNG 3-50: DARSTELLUNG DER WASSERAUFNAHME DER FREIEN POLYMERFILMEN (12 x 1 mm ³) DER WEICHER KERN/HARTE SCHALE-MORPHOLOGIE DURCH GRAVIMETRISCHE MESSUNG BEI 23 °C.	117
ABBILDUNG 3-51: DARSTELLUNG DER WASSERAUFNAHME DER FREIEN POLYMERFILMEN (12 x 1 mm ³) DER INVERSEN WEICHER KERN/HARTE SCHALE-MORPHOLOGIE DURCH GRAVIMETRISCHE MESSUNG BEI 23 °C.....	119
ABBILDUNG 5-1: DARSTELLUNG DER MONOMERTRÖPFCHENGRÖÖE D_b GEGEN DIE ULTRASCHALLDAUER DER WEICHEN PHASE (40 % FG, 1,5 % SDS, 3 % HD), DES EINPHASIGEN PARTIKELS (40 % FG, 1,2 % SDS, 3 % HD) SOWIE DER HARTEN PHASE (30 % FG, 2 % SDS, 3 % HD) MIT TITAN-SONOTRODE ($\varnothing$ = 7mm) BEI EINER AMPLITUDE VON 90 %/DUTY CYCLE 0,8 IM EISBAD.....	166

8. Tabellenverzeichnis

TABELLE 2-1: HLB-WERT VON TENSIDEN NACH <i>GRIFFIN</i> UND DEREN ANWENDUNGSMÖGLICHKEIT [201]	18
TABELLE 2-2: KORROSIONSSCHUTZKLASSEN GEMÄß DIN EN ISO 12944-2 [216]	26
TABELLE 3-1: AUSWIRKUNG DER REAKTIONSTEMPERATUR T UND KATALYSATORMENGE UND –ART AUF DIE EXPERIMENTELL BESTIMMTEN GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN K, SÄUREZAHL SZ UND UMSATZ DER MAA.	38
TABELLE 3-2: ERGEBNISSE DER VERESTERUNGSREAKTIONEN DER VERSCHIEDENEN MONOFUNKTIONALEN GLYCIDYLVERBINDUNGEN BEI 110 °C, 1,0 GEW.-% TPP, 1000 PPM HQ UND EP:MAA 1:1.	41
TABELLE 3-3: ERGEBNISSE DER VERESTERUNGSREAKTIONEN DER VERSCHIEDENEN DIGLYCIDYLVERBINDUNGEN BEI UNTERSCHIEDLICHEN TEMPERATUREN UND KATALYSATORKONZENTRATIONEN, MIT KONSTANTEM MOLAREN VERHÄLTNIS EP : MAA 2:1.	43
TABELLE 3-4: VARIATION DER ZUSAMMENSETZUNG DER ERSTEN POLYMERPHASE, DEREN PARTIKELGRÖßE D _Z , UND POLYDISPERSITÄTSINDEX PDI, DER THEORETISCH BERECHNETEN PARTIKELGRÖßE D _{THEO} , DER PARTIKELKONZENTRATION N _p , DES FESTSTOFFES, DES UMSATZES UND DER BERECHNETEN UND EXPERIMENTELL ERMITTELTEN T _G .	47
TABELLE 3-5: ERGEBNISSE DER SEMI-KONTINUIERLICHEN SAATEMULSIONSPOLYMERISATION ZUR HERSTELLUNG DER KERN-SCHALE REFERENZDISPERSION MIT UNTERSCHIEDLICHEN T _G S DER HARTEN POLYMERPHASE UND UNTERSCHIEDLICHEN KERN/SCHALE-VERHÄLTNISSSEN.	49
TABELLE 3-6: ERGEBNISSE DER MP DER WEICHEN PHASE (St/BA/MAA MIT 44/55/1 GEW.-%) BEI 70 °C MIT UNTERSCHIEDLICHEN SDS- UND APS-KONZENTRATIONEN MIT 3 % HD (BEZOGEN AUF MONOMER) ALS HYDROPHOB UND 10 MMOL L ⁻¹ NAHCO ₃ ALS PUFFER.	53
TABELLE 3-7: ERGEBNISSE DER KORROSIONSSCHUTZWIRKUNG DER POLYMERDISPERSIONEN MIT DER NEUTRALEN SALZSPRÜHNebelPRÜFUNG.	122
TABELLE 5-1: ÜBERSICHT DER VERWENDETEN CHEMIKALIEN	132
TABELLE 5-2: ÜBERSICHT DER VERWENDETEN GERÄTE UND PRÜFMITTEL	134
TABELLE 5-3: UMSETZUNG VON EPIKOTE™ 827 MIT MAA IM MOLAREN VERHÄLTNIS VON 2:1 IN STYROL.	141
TABELLE 5-4: FORMULIERUNGEN ZUR FESTLEGUNG DER ZUSAMMENSETZUNG DES WEICHEN, HYDROPHOBEN KERNPOLYMERS MIT DEN MONOMEREN St/N-BA/MAA MIT DER SEMI- KONTINUIERLICHEN EMULSIONSPOLYMERISATION MIT IN-SITU ERZEUGTEM SAAT BEI 70 °C.	143
TABELLE 5-5: FORMULIERUNGEN ZUR FESTLEGUNG DER ZUSAMMENSETZUNG DES HARTEN, POLAREN SCHALENPOLYMERS MIT DEN MONOMEREN MMA/N-BA/MAA UND DES KERN/SCHALE- VERHÄLTNIS MIT DER SEMI-KONTINUIERLICHEN EMULSIONSPOLYMERISATION BEI 80 °C.	145

TABELLE 5-6: STANDARDFORMULIERUNG DER MINIEMULSIONSPOLYMERISATION FÜR DEN EINBAU DER MODIFIZIERTEN MONOGLYCIDYLVERBINDUNGEN IN DEN EINPHASIGEN HOMOGENEN PARTIKEL MIT EINEM FESTSTOFFGEHALT VON 40,8 %.....	148
TABELLE 5-7: STANDARDFORMULIERUNG DER MINIEMULSIONSPOLYMERISATION FÜR DEN EINBAU DER MODIFIZIERTEN DIGLYCIDYLETHER IN DEN EINPHASIGEN HOMOGENEN PARTIKEL MIT EINEM FESTSTOFFGEHALT VON 40,7 %.....	149
TABELLE 5-8: STANDARDFORMULIERUNG DER MINIEMULSIONSPOLYMERISATION FÜR DEN EINBAU DER MODIFIZIERTEN MONOGLYCIDYLVERBINDUNGEN IN DIE ERSTE, WEICHE POLYMERPHASE DER KERN/SCHALE-MORPHOLOGIE MIT EINEM FESTSTOFFGEHALT VON 40,3 %.....	150
TABELLE 5-9: STANDARDFORMULIERUNG DER MINIEMULSIONSPOLYMERISATION FÜR DEN EINBAU DER MODIFIZIERTEN DIGLYCIDYLETHER IN DIE ERSTE, WEICHE POLYMERPHASE DER KERN/SCHALE-MORPHOLOGIE MIT EINEM FESTSTOFFGEHALT VON 40,3 %.....	151
TABELLE 5-10: STANDARDFORMULIERUNG DER MINIEMULSIONSPOLYMERISATION FÜR DEN EINBAU DER MODIFIZIERTEN MONOGLYCIDYLVERBINDUNGEN IN DIE HARTE POLARE POLYMERPHASE DER INVERSEN KERN/SCHALE-MORPHOLOGIE MIT EINEM FESTSTOFFGEHALT VON 30,3 %.....	153
TABELLE 5-11: STANDARDFORMULIERUNG FÜR DIE HERSTELLUNG DER SCHALE DER WEICHER KERN/HARTE SCHALE-MORPHOLOGIE MIT DER SEMI-KONTINUIERLICHEN EMULSIONSPOLYMERISATION BEI 80 °C MIT EINEM FESTSTOFFGEHALT VON 40,1 %.....	155
TABELLE 5-12: STANDARDFORMULIERUNG FÜR DIE HERSTELLUNG DES KERNES DER INVERSEN WEICHER KERN/HARTE SCHALE-MORPHOLOGIE MIT DER SEMI-KONTINUIERLICHEN EMULSIONSPOLYMERISATION BEI 70 °C MIT EINEM FESTSTOFFGEHALT VON 40,3 %.....	157
TABELLE 5-13: KLARLACKFORMULIERUNG FÜR DIE NEUTRALE SALZSPRÜHNEBELPRÜFUNG.....	164
TABELLE 5-14: ERGEBNISSE DER US-DISPERGIERUNG (TRÖPFCHENDURCHMESSER D_d UND -ANZAHL N_d) UND DES EINBAUS DER MODIFIZIERTEN GLYCIDYLVERBINDUNGEN IN DEN WEICHEN KERN MIT DER MINIEMULSIONSPOLYMERISATION.....	167
TABELLE 5-15: ERGEBNISSE DER US-DISPERGIERUNG (TRÖPFCHENDURCHMESSER D_d UND -ANZAHL N_d) UND DES EINBAUS DER MODIFIZIERTEN GLYCIDYLVERBINDUNGEN IN DEN EINPHASIGEN HOMOGENEN LATEXPARTIKEL MIT DER MINIEMULSIONSPOLYMERISATION.....	168
TABELLE 5-16: ERGEBNISSE DER US-DISPERGIERUNG (TRÖPFCHENDURCHMESSER D_d UND -ANZAHL N_d) UND DES EINBAUS DER MODIFIZIERTEN GLYCIDYLVERBINDUNGEN IN DIE HARTE POLARE SCHALE MIT DER MINIEMULSIONSPOLYMERISATION.....	169
TABELLE 5-17: ERGEBNISSE DER SEMI-KONTINUIERLICHEN EMULSIONSPOLYMERISATION ZUR HERSTELLUNG DER WEICHER KERN/HARTE SCHALE-MORPHOLOGIE MIT DEM EINBAU DER MODIFIZIERTEN GLYCIDYLVERBINDUNGEN IN DIE WEICHE PHASE.....	170

TABELLE 5-18: ERGEBNISSE DER SEMI-KONTINUIERLICHEN EMULSIONSPOLYMERISATION ZUR HERSTELLUNG DER INVERSEN WEICHER KERN/HARTE SCHALE-MORPHOLOGIE MIT DEM EINBAU DER MODIFIZIERTEN GLYCIDYLVERBINDUNGEN IN DIE HARTE PHASE.....	171
TABELLE 5-19: WASSERAUFNAHME UND WASSERAUFNAHMERATE DER FREIEN FILME DES EINPHASIGEN LATEXPARTIKELS NACH 30 TAGEN LAGERUNG IN VE-WASSER BEI 23 °C.	268
TABELLE 5-20: WASSERAUFNAHME UND WASSERAUFNAHMERATE DER FREIEN FILME DER WEICHER KERN/HARTE SCHALE-MORPHOLOGIE NACH 30 TAGEN LAGERUNG IN VE-WASSER BEI 23 °C...	269
TABELLE 5-21: WASSERAUFNAHME UND WASSERAUFNAHMERATE DER FREIEN FILME DER INVERSEN WEICHER KERN/HARTE SCHALE-MORPHOLOGIE NACH 30 TAGEN LAGERUNG IN VE-WASSER BEI 23 °C.....	270
TABELLE 5-22: ERGEBNISSE AUS DEN ZUGVERSUCHEN UND DER PENDELDÄMPFUNG NACH <i>KÖNIG</i> DES EINPHASIGEN LATEXPARTIKELS.....	271
TABELLE 5-23: ERGEBNISSE DER ZUGVERSUCHE DER WEICHER KERN/HARTE SCHALE-MORPHOLOGIE.	272
TABELLE 5-24: ERGEBNISSE DER ZUGVERSUCHE DER INVERSEN WEICHER KERN/HARTE SCHALE-MORPHOLOGIE.	273

9. Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die beigelegte Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel genutzt habe. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen habe ich als solche gekennzeichnet. Ich versichere außerdem, dass ich die beigelegte Dissertation nur in diesem und keinem anderen Promotionsverfahren eingereicht habe und, dass diesem Promotionsverfahren keine endgültig gescheiterten Promotionsverfahren vorausgegangen sind.

Ort, Datum

Daniel Kommer