Untersuchung und Aufklärung des Polymerisationsmodells im diskontinuierlichen und kontinuierlichen Acetonprozess zur Darstellung von Polyurethandispersionen

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat)

Eingereicht an der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn

von

Cüneyt Alpan, M. Sc.

Geboren am 23.01.1992 in Paderborn

Paderborn, 08.09.2022

Vorsitzender der Prüfungskommission: Wolfgang Bremser

Hauptgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Bremser

Gutachter: Prof. Dr. Elmar Moritzer

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die Arbeit bis auf die offizielle Betreuung durch die Universität Paderborn und die Covestro Deutschland AG selbstständig angefertigt habe und keine anderen als die angegebenen und in Zitaten kenntlich gemachten Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Die Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Paderborn, 08.09.2022

Cüneyt Alpan

Danksagung

An dieser Stelle gilt es sich zu bedanken.

Die vorliegende Arbeit wurde in dem Unternehmen Covestro Deutschland AG in Zusammenarbeit mit der Universität Paderborn Fachbereich „Coating Materials and Polymers“ (CMP) durchgeführt.

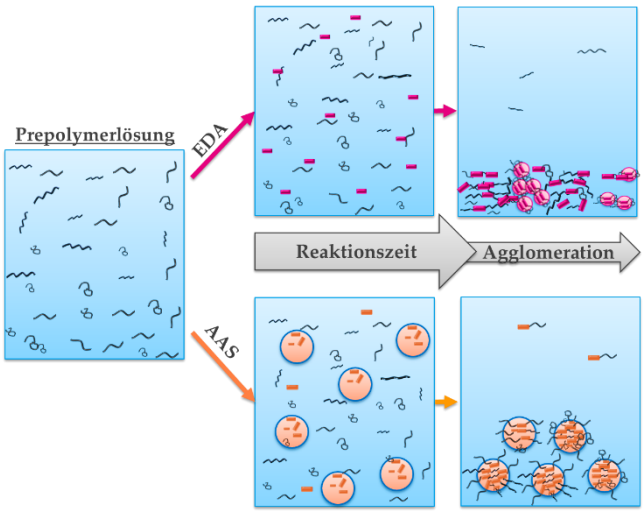
Ich möchte an dieser Stelle Prof. Dr. Wolfgang Bremser, Dr. Sebastian Dörr und Dr. Jan Weikard für die sehr gute Betreuung und für die Unterstützung beim Gestalten meiner Arbeit danken.

Den Mitarbeiter von Covestro danke ich für die Gespräche und Unterstützung, die zur Anregung und Bewältigung von Problemen beitrugen. Hierbei gilt mein besonderer Dank an Holger Breuer, Andreas Kallinski, Niklas Maximillian Janik, Nina Klee und Jose Gomez.

Für die Übernahme des Korreferats danke ich ganz besonders Herrn Prof. Dr.-Ing. Elmar Moritzer.

Ganz besonders möchte ich meiner Familie und meinen Freunden danken, die im Zeitraum meiner Doktorarbeit mich moralisch unterstützt haben. Ich danke insbesondere meiner Schwester Aysu Alpan, meiner Freundin Burcin Bas und meinem ehemaligen Kommilitonen Benjamin Hämisch.

Kurzfassung



In dieser Arbeit wird die kontinuierliche und diskontinuierliche Synthese von Polyurethandispersionen unter Einsatz des Aceton-Prozesses thematisiert. Fünf verschiedene Prepolymere auf Polycarbonat-, Polyester- und Polyether-Basis wurden unter der diskontinuierlichen und kontinuierlichen Verfahrensweise mit einem nicht ionischen und ionischen Diamin kettenverlängert und unter Zugabe von Wasser dispergiert. Hierbei führt die kontinuierliche Synthese von PUDs zu größeren hydrodynamischen Teilchendurchmesser sowie zu Ablagerungen, welche während der Prepolymer-Diamin Reaktion in Aceton sowie während der Dispergierung mit Wasser auftreten und die Qualität der Dispersionen sowie die Dauer der Betriebszeit der kontinuierlichen Verfahrensweise limitieren. Die Betriebszeit der kontinuierlichen Verfahrensweise wird von Polyether- zu Polyester- zu Polycarbonat-haltigen PUDs geringer. Dieses Korrelieren mit den Komplexierungsenergien zwischen den Polyol- und Harnstoff-Segmenten und das Polyethersegment, welches die schwächsten Wasserstoffbrückenbindungen aufweist, resultiert die geringsten Qualitätsunterschiede in der kontinuierlichen Reaktionsführung. Der Zusammenhang zwischen dem Aufbau der Polyurethan-Polyharnstoffketten in den Polyurethandispersionen wurde unter Verwendung der diskontinuierlichen Reaktionsführung untersucht. Die Prepolymere auf Polycarbonat-, Polyester- und Polyether-Basis wurden mit verschiedenen aliphatischen, cycloaliphatischen und ionischen Diaminen einzeln umgesetzt und die Reaktionskinetik mittels Einsatzes der Gelpermeationschromatographie, die Stabilität der Prepolymer-Diamine in Aceton mittels dynamischer Lichtstreuung und die Partikelstruktur mittels der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Signifikant ist hierbei, dass die Proben auf Polycarbonat-Basis die geringsten Stabilitäten, sowie die geringsten Reaktionsumsätze resultieren. Die Reaktion zwischen Prepolymeren und Diaminen wurde in einem nicht gerührten Zustand, in situ unter Einsatz der dynamischen Lichtstreuung, untersucht und hierbei verläuft die Reaktion zwischen Prepolymeren und nicht ionischen Diaminen mit einer stufenweisen Erhöhung der hydrodynamischen Polymergrößen oder einem Ausfall der Prepolymer-Diamin Ketten in Aceton, wohingegen die ionischen Diamine Emulsionstropfen ausbilden. Dieser Effekt der Emulsionsbildung von ionischen Diaminen in Aceton beruht auf der Unlöslichkeit von ionischen Diaminen in Aceton. Die Entmischung von Prepolymer-Diamin-Ketten mit nicht ionischen Diaminen ist für Polyester- und Polycarbonat-Polymeren ausgeprägter als für die Polyether-Polyurethane. Die Instabilität der Prepolymer-Diamin-Ketten in Aceton und die höheren Komplexierungsenergien zwischen Polyol- und Harnstoffsegmenten führen zu stärkeren Ablagerungen, welche mit der Betriebszeit der kontinuierlichen Reaktionsführung korrelieren. Auf Grundlage der Unlöslichkeit von ionischen Diaminen in Aceton und der Semistabilität von umgesetzten Prepolymer-Diamin Ketten in Aceton wird in dieser Arbeit das Modell der Mischphasenpolymerisation als mögliches Polymerisationsmodell für die Kettenverlängerung von Prepolymeren in Aceton vorgestellt.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis ..... **V**

1 Einleitung **1**

1.1 Die Anfänge der Polyurethan-Synthese 1

1.2 Motivation und Zielsetzung 2

2 Theorie **5**

2.1 Die Chemie der Polyurethane 5

2.1.1 Die Reaktion von Isocyanaten 5

2.1.2 Kenndaten der Polyurethansynthese 7

2.1.3 Struktur-Eigenschaftsbeziehung von Polyurethandispersionen 9

2.1.4 Die Synthese von Polyurethandispersionen – Aceton-Prozess 11

2.2 Polymerlösungen und Polymerdispersionen 15

2.2.1 Thermodynamik von Polymerlösungen 15

2.2.2 Entmischung von Polymerlösungen 18

2.2.3 Stabilisierung von Polymerdispersionen 21

2.3 Polymerisationsverfahren 24

2.3.1 Substanz- / Lösungspolymerisation 24

2.3.2 Mischphasenpolymerisation 24

3 Versuchsaufbau & Messmethoden **28**

3.1 Der Aceton-Prozess – Versuchsaufbau und Durchführung 28

3.1.1 Versuchsaufbau der diskontinuierlichen PUD-Synthese 29

3.1.2 Versuchsaufbau der kontinuierlichen PUD-Synthese 30

3.2 Versuchsübersicht 33

3.2.1 Übersicht der Prepolymer-Proben 33

3.2.2 Übersicht der Prepolymer-Diamin Versuche 34

3.2.3 Probenübersicht der Polyurethandispersionen 39

3.3 Messmethoden 40

3.3.1 NCO-Titration 40

3.3.2 Festkörperanteilbestimmung FK 41

3.3.3 Gelpermeationschromatographie GPC 41

3.3.4 Kernspinresonanzspektroskopie NMR 42

3.3.5 Total abgeschwächte Infrarotspektroskopie FTIR-ATR 43

3.3.6 Kegel-Platte-Rheometer 43

3.3.7 Dynamische Lichtstreuung DLS 43

3.3.8 Multiwinkellichtstreuung 46

3.3.9 Rasterelektronenmikroskopie REM 47

3.3.10 DFT-D4-MDB-Simulation 48

4 Auswertung der diskontinuierlichen & kontinuierlichen Polyurethandispersionssynthese 49

4.1 Strukturaufklärung der Prepolymerverbindungen 49

4.1.1 Molekulargewichts- und Umsatzbestimmung der Prepolymersynthese 50

4.1.2 Strukturanalyse der Prepolymere 52

4.2 Analyse der Polyurethandispersionssynthese 54

4.2.1 Betrachtung der diskontinuierlichen PUD-Synthese 55

4.2.2 Betrachtung der kontinuierlichen PUD-Synthese 58

4.2.3 Laufzeit der kontinuierlichen PUD-Synthese-Anlage 60

4.3 Untersuchung der Prepolymer-EDA & Prepolymer-AAS Eigenschaften 62

4.3.1 Löslichkeitsuntersuchung 62

4.3.2 DFT-D4-MDB-Simulation: Untersuchung der Komplexierungsenergien von Prepolymer-Diamin Verbindungen 66

4.4 Fazit der diskontinuierlichen und kontinuierlichen PUD-Synthese 69

5 Untersuchung der diskontinuierlichen Prepolymer-Diamin Reaktion 73

5.1 Strukturanalyse der Prepolymer-Diamine 74

5.1.1 FTIR-Spektroskopie der Prepolymer-Diamine 74

5.1.2 Molekulargewichtsbestimmung der Prepolymer-Diamine 76

5.2 Löslichkeitsstudie der Prepolymer-Diamin Lösungen 85

5.2.1 DLS- und Stabilitätsuntersuchung der Prepolymer-Diamine 86

5.2.2 REM-Untersuchung der Prepolymer-Diamin-Partikel und Verfilmungseigenschaften 91

5.3 In situ dynamische und statische Lichtstreuung zur Untersuchung des Kettenverlängerungsprozesses 99

5.3.1 In situ dynamische Lichtstreuung zur Untersuchung der Prepolymer-Diamin Reaktion in Aceton 101

5.4 Fazit der diskontinuierlichen Prepolymer-Diamin Synthese 106

6 Die kontinuierliche Prepolymer-Diamin Synthese 111

6.1 Untersuchung der kontinuierlichen Prepolymer-Diamin Reaktion 111

6.1.1 FTIR-Untersuchung der kontinuierlichen Prepolymer-Diamine 112

6.1.2 Molekulargewichtsbestimmung der kontinuierlichen Prepolymer-Diamine 115

6.2 Untersuchung einer Temperatur-Nachbehandlung während der kontinuierlichen Synthese von PUDs 122

6.3 Fazit der kontinuierlichen Kettenverlängerungsreaktion und Polyurethandispersionssynthese 126

7 Zusammenfassung und Gesamtdiskussion 129

7.1 Diskussion 129

7.1.1 Diskussion des Aceton-Prozesses 129

7.1.2 Diskussion der kontinuierlichen Polyurethandispersionssynthese 136

7.2 Polymerisationsmodell 140

7.3 Ausblick 143

8 Experimenteller Teil 145

8.1 Materialien 145

8.2 Synthese 146

8.2.1 Prepolymersynthese 146

8.2.2 Synthese: PC-IPDI-Polyurethane 152

8.2.3 Synthese: PES-IPDI Polyurethane 155

8.2.4 Synthese: PE-IPDI Polyurethane 158

8.2.5 Synthese: PC-HDI Polyurethane 161

8.2.6 Synthese: Polyurethane-Dispersionen 163

8.2.7 Kontinuierliche Polyurethan-Synthese 165

Literaturverzeichnis 176

Anhang 184

A1. Aufbau der kontinuierlichen Acetonprozess Anlage 184

A2. NMR-Spektren Prepolymer-Diamine 185

A3. FTIR-Spektren Prepolymer-Diamine 187

A4. Festkörperanteile 190

A5. Gemessene Molmassen und Carother´s Funktion 191

A6. In situ Lichtstreuung – Prepolymer-Diamin Reaktion 194

A7. Ergebnisse der simulierten Komplexierungsenergien 196

A8. Ergebnisse der Viskosität in Abhängigkeit der Standzeit 199

A9. Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen 199

Abkürzungsverzeichnis

PUR	Polyurethan
PUD	Polyurethandispersion
PU-PH	Polyurethan-Polyharnstoffe (Prepolymer-Diamine)
NCO	Isocyanat
OH	Hydroxy-Gruppe
DMPA	Dimethylpropionsäure
DMBA	Dimethylbutansäure
DABCO	Diazobicylco[2.2.2]octan
HCL	Salzsäure
DBA	Dibutylamin
PC	Polycarbonat (aliphatisch)
PES	aliphatischer Polyester (Adipinsäure-Neopentylglykol-Hexamethylendiol)
PE	Polyether (Polytetrahydrofuran)
PTHF	Polytetrahydrofuran
HDI	Hexamethylendiisocyanat
IPDI	Isophorondiisocyanat
$H_{12}MDI$	Diisocyanatodicyclohexylmethan (W)
EDA	Ethylendiamin
AAS	Natrium-2-(2-Aminoethylamino-)ethansulfonsäure
IPDA	Isophorondiamin
HDA	Hexamethylendiamin
PACM20	4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin)
AAla	+ Natrium-N-(2-aminoethyl)-β-alaninat AAla
ΔGm	freie Mischungsenthalpie
ΔHm	Mischungsenthalpie
ΔSm	Mischungsentropie
FH	Flory-Huggins-Theorie
Tc	kritische Temperatur
UCST	upper critical soluble temperature
Re	Reynoldzahl
χ	Wechselwirkungsfaktor
DFT	Dichtefuntkionaltheorie
FK	Festkörperanteil
VW	Verweilzeitstrecke
K	kontinuierlich-synthetisiert

1 Einleitung

1.1 Die Anfänge der Polyurethan-Synthese

Die Anfänge der Polyurethansynthese sind auf die Arbeiten von Wurtz [1] im Jahre 1849 zurückzuführen, in denen er die Reaktion von Isocyanaten und Alkoholen untersuchte. In seinen Versuchen gelang ihm die Synthese und Klassifizierung von Urethanverbindungen. Nahezu 100 Jahre später wurde diese Arbeit von Otto Bayer bei der IG Farben verwendet, um Polyurethan-Polymere aus der Synthese von Hexandiolen bzw. Butandiolen mit Hexamethylendiisocyanaten zu gewinnen. In seinen Arbeiten konnten Bayer et al. [2] zeigen, dass der Einsatz von Polymerdiolen als Weichsegment in Kombination zu den Urethangruppen als Hartsegment zu vielversprechenden Eigenschaften und zu breiten Einsatzmöglichkeiten führen [2]. Die Polyurethane mit niedermolekularen Diolen erwiesen sich als sehr hart und waren schwierig in der Verarbeitung [3]. Bis heute hat sich der Aufbau von Polyurethanen aus oligomeren Polydiolen und Diisocyanaten bewährt und die Eigenschaften, die aus dem Zusammenspiel von weichen flexiblen Sequenzen in Kombination mit den kurzen Hartsegmenten resultieren, werden genutzt, um hervorragende elastische Eigenschaften zu gewinnen [3][4]. Schlack et al. [5] setzten mit ihrer Arbeit im Jahre 1943 den ersten Meilenstein für die Herstellung von Polyurethandispersionen. Ihnen gelang es hydrophobe Prepolymere unter hohen Scherkräften in Wasser zu dispergieren und die Reaktion der isocyanat-funktionellen Prepolymere diffusionsgetrieben unter Einsatz von Diolen bzw. Diaminen weiter voranzutreiben [5]. Dies eröffnete der Chemie der Polyurethandispersionen unzählige Möglichkeiten. Im weiteren Verlauf wurden die Ansätze von Schlack stetig erweitert und optimiert und Jahre später wurden Emulgatoren zur energieeffizienteren Dispergierung der Polymere in Wasser eingesetzt, umso mit geringem Aufwand stabilere Emulsionen herzustellen [6][7]. Infolgedessen wurden die ersten Reaktivemulgatoren entwickelt, welche durch die Quaternisierung von Amingruppen in Prepolymeren [8] kationisch stabilisierende oder durch den Einbau von Carbonsäuren bzw. Sulfonatgruppen anionisch stabilisierende Systeme ausbilden [9]. Mit dem Einsatz von Reaktivemulgatoren wurde der Weg des Acetonprozesses geebnet. Die Kettenverlängerung sowie der Einbau von ionischen Gruppen resultieren hochmolekulare Polymerlösungen, welche unter Zugabe von Wasser in Dispersionen überführt werden [9]. Ebenso werden Verfahren verwendet, in denen erst die ionischen Prepolymere dispergiert und anschließend in Dispersion kettenverlängert werden [10][11]. Stetig wurde die Synthese von Polyurethandispersionen weiterentwickelt, neue Systeme wie sulfonathaltige Prepolymere zur Stabilisierung von Polymerketten in Wasser eingesetzt [12] oder maskierte Isocyanat-Gruppen realisiert, um

die Wasser-Isocyanat-Reaktion zu verhindern [13]. Diese Ansätze führten schließlich zur Entwicklung neuer Syntheserouten wie dem Ketimin-[14] und dem Ketazin-Prozess [15]. Diamine werden unter Einsatz von Ketonen zu Ketiminen und unter Einsatz von Hydrazin mit Ketonen zu Ketazinen umgesetzt, um so die Reaktion zwischen Diaminen und Isocyanaten kontrollierter zu gestalten [14][15]. Die Entwicklung neuer Syntheseverfahren dient zum einen, kostengünstiger und großtechnischer zu produzieren und zum anderen die Vielfältigkeit von Polyurethan-Kombinationen vollständig zu erfassen. Der Einsatz von oligomeren Polyolen und kurzkettigen Sequenzen wie die Urethan- bzw. Harnstoffgruppen tragen, unter Ausbildung starker H-Brückenbindungen zwischen den Hartsegmenten, zu den hervorragenden mechanischen Eigenschaften bei und zur Bildung von physikalisch wechselwirkenden Vernetzungspunkten, was wiederum dem Material seine thermoplastisch-elastomeren Charakterzüge verleiht. Die Möglichkeit unterschiedlichste Polyole, Diisocyanaten sowie niedermolekulare Diole bzw. Diamine zu kombinieren, führt zu stetig anwachsendem Interesse an Polyurethanen [16][17].

Die Kunststoffbranche verzeichnet jedes Jahr ein Wachstum und weltweit betrug im Jahre 2020 die Kunststoffproduktion mehr als 367 Mio. Tonnen [18]. Die Polyurethanproduktion mit 13,1 Mio. Tonnen im Jahre 2020 [19] macht einen kleinen Teil der gesamten Kunststoffproduktion aus, jedoch ist der Markt, welcher sich mit Polyurethanen (PUR) beschäftigt, breit. Die Unternehmen, die sich mit PUR beschäftigen, belaufen sich auf 23.000 Unternehmen mit mehr als 800.000 Mitarbeitern [20]. Die Vorteile die PUR Materialien bieten sind nicht nur die hervorragenden mechanischen Eigenschaften, wie Reißfestigkeit, Elastizität oder Witterungsbeständigkeit, sondern auch ihre Nachhaltigkeit. PUR sind recycelbar und benötigen weniger Erdölressourcen [20]. Aufgrund der steigenden Anfrage an nachhaltigen Materialien wird prognostiziert, dass der weltweite Verbrauch an PUR, ausgehend vom Jahre 2019 bis 2027 um 6,5% weiter ansteigen soll [21]. Die Einsatzgebiete von PUR sind hierbei sehr vielfältig und werden in Hart- und Weichschäume für Dämmmaterialien, und Möbelpolster, sowie als Elastomere Materialien eingeordnet. Mit 16 % Anteil bildet der Einsatz von PUR in Beschichtungen den viertgrößten Sektor [19] und findet Einsatz in den Bereichen der Automobil-, Textil-, Bau, Holzindustrie [1][22] sowie als Trägermaterial für Immobilisierungsreaktionen [23].

1.2 Motivation und Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese von Polyurethandispersionen unter Einsatz des Aceton-Prozesses thematisiert. Die Synthese von Polyurethandispersionen umfasst vier Prozessstufen: 1) die Synthese der Isocyanat-funktionellen Prepolymeren, 2) die Kettenverlängerung der Prepolymere mit niedermolekularen Diolen bzw. Diaminen in Aceton, 3) die Dispergierung der Polyurethane und 4) die Destillation des Acetons.

Jeder einzelne Prozessschritt übt einen Einfluss auf die Synthese sowie auf die späteren Produkteigenschaften aus [24][25]. In dieser Arbeit wird die Synthese unter diskontinuierlicher Reaktionsführung behandelt und die Kettenverlängerung sowie die Dispergierung der acetonischen Prepolymere auf eine kontinuierliche Forschungsanlage übertragen. Im Vordergrund dieser Arbeit steht die Applikation des Aceton-Prozesses auf eine kontinuierliche Anlage, die Untersuchung des gesamten Prozesses, sowie die Aufklärung des Polymerisationsmechanismus in Aceton.

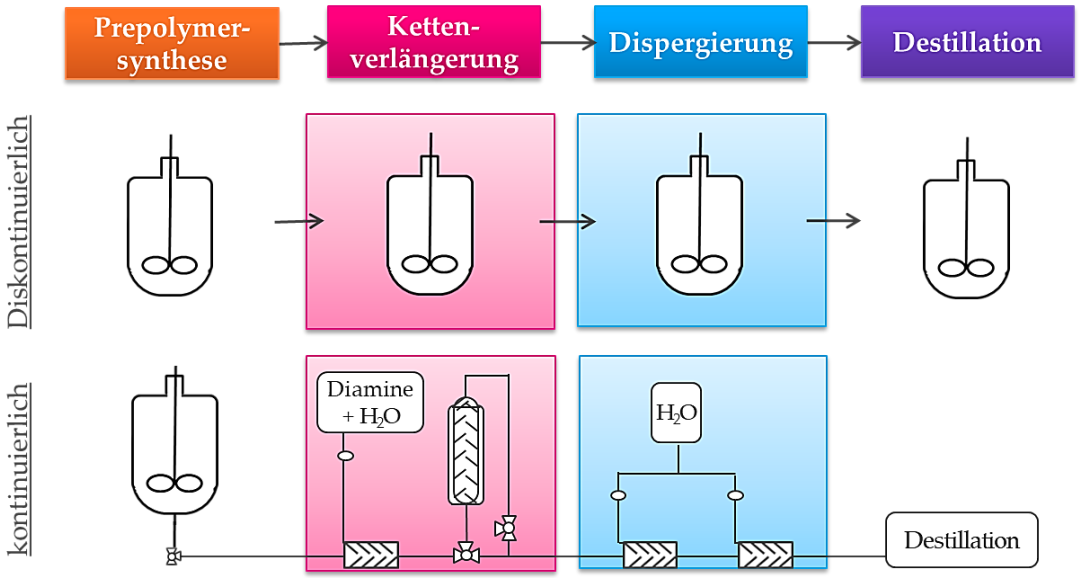


Abbildung 1-1 Versuchsaufbau der diskontinuierlichen und kontinuierlichen Polyurethandispersionssynthese

Die Übertragung des herkömmlichen diskontinuierlichen Acetonprozesses auf eine kontinuierliche Prozessführung, in der die Reaktion von isocyanat-funktionellen Prepolymeren mit ionischen und nicht ionischen Diaminen in Aceton erfolgt und anschließend unter Zufuhr von Wasser dispergiert wird, stellt eine Herausforderung dar. Die Eigenschaften der Rohstoffe, die Eigenschaften der kettenverlängerten Prepolymere in Aceton, sowie der Übergang der Polymerlösung in eine Polymerdispersion nimmt in der kontinuierlichen Reaktionsführung andere Dimensionen ein. So resultieren aktuell in der kontinuierlichen Reaktionsführung Polymerdispersionen mit breiter verteiltem hydrodynamischen Teilchendurchmesser, sowie breiteren Molmassenverteilungen. Hierbei trägt die Rohstoffkombination, wie der Einsatz von Polydiolen und Diisocyanaten sehr viel zu den Eigenschaftsunterschieden unter kontinuierlicher Reaktionsführung bei. Außerdem ist die Betriebszeit der kontinuierlichen Anlage abhängig von der Polyol-Diisocyanat-Diamin Kombination und in der aktuellen Ausführung technisch begrenzt auf maximal 6 h. Es resultieren Druckanstiege mit steigender Betriebszeit, gefolgt von Verstopfung der Rohranlage, welche vor, während und nach der Dispergierung auftreten.

Ablagerungseffekte treten somit während der Kettenverlängerung sowie nach der Dispergierung auf. Die Stabilität der Reaktionslösung bzw. der kettenverlängerten Prepolymere in Aceton ist fundamental, um den Prozess zu verstehen und die Nachteile der kontinuierlichen Produktion von PUDs zu minimieren. Die Fragestellung, die in dieser Arbeit behandelt wird, ist, die allgemeinen Unterschiede des Batch- und Konti-Kettenverlängerungs- und Dispergierungsprozesses zu untersuchen, die Problematik der kontinuierlichen Kettenverlängerungsreaktion vorzuführen und anschließend unter Einsatz der Polymerstrukturaufklärung und des dynamischen Lösungsverhaltens von kettenverlängerten Prepolymeren in Aceton mittels Batch-Versuchen zu untersuchen und auf die kontinuierliche Reaktionsführung anzuwenden. Die Themen, die im Rahmen dieser Arbeit betrachtet werden, sind:

1. **Der Unterschied zwischen der kontinuierlichen und diskontinuierlichen Polyurethansynthese – Kapitel 4**

2. **Polymerisationsmodell der Prepolymer-Diamin Reaktion in Aceton – Kapitel 5**

3. **Optimierung der kontinuierlichen Versuchsdurchführung – Kapitel 6**

Infolgedessen wird die diskontinuierliche und kontinuierliche PUD-Synthese in Kapitel 4 thematisiert und anschließend die Prepolymer-Diamin Synthese in Aceton unter Batch-Führung sowie die Eigenschaften der kettenverlängerten Prepolymere bzw. Polyurethan-Polyharnstoffe (PU-PH) in Aceton in Kapitel 5 betrachtet. Die Strukturaufklärung der synthetisierten Prepolymer-Diamine werden mittels Infrarotspektroskopie und Kernspinresonanzspektroskopie durchgeführt und die relative Reaktionskinetik mittels modifizierter Carother´s Funktion aufgetragen. Die Eigenschaften der umgesetzten Polyurethane werden im weiteren Verlauf des Kapitels thematisiert und das dynamische Lösungsverhalten von PU-PH mittels Rasterelektronenmikroskopie und dynamischer Lichtstreuung untersucht. Das Ziel ist es, den Reaktionsmechanismus, sowie das dynamische Verhalten von PU-PH in Aceton mittels *in situ* dynamischer Lichtstreuung (DLS) zu beobachten. Auf Grundlage der Messergebnisse wird anschließend in Kapitel 5.4 ein Konzept des Polymerisationsmodells von Prepolymeren mit nicht ionischen und ionischen Diaminen in Aceton vorgestellt und in Kapitel 6 auf die kontinuierliche Kettenverlängerung übertragen und geprüft.

2 Theorie

2.1 Die Chemie der Polyurethane

Der Einsatz von PUR erstreckt sich von Schaumstoffen in Möbeln, Autositzen, Matratzen bis hin zu Bauschäumen, Isolierungen und Bindemitteln für Klebstoff- und Beschichtungsanwendungen. PUR sind in ihren Anwendungsgebieten vielseitig und werden zu Schäumen, Elastomere, thermoplastische Polymere, sowie zu Dispersionen verarbeitet und verkauft [26][27].

Ihre unverkennbaren Eigenschaften verdankt das Polyurethan der Urethan-Urethan-Wechselwirkung. Diese Wechselwirkung formt im Polymer physikalische Vernetzungspunkte, welche in Kombination mit den langen Polydiolsegmenten zu hoch dehnbaren Werkstoffen mit guten mechanischen Eigenschaften führt [28].

Die Umsetzung von Isocyanaten und Alkoholen ist elementar für die Herstellung und das Verständnis von Polyurethanen, die im Folgendem Kapitel detailliert thematisiert wird.

2.1.1 Die Reaktion von Isocyanaten

Isocyanate sind reaktive funktionelle Gruppen und reagieren selektiv gegenüber Wasserstoffaktiven-Gruppen [29]. Die Reaktivität von Isocyanaten (NCO-Gruppen) ist über die Resonanzstruktur zu erklären.

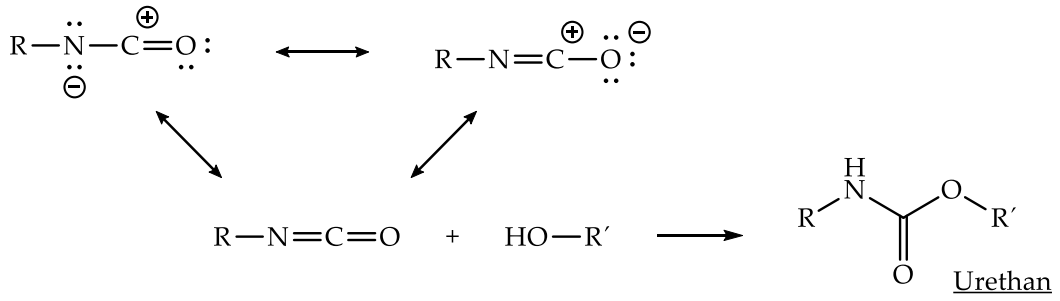


Abbildung 2-1 Resonanzstruktur von Isocyanaten und Reaktion mit Alkoholen zu Urethan [30]

Die Elektronendichte in der gesamten NCO-Struktur ist am Sauerstoffatom die höchste, während die Elektronendichte am zentralen Kohlenstoffatom, aufgrund der beiden benachbarten, elektronegativeren Atom-Partnern, die niedrigste ist. Daraus resultiert eine partiale positive Ladung am Zentrum des Isocyanats und begünstigt hierbei den nukleophilen Angriff einer Wasserstoffaktiven-Reagenz unter der Protonierung des Stickstoffatoms und führt zur Ausbildung einer Urethan-Gruppe [29][31].

Der Reaktionsmechanismus verläuft unter der nukleophilen Substitutionsreaktion. Die Substituenten an der Isocyanat-Gruppe oder an der Wasserstoffaktiven-Gruppe üben einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Während elektronenziehende Gruppen am Isocyanat die Reaktion beschleunigen, führen hingegen Elektronenpaarakzeptoren am Wasserstoffaktiven-Nukleophil zur Absenkung der Elektronendichte und somit zur Erniedrigung der Nukleophilie [26][30][32].

Die Reaktivität von Isocyanaten mit HX-Nukleophilen wird unter der Anwesenheit von Lewis-Säuren oder Lewis-Basen beschleunigt. Lewis-Basen erhöhen die Nukleophilie des angreifenden HX-Edukts, während Lewis-Säuren die Elektrophilie der Isocyanat-Gruppe erhöhen [26].

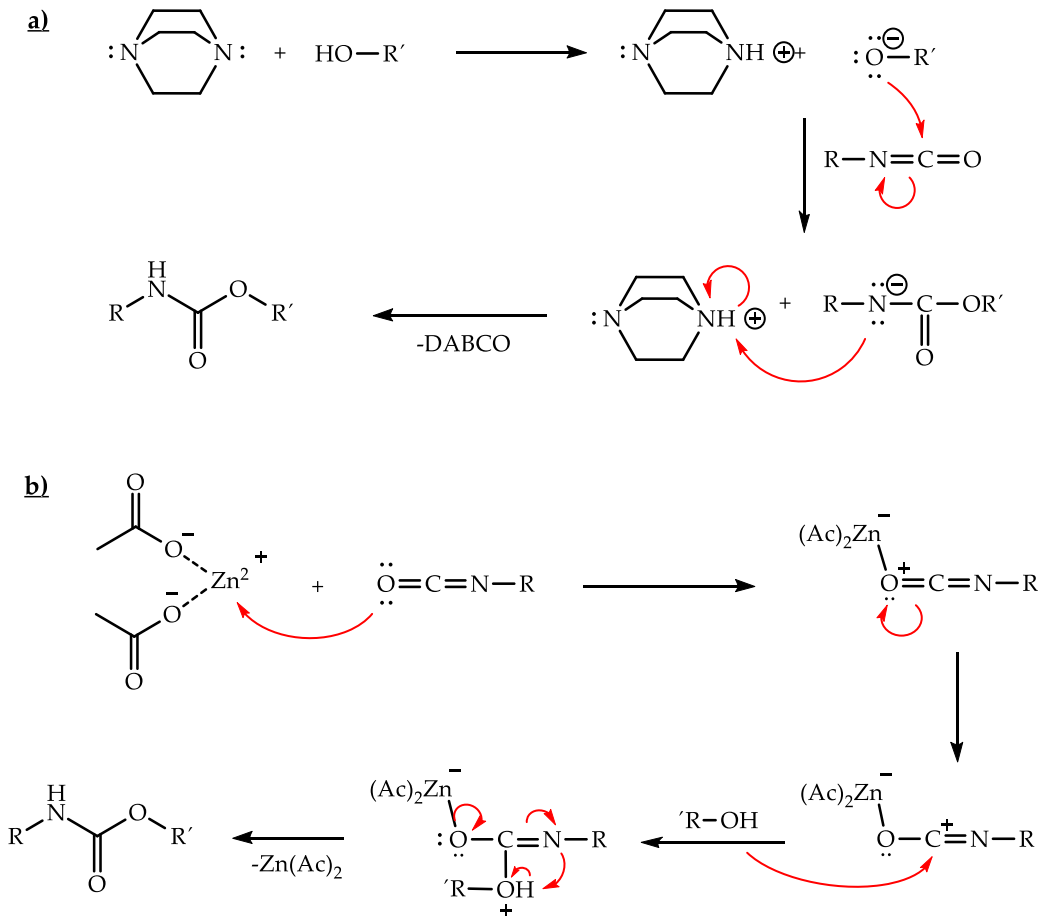


Abbildung 2-2 Reaktionsmechanismus von Isocyanaten mit Alkoholen; a) basisch-katalysierter Reaktionsmechanismus unter Einsatz von DABCO und b) säure-katalysierter Reaktionsmechanismus mit Zinkacetat [26][33][34]

In der Abbildung 2-2 sind die Reaktionsmechanismen der Isocyanat-Alkohol-Reaktion, unter basisch-katalysierten (a) und unter säurekatalysierten (b) Bedingungen dargestellt. Der Einsatz einer Lewis-Base wie Diazobicylco[2.2.2]octan (DABCO) erhöht unter der Deprotonierung des Alkohols zum Alkoholat die Nukleophilie. Der Katalysator

wird zur konjugierten Basenform umgesetzt. Das resultierende Alkoholat greift im darauffolgenden Schritt am elektrophilen Kohlenstoffzentrum unter Ausbildung einer Urethan-Anion-Zwischenstufe an [34]. Unter der Deprotonierung der umgesetzten Base reagiert die Urethan-Anion-Zwischenstufe unter Rückgewinnung des Katalysators zum Urethan [34]. Der säurekatalysierte Reaktionsmechanismus verläuft über die Aktivierung des Isocyanats, in denen das Zinkacetat an das Sauerstoffatom der Isocyanat-Verbindung komplexiert und zur Ausbildung der Sauerstoff-Kation-Übergangsstufe führt [26][34]. Mittels der Ladungsverschiebungsprozesse entstehen positiv geladene Kohlenstoffatom-Zentren, die wiederum, aufgrund der gestiegenen Elektrophilie, die Reaktion mit Alkoholen energetisch begünstigen [30][34]. Die Wasserstoffumlagerung an das Stickstoffatom, nach der Addition des Alkohols an das positiv-geladene Kohlenstoffatom, führt zur komplexierten Urethan-Form, welche im letzten Schritt unter Rückgewinnung des Katalysators zum Urethan umgesetzt wird [31][34].

Die Isocyanate sind als hochreaktive Verbindungen definiert, welche auf unterschiedlichste Weise reagieren können. In dieser Arbeit werden die Additionsreaktionen von Isocyanaten mit Wasserstoffaktiven-Nukleophilen betrachtet [30]. Hierzu zählen die Reaktionen von Isocyanaten mit Alkoholen zu Urethanen, mit Aminen zu Harnstoffen, mit Carbonsäuren oder Wasser zu Carbamidsäuren [26], sowie die Reaktion mit Urethanen zu Allophanaten. Isocyanate reagieren ebenfalls mit Epoxiden, unter der Ringaufspaltung des Epoxidrings zu zyklischen Oxazalidonen [26][35]. Die Dimerisierung von zwei bzw. die Trimerisierung von drei Isocyanat-Gruppen erfolgt bei höheren Temperaturen und führt zur Ausbildung von Uretdionen bzw. zur Ausbildung von Isocyanuraten [26]. Der Mechanismus erfolgt über die zyklische Ringbildung und wird im Falle von Uretdionen unter der Anwesenheit von Phospholipide-Katalysatoren und im Fall von Isocyanuraten unter der Anwesenheit von Metallalkoxid-Katalysatoren realisiert [36]. Diese aufgeführten Reaktionswege werden in der Polyurethanchemie eingesetzt, um Polymerketten aufzubauen oder nachträgliche Vernetzungsreaktionen zu initiieren [26].

2.1.2 Kenndaten der Polyurethansynthese

Die Reaktion von Isocyanaten mit Alkoholen oder Harnstoffen lässt sich über den Isocyanat-Gehalt oder auch NCO-Gehalt verfolgen. Die Isocyanat-Verbindungen sind in der Regel nicht immer in der monomeren Form vorhanden, sondern können als mehrfunktionelle Verbindungen oder in polymerer Form vorliegen [1]. Da diese Problematik die Kontrolle der Versuchsdurchführung über die Betrachtung der Äquivalentmolmasse erschwert, werden Versuchsdurchführungen über das Äquivalentgewicht formuliert.

$$\mathrm{NCO-Gehalt}\ [\%] = \frac{(f_{NCO}\, n_{NCO} - f_{OH}\, n_{OH})\, M_{NCO}}{m_{Probe}} \cdot 100\ [\%] \qquad \text{Gleichung 2-1}$$

Der NCO-Gehalt beschreibt den massenprozentualen Anteil von NCO-Gruppen in einer Probe. Der theoretische NCO-Gehalt ist die Differenz an Isocyanatgruppen die nach dem vollständigen Umsatz der Reaktion mit wasserstoffaktiven Gruppen im Produkt verbleiben [26]. Dies ermöglicht die Vergleichbarkeit von Isocyanat-Rohstoffen und dessen umgesetzten Produkten. Der nicht umgesetzte Isocyanat-Anteil oder der allgemeine Isocyanat-Anteil in Rohstoffen kann über diese Größe beschrieben werden. Die Äquivalentmasse ist definiert durch den Kehrwert des molaren Isocyanat-Gehalts multipliziert mit der Isocyanatmolmasse.

$$\mathrm{NCO-Äquivalentsmasse}\ \left[\frac{g}{mol}\right] = \frac{M_{NCO}}{\mathrm{NCO-Gehalt}} \cdot 100\ [\%] \qquad \text{Gleichung 2-2}$$

Der NCO-Gehalt ist nicht nur eine Qualitätsgröße, um die Einwaage der Rohstoffe zu regulieren, sondern ist zudem eine relevante Kenngröße, um den Reaktionsfortschritt von Isocyanaten mit Alkoholen bzw. mit Aminen zu ermitteln. Dies erfolgt analytisch über die Standardrücktitration der NCO-Gruppen. Eine definierte Masse des zu untersuchenden Reaktionsgemisches wird in einem Lösungsmittel gelöst und mit einer definierten Menge an Dibutylamin versetzt. Die freien Isocyanat-Gruppen werden mit dem Dibutylamin terminiert und der nicht umgesetzte Aminanteil mit Salzsäure gegen Bromphenolblau rücktitriert. Der Farbumschlag von blau zu gelb wird dokumentiert und das titrierte Volumen zur Ermittlung des NCO-Gehalts verwendet [38][37].

$$\mathrm{NCO-Gehalt} = \frac{(c_{DBA}\, V_{DBA} - c_{HCl}\, V_{HCl})\ 42\ \left[\frac{g}{mol}\right]}{m_{Probe}} \cdot 100\ [\%] \qquad \text{Gleichung 2-3}$$

Eine weitere Kenngröße, die relevant für die Synthese von Polyurethanen ist, ist die OH-Zahl. Langkettige Polyole besitzen breitverteilte Molekulargewichte und die exakte Menge an OH-Gruppen kann nicht über die Molmassen angegeben werden, sondern wird über die Äquivalentgewichte beschrieben. Der Anteil an OH-Gruppen, die in Polyolen vertreten sind, kann mit der Hydroxylzahl OHZ beschrieben werden. Die OH-Zahl, der OH-Gehalt oder die OH-Äquivalentmasse werden wie die Isocyanat-Kenndaten zur Erstellung von Formulierungen verwendet und der Anteil der funktionellen Gruppe ist volumetrisch bestimmbar [39][40].

2.1.3 Struktur-Eigenschaftsbeziehung von Polyurethandispersionen

Polyurethandispersionen sind im Vergleich zu anderen Polymerdispersionen vom Aufbau komplexer und bestehen aus mindestens vier unterschiedlichen Klassen an Monomeren [41]. Die resultierenden Dispersionen werden im großtechnischen Maßstab ausschließlich als Sekundardispersionen in mehreren Stufen synthetisiert [41][42].

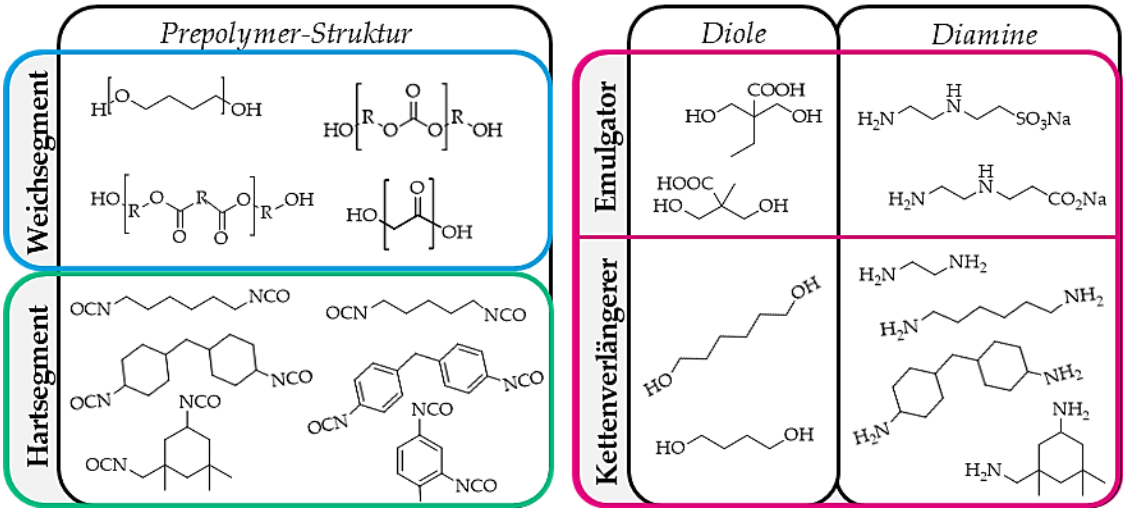


Abbildung 2-3 Vertreter der Polyurethandispersionsrohstoffe [26][43]

Die Rohstoffe, die in Polyurethane eingebaut werden, werden in vier Kategorien unterteilt. Die Ketten bestehen jeweils aus einem oligomeren Weichsegment, einem Diisocyanat, einem Kettenverlängerer sowie einem Reaktivemulgator. Das Zusammenspiel aus langen flexiblen Segmenten und kurzen Hartsegmenten verleiht dem Polyurethan seine elastischen Eigenschaften, die die Dehnbarkeit und die mechanischen Festigkeiten erhöhen. Die Kombinationsmöglichkeiten sind aufgrund der vielfältigen Einbaumöglichkeiten hoch, wobei die Grundeigenschaften aus den Polyol-Segmenten resultieren [44][45].

Tabelle 2-1 Polyol-Eigenschaftsbeziehung in Polyurethandispersionen [44][45][46][47]

Polyol-Segment	Vorteile	Nachteile
Polyethylenoxid	Hydrolysestabil, Viskosität, Flexibilität, Kosten	Oxidative Stabilität, E-Modul
Polytetrahydrofuran	Hydrolysestabil, E-Modul, Viskosität,	Oxidative Stabilität,
Aliphatische Polyester	Oxidative Stabilität, E-Modul	Viskosität, Hydrolyse Stabilität
Aromatische Polyester	Flammenschutz, Steifigkeit	Viskosität, geringe Flexibilität
Polycarbonatdiole	Hydrolysestabil, Oxidative Stabilität, E-Modul	Viskosität, Kosten
Acrylat Polyole	Hydrolysestabil, Oxidative Stabilität, hart	Viskosität, Kosten, geringe Flexibilität

In der Tabelle 2-1 sind die konventionellen Vertreter der Polyol-Bausteine, die zur Synthese von Polyurethanen verwendet werden, aufgeführt. Das Eigenschaftenspektrum hängt von den elementaren Grundeigenschaften des Polyols ab, so sind Polycarbonate gegenüber Polyester und Polyether hydrolyse- und witterungsbeständiger, aber Erhöhen wiederum die Viskosität in Lösung und sind in der Anschaffung teurer [44][46].

Die Hartsegmente im Prepolymer bzw. in der fertigen Polymerkette werden mittels der Isocyanate gebildet. Diese Gruppen bilden unter der Additionsreaktion mit Alkoholen oder Aminen die Urethan- bzw. die Harnstoffgruppen aus, welche in der Polymerkette zu stark wechselwirkenden Sequenzen führt. Zu den Vertretern der Isocyanat-Klasse zählen die aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Diisocyanate. Die Isocyanate werden in der Regel im Überschuss zum Polydiol eingesetzt, um NCO-funktionelle Prepolymere zu formen, welche im darauffolgenden Schritt mit Diaminen oder Diolen kettenverlängert werden [47]. Die Reaktivität der einzelnen Isocyanat-Klassen ist elementar und unterliegt der Substituentenregel, wobei aromatische Isocyanate reaktiver als aliphatische und primäre aliphatische Isocyanate reaktiver als sekundäre aliphatische Isocyanate sind [48]. Elektronenziehende Gruppen erhöhen die Elektrophilie am Kohlenstoffzentrum der Isocyanat-Gruppe und dieser Effekt wirkt sich katalysierend auf die Isocyanat-Alkohol-Reaktion aus [49]. Die Reaktivität ist im Zusammenspiel mit dem jeweiligen Dampfdruck der Isocyanat-Gruppen ein Maß für die Toxizität, so sind reaktivere Isocyanate toxischer und die geringen Dampfdrücke erhöhen das Risiko der inhalativen Einfuhr in das menschliche Atemsystem. Die Erhöhung der Molmassen in Form von oligomeren Isocyanaten senkt hierbei die Toxizität [29]. Aliphatische oder cycloaliphatische Isocyanate sind im Gegensatz zu den aromatischen Formen unreaktiver, einfacher in der monomeren Handhabung und neigen nicht zur Vergilbung. Cycloaliphatische Isocyanate sind hierbei unreaktiver als aliphatische Isocyanate, aber zeichnen sich durch ihre Lösungsmittelbeständigkeit aus [29]. Aliphatische Isocyanate werden hierbei bevorzugt eingesetzt. Diese sind reaktiv, beständig gegenüber Strahlung und zudem erhöhen die aliphatischen Segmente die Kristallinität des Polymers [26][46].

Die dritte Hauptgruppe der Polyurethanchemie sind die Kettenverlängerer. Der Einsatz von niedermolekularen mehrfunktionellen Alkoholen und Aminen verlängert zum einen die Kettenlänge der Polymere und erhöht zudem, unter Bildung von Urethan- bzw. Harnstoffgruppen, die Dichte an Wasserstoffbrückenbindungen pro verlängerte Kettensequenz [28][50]. Dieses Wechselspiel aus langkettigen Polyol-Sequenzen und kurzkettigen Einheiten verleiht dem Polyurethan seine klassischen Hart-Weich-Segmenteigenschaften. Des Weiteren können unter Einsatz von mehrfunktionellen Edukten oder zusätzlichen Reaktivgruppen vernetzte Polymernetzwerke oder vernetzbare Polymere synthetisiert werden [41][51]. Die Hauptunterschiede zwischen niedermolekularen Diolen

und Diaminen sind zum einen die resultierende Verbindung und zum anderen die Reaktivität mit Isocyanatgruppen, während Diamine bei milderen Temperaturen zwischen 20 bis 60 °C umgesetzt werden, benötigen Diole höhere Temperaturen. Aus diesem Grund erfolgt die Umsetzung von Diolen mit Isocyanaten während oder unmittelbar nach der Prepolymersynthese, wohingegen die Diamin-Isocyanat-Reaktion in acetonischer Lösung oder in Dispersion erfolgt [29][41].

Eine weitere Klasse der Kettenverlängerer sind Reaktivemulgatoren, wie ionische oder nicht ionische hydrophile Diole oder Diamine. Diese sind als Monomerart analog zu niedermolekularen Kettenverlängern zu betrachten, jedoch ist die primäre Aufgabe eines Reaktivemulgators die Hydrophilisierung der Polymerketten, um somit die Polymere in Wasser zu stabilisieren. In vielen Anwendungen werden überwiegend anionische Hydrophilisierungsmonomere in Polymeren verarbeitet. Lediglich für einige wenige Anwendungen, wie die kationische Tauchlackierung, werden kationische Systeme verwendet [52]. Als Einsatz für anionische Polymerdispersionen finden carbonsäure-haltige Verbindungen oder Sulfonat-Gruppen-Gebrauch. Verbindungen wie Dimethylpropionsäure DMPA oder Dimethylbutansäure DMBA sind OH-funktionelle Carbonsäuren, die im Prepolymerbackbone eingebaut werden, während ionische Diamine wie Natrium-2-(2-**A**minoethyl**a**mino-)ethan**s**ulfonsäure AAS oder 4,4'- Natrium-N-(2-**a**minoethyl)-β-**ala**ninat AAla aufgrund der höheren Reaktivität nach der Prepolymersynthese in Lösung umgesetzt werden. Der Einsatz von Diaminen als Hydrophilisierungsmittel ist aufgrund der höheren Reaktivität einfacher und wird während der Kettenverlängerung in Kombination mit nicht ionischen Diaminen zugegeben. Je nach Einsatzgebiete werden Sulfonat-Gruppen oder Carbonsäure-Gruppen als ionische Komponente verwendet. Für Anwendungen in der die Wasseraufnahme ein essenzielles Problem darstellt, sind Carbonsäuren vorteilhaft, jedoch führen sulfonathaltige Diamine zu hervorragenden Dispergierungseigenschaften [50][53][54]. Das Verständnis vom Aufbau der Polurethandispersionsketten ist elementar, um das Syntheseverfahren zu verstehen und Verfahren wie der Ketimin/Ketazin-Prozess, der Schmelzdispergierprozess und der Prepolymermischungsprozess sind Verfahren, die in der industriellen Produktion von PUDs Einsatz finden, jedoch wird im folgenden Kapitel der Acetonprozess zur Synthese von wässrigen Polyurethandispersionen näher betrachtet [50].

2.1.4 Die Synthese von Polyurethandispersionen – Aceton-Prozess

Die Optimierung der Verfahrenstechniken zur Herstellung wässriger Polyurethandispersionen führten zur Entwicklung und Standardisierung des Acetonprozesses [53][55][56]. Dieses Verfahren ist aktueller Gegenstand der Forschung und des industriellen Einsatzes und bedient sich dem Einsatz von Ketonen wie Aceton, Methylethylketon oder THF

als Lösungsmittel während der Kettenverlängerung [57]. Die Vorteile sind hierbei die Viskositätserniedrigung, die gute Mischbarkeit während der Dispergierung, sowie die Steuerung der Molmassen in Lösung. Es werden Lösungsmittel mit geringen Siedepunkten eingesetzt, um im Anschluss an den Dispergierungsschritt, das Lösungsmittel destillativ entfernen zu können. Der Acetonprozess unterteilt sich in vier Schritte, welche die Synthese von Prepolymeren, die Verlängerung der Polymerketten in Lösung, der Dispergierungsschritt und die destillative Entfernung des Lösungsmittels sind. Anhand der AAS-Route wird der Acetonprozess im Detail beschrieben [53][57][58].

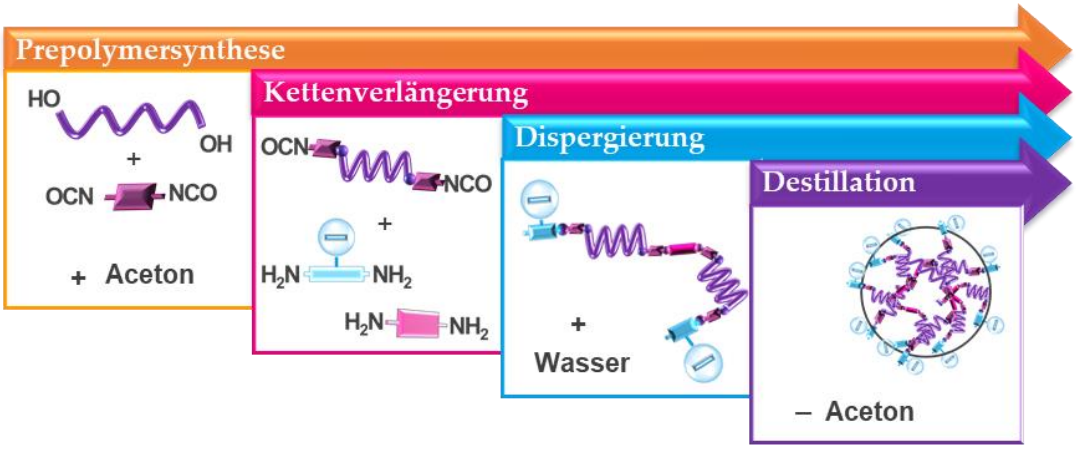


Abbildung 2-4 Schema des Acetonprozesses unterteilt in vier Schritten: Prepolymersynthese, Kettenverlängerung, Dispergierung und Destillation [57]

In der Abbildung 2-4 ist der Acetonprozess zur Synthese von wässrigen Polyurethandispersionen dargestellt. Die Herstellung von wässrigen PUDs erfolgt in vier Prozessschritten mit insgesamt zwei Syntheseschritten. Zu Beginn werden Polyole mit Polyisocyanaten zu Urethanen umgesetzt. Die Synthese erfolgt in der Regel zwischen Diisocyanaten und bifunktionellen Polyolen. Mehrfunktionelle Edukte werden zu Beginn, aufgrund der Unlöslichkeit von chemisch-vernetzten Polymeren, nicht verwendet. Diisocyanate werden im stöchiometrischen Überschuss zu den Diolen zugegeben und die Zielmolmasse über die Verhältnisse der Edukte gesteuert. Die Prepolymersynthese erfolgt bei Temperaturen oberhalb des Polyolschmelzpunktes und wird in Substanz durchgeführt. Hierfür werden die Polydiole zuerst vorgelegt, aufgeschmolzen und unter Vakuum entwässert. Die Reaktion wird anschließend durch die Zugabe von Diisocyanaten bei Normaldruck gestartet. Die Reaktion erfolgt in einem Temperaturbereich zwischen 80 bis 120°C und der Umsatz wird volumetrisch mittels Endgruppenbestimmung verfolgt. Katalysatoren wie Lewis-Säuren oder Lewis-Basen beschleunigen die Prepolymersynthese. Nachdem der Ziel-NCO-Wert erreicht wurde, wird die Reaktion beendet, indem das Prepolymer langsam auf 60 bis 80°C abgekühlt und anschließend durch die schnelle Zugabe von Aceton in Lösung überführt wird.

Im darauffolgenden Reaktionsschritt werden die gemessenen tatsächlichen Kenndaten, wie die NCO-Werte und die Festkörperanteile des NCO-Prepolymers bestimmt und die Kettenverlängerung der Oligomere gestartet. Die Kettenverlängerung von acetonischen Prepolymeren erfolgt unter Zugabe einer Kettenverlängerungslösung aus Reaktivemulgator-Diaminen wie AAS [58] oder AAla [59] und nicht ionischen Diaminen zur Steigerung der Molmassen. Zur Lösung werden zudem geringe Mengen an Wasser zugegeben, um die ionischen Gruppen zu lösen. Hierbei wird das synthetisierte Prepolymer auf eine Temperatur von 20 bis 60°C gebracht und die Diaminlösung unter Rühren zugegeben. Die Reaktionszeit beträgt hierbei in der Regel wenige Minuten bis einige Stunden. Die Reaktion wird schließlich unter Wasserzugabe beendet und in eine Dispersion überführt [59].

Bei einer konstanten Wasserzugabe zeichnet sich ein dynamischer Viskositätsverlauf aus, wobei zunächst die Viskosität rapide ansteigt, bis eine kritische Wassermenge erreicht wird und anschließend bei höheren Wassermengen einstürzt. Die Änderung der Viskosität einer Polyurethanlösung während des Dispergierungsprozesses wird unter Zuhilfenahme eines Viskosität-Wasserstrom-Verlaufs beschrieben. In der Abbildung 2-5 ist der Viskositätsverlauf einer Standard-Polyurethanlösung gegen die Wassermenge bzw. Wasserzugabe-Zeit aufgetragen. Die Sekundardispersion unterläuft in diesem Prozessschritt eine strukturelle Änderung, die ausgehend von einem gelösten Zustand der Polymere in Aceton in einen nicht gelösten Zustand überführt wird [53].

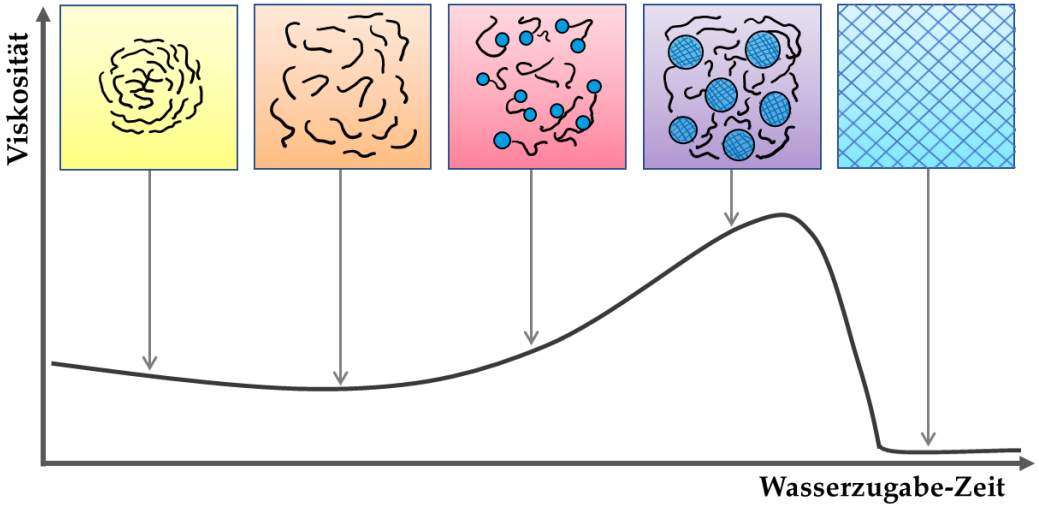


Abbildung 2-5 der dynamische Viskositätsverlauf während der Dispergierung von PUDs [43][53]

Die Zugabe von Wasser führt zu einer Abnahme der Viskosität. Die ionischen Segmente im Polymer hydratisieren und dieser Vorgang führt zur Vergrößerung der Abstände von Polymerketten. Die weitere Zugabe von Wasser erhöht die Ausdehnung der hydratisierten ionischen Gruppen im Polymer und führt zur Penetration der hydrophoben

Polymerbereiche. In diesen Bereichen entstehen kleine Tropfen und höhere Wassermengen führen schließlich zur Orientierung von hydrophilen Ionomergruppen, was wiederum die Viskosität weiter ansteigen lässt, bis ein Maximum erreicht wird. Die mit Wasser gequollenen Polymerketten liegen nun als Dispersionen in Aceton vor, wobei das Limit der Wasseraufnahme in den dispergierten Polymerbereichen erreicht wurde. Die fortlaufende Wasserzugabe führt schließlich zur Ausbildung einer eigenständigen Wasserphase und somit zum Kollabieren des Systems. Mit der eintretenden Phaseninversion wechselt, die zuvor in Aceton dispergierte, wässrige Polymerphase zu einer, in Wasser homogenverteilten Polyurethandispersion. Der dynamische Viskositätsverlauf ist abhängig von der Art des Polymersystems und von der Wasserzugabe-Zeit [53][60][61]. Eine rapide Zugabe von Wasser hemmt die diffusionsgetriebene Orientierung der Polymerketten ein, was wiederum die stetige Zunahme der Viskosität, sowie das Auftreten eines Viskositätsmaximums verhindert und unmittelbar zu niedrigviskosen Polyurethandispersion führt. Hierbei führen schlechte Durchmischung und eingeschlossene Stabilisierungsgruppen zu grobteiligen Dispersionen [61][62].

Nach der Dispergierung wird im letzten Schritt das Lösungsmittel destillativ entfernt, welches im großtechnischen Maßstab und Verwendung eines Druck-Temperatur-Programms erfolgt und stetig den Druck erniedrigt und die Temperatur stetig erhöht [61][62].

2.2 Polymerlösungen und Polymerdispersionen

Die fundamentalen Einflussgrößen für die großtechnische Produktion von Polymeren sind, zum einem die Reaktionskinetik, Temperaturführung, Prozessführung und die Änderung von physikalischen Eigenschaften, so wie die Dichte und des Dampfdrucks während der Polymerisation [63]. Im Gegensatz zu Polymerlösungen sind Polymerdispersionen stabilisierte Zustände in einem unlöslichen Medium. Die Herstellung und Verarbeitung von Polymerdispersionen ist ähnlich zur Herstellung von Polymerlösungen, abhängig von vielen Einflussgrößen und Faktoren wie den Stabilisierungsmechanismen, sowie dem Einsatz von Hilfsemulgatoren [64][65][66].

In diesem Kapitel wird im Einzelnen auf die theoretischen Grundlagen der Thermodynamik von Polymerlösungen, über Entmischungsvorgänge bis hin zur Stabilisierung von Polymerdispersionen eingegangen.

2.2.1 Thermodynamik von Polymerlösungen

Die Einführung in die Thermodynamik von Polymerlösungen beginnt zunächst mit der Betrachtung von idealen Lösungen nach dem Raoult´schen Gesetz [67]. Das Gesetz beschreibt die Aktivitäten von Lösungspartnern unter Zuhilfenahme der einzelnen Partialdrücke in einem idealen Mischungssystem. So stellt sich nach dem Raoult'schen Gesetz ein Gleichgewicht in der Dampfphase zweier Komponentenmischungen ein, welches dem Gleichgewicht beider Komponenten in Lösung entspricht [67]. Für ideale Mischungssysteme ist das Gesetz von Raoult zutreffend und setzt nicht wechselwirkende Komponenten ähnlicher Größe und geometrischer Form voraus. Die Änderung der Partialdrücke in Abhängigkeit des Molvolumens ist für solche Systeme linear. Für Polymerlösungen weichen jedoch die experimentellen Befunde erheblich von der idealisierten Betrachtung ab. Diese Unterschiede sind nicht allein durch die fehlende Betrachtung der Wechselwirkungen zu erklären, sondern sind darauf zurückzuführen, dass die Größenunterschiede zwischen Makromolekülen und Lösungsmittelmolekülen erheblich groß sind. Die ideale Betrachtung trifft lediglich für hochverdünnte Polymerlösungen zu. Zur Beschreibung des Mischungsverhaltens idealer Lösungen wird zunächst die statistische Thermodynamik betrachtet. Die ideale Mischung setzt keine Änderung der Mischungsenthalpie voraus und der Gesamtbeitrag der freien Mischungsenthalpie ΔG_M resultiert aus der Entropieänderung. Die Änderung der Entropie ist nach der statistischen Betrachtung rein kombinatorischer Natur und resultiert aus der Vielzahl an Verteilungsmöglichketen zweier Komponenten. Zur Beschreibung der Entropie von idealen Lösungen wird das Gittermodell zugezogen, wobei jedes einzelne Lösungsmittelmolekül oder jedes einzelne Monomermolekül bzw. Monomersegment einer Polymerkette dergleichen Größe entspricht [63][68].

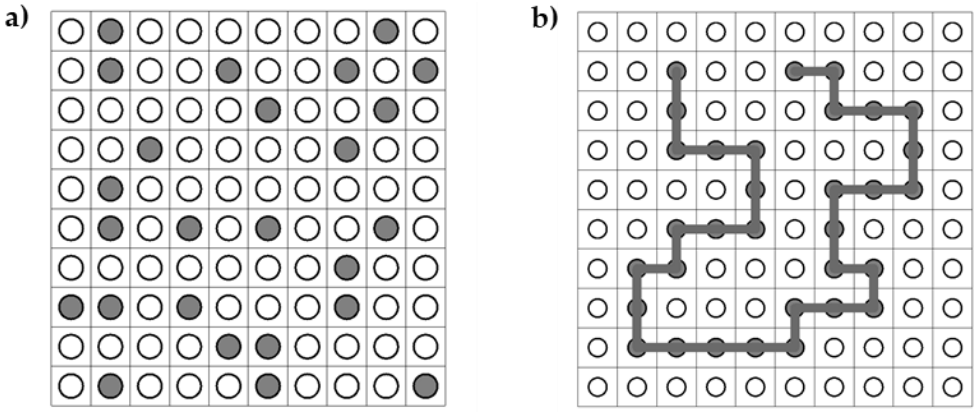


Abbildung 2-6 Flory-Huggins-Gittermodell mit a) einer Monomer-Lösungsmittel-Mischung $S = k \ln\Omega = -k[n1 \ln x1 + n2 \ln x2]$ und b) mit eine Polymer-Lösungsmittel-Mischung [69]

Polymere sind im Vergleich zu ihren Monomeren schlechter löslich. Das Flory-Huggins-Modell kann diesen Unterschied mithilfe der statistischen Thermodynamik erklären. Mithilfe des Gittermodels betrachtet die Flory-Huggins-Theorie (FH-Theorie) die statistische Verteilung von Monomersegmenten ausgehend aus einer kristallinen Polymerkette. Die Polymere, welche im Ganzen um ein Vielfaches größer als Lösungsmittelmoleküle sind, werden als eine Kette, die aus niedermolekularen Monomersegmenten bestehen, gesehen. Diese Monomersegmente sind in ihren Anordnungsmöglichkeiten eingeschränkt, wobei die Belegung der Monomersegmente innerhalb einer Kette in Abhängigkeit der benachbarten Monomersegmente angeordnet werden kann. So ist die Wahrscheinlichkeit des ersten Monomersegments, welches im Gittermodell platziert wird, gleich der Belegungswahrscheinlichkeit eines niedermolekularen Monomers. Die Belegung des zweiten Monomersegments, welches gebunden an das erste Segment ist, hat aufgrund der erforderlichen räumlichen Nähe zum ersten Segment, lediglich eine Verteilungsmöglichkeit von 6 Plätzen. Ab dem dritten Segment sinkt die Koordinationszahl von 6 auf 5, weil die ersten beiden Segmente eine Belegungsmöglichkeit eliminieren. Die Entropie nach dem Gittermodel ist von Polymerketten nicht nur abhängig von der Anzahl der Makromoleküle, sondern auch vom Polymerisationsgrad. In dieser Betrachtung von FH wird angenommen, dass die Belegungsmöglichkeiten für Monomersegmente und Lösungsmittelmoleküle für jeden Gitterplatz gleich hoch sind, Monomersegmente zudem dasselbe Volumen wie Lösungsmittelmoleküle einnehmen und dass keine intermolekularen Wechselwirkungen stattfinden [70][71][72].

Werden kristalline Polymere in Lösung gebracht, so erfolgt dieser Prozess in zwei Schritten, die Eliminierung der Ordnung von Polymerketten, welche den Schmelzvorgang von Polymeren entspricht und anschließend die Verteilung der einzelnen Monomerseg-

mente im Gitter. Der Entropiebeitrag, welcher aus der Umorientierung der Ketten resultiert, entspricht bei einem Polymer einem Schmelzvorgang, welches auf die gesamte Mischungsenthalpie wie ein positiver Mischungsenthalpiebeitrag wirkt. Für athermische amorphe Polymere hingegen fällt dieser Entropiebeitrag weg und die Lösung der Polymere entspricht lediglich einer kombinatorischen Natur [63][69].

$$\Delta Sm = -k \left[n_1 \ln \frac{n_1}{n_0} + n_2 \ln \frac{zn_2}{n_0} \right] \qquad \text{Gleichung 2-4}$$

Die Betrachtung von idealen bzw. athermischen Polymerlösungen lässt den Einfluss der Mischungsenthalpie fehlen, so treten bei realen Lösungsmitteln Wärmeeffekte auf, die auf die intermolekularen Wechselwirkungen der Polymerketten zurückzuführen sind. Die Wechselwirkungen, die einzelne Monomersegmente miteinander oder mit einem Lösungsmittelmolekül eingehen, führen zur Änderung der inneren Energie.

$$\Delta Hm = -kT\chi n_1 \varphi_2 \qquad \text{Gleichung 2-5}$$

Hierbei ist χ der Wechselwirkungsfaktor und lässt schlussfolgern, wie die r Wechselwirkungen nach dem Lösungsvorgang des Polymers im Lösungsmittel sich im Vergleich zur reinen Form ändern. Dieser Wert erlaubt Rückschlüsse über die Qualität des Lösungsmittels zu ziehen. Im Regelfall ist der Wert des Wechselwirkungsfaktors größer null. So sind die Wechselwirkungen der einzelnen Mischungskomponenten günstiger als die Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel. Jedoch sind für χ Werte, die kleiner als 0,5 sind, von einem guten Lösungsmittel auszugehen, wohingegen Werte über 0,5 den Ausfall von Polymermolekülen im Lösungsmittel herbeiführen. Der Übergangswert von $\chi = 0{,}5$ stellt hierbei einen Spezialfall dar [66]. An diesem Punkt wird von einem Theta-Zustand gesprochen und reale Lösungen verhalten sich nahezu „ideal“. Dieser Zustand gleicht der Boyle-Temperatur für reale Gase. Der nächste Fall, welcher eintreten kann, ist der Zustand eines Lösungssystems, welcher eintritt, falls die Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten im Mittel der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Komponenten entsprechen. In diesem Fall entspricht χ null und der Mischungsenthalpieterm zur Beschreibung der freien Mischungsenthalpie verschwindet und der Lösungsvorgang wird somit nur noch über den gesamten Mischungsentropiebetrag definiert. Dieser Zustand der Lösung entspricht dem Zustand einer athermischen Lösung. Der letzte seltene Fall, der betrachtet wird, ist wenn der Wechselwirkungsfaktor unterhalb von 0 ist. Die Wechselwirkungen zwischen den Polymeren und Lösungsmitteln werden gegenüber den reinen Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten bevorzugt. Dies tritt bei Mischungen auf, in denen die Solvatisierung der

Polymersegmente durch die Lösungsmittelmoleküle bevorzugt werden. Dieser Zustand kann anhand von Polymeren mit Wasserstoffdonator-Gruppen veranschaulicht werden. Werden nun Lösungsmittel eingesetzt, die Wasserstoffakzeptoren sind, führt das zur bevorzugten Solvatisierung des Polymers durch die Lösungsmittelmoleküle [63][66][67].

Die erweiterte FH-Theorie beschreibt die grundlegenden Prinzipien der Thermodynamik von Polymerlösungen, aber ist nichtsdestotrotz zur Beschreibung von realen Systemen eingeschränkt. Die Vorhersagen weichen von den experimentellen Daten ab. Die hierfür eingeführte Volumenauschluss-Theorie von Prigrionie [66] legt dar, dass bei Lösungsprozessen ausgeschlossene Volumina resultieren. Diese werden durch intramolekulare Wechselwirkungen verursacht. Dieses Phänomen sagt aus, dass bei der Annäherung von zwei Polymeren ein Ausschlussvolumen auftritt. Ab einem bestimmten Mindestabstand zwischen zweier Polymerketten durchdringen diese sich, wobei die einzelnen Dichten der Ketten noch als separat angesehen werden. Für athermische Lösungen, welche lediglich durch den Entropiebeitrag der Segmentaufkonzentration beschrieben werden, wirkt die Abstandsverringerung auf den Mindestabstand entgegen. Für schlechte Lösungsmittel gilt die Änderung der Energie durch die eingehende Annäherung zweier Komponenten, die durch die Wechselwirkung begünstigt und der Segmentaufkonzentration entgegenwirken [66][72][73]. Der Einfluss der Polymer-Polymer-Wechselwirkung ist temperaturabhängig und trotz bevorzugter Polymer-Polymer-Wechselwirkung kann durch die Erhöhung der Temperatur, die Lösungen stabilisiert werden. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass bei der Erniedrigung der Temperatur eine Entmischung der Polymerlösung stattfindet [66][74][75]. Die Entmischungsprozesse werden hierbei im folgenden Kapitel 2.2.2 näher thematisiert.

2.2.2 Entmischung von Polymerlösungen

Die Löslichkeitsunterschiede zwischen Polymeren und deren Monomeren kann im Wesentlichen mit der Theorie von Flory-Huggins beschrieben werden und resultieren aus der eingeschränkten Anordnungsmöglichkeit von eingebauten Monomersegmenten im Polymer [76].

Die Prinzipien der Entmischungsvorgänge sind für die Beschreibung von Monomerlösungen und Polymerlösungen gleich und für beide Systeme treten Entmischungsvorgänge auf, welcher unter Betrachtung der freien Mischungsenthalpie beschrieben werden können. Der Übergang eines entmischten Systems in eine Lösung oder der Übergang einer Lösung in eine 2-Phasen-Mischung führt zur Änderung der Gibbs´schen Enthalpie [77][78][79].

$$\mu_2 - \mu_1 = \left(\frac{\delta Gm}{\delta x}\right)_{P,T,n\ konst,} \qquad \text{Gleichung 2-6}$$

Das chemische Potenzial beschreibt die Wechselwirkung zwischen zwei gemischten Komponenten. Hierbei stellt sich ein Gleichgewicht ein, welches dazu beiträgt, dass die Potenziale vom gelösten Polymer und Lösungsmittel sich angleichen. Dies ermöglicht die Beschreibung von Entmischungsvorgängen, in der die Grenzphase zwischen gelöstem Polymeranteil und dem phasenseparierten Polymeranteil als gesamten Raum betrachtet wird und differenziert zudem den Raum, in der die Phasenseparationsprozesse stattfinden, in Teilräume. Phasenseparationen können durch Temperatur, Druck sowie Mischungsverhältnisse initiiert werden. Anhand der Temperatur wird dieser Vorgang näher betrachtet.

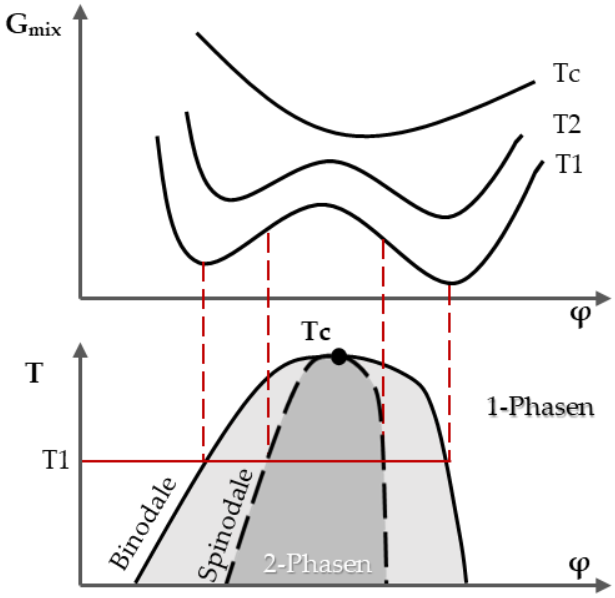


Abbildung 2-7 upper critical solution temperature UCST – oben) G_{mix} in Abhängigkeit der Zusammensetzung und unten) Temperatur in Abhängigkeit der Zusammensetzung [46][55]

Die Änderung der Temperatur bewirkt hierbei den Übergang zwischen einem 1-Phasen-System zu einem 2-Phasen-System. Während dieses Vorgangs verläuft die Separation der Polymere nicht an einem scharf abgegrenzten Bereich ab, sondern durchläuft zunächst einen instabilen Bereich [69][79]. In der Abbildung 2-7 wird das thermodynamische Verhalten von Lösungen in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Hierbei beeinflussen Temperatureffekte die Löslichkeit des Gemisches, welche in den Verläufen der Potenzial-Zusammensetzung-Funktionen zu erkennen sind und beschreibt den Zusammenhang der Gibbs´schen Mischungsenthalpie zwischen den Molverhältnissen der einzelnen Komponenten bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Bereiche, die be-

trachtet werden, sind zum einen die Temperaturen oberhalb der kritischen Mischungstemperatur T_1, an der kritischen Mischungstemperatur T_c sowie die Temperaturen unterhalb der kritischen Mischungstemperatur. Die Phasenseparation, die unterhalb der kritischen Mischungstemperatur auftreten, können mittels der ersten und zweiten Ableitung der Gibbs´schen Mischungsenthalpie (Formel 2-6) beschrieben werden [69][78].

Unterhalb von T_c resultieren Bereiche, in der die entmischten Lösungen energetisch tiefer liegen als im nicht entmischten Zustand. Dieser Zusammensetzungsbereich stellt die Verbindung zweier Molverhältnispunkte dar, an denen beide Punkte dieselbe Differenz in ihren chemischen Potenzialen aufweisen, bzw. diese beiden Punkte sich mit einer angelegten Tangente verbinden lassen. In diesem Bereich liegt ein negativer Kurvenfunktionsverlauf vor und ermöglicht aus energetischer Sicht eine Phasentrennung. Dieser Bereich wird als Instabilitätsbereich definiert und wird mittels einer angrenzenden Binodale beschrieben. Die Änderung der Krümmung, welche unterhalb von Tc paarweise auftreten, grenzt den Spinodalenbereich. In diesem Bereich ist dG_m eines 1-Phasen-Systems höher als dG_m eines 2-Phasen-Systems und führt somit zur direkten Entmischung des Systems. Der Bereich zwischen der Binodale und der Spinodale wird als Metaphase definiert, wobei in diesem Bereich eine Entmischung möglich, jedoch nicht erforderlich ist [69][77][79].

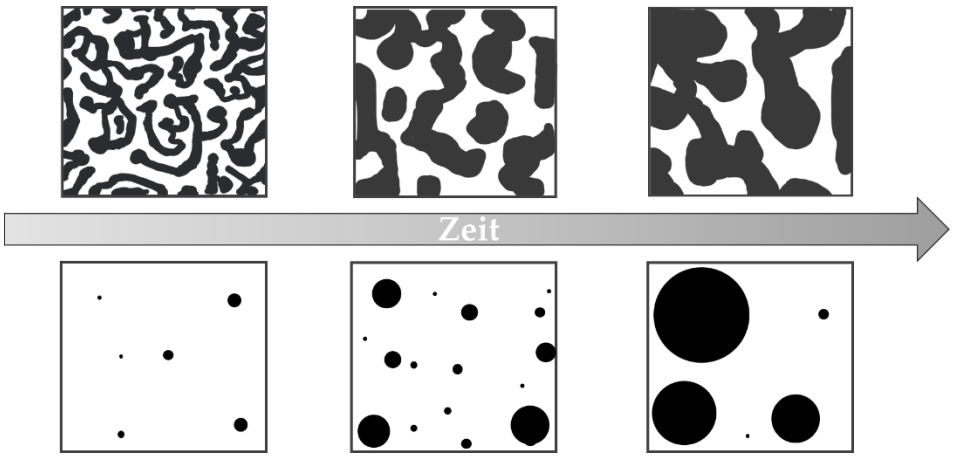


Abbildung 2-8 Modell der spinodalen Entmischung (oben) und das Modell der binoadeln Entmischung bzw. Modell des Nukleationsprozesses (unten) [80][81][82]

Die Trennung des instabilen Bereichs in einen metastabilen Bereich und in einen komplett entmischten 2-Phasenbereich, welche mittels einer Binodale und einer Spinodale abgegrenzt sind, führen zu zwei unterschiedlichen Entmischungsmodellen, die in der Abbildung 2-8 aufgeführt sind [80][83].

Die binodale Entmischung, welche im metastabilen Bereich stattfindet, ist endergon und die Überwindung einer Energiebarriere wird benötigt, um den Entmischungsvorgang zu initiieren. In diesem Bereich sind Phasenseparationen möglich, jedoch stellt sich ein

oszillierender Zustand zwischen entmischten Polymerdomänen und gelösten Polymersegmenten ein. Dieser Gesamtzustand wird als mikroskopische Fluktuation zwischen den 1-Phasensystemen und 2-Phasensystemen gesehen. Die Entmischung erfolgt analog zum Nukleationsprozess, wobei erst ab einer kritischen, entmischten Polymerdomänengröße, die Aktivierungsenergie zur Bildung einer Oberfläche überwunden wird und die gebildete Domäne gemäß der Oswald-Reifung wachsen kann. Dieser Entmischungsvorgang tritt zu unterschiedlichen Zeitpunkten auf, bzw. findet in unterschiedlichen Zeitintervallen statt. Somit werden die entmischten Polymerdomänen mit der Zeit, nach und nach gebildet und die Wachstumsphase jeder einzelnen Domäne ist unterschiedlich lang. Als Gesamtbild resultieren breitverteilte Polymerdomänengrößen [84][85][86].

Die spinodale Entmischung tritt für gelöste Polymere ein, welche direkt in den 2-Phasenbereich überführt werden. Im Gegensatz zur binodalen Separation verläuft die spinodale Entmischung exergon. Hierbei liegt der Unterschied in der Art und Weise der Ausbildung von entmischten Phasen. Die spinodale Entmischung führt keine Energiebarriere auf, die zur Bildung von getrennten Polymerdomänenbereichen benötigt wird und somit verläuft dieser Prozess ohne die Notwendigkeit einer kritischen Domänengröße. Die Phasentrennung erfolgt simultan und beide Phasen verschmelzen mit der Zeit zueinander unter Minimierung ihrer Grenzflächen. Es folgt eine bikontinuierliche Entmischungsmorphologie, in der die koexistierenden Phasen sich gegenseitig penetrieren. Diese Entmischungsmorphologie kann mit fortschreitender Zeit die gebildeten Grenzflächen zwischen beiden Phasen minimieren [87][88].

Zusätzlich zu den zwei vorgestellten Entmischungsformen gilt es eine weitere Form der Entmischung zu betrachten, wobei dieser auf denselben Effekten beruhen, jedoch im mikroskopischen Bereich eine Rolle spielen. Die Mikrophasenseparation ist ein Entmischungsvorgang in die einzelnen Bereiche innerhalb einer Polymerkette entmischen. Im Falle eines Blockcopolymers mit den Sequenzen A und B würde eine Mikrophasenseparation die Separation der Sequenzen A und B resultieren, welche aufgrund der Konnektivität der Sequenzen zu mikroskopischen Orientierungsprozessen führen. Diese Art der Selbstorganisation minimiert die Grenzflächen zwischen den beiden Komponenten und führt zu geordneten Strukturen wie Mizellen, Lamellen, sowie periodisch angeordneten Domänen [89][90][91].

2.2.3 Stabilisierung von Polymerdispersionen

Bei Polymerdispersionen sind, im Gegensatz zu Polymerlösungen, die Polymere in ihrem umliegenden Medium nicht gelöst, sondern dispers verteilt. Dispersionen liegen somit als 2-Phasen-Systeme vor, in der die einzelnen Polymerpartikel keiner makroskopischen Phasentrennung unterliegen, sondern als mikroskopisch entmischtes System

vorliegen. Die Grenzfläche eines Dispersionsteilchens trennt die wässrige Phase mit der Polymerphase und stabilisiert in der Regel die Polymerteilchen. Die Teilchengrößen von Polymerdispersionen liegen im Bereich hunderter Nanometer [91]. Dispersionen weisen große Grenzflächen auf und somit sind derartige Verteilungen von Polymerpartikeln im Wasser aus thermodynamischer Sicht instabil. Die Näherung zweier Dispersionsteilchen wäre somit mit einer Agglomeration und Koaleszenz beider Teilchen verbunden [92]. Um dieser attraktiven Kraft entgegenzuwirken, fordert es die Erhöhung der repulsiven Kräfte zwischen zweier Polymerteilchen. Die Erhöhung der repulsiven Kräfte wird durch den Einsatz von Stabilisatoren bzw. Emulgatoren ermöglicht. Emulgatoren sind Phasenvermittler, die an der Grenzfläche von Dispersionsteilchen zwischen der wässrigen und Polymerphase vermitteln und die abstoßenden Kräfte zwischen den Teilchen erhöhen. Allgemein können externe und interne Emulgatoren unterschieden werden, wobei externe Emulgatoren Tensidstrukturen aufweisen und aufgrund ihrer amphiphilen Struktur als Phasenvermittler zwischen der wässrigen und der Polymerphase fungieren. Interne Emulgatoren sind hydrophilisierende Systeme, die in die Polymerketten eingebaut werden. Als Stabilisatoren sind elektrostatische, sterische, sowie elektrosterische Stabilisierung möglich [92][[93].

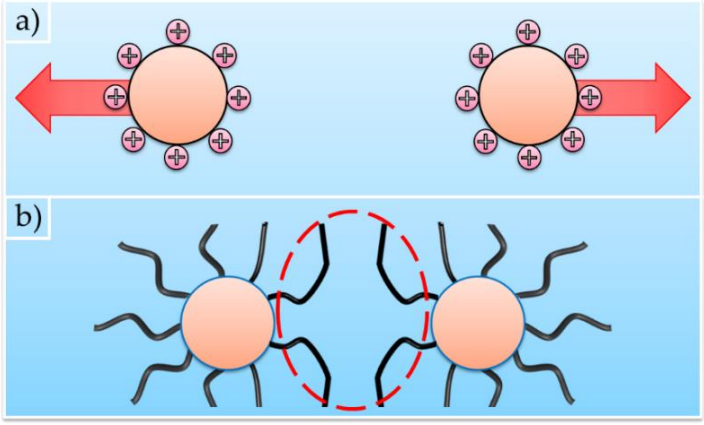


Abbildung 2-9 Stabilisierungseffekte von Polymerdispersionen mit a) elektrostatischer und b) mit sterischer Stabilisierung [93][94]

In der Abbildung 2-9 sind die zwei Stabilisierungsmethoden, elektrostatische (a) und die sterische Stabilisierung (b) dargestellt. Der Unterschied zwischen beiden Stabilisierungsmöglichkeiten ist, dass ionische Tenside eine elektrostatische Doppelschicht bilden, die die repulsiven Kräfte auf Grundlage der Coulomb-Kräfte zwischen zwei Teilchen erhöhen, wohingegen bei der entropischen Stabilisierung die langkettigen hydrophilen Tensidsegmente die Abstoßungen zwischen Teilchen begünstigen [93].

Die Grundlage von elektrostatisch stabilisierten Dispersionsteilchen in wässrigem Medium beruht auf der elektrischen Doppelschicht. Die Stabilität kolloidaler Systeme kann anhand der DLVO-Theorie erklärt werden. Hierzu wird die Stabilität von geladenen

kolloidalen Teilchen in einem wässrigen Medium betrachtet [92][93][95]. Diese Theorie beschreibt den Aufbau geladener Teilchen im wässrigen Medium, welche zunächst bei Annäherung anziehenden Van-der-Waals Kräften unterliegen und bei weiterer Annäherung repulsive Kräfte auftreten. Die repulsiven Abstoßungskräfte werden von der elektrischen Doppelschicht hervorgerufen. Diese Kräfte wirken im Gegensatz zu den attraktiven Kräften bei geringeren Distanzen und vermeiden Kollisionen sowie Agglomerationen von kolloidalen Teilchen. Mit abnehmender Distanz zwischen zwei Teilchen fallen die wirkenden Kräfte stärker aus und resultieren bei weiterer Energiezufuhr noch geringere Teilchenabstände, die wiederum zur Kollision der Teilchen führen. Die Langzeitstabilität der Dispersion hängt somit von dieser resultierenden Kraft ab und hemmt das Eintreten der Flokkulation, Koagulation und der Sedimentation der Teilchen. Die Größe, die zur Beschreibung von Stabilität in elektrostatischen bzw. elektrosterischen Dispersionen genutzt wird, ist das Zetapotenzial [92][96][97].

Die sterische Stabilisierung von Polymerdispersionen wird durch langkettige hydrophile interne oder externe Emulgatoren realisiert. Die Phasenvermittler ordnen sich entsprechend ihrer Sequenzen zum Polymer oder zur wässrigen Phase an. Der hydrophobe Abschnitt wechselwirkt attraktiv mit der Polymermatrix, wohingegen die hydrophilen langen Kettenabschnitte sich zur wässrigen Phase positionieren. Nähern sich somit zwei sterisch-stabilisierte Teilchen an, so werden diese bei zunehmender Annäherung den repulsiven Kräften unterliegen. Diese treten bei zunehmender Abstandsverringerung ein, da die Freiheitsgrade der langkettigen hydrophilen Sequenzen eingeschränkt werden und die lokale Konzentration an Molekülen in der kontinuierlichen Phase abnimmt. Dieser Effekt verursacht im Gegenzug die Abnahme der Entropie und führt zur Abstoßung beider Segmente [92][98].

Eine Kombination beider Stabilisierungsmöglichkeiten führt zur elektrosterischen Stabilisierung. Diese Form der Stabilisierung leitet sich aus der Kombination von elektrostatischer und sterischer Stabilisierung ab, wodurch die hydrophilen Kettensequenzen mit den ionischen bzw. geladenen funktionellen Gruppen kombiniert werden. Die Formung von elektrosterischen Sequenzen sind sehr vielfältig und von Polyelektrolyten bis hin zum einfachen Aufbau aus einer hydrophilen und einer einzelnen ionischen Gruppe realisierbar [92][99][100].

2.3 Polymerisationsverfahren

Als Polymerisationsverfahren werden die unterschiedlichen Möglichkeiten der Polymerisationsherstellung bezeichnet. Diese richten sich nicht nach der Art der Polymerisationsreaktion (Stufen- und Kettenreaktion), sondern bezeichnen die Herstellmethodik. Die elementaren Polymerisationsverfahren sind die Substanz-, Lösungs-, Suspensions- sowie die Emulsionspolymerisation. Die Reaktion kann hierbei in Reinem, bzw. in gelöster Form oder in einer Mischphase stattfinden [101].

2.3.1 Substanz- / Lösungspolymerisation

Die Substanzpolymerisation und Lösungspolymerisation unterschieden sich in dem Fakt, dass bei der Lösungspolymerisation, Lösungsmitteln oder sonstigen Verdünnungsmitteln anwesend sind, wohingegen die Substanzpolymerisation ohne externe Lösungsmittel auskommt. Die Zugabe von zusätzlichen Reagenzien ist lediglich dann erforderlich, falls die Initiierung der Reaktion nicht allein durch Temperatur oder Strahlung erfolgt und die Anwesenheit eines Initiators oder eines Katalysators benötigt wird. Hierbei können Polymere mittels Ketten-, Stufen- und Additionspolymerisation synthetisiert werden. Allgemein verläuft die Reaktion zunächst unter Aufschmelzung und der Vorlage der Monomere für Substanzpolymerisationen und für Lösungspolymerisation unter Lösung der Monomere im Reaktor. Durch die Erhöhung der Temperatur oder durch den Einsatz von Strahlung wird die Polymerisation initiiert [66][102]. Die Substanzpolymerisation zeigt tendenziell neben hohen Aktivierungsenergien, Gelierungsrisiken, hohen Viskositätszunahmen, hohe Wärmeentwicklungen auf, was wiederum die großtechnische Herstellung von Substanzpolymerisaten erschwert. Hierbei zeigen Lösungspolymerisate bessere Kontrolle, jedoch Stellen große Mengen an Lösungsmitteln ein Sicherheitsrisiko für die Produktion dar [26][92].

Bei der Substanzpolymerisation oder Lösungspolymerisation ist das umgesetzte Polymer im Monomer bzw. im Lösungsmittel über den gesamten Polymerisationsverlauf löslich. Tritt eine Fällung des Polymerisats während der Reaktion auf und das Polymer ist nach einem bestimmten Umsatz nicht mehr im Monomer bzw. im Lösungsmittel löslich, wird von einer Substanzfällungs- oder von einer Lösungsfällungspolymerisation gesprochen [66].

2.3.2 Mischphasenpolymerisation

In diesem Abschnitt werden die verschiedenen Arten der Dispersionspolymerisation beinhaltet und umfassen die Suspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisation und

die Miniemulsionspolymerisation. Diese Verfahren sind ähnlich aufgebaut und unterscheiden sich im Allgemeinen, in welcher Phase die Reaktion startet und inwiefern die Reaktion in einer Phase fortschreitet, und die Mechanismen der einzelnen Polymerisationsmethoden sind im Vergleich zur Lösungspolymerisation in der folgenden Abbildung illustriert.

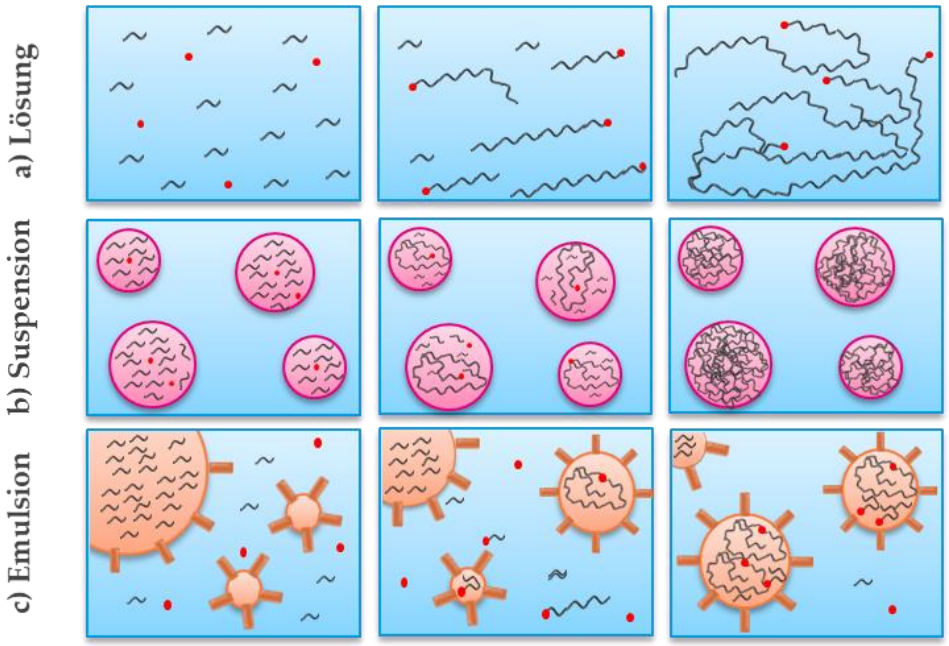


Abbildung 2-10 Die unterschiedlichen Mechanismen der Polymerisationverfahren; a) die Polymerisation in Lösung, b) die Suspensionspolymerisation und c) die Emulsionspolymerisation [66][102][103]

Die Suspensionspolymerisation wird in der klassischen Betrachtung in einem Trägermedium wie Wasser durchgeführt. Das Monomer bzw. die Monomere werden in Wasser dispergiert, um eine Monomer-Wasser-Emulsion zu erhalten. Die Größenverteilung der Monomertropfen reichen von ca. 10 µm bis hin zu einigen Millimetern und werden mit der Hilfe von Schutzkolloiden, oder anorganischen Suspendiermitteln stabilisiert [66]. Die Reaktion findet unter Zugabe eines wasserunlöslichen Initiators statt, welcher in die Monomertropfen eindispergiert werden. Die Polymerisationsreaktion verläuft über den gesamten Zeitraum im Monomertropfen und kann daher analog zur Substanzpolymerisation betrachtet werden, wobei die Monomertropfen im Trägermaterial als Minireaktoren fungieren. Die Kinetik der Reaktion in den Monomertropfen ist somit äquivalent zu der Reaktion in Substanz. Die wässrige Umgebung ist hierbei vorteilhaft, da Reaktionswärme effizient abgeführt werden kann und zudem die Viskositäten niedrig gehalten werden. Die Steuerung der Monomer-Tropfen kann unter Einsatz geeigneter Prozessführung und Dispergierhilfen variiert werden, sodass die Agglomeration und Deagglomeration, bzw. die Koaleszenz der Tropfen und Zerteilung der Tropfen im gegenseitigen Wechselspiel stehen. Der Nachteile hierbei ist die Entfernung der

Schutzkolloide bzw. die Entfernung der anorganischen Stabilisatoren, welche zum Teil noch im System verbleiben. Die Reaktion wird mittels Abkühlens beendet und durch Aufreinigung und Trocknung der Polymerisationskugeln werden Granulate gewonnen [66][103].

Bei der Emulsionspolymerisation hingegen ist der Reaktionsablauf komplexer und die Reaktion der Monomere zu fertigen Polymerketten in beiden Phasen präsent. Der Aufbau eines Emulsionspolymerisationsverfahren unterliegt zunächst den Bedingungen, dass die Monomere wasserunlöslich sind (Analog zur Suspensionspolymerisation), Tenside zur Bildung von Mizellen vorhanden sein müssen und die Zugabe eines wasserlöslichen Initiators erfolgen muss. Die Monomere bilden hierbei Tropfen, die in der Regel kleiner sind (0,1 bis 10 μm) [66], und die Zugabe von Tensiden führt ab einer kritischen Mizellen-Konzentration zur Ausbildung von organisierten Strukturen. Diese Strukturen entstehen aufgrund der Tenside, die amphiphil aufgebaut sind. In diese Mizellen können Monomere hineindiffundieren, wohingegen der wasserlösliche Initiator in der wässrigen Phase verbleibt. Hierbei können mit dem Zerfall des Initiators die Radikale in die Mizellen hineindiffundieren und mit den Monomeren in den Mizellen polymerisieren. Nach dieser Betrachtung wäre der kontinuierliche Zustrom von Initiatorradikalen in die Mizelle nötig, um die Polymerisation aufrecht zu halten. Eine weitere Form der Erklärung ist, das mit dem Zerfall des Initiators in den wässrigen Phasen ein Teil der Polymerisation in der wässrigen Phase erfolgt und mit fortschreitender Reaktionszeit in eine Mizelle hineindiffundiert. Da einzelne Monomermoleküle in Wasser ein Löslichkeitsgleichgewicht bilden, ist das Auftreffen von Initiator und Monomer in wässriger Phase möglich. Während die Startreaktion und teilweise die Wachstumsreaktion in der wässrigen Phase stattfinden, findet der zweite Teil der Wachstumsreaktion in der Mizelle statt. Der kontinuierliche Zustrom von Radikalen in die Mizelle sorgt für die vollständige Polymerisierung des Emulsionstropfens [66][103].

Die Vorteile der Emulsionspolymerisation sind die geringe Viskosität, die effiziente Wärmeabfuhr und es können hohe Molmassen, sowie verzweigte Polymerketten in niederviskosen Medien erzeugt werden. In wässriger Form können diese im Bereich Beschichtungen, Klebstoffe und für Polymerfilmanwendungen eingesetzt werden. Die Nachteile sind jedoch, dass die eingesetzten Additive, wie das Tensid im System verbleiben oder im Falle von externen Emulgatoren im späteren Verlauf aus der Dispersion verdampfen und somit Qualitätsmängel herbeiführen [66][103][104].

Die Miniemulsionspolymerisation stellt ein Teilbereich der Emulsionspolymerisation dar, wobei der Unterschied in der Dimensionierung ist. Für die Darstellung einer Miniemulsionspolymerisation sind die Darstellungen kleinerer Mizellen und Monomermizellen nötig. Dies wird durch die geeignete Auswahl und durch die richtige

Konzentration des Emulgators und des Co-Emulgators realisiert. Der Co-Emulgator soll die Koaleszenz der emulgierten Phase verhindern und somit die Ostwald-Reifung stoppen. Hierfür werden in den meisten Fällen zusätzliche hydrophobe Reagenzien wie „Öle oder langkettige Alkane eingesetzt, um somit die gebildete Emulsionsmatrix in einer Ölhülle zu stabilisieren. Das Reaktionsverfahren ändert sich jedoch nicht und unterliegt der Heterophasenpolymerisation [66][104][105].

3 Versuchsaufbau & Messmethoden

3.1 Der Aceton-Prozess – Versuchsaufbau und Durchführung

Das Aceton-Verfahren zur Synthese von wässrigen Polyurethandispersionen kann, wie bereits im Kapitel 2.1.4 beschrieben, in vier Teilschritte unterteilt werden. Diese sind, die Prepolymersynthese, Kettenverlängerung, Dispergierung und die Destillation. Diese Arbeit fokussiert sich auf die Kettenverlängerungs- und Dispergierungsschritte unter Einsatz der kontinuierlichen und diskontinuierlichen Reaktionsverfahrenstechnik. Hierfür werden die eingesetzten Prepolymere wie in Kapitel 9.1 beschrieben in großen Ansätzen synthetisiert und für die darauffolgenden Untersuchungen der Kettenverlängerungsreaktion und Dispergierung umgesetzt [9][106]. Die Herstellung von Polyurethandispersionen unterliegt zahlreichen Einflüssen und kann, wie in den Patenten WO 2007/022885 und DE1495745A1 beschrieben [17], unter diskontinuierlichen sowie kontinuierlichen Bedingungen synthetisiert werden.

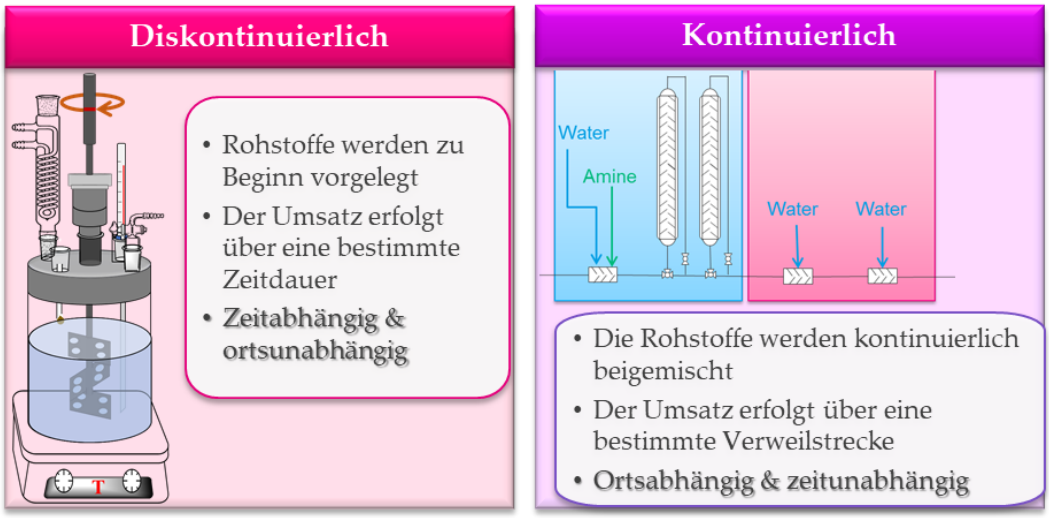


Abbildung 3-1 Schema der diskontinuierlichen Reaktionsführung (links) und der kontinuierlichen Reaktionsführung (rechts) [108]

In einem diskontinuierlichen Batch-Reaktor sind die Konzentrationen während der Reaktion homogen über das gesamte Reaktionsvolumen verteilt und das System ist in einem nicht stationären Zustand, wobei mit steigender Reaktionszeit der Umsatz steigt. Die Konzentrationen von Edukten sinken somit gleichmäßig im Reaktor, während die Konzentration der Produkte mit fortschreitender Zeit zunimmt bis der Gleichgewichtsumsatz erreicht wird. Das kontinuierliche Reaktionsverfahren ist hingegen ein nicht homogener stationärer Prozess. Der Umsatz steigt mit steigender Reaktorlänge und der Reaktionsfortschritt kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt über den Reaktorort verfolgt

werden. [108]. Die Versuchsaufbauten der diskontinuierlichen und kontinuierlichen Syntheseführung zur Herstellung von Polyurethandispersionen bzw. zur Synthese von Prepolymer-Diamin Produkten werden in den darauffolgenden Unterkapiteln thematisiert.

3.1.1 Versuchsaufbau der diskontinuierlichen PUD-Synthese

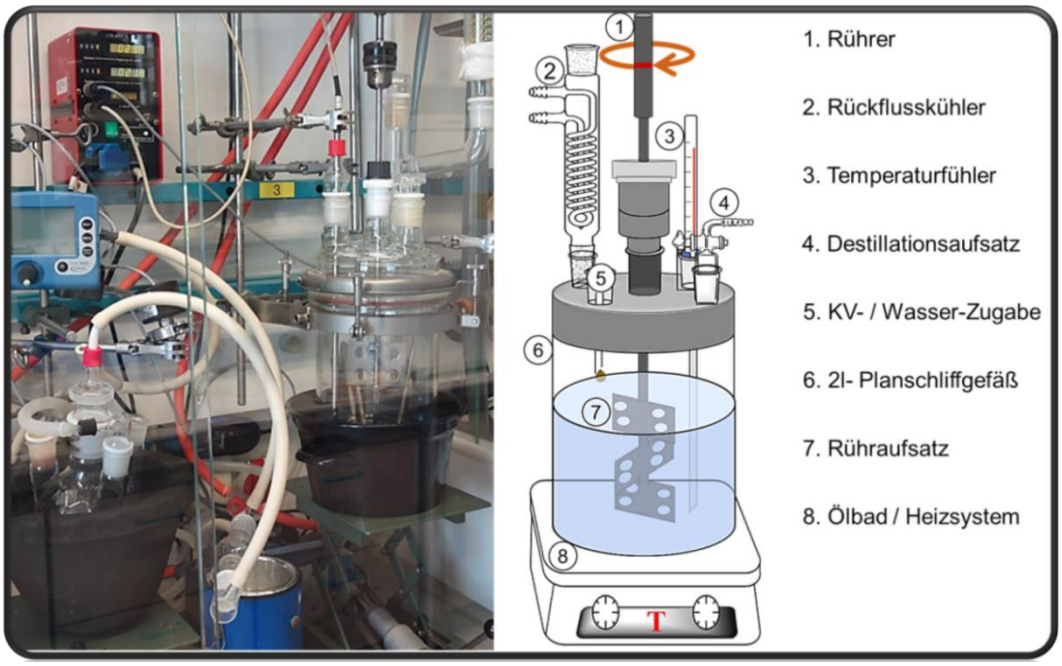


Abbildung 3-2 Versuchsaufbau der diskontinuierlichen Reaktionsführung links) Fotografie und rechts) schematische Darstellung des diskontinuierlichen Versuchsaufbaus

In der Abbildung 3-2 ist die diskontinuierliche Versuchsdurchführung dargestellt. Die synthetisierten Polyurethane wurden unter Verwendung eines 2 L-Planschliffreaktors hergestellt. Die vor synthetisierten acetonischen Prepolymerlösungen (siehe Kapitel 8.2.1) wurden hierbei vorgelegt und auf 40 °C erwärmt. Anschließend wird der Kettenverlängerungsschritt unter Zugabe einer wässrigen Diaminmischung eingeleitet und die Reaktion wird unter Rückfluss gerührt. Die Zugabe der Diaminlösung erfolgt über einen Zeitraum von 2 min durch das kontinuierliche Zutropfen der Lösung. Die Reaktionslösung wird anschließend 15 min gerührt und durch die Wasserzugabe beendet. In einem Zeitraum von 15 min wird das Wasser kontinuierlich zugetropft. Anschließend wird nach der Dispergierung das Aceton unter Vakuum destillativ entfernt. Hierfür wird eine Vakuumpumpe verbunden mit einer Kühlfalle an den Reaktor angeschlossen und die Destillation bei 40 °C und 300 mbar gestartet. Die Destillation erfolgte unter progressiver Drucksenkung und wird nach ca. 90 bis 120 min bei einem Enddruck von 150 mbar beendet.

Die Kettenverlängerungsversuche erfolgen analog und wurden bis zum Dispergierschritt durchgeführt [17]. Hierbei wird die acetonische Prepolymerlösung mittels Zugabe

einer Diaminlösung, die jeweils aus einer Diaminkomponente gelöst in Wasser zusammengesetzt ist, kettenverlängert und nach einer Reaktionszeit von 15 min mittels der Zugabe von Ethanolamin abgebrochen. Die Probenübersicht ist im Kapitel 3.2.2 aufgeführt.

3.1.2 Versuchsaufbau der kontinuierlichen PUD-Synthese

In diesem Kapitel wird der Syntheseweg von acetonischen Polyurethanen, sowie Polyurethandispersionen unter Verwendung des Konti-Aceton-Prozesses vorgestellt. Die acetonischen Prepolymere wurden in einem 15 L-Reaktor im Technikum synthetisiert. Die Versuchsdurchführung ist in Kapitel 8.2.7 aufgeführt. Die Versuchsreihen wurden mit derselben Charge an Prepolymerlösung wie zur Synthese der diskontinuierlichen PUDs, durchgeführt.

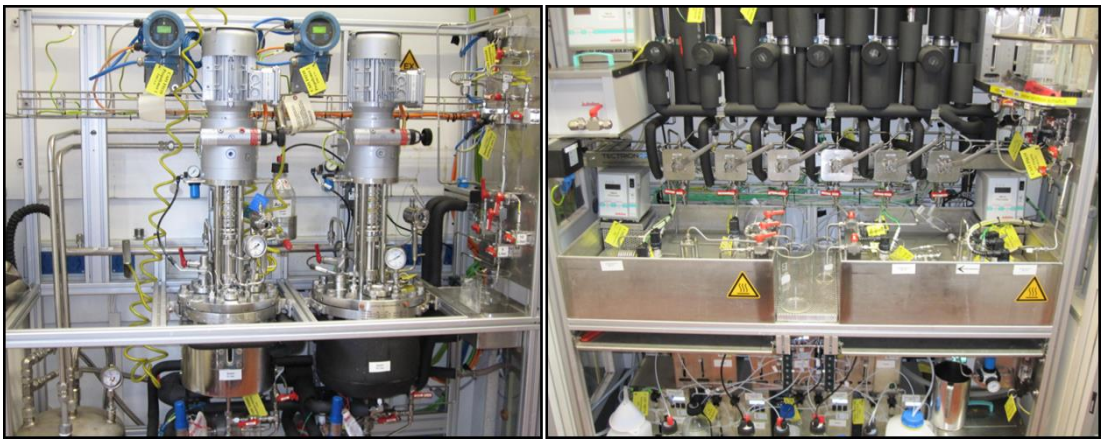


Abbildung 3-3 Fotografie der kontinuierlichen Polyurethandispersionsanlage; links) Prepolymer-Vorlagenbehälter 5 L und 10 L Reaktor und rechts) kontinuierliche Kettenverlängerungs- und Dispergierungsanlage.

In der Abbildung 3-3 ist die kontinuierliche Aceton-Prozess-Anlage abgebildet. Die Anlage ist aufgeteilt in einem Prepolymervorlagenbehälterabschnitt (5 L- und 10 L-Edelstahlreaktoren) und einem Reaktionsbereich, in der die Kettenverlängerung und Dispergierung der acetonischen Prepolymerlösung durchgeführt wird. Beide Anlagenteile sind miteinander verbunden und die Prepolymerlösung wird von links ausgehend aus den Vorlagenbehältern nach rechts zum Kettenverlängerungsabschnitt und Dispergierungsabschnitt der Anlage gefördert. Die Becken sind mit Wasser befüllt und beheizbar. Die Prepolymerlösung wird auf eine Temperatur von 40 °C vorgeheizt, bevor im ersten Mischelement die Kettenverlängerungslösung (KV-Lösung) zugeströmt wird. Die Diaminlösung, Wasservorratsbehälter, sowie Lösungsmittelvorratsbehälter befinden sich unterhalb der Anlage und können automatisch über Spritzenpumpe zugeschaltet werden. Mittels eines SMX-Mischelements werden die Prepolymerlösung und Diaminlösung miteinander vermischt und über eine zusätzliche Mischstrecke werden beide

Ströme homogenisiert. Das Sichtfenster dient hierbei als visueller Kontrollpunkt. Anschließend wird der Reaktionsstrom zu den Verweilerstrecken geleitet. Die sechs Verweilstrecken sind über einen Drei-Wege-Hahn-Anschluss regulierbar und können entweder einzeln oder in Summe zugeschaltet werden. Anschließend wird die acetonische Polyurethanlösung zum rechten Dispergieranlagenabschnitt gefördert, wobei hier an zwei Mischelementen unter zweifacher Wasserzugabe die acetonisch-kettenverlängerte Prepolymerlösung mit Wasser dispergiert wird. Das erste Dispergiermischelement besteht aus einem Ventilmischer mit einer anschließenden Nachmischstrecke und der zweite Dispergiermischer besteht aus einem SMX-Mischer. Zum Schluss wird die wässrig-acetonische Polyurethandispersion aufgesammelt und das Aceton mittels eines Rotationsverdampfers abgetrennt. Ein detaillierter Aufbau der Anlage mit Fließbild und verbauten Elementen ist im Anhang beigefügt. Im Allgemeinen ist der Versuchsaufbau der kontinuierlichen Acetonprozess-Polyurethananlage in der Abbildung 3-4 aufgeführt

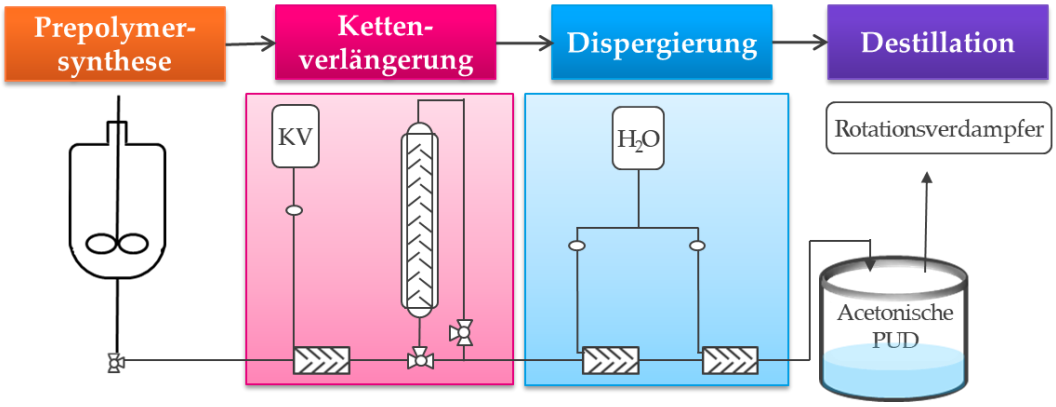


Abbildung 3-4 Schematische Darstellung des kontinuierlichen Aceton-Prozesses

Die Synthese von kettenverlängerten acetonischen Polyurethanen erfolgt analog zu der Batch-Versuchsreihe und das acetonische Prepolymer wird unter kontinuierlicher Zugabe einer Diaminlösung, bestehend aus einer Diaminkomponente gelöst in Wasser, umgesetzt und die Reaktion vor dem Eintreffen auf die Verweilzeitstrecken und zum anderen nach einer zusätzlichen Verweilzeitstrecke von + 50ml / + 2min aufgefangen und mittels Zugabe von Ethanolamin die Reaktion terminiert. Im Kapitel 8.2.7 sind die jeweiligen Synthesevorschriften und in Kapitel 3.2.3 die Probenübersicht aufgeführt [107].

3.1.2.1 Rohrströmung

Zur Beschreibung einer Rohrströmung sind drei Strömungsprofile möglich, die ideale Propfenströmung, die reale turbulente Strömung und die laminare Strömung. Die Propfenströmung setzt voraus, dass die Durchmischung in jedem Querschnitt eines Rohrabschnitts vollständig ist und somit von einer ideal turbulenten Strömung ausgegangen

wird. Unter realen Bedingungen, durch den Einfluss der Rohrwandreibung liegen turbulente Strömungen vor [109]. Die Reibung der Flüssigkeit zur Rohrwandung wirkt der Idealisierung der turbulenten Strömung entgegen, jedoch treten hierbei im Gegensatz zu den laminaren Strömungen keine radialen Konzentrations- und Temperaturunterschiede auf. Der Übergang zwischen laminarer und turbulenter Strömung kann mittels der dimensionslosen Reynoldszahl bestimmt werden [110][111].

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho\, v\, d}{\eta} = \frac{v\, d}{v_{kin}} \qquad \text{Gleichung 3-1}$$

ρ: Dichte [kg/m³]
v: Strömungsgeschwindigkeit [m/s]
d: Rohrdurchmesser [m]
η / v_{kin}: Dynamische Viskosität [mPas] / kinematische Viskosität [m²/s]

Erst ab höheren Reynoldszahlen, um 2300 [108] erfolgt der Übergang von einer laminaren Strömung zu einer turbulenten Strömung. Der Übergang von laminarer zur turbulenten Strömung ist abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit, charakteristischen Länge, Dichte und Viskosität [108][110].

Zur Ermittlung der Strömungsprofile in der Konti-Aceton-Prozess-Anlage wurden die maximalen und minimalen Reynoldszahlen (RE-Zahlen) für Aceton und Wasser bestimmt. Da Wasser und Aceton signifikant geringere Viskositäten als die Polymerlösung und Polymerdispersion, bei annähernd gleicher Dichte besitzen, kann die maximale Reynoldszahl unter Annahme einer Wasserströmung oder Acetonströmung bestimmt werden. Die Betrachtung der maximalen Reynoldszahl dient zur Überprüfung, inwieweit die Reaktionslösung vom turbulenten Bereich entfernt ist. Die Dichte schwankt hierbei zwischen 0,9 für acetonische Prepolymerlösungen und 1 für wässrige Polyurethandispersionen und wird hierbei der einfachheitshalber als 1 gesetzt. Die Volumenströme während der Kettenverlängerung verhalten sich additiv und berechnen sich aus den einzelnen Volumenströmen der Prepolymerlösung und der KV-Lösung. Somit resultiert ein Volumenstrombereich zwischen 20 ml/min bis 40 ml/min, welches durch eine Rohrstrecke mit einem Durchmesser von 4 mm und mit einem Querschnitt von 12,57 mm² gefördert wird. Die Strömungsgeschwindigkeiten resultieren aus dem Verhältnis von Volumenstrom und Rohrquerschnitt und erstrecken sich von mindestens 0,0265 m/s bis hin zu 0,053 m/s. Die kinematische Viskosität von Wasser bei 40 °C beträgt 0,658 * 10^{-6} m²/s [112] und die kinematische Viskosität von Aceton bei 37,8 °C entspricht 0,3481*10^{-6} m²/s [113].

$$\mathrm{Re}_{\mathrm{Wasser}}^{40\,°\mathrm{C}} = \frac{\left(0{,}0265\left[\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}\right] \text{ bis } 0{,}053\left[\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}\right]\right)\ 0{,}004\ [\mathrm{m}]}{6{,}58\ \times 10^{-6}\left[\frac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{s}}\right]} = 175 \text{ bis } 322$$

$$Re_{Aceton}^{37,8\,°C} = \frac{\left(0{,}0265\left[\frac{m}{s}\right] \text{ bis } 0{,}053\left[\frac{m}{s}\right]\right)\ 0{,}004\ [m]}{0{,}3481 \times 10^{-6}\left[\frac{m^2}{s}\right]} = 304{,}5 \text{ bis } 609$$

Trotz idealisierter Betrachtung sagen die berechneten Reynoldszahlen laminare Strömungen voraus. Diese Ergebnisse wären im Falle von viskoseren Medien, wie von Polymerlösungen bzw. Polymerdispersionen signifikant kleiner und somit noch im laminaren Bereich.

Zur besseren Durchmischung von laminaren Strömungen werden in realen Rohrreaktoren Mischelemente eingesetzt. Die Strömung wird unter Einsatz eines statischen Mischers (SMX-Mischers) in mehrere Strömungen aufgeteilt und zusammengeführt. Die Mischung erfolgt, indem die wiederkehrenden Mischeinheiten die Strömung kontinuierlich aufteilen und zusammenführen. Dieser Mechanismus wiederholt sich über die ganze Mischstrecke und es resultiert eine nahezu vollständig durchmischte laminare Strömung [114]. Der detaillierte Aufbau der Anlage ist im Anhang beigefügt.

3.2 Versuchsübersicht

In den darauffolgenden Kapiteln werden die synthetisierten Prepolymere in Kapitel 3.2.1, die kettenverlängerten Prepolymere bzw. Polyurethan-Polyharnstoffe in Kapitel 3.2.2 und die Polyurethandispersionen in Kapitel 3.2.3 vorgestellt. Hierbei werden die diskontinuierlichen und die kontinuierlichen Polymerproben getrennt voneinander betrachtet. Im Nachfolgenden werden die, unter diskontinuierlicher Prozessführung hergestellten, Prepolymere vorgetragen.

3.2.1 Übersicht der Prepolymer-Proben

Für die Polyurethanreaktionen wurden die Prepolymere im Großmaßstab von ca. 10 kg synthetisiert und anschließend auf die diskontinuierliche und kontinuierliche Versuchsdurchführung aufgeteilt. Die Synthesevorschriften der Prepolymere sind in dem Kapitel 8.2.1 aufgeführt und in der Tabelle 3-1 zusammengefasst.

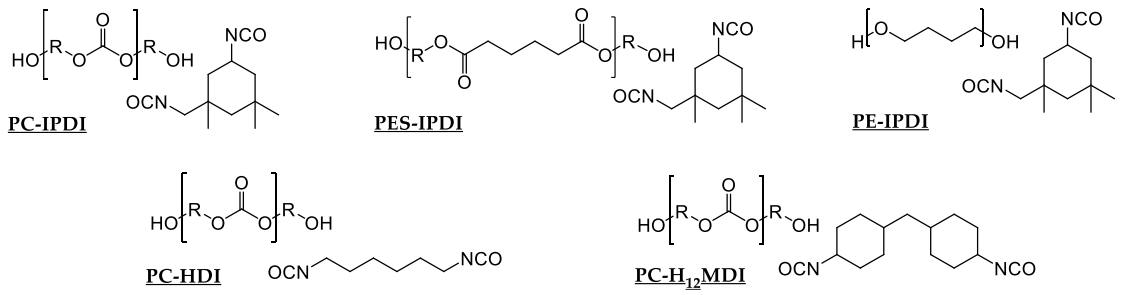


Abbildung 3-5 Übersicht der synthetisierten Prepolymere

Das molare Verhältnis von Diisocyanat zu Polydiol ist 1,8 : 1 und die daraus resultierenden theoretischen NCO-Werte der Prepolymer sind in der rechten Spalte zusammengefasst. Die Prepolymere wurden nach der Herstellung in Aceton gelöst und ein Festkörperanteil von 40 % m/m eingestellt.

Tabelle 3-1 Übersicht synthetisierten Prepolymere

Prepolymer	Polyol	Diisocyanat	Kennzahl	$NCO_{theo.}$
PC-IPDI	Polycarbonatdiol	Isophorondiisocyanat	1,8	2,8 %
PC-IPDI 2	Polycarbonatdiol	Isophorondiisocyanat	1,8	2,8 %
PES-IPDI	Polyesterdiol	Isophorondiisocyanat	1,8	3,2 %
PE-IPDI	Polyetherdiol	Isophorondiisocyanat	1,8	2,8 %
PC-HDI	Polycarbonatdiol	Hexamethylendiisocyanat	1,8	2,92 %
PC-H_{12}MDI	Polycarbonatdiol	Diisocyanatodicyclohexylmethan	1,8	2,72 %

3.2.2 Übersicht der Prepolymer-Diamin Versuche

Die in Kapitel 3.2.1 vorgestellten Prepolymere sind für die diskontinuierliche und kontinuierliche Synthese von acetonischen Polyurethan-Polyharnstoffen verwendet worden. In Kapitel 3.2.2.1 sind die diskontinuierlich hergestellten Polyurethan-Polyharnstoffe aufgeführt, während in Kapitel 3.2.2.2 die Proben der kontinuierlichen Kettenverlängerungsreaktion vorgestellt werden.

3.2.2.1 Die diskontinuierliche Kettenverlängerung

Die Reaktion zwischen Prepolymeren und Diaminen werden untersucht. Die Reaktion wurde zum einen in Abhängigkeit der Prepolymer-Diamin-Kombination bei konstantem KV-Grad und zum anderen unter Nutzung von PC-IPDI Prepolymer in Abhängigkeit der KV-Grade untersucht.

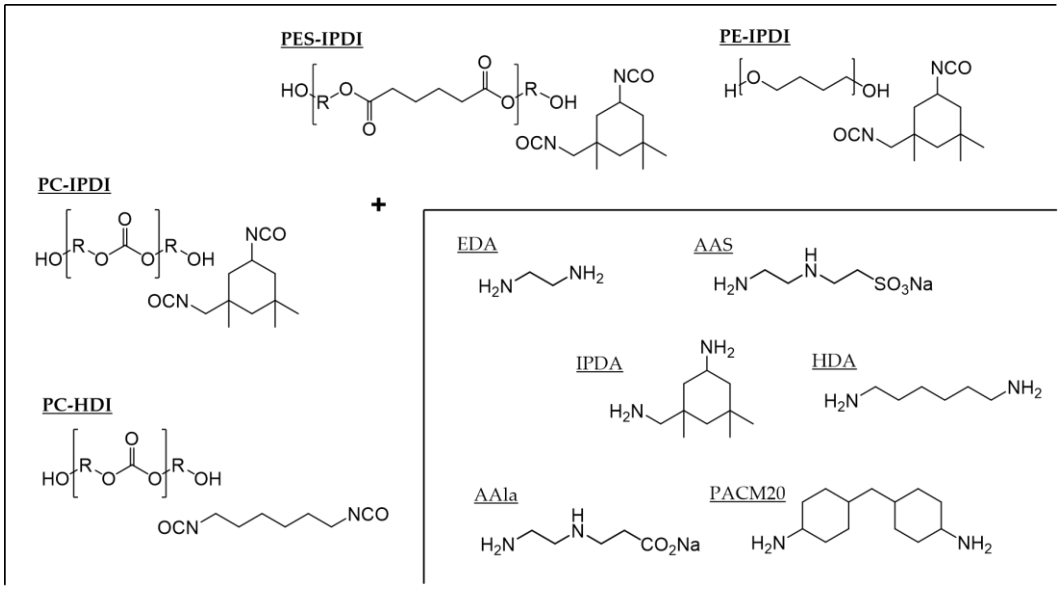


Abbildung 3-6 Probenübersicht der Prepolymer-Diamin Proben

Die synthetisierten Prepolymer-Diamin Proben sind in der Tabelle 3-2 zusammengefasst.

Tabelle 3-2 Übersicht der diskontinuierlich-synthetisierten Prepolymer-Diamin Verbindungen

Probe	Prepolymer	Diamin	KV-Grad / $äq_{Diamin}$
PC-I-EDA	PC-IPDI	**E**thylen**di**amin	75 % / 0,75
PC-I-AAS	PC-IPDI	Na-2-(2-**A**minoethyl**a**mino-)ethan**s**ulfon**s**äure	75 % / 0,75
PC-I-IPDA	PC-IPDI	**I**so**p**horon**di**amin	75 % / 0,75
PC-I-HDA	PC-IPDI	**H**examethylen**di**amin	75 % / 0,75
PC-I-PACM20	PC-IPDI	4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin) **PACM20**	75 % / 0,75
PC-I-AAla	PC-IPDI	Natrium-N-(2-**a**minoethyl)-β-**ala**ninat	75 % / 0,75
PES-I-EDA	PES-IPDI	**E**thylen**di**amin	75 % / 0,75
PES-I-AAS	PES-IPDI	Na-2-(2-**A**minoethyl**a**mino-)ethan**s**ulfon**s**äure	75 % / 0,75
PES-I-IPDA	PES-IPDI	**I**so**p**horon**di**amin	75 % / 0,75
PES-I-HDA	PES-IPDI	**H**examethylen**di**amin	75 % / 0,75
PES-I-PACM20	PES-IPDI	4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin) **PACM20**	75 % / 0,75
PES-I-AAla	PES-IPDI	Natrium-N-(2-**a**minoethyl)-β-**ala**ninat	75 % / 0,75
PE-I-EDA	PE-IPDI	**E**thylen**di**amin	75 % / 0,75
PE-I-AAS	PE-IPDI	Na-2-(2-**A**minoethyl**a**mino-)ethan**s**ulfon**s**äure	75 % / 0,75
PE-I-IPDA	PE-IPDI	**I**so**p**horon**di**amin	75 % / 0,75
PE-I-HDA	PE-IPDI	**H**examethylen**di**amin	75 % / 0,75
PE-I-PACM20	PE-IPDI	4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin) **PACM20**	75 % / 0,75
PE-I-AAla	PE-IPDI	Natrium-N-(2-**a**minoethyl)-β-**ala**ninat	75 % / 0,75
PC-H-EDA	PC-HDI	**E**thylen**di**amin	75 % / 0,75
PC-H-AAS	PC-HDI	Na-2-(2-**A**minoethyl**a**mino-)ethan**s**ulfon**s**äure	75 % / 0,75

Die vier unterschiedlichen Prepolymere sind einzeln mit EDA, AAS, IPDA, HDA, PACM20 und AAla bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1: 0,75 umgesetzt. Die Kettenverlängerung erfolgte bei 40 °C innerhalb eines Reaktionszeitraums von 15 min unter Anwesenheit von Wasser als Co-Lösungsmittel. Die Proben sind nach der Reaktion mit Ethanolamin terminiert und in Aceton gelagert worden. Die einzelnen Synthesevorschriften sind in den Kapiteln 8.2.2 (PC-IPDI), 8.2.3 (PES-IPDI), 8.2.4 (PE-IPDI) und 8.2.5 (PC-HDI) aufgeführt.

In der folgenden Abbildung wird die Probenübersicht der PC-IPDI-Diamin KV-Grad Versuchsreihe vorgestellt.

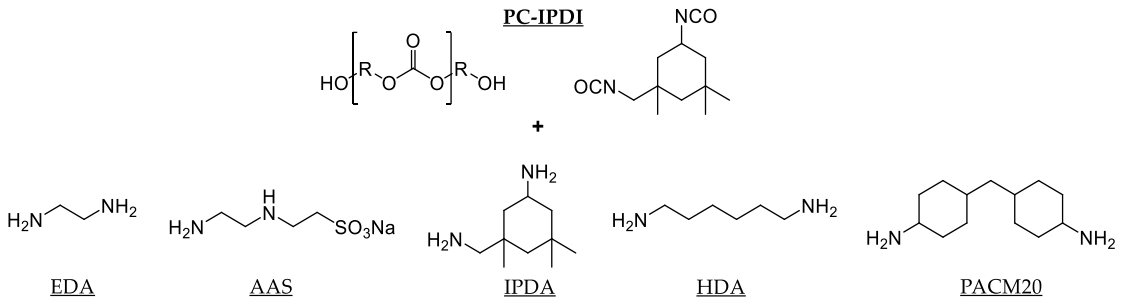


Abbildung 3-7 Probenübersicht der PC-IPDI-Diamin Proben

Die Reaktion von PC-IPDI mit EDA, AAS, IPDA, HDA und PACM20 wurde (vgl. Kapitel 8.2.2) in Abhängigkeit der Verhältnisse untersucht und die Reaktionskenndaten sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 3-3 Übersicht der diskontinuierlichen PC-IPDI-Diamin Versuchsreihe

Probe	Prepolymer	Diamin	KV-Grad / $äq_{Diamin}$
PC-I-EDA 50	PC-IPDI	**E**thylen**di**amin	50 % / 0,50
PC-I-EDA 75	PC-IPDI	**E**thylen**di**amin	75 % / 0,75
PC-I-EDA 95	PC-IPDI	**E**thylen**di**amin	95 % / 0,95
PC-I-AAS 50	PC-IPDI	Na-2-(2-**A**minoethyl**a**mino-)ethan**s**ulfon**s**äure	50 % / 0,50
PC-I-AAS 75	PC-IPDI	Na-2-(2-**A**minoethyl**a**mino-)ethan**s**ulfon**s**äure	75 % / 0,75
PC-I-AAS 95	PC-IPDI	Na-2-(2-**A**minoethyl**a**mino-)ethan**s**ulfon**s**äure	95 % / 0,95
PC-I-IPDA 50	PC-IPDI	**I**so**p**horon**di**amin	50 % / 0,50
PC-I-IPDA 75	PC-IPDI	**I**so**p**horon**di**amin	75 % / 0,75
PC-I-IPDA 95	PC-IPDI	**I**so**p**horon**di**amin	95 % / 0,95
PC-I-HDA 50	PC-IPDI	**H**examethylen**di**amin	50 % / 0,50
PC-I-HDA 75	PC-IPDI	**H**examethylen**di**amin	75 % / 0,75
PC-I-HDA 95	PC-IPDI	**H**examethylen**di**amin	95 % / 0,95
PC-I-PACM 50	PC-IPDI	4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin) **PACM20**	50 % / 0,50
PC-I-PACM20 75	PC-IPDI	4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin) **PACM20**	75 % / 0,75
PC-I-PACM20 95	PC-IPDI	4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin) **PACM20**	95 % / 0,95

PC-IPDI wurde hierfür mit verschiedenen Diaminen einzeln bei unterschiedlichen Verhältnissen von 1: 0,5, 1 : 0,75 und 1 : 0,95 umgesetzt. Die Kettenverlängerung erfolgte bei 40 °C innerhalb eines Reaktionszeitraums von 15 min unter Anwesenheit von Wasser als Co-Lösungsmittel. Die Proben sind nach der Reaktion mit Ethanolamin terminiert und in Aceton gelagert worden. Die einzelnen Synthesevorschriften sind in den Kapiteln 8.2.2 (PC-IPDI) aufgeführt.

3.2.2.2 Die kontinuierliche Kettenverlängerung

In diesem Abschnitt werden die kontinuierlich-synthetisierten Polyurethan-Polyharnstoffe vorgestellt. Analog zu den diskontinuierlichen Proben aus Kapitel 3.2.2 wurden unter Anwendung der kontinuierlichen Verfahrensweise die Synthese von PC-IPDI, PES-IPDI, PE-IPDI und PC-HDI mit den Diaminen EDA und AAS untersucht.

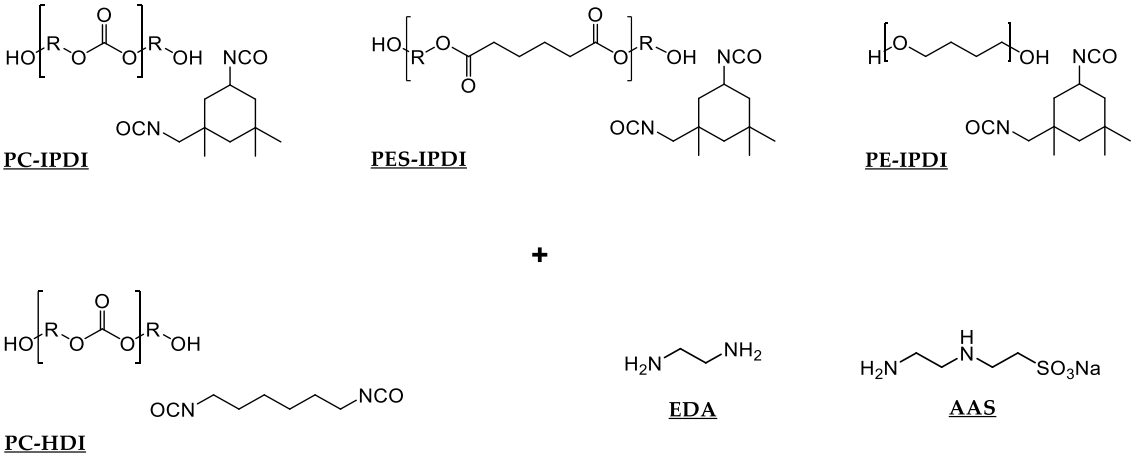


Abbildung 3-8 Probenübersicht der Prepolymer-Diamin Konti-Versuche

Die Reaktion von PC-IPDI, PES-IPDI, PE-IPDI und PC-HDI mit EDA und AAS wurde in Abhängigkeit der stöchiometrischen Verhältnisse und in Abhängigkeit der Verweilzeit untersucht und die Daten in der folgenden Tabelle 3-4 zusammengefasst.

Die Proben wurden unter kontinuierlicher Verfahrensweise nach Kapitel 8.2.7.1 hergestellt. PC-IPDI 2, PES-IPDI, PE-IPDI und PC-HDI wurden unter kontinuierlichen Bedingungen mit EDA und AAS kettenverlängert. Die Proben wurden in Abhängigkeit der stöchiometrischen Verhältnisse bei 1:0,5, 1:0,75 und 1:0,95 mit und ohne zusätzliche Verweilzeitstrecke bei 40 °C synthetisiert.

Tabelle 3-4 Übersicht der kontinuierlich-synthetisierten Prepolymer-Diamin Proben

Probe	Prepolymer	Diamin	KV-Grad / $äq_{Diamin}$	+ Verweilzeit
PC-I-EDA 50 K	PC-IPDI 2	EDA	50 % / 0,50	-
PC-I-EDA 50+VW K	PC-IPDI 2	EDA	50 % / 0,50	VW
PC-I-EDA 75 K	PC-IPDI 2	EDA	75 % / 0,75	-
PC-I-EDA 75+VW K	PC-IPDI 2	EDA	75 % / 0,75	VW
PC-I-EDA 95 K	PC-IPDI 2	EDA	95 % / 0,95	-
PC-I-EDA 95+VW K	PC-IPDI 2	EDA	95 % / 0,95	VW
PC-I-AAS 50 K	PC-IPDI 2	AAS	50 % / 0,50	-
PC-I-AAS 50+VW K	PC-IPDI 2	AAS	50 % / 0,50	VW
PC-I-AAS 75 K	PC-IPDI 2	AAS	75 % / 0,75	-
PC-I-AAS 75+VW K	PC-IPDI 2	AAS	75 % / 0,75	VW
PC-I-AAS 95 K	PC-IPDI 2	AAS	95 % / 0,95	-
PC-I-AAS 95+VW K	PC-IPDI 2	AAS	95 % / 0,95	VW
PES-I-EDA 50 K	PES-IPDI	EDA	50 % / 0,50	-
PES-I-EDA 50+VW K	PES-IPDI	EDA	50 % / 0,50	VW
PES-I-EDA 75 K	PES-IPDI	EDA	75 % / 0,75	-
PES-I-EDA 75+VW K	PES-IPDI	EDA	75 % / 0,75	VW
PES-I-EDA 95 K	PES-IPDI	EDA	95 % / 0,95	-
PES-I-EDA 95+VW K	PES-IPDI	EDA	95 % / 0,95	VW
PES-I-AAS 50 K	PES-IPDI	AAS	50 % / 0,50	-
PES-I-AAS 50+VW K	PES-IPDI	AAS	50 % / 0,50	VW
PES-I-AAS 75 K	PES-IPDI	AAS	75 % / 0,75	-
PES-I-AAS 75+VW K	PES-IPDI	AAS	75 % / 0,75	VW
PES-I-AAS 95 K	PES-IPDI	AAS	95 % / 0,95	-
PES-I-AAS 95+VW K	PES-IPDI	AAS	95 % / 0,95	VW
PE-I-EDA 50 K	PE-IPDI	EDA	50 % / 0,50	-
PE-I-EDA 50+VW K	PE-IPDI	EDA	50 % / 0,50	VW
PE-I-EDA 75 K	PE-IPDI	EDA	75 % / 0,75	-
PE-I-EDA 75+VW K	PE-IPDI	EDA	75 % / 0,75	VW
PE-I-EDA 95 K	PE-IPDI	EDA	95 % / 0,95	-
PE-I-EDA 95+VW K	PE-IPDI	EDA	95 % / 0,95	VW
PE-I-AAS 50 K	PE-IPDI	AAS	50 % / 0,50	-
PE-I-AAS 50+VW K	PE-IPDI	AAS	50 % / 0,50	VW
PE-I-AAS 75 K	PE-IPDI	AAS	75 % / 0,75	-
PE-I-AAS 75+VW K	PE-IPDI	AAS	75 % / 0,75	VW
PE-I-AAS 95 K	PE-IPDI	AAS	95 % / 0,95	-
PE-I-AAS 95+VW K	PE-IPDI	AAS	95 % / 0,95	VW
PC-H-EDA 50 K	PC-HDI	EDA	50 % / 0,50	-
PC-H-EDA 50+VW K	PC-HDI	EDA	50 % / 0,50	VW
PC-H-EDA 75 K	PC-HDI	EDA	75 % / 0,75	-
PC-H-EDA 75+VW K	PC-HDI	EDA	75 % / 0,75	VW
PC-H-EDA 95 K	PC-HDI	EDA	95 % / 0,95	-
PC-H-EDA 95+VW K	PC-HDI	EDA	95 % / 0,95	VW
PC-H-AAS 50 K	PC-HDI	AAS	50 % / 0,50	-
PC-H-AAS 50+VW K	PC-HDI	AAS	50 % / 0,50	VW
PC-H-AAS 75 K	PC-HDI	AAS	75 % / 0,75	-
PC-H-AAS 75+VW K	PC-HDI	AAS	75 % / 0,75	VW
PC-H-AAS 95 K	PC-HDI	AAS	95 % / 0,95	-

3.2.3 Probenübersicht der Polyurethandispersionen

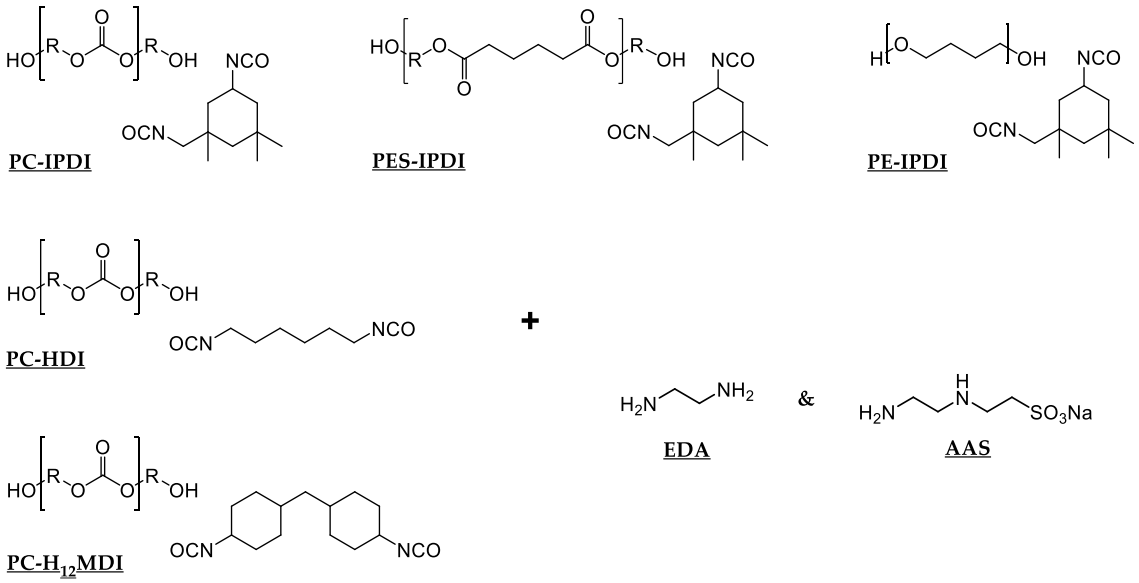


Abbildung 3-9 Übersicht der synthetisierten Polyurethandispersionen

In diesem Kapitel werden die wässrigen Polyurethandispersionen, die unter kontinuierlicher und diskontinuierlicher Reaktionsführung synthetisiert wurden, vorgestellt. In den darauffolgenden Kapiteln werden die diskontinuierlichen PUDs in Kapitel 3.2.3.1 und die kontinuierlichen PUDs in Kapitel 3.2.3.2 thematisiert.

3.2.3.1 Übersicht der diskontinuierlichen Polyurethandispersionen

Die wässrigen PUDs, die unter diskontinuierlicher Verfahrensweise hergestellt wurden, sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Die Synthesevorschriften sind in dem Kapitel 8.2.6 aufgeführt.

Tabelle 3-5 Übersicht der diskontinuierlich-synthetisierten Polyurethandispersionen

Probe	Polyol	Diisocyanat	Diamin	KV
PC-I D	Polycarbonatdiol	Isophorondiisocyanat	EDA/AAS	70%
PES-I D	Polyesterdiol	Isophorondiisocyanat	EDA/AAS	70%
PE-I D	Polyetherdiol	Isophorondiisocyanat	EDA/AAS	70%
PC-H D	Polycarbonatdiol	Hexamethylendiisocyanat	EDA/AAS	70%
PC-W D	Polycarbonatdiol	Diisocyanatodicyclohexylmethan	EDA/AAS	70%

Die Reaktion der fünf Polyurethandispersionen wurde in Abhängigkeit der Prepolymere betrachtet und unter konstanten Bedingungen kettenverlängert (40 °C, 15 min, 270 rpm), sowie unter konstanten Bedingungen dispergiert (40 °C, über 15 min Wasserzugabe, 330 rpm).

3.2.3.2 Übersicht der kontinuierlichen Polyurethandispersionen

Im direkten Vergleich zu diskontinuierlicher Reaktionsführung wurden die Kettenverlängerungsreaktion und Dispergierung unter kontinuierlicher Reaktionsführung dargestellt.

Tabelle 3-6 Übersicht der kontinuierlich-synthetisierten Polyurethandispersionen

Probe	Polyol	Diisocyanat	Diamin	KV
PC-I DK	Polycarbonatdiol	Isophorondiisocyanat	EDA/AAS	70%
PES-I DK	Polyesterdiol	Isophorondiisocyanat	EDA/AAS	70%
PE-I DK	Polyetherdiol	Isophorondiisocyanat	EDA/AAS	70%
PC-H DK	Polycarbonatdiol	Hexamethylendiisocyanat	EDA/AAS	70%
PC-W DK	Polycarbonatdiol	Diisocyanatodicyclohexylmethan	EDA/AAS	70%

Die kontinuierlichen PUDs, die in der Tabelle 3-6 aufgeführt sind, sind nach der Synthesevorschrift nach Kapitel 8.2.6 hergestellt worden. Die Reaktion der fünf Polyurethandispersionen wurden in Abhängigkeit der Prepolymere betrachtet und unter konstanten Bedingungen kettenverlängert (40 °C, + 50 ml Verweilzeit, SMX-Mischer), sowie unter konstanten Bedingungen dispergiert (40 °C, Zweifach-Wasserzugabe mit einem Ventilmischer an Position 1 und einem SMX-Mischer an Position 2).

3.3 Messmethoden

3.3.1 NCO-Titration

Der NCO-Gehalt ist nicht nur eine Größe, um die Einwaagen der Rohstoffe zu regulieren und diese vergleichbar darzustellen, sondern ist zudem eine relevante Kenngröße um den Reaktionsfortschritt von Isocyanaten mit Alkoholen / bzw. Aminen zu ermitteln. Dies erfolgt analytisch über die Standardrücktitration der NCO-Gruppen. Die Titration wurde unter Verwendung des Systems 888 Titrando von Metrohm GmbH & Co. KG durchgeführt [115].

Während der Polydiol-Diisocyanat-Synthese werden 1 bis 2 g Probe aus der Reaktionsmischung entnommen, in einem Becherglas eingewogen und anschließend in Aceton oder Toluol gelöst. Nachdem die Probe vollständig gelöst ist, werden mittels automatischen Titrators 9 ml Dibutylaminlösung zugegeben und unter Messung des pH-Werts sowie unter der Potenzialmessung gegen Salzsäure titriert. Die Menge an umgesetzten Dibutylaminen in Bezug auf eingewogene Probenmasse wird zum NCO-Wert berechnet [38][47].

$$\mathrm{NCO-Gehalt} = \frac{(c_{DBA}\,V_{DBA} - c_{HCl}\,V_{HCl})\;42\left[\frac{g}{mol}\right]}{m_{Probe}} \cdot 100\,[\%] \qquad \text{Gleichung 3-2}$$

c_{DBA} / c_{HCL}: Konzentration Dibutylamin / Salzsäure [mol/l]
V_{DBA} / V_{HCL}: Volumen Dibutylamin / Salzsäure [l]
m_{Probe} Einwaage der Probe [g]

3.3.2 Festkörperanteilbestimmung FK

Der Festkörpergehalt definiert den massenprozentualen nicht flüchtigen Anteil einer Probe. Diese Kenngröße beschreibt für Polymerdispersionen oder Polymerlösungen, den festen, nicht flüchtigen Anteil, welcher nach der Verarbeitung und Trocknung des Materials vorhanden bleibt [116][117].

Die Festkörpergehalte werden nach DIN EN ISO 3251 (bzw. ISO124:2014(en)) bestimmt. In einer Prüfschale der Größe von 75 mm werden 2,00 g ± 0,02 g eingewogen und für mindestens 60 bis 120 min bei 130 °C in einem Trocknungsofen getrocknet. Die Trocknung der Probe erfolgt bis zur Massenkonstanz. Der Festkörperanteil wird mithilfe folgender Gleichung bestimmt [116].

$$\mathrm{FK}\,[\%] = \frac{m_{Probe} - m_{flüchtiger\ Anteil}}{m_{Probe}} \cdot 100\,[\%} \qquad \text{Gleichung 3-3}$$

3.3.3 Gelpermeationschromatographie GPC

Die Gelpermeationschromatographie oder auch Größenausschluss-Chromatographie ist ein flüssig-chromatographisches Trennungsverfahren, in der die gelösten Moleküle nach ihren hydrodynamischen Volumina getrennt werden. Diese Methode beruht auf dem entropischen Trennungsprinzip von großen und kleinen Polymerstrukturen in Lösung. Die Molmassenuntersuchungen wurden unter den folgenden Parametern durchgeführt, wobei die Prepolymere und kettenverlängerten Prepolymere bzw. die Polyurethandispersionen unter anderen Bedingungen analysiert wurden. Die Parameter der Prepolymer-Diamine und PUDs sind in den eckigen Klammern aufgeführt [118][119].

Gelpermeationschromatographie: PSS SECurity (PSS) *[Parameter Prepolymer-Diamin Proben]*, Detektor: Brechungsindexdetektor; Lösungsmittel: THF *[DMAc]*; Eluent: THF *[DMAc]*; Flussrate: 0,6 ml/min *[1,0 ml/min]*; Temperatur: 60 °C; Säulen: 2x PSS SDV 50 A 5 µ 30 Å mit 5 µm Korngröße & 50 Å Porengröße (PSS) und 2X PSS SDV 5 µ 100 Å mit 5 µm Korngröße & 100 Å Porengröße (PSS).

3.3.3.1 Molekulargewichtsbestimmung der Prepolymere

Für die Untersuchung der Prepolymere wurde eine GPC mit einer PSS SECurity (PSS) Pumpe, einer PSS GRAM 10 µm (PSS) Vorsäule und einer PSS GRAM 10 µm 30 Å (PSS) Hauptsäule eingesetzt. Als Detektor wurde ein Brechungsindexdetektor verwendet. Die Flussrate betrug 0,6 ml/min bei 60 °C. Die Prepolymere wurden in THF gelöst und mit THF als Eluent chromatographiert.

3.3.3.2 Molekulargewichtsbestimmung der Prepolymer-Diamine & Polyurethan-dispersionen

Die kettenverlängerten Prepolymere sowie für die wässrigen Polyurethandispersionen wurden in eine GPC mit einer PSS SECurity (PSS) Pumpe, einer PSS GRAM 10 µm (PSS) Vorsäule und einer PSS GRAM 10 µm 30 Å (PSS) Hauptsäule, untersucht. Als Detektor wurde ein Brechungsindexdetektor verwendet. Die Flussrate wurde auf 1,0 ml/min bei 60 °C eingestellt und die Polyurethan-Polyharnstoffe bzw. die Polymerdispersionen in Dimethylacetamid gelöst und mit Dimethylacetamid als Eluent chromatographiert. Für die Probennahme wurden ca. 5 ml in eine Phiole überführt. Bei verlängerten Prepolymeren mit Phasenbildung wurde die gelierte Phase als Probe genutzt.

3.3.4 Kernspinresonanzspektroskopie NMR

Die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) ist ein Messverfahren zur Aufklärung der Molekülstruktur, wobei die elektronische Umgebung einzelner Atome und deren Wechselwirkungen mit benachbarten Atomen aufgezeichnet werden [120]. Für die Kernresonanzspektroskopie wurde das NMR AV III HD 600 Gerät von der Firma Bruker eingesetzt. Die ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie wurde bei 600 MHz durchgeführt [121].

3.3.4.1 NMR-Spektroskopie der Prepolymer

Die acetonischen Prepolymere wurden in deuteriertem Chloroform $CDCl_3$-d1 gelöst und anschließend in einem Probengefäß befüllt. Die ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektren der Prepolymere wurden bei 600 MHz aufgenommen.

3.3.4.2 NMR-Spektroskopie der Prepolymer-Diamine

Die kettenverlängerten Prepolymere wurden in deuteriertem Chloroform $CDCl_3$-d1 bzw. in einer Mischung aus DMSO-d6 und $CDCl_3$-d1 gelöst und anschließend in einem Probengefäß befüllt. Die ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektren der Polyurethan-Polyharnstoffe wurden bei 600 MHz aufgenommen.

3.3.5 Total abgeschwächte Infrarotspektroskopie FTIR-ATR

Die Infrarotspektroskopie ist ein analytisches Messverfahren zur Charakterisierung und Identifizierung von Molekülschwingungen. Die funktionellen Gruppen in einem Molekül werden mittels Infrarot-Strahlung zur Rotation und Schwingung angeregt [122][123]. Der FTIR-ATR-Spektrometer *spectrum two* von Perkin Elmer wurde zur Untersuchung der Prepolymere und Polyurethan-Polyharnstoffe verwendet.

Die synthetisierten Prepolymere sowie die Polyurethan-Polyharnstoffe wurden für die Untersuchung zunächst auf ein Probenschälchen aufgetropft und über Nacht zum Trocknen ruhen gelassen. Vor Beginn der Untersuchung wurde zunächst eine Hintergrundmessung aufgenommen und die getrockneten Proben über einen ZnSe-Kristall im Bereich von 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} und 32 Scans gemessen.

3.3.6 Kegel-Platte-Rheometer

Das Kegel-Platte-Rheometer wird zur Ermittlung der Viskosität und anderen Fließeigenschaften verwendet und beruht auf der Widerstandsmessung eines rotierenden Kegels auf die zur analysierenden Probe im Spalt [124]. Die Viskositäten wurden mit dem Kegel-Platte-Rheometer Physica MCR 51 von der Firma Anton-Paar durchgeführt und als Messystem CP 50-1 verwendet. Die Viskositätsmessungen der Prepolymerlösungen bzw. der wässrigen Polyurethandispersionen und der acetonischen Polyurethan-Polyharnstoffe, welche in Abhängigkeit der Standzeit untersucht wurden, sind getrennt voneinander beschrieben.

Die acetonischen bzw. wässrigen Proben wurden auf die Probenplatte des Rheometers aufgetropft, der Kegel des Viskosimeters wurde daraufhin nach unten gefahren und die überschüssigen Probenreste, welche aus der Kegel-Platte heraustraten, vorsichtig entfernt. Zur Vermeidung von Verdunstungsvorgängen wurde die Abdunsthaube um den Messkörper platziert und die Proben wurden bei einer Scherrate von 40 s^{-1} bei 23 °C untersucht.

3.3.7 Dynamische Lichtstreuung DLS

Die dynamische Lichtstreuung misst das gestreute Licht in Abhängigkeit der Zeit und beruht auf dem Prinzip, dass Polymere/Teilchen in Lösung ständig in Bewegung sind. Diese Bewegung ist die BROWN´sche Molekularbewegung und bewirkt, dass Auftreten des Primärlichts auf Teilchen in Lösung. Die DLS betrachtet die Fluktuation der Streuin-

tensität und kann zur Ermittlung von wichtigen hydrodynamischen Eigenschaften eingesetzt werden. Die Berechnung des hydrodynamischen Radius erfolgt unter Einsatz der Einstein-Stokes-Beziehung [125][126].

Die Messung der hydrodynamischen Durchmesser der wässrigen Polyurethandispersionen, sowie die Messung acetonischen Prepolymere sowie der acetonischen Polyurethan-Polyharnstoffe erfolgte unter Einsatz des ZS Nano 90 Zetasizers von der Firma Malvern.

3.3.7.1 DLS-Messung an PUDs

Die hydrodynamischen Durchmesser der wässrigen Polyurethandispersionen wurden unter Zugabe von VE-Wasser auf ca. 1 mg/ml stark verdünnt und in die Messzellen befüllt. Die Proben wurden anschließend in das Analysegerät eingeführt und das Messprogramm nach Smuchowski als Polystyrol (Material RI & Material Absorption) bei 173 ° Backscattering, gestartet.

Tabelle 3-7 Parameter des Dispersionsmediums Wasser und des Dispersionspartikels PU

Dispersion	Material	Parameter	Werte
Dispersionsmedium	Wasser	Dispersant RI	1,33
		Viskosität [cP]	0,8872
Dispersionspartikel	Polymer	Material RI	1,59
		Material Absorption	0,010

3.3.7.2 DLS-Messung: Stabilität der Prepolymer-Diamin Lösungen in Abhängigkeit der Standzeit

Die hydrodynamischen Durchmesser der acetonischen Polyurethan-Polyharnstoffe wurden in Abhängigkeit der Standzeit untersucht. Die acetonischen Proben wurden hierfür nach der Ultraschallbad-Behandlung von 2 h unter Zugabe von Aceton auf 1 mg/ml verdünnt und für eine weitere halbe Stunde im Ultraschallbad positioniert. Anschließend wurden die Proben in eine Glasmesszelle befüllt und das Messprogramm nach Smuchowski mit Polystyrol in Aceton bei 173 ° Backscattering, gestartet. Nach der ersten Messung zum Zeitpunkt 0 wurde die mit der Probe befüllten Messzelle nach 1 h, 2 h und 24 h Standzeit wiederholt gemessen. Die Untersuchungen erfolgten unter den folgenden Parametern bei 25 °C.

Tabelle 3-8 Parameter des Dispersionsmediums Aceton und der Dispersionspartikel

Dispersion	Material	Parameter	Werte
Dispersionsmedium	Aceton	Dispersant RI	1,356
		Viskosität [cP]	0,3111
Dispersionspartikel	Polymer	Material RI	1,59
		Material Absorption	0,010

3.3.7.3 DLS-Messung: In situ Prepolymer-Diamin Reaktion

Die Prepolymer-Diamin Reaktionen wurden im Vergleich zu den Synthesevorschriften nach Kapitel 8.2.2, 8.2.3 und 8.2.4 im Maßstab von 1:1000 durchgeführt und die Kettenverlängerungslösung sowie die Prepolymerlösung auf 10 % FK unter Zugabe von Aceton verdünnt. Die Reaktion wurde bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 bzw. einem Kettenverlängerungsgrad von 100 % durchgeführt. Die drei Prepolymer PC-IPDI, PES-IPDI und PE-IPDI wurden jeweils mit den drei Diaminen EDA, IPDA und AAS umgesetzt. Die Probenlösungen wurden für alle Messreihen zusammen angesetzt und auf die einzelnen Reaktionen aufgeteilt. Die Einzelverhältnisse der jeweiligen Prepolymer-Diamin Verhältnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 3-9 Ansatz der Prepolymerlösungen PC-IPDI, PES-IPDI und PE-IPDI

Material	$M_{NCOäq}$ [g]	m [mg]	N [mmol]	Aceton [mg]	Gesamt [mg]
PC-IPDI	3000	108	0,036	972	1080
PES-IPDI	2625	94,5	0,036	850,5	945
PE-IPDI	3000	108	972	972	1080

Die Einwaagen der Diaminlösung sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 3-10 Ansatz der wässrigen Diaminlösungen EDA-, IPDA- und AAS-Lösung

Diamin	M [g/mol]	m_{Diamin} [mg]	m_{Wasser} [mg]	$m_{KV\text{-}Lsg.}$ [mg]	Aceton [g]	Gesamt [g]
EDA	60,2	2,167	25	27,167	244,503	271,67
IPDA	170,3	6,13	25	31,13	280,17	311,3
AAS 48%ig	211	15,825	16,77	32,595	293,355	325,95

Die in situ Kettenverlängerungsreaktion mittels Einsatzes des ZS Nano 90 Zetasizers erfolgte in acetonischem Medium. Hierfür wurden zunächst die Prepolymerlösungen von 40 % Festkörperanteil auf unter Zugabe von Aceton auf 10 % Festkörperanteil verdünnt und ca. 1 g über ein Spritzenfilter in die Messküvette vorgelegt. Die Prepolymerlösung wurde wie in der Tabelle 3-8 aufgeführt nach Smuchowski mit Polystyrol in Aceton bei

173 ° Backscattering und 120 s Temperaturkalibrierungszeit bei 40 °C gemessen. Anschließend wurde die Messküvette herausgenommen und ca. 0,3 g der acetonischen KV-Lösung zugegeben und anschließend erneut nach Smuchowski mit Polystyrol in Aceton bei 173 ° Backscattering und 0 s Temperaturkalibrierungszeit bei 40 °C unter Aufnahme von 10 Datenpunkten vermessen.

3.3.8 Multiwinkellichtstreuung

Beim Auftreten eines Laserstrahls auf die Polymerstreuzentren folgt die Streuung der elektromagnetischen Strahlung in jede räumliche Richtung. Hierbei ist der Weg zweier paralleler Lichtwellen bis zum Auftreten auf ein Streuzentrum unterschiedlich lang und tritt somit zu unterschiedlichen Zeiten an Polymer auf. Der Gangunterschied ist hierbei proportional zum Abstand zwischen beiden Streuzentren und dem Streuwinkel [127][128].

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \qquad \text{Gleichung 3-6}$$

q Streuvektor
λ: Wellenlänge [m]
θ: Streuwinkel [°]

Die Lichtstreuexperimente wurden mit einen Multiwinkel-Lichtstreuungsystem ALV/CGS-3/MD-8 von der Firma ALV GmbH (Langen, Germany) mit einem He-Ne Laser (632.8 nm) als Lichtquelle verwendet. Das Messgerät umfasst 8 Detektoren mit einer Verschiebung von 8° zwischen zwei benachbarten Detektoren zur simultanen dynamischen und statischen Lichtstreumessung von Proben.

Die Auswertung, die Ermittlung der Gyrationsradien erfolgt über das Zimm-Diagramm [127].

3.3.8.1 Multiwinkellichtstreuung: in situ Prepolymer-Diamin Reaktion

Wie in Kapitel 3.2.7.3 beschrieben, wurde die Reaktion von PC-IPDI mit EDA und AAS unter Einsatz einer Multiwinkellichtstreuungsanlage untersucht. Die Reaktion wurde wie in Kapitel 3.3.7.3 bei 10 % Festkörperanteil aufgenommen. Hierfür wurde zunächst 1,25 g von der 40 %-igen PC-IPDI Prepolymerlösung mit 3,75 g Aceton verdünnt und im Ultraschallbad für 1 h bei 35 W positioniert. Die Prepolymerlösung wurde anschließend in über ein PVDF-Spritzenfilter (0.22 mm) von Merck Millipore (Billerica, USA) in die Messküvetten von der Firma Hellma (Mehlheim, Deutschland) mit einem Durchmesser von 2.4 cm gegeben und bei 40 °C für 3 bis 5 min vermessen. Anschließend wurde das Messprogramm gestoppt und die zuvor angesetzte acetonische KV-Lösung über ein Spritzenfilter zugegeben, die Lösung geschüttelt und erneut in Abhängigkeit der Zeit

vermessen. Die Reaktion zwischen PC-IPDI mit EDA und AAS wurde einzeln untersucht und die KV-Lösungen wie folgt angesetzt:

- KV-Lösungen I: EDA (10.03 mg, 0.167 mmol) + Aceton (90,27 mg)
- KV-Lösung II: 48 %-AAS-Lsg. (73.26 mg, 0,167 mmol) + Aceton (316.48 mg)

Tabelle 3-11 Parameter des Dispersionsmediums Aceton und der Dispersion PU

Dispersion	Material	Parameter	Werte
Dispersionsmedium	Aceton	Dispersant RI	1,356
		Viskosität [cP]	0,3111
Dispersionspartikel	Polymer	Material RI	1,59
		Material Absorpiton	0,010

Die KV-Lösungen wurden auf unter Zugabe von Aceton auf 10 % Festkörpergehalt bezogen auf m_{Diamin} zu $m_{Aceton+Diamin}$ verdünnt und unter den folgenden Bedingungen gemessen.

3.3.9 Rasterelektronenmikroskopie REM

Die Rasterelektronenmikroskopie ist ein bildgebendes Analyseverfahren, welches zur Darstellung von Probenoberflächen verwendet wird. Das Bild wird mittels eines scharf fokussierten Elektronenstrahls erzeugt. Hierfür wird der Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche fokussiert und ein Raster aufgezeichnet. Zeitgleich bildet ein Schreibstrahl auf einer Bildröhre die Probenoberfläche bildlich ab [122].

In dieser Arbeit wurde das Rasterelektronenmikroskop NEON®40 der Firma Zeiss mit integriertem *energydispersive X-Ray spectroscopy-module* (EDX, UltraDry-Detektor der Firma Thermo Fischer Scientific) verwendet. Die technischen Details des Geräts sind in der Tabelle aufgeführt.

Tabelle 3-12 Spezifikation des Rasterelektronenmikroskops [129]

REM-Parameter	Werte
Auflösung	1,1 nm bei 20 kV / 2,5 nm bei 1 kV
Probenstrom	4 pA – 20 nA
Beschleunigungsspannung	0,1 – 30 kV
Emmitter	Schottky Feldemitter

Zur Untersuchung der Filmmorphologien und Partikelstrukturen der acetonischen Polyurethan-Polyharnstoffe wurden die Stammlösungen für 2 h bei 25 °C und 35 W Leistung in Ultraschallbad positioniert. Daraufhin wurden 100 mg von der 40 %-igen

Stammlösung entnommen und unter Zugabe von Aceton auf 40 ml bzw. auf eine Konzentration von 1 mg/ml gebracht. Die Proben wurden für eine weitere 1 h bei 35 W im Ultraschallbad behandelt und anschließend auf die Probenstubs aufgetropft und über Nacht getrocknet. Ein Teil der Probenlösungen mit einer Konzentration von 0,01 mg/ml wurden anschließend auf die Probenstubs aufgetropft und über Nacht getrocknet. Ein Teil der verdünnten Lösungen wurde zur Untersuchung der Partikelstrukturen auf 0,01 mg/ml verdünnt. Die hochverdünnten Lösungen wurden für 1 h im Ultraschallbad behandelt, auf separate Stubs aufgetropft und über Nacht zum Trocknen ruhen gelassen.

Die Proben wurden vor Beginn der REM-Untersuchung mit einer 3 nm Goldschicht gesputtert. Hierfür wurde die Goldschicht unter der Kathodenzerstäubung bei ca. 10^{-4} mbar Argon-Atmosphäre bei 25 mA Stromfluss auf die Probenoberflächen aufgetragen. Die REM-Aufnahmen der Polyurethan-Polyharnstoff-Proben wurden bei 2 kV, einer *Working Distance* von 1,9 mm bis 2,6 mm, einem *aperture size* von 30 µm bei einem Druck von ca. 5 bis 6 x10^{-6} mbar untersucht.

3.3.10 DFT-D4-MDB-Simulation

Die Dichtefunktionaltheorie-D4 bezeichnet den Prozessschritt zur Berechnung von Dipol-Dipol Dispersionsenergien über eine numerische Integration unter Verwendung der Casimir-Polder-Beziehung.

$$C_6^{AB} = \frac{3}{\pi}\int_0^\infty d\omega\alpha^A(i\omega)\alpha^B(i\omega) \qquad \text{Gleichung 3-7}$$

Die partialen Ladungen der Atome im Vergleich zu Referenzpolarisierbarkeit werden in Verbindung mit der Molekülgeometrie zu Berechnung der Dipol-Dipol-Energien über ein Many-Body-Dispersion Korrektur MDB berechnet.

$$E_{disp}^{D4\text{-}MBD} = E_{disp}^{6,8} + \left(E_{disp}^{(n),\ MBD} - E_{disp}^{(6),\ MBD}\right) \qquad \text{Gleichung 3-8}$$

Über diese Beziehung werden die Energien zwischen den einzelnen Polymerkettensequenzen berechnet und über einen Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno Algorithmus BFGS unter Variation der Dipol-Dipol-Abstände das Energieminimum kalkuliert [130][131].

Die Energien zwischen Urethan / Harnstoffsegmenten mit den Polyol und Diaminen werden über die DFT-D4 MBD Methode ermittelt und über den BFGS-Algorithmus den Energieminimumsabstand zwischen den Wasserstoffakzeptorgruppen (Polyolsegmenten) und den Wasserstoffdonatorgruppen (Urethan/Harnstoff) ermittelt. Die Kombinationen, die betrachtet wurden, sind im Anhang aufgeführt.

4 Auswertung der diskontinuierlichen & kontinuierlichen Polyurethandispersionssynthese

Im Vordergrund dieser Arbeit steht die Untersuchung des Aceton-Prozesses unter diskontinuierlicher sowie kontinuierlicher Reaktionsführung. Hierbei wurden anhand von Model-Polyurethansystemen die Einflüsse des Herstellverfahrens sowie die Einflüsse der Rohstoffkombinationen auf die PUD-Synthese untersucht. Zur besseren Vergleichbarkeit der Model-Polyurethansysteme wurde der Einsatz an Rohstoffen minimiert und die äußeren Bedingungen konstant gehalten. Die Model-Polyurethansysteme bestehen jeweils aus einem Polydiol und einem Diisocyanat, welches nach der Synthese des entsprechenden Isocyanat-funktionellen Prepolymers mit einer Kombination aus EDA und AAS kettenverlängert und daraufhin unter Zugabe von Wasser dispergiert werden. Die PUDs wurden lediglich in Abhängigkeit der Prepolymere, sowie in Abhängigkeit der Verfahrensweise untersucht. Die stöchiometrischen Verhältnisse zwischen Polydiol und Diisocyanat, sowie die Verhältnisse zwischen den synthetisierten Prepolymeren und Diaminen wurden konstant gehalten. Im Kapitel 3.2.3 sind die fünf Modell-PUD-Systeme und die dazugehörigen Syntheseparameter aufgeführt.

In Kapitel 4.1 wird die Prepolymersynthese von PC-IPDI, PES-IPDI, PE-IPDI und PC-HDI vorgestellt und analysiert und die dazugehörigen GPC-, NMR- und IR-Ergebnisse zur Strukturaufklärung der Prepolymere diskutiert. Anschließend werden ausgehend von den synthetisierten Prepolymeren die PUD-Synthese (Kettenverlängerung, Dispergierung und Destillation) unter diskontinuierlicher und kontinuierlicher Reaktionsführung thematisiert und die Problematik der limitierten Betriebszeit der Konti-Anlage in Kapitel 4.2.3 dargestellt. Im letzten Hauptkapitel 4.3 wird die Prepolymer-EDA bzw. Prepolymer-AAS Reaktion in Abhängigkeit der Prepolymere diskutiert. Hierbei wird die Synthese von ionischen Diaminen, wie AAS in Kontrast zum nicht ionischen Diamin EDA mit den Prepolymeren PC-IPDI-, PES-IPDI, PE-IPDI und PC-HDI betrachtet und die Stabilität der einzelnen Prepolymer-Diamine in Lösung untersucht.

4.1 Strukturaufklärung der Prepolymerverbindungen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der synthetisierten Prepolymere vorgestellt und diskutiert. Die Prepolymere wurden, wie im Kapitel 8.2.1 beschrieben, unter identischen Reaktionsbedingungen synthetisiert und für die Folgereaktionen, wie die PUD-Synthese und die Kettenverlängerung, eingesetzt. Die Reaktionsfortschritte sind mittels NCO-Titration gemessen und die Reaktion nach Erreichen des Zielwerts durch Herunterkühlen abgebrochen worden. Die folgenden Prepolymere wurden hierbei untersucht.

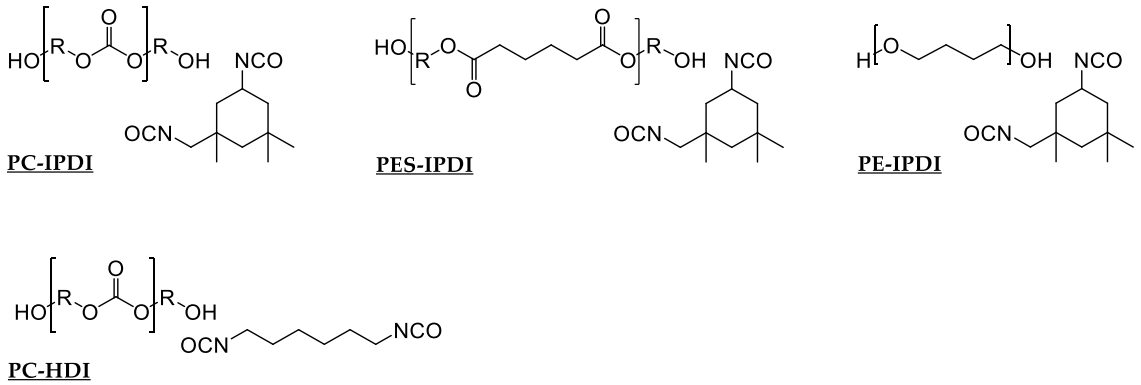


Abbildung 4-1 Übersicht der eingesetzten Prepolymere

Die Reaktion sowie der Erfolg der Prepolymersynthese von PC-IPDI, PES-IPDI, PE-IPDI und PC-HDI werden in den darauffolgenden Unterkapiteln diskutiert. Die Ergebnisse der Titration und GPC-Analyse werden in Kapitel 4.1.1 und die Ergebnisse der NMR- und FTIR-Untersuchung in Kapitel 4.1.2 vorgestellt.

4.1.1 Molekulargewichts- und Umsatzbestimmung der Prepolymersynthese

Der Reaktionsfortschritt wurde unter Einsatz der NCO-Titration verfolgt und nahe dem theoretischen NCO-Gehalt abgebrochen. Die volumetrischen Umsätze werden in Bezug auf die GPC-Ergebnisse betrachtet.

Die Bestimmung der theoretischen Kenndaten wie die Berechnung des NCO-Gehalts und die Berechnung der Molmasse nach Carother´s [132][133] werden anhand von PC-IPDI vorgeführt. Die Berechnung des theoretischen NCO-Gehalts lautet somit:

$$NCO_{theo}(PC\text{-}I) = \frac{(n_{Diisocyanat}{*}f\text{-}n_{Polyol}{*}f)}{m_{Diisocyanat}+m_{Polyol}}{*}42\left[\frac{g}{mol}\right]{*}100\ [\%]$$

$$NCO_{theo}(PC\text{-}I)=\frac{(3{,}6\ [mol]{*}2\text{-}2\ [mol]{*}2)}{800\ [g]+4000\ [g]}{*}42\left[\frac{g}{mol}\right]{*}100\ [\%] \approx \mathbf{2{,}8\ [\%]}$$

Anhand des theoretischen NCO-Gehalts ergibt sich für die theoretische Äquivalentmolmasse von PC-IPDI-Prepolymer der folgende Wert:

$$\rightarrow M_{NCO\ äq}(PC\text{-}I)=\frac{42\left[\frac{g}{mol}\right]{*}100\ [\%]}{NCO_{theo}(PC\text{-}I)}=1500\left[\frac{g}{mol}\right]$$

Ein NCO-Gehalt von 2,8 % entspricht einer NCO-Äquivalentmolmasse von 1500 g/mol. Bei einer NCO-Funktionalität von 2 resultiert somit eine Molmasse von 3000 g/mol. Nach der Carother´s Gleichung sind Vorhersagen über Polymermolmassen möglich. Die

Carother´s Gleichung zur Berechnung der Endmolmasse für eine zwei Komponenten-Polymerisationsreaktion wird wie folgt beschrieben:

$$\mathrm{Xn(PC\text{-}IPDI)} = \frac{1+r}{(1+r\,)\text{-}2*p*r}$$

Zunächst wird der Polymerisationsgrad X_n ermittelt und anschließend mit der mittleren Molmasse beider Monomere multipliziert. Der Wert r ist das Verhältnis von Polyol zu Diisocyanat und beträgt für die synthetisierten Prepolymere r = (2 [mol]) / (3,6 [mol]) = 0,5556. Bei einem theoretischen Umsatz von 100 % entspricht die molare Masse von PC-IPDI dem folgenden Wert:

$$\mathrm{M_{Carothers}} = \frac{\mathrm{M_{Polyol}} + \mathrm{M_{Diisocyanat}}}{2} * \mathrm{Xn(PC\text{-}IPDI)}$$

$$\mathrm{M_{Carothers}} = 1111{,}15\ \left[\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}\right] * \frac{1+0{,}5556}{(1+0{,}5556\,)\text{-}2*1*0{,}5556} \approx 3889\ \left[\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}\right]$$

In der Tabelle 4-1 sind die ermittelten Werte, sowie die theoretischen NCO-Äquivalentmolmassen und die nach Carother´s berechneten Molmassen bei 100 % Umsatz aufgeführt.

Tabelle 4-1 Die theoretischen und experimentellen NCO-Werte, sowie die kalkulierten und gemessenen Molmassen der vier Prepolymere

Probe	NCO_{theo} [%]	NCO_{gem} [%]	$M_{NCOäq}$ [g/mol]	$M_{Carrothers}$ [g/mol]	M_{nGPC} [g/mol]	M_{wGPC} [g/mol]
PC-IPDI	2,8	3,12	1500	3889	3108	8991
PES-IPDI	3,2	3,21	1312,5	3364	3370	8637
PE-IPDI	2,8	2,9	1500	3889	3348	9807
PC-HDI	2,92	2,6	1438,4	3795	4771	12116

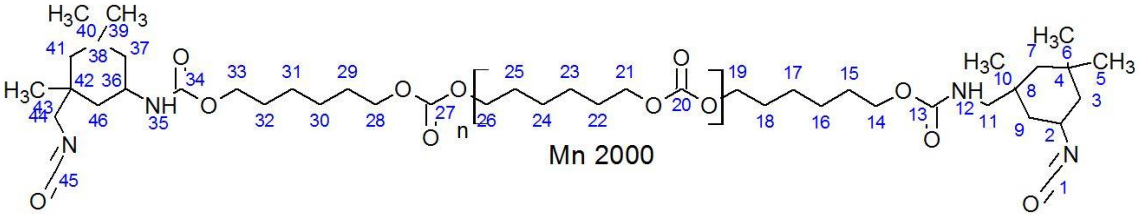
Die experimentellen NCO-Werte und die GPC-Ergebnisse sind in Kombination zu den theoretischen Werten von PC-IPDI, PES-IPDI, PE-IPDI, PC-HDI in der Tabelle 4-1 aufgeführt. In Verbindung mit den theoretisch-erreichbaren und tatsächlich gemessenen Molmassen lässt sich aussagen, dass die gemessenen Molmassen der Prepolymere, welche auf Isophorondiisocyanat basieren, den theoretischen Werten entsprechen. Die gemessenen Molmassen sind in Relation zu den erreichten NCO-Werten höher. Die nach der Äquivalentmolmasse erreichbaren Molekulargewichte sind geringer als die vorhergesagten Molekulargewichte nach Carothers. Die gemessenen Molmassen von PC-IPDI

und PE-IPDI sind mit 3108 g/mol und 3348 g/mol, trotz der geringeren NCO-Werte, höher als die vorhergesagten NCO-Molmassen. In diesem Bezug sagt die Carother´s Gleichung höhere Zielmolmassen bei theoretischen Umsätzen von 100 %, voraus. Die Probe PES-IPDI zeigt, dass die Vorhersage von Carother´s nahezu exakt dem gemessenen M_n-Wert entspricht. PES-IPDI ist mit einem gemessenen NCO-Wert von 3,21 % im Vergleich zu dem theoretischen NCO-Wert von 3,20 % nahezu vollständig umgesetzt worden. Der Unterschied der Molekulargewichte zu den theoretischen Carother´s Werten ist hierbei vernachlässigbar klein. Als Vertreter der auf Hexamethylendiisocyanat-basierenden Prepolymere folgen Ergebnisse gegen die Gesamterwartung. Die Reaktion von HDI mit Polycarbonatdiol verlief relativ gesehen schnell. Hierbei wurde mit einem NCO-Wert von 2,6 % der theoretische NCO-Gehalt, welcher bei einem vollständigen Umsatz mit 2,92 % erreicht werden kann, unterfahren. Die gemessene Molmasse bestätigt die Annahme einer Überreaktion. Die Überwachung der Reaktionsführung mittels der NCO-Endgruppen-Titrationsmethode spiegelt sich in den erreichten Molekulargewichten wider. Die Molekulargewichte aller Proben, die nicht vollständig umgesetzt wurden, resultieren dementsprechend geringere Molmassen als die vorhergesagten Carother´s Molmassen bei 100 % Umsatz. Die Umsetzung von PC-HDI zeigt hingegen deutlich geringere NCO-Werte als die theoretische Vorhersage und in Verbindung mit den hohen Molekulargewichten sind Umsätze über 100 % zu schließen. Umsätze über 100 % sind unter der Standardreaktionsbetrachtung von Isocyanat mit Alkohol nicht möglich und mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Nebenreaktionen zurückzuführen. Die gemessenen Molmassen folgen den Erwartungen und sind für PC-IPDI, PES-IPDI und PE-IPDI, welche höhere experimentelle NCO-Werte aufweisen, geringer als die theoretischen Molekulargewichte nach Carothers und sind für PC-HDI, welche geringere experimentelle NCO-Werte messen, höher als die berechneten Molekulargewichte. Als Paradebeispiel dient die PES-IPDI Reaktion, welche nahezu zu 100 % umgesetzt wurde und die ermittelten Daten exakt den theoretischen Vorhersagen angleichen.

Die gemessenen NMR und IR-Spektren der Prepolymere geben uns im nächsten Schritt mehr Aufschluss über die Reaktion und die Struktur der synthetisierten Prepolymere.

4.1.2 Strukturanalyse der Prepolymere

In diesem Kapitel wird die Diisocyanat-Polydiol Reaktion unter Zuhilfenahme der ^{1}H-NMR-Spektroskopie untersucht. Die NMR-Spektren der PC-IPDI-, PES-IPDI-, PE-IPDI- und PC-HDI-Prepolymere sind zur besseren Übersicht zusammen aufgetragen. Die gesamten Einzelspektren sind im Anhang aufgeführt. Die Proben wurden, wie im Kapitel 3.3.4.1 beschrieben, präpariert und gemessen. Anhand von PC-IPDI wird die NMR-Auswertung vorgestellt.



PC-IPDI ^{1}H-NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ_H [ppm]: 4.94 (m, 1H, N-12, 35); 4.24 (t, J = 6.90 Hz, 1H, C-14, 33); 4.12 (t, J = 6.80 Hz, 5H, C-19, 21, 26, 28); 4.03 (m, 1H); 3.82 (m, 1H); 3.68 (m, 1H, C-36); 3.63 (q, J = 6.00 Hz, 1H); 3.52 (d, J = 13.00 Hz, 1H, C-11); 3.39 (m, 1H); 3.27 (m, J = 12.00, 5.00Hz, 1H); 3.09 (m, 1H, C-44); 3.05 (m, 1H, CH-NCO unreagiert); 2.94 (q, J = 7.25, 1H, C-2); 2.52 (m, 1H); 2.39 (m, 1H); 2.17 (m, 35H, Aceton); 1.92 (m, 1H, OH Carbonatdiol); 1.69 (quin, J = 6.70, 6H, C-32, 29, 25, 22, 18, 15); 1.42 (tt, J = 7.00, 3.70Hz, 6H, C-23, 24, 30, 31, 16, 34, 17); 1.21 (m, 1H, C-46, 37); 1.08 (m, 1H, C-5, 6, 10, 39, 40, 43); 0.95 (m, 1H, C-5, 6, 10, 39, 40, 43)

PC-IPDI ^{13}C-NMR (600MHz, Chloroform-d) δ_C [ppm]: 205.9 (Aceton); 156.7 (Urethan); 155.5 (Urethan); 154.7 (C-27, 13); 121.3 (C-1, 45); 77.0 (Chloroform); 67.1 (C-33, 28, 26, 21, 19, 14); 31.3 (Aceton); 27.0 (IPDI Gerüst); 25.3 (IPDI Gerüst)

Die ^{1}H-NMR-Spektren von PC-HDI, PE-IPDI-, PES-IPDI und PC-IPDI sind in im Anhang gemeinsam mit den umgesetzten Proben aufgetragen und die Einzelsignale sind in Kapitel 8.2 nachzulesen. Die Spektren bestätigen den Erfolg der Synthese und weisen schwache Signale bei 4,9 ppm auf, welche auf Urethan-Wasserstoffatome zurückzuführen sind. Diese Signale sind in Verbindung mit den Signalen um 4 ppm, welche das Vorhandensein von CH_2-O(C=O)NH-Gruppen bestätigen, den theoretischen Urethansignalen entsprechend. Die Polyester- und Polycarbonatdiol-Prepolymer signalisieren bei 4.2 ppm intensive Signale, welche auf die CH_2-Carbonyl-Verbindung deutet. Das Polyether-Prepolymer detektiert CH_2-O-Signale bei 3,4 ppm. Alle Prepolymere, die mit IPDI umgesetzt wurden, detektieren wie zu erwarten NCO-Signale bei ca. 3 ppm. Beim PC-HDI Prepolymer tauchen die CH_2-NCO-Signale bei 3,2 ppm auf. In Kombination mit den ^{13}C-NMR-Ergebnissen (vgl. Anhang A2) sind die NCO-Gruppen bei 125 ppm (NCO-Signal) detektiert und zudem Urethansignale bei 157 ppm (Urethan-Signal) gemessen worden.

Unter Betrachtung der ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren kann der Erfolg der Diisocyanat-Polydiol-Reaktionen bestätigt werden. Zur Unterstützung der NMR-Ergebnisse wurden die Proben im getrockneten Zustand unter Verwendung der FTIR-Spektroskopie analysiert. Die Proben wurden wie im Kapitel 3.3.5 im trocknen Zustand aufgeführt, frei von Aceton, in einem Bereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} und 32 Scans gemessen. Die Spektren sind in der folgenden Abbildung aufgeführt.

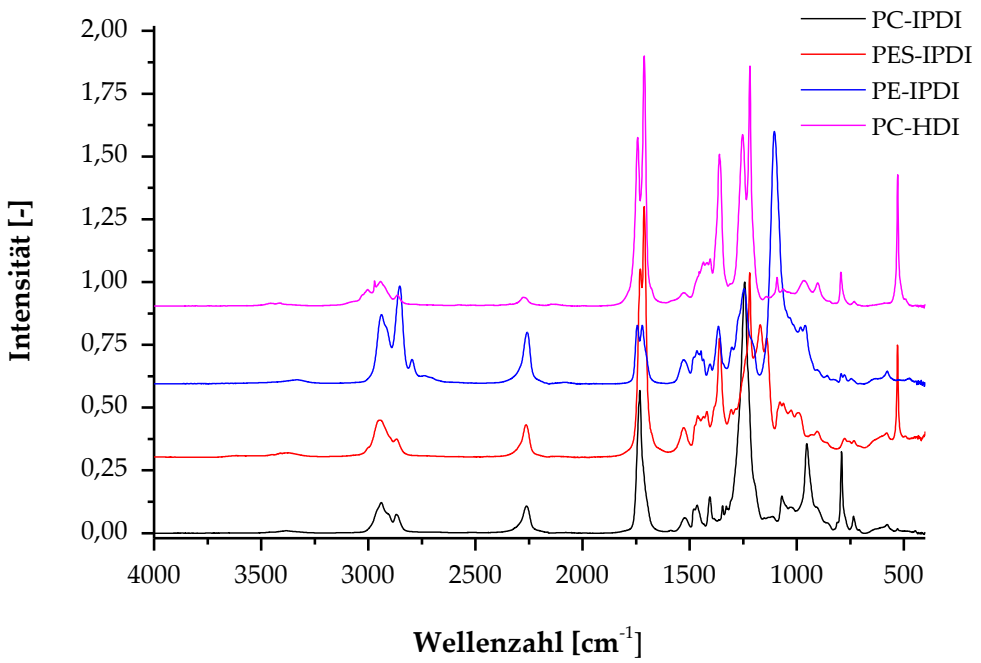


Abbildung 4-2 FTIR-ATR-Spektren - Gemessene Schwingungsspektren der Prepolymerproben, PC-IPDI, PES-IPDI, PE-IPDI und PC-HDI

In der Abbildung 4-2 sind die gemessen FTIR-Spektren der Prepolymere PC-IPDI, PES-IPD, PE-IPDI und PC-HDI aufgeführt. Hierbei sind die signifikanten Signale, die NCO-Schwingung bei 2250 cm^{-1} [134][135] und die Urethan-Signale sind zwischen 1700 cm^{-1} bis 1730 cm^{-1} [134]. Die NCO-Schwingungen konnten für alle Prepolymere auf Basis von IPDI detektiert werden und sind für PC-HDI im Vergleich relativ schwach. Die C=O – Schwingung der Urethangruppen zwischen 1700 cm^{-1} bis 1730 cm^{-1} konnte lediglich für die PE-IPDI Probe als doppelter Peak bei 1710 cm^{-1} und 1730 cm^{-1} (C=O - Urethan) [134][136] detektiert werden. Die Signalüberlagerung der C=O – Schwingung der Ester und Carbonatgruppen erschweren die Analyse. Die C-N – Schwingungen der Urethangruppen bei 1640 cm^{-1} [134] sind hingegen eindeutig und tauchen bei allen Spektren auf.

4.2 Analyse der Polyurethandispersionssynthese

Im weiteren Verlauf wurden ausgehend von den synthetisierten Prepolymeren wässrige Polyurethandispersionen hergestellt. Die acetonischen Prepolymere wurden, wie in Kapitel 8.2.2 beschrieben, für die Synthese der diskontinuierlichen sowie kontinuierlichen PUDs eingesetzt.

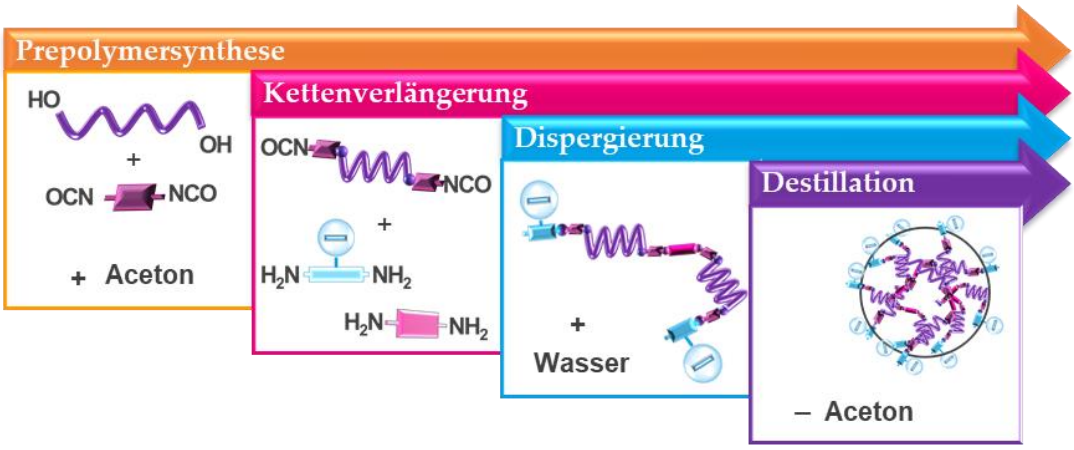


Abbildung 4-3 Darstellung des Aceton-Prozesses mit PC-IPDI, PES-IPDI, PE-IPDI, PC-HDI und PC-H12MDI als Prepolymere

Die Ergebnisse der synthetisierten PUD-Modell-Systeme werden in den folgenden Kapitelabschnitten vorgestellt und diskutiert. Die Verfahren der kontinuierlichen und diskontinuierlichen Herstellweise werden unabhängig voneinander vorgestellt.

i. Polycarbonat-Isophorondiisocyanat + EDA/AAS-PUD

ii. Polyester-Isophorondiisocyanat + EDA/AAS-PUD

iii. Polyether-Isophorondiisocyanat + EDA/AAS-PUD

iv. Polycarbonat-Hexamethylendiisocyanat + EDA/AAS-PUD

v. Polycarbonat-4-4´Diisocyanatodicyclohexylmethan + EDA/AAS-PUD

4.2.1 Betrachtung der diskontinuierlichen PUD-Synthese

Die im vorherigen Kapitel vorgestellten Modell-Polyurethandispersionen i) bis v) sind wie in Kapitel 8.7 beschrieben unter diskontinuierlicher Reaktionsführung synthetisiert worden. Die wässrigen Polyurethandispersionen wurden, wie im Kapitel 3.3.7.1 aufgeführt und unter Einsatz der dynamischen Lichtstreuung untersucht. Die gemessenen hydrodynamischen Durchmesser sind in der folgenden Abbildung 4-4 dargestellt.

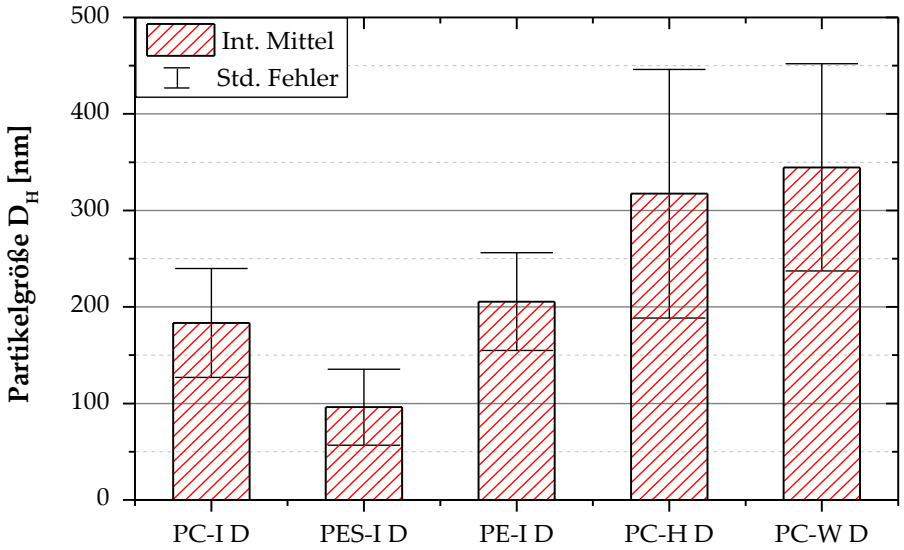


Abbildung 4-4 hydrodynamische Teilchendurchmesser der wässrigen Polyurethandispersionen PC-I D, PES-I D, PE-I D, PC-H D und PC-W D

Die Abbildung 4-4 führt die detektierten intensitätsmittleren hydrodynamischen Teilchendurchmesser der diskontinuierlichen Polyurethandispersionen auf. Die Variation der Prepolymersegmente, unter identischen Reaktionsbedingungen und identischen Kettenverlängerungsgraden, zeigen einen deutlichen Unterschied in ihren Teilchengrößen. Die Menge an Hydrophilisierungsdiamin wurde bei allen Proben konstant gehalten und trotz alledem wurde eine Größenverteilung der synthetisierten Dispersionen zwischen 100 nm bis 350 nm erhalten. Die geringsten Teilchendurchmesser führt PES-I D auf, während die Kombination aus Polycarbonat mit H_{12}MDI (PC-W D) zu einer intensitätsmittleren Partikelgröße von 350 nm führt. Im Allgemeinen kann eine direkte Abhängigkeit der hydrodynamischen intensitätsmittleren Durchmesser zu den eingesetzten Polydiolen nicht direkt ausgesagt werden. Die Kombination aus Polydiol und Diisocyanat spielten hierbei eine funktionelle Rolle. Die höchsten Teilchendurchmesser sind mit polycarbonathaltigen PUDs, welche mit HDI und H_{12}MDI umgesetzt wurden, realisiert worden. Der Einsatz von IPDI führte jedoch zu einer Teilchengröße von 180 nm, welche kleiner als die Teilchendurchmesser von PE-I D sind. Unter der Betrachtung der Isophorondiisocyanat-haltigen PUDs ist zu erkennen, dass die Dispersionsgrößen von PES-I D zu PC-I D zu PE-I D steigen. Die Abhängigkeit der Diisocyanatreihe, wobei die Polycarbonatdiole mit unterschiedlichen Isocyanaten umgesetzt wurden, zeigt, dass die Teilchengrößen von PC-I D zu PC-H D zu PC-W D signifikant steigen. Zur Quantifizierung der Resultate werden die ermittelten Molmassen herangezogen.

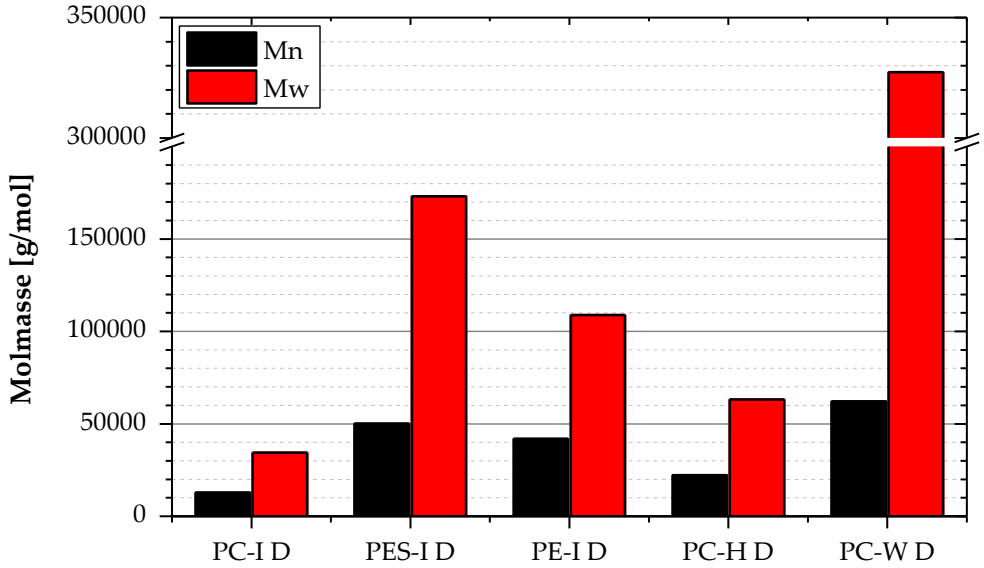


Abbildung 4-5 Auftragung der gemessenen zahlenmittleren Molmassen (schwarz) und der gewichtsmittleren Molmassen (rot) der diskontinuierlich-synthetisierten PUDs

Die mittels GPC ermittelten zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen der fünf Modell-Systeme sind in der Abbildung 4-5 aufgetragen. Analog zu den ermittelten Partikeldurchmessern ist ebenfalls für die Molmassen eine starke Abhängigkeit von den eingesetzten Prepolymeren detektiert. Die Molekulargewichte schwanken für die zahlenmittleren Molmassen von 10.000 g/mol bis 60.000 g/mol und schwanken für die gewichtsmittleren Molmassen zwischen 30.0000 g/mol bis 300.000 g/mol. Die Reaktion zwischen den Isocyanat-Gruppen der Prepolymere mit den Amin-Gruppen der Kettenverlängerungslösung zeigt unterschiedliche Selektivitäten auf. Die Harnstoffbildung im acetonischen Medium ist für die Reaktion von PC-I Prepolymeren mit EDA und AAS am geringsten, während der Einsatz von $H_{12}MDI$ statt IPDI die höchsten Umsätze liefert. Die Reaktivität von PC-I D zu PC-H D zu PC-W D nimmt dabei zu. Der Einsatz von PE-I oder PES-I zeigt hingegen höhere Molmassen als im Vergleich zu den PC-I D und PC-H D Proben.

Die Korrelation zwischen den Molmassen und den resultierenden Partikelgrößen in Abhängigkeit der eingesetzten Prepolymere schlussfolgert, dass die Teilchendurchmesser der synthetisierten Dispersionen teilweise unabhängig von den Molekulargewichten sind. Das Steigen der Partikeldurchmesser von PC-I D zu PC-H D zu PC-W D korreliert mit den Molmassen, welche von PC-I D zu PC-H D zu PC-W D steigen. Jedoch stehen die Molekulargewichte von PES-I D mit ca. 50.000 g/mol M_n und 170.000 g/mol M_w und die Molekulargewichte von PE-I D mit ca. 40.000 g/mol M_n und 110.000 g/mol M_w nicht in Korrelation zueinander. Die Teilchengrößen innerhalb der IPDI Versuchsreihe sind

für die PES-I D am geringsten und für PE-I D am höchsten, wobei die Molekulargewichte von PES-I D höher also von PE-I D sind und diese wiederum um ein Vielfaches höher sind als die Molmassen von PC-I D. Die Frage, die sich hierbei stellt, ist, wieso die Amin-Isocyanat-Reaktion starke Selektivitätsunterschiede aufführt, und wie dieser Einfluss in Verbindung mit der chemischen Polymerstruktur der Polyurethan-Polyharnstoff-Ketten eine Auswirkung auf die Stabilität und Teilchengrößen der Dispersionen ausübt. Zunächst wird jedoch der Einfluss der kontinuierlichen Verfahrensweise auf die PUD-Synthese in nachfolgenden Kapiteln betrachtet.

4.2.2 Betrachtung der kontinuierlichen PUD-Synthese

Die im Kapitel 4.2.1 vorgestellten Ergebnisse der fünf diskontinuierlichen PUD-Modell-Systeme wurden auf die kontinuierliche Reaktionsführung übertragen und untersucht. Hierfür wurden für die kontinuierliche Kettenverlängerung und Dispergierung dieselben Batch-Prepolymere eingesetzt. Das Aceton wurde im Anschluss an die Dispergierung unter Verwendung eines Rotationsverdampfers abdestilliert (vgl. Kapitel 8.2.7.2) und mittels der Lichtstreuung und GPC analysiert.

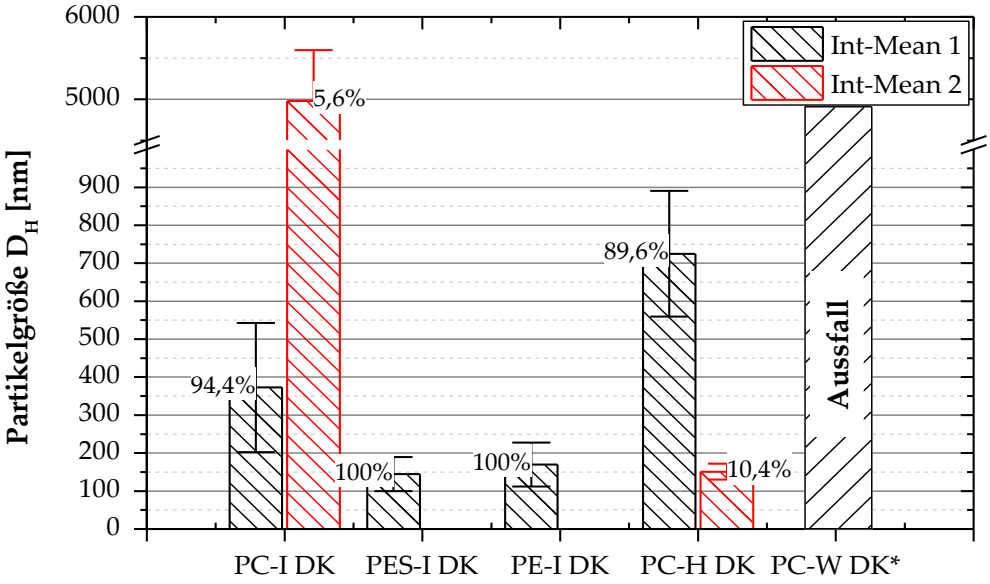


Abbildung 4-6 Auftragung der intensitätsmittleren (Int.-Mean) Teilchengrößen der kontinuierlich-synthetisierten PUDs

Die Abbildung 4-6 stellt die gemessenen hydrodynamischen Durchmesser der kontinuierlich-hergestellten fünf Modell-PUDs grafisch dar. Die eingebauten fünf Polyurethandispersionen sind in Abhängigkeit der intensitätsmittleren Teilchengrößen aufgetragen. Eine starke Partikelzunahme von PC-H DK zu PC-I DK zu PC-W DK ist zu erkennen. Die Partikelgrößen von PC-W DK konnten nicht gemessen werden, da diese direkt mit

der Probenentnahme, bzw. im Reaktor schon ausgefallen sind. Die Partikelgrößen der ausgefallenen PC-W DK lagen im sichtbaren Bereich und werden daher größer als die gemessenen Teilchengrößen der PC-I DK und PC-H DK PUDs geschätzt. Die Variation des Polydiols führt ebenfalls zu kleineren und stabileren Dispersionsteilchen. Hierbei zeigen die Dispersionen auf Basis von Polycarbonat die höchsten und auf Basis von Polyester bzw. Polyether die geringsten Teilchendurchmesser.

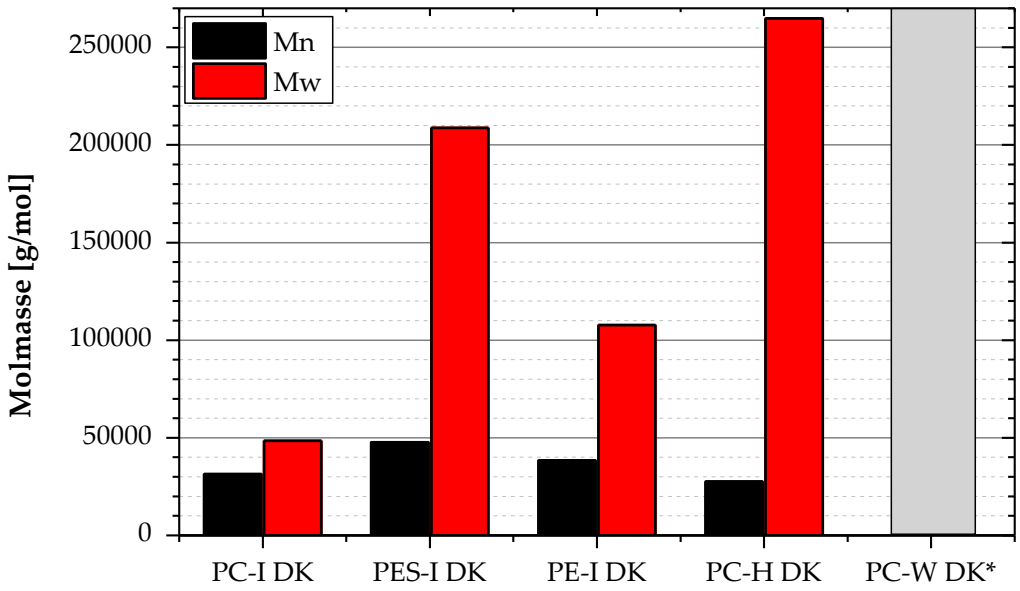


Abbildung 4-7 Auftragung der gemessenen zahlenmittleren Molmassen (schwarz) und der gewichtsmittleren Molmassen (rot) der kontinuierlich-synthetisierten PUDs

In der Abbildung 4-7 sind die gemessenen Molekulargewichte, und zwar die zahlenmittleren und die gewichtsmittleren Molmassen, in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung aufgetragen. Die Probe PC-W DK, die bereits im Rohrreaktor ausgefallen war, wurde nicht untersucht. Der Vergleich zwischen den molekularen Massen zeigt eine Abhängigkeit in der Reaktion, die zwischen den Isocyanatgruppen des Prepolymers und den Amingruppen der EDA und AAS Verbindungen resultiert. Die durchschnittlich geringsten Molmassen M_n und M_w sind für die PC-I DK Probe detektiert worden und die höchsten Molekulargewichte wurden für die PUDs auf PES-Basis signalisiert. Die Reaktion zwischen dem PES-IPDI Prepolymer und den EDA und AAS Diaminen in acetonischer Lösung ist höher als für PC-I DK und PE-I DK. Die Polycarbonate zeigen im direkten Vergleich die geringsten zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen auf, wobei die Polydispersität von PC-H DK im Vergleich zu PES-I DK viel höher ist und damit die verbundene gewichtsmittlere Molmasse von PES-I DK übertrifft.

Die Betrachtung der Partikelgrößen und der Polymerisationsgrade zeigt, dass PC-I DK mit den geringsten Kettenlängen, die höchsten Partikeldurchmesser vorweist. Der Einsatz von polyesterhaltigen Prepolymeren führt nicht nur zu den kleinsten Dispersionsgrößen, sondern ist zudem von der Reaktionsperformance mit EDA und AAS am umsatzstärksten. Für die polycarbonathaltigen Polyurethandispersionen wurden bimodale Teilchengrößenverteilungen detektiert. Die Molmasse scheint hierbei, neben der chemischen Struktur des Polymers, eine sekundäre Rolle für die einstellenden hydrodynamischen Durchmesser und Molekulargewichte zu spielen.

4.2.3 Laufzeit der kontinuierlichen PUD-Synthese-Anlage

Die scharfen Grenzen der kontinuierlichen Synthese von PUDs sind anhand von PC-I-DK und PE-I-DK zu erkennen. Die starke Neigung zum Ausfallen von PC-I-Dispersionen unter ungenügenden Rührbedingungen führt zu einer maximalen Betriebszeit von 2 Stunden, während für PE-I-Dispersionen sich bis zu 6 h Laufzeit ergeben. Hierbei zeigt sich für alle Versuche, dass während der Synthese die Rohrablagerungen einen Anstieg im Druckprofil verursachen und Einflüsse auf die Qualität der PUDs ausüben. Diese Abhängigkeit zwischen den Teilchengrößen von PE-I-DK und PES-I-DK und der Laufzeit der Anlage, ist in Abhängigkeit des Anlagendrucks in der folgenden Abbildung aufgetragen.

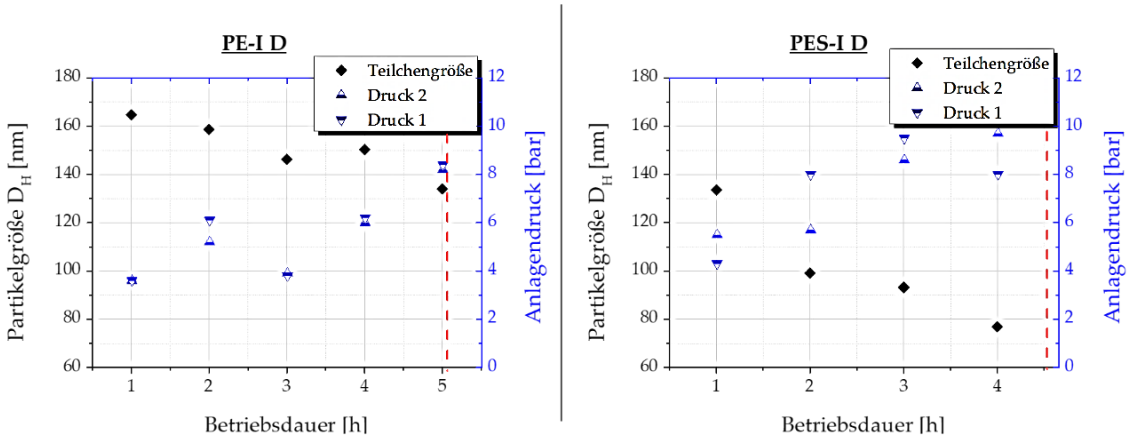


Abbildung 4-8 Auftragung der PE-I D und PES-I D Dispersionsgrößen und Anlagendrücke in Abhängigkeit der Anlagenlaufzeit

In der Abbildung 4-8 sind die Partikeldurchmesser sowie die Drücke vor und nach dem Kettenverlängerungsmischer aufgenommen wurden in Abhängigkeit der Anlagenbetriebszeit aufgetragen. In der linken Abbildung sind die Werte von PE-I DK und in der rechten Grafik die Ergebnisse von PES-I DK dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass in beiden Versuchen die Drücke über die Dauer der Versuchsdurchführung stetig steigen. Für PE-I D ist eine Laufzeit von knapp über 5 h und für PES-I D eine Laufzeit von 4,5 h erreicht worden. Die Drücke steigen hierbei für PES-I D zu Beginn stark an und nach 3 h

wurden die Drücke von über 9 bar erreicht, während der Druckanstieg für die Versuchsreihe von PE-I D langsam bis 5 h ansteigt und anschließend aufgrund einer eintretenden Verstopfung abbricht. In beiden Fällen steigt mit längerer Anlagenlaufzeit der Anlagendruck, während die Teilchengröße sinkt. In beiden Fällen steigt mit längerer Anlagenlaufzeit der Anlagendruck, während die Teilchengröße sinkt. Für PC-I DK beträgt die maximale Betriebszeit der Anlage 2,5 h bis 3 h, wobei der Druck stetig ansteigt und unmittelbar zur Verstopfung der Anlage führt. Die Ablagerung von Polymer in dem kontinuierlichen Reaktor begrenzt die Betriebszeit der kontinuierlichen Versuchsdurchführung und mit fortschreitender Reaktionszeit nimmt die Polymerablagerung zu und der Druck steigt. Der Migrationseffekt von großen Teilchen in Richtung der Rohrwände bewirkt die Ablagerung von Polymeren an Rohrwänden und mit steigendem Druck nimmt dieser Effekt zu. Die Verstopfung der Rohre kann in Polymerlösung, während der Kettenverlängerung von Prepolymer und während der Dispergierung auftreten, wobei in beiden Fällen das Absetzten von Polymer an der Rohrwandung die Ursache ist. Somit erhöhen sich die Ablagerungseffekte mit steigender Betriebszeit, verringern die Rohrdurchmesser und somit auch die Geschwindigkeitsverhältnisse in Strömung [137]. In der Arbeit von Yadav et al. [137] wird die Emulsionspolymerisation in Rohrreaktoren untersucht. Er beschreibt die auftretenden Ablagerungseffekte, welche die Synthesedauer einer Konti-Emulsionspolymerisation begrenzen, als Resultat der 2-Phasen-Reaktion von Polymeren in Wasser. Die Stabilisierung der Emulsionstropfen werden aufgrund des Strömungsprofils begrenzt und größere Polymercluster migrieren zu geringeren Geschwindigkeiten und setzten sich kontinuierlich an der Rohrwandung ab [137]. Da die Ablagerungen von Polyurethanen nach der Dispergierung sowie nach der Zugabe der Diaminlösung bzw. während der kontinuierlichen Kettenverlängerungsreaktion detektiert wurden, sind Entmischungseffekte von kettenverlängerten Prepolymeren in Aceton nicht auszuschließen. Anhand von PC-I DK kann dieser Effekte zusätzlich veranschaulicht werden, da die PC-I DK schon zu Beginn an große Teilchen detektiert (vgl. Abbildung 4-6) ist die geringe Betriebszeit durch die Ablagerung der großen Makropartikel zu erklären. Hierbei neigen größere Partikel schneller zu geringeren Strömungsgeschwindigkeiten zu migrieren und durch Ablagerungseffekte die Laufzeit der kontinuierlichen Anlage zu verringern. Die Abhängigkeit der Rohstoffe ist, hierbei ausschlaggebend und werden in Kapitel 7.1.2 im Detail diskutiert. Zunächst werden im nachfolgenden Kapiteln die Synthese von einzelnen Prepolymer-Diamin Kombinationen, sowie die Eigenschaften der Polymere, nach der Kettenverlängerung in Aceton untersucht. Die Annahme, dass die Phasenseparation nicht nach der Dispergierung, also für 2-Phasen-Systeme auftreten, sondern auch nach der Kettenverlängerung in acetonischer Lösung wird in dem kommenden Kapitel näher betrachtet.

4.3 Untersuchung der Prepolymer-EDA & Prepolymer-AAS Eigenschaften

Die Ergebnisse, die im vorherigen Kapitelabschnitt vorgestellt wurden, zeigen eine Abhängigkeit der Polyurethandispersionssynthese von den Edukten und von der Verfahrenstechnik. Die Reaktivitätsunterschiede, sowie die Struktur-Eigenschafts-Beziehung der kettenverlängerten Prepolymer in Aceton üben einen Einfluss auf den Prozess und auf die Teilchengröße aus. Um diese Abhängigkeit zu verifizieren, wird in diesem Abschnitt die Kettenverlängerung von PC-IPDI, PES-IPDI, PE-IPDI und PE-IPDI mit EDA als nicht ionisches und mit AAS als ionisches Diamin untersucht. Unter diskontinuierlicher Reaktionsführung wird die Reaktion der Prepolymere mit einzelnen Diaminen betrachtet und die Stabilität der Polymere in Aceton untersucht. In Kapitel 4.3.1 werden die Löslichkeitseigenschaften der acetonischen Prepolymer-EDA und Prepolymer-AAS Proben untersucht während in Kapitel 4.3.2. die Wechselwirkung zwischen den einzelnen funktionellen Gruppen im Prepolymer-Diamin unter Einsatz der DFT simuliert wird.

4.3.1 Löslichkeitsuntersuchung

In diesem Abschnitt werden die synthetisierten Prepolymer-Diamine in ihren Löslichkeitseigenschaften untersucht und die Problematik der Ablagerung von acetonischen kettenverlängerten Prepolymeren im Rohrreaktor qualitativ untersucht.

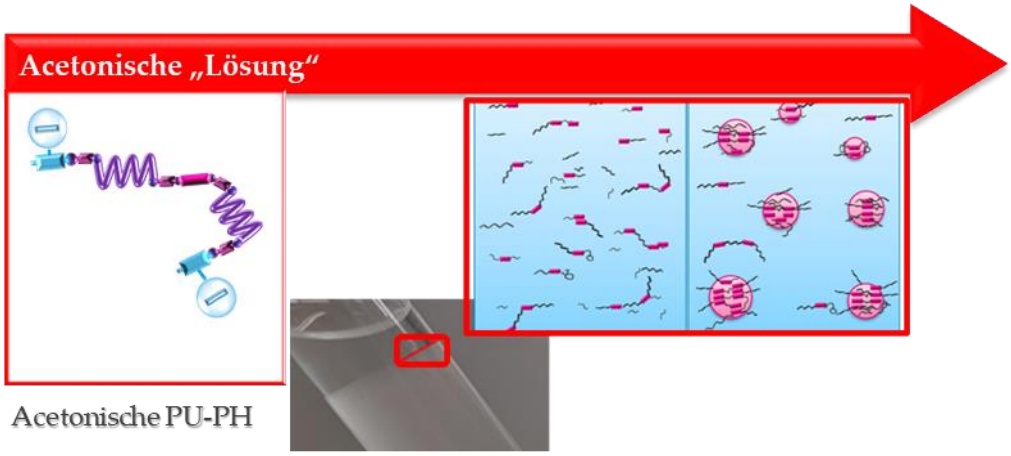


Abbildung 4-9 Übersicht – acetonische Prepolymer-Diamin Lösung

Die Löslichkeitseigenschaften von Polymeren können aus vielerlei Hinsicht beschrieben werden. Eine Methode, auf die in diesem Abschnitt eingegangen wird, ist die Stabilitätsuntersuchung der synthetisierten Prepolymer-Diamine in Aceton und die damit verbundene makroskopische Entmischung von schlechten Polymerlösungen.

Die synthetisierten acetonischen Polyurethan-Polyharnstoffe, PC-I-EDA, PC-I-AAS, PES-I-EDA, PES-I-AAS, PE-I-EDA, PE-I-AAS, PC-H-EDA und PC-H-AAS wurden vor Beginn der Stabilitätsuntersuchung zunächst im Ultraschallbad für 2 h, 35 W behandelt und der Festkörpergehalt gemessen. Nach 48 h Lagerung bei 23 °C wurden die Polymerlösungen fotografisch dokumentiert und die oberen Phasen der entmischten Proben abdekantiert. Der Festkörpergehalt des Rückstands (untere Phase) wurde daraufhin untersucht. In der folgenden Abbildung sind die aufgenommenen Bilder der Polyurethan-Polyharnstoff-Lösungen als Prepolymer-Diamin Matrix dargestellt.

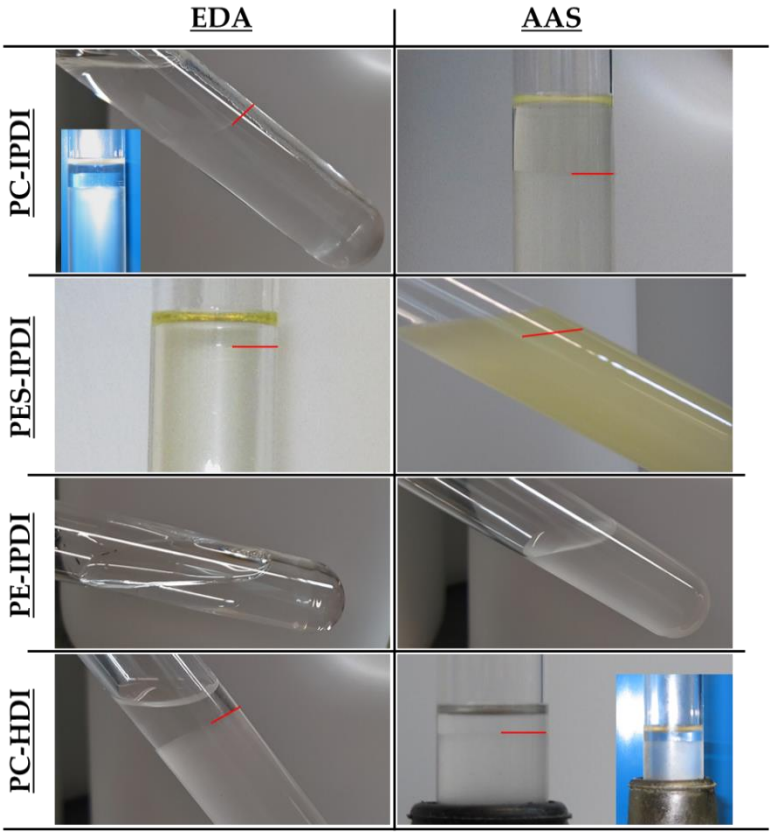


Abbildung 4-10 Entmischung der Prepolymer-Diamin-Aceton Mischungen; PC-I-EDA, PC-I-AAS, PES-I-EDA, PES-I-AAS, PE-I-EDA, PE-I-AAS, PC-H-EDA und PC-H-AAS

In der Abbildung 4-10 sind die Polyurethan-Polyharnstoff-Lösungen in Aceton dargestellt. Die Aufnahmen erfolgten nach 48 h Lagerungszeit. Die Matrix wurde nach der Prepolymer-Diamin Zusammensetzung erstellt, wobei die eingesetzten Prepolymere in der Zeile und die zur Kettenverlängerung genutzten Diamine als Spalte aufgetragen wurden. Bei der ersten Aufnahme (siehe Abbildung 4-10, links-oben) handelt es sich um PC-I-EDA gefolgt von PC-I-AAS. Bis auf die PE-I-Polyharnstoffe sind alle anderen Proben sichtbar entmischt. Der Grad der Entmischung ist optisch gesehen für die Proben PC-I-EDA und PC-I-AAS ausgeprägter als für die Proben PES-I-EDA, PES-AAS, PC-H-EDA und PC-H-AAS. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die AAS-haltigen Polymer-Lösungen trüber sind als die analogen EDA-haltigen Polymer-Lösungen. Für PC-H-

EDA ist die optische Trübung der Lösung ausgeprägt und weicht somit zum Rest der Prepolymer-EDA Proben ab. Die Trübung ist in erster Linie ein Indiz für die Bildung von großen Polymerclustern, die aufgrund der Größe und dispersen Verteilung das sichtbare Licht diffus streuen. Dieses Phänomen wird intensiv für die ionischen AAS-haltigen Systeme beobachtet und ist auf die Anwesenheit von Salzgruppen zu verantworten, welche trotz der Anwesenheit von Wasser in der KV-Lösung, unlöslich in Aceton bleiben. Auch für die EDA-haltigen Systeme kann der Ausfall oder die Bildung von komplexen Polymerclustern durch die Bildung von gequollenen Polymeragglomeraten erklärt werden. EDA ist in Aceton löslich, wohingegen AAS in reinem Aceton unlöslich ist. Die EDA-basierten Polymere sind im Gegensatz zu den Einzelbausteinen EDA und das oligomere Polyurethan schwach löslich bzw. temporär löslich, zeigen wiederum eine schwache Löslichkeit in Aceton, welches aufgrund der gebildeten Harnstoffgruppen im EDA-Polyurethan verantwortet wird. Die Harnstoffgruppen, führen zu in Aceton unlöslichen Segmenten, welche zudem, aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen Vernetzungspunkte zwischen Polymerketten ausbilden können und somit die Löslichkeit von EDA-basierten Polymeren einschränken. Die Art und der Grad der Phasenseparation liefern die ersten Erkenntnisse wie das Zusammenspiel von Prepolymersegmenten mit Diaminen und der Beitrag der einzelnen Segmente zur Entmischung in Aceton beitragen [138].

Im Zusammenspiel zur Stabilität der Polymer-Lösungen wird die Änderung der Polymer-Massenanteile in Aceton analysiert. Die Polymerlösungen wurden vor und nach der Lagerung untersucht, wobei nach der Lagerung der Polyurethan-Polyharnstoff-Lösungen lediglich die verbliebenen Rückstände untersucht werden.

Tabelle 4-2 nicht flüchtige Anteile (FK) der Polyurethan-Polyharnstoffe und gemessene nicht flüchtige Anteile phasenseparierten Phasen nach 48 h

Probe	FK 0 h **[%]**	FK 48 h **[%]**	Differenz 48 h **[%-Punkte]**
PC-I-EDA	38,37	56,30	17,93
PC-I-AAS	34,45	59,85	25,39
PES-I-EDA	36,20	57,04	20,84
PES-I-AAS	39,02	61,03	22,00
PE-I-EDA	39,75	39,67	-0,09
PE-I-AAS	40,66	42,30	1,64
PC-H-EDA	28,84	58,22	29,38
PC-H-AAS	43,96	55,42	11,46

Die gemessenen Festkörperanteile vor und nach der Lagerung zeigen für alle Proben bis auf die PE-I-EDA und PE-I-AAS-Proben einen Anstieg des Festkörpergehalts nach zwei Tagen. Die Polymerlösung wird auf einem Probenteller aufgetragen und die Masse notiert und für 2 h bei 120 °C im Ofen getrocknet. Nachdem die Probe anschließend trocken ist, wird diese erneut gewogen. Während der Auftragung einer Probe sind Verdunstungsprozesse von Aceton nicht auszuschließen und gewisse Toleranzen zu akzeptieren. Die Massenzunahme der Probe PE-I-AAS mit 1,64 % ist ähnlich wie bei PE-I-EDA ein Resultat aus der Probenpräparation und liegt im Fehlerbereich. Da bei beiden Proben keine Entmischungsvorgänge stattgefunden haben, sind auch keine Zunahmen der Massenanteile zu erwarten. Trotz eines Toleranzgrades von 1 bis 2 % sind die Festkörpergehalte der restlichen Proben signifikant um 10 bis 30 % gestiegen und somit ist die Annahme, dass das Aceton und die Polymerphase sich entmischen, bestätigt. Die abdekantierte obere Phase besteht somit zum größten Teil aus Aceton, welche nach der Entmischung, den Massenanteil an Aceton in der unteren polymerreichen Phase reduzieren. Der Grad der Entmischung innerhalb des experimentellen Beobachtungszeitraums ist nahezu für alle Proben gleich. Die Differenzen der Festköpergehalte liegen bis auf PC-H-AAS nahezu im selben Bereich von 20 % flüchtigem Anteilsverlust nach zwei Tagen. Die Absenkung der Löslichkeit durch das Einbringen von ionischen Diamin-Gruppen kann für die AAS-haltigen Polymerlösungen zum Teil verantwortlich sein. Denn PE-I-AAS, welche als trübe Lösung, ionische, in Aceton unlösliche Segmente resultiert, zeigt in diesem Zeitraum keine Phasenseparation. Zudem ist der Entmischungsprozess für eingebaute EDA-Segmente anderer Natur. Eine wesentliche Rolle, die für Polyurethan-Polyharnstoffe betrachtet werden muss, ist die Ausbildung von Urethan-Urethan- und Harnstoff-Harnstoff-Wechselwirkungen. Diese sind Wasserstoffbrückenbindungen und verleihen den Polyurethanen ihre einzigartigen Eigenschaften als thermoplastische Elastomere, wobei die Vernetzungspunkte einzelner Ketten physikalischer Natur sind. Diese Verbindung kann im Gegensatz zu einer chemischen Bindung leichter getrennt werden, aber macht sich nach der Ausbildung bemerkbar und führt zu einer temporären Unlöslichkeit. Thermoplastische Elastomere sind jedoch in Lösungsmitteln quellbar. Die Eigenschaften und der Energiegewinn durch die Ausbildung von physikalischen Vernetzungspunkten wären für den Fall von PE-I-EDA bzw. PE-I-AAS gering oder stabil in gequollenem Zustand.

In Anbetracht der Untersuchungen kann die Phasenseparation von Polyurethan-Polyharnstoff-Aceton-Mischungen bestätigt werden. Dieser Prozess wurde über einen längeren Zeitraum von ca. zwei Tagen beobachtet und könnte nichtsdestotrotz eine Auswirkung auf die Synthese ausüben. Hierfür wird in Kapitel 5.2.1 und 5.3 die Ände-

rung der hydrodynamischen Durchmesser unmittelbar nach der Synthese, sowie während der Synthese untersucht und die Korrelation zwischen Ausfall von kettenverlängerten Prepolymeren und der Änderung der Teilchengröße diskutiert.

4.3.2 DFT-D4-MDB-Simulation: Untersuchung der Komplexierungsenergien von Prepolymer-Diamin Verbindungen

Dass Polyurethan bzw. Polyharnstofflösungen mit steigender Zeit entmischen, stellt keine Besonderheit dar, und ist begründet im Polymeraufbau. Polyurethane und Polyharnstoffe bilden Wasserstoffbrückenbindungen aus, welche zu physikalisch vernetzten Polymeren und somit zu elastomerähnlichen Eigenschaften führen. Diese Verbindungspunkte sind im Gegensatz zu chemisch-vernetzten Polymeren reversibel und können durch mechanische und thermische Energie getrennt werden [139]. Die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen wird mit steigender Zeit wahrscheinlicher und führt zu schlechteren Lösungseigenschaften. Polyurethane bzw. Polyharnstoffe, welche nach der Ausbildung von Urethan-Urethan bzw. Harnstoff-Harnstoff-Wechselwirkungen nicht in Aceton stabilisieren können, separieren aus der Phase. Zudem wird dieser Effekt bestärkt, da ausgebildete Urethangruppen und insbesondere Harnstoffgruppen im Polymer schlecht bis nicht löslich sind und somit mit steigender Anzahl an Harnstoffgruppen die Löslichkeit des Polymers in Aceton verschlechtern [138]. Dieser Effekt, sowie verzögerte Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen im Polyurethan bzw. im Polyurethan-Polyharnstoff ist unter Zuhilfenahme eines Simulationsprogramms, welches die Kristallisationsenergien zwischen den einzelnen Segmenten im Polymer berechnet analysierbar. Zur Aufklärung des Phasenseparationsprozesses von Polyurethan-Polyharnstoffen in Aceton wurden die einzelnen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Polyurethan-Polyharnstoffsegmenten simuliert.

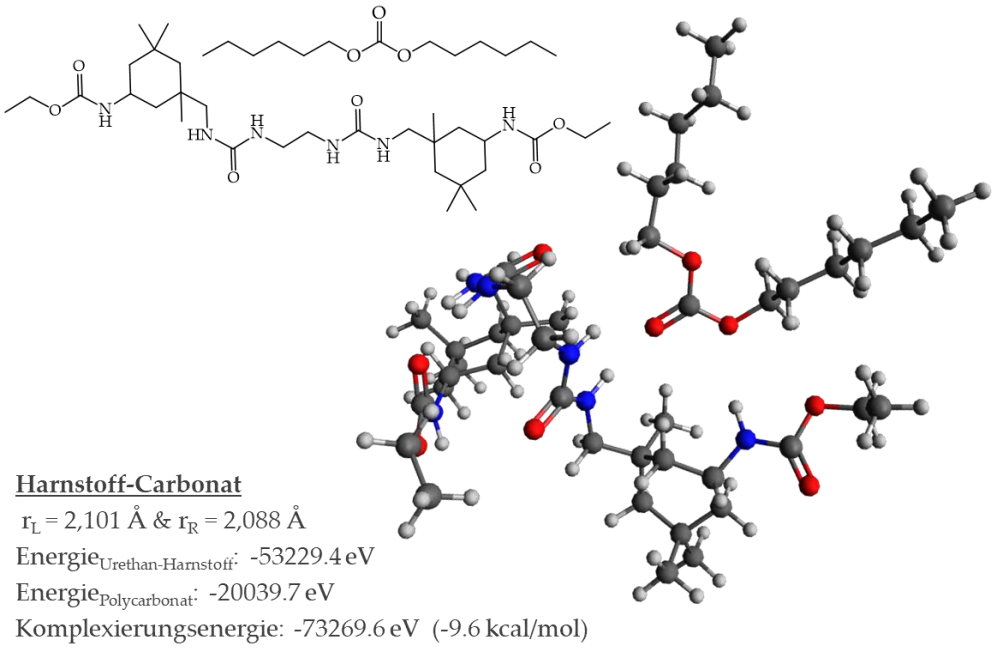
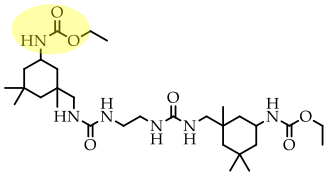
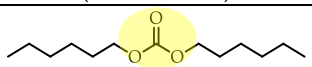
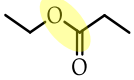
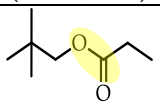


Abbildung 4-11 DFT-D4-MDB Simulation der Polycarbonat-Harnstoff-Wechselwirkung

In der Abbildung 4-11 ist die Simulation der Harnstoffgruppe des Isophorondiisocyanat-Ethylendiamin Segments und der Carbonatgruppe des Polycarbonatdiolsegments aufgeführt. Die berechnete Energie der Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Carbonatgruppe und der Harnstoffgruppe beträgt -9,6 kcal/mol und der Gleichgewichtsabstand zwischen dem Sauerstoffatom des Carbonats und der beiden Wasserstoffatome der Harnstoffgruppen betragen 2,101 Å und 2,088 Å. Analog zu der Berechnung der Komplexierungsenergie zwischen dem Polycarbonatsegment und dem Harnstoffsegment im PC-I-EDA Polymer wurden die einzelnen Wechselwirkungsenergien zwischen den Hart-Hart-Segmenten (Urethan-Urethan-, Harnstoff-Harnstoff- und Urethan-Harnstoff-Wechselwirkungen), sowie die Komplexierungsenergien der einzelnen Soft-Hart-Segmenten der PC-I-EDA, PES-I-EDA und PE-I-EDA Polymere berechnet.

In der folgenden Tabelle sind die funktionellen Gruppen, welche in den umgesetzten Prepolymeren vorzufinden sind, aufgelistet und die entsprechenden Komplexierungsenergien aus den möglichen Wechselwirkungsaktionen zwischen Hartsegmenten und Weichsegmenten aufgeführt.

Tabelle 4-3 Simulation von Urethan-Harnstoff, Urethan-Polyol und Harnstoff-Polyol -Wechselwirkungsenergien und Wasserstoffbrückenbindungslängen

Sequenz	Struktur d. Sequenz (Energie d. Sequenz)	Urethan-Harnstoff (-53229,4 eV)			
		Urethan-Harnstoff		Urethan-**Harnstoff**	
		$\Delta E_{Komplex.}$ [kcal/mol]	$r_{Sequenz-Urethan}$ [Å]	$\Delta E_{Kompl.}$ [kcal/mol]	$r_{Seq.-Harnstoff\ 1}$ $r_{Seq-Harnstoff\ 2}$
Urethan-Harnstoff	 (-53229,4 eV)	-1,0	3,900	-7,0	1,860 2,446
Carbonat	 (-20039,7 eV)	-9,0	1,990	-9,6	2,088 2,101
Ether	(-10632,8 eV)	-1,1	2,149	-6,5	2,103 2,266
Ester 1	 (-9439,0 eV)	-11,3	1,986	-14,6	2,035 2,063
Ester 2	 (-1264,1 eV)	-7,5	2,000	-10,6	2,094 2,101
EDA (**A-min**)	(-3676,8 eV)	-5,1	1,991	-7,6	2,038 2,738

Die Energie, die hierbei zwei Hartsegmente eines IPDI-EDA-IPDI Polymersegments mit einer Urethangruppe ausbilden sind -1,0 kcal/mol, wohingegen die Wechselwirkungsenergie zwischen der Urethan- und Harnstoffgruppe des IPDI-EDA-IPDI Segments ca. -7.0 kcal/mol resultiert. Interessant ist hierbei, dass die Energien der funktionellen Gruppen der Polyole höher sind. Die niedrigste Wechselwirkungsenergie resultieren die Ethergruppen des PTHF Segment, gefolgt von der Amingruppe des EDAs, während die Polycarbonate und die Polyester höhere Energiegewinne resultieren als die Gesamtwechselwirkungsenergie zwischen einzelnen Hart-Hart-Segmenten. Dies könnte erklären, warum die PE-I-EDA und PE-I-AAS Varianten die stabilsten Lösungen in Aceton resultieren, wohingegen PES-I-EDA und PC-I-EDA nach einem Tag Standzeit gleichermaßen entmischten. Die ermittelten Wechselwirkungsenergien sind eine Hilfestellung und erklären zugleich das abweichende Verhalten von PE-IPDI, die die Stabilität von PE-I-EDA auf die geringe Wechselwirkung zwischen PTHF- und Urethan- bzw. PTHF- und Harnstoff-Segment zurückführen. Dies würde zur intramolekularen Entmischungseffekten führen und mikrophasenseparierte Polymerstrukturen in Aceton ausbilden.

4.4 Fazit der diskontinuierlichen und kontinuierlichen PUD-Synthese

Der Einfluss der Prepolymerzusammensetzung auf die Synthese von Polyurethandispersionen während des Acetonprozesses wird in diesem Abschnitt in Zusammenspiel mit der Herstellweise thematisiert. Wie in den vorherigen Kapiteln einzeln untersucht, werden nun die gesammelten Erkenntnisse aus der diskontinuierlichen und kontinuierlichen PUD-Reaktionsführung diskutiert.

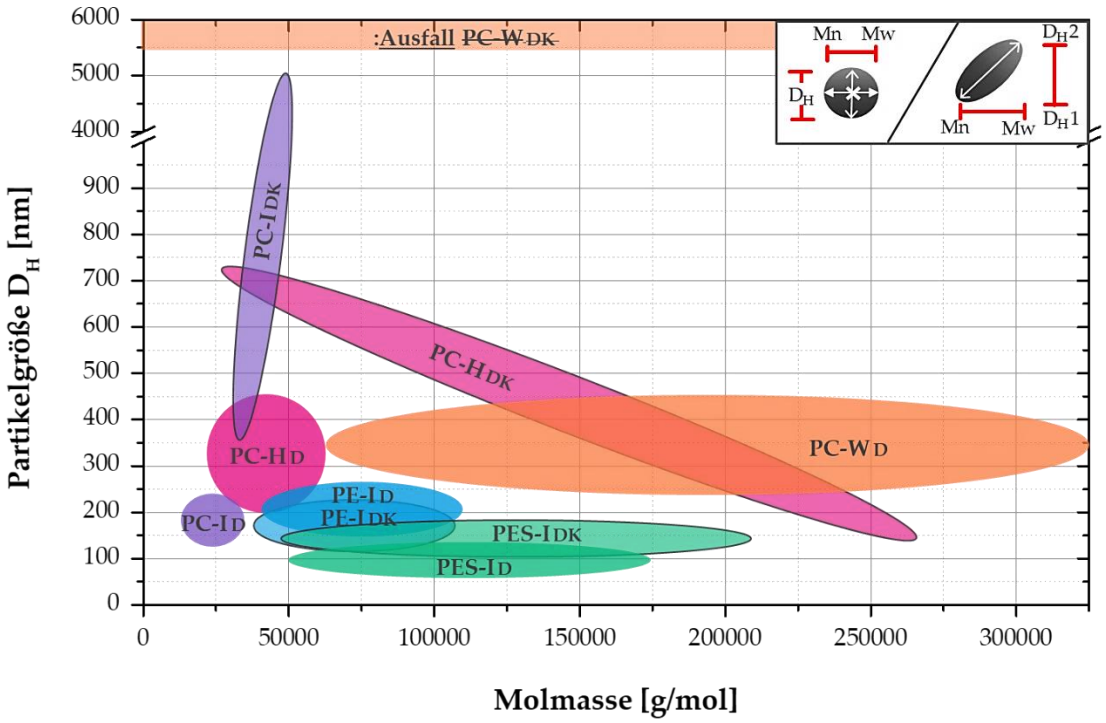


Abbildung 4-12 Darstellung der intensitätsmittleren Teilchengrößen in Abhängigkeit der zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen der diskontinuierlich-synthetisierten PUDs und der kontinuierlich-synthetisierten PUDs

In der Abbildung 4-12 sind die gesammelten Ergebnisse der diskontinuierlich- sowie der kontinuierlich-synthetisierten fünf Model-PUDs illustriert. Das Spektrum der hydrodynamischen Teilchendurchmesser der einzelnen Dispersionen ist in Korrelation mit der Molmassenverteilung aufgetragen. Hierbei stellt die horizontale Länge in x-Richtung der elliptischen bzw. runden Bereiche die Breite der Molmassenverteilung dar, welches den Abstand von M_n zu M_w entspricht. Die vertikale Länge Richtung entspricht der Längen der Standardabweichungen von den gemessenen intensitätsmittleren Teilchendurchmessern dar, wobei der Mittelpunkt die intensitätsmittlere Größe umfasst. Die Proben wie PC-I DK und PC-H DK, welche eine bimodale Teilchengrößenverteilung aufweisen, sind der Anfangs- und der Endpunkt der Ellipse, bzw. die intensitätsmittleren Teilchengrößen D_{H1} und D_{H2}.

So wurden zur besseren Vergleichbarkeit der PUDs die Prepolymere PC-IPDI-, PC-HDI-, PC-H_{12}MDI-, PES-IPDI- und PE-IPDI-Prepolymere in Großansätzen hergestellt und für die diskontinuierliche und kontinuierliche Reaktion verwendet. Die Molmassen, Molmassenverteilungen, sowie die Teilchengrößen nahezu aller kontinuierlichen PUDs sind im Vergleich zu den analogen Batch-PUDs höher. Für Polycarbonat-haltige PUDs ist der Größenunterschied stark und die kontinuierliche Verfahrensweise führt zu bimodalen Teilchengrößen, einschließlich zu Makropartikeln, wohingegen die PES-I-Dispersionen minimale Unterschiede zwischen den kontinuierlich- und diskontinuierlich-synthetisierten PUDs aufführen und PE-I-Dispersionen sogar unter kontinuierlicher Verfahrensweise kleinere Teilchengrößen resultieren.

Die unterschiedliche Reaktivität der Prepolymere ist nicht nur in Relation zueinander zu betrachten, sondern in Kombination mit der Aktivität der Polydiolrohstoffe. Der Einfluss des Polydiolsegments im Prepolymere kann gegebenenfalls durch das Vorhandensein von Restkatalysatoren, die während der Polymerisationsreaktion von Polydiolen verwendet werden, abhängen. Dies limitiert die Vergleichbarkeitsstudien zwischen den Polyolen und die Aussagen über die Reaktivität von den PC-I-, PES-I- und PE-I Prepolymeren mit den eingesetzten Diaminen sind infolgedessen problematisch. Anhand der Molekulargewichte von den diskontinuierlichen und kontinuierlichen PC-IPDI-Proben ist zu erkennen, dass die Umsätze unabhängig von der Verfahrensweise gering ausfielen und im Vergleich dazu PC-H DK und PC-W DK zu hohen Umsätzen führen. Der Einfluss der Verfahrensweise auf die Qualität der synthetisierten Dispersionen zeigt jedoch keine Korrelation. Die Aussage, die mit der Auftragung der Teilchengröße gegen die Molekulargewichte getroffen werden kann, ist, dass die höheren Molmassen zu größeren Teilchengrößen führen. Dieser Effekt bezieht sich auf die Ergebnisse der Verfahrensweise, so sind die Dispersionen, bis auf PE-I D, die in der kontinuierlichen Verfahrensweise synthetisiert wurden, größer und weisen zugleich höhere Molmassen auf. Für PE-I D hingegen sind die erreichten Molmassen unter diskontinuierlicher Verfahrensweise höher. Zugleich resultieren für die PE-I D Systeme unter diskontinuierlicher Reaktion größere Teilchengrößen und dies bestätigt den Effekt, dass die steigenden Molekulargewichte bei konstanter Zusammensetzung zu größeren Teilchengrößen führen. Die auftretenden Ablagerungseffekte, sowie die effektive Umsetzung der Dispergierung während der kontinuierlichen Reaktion erschwert jedoch die direkte Vergleichbarkeit und hierfür ist die detaillierte Betrachtung der Prepolymer-Diamin Reaktion, sowie die Eigenschaften der synthetisierten Prepolymer-Diamine in Aceton näher zu betrachten. Die synthetisierten Polyurethan-Polyharnstoffe zeigen im Vergleich zu den oligomeren Polyurethan-Prepolymeren ein temporäres Löslichkeitsverhalten, welche zudem abhängig von den eingebauten Rohstoffen sind. In Kapitel 4.3.1 konnte

gezeigt werden, dass für die meisten Polyurethan-Polyharnstoff-Lösungen eine makroskopische Phasenseparation nach zwei Tagen Standzeit eintritt. Diese teilt sich in einen acetonreichen Überstand und einen polymerreichen Rückstand auf und unterliegt währenddessen der Teilchenagglomeration, die mit fortschreitender Standzeit weiter fortschreitet. Die Phasenseparation von umgesetzten Prepolymeren in Aceton mit fortschreitender Standzeit bzw. bei ungenügender Durchmischung ist ein Phänomen, welches ein ständiger Begleiter der PUD-Synthese ist. Je nachdem welche Kombinationen von Prepolymeren mit Diaminen synthetisiert werden, ist dieser Effekt schwach oder stark vertreten. Eine Ursache, wieso Polymerketten, nach der Prepolymer-Diamin Reaktionen ausfallen, sind zum einen der Einsatz von ionischen Gruppen, wie AAS, welches in Aceton unlöslich ist und dementsprechend die Anwesenheit von Wasser benötigt, um erfolgreich mit den Prepolymeren umgesetzt zu werden. Allein die Tatsache, dass ionische Gruppen zum Ausfall von Polymeren in Aceton führen, erklärt jedoch nicht, warum Polyurethane, die mit EDA kettenverlängert wurden, ebenfalls phasenseparieren. Hierbei besteht die Vermutung, dass die starken Wasserstoffbrückenbindungen von Harnstoffgruppen zwischen einzelnen Polymersegmenten eine mögliche Ursache der eintretenden Entmischung von EDA-Polyurethanen sind, welche die Löslichkeit mit steigender Standzeit bzw. unter ungenügender Durchmischung unter Ausbildung der physikalischen Vernetzungspunkte begünstigt [3][139]. Unter Zuhilfenahme der DFT sind die Wechselwirkungsenergien zwischen den Hart-Hart-Segmenten, wie den Urethan- und Harnstoffgruppen, sowie die Wechselwirkung der verschiedenen Weich-Hart-Segmenten der Polycarbonat-, Polyester- und Polyethergruppen mit den Urethan- und Harnstoffgruppen berechnet worden. In der Tabelle 4-3 sind die Ergebnisse zusammengefasst und hierbei zeigt sich eine Korrelation zwischen den Proben, die in Aceton phasensepariert sind und denen, die in Aceton nicht phasensepariert sind. Die Wechselwirkungsenergien zwischen den Carbonatgruppen und den Hartsegmenten resultieren einen Energiegewinn von mindestens -9,0 kcal/ mol und für die Estergruppen des PES-I Prepolymers liegen diese für das Hexandiol-Adipinsäure Segment bei -11,3 kcal/mol (Ester-Urethan) und bei -14,6 kcal/mol (Ester-Harnstoff). Für die zweite Estergruppe (Neopentylglykol-Adipinsäure) des verwendeten Polyesters sind die Wechselwirkungen schwächer, jedoch um ein Vielfaches höher als für die Ethergruppen-Wechselwirkung. Die starken Wechselwirkungen der Polyol-Harnstoff Komplexe würden die temporäre Löslichkeit der kettenverlängerten Prepolymere in Aceton erklären und wieso im Vergleich das Polyether-Segment mit einer geringen Wechselwirkungsenergie mit Urethan- und Harnstoffgruppen keine Entmischung nach 48 h zeigt.

Die Erkenntnisse der Prepolymer-Diamin Löslichkeitsuntersuchung in Aceton erklärt den beobachteten Effekt, dass während der kontinuierlichen Kettenverlängerung, Polyurethan sich an den Rohrwänden ablagert und somit zu kürzen Betriebszeiten in der

Anlage führen. Der Grad des Entmischungsvorgangs ist abhängig von der Rohstoffkombination und Systeme auf Polycarbonat zeigen starke Neigung zum Ausfall und somit zu verkürzten Betriebszeiten in der kontinuierlichen Anlage. Systeme auf PE-IPDI Basis zeigen hingegen schwache bis gar keine Neigung zur Entmischung und weisen daher eine hohe Betriebszeit in der Anlage. Die Phasenseparation während der kontinuierlichen Kettenverlängerung kann mithilfe folgender Illustration dargestellt werden.

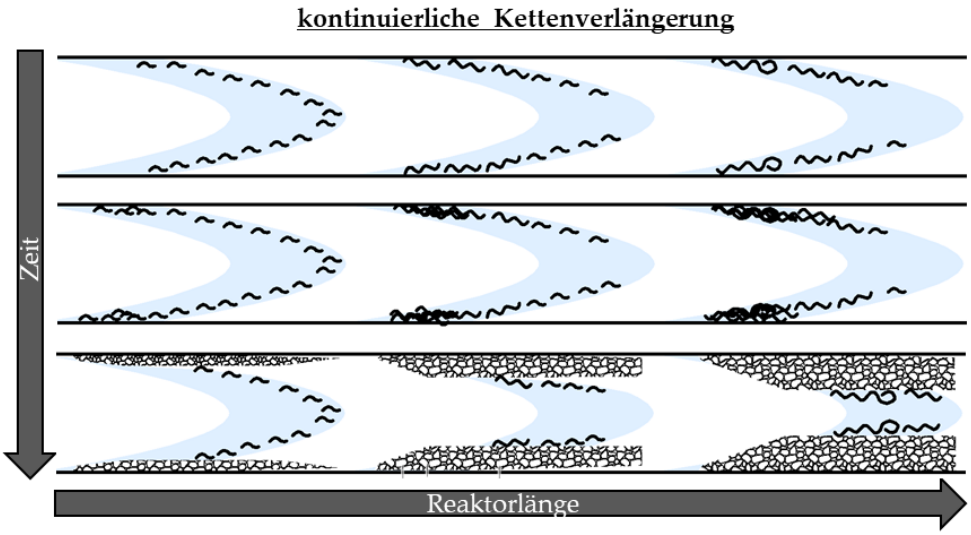


Abbildung 4-13 Modell der Ablagerungseffekte während der kontinuierlichen Prepolymer-Diamin Reaktion in Aceton. Steigende Betriebszeiten führen zu Ablagerungen

Der Effekt der Ablagerung von Polymer-Lösungen bzw. Polymerdispersionen in einem kontinuierlichen Reaktor führt zur Minimierung der Betriebszeit und zudem zu einem breiteren Eigenschaftsbild der Produkte [140][141]. Dieser Effekt, dass im *Flow-Reactor* große Polymerstrukturen zur geringeren Fließgeschwindigkeiten bzw. zur Nähe der Rohrwandung diffundieren und eine Trennung von großen und kleinen Polymerstrukturen resultieren, vergrößert mit höherer Verweilzeit die Polymergrößenverteilung und Polymermolmassen [142][143]. Dieser Effekt der Agglomeration von Polymerphasen in einem kontinuierlichen Rohrreaktor tritt für die Kettenverlängerungsreaktion in Aceton, sowie während der Dispergierung der Polyurethanlösung auf.

Um die Phasenseparation von kettenverlängerten Prepolymeren näher zu beschreiben und die Struktur-Eigenschaftsbeziehung von einzelnen Prepolymer-Diamin-Polymeren kombinatorisch zu untersuchen, wird in Kapitel 5 eine Versuchsreihe von drei Prepolymeren mit insgesamt sechs unterschiedlichen Diaminen vorgestellt.

5 Untersuchung der diskontinuierlichen Prepolymer-Diamin Reaktion

Im vorherigen Kapitel wurde anhand der kontinuierlichen Versuchsdurchführung die Problematik der PUD-Synthese vorgestellt. Kontinuierlich-synthetisierte PUDs auf PC-Basis resultierten monomodale bis bimodale Teilchendurchmesser, sowie eine breitere Molmassenverteilung, während die kontinuierlich-synthetisierten PUDs auf PE-Basis geringere Teilchendurchmesser als die Batch-PUDs resultieren. Der Einfluss der Rohstoffe auf die Kettenverlängerungsreaktion und somit auf die Dispersionsqualität ist fundamental und reaktionsbegleitende Entmischungsvorgänge von wachsenden Polymerketten dominieren den Konti-Aceton-Prozess. Aufbauend auf dieser These wird in diesem Kapitel die Kettenverlängerung separat untersucht. Die Polymerisationsreaktion in Aceton von drei unterschiedlichen Prepolymeren mit sechs verschiedenen Diaminen (EDA, AAS, IPDA, HDA, PACM20, AAla) werden in diesem Kapitel vorgestellt.

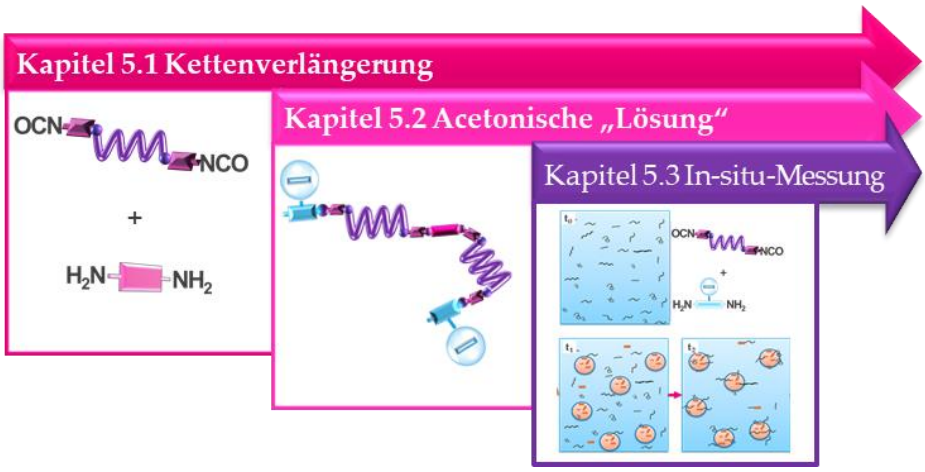


Abbildung 5-1 Übersicht des Kapitels 6 Polyurethan-Polyharnstoff-Synthese

Zu Beginn werden im Kapitel 5.1 die synthetisierten Proben mittels FTIR-Spektroskopie und GPC untersucht und der Erfolg der Synthese diskutiert. Anschließend werden die Polymerisationsgrade mittels GPC berechnet und die Reaktivitätsunterschiede der jeweiligen Prepolymer-Diamin Kombinationen charakterisiert. In Detail wird die Reaktionskinetik anhand von PC-IPDI in Abhängigkeit der stöchiometrischen Verhältnisse (0,5; 075; 0,95) in Kapitel 5.1.2.1 vorgestellt und mittels Einsatzes der Carother´s Gleichung die Umsatzfaktoren ermittelt. In Kapitel 5.2 werden die Eigenschaften aller synthetisierten Prepolymer-Diamin Kombinationen in Aceton untersucht und die Struktur-Löslichkeits-Beziehung unterschiedlicher Polyurethan-Polyharnstoff-Ketten diskutiert. Im letzten Kapitel 5.3 werden unter Verwendung der dynamischen und statischen Lichtstreuung die Reaktion von Prepolymeren und Diaminen *in situ* untersucht und das Verhalten der Prepolymeren während der Reaktion mit Diaminen thematisiert.

5.1 Strukturanalyse der Prepolymer-Diamine

In diesem Kapitel werden die Synthese und Eigenschaften der Polyurethan-Polyharnstoffe untersucht und diskutiert. Aufbauend auf dem vorherigen Kapitel 4.3.1 wird die Reaktion zwischen Prepolymer und Diamin, erweitert um vier weitere Diamine, analysiert. Die Übersicht der synthetisierten Proben sind im Kapitel 3.2.2.1 aufgeführt, während die Synthesen der einzelnen Prepolymer-Diamine in Kapitel 8.3 bis 8.5 beschrieben werden. Die Reaktion von PC-IPDI, PES-IPDI und PE-IPDI mit EDA, AAS, IPDA, HDA, PACM20 und AAla wurde bei einem KV-Grad von 75 % (Diamin/Prepolymer 0,75:1), einer Reaktionszeit von 15 min, bei 40 °C und 40 % Festkörpergehalt durchgeführt und anschließend mit Ethanolamin terminiert.

5.1.1 FTIR-Spektroskopie der Prepolymer-Diamine

Die 18 unterschiedlichen Polyurethan-Polyharnstoff-Kombinationen PC-I-EDA/-AAS/-IPDA/-HDA/-PACM20/-AAla, PES-I-EDA/-AAS/-IPDA/-HDA/-PACM20/-AAla, PE-I-EDA/-AAS/-IPDA/-HDA/-PACM20/-AAla wurden getrocknet und mittels FTIR-ATR-Spektroskopie bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} und 32 Scans gemessen.

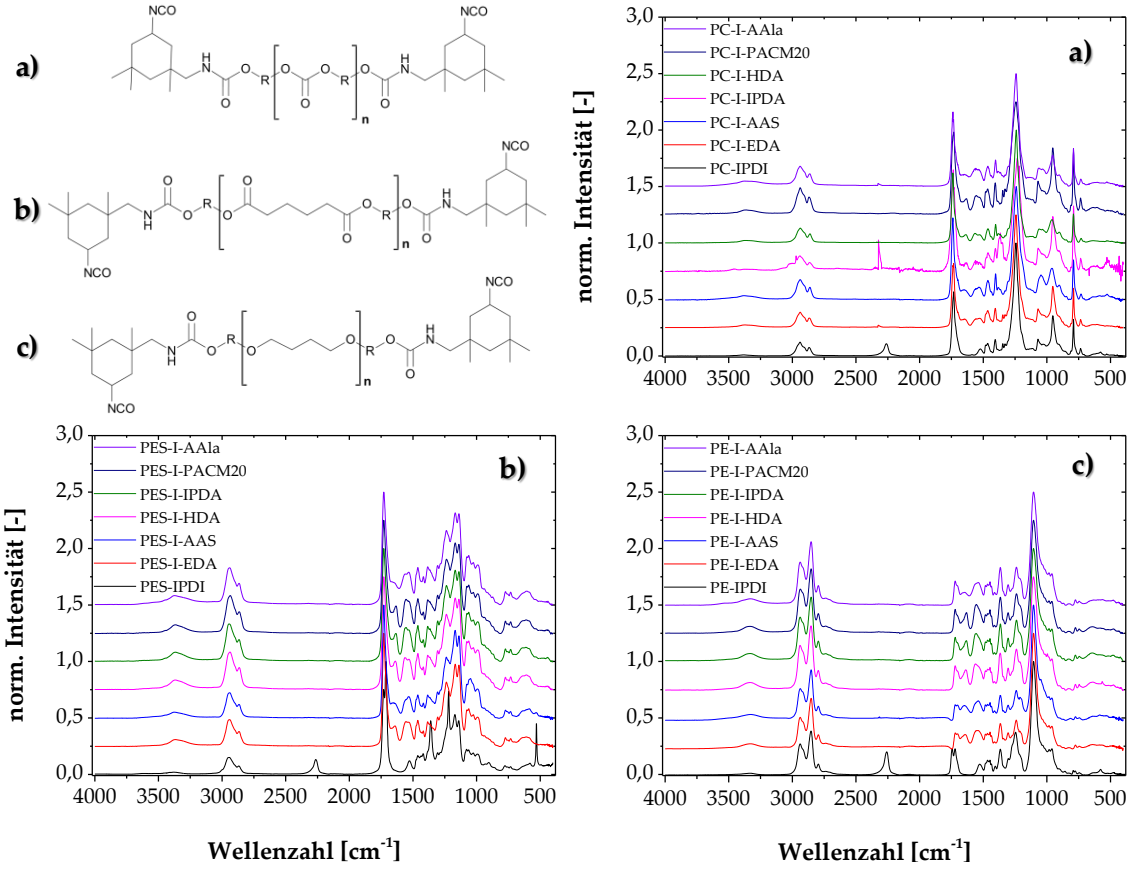


Abbildung 5-2 Gemessene FTIR-Spektren der synthetisierten Polyurethan-Polyharnstoffe mit a) auf PC-IPDI, b) auf PES-IPDI und c) auf PE-IPDI basierende Polymere

Die Schwingungsspektren der synthetisierten Polyurethan-Polyharnstoff-Versuchsreihen auf Basis von PC-I- a), PES-I- b) und PE-I- c) sind in der Abbildung 5-2 aufgeführt. Die Spektren führen jeweils, die mit EDA, AAS, IPDA, HDA, PACM20 und AAla kettenverlängerten Prepolymerschwingungsspektren auf. Als Referenzspektrum sind die Prepolymerspektren in Schwarz aufgetragen.

Die Reaktion von PC-IPDI mit EDA, AAS, IPDA, HDA, PACM20 und AAla ist in Anbetracht der Ergebnisse als erfolgreich anzusehen. Die NCO-Bande bei 2250 cm^{-1} ist nach der Reaktion fast vollständig verschwunden und Harnstoff-Carbonylschwingung in der Nähe der Carbonat-Schwingung bei 1675 bis 1660 cm^{-1} [134] detektiert. Diese sind zum Teil mit den Carbonatschwingungen überlagert und führen bei den kettenverlängerten Proben zu einer Verbreiterung der Carbonatschwingungsbande. Die zweite Harnstoff-Carbonylschwingung bei 1640 cm^{-1} [134] bestätigt den erfolgreichen Umsatz der Prepolymer-Diamin Reaktion. Beide Signale sind auf die C=O Streckschwingung der Harnstoffgruppen von physikalisch gebundenen Harnstoffen (Harnstoff-Wasserstoff-Wechselwirkungen bzw. Carbonyl-Harnstoff-Wechselwirkungen) zurückzuführen [134]. Des Weiteren sind bei den kettenverlängerten PC-IPDI Prepolymeren NH-Deformationsschwingungen von Harnstoff bei 1540 bis 1600 cm^{-1} gemessen. Für PC-I-IPDA und PC-I-EDA sind schwache Signale im Bereich von 2250 cm^{-1} zu erkennen. Die NCO-Schwingungsbande im PC-I-IPDA Spektrum ist intensiver als im PC-I-EDA Spektrum und deutet trotz der Terminierung der NCO-Gruppen, welche nach der Reaktion mit Ethanolamin durchgeführt wurde, auf einen geringen Umsatz hin. Dies führt zu dem Entschluss, dass der Umsatz der Reaktion zwischen PC-IPDI mit IPDA trotz Terminierung der restlichen NCO-Gruppen noch Isocyanatgruppen misst. Die charakteristischen Harnstoffsignale bestätigen jedoch trotz Anwesenheit von NCO-Gruppen, die Umsetzung der Amingruppen.

Für die Proben auf Basis von PES-IPDI- und PE-IPDI-Prepolymeren ist die Auswertung der Schwingungsspektren analog zu den Schwingungsspektren der PC-IPDI Versuchsreihe zu betrachten. Die NCO-Signale sind in den Produktspektren komplett verschwunden und die C=O- und NH-Schwingungen der Harnstoffgruppen tauchen bei 1640 cm^{-1} (C=O, Harnstoff) und 1540 bis 1600 cm^{-1} (NH-Deformationsschwingung, Harnstoff) auf. Die Urethan-Schwingungssignale tauchen für die Polyester- und Polycarbonat-Schwingungssignale bei 1690 cm^{-1} auf und sind mit dem C=O Schwingungssignal der Carbonat- bzw. der Estergruppe überlagert. Bei dem PE-IPDI Spektrum sind die Urethan-Schwingungssignale für die Signalaufspaltung der C-O-Schwingungsbande bei 1730 cm^{-1} verantwortlich [136], welche nach der Umsetzung mit Diaminen zur Harnstoffgruppen zur Verbreiterung und Verschiebung des Signals auf 1700 cm^{-1} führt [136].

Die FTIR-Spektren zeigen, dass die Polymerisationsreaktion zwischen den Prepolymeren mit den Diaminen erfolgreich verlief. Die NCO-Schwingungsbande bei 2250 cm^{-1} verschwindet nach der Kettenverlängerungsreaktion, was in Kombination zu den zusätzlichen Signalen bei 1640 cm^{-1} (C=O Harnstoff) [134] und 1540 -1600 cm^{-1} (NH-Deformationsschwingung Harnstoff) [134] die erfolgreiche Synthese von Polyharnstoff bestätigt. Hierbei ist das Signal bei 1540 cm^{-1} in den Prepolymerschwingungsspektren auf die symmetrische CHN-Schwingung von Urethangruppen [134][135] zurückzuführen. Nach der Prepolymer-Diamin Reaktion entstehen Harnstoffsignale, die ebenfalls CNH-Gruppen aufweisen und zur Verbreiterung der CHN-Schwingungsbande von 1540 bis 1600 cm^{-1} führen.

5.1.2 Molekulargewichtsbestimmung der Prepolymer-Diamine

In Anbetracht der FTIR-Ergebnisse wird in diesem Kapitel die quantitative Umsetzung der Prepolymer-Diamin Proben betrachtet. Die Reaktion zwischen PC-IPDI, PES-IPDI, PE-IPDI und EDA, AAS, IPDA, HDA, PACM20, AAla wird unter Verwendung der GPC untersucht (vgl. Kapitel 3.3.3). Die gemessenen zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen sind in der folgenden Abbildung aufgetragen.

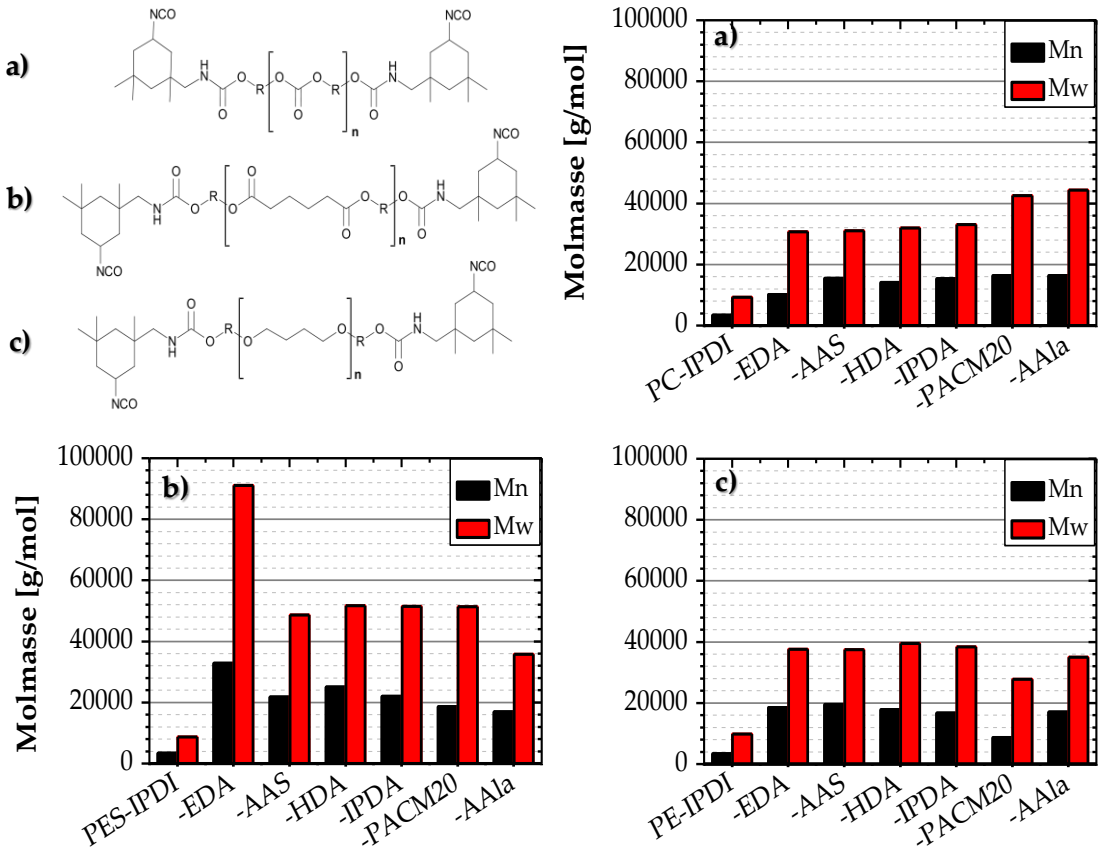


Abbildung 5-3 Gemessene Molmassen der synthetisierten Polyurethan-Polyharnstoffe mit a) auf PC-IPDI, b) auf PES-IPDI und c) auf PE-IPDI basierende Polymere

In der Abbildung 5-3 sind die Molmassenverteilungen der synthetisierten Prepolymer-Diamine aufgetragen. Die Ergebnisse sind auf drei Einzeldiagramme aufgeteilt, wobei in jeder Auftragung die Molmassenverteilungen der einzelnen Versuchsreihen von a) PC-IPDI, b) PES-IPDI und c) PE-IPDI dargestellt sind. Die Synthese von Prepolymer-Diaminen ist in Abhängigkeit der Diamine zusammengefasst. Im Großen und Ganzen sind die Molmassen der umgesetzten Prepolymer-Diamine nach der Reaktion gestiegen. Dies folgt aus dem Anstieg der zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen nach der Umsetzung der Prepolymere mit den einzelnen Diaminen. Die ursprünglichen Kettenlängen sind nach der Reaktion von ca. 3000 bis 4000 g/mol auf 8.000 bis 32.000 g/mol angestiegen.

Die drei Prepolymere PC-IPDI, PES-IPDI und PE-IPDI reagieren trotz identischer IPDI-Endgruppe unterschiedlich selektiv mit EDA, AAS, IPDA, HDA, PACM20 und AAla. Anhand von der Reaktion zwischen PES-IPDI und EDA ist zu erkennen, dass Ethylendiamin (EDA) mit dem polyesterhaltigen Prepolymer zu hohen Molmassen führt, wohingegen die Reaktion mit ionischen Diaminen wie AAS und AAla eher zu geringeren Umsätzen führen. Das Prepolymer PC-IPDI zeigt hingegen eine sehr geringe Selektivität mit EDA, wohingegen die Reaktion mit AAS und mit AAla hohe Umsätze resultieren. Innerhalb jeder Prepolymer-Versuchsreihe treten Selektivitätsunterschiede zwischen Prepolymer und den eingesetzten sechs Diaminen auf und deuten darauf hin, dass das Polyol-Segment des Prepolymers zu Reaktionsunterschieden beiträgt. So sind PC-IPDI Prepolymere reaktiver gegenüber ionischen und cycloaliphatischen Diaminen, wie AAla und PACM20 als gegenüber aliphatischen Diaminen wie EDA und HDA. Dieser Trend ist unter Einsatz von PES-IPDI als Prepolymer nicht zu beobachten. Hierbei sind die aliphatischen Diamine reaktiver als die ionischen und cycloaliphatischen Diamine. Im Besonderen sticht die Reaktion von PES-IPDI mit EDA hervor, in der die erreichten zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen fast doppelt so hoch sind, als im Vergleich zu den restlichen, synthetisierten PES-I-Polyharnstoffen. Die Prepolymer-Diamine, die auf PE--IPDI basieren, zeigen ein ähnliches Verhalten zu den Polyester-Verbindungen. PE-I-EDA und PE-I-HDA zeigen leicht höhere zahlenmittlere und gewichtsmittlere Molmassen als im Vergleich zu PE-I-PACM20, PE-I-IPDA und PE-I-AAla.

Anhand der GPC-Ergebnisse kann die erfolgreiche Synthese aller Prepolymer-Diamin Kombinationen ausgesagt werden. Da alle Prepolymere nach der Reaktion mit EDA, AAS, HDA, IPDA, PACM20 und AAla einen Molmassenanstieg von mindestens dem Faktor von 3 resultieren, ist dieses Kettenwachstum auf die Umsetzung von NCO-Prepolymer mit den Aminogruppen der Diamine zurückzuführen. Für eine quantitative

Analyse werden im Folgenden Unterkapitel 5.1.2.1 die experimentell ermittelten Polymerisationsgrade, sowie die tatsächlich umgesetzten stöchiometrischen Verhältnisse der Diamine berechnet und diskutiert.

5.1.2.1 Carother´s Gleichung – Berechnung der tatsächlichen Kettenverlängerungsgrade der Prepolymer-Diamin Synthesen

Wie im Kapitel 4.1.1.1 bereits aufgeführt, ist die Anwendung der Carother´s Gleichung zur Ermittlung der erwartenden Molekulargewichte auf die Prepolymersynthese möglich, um somit den Prozess zu beschreiben. Im Folgenden werden die ermittelten GPC-Daten genutzt, um die erreichten Polymerisationsgrade zu ermitteln und diese mit den theoretisch erreichbaren Polymerisationsgraden, bei einem Prepolymer-Diamin Verhältnis von 1:0,75, zu vergleichen. Die Polymerisationsgrade wurden wie folgt ermittelt:

$$M_{PU\text{-}PH}=\frac{M_{Prep}+M_{Diamin}}{2}*Xn(PU\text{-}PH)\ \leftrightarrow Xn(Pu\text{-}PH)=\frac{M_{PU\text{-}PH}*2}{M_{prep}+M_{Diamin}}$$

$$Xn(PC\text{-}I\text{-}EDA)=\frac{10130*2}{3108+64}=6{,}39$$

Die Gleichung 5-1 wird hierfür nach X_n umgestellt, wobei M_{prep} und $M_{PU\text{-}PH}$ die experimentellen zahlenmittleren Molmassen vom Prepolymer und von den Polyurethan-Polyharnstoffen sind. Für PC-I-EDA resultiert ein Polymerisationsgrad von 6,39. Analog zu PC-I-EDA wurden alle 18 Prepolymer-Diamin Kombinationen berechnet und die Ergebnisse sind in der Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5-1 Experimentell ermittelte Polymerisationsgrade X_n

Prep. / Diamine	EDA	AAS	HDA	IPDA	PACM20	AAla
PC-I	6,39	10,11	8,76	9,37	9,88	10,01
PES-I	19,14	12,17	14,37	12,41	10,39	9,61
PE-	10,89	10,95	10,30	9,52	4,87	9,74

Die Polymerisationsgrade entsprechen dem Kettenverlängerungsfaktor, welche das Verhältnis zwischen der zahlenmittleren Molmasse des kettenverlängerten Prepolymers und der gemittelten Molmasse aus den beiden Edukten ist. Der theoretische Polymerisationsgrad bei einer Prepolymer-Diamin Reaktion mit 0,75 stöchiometrischem äquivalent an Diamin folgt unter Verwendung der Carother´s Gleichung ein Polymerisationsgrad von 7.

$$X_{n_theoretisch}=\frac{1+0{,}75}{(1+0{,}75)\text{-}2*1*0{,}75}=7$$

Da die Reaktion nach 15 min bei 40 °C Temperatur abgebrochen wurde, sind reale Polymerisationsgrade von unterhalb 7 zu erwarten. Die Reaktion von Prepolymeren und Diaminen ist aufgrund von Nebenreaktionen, wie mit Wasser höher in den Umsätzen. Aus diesem Grund wird für den Fall der Prepolymer-Diamin Reaktion die Carother´s Funktion modifiziert und auf die tatsächlich umgesetzten stöchiometrischen Verhältnisse r_{ist} zurückgerechnet. Hierfür wird ein Vorfaktor a in die Gleichung eingeführt, welches die Abweichung des eingesetzten stöchiometrischen Verhältnisses zum erreichten Wert beschreibt.

$$X_n = \frac{1+a*r_{soll}}{(1+a*r_{soll})-2p_{=100\,\%}*a*r_{soll}}$$

Xn ist der gemessene Polymerisationsgrad aus den experimentellen GPC-Daten und r_{ist} entspricht dem Produkt aus dem Vorfaktor a und dem stöchiometrischen Verhältnis zwischen Prepolymer und Diamin r_{soll}. Der Umsatz wird als 100 % angenommen, um somit unabhängig von der Prepolymer-Diamin Reaktion, die erreichten Kettenlängen zu vergleichen. Hierbei ist aufgrund von anwesendem Wasser, Verlängerung der Kettenlängen über die Wasser-Route möglich. Hieraus resultiert folgende Gleichung:

$$X_{n_{exp}} = \frac{1+a*r_{soll}}{(1+a*r_{soll})-2*a*r_{soll}}$$

Der Polymerisationsgrad ist bekannt und der Vorfaktor *a* gesucht. Die Umstellung der modifizierten Carother´s Gleichung nach dem Korrekturfaktor *a* führt zur folgenden Beziehung:

$$a = \frac{X_{n_{exp}} - 1}{1 + X_{n_{exp}}\, r_{soll}}$$

Bei einem KV-Grad von 75 %, welches einem Prepolymer-Diamin Verhältnis von 0,75 entspricht, würde für PC-I-EDA mit einem gemessenen Polymerisationsgrad von 6,39 folgender Korrekturwert folgen:

$$f_{korr} = \frac{X_n-1}{1+X_n*r} = \frac{6{,}39-1}{1+6{,}39*0{,}75} = 0{,}973$$

Das bedeutet, dass der eigentliche Kettenverlängerungsgrad von PC-I-EDA um den Faktor 0,973 vom theoretischen Sollwert von 0,75, abweicht:

$$r_{ist} = f_{korr}*r_{soll} = 0{,}973*0{,}75 \approx 0{,}7298$$

Auf diese Weise wurden die Korrekturfaktoren von allen 18 Polyurethan-Polyharnstoff-Kombinationen ermittelt und in der folgenden Tabelle aufgetragen.

Tabelle 5-2 Korrekturfaktoren a der theoretischen Kettenverlängerungsgrade r_{soll}

Diamin/ Prep.	EDA	AAS	HDA	IPDA	PACM20	AAla
PC-I	0,973	1,093	1,060	1,076	1,088	1,091
PES-I	1,201	1,131	1,160	1,134	1,099	1,082
PE-	1,109	1,110	1,097	1,080	0,879	1,085

Die Tabelle 5-2 fasst die ermittelten Korrekturfaktoren a der synthetisierten Polyurethan-Polyharnstoffe als Tabellenmatrix auf. Diese Daten resultieren aus den gemessenen GPC-Daten und sind daher eine Erweiterung zu den bereits diskutierten GPC-Ergebnissen. Die Tabelle listet die Umsatzfaktoren der einzelnen Prepolymer-Diamin Kombinationen als Matrix auf. Die eingesetzten Prepolymere bilden die Zeile und die dazugehörigen Diamine bilden die Spalte der Matrix, wodurch als Zelle die ermittelten a-Werte resultieren. Aus der Tabelle 5-2 können die Prepolymer-Diamin-Reaktivitäten gefolgert werden.

- PC-IPDI: AAla > PACM20 > IPDA > AAS > HDA > EDA
- PES-IPDI: EDA > HDA > IPDA > AAS > PACM 20 > AAla
- PE-IPDI: AAS > EDA > HDA > AAla > IPDA > PACM20

Die Reaktivitäten der einzelnen Prepolymere mit EDA, AAS, IPDA, HDA, PACM 20 und AAla sind in absteigender Reihenfolge aufgeführt. Die Reaktivitäten von PC-IPDI sind mit ionischen und cycloaliphatischen Diaminen am höchsten, während die Umsetzung von PES-IPDI mit ionischen und cycloaliphatischen Diaminen am geringsten ist. Die Reaktion von PE-IPDI zeigt hierbei die geringsten Umsätze mit cycloaliphatischen Diaminen auf, während die Reaktionsunterschiede von PE-IPDI mit ionischen und aliphatischen Diaminen gering sind. Die ermittelten a-Werte innerhalb einer Prepolymer-Versuchsreihe sind zum Teil engverteilt und Aussagen zu exakten Reaktivitätsunterschieden sind problematisch. Jedoch sind die Unterschiede zwischen den reaktivsten und unreaktivsten Diaminen aufgrund der Verteilung aussagekräftig. Der Wertebereich für PC-IPDI beläuft sich zwischen 1,091 für PC-I-AAla und 0,973 für PC-I-EDA und resultiert eine Gesamtdifferenz zwischen beiden Extremen von 0,118. Für PES-IPDI resultiert nahezu ein gleicher Reaktivitätsunterschied von 0,119, wobei die Reaktion zwischen PES-IPDI mit EDA zu den höchsten und die Reaktion mit AAla zu den niedrigsten Umsätzen führt. Die Differenz zwischen PE-I-AAS und PE-I-PACM20 ist mit 0,231 im Vergleich zu den restlichen Prepolymer-Diamin Reaktionen am höchsten, wobei die Unterschiede zwischen den restlichen Proben, PE-I-AAS, PE-I-EDA, PE-I-IPDA, PE-I-

HDA und PE-I-AAla geringer sind als im Vergleich zu den Unterschieden innerhalb der PES-IPDI- und PC-IPDI Versuchsreihe.

Somit ist auszusagen, dass das PC-IPDI-Prepolymer die höchsten Reaktivitäten mit AAla und die niedrigsten mit aliphatischen Diaminen aufweist, während das PES-IPDI- und PE-IPDI Prepolymer ein umgekehrtes Verhalten aufzeigt und für die Reaktion von PE-I-PACM20 die niedrigsten und für PES-I-IPDI die zweitniedrigsten Polymerisationsgrade resultieren.

Der Vergleich innerhalb jeder Prepolymer-Versuchsreihe zeigt, dass im Allgemeinen die höchsten Umsätze mit PES-IPDI und die niedrigsten Umsätze mit PC-IPDI realisiert wurden. Da in allen Fällen als reaktive Prepolymerendgruppe IPDI als Diisocyanat eingesetzt wurde, sind die Umsatzunterschiede, sowie die bereits erwähnten Selektivitätsunterschiede zwischen Prepolymer und Diamin auf das Polyol zurückzuführen. Die Darstellung von PES-IPDI als reaktivstes Prepolymer und PC-IPDI als unreaktivstes Prepolymer ist jedoch problematisch, da die Reaktivitätsunterschiede eine Folge der erreichten Ist-NCO-Werte und des Gehalts an Restkatalysatoren im Polyol sind. Die Reaktion von Polyester ist eine Stufenpolymerisation und Katalysatoren werden eingesetzt, um die Raum-Zeit-Ausbeute zu erhöhen. Da in allen Polyolen Restkatalysatoren vorhanden sein können und die Restaktivität vom Hersteller und vom Alter der Polyole abhängt, sind relative Vergleiche zwischen den verschiedenen Prepolymeren nicht möglich. Lediglich die relativen Selektivitätsunterschiede innerhalb einer Versuchsreihe mit ein und demselben Prepolymer ist betrachtbar.

Außerdem resultieren für alle Polymerisationsreaktionen bis auf die Umsetzung von PC-IPDI mit EDA und PE-IPDI mit PACM20 a-Werte von oberhalb 1. Da der *a*-Wert dem Vorfaktor des theoretisch-stöchiometrischen Verhältnisses des Diamins entspricht, sind für Stufen- bzw. für Additionspolymerisationen Werte unterhalb von 1 zu erwarten. Werte oberhalb von 1 bedeuten im Umkehrschluss, dass Umsätze über 100 % erreicht wurden. Dies kann wie bereits erwähnt, auf eingetretene Nebenreaktionen hinweisen. Die Anwesenheit von Wasser während der Kettenverlängerungsreaktion ist ein Grund, wieso höhere Polymerisationsgrade entstehen. Die Reaktion mit Wasser führt, wie im Kapitel 2.1 erwähnt, unter Freisetzung von CO_2 zur Ausbildung von Amingruppen. Diese Gruppen reagieren wiederum im nächsten Schritt mit den Isocyanatgruppen und tragen zur Verlängerung der Polymerketten bei. Dennoch sind die tendenziell höheren *a*-Werte nicht nur der Wasserreaktion zu verantworten. Die GPC-Analyse ist eine relative Methode zur Bestimmung der zahlen- und gewichtsmittleren Molmassen und wurde mittels eines Polystyrol-Standards durchgeführt. Die Prepolymere wurden hierbei im niedermolekularen Bereich, unter Einsatz von THF als Lösungsmittel gemessen, während die synthetisierten Polyurethan-Polyharnstoffe im hochmolekularen Bereich

unter Einsatz von DMAc als Lösungsmittel gemessen wurden. Da beide Verfahren zur Molekulargewichtsbestimmung unterschiedlich sind, sind absolute Vergleiche der relativen Messmethode eingeschränkt. Jedoch sind die Ergebnisse innerhalb der Messreihe von Polyurethan-Polyharnstoffen vergleichbar. Die Polyurethan-Polyharnstoffe, welche aus demselben Prepolymer synthetisiert wurden, können in Relation zueinander gesetzt werden, da diese aus dem gleichen Haupt-Polyolsegment bestehen und unter den gleichen Bedingungen gemessen wurden.

Die gemessenen Reaktivitäten sind aus der klassischen Sicht der Stufen- bzw. Additionspolymerisation nicht zu erklären. Elektronenschiebende Gruppen in der Nähe der Amine erhöhen die Nukleophile der Amin-Gruppe und somit auch die Reaktivitäten. Dieser Trend konnte nicht beobachtet werden, da jede Prepolymerversuchsreihe individuelle Reaktivitätsunterschiede resultiert.

Anhand der PC-IPDI-Diamin Reaktion wird die modifizierte Carothers Funktion zur Beschreibung der Polyadditionsreaktion in Detail betrachtet. Zur Prüfung der Richtigkeit der Carother´s Gleichung wird im folgenden Unterkapitel anhand von PC-IPDI als Prepolymer die Reaktion in Abhängigkeit der Diaminkonzentration untersucht und die Gleichung auf die Anwendbarkeit auf die Prepolymer-Diamin Reaktion in Aceton untersucht.

5.1.2.2 Carother´s Funktion – Berechnung der tatsächlichen Kettenverlängerungsgrade PC-IPDI-Diamine in Abhängigkeit des Kettenverlängerungsgrades

Die Reaktion zwischen NCO-funktionellem Prepolymer und einem bifunktionellen Amin verläuft unter Umsetzung der NCO-Gruppen mit Amin-Gruppen. Der Kettenverlängerungsgrad spiegelt das prozentuale stöchiometrische Verhältnis zwischen bifunktionellen NCO-Prepolymer und Diamin wider. Die Prepolymer-Diamin Reaktion kann, wie bereits im vorherigen Kapitel 5.1.2.1 beschrieben, zur Berechnung der Umsätze, bzw. der Korrekturfaktoren a verwendet werden. Der Korrekturfaktor resultiert aus dem Verhältnis des eingesetzten Diamin-Anteils und dem umgesetzten Diamin-Anteil, welcher wie im vorherigen Kapitel beschrieben, höhere Umsätze resultiert. Die modifizierte Carother´s Gleichung zur Beschreibung der Polymerisationsreaktionen wird in diesem Kapitelabschnitt in Abhängigkeit des Prepolymer-Diamin Verhältnisses als Funktion aufgetragen.

$$X_n = \frac{1 + a\frac{n_{Diamin}}{n_{Prepolymer}}}{1 + a\frac{n_{Diamin}}{n_{Prepolymer}} - 2a\frac{n_{Diamin}}{n_{Prepolymer}}}$$

Das Verhältnis n_{Diamin} zu $n_{Prepolymer}$ ergibt r und die modifizierte Carother´s Gleichung kann als Funktion von r gesehen werden.

$$X_n(r)=\frac{1+ar}{1+ar-2ar}$$

Hierfür wurden die PC-I-Polyharnstoffe, PC-I-EDA, PC-I-AAS, PC-I-IPDA, PC-I-HDA und PC-I-PACM20 unter verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen synthetisiert. Jede Prepolymer-Diamin Reaktion wurde bei den Verhältnissen 0,5, 0,75 und 0,95 durchgeführt. Die Proben sind im Kapitel 3.2.2.1 aufgeführt. Der Vorfaktor *a* wird hierbei als Konstante gesehen, welcher für die Kettenverlängerungsreaktion von einem Prepolymer mit einem Diamin, die Reaktivitätsunterschiede innerhalb einer bestimmten Prepolymer-Diamin-Kombination wiedergibt. Die gemessenen Molekulargewichte, sowie die berechneten Polymerisationsgrade sind im Anhang beigefügt.

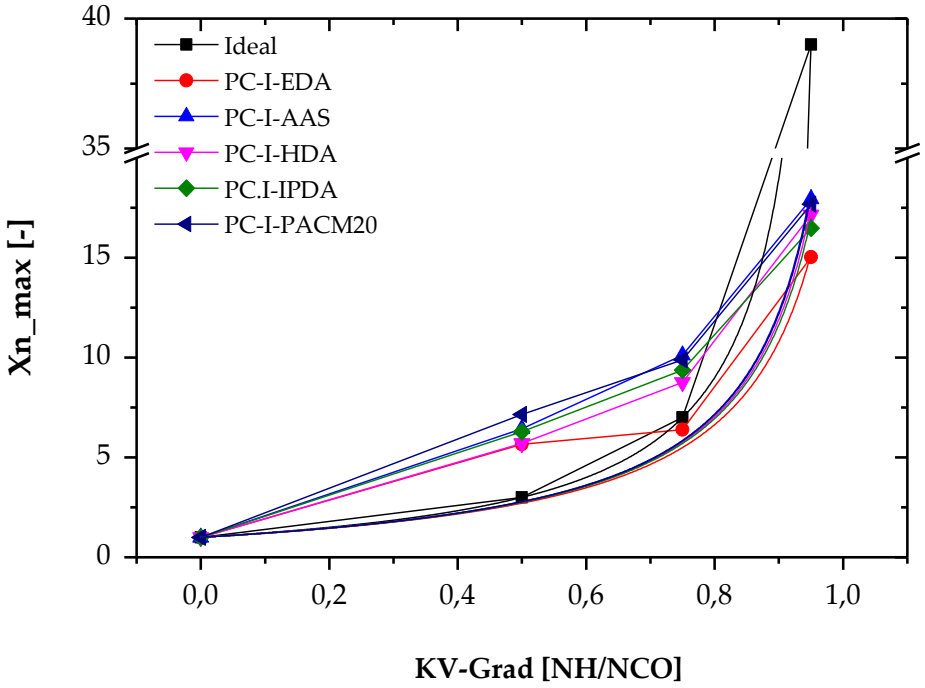


Abbildung 5-4 modifizierte Carother´s Funktion – Auftragung der Polymerisationsgrade Xn in Abhängigkeit der KV-Grade

In der Abbildung 5.4 sind die Kettenverlängerungsgrade gegen die gemessenen Polymerisationsgrade Xn_{max} aufgetragen. Die Polymerisationsgrade jeder einzelnen Prepolymer-Diamin Versuchsreihe mit PC-I-EDA, -AAS, -IPDA, -HDA und -PACM20 ist in Abhängigkeit des KV-Grades bei 0,5, 0,75 und 0,95 aufgetragen. Der ideale Kurvenverlauf der modifizierten Carother´s führt die theoretischen Polymerisationsgrade von 3, 7 und 39 auf.

Bei der Betrachtung der aufgetragenen Datenpunkte ist im Vergleich zu den theoretisch erwartenden Polymerisationsgraden festzustellen, dass im Bereich zwischen 0,5 und

0,75 alle Proben bis auf PC-I-EDA die erwarteten maximalen Polymerisationsgrade übertreffen. Dieser Trend könnte, wie im vorherigen Kapitel angesprochen, eine Ursache der Prepolymer-Wasser Reaktion oder die Folge der relativen GPC-Messmethode sein. Die Synthese von Polyurethan-Polyharnstoffen bei einem Verhältnis von 0,95 Diamin zu 1 Prepolymer zeigen jedoch Polymerisationsgrade kleiner als 39. Dies ist aus der Sicht der Additionspolymerisation verständlich, da die Reaktivitäten mit steigenden Kettenlängen abnehmen. Je länger die Polymerketten werden, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Kettenenden zweier Polymerketten zueinanderfinden und reagieren [144]. Die Umsatz-Zeit-Darstellung zeigt in diesem Fall, dass höhere Reaktionszeiten bei höheren Umsätzen benötigt werden. Die Reaktion wird hierbei über einen Reaktionszeitraum von 15 min betrachtet und die Reaktivitätsunterschiede einzelner Diamine mit dem PC-IPDI-Prepolymer untersucht. Außerdem ist der erreichte NCO-Wert höher als der theoretische NCO-Wert, was wiederum auf mehr NCO-Gruppen im Prepolymer deutet. Somit resultieren theoretische Diisocyanatprepolymer-Diamin Verhältnisse, die geringer sind und zudem noch niedermolekulare Diisocyanate im Prepolymer enthalten können.

Die qualitative Analyse der PC-IPDI-Diamin Reaktion ist mithilfe der Carother´s Funktion durchgeführt. Hierfür wurden die Einzeldatenpunkte der einzelnen PC-IPDI Versuchsreihen mithilfe der Carother´s Funktion gefittet und die Korrekturfaktoren a ermittelt.

Tabelle 5-3 Korrekturfaktoren der PC-IPDI Versuchsreihe im Kettenverlängererunterschuss

Probenreihe	a-Faktor [-]	Fehlerwert [-]	R^2 (Mn) [-]
PC-I-EDA	0,9228	*±0,0136*	0,907
PC-I-AAS	0,9442	*±0,0173*	0,791
PC-I-HDA	0,9390	*±0,0142*	0,872
PC-I-IPDA	0,9354	*±0,0184*	0,792
PC-I-PACM20	0,9427	*±0,0188*	0,751

Die Tabelle 5-3 führt die ermittelten a-Werte, sowie die R^2-Werte der angelegten Carother´s Funktionen auf. Hierbei ist der a-Wert die Reaktivitätskonstante über den gesamten r-Verlauf. Die Synthese von PC-I-EDA bei den Prepolymer-Diamin Verhältnissen von 0,5, 0,75 und 0,95 führt zu den geringsten Polymerisationsgraden, während die Reaktion von PC-I-AAS und PC-I-PACM20 die höchsten Gesamtwerte aufweisen. Die Reaktivitätsunterschiede für PC-IPDI sind somit wie folgt:

- PC-IPDI (r): AAS > PACM20 > HDA > IPDA > EDA

Die Reaktivitätsunterschiede, welche mit drei Datenpunkten ermittelt wurden, unterscheiden sich im Vergleich zu den Ergebnissen aus dem Kapitel 5.1.2.1 geringfügig. Die Ergebnisse zeigen, dass die Reaktion zwischen PC-IPDI und AAS zu den höchsten Polymerisationsgraden führt. Zudem ist die Reaktion von PC-IPDI mit HDA reaktiver als mit IPDA. Diese Aussage ist aufgrund von drei aufgenommenen Datenpunkten aussagekräftiger als die Werte, die in Kapitel 5.1.2.1 ermittelt wurden. Dennoch steht die Gesamtaussage zur Reaktion von PC-IPDI mit den einzelnen Diaminen nicht im Widerspruch. Die Aussage, dass das PC-IPDI mit EDA die geringsten Umsätze und mit PACM20 oder mit AAS zu hohen Umsätzen führt, sind zutreffend.

Im Weiteren beschreibt der R^2-Wert die Korrelation zwischen den Messpunkten und der angelegten Carother´s Funktion. Die R^2-Werte liegen zwischen 0,751 bis 0,907 und sind relativ gering und somit ist die Beschreibung der Prepolymer-Diamin Reaktion in Aceton über den *a*-Wert fehlerbelastet. Die Problematik hierbei ist, dass der Einsatz von drei Datenpunkten zur Beschreibung einer geometrischen Funktion wenig sind und die Umsätze bei 0,95 weit unterhalb des theoretischen Wertes von Xn gleich 39 ist. Die geringeren Polymerisationsgrade bei 0,95 und die hohen Polymerisationsgrade bei 0,5 bis 0,75 haben die geometrische Funktion abgeflacht. Nichtsdestotrotz können relative Vorhersagen um das Verhältnis von 0,75 getroffen werden, da in diesem Bereich die geplotteten Funktionen den experimentellen Ergebnissen am geringsten abweichen.

Die gesammelten Erkenntnisse über die einzelnen Selektivitäten, welche mittels der modifizierten Carother´s Funktion betrachtet wurde, stützen die theoretische Betrachtung der Diamin-Prepolymer Reaktion, jedoch sind weiterhin Fragen offen, wie zum Beispiel die Reaktivitätsunterschiede zwischen Diaminen mit unterschiedlichen Prepolymeren erklärt werden und was der Gesamtunterschied zwischen aliphatischen, cycloaliphatischen und ionischen Diaminen ist und welchen Einfluss diese Diamin-Typen auf die Prepolymer-Diamin Reaktion haben.

5.2 Löslichkeitsstudie der Prepolymer-Diamin Lösungen

Während der Synthese von Polyurethan-Polyharnstoffen hat sich gezeigt, dass die Dispersionseigenschaften stark von der Polymerzusammensetzung abhängt und somit der Pre-Dispersionsschritt, bzw. die Eigenschaft der kettenverlängerten Prepolymere in Aceton eine fundamentale Rolle spielt. In diesem Kapitel werden die Löslichkeitseigenschaften der synthetisierten Polyurethan-Polyharnstoffe in Aceton untersucht. Aufbauend auf dem Kapitel 4.3 werden die Eigenschaften der 18 Prepolymer-Diamin Kombinationen in Aceton unter Zuhilfenahme von dynamischer Lichtstreuung und Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Im Vordergrund des Kapitels 5.2.1 steht die Stabilitätsuntersuchung der Polymerlösung in Korrelation mit der Teilchengrößen-

änderung in Abhängigkeit der Standzeit der Polymerlösungen. Der dynamische Entmischungsprozess wird mikroskopisch untersucht und unter Zuhilfenahme der Rasterelektronenmikroskopie wird im Kapitel 5.2.2 die Teilchenstrukturen analysiert.

5.2.1 DLS- und Stabilitätsuntersuchung der Prepolymer-Diamine

Die acetonischen Prepolymer-Diamin Proben auf Basis PC-IPDI, PES-IPDI und PE-IPDI wurden auf 1 mg/ml verdünnt und vor Beginn der dynamisch Lichtstreuungsuntersuchung 2 h im Ultraschallbad vorbehandelt. Die Proben wurden anschließend nach 0 h, 1 h, 2 h und 24 h Standzeit untersucht. Die Ergebnisse werden getrennt nach den eingesetzten Prepolymeren vorgestellt und diskutiert. Zunächst werden die Ergebnisse der kettenverlängerten PC-IPDI-Proben vorgestellt.

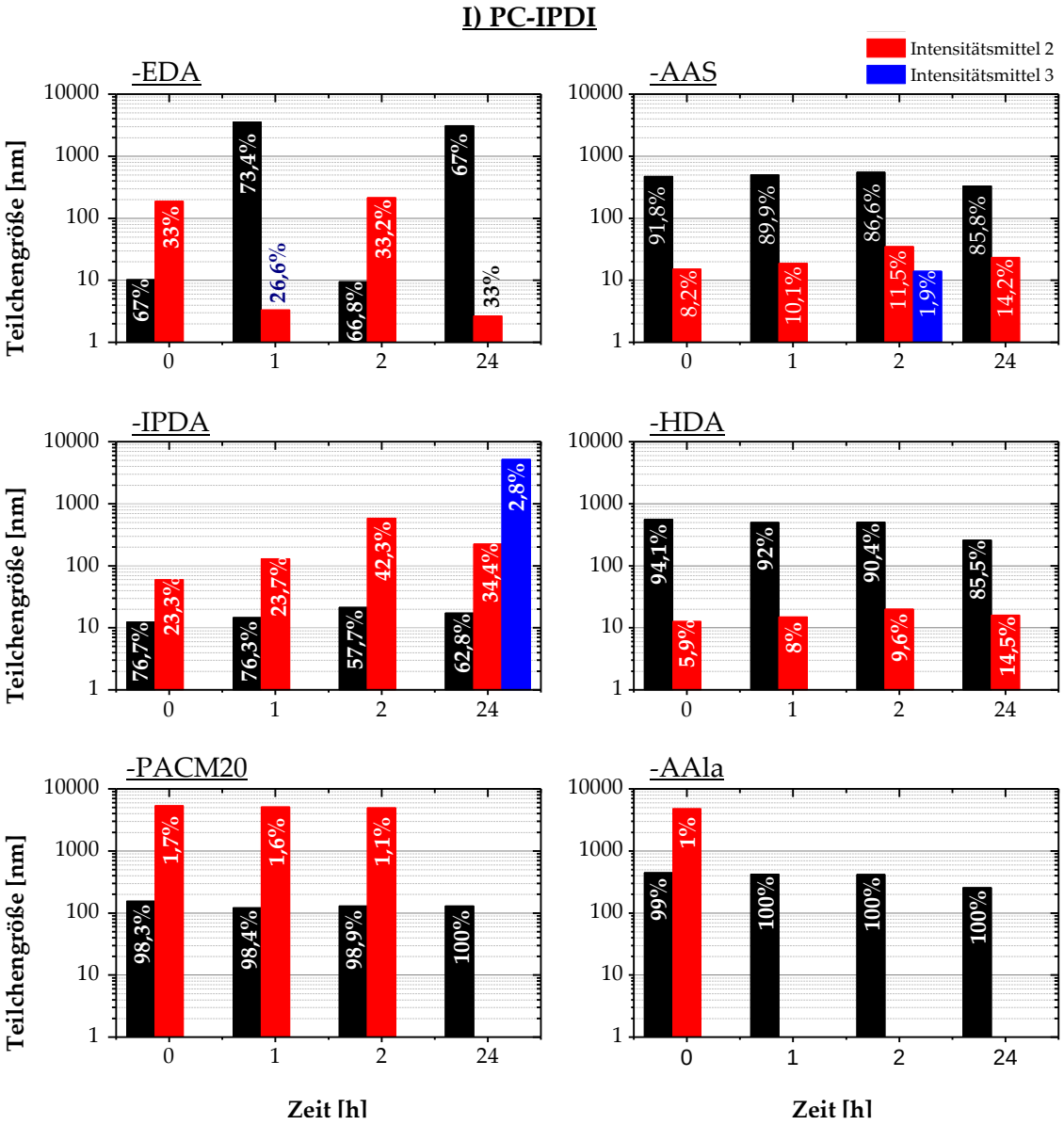


Abbildung 5-5 Auftragung der intensitätsmittleren Teilchengrößen der PC-I-Diamine in Aceton

Die DLS-Messergebnisse der Proben PC-I-EDA, -AAS, -IPDA, -HDA, -PACM20 und -AAla sind in der Abbildung 5-5 aufgetragen. Die eingebauten Diamin-Bausteine sind für alle Diagramme links oben abgebildet. Die Teilchengrößen sind logarithmisch gegen die Standzeit der Polyurethan-Polyharnstoff-Aceton-Mischungen aufgetragen. Die gemessenen intensitätsmittleren Teilchengrößen der Polymere in Aceton sind als Säulendiagramm dargestellt, wobei die schwarzen Balken das Intensitätsmittel 1, die roten Balken das Intensitätsmittel 2 und die blauen Säulen das Intensitätsmittel 3 auffassen. Die Flächenanteile der einzelnen intensitätsmittleren Teilchendurchmesser sind in den einzelnen Säulen mitaufgeführt. Eine monomodale Teilchengrößenverteilung entspräche einem Intensitätsmittel 1 mit 100 % Flächenanteil.

Die Teilchengrößen der Polyurethan-Polyharnstoffe in Aceton unterscheiden sich stark. Je nachdem welches Diamin für die Kettenverlängerung eingesetzt wurde, sind unterschiedliche Polymergrößenbereiche erkennbar. Keines der Diamine weist zu Beginn der Messreihe am Punkt 0 h eine monomodale Verteilung auf. Die Probe PC-I-AAla zeigt im Gegensatz zu den restlichen Proben eine Besonderheit auf, und zwar ist nach 1 h Standzeit eine monomodale Verteilung im Bereich von 100 nm bis 400 nm detektiert. Einen ähnlichen Verlauf konnte bei der Probe PACM20 beobachtet werden, wobei erst nach 24 h Standzeit eine Änderung der Teilchengrößenverteilung erkennbar ist. Hierbei ändert sich der Zustand von einer bimodalen Verteilung in eine monomodale Teilchengrößenverteilung und die zuvor signalisierten Makropartikel sind nach 24 h Standzeit nicht mehr detektierbar. Dies deutet in Kombination mit dem beobachteten Bodenrückstand auf die Separation von Makroclustern hin, welche mit längerer Standzeit der Probe weiter fortschreitet und einen Intensitätsverlust resultiert. Anhand von PC-I-HDA kann die stetige Intensitätsabnahme von größeren Teilchen beobachtet werden. Mit steigender Standzeit nehmen die Signale der kleineren Teilchen zu und die Intensitäten der größeren Teilchen ab. Bei den Proben PC-I-EDA und PC-I-IPDA konnte im Gegensatz zu PC-I-AAla, PC-IPACM20 und PC-I-HDA eine Zunahme an Makropartikeln gemessen werden. Diese Proben führen von Beginn an Teilchengrößen unterhalb von 20 nm und zeigen zum Zeitpunkt 0 zudem Polymerstrukturen oberhalb von 100 nm. Dies spricht für das Vorhandensein von gelösten Polymeren und stabilisierten Polymerpartikeln in Aceton, die nach der Ultraschallbadbehandlung mit steigender Standzeit aufgrund von attraktiven intermolekularen Wechselwirkungen zur Agglomeration führen. Die Agglomeration während der Versuchsmesszeit steigt und führt zur Detektion von Makropartikeln. Da die Proben zuvor in einem entmischten Zustand vorlagen und mittels Ultraschallbadbehandlung erneut gelöst wurden, sind das Messen von Agglomeraten, welche nicht vollständig gelöst wurden, denkbar. Diese nehmen im weiteren Verlauf an Größe und Intensität zu bis schließlich die Phasenseparation eintritt. Die Agglomeration,

sowie die Phasenseparation konnte nahezu für alle Lösungen nach den Messungen beobachtet werden. Lediglich die Probe PC-I-AAla führte zur keiner sichtbaren Phasenseparation nach keine signifikante Änderung der Teilchengröße über 24 h beobachtet werden. Für PC-I-AAS ist die Abnahme der Intensität 1 um 6 % nach 24 h in Verbindung mit der eingetretenen Ablagerung ein Indiz für die Kurzstabilität der PC-I-AAS Teilchen. Die ionischen Proben zeigen keine starke Erhöhung der Teilchengrößen auf. Die Teilchengrößen sind nahezu konstant und liegen im Bereich von mehreren Hundert Nanometern.

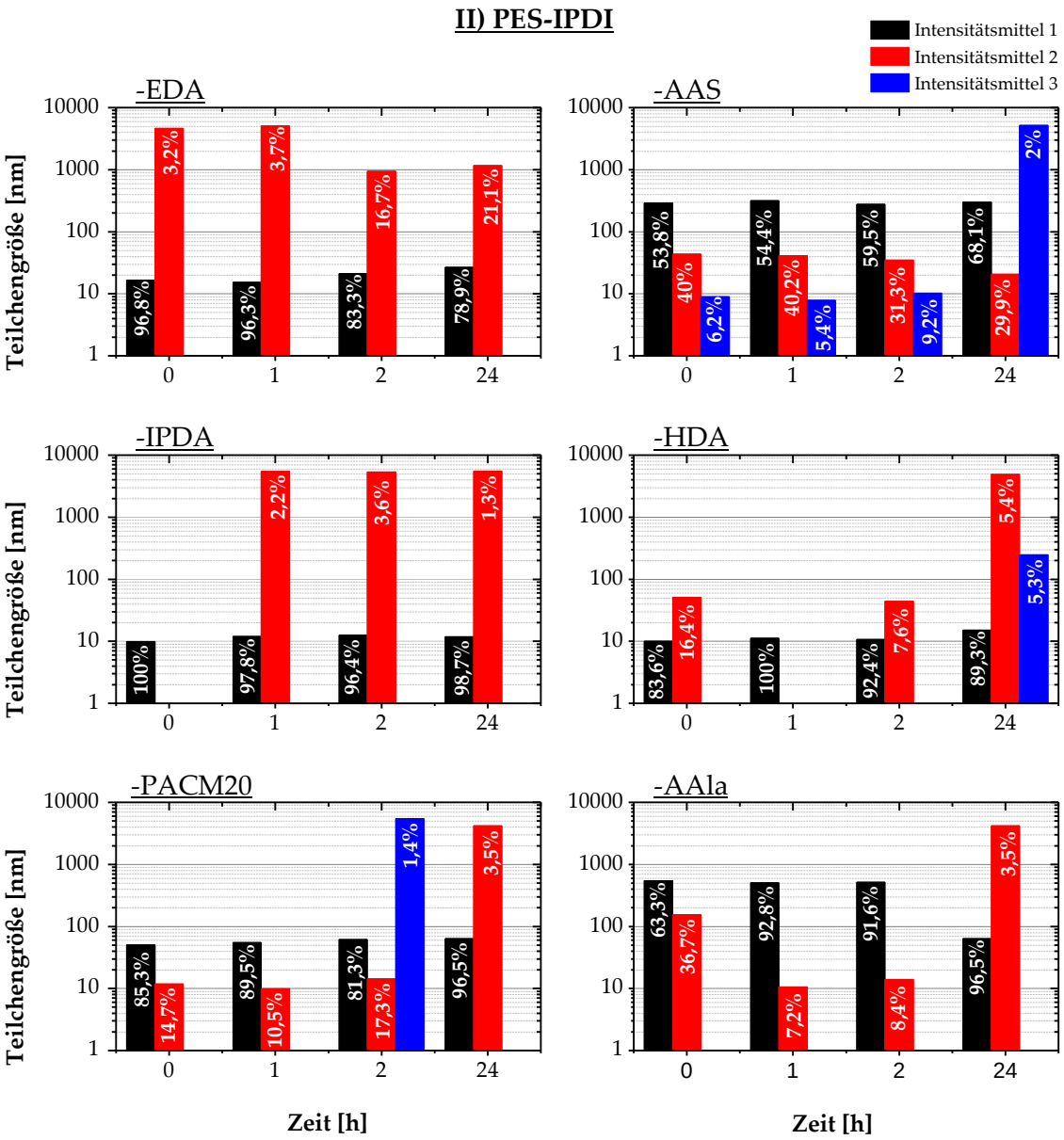


Abbildung 5-6 Auftragung der intensitätsmittleren Teilchengrößen der PES-I-Diamine in Aceton

Analog zu der PC-IPDI Versuchsreihe wurde die Teilchengrößenentwicklung der Polyurethan-Polyharnstoff-Proben auf PES-I-Basis in Abhängigkeit der Standzeit gemessen und aufgetragen.

In der Abbildung 5-6 sind die gemessenen DLS-Ergebnisse der Proben, PES-I-EDA, -AAS, -IPDA, -HDA, -PACM20 und -AAla aufgetragen. Die Diagramme sind nach den Diaminen sortiert und die Teilchengrößen sind in Abhängigkeit der Standzeit der Polyurethan-Polyharnstoff-Aceton-Mischungen aufgetragen. Die gemessenen intensitätsmittleren Teilchengrößen der Polymere in Aceton sind als Säulendiagramme dargestellt, wobei die schwarzen Balken das Intensitätsmittel 1, die roten Balken das Intensitätsmittel 2 und die blauen Balken das Intensitätsmittel 3 wiedergeben.

Analog zu der PC-IPDI Versuchsreihe sind für PES-IPDI Systeme ähnliche Tendenzen beobachtet worden. Die Proben PES-I-AAS, PES-I-IPDA, PES-I-HDA, PES-I-PACM20 und PES-I-AAla zeigen eine Zunahme der Partikeldurchmesser, sowie eine Makropartikelausbildung mit steigender Standzeit. Das Resultat, dass fünf von sechs Proben anfangs keine großen Strukturen (Agglomerate) signalisieren und erst mit steigender Beobachtungszeit große Polymercluster entwickeln, führt zum Schluss, dass der erneute Lösungsvorgang der Polyharnstoff-Polyurethan-Systeme bis auf PES-I-EDA im Ultraschallbad erfolgreich verlief. PES-I-EDA weist zu Beginn große Cluster auf, die vermutlich mittels Einsatzes des Ultraschallbads nicht zerstört werden konnten, jedoch nach 2 h Standzeit an Größe verlieren, aber zugleich an Intensität gewinnen. Nach 2 h wird erst eine Zunahme der Makropartikel beobachtet. Hierbei fällt auf, dass wie für die PC-I-Proben die ionischen Prepolymer-Diamine von Beginn an Strukturen oberhalb von 100 nm resultieren und diese über den Messzeitraum von 24 h konstant sind. Der Einfluss der ionischen Diamin-Segmente auf die Polymerlöslichkeit in Aceton ist ungewiss und gleicht eher dem stabilisierten Verhalten von Dispersionen.

Das Experiment wurde unter Einsatz von PE-IPDI statt PES-IPDI-haltigem Prepolymer wiederholt und die Änderung der Polymergrößen in Abhängigkeit der Standzeit der acetonischen Polymerlösung gemessen. In der Abbildung 5-7 sind die gemessenen DLS-Ergebnisse der Proben PE-I-EDA, -AAS, -IPDA, -HDA, -PACM20 und -AAla aufgetragen. Die Diagramme sind nach den Diaminen sortiert und die Teilchengrößen sind in Abhängigkeit der Standzeit der Polyurethan-Polyharnstoff-Aceton-Mischungen aufgetragen. Die gemessenen intensitätsmittleren Teilchengrößen der Polymere in Aceton sind als Säulendiagramm dargestellt, wobei die schwarzen Balken das Intensitätsmittel 1, die roten Balken das Intensitätsmittel 2 und die blauen Balken das Intensitätsmittel 3 wiedergeben.

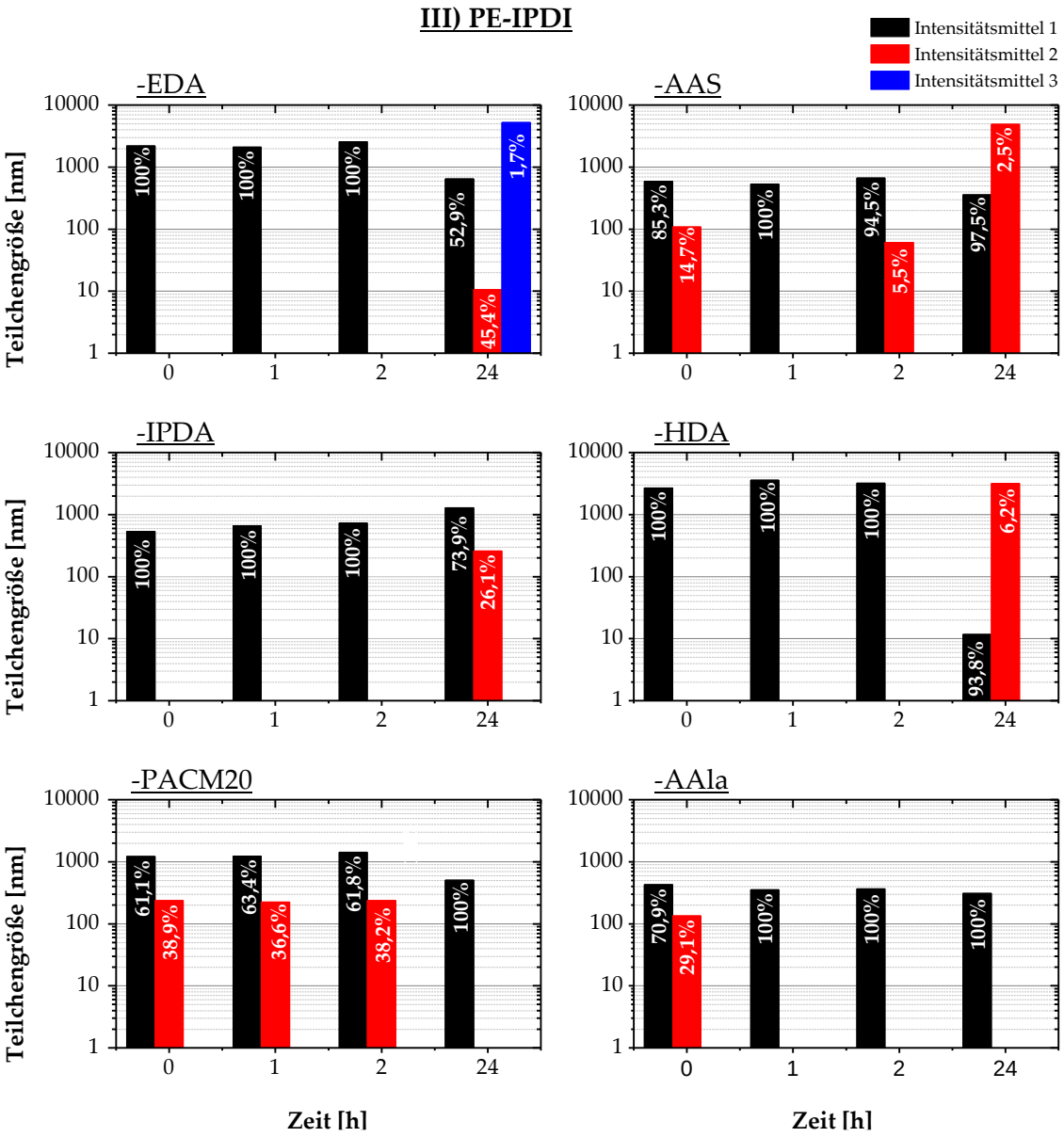


Abbildung 5-7 Auftragung der intensitätsmittleren Teilchengrößen der PE-I-Diamine in Aceton

Der Einsatz von Polyethersegmenten statt Polyester- oder Polycarbonaten im Polymer zeigt eine eher weniger stark ausgeprägte Dynamik von Polyurethan-Lösungen. Hierbei kann lediglich für die Proben PE-I-AAS und PE-I-IPDA eine schwache Erhöhung der Teilchengrößen nach 24 h Standzeit der Polymerlösung detektiert werden und für PE-I-EDA wurde eine Erhöhung der Teilchengröße auf ca. 5 µm mit einem intensitätsmittleren Anteil von 1,7 % gemessen. Diese Polymerlösung führt zugleich eine Spaltung der monomodalverteilten Teilchengrößen zu trimodal verteilten Teilchengrößen auf. Somit treten neben der Größenzunahme nach 24 h zeitgleich die Abnahme der Teilchengröße auf. Ein annährend ähnliches Verhalten konnte für die Probe PE-I-HDA gemessen werden, wobei in diesem Fall die Makropartikelanteile von 100 % auf 6,2 % fielen und Polymerstrukturen um 10 nm mit signalisiert wurden. Die Erhöhung der Teilchengröße wird

analog zu den PC-IPDI- und PES-IPDI Versuchsreihen betrachtet, wobei die Größenzunahme ein Indiz für die Destabilisierung stehen. Wie im vorherigen Abschnitt diskutiert, können neben der Agglomeration auch die Zunahme oder die Anwesenheit von Polymerstrukturen mit geringen Teilchengrößen mit Zunahme der Polymerlösungsstandzeit, auftreten. Während der Agglomeration können kurze oder in Aceton lösliche Polymere aus den Polymerclustern austreten und in Lösung verweilen, während der Rest der Polymercluster agglomerieren und gegeben falls sedimentieren. Somit sind Effekte, die lediglich die Abnahme der Teilchengrößen mit steigender Standzeit verantworten, nicht auf eine Verbesserung der Löslichkeit von Polymeren zurückzuführen. Diese stehen in Verbindung mit auftretenden Phasenseparationsvorgängen oder Polymerausfällen, welche als Bodensätze beobachtet werden. Die einzige Probe auf PE-IPDI Basis, welche nach 24 h eine sichtbare Phasenseparation aufwies, war PE-I-HDA. Da die Messungen von PE-I-Polyharnstoffen in Aceton keine kleinen Strukturen aufweisen, und nur Makropartikel detektierten, deutet dies auf vorhandene Agglomeratstrukturen bzw. auf organisierte Polymere in Aceton hin [145]. Hierfür werden mittels Rasterelektronenmikroskopie weitere Untersuchungen vorgenommen.

5.2.2 REM-Untersuchung der Prepolymer-Diamin-Partikel und Verfilmungseigenschaften

Zur Unterstützung der mittels Lichtstreuung gemessenen Ergebnisse wurden die acetonischen Polymerlösungen unter Einsatz der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die Polyurethan-Polyharnstoff-Kombinationen aus den mit EDA, AAS, IPDA, HDA, PACM20 und AAla umgesetzten PC-IPDI-, PES-IPDI- und PE-IPDI-Prepolymeren sind unter Betrachtung der Rasterelektronenmikroskopie analysiert worden. Die acetonischen Polymerlösungen wurden auf 1:500 (1 mg/ml) und 1:50000 (0,01 mg/ml) verdünnt und getrocknet. Hierbei wurden die Eigenschaften der Polymere in Lösung in konzentriertem Zustand und die Verfilmung der Proben, sowie die Partikelmorphologie von unverfilmten Polymerteilchen untersucht. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der PC-IPDI, PES-IPDI- und PE-IPDI Versuchsreihen getrennt voneinander betrachtet und diskutiert. Die Aufnahmen der sechs verschiedenen Prepolymer-Diamin Kombinationen sind als Bildmatrix in Abhängigkeit der Konzentration aufgetragen. Hierbei wurden repräsentative Ausschnitte aus mehreren REM-Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerungen eingefügt. Die vollständigen Aufnahmen sind im Anhang A7 beigefügt.

Zu Beginn werden die Ergebnisse der PC-IPDI Versuchsreihe vorgestellt, wobei die Aufnahmen von PC-I-EDA, PC-I-AAS, PC-I-IPDA, PC-I-HDA, PC-I-PACM20 und PC-I-AAla bei einer Verdünnung von 1 mg/ml zur Untersuchung der Filmmorphologie- und

bei einer Verdünnung von 0,01 mg/ml zur Untersuchung der Partikelstruktur-Eigenschaften präpariert wurden.

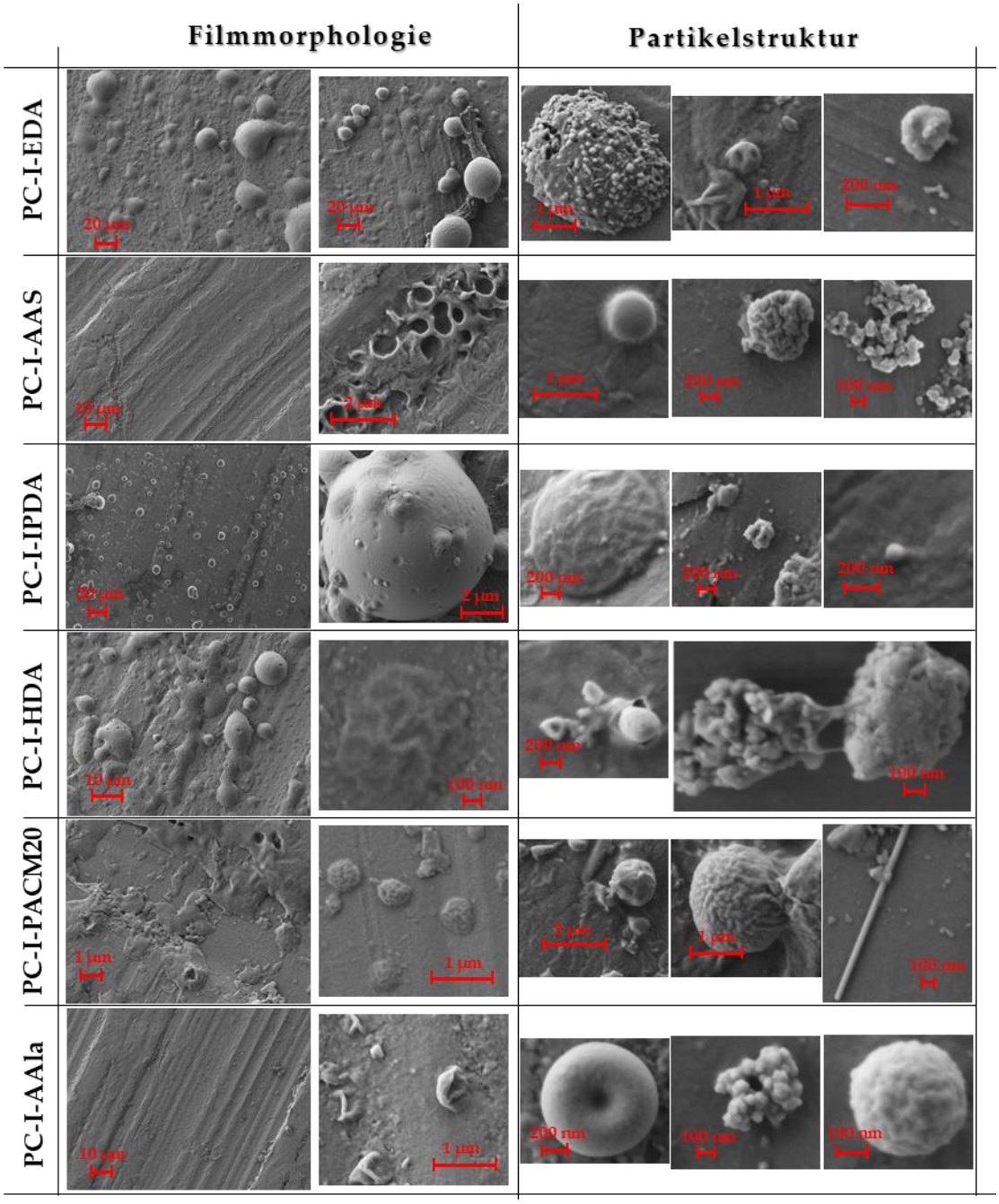


Abbildung 5-8 REM-Aufnahmen – Filmmorphologie und Partikelstrukturuntersuchung der PC-IPDI-Diamin Proben

In der Abbildung 5-8 sind die Teilausschnitte der Rasterelektronenmikroskopie Aufnahmen der kettenverlängerten PC-IPDI-Prepolymer abgebildet. Die unterschiedlichen Prepolymere wurden hierbei in verdünnter Lösung bei 1 mg/ml und in hochverdünnter Lösung bei 0,01 mg/ml präpariert und untersucht. In der linken Spalte sind die Aufnahmen der verdünnten Lösungen zur Untersuchung der Polymer- und Filmeigenschaften

aufgeführt, während in der rechen Spalte die hochverdünnten Lösungen zur Untersuchung der Partikelmorphologie abgebildet sind. Die Polymerfilme wurden bei einer Vergrößerung von 100 x bis 1000 x und die Polymerpartikel bei einer Vergrößerung von 1000 x bis 750000 x mikroskopiert.

Die REM-Untersuchung zeigt, dass die gemessenen Filme der PC-IPDI Polyharnstoffe in der rechten Spalte Parallelen untereinander aufweisen. Die nicht ionischen Proben, wie PC-I-EDA, PC-I-IPDA, PC-I-HDA und PC-I-PACM20 bilden mikrometergroße Domänen bzw. Makropartikel aus. Die Größen liegen im Bereich von 1 µm (PC-I-PACM20) bis hin zu 50 µm (PC-I-EDA). Im Gegensatz zu den nicht ionischen Proben sind für die ionischen Proben, wie für PC-I-AAS und PC-I-AAla keine mikrometergroßen Cluster detektiert worden. Der Einbau einer ionischen Diamin-Gruppe hat zu Folge, dass nach der Trocknung der Polymerlösung eine ebene Oberfläche resultiert. Für PC-I-AAS sind an der Polymerfilmgrenze kleine wabenförmige Strukturen abgebildet, während PC-I-AAla an der Filmgrenze verformte Partikel, die einige Hunderte Nanometer groß sind, aufweist. Die Aufnahmen der PC-IPDI-Polyurethane, die mit ionischen Diaminen umgesetzt wurden, bilden bei einer Konzentration von 1 mg/ml ebene Filme aus, wohingegen die mit nicht ionischen Proben Oberflächen mit mikrometergroßen Domänen ausbilden. Hierbei stechen besonders PC-I-EDA, PC-I-IPDA und PC-I-HDA heraus, da auf diesen Filmen annähernd einheitliche und kompakte Makropartikel auf den Oberflächen vorliegen.

Zur näheren Betrachtung der Partikelmorphologie sind die Proben bei einer geringeren Konzentration von 0,01 mg/ml in Aceton untersucht worden, um somit den Zustand vor der Filmbildung von Polyurethan-Polyharnstoffe in Aceton zu betrachten. Die verdünnten Proben wurden analog zu den konzentrierteren Proben angesetzt und ebenfalls vor der Auftragung und Trocknung im Ultraschallbad vorgelegt. Die Untersuchung zeigt, dass die Proben nicht verfilmen und somit einzelne Partikelstrukturen identifiziert werden können. Diese Protopartikel sind im acetonischen Medium entstanden und fassen Teilchen in unterschiedlichen Größen und Formen auf. Bei allen Proben sind nanometergroße Teilchen detektiert worden. Diese Kugeln sind ca. 10 nm groß und liegen isoliert bzw. als Kugelanhäufung (PC-I-AAla) vor. Für jede Probe wurden mehrere Polymermikrostrukturen gefunden, die sich von einer dichten Kugelform bis hin zu einer Stäbchenstruktur erstrecken. So wurden unter anderem Kugeln, aufgeplatzte Hohlkörper und sogar feine Polymerstäbe mit einer Länge von mehreren Hundert Nanometern und einer Breite von 20 bis 50 nm aufgezeichnet.

Für PC-I-HDA, PC-I-IPDA und PC-I-EDA wurden neben den bereits erwähnten Protostrukturen aus kleinen Partikeln, teilweise aufgeplatzte, sowie flache kugelförmige Formen detektiert und legen nah, dass diese Partikel zuvor als Hohlkörper vorlagen.

Auffallend ist, dass bei einer Verdünnung von 0,01 mg/ml nahezu keine Makropartikel gemessen werden konnten. Lediglich für PC-I-EDA sind Makropartikelstrukturen aufgenommen. Diese setzen sich aus vielen Einzelpartikeln, welche in einer kontinuierlichen Polymerphase eingebettet sind, zusammen. Das Fehlen der Pre-Makropartikelstrukturen für PC-I-IPDA, PC-I-HDA und PC-I-PACM20 lässt nicht unmittelbar auf geringere Partikel-Partikel-Interaktionen schließen, sondern ist das Ergebnis aus der Verdünnung der Polymerlösung, welche die Wahrscheinlichkeit der Agglomeration und Verfilmung aufgrund der geringeren räumlichen Nähe senkt. Die mittels der dynamischen Lichtstreuung gemessenen Anfangsgrößen der Polymer-Aceton-Mischungen sind in den REM-Aufnahmen wiederzufinden. Die gemessenen Makropartikel, der nicht ionischen PC-IPDI Proben sind, auch nach der Trocknung auf der Oberfläche der Polymerfilme detektiert worden und sind eine Folge der Agglomeration von Protopartikel. Die Verdünnung der Proben von 1 mg/ml auf 0,01 mg/ml zeigt die Protopartikelstrukturen bzw. für PC-I-EDA Probe das Agglomerat aus Hunderten Einzelpolymerpartikel. Für die ionischen Proben sind die bimodalen Teilchengrößenverteilungen, die unter Verwendung der DLS detektiert wurden, deckungsgleich mit den Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie. Diese gleichen einer dispersionsähnlichen Kugelform und sind 300 bis 500 nm groß, welche höchstwahrscheinlich bei der Trocknung von 1 mg/ml Lösungen verfilmen.

Parallel zu der PC-IPDI Versuchsreihe wurden die Proben auf Basis des PES-IPDI Prepolymers untersucht und die Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen in der Abbildung 5-9 dargestellt. Die unterschiedlichen Prepolymer-Diamine wurden hierbei in verdünnter Lösung bei 1 mg/ml und in hochverdünnter Lösung bei 0,01 mg/ml präpariert und untersucht. In der linken Spalte sind die Aufnahmen der verdünnten Lösungen aufgeführt, welche zur Untersuchung der Polymerfilme dienen, während in der rechten Spalte die hochverdünnten Lösungen zur Untersuchung der Partikelmorphologie, abgebildet sind.

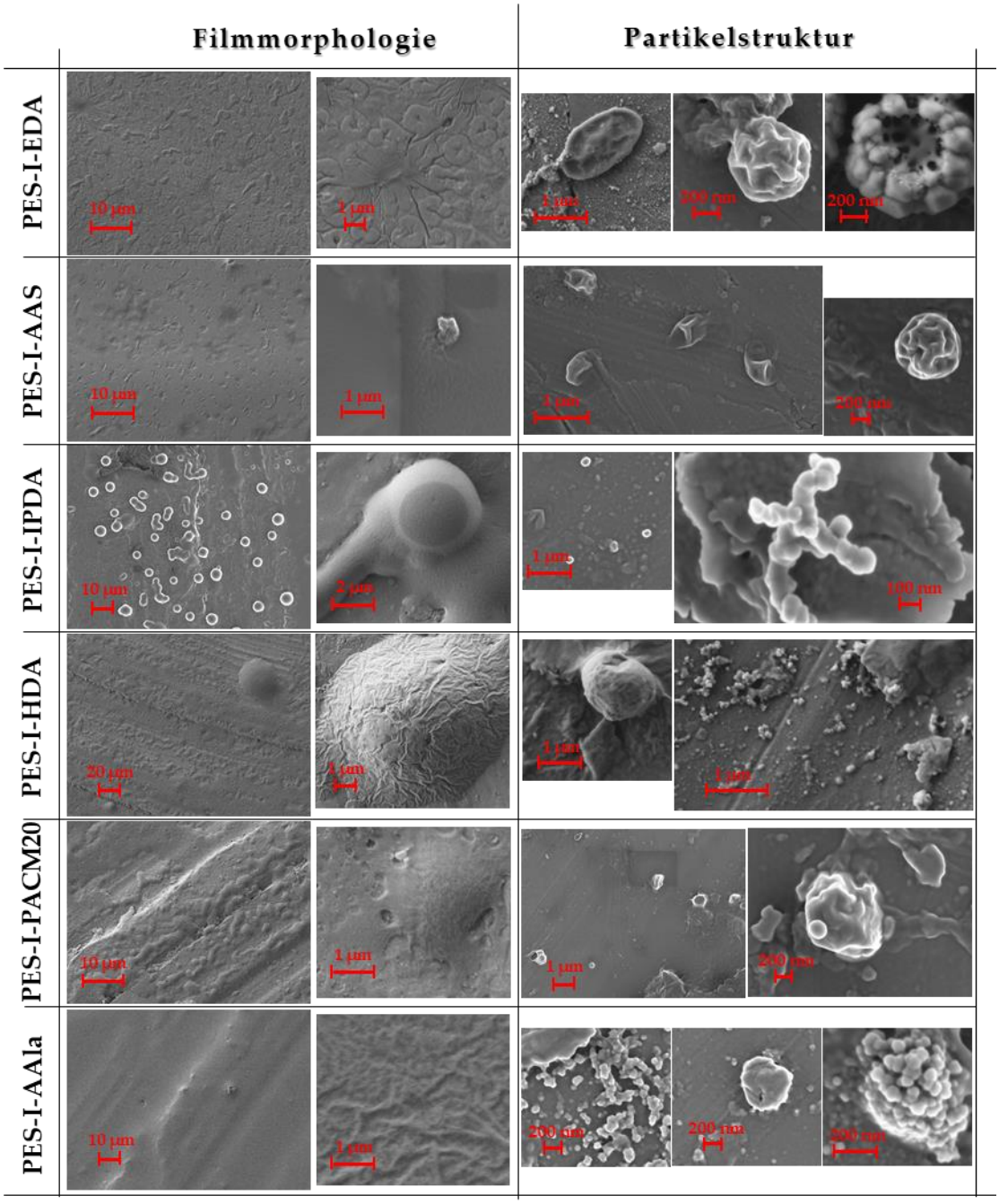


Abbildung 5-9 REM-Aufnahmen – Filmmorphologie und Partikelstrukturuntersuchung der PES-IPDI-Diamin Proben

In der Abbildung 5-9 ist zu erkennen, dass die Proben PES-I-EDA, PES-I-AAS, PES-I-IPDA, PES-I-HDA, PES-I-PACM20 und PES-I-AAla in Korrelation zu den gemessenen PC-IPDI Polyharnstoffen stehen. Die ionischen Proben bilden eine domänenfreie Oberfläche aus, während die nicht ionischen Proben zu Ausbildung von Domänen neigen. Zudem gleichen die Partikelstrukturen der ionischen PES-I-Polyharnstoffe denen von PC-I-AAS und PC-I-AAla. Hierbei konnte nur ein Unterschied festgestellt werden, und zwar führt PES-I-AAS im Vergleich zu PC-I-AAS teilweise zerstörte Hohlkugeln auf. PES-I-EDA ist als einzige nicht ionische Probe, frei von Makropartikeln bzw. frei von

Domänen. Jedoch gleicht das Oberflächenbild von PC-I-EDA einer spinodal-entmischten interpenetrierenden Heterophasenstruktur. Diese Art der Entmischung tritt spontan ein und könnte ein Hinweis auf die direkte Entmischung von PES-I-EDA während der Trocknung sein. Jedoch scheinen die aufgenommenen Bilder der Einzelpartikel im Widerspruch zu stehen. Die Beziehung, dass einige Teilchen in Lösung und wiederum andere als entmischte Agglomerate vorliegen, wäre eine Form der Erklärung. Alternativ wäre eine weitere Form der Erklärung, dass die Partikelmorphologie von PES-I-EDA auf die Ausbildung von organisierten Kugelstrukturen in Aceton zurückzuführen ist und die Ansammlung der Polymerkugeln zu Hohlkörper führt. Die Verformung solcher hohlen Körper während der Trocknung würde zu flachen Formen führen, welche dem aufgenommenen Bild der PC-I-EDA gleichen würde (Abbildung 5-9 – PES-I-EDA / Filmmorphologie).

PES-I-IPDA zeigt eine intensive Ausbildung von Makropartikeln und zudem führen die Partikel ein Muster auf, welches einer separaten zweiten Phase gleicht. Die Betrachtung der Partikelmorphologie in der rechten Spalte der Abbildung 5-9 zeigt keine Makrostrukturen, die die Ausbildung von Partikeln um mehrere Mikrometer, welche vor der Filmbildung zum Teil in acetonischer Phase gebildet werden, nahelegt. Die Untersuchung zeigt, dass die Polymerformen sich von Kugeln bis hin zu aufgeplatzten Hohlkörpern, sowie bis hin zu kleinen Agglomeraten erstrecken. Diese liegen jedoch in scharf definierten Phasengrenzen zwischen den Partikelstrukturen vor. PES-I-EDA zeigt analog zu PC-I-EDA eine geordnete Agglomeratstruktur auf. In der Abbildung ist ein Teilausschnitt des Agglomerates aufgeführt und im Anhang das Gesamtbild aufgeführt.

Die Protostrukturen von PES-IPDI-Polyharnstoffen sind im Vergleich zu PC-IPDI Polyharnstoffen einheitlicher und formen Partikel, wie Kugeln und Hohlkörper. Die gemessenen Teilchengrößen stehen im Einklang mit den Ergebnissen aus der dynamischen Lichtstreuungsuntersuchung (vgl. Abbildung 5-6). Die hydrodynamischen Durchmesser und Größenverteilungen von PES-I-EDA, PES-I-AAS, PES-I-IPDA, PES-I-HDA, PES-I-PACM20 und PES-I-AAla sind mit den REM-Aufnahmen begründbar und die Änderung der acetonischen Ausgangsgröße mit steigender Standzeit ist auf die fortschreitende Agglomeration zurückzuführen. Diese sind in den Filmmorphologie-Aufnahmen als Makrodomänen oder als einzelne Makropartikel registriert und die gemessenen Polymerstrukturen um 100 nm konnten für die Proben, welche im hochverdünnten Bereich präpariert wurden, ebenfalls detektiert werden.

Im letzten Abschnitt der Rasterelektronenmikroskopie-Analyse wurden die Proben auf PE-IPDI Prepolymer Basis in Abhängigkeit der Diamin-Komponente untersucht und in der folgenden Abbildung dargestellt.

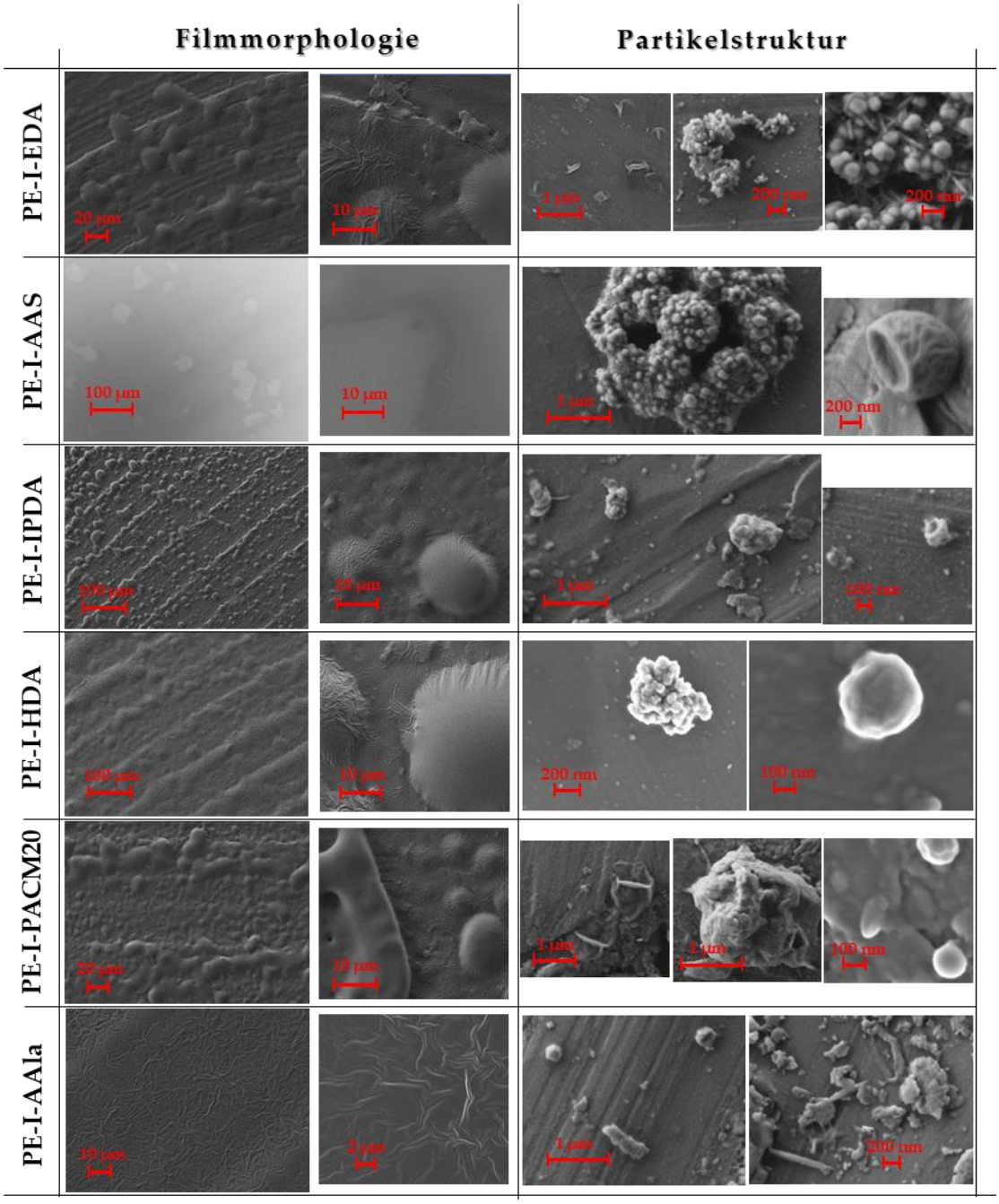


Abbildung 5-10 REM-Aufnahmen – Filmmorphologie und Partikelstrukturuntersuchung der PE-IPDI-Diamin Proben

In der Abbildung 5-10 sind die REM-Aufnahmen der PE-IPDI Versuchsreihe mit PE-I-EDA, PE-I-AAS, PE-I-IPDA, PE-I-HDA, PE-I-PACM20 und PE-I-AAla bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen, aufgetragen. Die linke Spalte führt die Aufnahmen der Filmmorphologie-Untersuchung auf, welche mit einer Konzentration von 1 mg/ml angesetzt und gemessen wurden, wo hingen die rechte Spalte die Partikelstrukturuntersuchung aufführt.

Die Filmuntersuchung der PE-IPDI Versuchsreihe zeigt, dass der Trend für nicht ionische Polymere weiterhin folgt. So enthalten die Filme, die aus nicht ionischen Proben bestehen, Makrodomänen bzw. Makropartikel, wohingegen ionische Diamine im Polymer zu ebenen Oberflächen führen. Die Makrostrukturen sind im Vergleich zu den vorherigen Proben stärker ausgeprägt, jedoch sind diese im Unterschied zu den vorherigen Proben, eher geneigt, Domänen auszubilden.

Die Partikelstrukturuntersuchung zeigt, dass diesmal große Agglomeratcluster für PE-I-EDA und PE-I-AAS registriert wurden. Für PE-I-EDA sind diese Komplexe, zusammengebaut aus nadel- und kugelförmigen Partikeln, während PE-I-AAS-Agglomerate aus Polymerkugeln geformt sind. Darüber hinaus sind geplatzte Hohlformen bei den PE-I-EDA, PE-I-AAS, PE-I-IPDA, PE-I-HDA Aufnahmen detektiert worden. Kleine Polymerkugeln tauchen bei allen Proben auf und Polymerstäbe konnten lediglich für PE-I-EDA und für PE-I-AAla gemessen werden. Auch hierbei kann die Evolution von Protopartikeln zu Makrogebilden erklärt werden. Hierbei sind die Makrostrukturen, die unter Verwendung der dynamischen Lichtstreuung gemessen wurden, in den REM-Aufnahmen vertreten. Lediglich PE-I-HDA ist nicht eindeutig zuordnungsbar und führt in den Aufnahmen kleine Agglomerate unterhalb 1 µm auf. Dies könnte jedoch aus der Präparation der hochverdünnten Proben resultieren, da diese bei einer Konzentration von 0,01 mg/ml aufgenommen wurde, während in der dynamischen Lichtstreuung die Konzentration von 1 mg/ml betrachtet wurde. Es ist somit nicht auszuschließen, dass für PE-I-HDA bei höherer Konzentration, die unförmigen Agglomerate unterhalb von 1 µm bis auf mehrere Mikrometer anwachsen. Ein weiterer Unterschied ist, das Fehlen von Partikeln um ca. 10 nm. Die Versuchsreihen auf PES-I- und PC-I-Basis weisen konstant kleine Polymerstrukturen auf, wobei lediglich für die Proben PE-I-EDA und PE-I-HDA nach 24 h Standzeit erst kleine Polymerstrukturen um 10 nm gemessen wurden. Ein Unterschied, der sich aus den REM-Aufnahmen herauskristallisiert, ist, dass die PE-I-Proben verhältnismäßig, hohe Anteile an großen Polymerkomplexen aufweisen und kleine Polymerkugeln schwach, bis gar nicht vorhanden sind. Die Detektion von kleineren Strukturen um 10 nm, welche in der DLS-Untersuchung nach 24 h gemessen wurden, legt nahe, dass kleine Gebilde mit hoher Wahrscheinlichkeit vorhanden sind, jedoch die Intensitäten aufgrund der geringen Größe und Häufigkeit sinken.

5.3 In situ dynamische und statische Lichtstreuung zur Untersuchung des Kettenverlängerungsprozesses

Der Aceton-Prozess zur Synthese von Polyurethandispersionen verläuft in mehreren Stufen und nach der Synthese des Prepolymers erfolgt im darauffolgenden Schritt die Kettenverlängerung in Aceton. Hierbei werden nicht ionische und ionische Diamine zur Erhöhung der Molmassen und zur Darstellung von dispergierfähigen Polyurethanen bzw. Polyurethan-Polyharnstoffen genutzt. Dieser Schritt erfolgt in Lösung, wobei das Prepolymer zunächst in Aceton gelöst wird und die Diamine mit Wasser versetzt, zur Polymerlösung zugegeben werden. Das Polymerisationsverfahren, welches zur Beschreibung der Prepolymer-Diamin Reaktion verwendet wird, ist die Lösungspolymerisation. Jedoch sind die synthetisierten Polyurethan-Polyharnstoffe lediglich teilweise löslich in Aceton. Im vorherigen Kapitel 5.2 konnte gezeigt werden, dass die Eigenschaften von Polyurethan-Polyharnstoffen in Aceton von der Rohstoffkombination und von der Zeit abhängen. Bei einigen Systemen sind von Lösungen auszugehen, welche mit steigenden Ruhezeiten, zu Agglomeration neigen. Einige wiederum vor allem die Prepolymer-Diamine mit ionischen Segmenten zeigen von Beginn an, große Polymercluster, welche zum Teil in Aceton stabil sind.

In diesem Kapitel, wird ausgehend von den bisherigen gesammelten Ergebnissen, die Reaktion von Prepolymeren mit Diamin in situ gemessen. Unter Verwendung einer Multiwinkellichtstreuungsanlage sind Polymergrößen in Lösung detektierbar und die Änderung der Prepolymergröße nach der Zugabe von Diaminen in Abhängigkeit der Zeit betrachtbar.

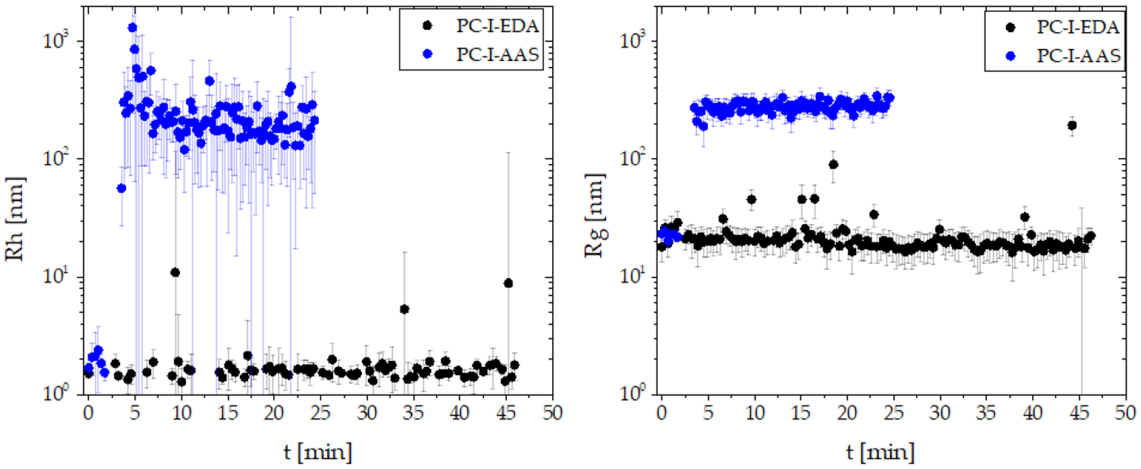


Abbildung 5-11 in situ Multiwinkellichtstreuungsuntersuchung – Auftragung von Rh (links) und Rg (rechts) in Abhängigkeit der Messzeit

In der Abbildung 5-11 sind die gemessenen hydrodynamischen Radien sowie die Gyrationsradien vom Prepolymer sowie von der Prepolymer-Diamin Mischung aufgetragen. Die Polymergrößen wurden, wie in Kapitel 3.3.8 beschrieben, über einen Zeitraum von 25 bis 45 min gemessen. Die Abbildung führt die Messdaten, die bis zur dritten Minute von der acetonischen Prepolymerlösung aufgenommen wurden, sowie die anschließenden Polymergrößen der Prepolymer-Diamin Mischung (> 3 min) auf. Die schwarzen Messdaten sind die Ergebnisse, welche nach der Zugabe von EDA und die blauen Messdaten sind, die Ergebnisse, welche nach der Zugabe der AAS-Lösung aufgenommen wurden. Die Änderung der Teilchengrößen nach der Diaminzugabe wurde mit fortschreitender Messzeit aufgenommen. Die Prepolymer-Diamin Mischung gleicht hierbei einer Kettenverlängerungsreaktion im nicht-gemischten Zustand. Hierbei fällt auf, dass R_H und R_G denselben Verlauf registrieren. Das Prepolymer PC-IPDI ist bis zur Zugabe von EDA oder AAS, nahezu konstant und signalisiert hydrodynamische Radien um 1 bis 3 nm und einen Gyrationsradius um 20 nm. Die Änderung der Größen erfolgt erst nach der Zugabe von AAS, wobei die Polymergrößen bis auf ca. 200 bis 300 nm rapide ansteigen. In den ersten Minuten nach der AAS-Zugabe sind sogar hydrodynamische Radien bis 1000 nm detektiert worden, welche nach wenigen Minuten bis auf 300 nm wieder abfielen. Der R_G-Verlauf der Prepolymer-AAS-Mischung bleibt bei ca. 250 nm nahezu konstant. Der rapide Anstieg der Teilchengrößen nach der Zugabe von AAS ist für die Prepolymer-EDA Mischung nicht beobachtet worden. Hierbei sind lediglich Fluktuationen in den Messsignalen zu erkennen. Die Gyrationsradien signalisieren Schwankungen im Bereich von 30 nm, 40 nm, 80 nm und sogar im Bereich von 200 nm. Hierbei ist die Interpretation der Gyrationsradien eingeschränkt, da die Erhöhung von R_G nicht unmittelbar auf die Umsetzung der Prepolymere mit EDA zurückzuführen ist und die Folge von Polymeranhäufungen sein könnte. Reaktionen von Prepolymeren mit Diaminen im nicht gerührten Zustand sind weniger wahrscheinlich, aber nicht auszuschließen. Die Messung über einen Zeitraum von 40 min kann zu einzelnen Polymerreaktionen führen. Die Betrachtung des Gesamtsystems ist hierbei von Interesse und die Änderung des Prepolymerzustands nach der Zugabe von Diaminen steht im Vordergrund. Die Tatsache, dass die Zugabe von AAS direkt zu riesigen Strukturen führt, legt nah, dass die Cluster nicht unmittelbar die Folge einer Reaktion sind, sondern auf AAS-Agglomerate zurückführen sind. Die ionischen Diamine resultieren somit eine wässrig-ionische Phase in Aceton. Unter Einsatz von EDA ist dieser Effekt nicht zu beobachten, jedoch zeigen Einzelsignale, dass die Detektion von größeren Strukturen auftritt, jedoch nicht signifikant verläuft. Diese Messergebnisse geben einen neuen Blickwinkel auf die Prepolymer-Diamin Reaktion und diese gilt es im nächsten Schritt unter dem Einsatz der dynamischen Lichtstreuung näher zu untersuchen. Hierfür wurden in Kapitel 5.3.1

die hydrodynamischen Teilchengrößen von PC-IPDI, PES-IPDI und PE-IPDI mit EDA, IPDA und AAS aufgenommen.

5.3.1 In situ dynamische Lichtstreuung zur Untersuchung der Prepolymer-Diamin Reaktion in Aceton

Die Kettenverlängerungsreaktion in Aceton zieht mit dem steigenden Polymerisationsgrad die Änderung der Polymerstrukturen nach. Die Änderung der Polymergrößen in Aceton wird hierbei unter Einsatz der dynamischen Lichtstreuung untersucht und die Änderung der Teilchengröße mit fortschreitender Reaktionszeit in Aceton gemessen. Hierfür wurde wie im vorherigen Kapitel 5.3 die Prepolymerlösungen auf 10 %FK verdünnt und die Prepolymerlösung zunächst einzeln gemessen. Nach der Referenzmessung wurde zur Küvette eine Diaminlösung im stöchiometrischen Verhältnis von 1 äq zur acetonischen Prepolymerlösung zugegeben, umgerührt und mittels der dynamischen Lichtstreuung untersucht. 10 Messpunkte wurden ca. 30 sek nach der Zugabe der Diaminlösung in einem Zeitraum von 0,5 min bis ca. 20 min aufgenommen (vgl. Kapitel 3.3.7.3). Hierbei wurden die Reaktionen zwischen PC-IPDI, PES-IPDI und PE-IPDI mit den Diaminen EDA, AAS und IPDA untersucht. Die Auftragung der intensitätsmittleren Teilchengrößen nach der Reaktionszeit ist graphisch in der folgenden Abbildung aufgetragen.

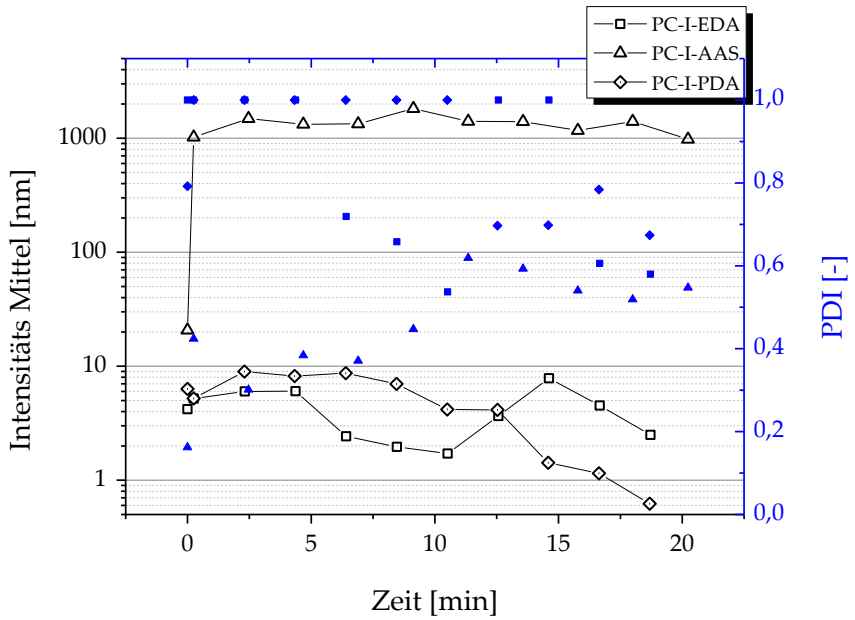


Abbildung 5-12 in situ DLS– intensitätsmittlere Teilchengrößen der PC-IPDI Versuchsreihe in Abhängigkeit der Messzeit

In der Abbildung 5-12 sind die gemessenen intensitätsmittleren Teilchendurchmesser der PC-IPDI-Diamin Mischungen in Abhängigkeit der Messzeit aufgetragen. Das Pre-

polymer weist zu Beginn der Messung eine Größe von ca. 5 bis 20 nm auf und unmittelbar nach der Zugabe der Diamine bei 0,5 min folgt eine Änderung der hydrodynamischen Teilchengrößen. Wie im Kapitel 5.3 bereits beschrieben, folgt nach der Zugabe von AAS ein rapider Anstieg der Teilchendurchmesser, während die nicht ionischen Diamine wie EDA und IPDA zunächst keine Änderungen registrieren. Nach ca. 5 bis 10 min wird für die Mischung von PC-IPDI mit EDA und für die Mischung von PC-IPDI mit IPDA eine Verringerung der Teilchengröße beobachtet. Die Zugabe von IPDA entspricht fast einem monoton sinkenden Kurvenverlauf, wohingegen die Zugabe von EDA nach ca. 3 min zwischen 2 nm und 9 nm schwankt.

Die Ergebnisse der PES-IPDI-Diamin Versuchsreihe resultiert einen ähnlichen Kurvenverlauf und sind parallel zu der PC-IPDI-EDA/AAS/IPDA Versuchsreihe unter denselben Bedingungen gemessen worden. Die Ergebnisse der in situ DLS Messung von PES-IPDI sind in der Abbildung 5-13 aufgetragen.

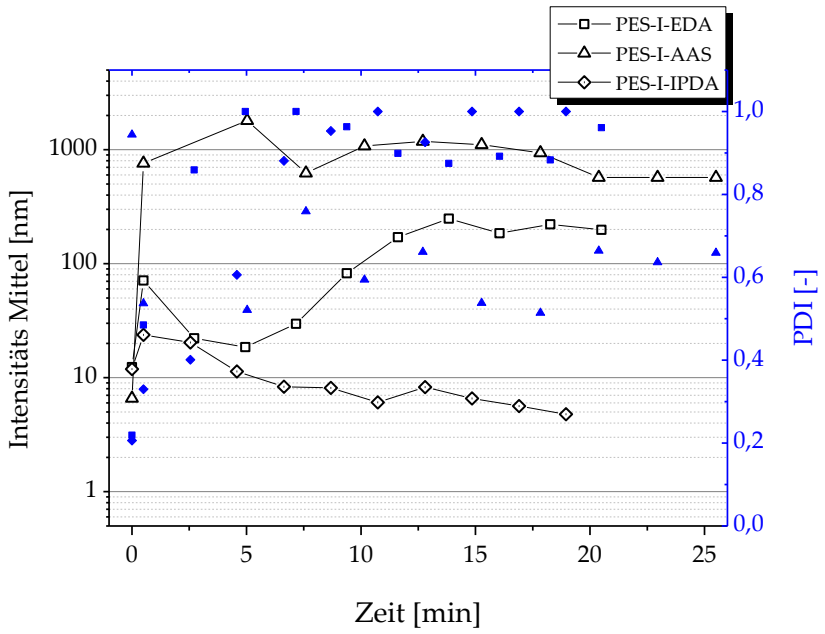


Abbildung 5-13 in situ DLS – intensitätsmittlere Teilchengrößen der PES-IPDI Versuchsreihe in Abhängigkeit der Messzeit

Die Abbildung 5-13 beschreibt den gemessenen intensitätsmittleren Teilchendurchmesserverlauf von acetonischen PES-IPDI Prepolymeren mit den Diaminen EDA, AAS und IPDA. Die Zugabe von AAS verläuft nahezu äquivalent zum Kurvenverlauf von PC-IPDI, wobei die Größen unmittelbar nach der Zugabe von AAS auf ca. 1 µm ansteigen. Im Gegensatz zu der PC-IPDI-Diamin Messreihe zeigen die Mischungen der PES-IPDI Lösung mit EDA und IPDA einen leichten Anstieg der Teilchengröße. Für die PES-I-IPDA Mischung sinken die Teilchengrößen anschließend wieder. Die Umsetzung von PES-IPDI mit EDA zeigt hingegen nach 5 min einen weiteren Anstieg der Teilchengröße auf 100 nm bis 200 nm.

Die Untersuchung von PE-IPDI-Prepolymeren mit EDA, AAS und IPDA werden in der folgenden Abbildung aufgeführt.

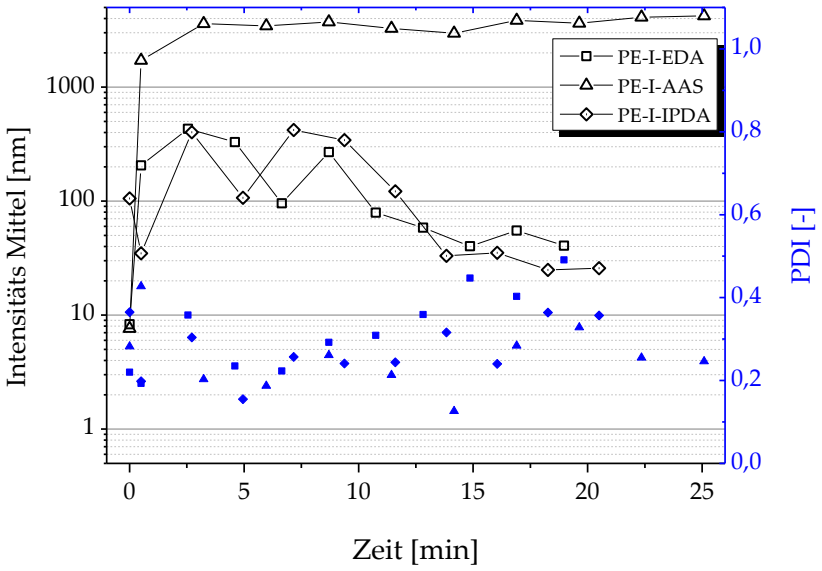


Abbildung 5-14 in situ DLS– intensitätsmittlere Teilchengrößen der PE-IPDI Versuchsreihe in Abhängigkeit der Messzeit

Die Abbildung 5-14 beschreibt den gemessenen intensitätsmittleren Teilchendurchmesserverlauf von acetonischen PE-IPDI-Prepolymeren mit den Diaminen EDA, AAS und IPDA. Die Zugabe von AAS zur PE-IPDI Lösung verläuft nahezu äquivalent zum Kurvenverlauf von PC-IPDI und PES-IPDI mit AAS und unterscheidet sich im Wesentlichen in der Größe der gemessenen Teilchengrößen und ist mit 2 µm bis 4 µm mehr als doppelt so groß wie die gemessenen Strukturen der PC-I-AAS und PES-I-AAS Mischungen. Die Zugabe von EDA und IPDA zur PE-IPDI Prepolymerlösung weicht ebenfalls von den vorherigen Prepolymeversuchsreihen ab und es resultieren PE-IPDI-Diamin Mischungen um 100 nm bis 500 nm, welche bis 10 min stark schwanken und anschließend auf unter 30 nm fallen. Vor jeder Messung wurden als Referenz die Teilchengrößen der Prepolymere gemessen. Anschließend wurden die KV-Lösungen mit AAS, EDA oder IPDA zugegeben. Bei dem Versuch mit PE-IPDI und IPDA fällt auf, dass die Teilchengröße des Prepolymers PE-IPDI vor der Diaminzugabe bei 100 nm liegen. Die Prepolymere wurden vor der Reaktion im Messgerät unter Verwendung eines Ultraschallbads vorbehandelt. Jedoch ist bei dem Versuch von PE-IPDI mit IPDA noch ein Rest an Prepolymer-Makrostrukturen zu erkennen. Die Tatsache, dass das PE-IPDI Prepolymer als einzige Probe, Makrostrukturen resultiert und die umgesetzten PE-I-Polyharnstoffe nahezu alle im mikrometergroßen Bereich liegen, legt nah, dass das PTHF-Segment im Prepolymer die Löslichkeit in Aceton verringert oder die Entmischung der Polymerketten resultiert. Dieser Effekt kann das Resultat der intramolekularen Entmischung der Polymerketten

sein, wobei die PTHF-Segmente im Prepolymer oder Polyurethan-Polyharnstoff mit den Urethan-Segmenten bzw. mit den Harnstoff-Segmenten entmischen [145]. Die Zugabe von wässriger Diaminlösung ist verantwortlich für die Anfangsänderung der Teilchendurchmesser. Für die Zugabe von AAS liegt es nah, dass ionische Diamine in Aceton aufgrund der Unlöslichkeit der Sulfonatgruppen von AAS, zu der Zunahme der Teilchengrößen führen. Somit tritt die Teilchenbildung bedingt durch die Agglomeration bzw. der Strukturierung von AAS in Aceton ein und wird stabilisiert durch das Wasser. Mit eintretender Reaktion entstehen „amphiphile Polyurethane" mit acetonlöslichen und acetonunlöslichen Polymersegmenten. Die Verträglichkeit von EDA und IPDA mit der acetonischen Prepolymerlösung ist signifikanter als die von AAS und zeigt ein prepolymerabhängiges Verhalten. So ist die Kombination von PC-IPDI mit EDA und IPDA über den Messzeitraum von 10 min konstant und resultiert anschließend eine Abnahme der Partikelgrößen, wohingegen für die Zugabe von nicht ionischen Diaminen mit einem signifikanten Anstieg der Teilchengrößen verbunden sind, welche anschließend mit steigender Messzeit fluktuieren. PES-IPDI zeigt jedoch unter Zugabe von EDA und IPDA ein unterschiedliches Verhalten. Nach dem Anstieg der Teilchengröße, unmittelbar nach der Zugabe der Reagenzien, sinken die Größen der PES-I-IPDA Polymere, während die Größen der PES-I-EDA Polymere nach ca. 5 min weiter zunehmen.

Um einen optischen Vergleich zu haben, wurden die Küvetten nach der Messung fotografiert und in der folgenden Abbildung aufgeführt.

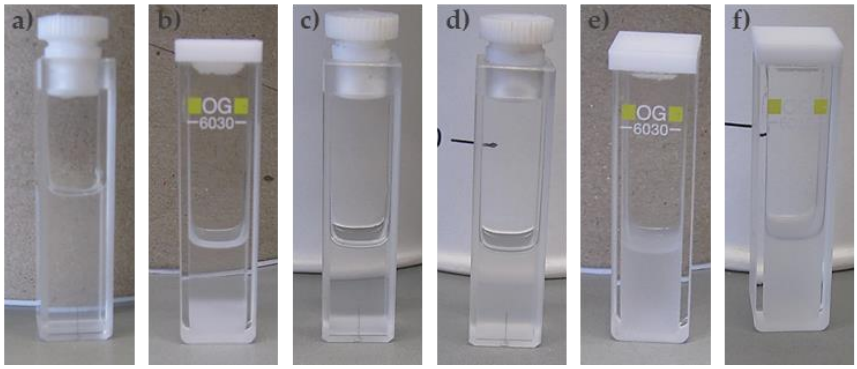


Abbildung 5-15 Fotografie der Messküvetten nach den in situ DLS Messungen mit a) PC-IPDI + EDA-Lsg., b) PC-IPDI + AAS-Lsg., c) PES-IPDI + EDA-Lsg., d) PES-IPDI + AAS-Lsg., e) PE-IPDI + EDA-Lsg. Und f) PE-IPDI + AAS-Lsg.

In der Abbildung 5-15 sind die Probenlösungen von a) PC-I-EDA, b) PC-I-AAS, c) PES-I-EDA, d) PES-I-AAS, e) PE-I-EDA und f) PE-I-AAS dargestellt. Die ionischen Proben b), d) und f) zeigen eine Trübung der Lösung und die Probe PC-I-AAS zeigt zudem einen starken Ausfall. Ein ähnliches Verhalten wurde für a) mit PC-I-EDA ebenfalls beobachtet, wobei eine hochviskose klare Phase sich am Boden der Küvette abgesetzt hat. Die PE-IPDI Versuchsreihe zeigt hierbei, dass für die nicht ionischen sowie für die ionischen

Proben die Lösung nach der Messung trüben und sind in Verbindung mit den detektierten Polymergrößen auf eine Polymerdispersion zuschließen.

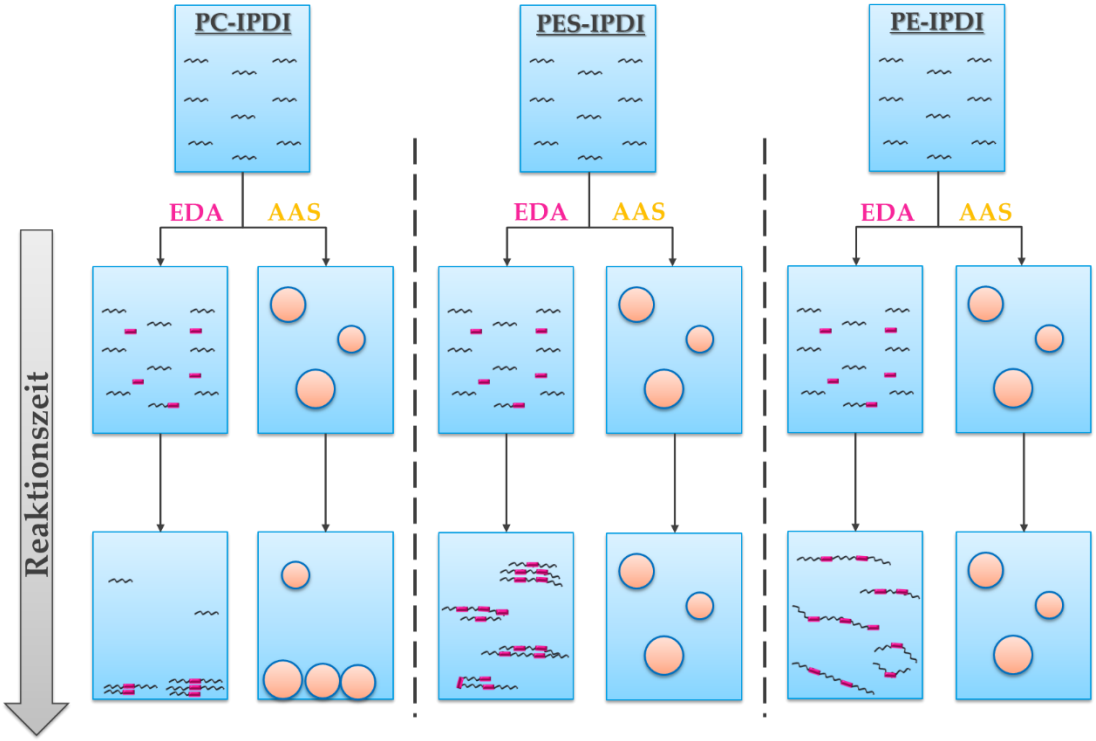


Abbildung 5-16 Übersicht der Teilchengrößenänderung und Ablagerungseffekten, während der Prepolymer-Diamin Reaktion im nicht gerührten Zustand

In der Abbildung 5-16 ist das Schema der Prepolymer-Diamin Reaktion in einem nicht-gerührten Zustand dargestellt. Die Umsetzung von Prepolymer mit EDA führt in der Theorie zu größeren Polymerkettenlängen, wobei die Ergebnisse zeigen, dass die PC-I-EDA Polymerketten unmittelbar nach der Reaktion ausfallen, wohingegen die PES-I-EDA Polymerketten während der Reaktionszeit von 20 bis 25 min stabil in Lösung sind. Die Mischung aus dem PES-IPDI Prepolymer und dem Diamin EDA führt unter Ausbildung attraktiver Wechselwirkung zwischen den Polymerketten zur Vergrößerung der hydrodynamischen Teilchendurchmesser. Für die PE-I-EDA Polymerketten resultieren die Zunahme der Teilchengrößen und die anschließende Abnahme der Teilchengrößen. Die Fluktuation der hydrodynamischen Größen mit fortschreitender Messzeit führt zum Schluss, dass die Polymerketten in Aceton interagieren und die Fluktuation der hydrodynamischen Teilchengrößen das Resultat von Umorientierungsprozessen oder Ausbildung von stabilen Polymerphasen in Aceton sind. Jedoch haben alle Prepolymere eine Gemeinsamkeit, und zwar führt die Zugabe von AAS zur Prepolymerlösung zu mikrometergroßen Strukturen. Diese sind bis auf die Mischung von PC-IPDI mit AAS stabil innerhalb der Reaktionszeit bzw. innerhalb der Messzeit von ca. 25 min.

5.4 Fazit der diskontinuierlichen Prepolymer-Diamin Synthese

In diesem Kapitel wurde die Reaktion zwischen Prepolymeren und einzelnen Diaminen untersucht. Der Einfluss der Polyole und der Diamine auf den Kettenverlängerungsschritt des Aceton-Prozesses wurde unter der Synthese von PC-IPDI-, PES-IPDI und PE-IPDI mit EDA, AAS, IPDA, HDA, PACM20 und AAla untersucht. Anhand der Umsätze konnte gezeigt werden, dass der Erfolg der Reaktion und somit die hohen Polymerisationsgrade von der Prepolymer-Diamin Kombination abhängt. Die Prepolymere auf Polycarbonat-, Polyester- und Polyetherbasis weisen unterschiedliche Selektivitäten mit den Diaminen auf. So zeigen PC-IPDI Prepolymere gegenüber ionischen und cycloaliphatischen Diaminen höhere Reaktivitäten als gegenüber aliphatischen Diaminen. PES-IPDI Prepolymere hingegen folgen einem gegenläufigen Trend und die höchsten Umsätze wurden mittels der Zugabe von aliphatischen Diaminen erreicht. Die geringsten Umsätze der PES-IPDI Prepolymere wurden unter der Zugabe von ionischen bzw. cycloaliphatischen Diaminen erreicht. Für die PE-IPDI Versuchsreihe konnte gezeigt werden, dass die Polymerisationsgrade für ionische und aliphatische Diamine in denselben Bereichen liegen, jedoch die Umsätze mit IPDA und PACM20 signifikant geringer ausfielen. Das Reaktionsspektrum zeigt ein interessantes Bild und stellt die Reaktionsführung und Polymerisationsverfahren in einem neuen Licht dar. Die Reaktivitätsunterschiede in Abhängigkeit der Diamine bei einem Diamin-Prepolymer Verhältnis von 0,75 sind wie folgt:

- PC-IPDI: AAla > PACM20 > IPDA > AAS > HDA > EDA
- PES-IPDI: EDA > HDA > IPDA > AAS > PACM 20 > AAla
- PE-IPDI: AAS > EDA > HDA > AAla > IPDA > PACM20

Im Besonderen wurde die Reaktion zwischen PC-IPDI und den Diaminen EDA, AAS, IPDA, HDA und PACM20 untersucht. Hierbei wurde in Abhängigkeit der Diaminverhältnisse bei 0,5, 0,75 und 0,95 die Reaktion untersucht und die Anwendbarkeit der Carother´s Funktion auf die Prepolymer-Diamin Reaktion betrachtet.

- PC-IPDI (r): AAS > PACM20 > HDA > IPDA > EDA

Die exakten Werte sind in der Tabelle 5-2 bzw. in der Tabelle 5-3 aufgeführt und die Einsetzbarkeit der modifizierten Carother´s Funktion zur Beschreibung von Polymerisationsreaktionen von Prepolymeren mit Diaminen in Aceton geprüft. Die Standardfehler liegen hierbei in einem Bereich von 0,0136 bis 0,00188 und stehen in Verbindung mit den R^2-Werten mit 0,751 bis 0,907 in einem anwendbaren Bereich. Die R^2-Werte liegen nicht im gewünschten Bereich von 0,95 bis 0,99, sind jedoch in Betrachtung, dass die Funktionen mit vier Werten, einschließlich des Prepolymerausgangswertes bestimmt

wurden, aussagekräftig, um die Unterschiede zwischen den reaktivsten und unreaktivsten Komponenten vorherzusagen. Hierbei wird die Reaktion zudem durch die Anwesenheit von Nebenreaktionen beeinflusst, da die Wassermengen in allen KV-Lösungen mit 25 g gleich gehalten wurden, wodurch bei KV-Graden um 50 % im Verhältnis höhere Umsätze als für 95 % zu erwarten sind. Zudem wirkt der Effekt der limitierten Reaktionszeit auf die Synthese der PC-IPDI-Diamin Versuchsreihe, welche mit einem Verhältnis von 95 % durchgeführt wurden, stärker, da die Stufenkettenverlängerung mit steigenden Kettenlängen langsamer wird und somit theoretische Polymerisationsgrade von 39 innerhalb derselben Reaktionszeit, wie die theoretischen Polymerisationsgrade von 7 bei einem Kettenverlängerungsgrad von 75 %, nicht umsetzbar sind. Diese Fehlermöglichkeiten begrenzen den Einsatz der modifizierten Carother´s Funktion und benötigen mehr Werte zwischen 0,5 bis 0,95.

Mit den Ergebnissen der KV-Grad-Versuchsreihe mit dem PC-IPDI-Prepolymer kann die Aussagekraft der Carother´s Funktion auf die Kettenverlängerungsreaktion bestätigt werden. Dies gilt ebenfalls für die Prepolymer-Diamin Versuchsreihen von PC-IPDI, PES-IPDI und PE-IPDI, welche bei einem Kettenverlängerungsgrad von 75 % durchgeführt wurden. In Anbetracht des Standardabweichungsbereichs von 0,0136 bis 0,0188 für die kettenverlängerungsabhängige PC-IPDI Versuchsreihe, ist anzunehmen, dass dieser Fehlerbereich für die PE-IPDI und PES-IPDI Versuchsreihen in denselben Bereichen liegen. Hierbei gilt es die Unterschiede zwischen den reaktivsten und unreaktivsten Prepolymer-Diamin Kombinationen zu betrachten und diese in Verbindung zu dem Reaktionsmodell, sowie die Eigenschaften der Polyurethan-Polyharnstoffe in Lösung zu betrachten.

Auf dieser Basis wurden die Eigenschaften der synthetisierten 18 Polyurethan-Polyharnstoff Kombinationen in Aceton untersucht. Die Proben sind unterschiedlich lange in Aceton stabil und unter Einsatz der dynamischen Lichtstreuung in Kombination mit der Rasterelektronenmikroskopie war es möglich die Eigenschaften wie die Teilchengröße, Partikelmorphologie und die Agglomeration der Polyurethan-Polyharnstoffe in Abhängigkeit der Standzeit zu betrachten. Die Ergebnisse, die in Kapitel 5.2 vorgestellt wurden, zeigten ähnlich der Reaktivitätsuntersuchung ein breites Spektrum an Polymereigenschaften in Aceton. So treten je nach Rohstoffkombination unterschiedliche Zustände auf. Zum einen sind Polymerlösungen, die mit der Zeit eine Zunahme der Teilchendurchmesser (Agglomeration) detektieren, registriert worden und zum anderen sind, entmischte, in Aceton stabile Polymerphasen gemessen worden. Besonders auffallend ist, dass die Agglomerationsverhalten von PC-I-EDA und PC-I-HDA stark ausgeprägt sind, wohingegen PES-IPDI-Diamine geringe Anteile von Makropartikeln zum Zeitpunkt null resultieren. Die Agglomerate konnten unter Zuhilfenahme der Ras-

terelektronenmikroskopie bestätigt werden, wohingegen die mikrometergroßen Teilchen von ionischen Polyurethan-Polyharnstoffen bis auf PE-I-AAS nicht bestätigt werden konnten. Die ionischen Proben weisen alle von Beginn an große Strukturen auf, die jedoch unter Einsatz der Rasterelektronenmikroskopie nicht gemessen werden konnten. Die ionischen Proben zeigten hierbei ebene Filme im Gegensatz zu den nicht ionischen Systemen und in Anbetracht fehlender Agglomerate ist die Annahme zu treffen, dass die gemessenen hydrodynamischen Teilchendurchmesser auf mizellare Strukturen deuten. Dieser Effekt wurde in Kapitel 5.3 untersucht und die Kettenverlängerungsreaktion in Aceton *in situ* gemessen. Die Zugabe von AAS zur acetonischen Prepolymerlösung resultierte unmittelbar nach der Zugabe, mikrometergroße hydrodynamische Radien, sowie eine Erhöhung der Gyrationsradien, die in Anbetracht der kurzen Reaktionszeit und unter Anbetracht des nicht-gerührten Zustands, auf selbstorganisierende Strukturen der ionischen AAS Molekülen in Aceton deutet und dementsprechend nicht von steigenden Polymerketten herrühren.

Die anfängliche Zunahme der Teilchengroße von nicht ionischen Diaminen und acetonischen Prepolymeren kann aufgrund der geringen Teilchengrößenänderungen von 10 bis 30 nm auf teilweise umgesetzte Prepolymere, welche innerhalb der ersten 30 Sekunden nach der Zugabe entstanden sind, hindeuten. Da hierbei EDA und IPDA für alle drei Prepolymere ein unterschiedliches Verhalten vorweisen und zudem die Änderung der Teilchengröße für die unreaktivste Mischung PC-IPDI mit EDA nahezu 0 ist, entspricht dieses Verhalten den theoretischen Erwartungen. Die Polymergröße wird mit zunehmenden Umsätzen steigen. Die Zunahme von PE-IPDI mit EDA oder IPDA ist hierbei jedoch viel zu hoch, sodass diese Änderung allein aufgrund der Umsätze resultiert, nicht als Erklärung infrage kommt. Die Teilchengrößenänderung sollte bei einer Korrelation mit dem Umsatz, dazu führen, dass die Änderung der Größensignale für PE-IPDI im gleichen Rahmen wie für PES-IPDI liegen sollten. Dies führt zum Entschluss, dass zusätzlich zur Reaktion, die Interaktion der Diamine mit den Prepolymeren eine Rolle spielt. So sind Umstrukturierungen von umgesetzten Prepolymeren mit Diaminen in Aceton aufgrund der acetonunlöslichen Harnstoffgruppen, von einer weiteren Einflussgröße abhängig. Die chemische Struktur des Prepolymersegments trägt somit zur Stabilität von Polyurethan-Polyharnstoffen in Aceton bei und die intra- und intermolekularen Wechselwirkungen von Harnstoff- und Diamingruppen mit den Polyolsegmenten führt zu einem komplexen Mischungsverhalten, in der die Polyol-, Harnstoff-, Urethangruppen und Diamine in Aceton eine fünf Komponentenmischung widerspiegeln. Das auffällige Verhalten von PE-IPDI Polyharnstoffen ist in der Polymerlöslichkeitsuntersuchung in Abbildung 5-7 zu sehen. Die Teilchengrößen in Aceton liegen für alle PE-IPDI-Diamin Kombinationen im Bereich von mehreren 100 nm bis hin zu einigen Mikrometern. Diese sind mit den Ergebnissen der Rasterelektronenmikroskopie nicht

konsequent und große Makropartikel wie bei den Aufnahmen der PC-I-EDA-, PC-I-IPDA-, PC-HDA- und PES-I-IPDA- und PES-HDA Proben resultieren, aber kleine Polymerstrukturen, welche in den REM-Aufnahmen detektiert wurden, sind in der dynamischen Lichtstreuungsuntersuchung nicht detektiert. Des Weiteren sind die Polyetherproben mit PE-I-EDA und PE-I-AAS trotz detektierten, hohen Teilchendurchmessern in Aceton stabiler als die analogen PES-IPDI und PC-IPDI Proben. Die Löslichkeitsuntersuchung zeigt für die Lagerstabilität von PE-I-EDA und PE-I-AAS keine Entmischung, wohingegen alle anderen Proben nach 24 h sichtbar entmischt waren.

Eine Möglichkeit, komplexe Mischungssysteme zu betrachten, wäre die Differenzierung der Reaktion und des Polymeraufbaus. Die Eigenschaften setzten sich aus den kollektiven Einzeleigenschaften der Polymersegmente zusammen und die Eigenschaften von Polyolen, Diisocyanaten, Diaminen, sowie die Urethan- und Harnstoffgruppen verhalten sich additiv.

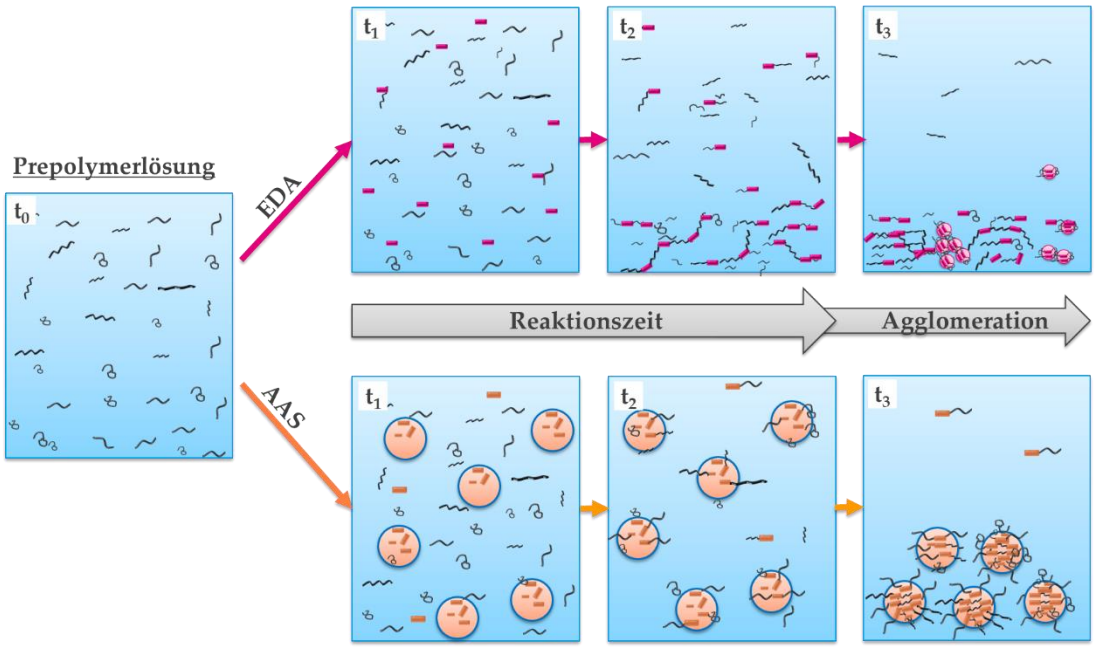


Abbildung 5-17 Polymerisationsmodell von Prepolymeren mit nicht ionischen Diaminen (oben) und mit ionischen Diaminen (unten) in Aceton

Die Abbildung 5-17 stellt die allgemeine Polymerisationsmethode, der Kettenverlängerungsreaktion während der PUD-Synthese dar. Hierbei können Vereinfachungen getroffen werden und die Mechanismen der Polymerisationsreaktion in nicht ionische und ionische Prepolymer-Diamin Reaktionen unterteilt werden. Für die Reaktion von Prepolymer und nicht ionischen Diaminen wie EDA folgt eine klassische Form der Stufenpolymerisation in Lösung und die Polymerketten wachsen unter Ausbildung einer Harnstoffgruppe. Hierbei ist der Übergang einer stabilen Lösungspolymerisation und einer Lösungsfällungspolymerisation fließend und abhängig von der Prepolymer-Diamin-Kombination, der Durchmischung, dem Polymerisationsgrad, der Reaktionszeit

und weiteren Parametern. Ideale Prepolymer-Diamin Kombinationen führen nicht nur zu Hart-Hart-Wechselwirkungen, sondern auch zu Soft-Hart-Wechselwirkungen, und können somit ohne parallel auftretende Stabilisierungsmechanismen zur Entmischung führen. Analog zu diesem Effekt führen höhere Polymerisationsgrade zu längeren Polymerketten und somit zu mehr Harnstoffgruppen, welche nicht in Aceton löslich sind und unter Ausbildung von Wechselwirkungen die Löslichkeit der wachsenden Polymerketten in Aceton weiter einschränken. Des Weiteren führen schlechte bis keine Durchmischung der Reaktionslösung zu Ausbildung von Agglomeraten und somit zum Ausfall der Polymerketten in Lösung. Dieser Effekt ist abhängig von der Prepolymer-Diamin-Kombination und schlechte Kombinationen wie die Reaktion von PC-IPDI mit EDA können bei unzureichender Durchmischung schon während der Reaktion entmischen, wohingegen die Reaktion von PES-IPDI mit EDA erst nach der Reaktion entmischt. Die Ergebnisse aus dem Kapitel 5.3.1, Abbildung 5-13 zeigen, dass nach 5 min nach der Zugabe der EDA-Lösung zur PES-IPDI Prepolymerlösung Agglomerate gebildet werden, welche jedoch während der Messzeit von ca. 25 min stabil in Aceton verweilen.

Die Reaktion von Prepolymer mit ionischen Diaminen ist ähnlich abhängig von der Prepolymer-Kombination, Durchmischung der Reaktion und des Polymerisationsgrads wie die Reaktion zwischen Prepolymeren und nicht ionischen Diaminen. Jedoch weisen ionische Diamine, sowie in Aceton unlösliche und in Wasser lösliche Diamine, mikrometergroße, stabilisierte Phasen in Aceton auf. Die Reaktion zwischen Prepolymeren und ionischen Diaminen ist somit keine Lösungspolymerisation, sondern ist als Mischphasenpolymerisation zu klassifizieren und wäre vergleichbar mit einer Emulsionspolymerisation. Die wässrige AAS-Phase ist die disperse Phase, während die kontinuierliche Phase das Aceton ist, und die Reaktion schreitet mit der kontinuierlichen Diffusion von Prepolymerketten in die wässrige AAS-Phase weiter fort.

6 Die kontinuierliche Prepolymer-Diamin Synthese

Die diskontinuierliche Prepolymer-Diamin Reaktion, sowie die auftretenden Agglomerations- und Phasenseparationsprozesse während sowie nach der Kettenverlängerungsreaktion sind in Kapitel 5 untersucht worden und stehen in Beziehung zu den in Kapitel 4.4 erwähnten Ablagerungseffekten während der kontinuierlichen Synthese von PUDs. Im Vergleich wird aufbauend auf den gesammelten Erkenntnissen aus Kapitel 5 die kontinuierliche Synthese von Prepolymeren in Abhängigkeit der Zusammensetzung, der Verhältnisse sowie in Abhängigkeit der Verweilzeit betrachtet. Die Proben werden unter Einsatz der Infrarotspektroskopie und Gelpermeationschromatographie untersucht. Das Ziel hierbei ist es herauszufinden, welche Diamin-Prepolymer Kombinationen äquivalent zum Batch-Prozess verlaufen und welche Unterschiede während des kontinuierlichen Prozesses auftreten. Im letzten Auswertungskapitel 6.3 wird anhand der gesammelten Ergebnisse der problematischen PUD Kombinationen ein Optimierungsprozess vorgeschlagen, um die Qualität der PUDs zu steigern.

6.1 Untersuchung der kontinuierlichen Prepolymer-Diamin Reaktion

In diesem Kapitel wird die Synthesen von PC-IPDI-, PES-IPDI und PE-IPDI Prepolymeren mit EDA und AAS in Abhängigkeit Prepolymer-Diamin Verhältnisse (1: 0,5, 1 : 0,75 und 1 : 0,95) und der Verweilzeit (mit und ohne Verweilstrecke) einzeln untersucht. Die Synthesevorschriften sind in Kapitel 8.2.7 beschrieben und Probenübersicht ist in Kapitel 3.2.2.2 aufgeführt.

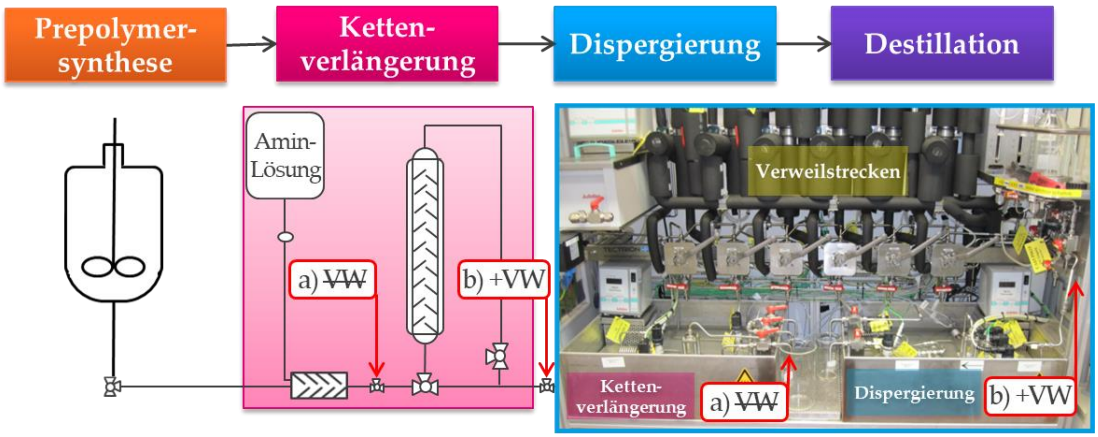


Abbildung 6-1 Aufbau der kontinuierlichen Prepolymer-Diamin-Synthese

Die Reaktion ohne Verweilzeit wird nach der statischen Mischstrecke von 5 cm und einer anschließenden Rohrstrecke von ca. 25 cm (Ø 4 mm) nach dem Verlassen des Kettenverlängerungsbeckens an der Stelle a (vgl. Abbildung 6-1) beendet. Die Proben, die ohne Verweilzeit synthetisiert wurden, wurden somit ca. nach 30 cm Rohrstrecke gesammelt.

Die Proben, welche mit einer zusätzlichen Verweilzeitstrecke, synthetisiert wurden, wurden nach dem Verlassen des Kettenverlängerungsbeckens über eine zusätzliche Rohrstrecke, mit einer zugeschalteten Verweilzeitstecke von 50 ml Reaktorvolumen (Ø 4 mm) inklusive statischen Mischaggregaten umgeleitet. Nach der anschließenden Erhöhung der gesamten Verweilzeitstrecke um 1 m, wurden die Proben vor dem Eintreten in das Dispergierbecken an der Stelle b (vgl. Abbildung 6-1) gesammelt. Es wurde für diese Versuchsreihe nur eine der sechs möglichen Verweilzeitstrecken zugeschaltet. Von allen Versuchen wurden 100 ml Proben entnommen, mit Ethanolamin terminiert und anschließend analysiert.

6.1.1 FTIR-Untersuchung der kontinuierlichen Prepolymer-Diamine

Die Proben, die unter dem Einsatz der kontinuierlichen Kettenverlängerungsreaktion synthetisiert wurden, sind im Kapitel 3.2.2.2 dargestellt. Die Polyurethan-Polyharnstoffe, PC-I-EDA, PC-I-AAS, PES-I-EDA, PES-I-AAS, PE-I-EDA und PE-I-AAS sind in Abhängigkeit der Kettenverlängerungsgrade bzw. in Abhängigkeit der stöchiometrischen Verhältnisse 50 % (1 : 0,5), 75 % (1 : 0,75) und 95 % (1 : 0,95) mit und ohne den Anschluss einer zusätzlichen Verweilzeitstrecke (VW) synthetisiert worden. Die Proben wurden anschließend, wie im Kapitel 3.3.5 beschrieben über Nacht getrocknet und mittels FTIR-ATR-Spektroskopie untersucht.

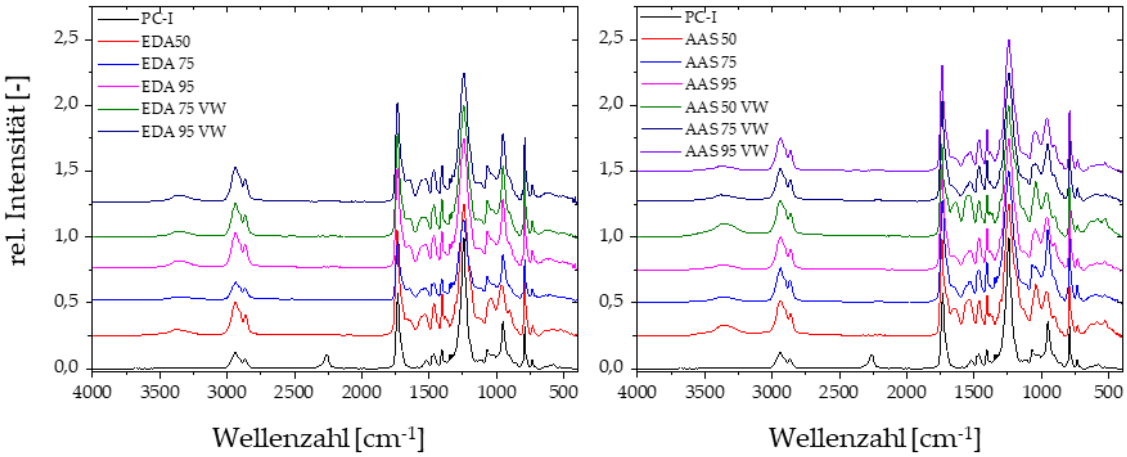


Abbildung 6-2 FTIR-Spektren der kontinuierlichen PC-IPDI-EDA und PC-IPDI-AAS Proben

In der Abbildung 6-2 sind die kompletten FTIR-Spektren der synthetisierten Polycarbonat-haltigen Polyurethan-Polyharnstoffe dargestellt. Die Ergebnisse sind nach der Prepolymer-Diamin-Kombination getrennt aufgetragen, wobei in der linken Auftragung die Schwingungsspektren der PC-I-EDA K Versuchsreihe und in der rechten Auftragung die Schwingungsspektren der PC-I-AAS K Versuchsreihe abgebildet sind. Die Spektren wurden gemeinsam mit dem PC-IPDI-Prepolymer als Referenzspektrum in

Abhängigkeit der Diamin-Prepolymer Verhältnisse und in Abhängigkeit der Verweilzeit aufgetragen. Das Gesamtbild beider Spektren zeigt, dass nach dem Umsatz des Prepolymers PC-IPDI mit EDA oder AAS die NCO-Bande bei ca. 2250 cm^{-1} verschwindet. Dies deutet auf den ersten Erfolg der Prepolymer-Diamin Reaktion hin und zudem sind bei allen Proben nach der Synthese zusätzliche Signale aufgetaucht, die auf die Anwesenheit von Harnstoffgruppen deuten. Zum einen sind bei 1675 cm^{-1} C=O Harnstoffschwingung detektiert worden und zum anderen bestätigt die Schwingungsbande bei 1540 - 1600 cm^{-1} die Anwesenheit von NH-Harnstoffstoff-Deformationsschwingungen. Hierbei ist das Signal bei 1540 cm^{-1} in den Prepolymer-Schwingungsspektren auf die symmetrische CHN-Schwingung der Urethan-Gruppen zurückzuführen. Nach der Prepolymer-Diamin Reaktion entstehen Harnstoffsignale, welche ebenfalls symmetrische CNH-Gruppen signalisieren, jedoch aufgrund der chemischen Struktur zu höheren Wellenzahlen verschoben werden. Daraus resultiert die breite Schwingungsbande von 1540 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1}, welche die Signale der Prepolymere sowie die Signale der Polyharnstoffe fasst. Die Reaktion von PC-IPDI mit EDA und AAS bei unterschiedlichen Kettenverlängerungsgraden und Reaktorlängen zeigt einen erfolgreichen Umsatz. Analog zu der PC-IPDI Versuchsreihe wurde die KV-Reaktion unter Einsatz von PES-IPDI und PE-IPDI als Prepolymer, mit EDA und AAS untersucht.

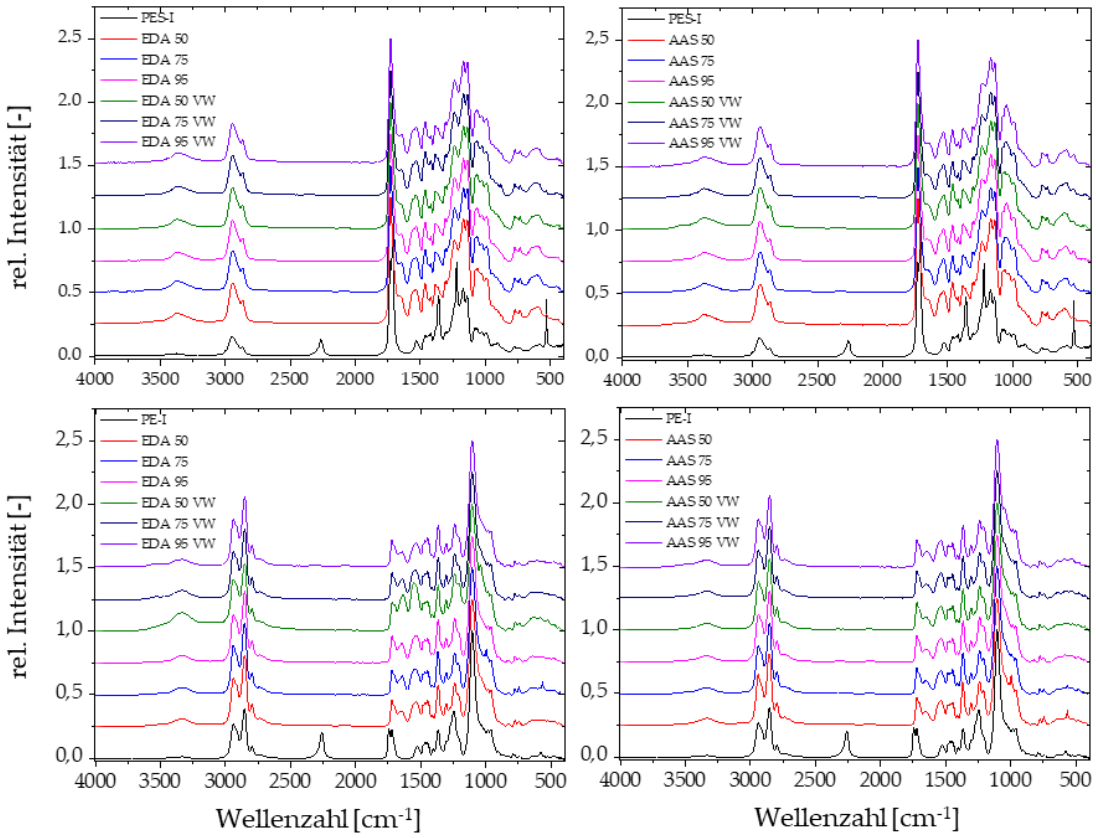


Abbildung 6-3 FTIR-Spektren der kontinuierlichen PES-IPDI-EDA, PES-IPDI-AAS, PE-IPDI-EDA und PE-IPDI-AAS Proben

Die Abbildung 6-3 führt die gemessenen FTIR-Spektren der kontinuierlich-synthetisierten Polyurethan-Polyharnstoffe auf. Im oberen Abschnitt der Abbildung sind die Schwingungsspektren der PES-I-EDA K und PES-I-AAS K Polymere aufgetragen und im unteren Abschnitt der Abbildung sind die Spektren der PE-I-EDA K und PE-I-AAS K Polymere aufgeführt. Analog zu den kontinuierlich-synthetisierten PC-I-EDA K und PC-I-AAS K Versuchsreihen, sind die Polyurethan-Polyharnstoffe auf Basis von Polyester und Polyether mit den Prepolymer-Referenzspektren, in Abhängigkeit vom Kettenverlängerungsgrad und Reaktorlänge aufgetragen. Die PES-IPDI-haltigen Proben sind analog zu der PC-IPDI Versuchsreihe zu betrachten. Die NCO-Signale sind für beide Polyurethan-Polyharnstoff Kombinationen komplett verschwunden und die detektierten Harnstoffsignale bei 1675-1660 cm^{-1} und 1640 cm^{-1} treten als eine breite Bande auf, welche auf den erfolgreichen Umsatz der Reaktion schließen. Die CHN-Urethan- und CHN-Harnstoffschwingungsbande sind im Bereich von 1540 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1} ebenfalls detektiert worden, die die Anwesenheit von physikalisch gebunden Harnstoffstreckschwingungen bestätigen.

Die unteren FTIR-Spektren der PE-IPDI Versuchsreihe sind ebenfalls auf eine erfolgreiche Umsetzung der Prepolymere mit EDA sowie mit AAS zurückzuführen. Die NCO-Signale verschwinden komplett und Harnstoffsignale bei 1725 cm^{-1} (C=O, Harnstoff bonded disordered), 1675-1660 cm^{-1} (C=O Harnstoff bonded ordered) tauchen nach der Synthese auf. Die symmetrische CHN-Schwingung der Harnstoffgruppe taucht im Bereich von 1540 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1} auf. Das Verschwinden der NCO-Signale und das Auftauchen neuer Signale spricht in erster Linie für die erfolgreiche Umsetzung der Prepolymere mit den Diaminen. Jedoch ist die quantitative Betrachtung der Reaktion aufgrund der eingeführten Amine und des NCO-Terminierungsreagenz Ethanolamin problematisch. Lediglich das Verschwinden der NCO-Signale deutet in erster Linie auf die Umsetzung von NCO mit NH hin. Die Harnstoffschwingungen können ebenfalls durch die Umsetzung des Prepolymers mit Ethanolamin resultieren. Da die stöchiometrischen Verhältnisse von Prepolymer : Diamin : Ethanolamin 1:0,5:0,5 (KV-Grad 50 %), 1:0,75:0,25 (KV-Grad 75 %) und 1:0,95:0,05 (KV-Grad 95 %) gewählt wurden, bestätigen das Verschwinden von NCO-Gruppen die Umsetzung des Prepolymers mit dem eingesetzten Diamin, sowie die erfolgreiche Terminierung der restlichen NCO-Gruppen mit Ethanolamin. In Verbindung mit der GPC-Untersuchung kann die quantitative Umsetzung der Prepolymere mit den Diaminen betrachtet werden, wobei lediglich die Reaktion bifunktionelle Monomere (Diamin und Prepolymerdiisocyanat) das Kettenwachstum verantworten.

6.1.2 Molekulargewichtsbestimmung der kontinuierlichen Prepolymer-Diamine

In diesem Kapitel werden die Prepolymer-Diamin Reaktion mittels Einsatzes der GPC-Analyse untersucht. Die GPC-Ergebnisse der kontinuierlich-synthetisierten Polyurethane PC-I-EDA, PC-I-AAS, PES-I-EDA, PES-I-AAS, PE-I-EDA und PE-I-AAS werden in Abhängigkeit der stöchiometrischen Verhältnisse und in Abhängigkeit der Verweilzeit betrachtet und sind in der folgenden Abbildung graphisch dargestellt.

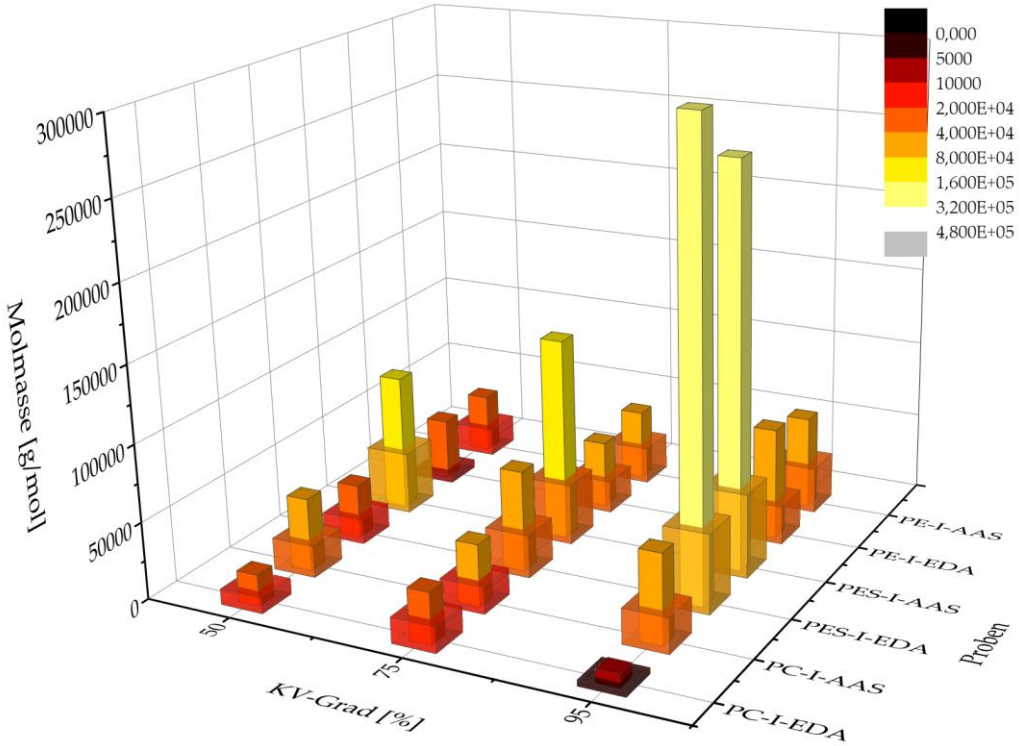


Abbildung 6-4 Auftragung der Molmassen der kontinuierlichen PC-I-EDA, PC-I-AAS, PES-I-EDA, PES-I-AAS, PE-I-EDA und PE-I-AAS Proben

Die gemessenen zahlenmittleren, sowie die gewichtsmittleren Molmassen der synthetisierten PC-I-EDA K, PC-I-AAS K, PES-I-EDA K, PES-I-AAS K, PE-I-EDA K und PE-I-AAS K Polymere, ohne zusätzliche Verweilzeitstrecke, wurden in Abhängigkeit des Kettenverlängerungsgrades bei 50 %, 75 % und 95 % aufgetragen. Die zahlenmittlere Molmasse und gewichtsmittlere Molmasse sind kongruent aufgetragen, wobei die zahlenmittlere Molmasse breiter und zum Teil transparent gegenüber der gewichtsmittleren Molmasse ist. Hierbei sind zwei Trends zu erkennen, und zwar, dass zum einen die Molmassen mit steigendem KV-Grad ansteigen und die Molmassen von Polyurethanen auf Basis von PES-IPDI höher sind als die analogen Versuchsreihen mit den Prepolymeren PC-IPDI und PE--IPDI. Zudem steigen die Molmassenverteilungen mit steigendem KV-Grad. Die Molmassenmassenverteilung ist für PES-I-EDA95 K mit einer Polydispersität von 5,83 mit eines der höchsten. Ausschließlich die Molmassenverteilung von PE-I-EDA50 K ist mit einem M_w zu M_n Verhältnis von 7,2 höher als die Polydispersität der

restlichen Polyurethane und weicht somit dem Trend ab. Die Erhöhung des Kettenverlängerungsgrades von 50 % auf 75 % und von 75 % auf 95 % zeigt für die PC-IPDI- und PES-IPDI Versuchsreihen einen monoton steigenden Anstieg der Polydispersitäten. In Kontrast zu den steigenden Polydispersitäten mit steigendem KV-Grad, stehen die PE-IPDI Proben und diese Versuchsreihen zeigen, dass bei einem KV-Grad von 50 % höhere Polydispersitäten resultieren als für PE-I-EDA75 K, PE-I-AAS75 K, PE-I-EDA95 K und PE-I-AAS95 K. Die Reaktion unter kontinuierlicher Verfahrensweise zeigt zudem in ihren Ergebnissen eine Prepolymerabhängigkeit, und zwar reagieren nicht ionische Diamine mit dem PC-IPDI Prepolymer langsamer als ionische Diamine mit dem PC-IPDI Prepolymer. Dieser Trend ist für alle Proben unterhalb eines KV-Grades von 95 % zu beobachten. Die Reaktion von Prepolymer mit dem ionischen Diamin AAS führt zu höheren Molmassen und erst ab einem KV-Grad von 95 % wurden höhere Umsätze zwischen der Reaktion von PES-IPDI und EDA, sowie höhere Umsätze zwischen der Reaktion von PE-IPDI mit EDA als im Vergleich zu den analogen Prepolymer-AAS Reaktionen gemessen. Im Allgemeinen sind mit höheren KV-Graden höhere Umsätze und bis auf die PE-IPDI Versuchsreihe auch breitere Molmassenverteilungen bei höheren KV-Graden zu erwarten. Die Probe PC-I-EDA95 K zeigt hingegen eine Abweichung zum Gesamtbild, und zwar resultieren für die KV-Grade von 95 % geringere Umsätze als zu PC-I-EDA75 K. Dies kann auf die Druckanstiege im Rohrreaktor, die während der Reaktion auftraten, zurückgeführt werden. Bei der Probenentnahme lag die Probe als hochviskose Polymerlösung vor, welche zum größten Teil aus dem Rohrzentrum austrat. Die Ablagerung von höhermolekularen Polyurethan-Polyharnstoffe ist eine mögliche Ursache der Molmassenverluste.

Signifikant ist, dass mit steigendem KV-Grad die Molmasse und somit auch der Polymerisationsgrad steigt. Die Molmassen von den PC-I Proben zu den PE-I Proben zu den PES-I Proben steigen konstant an und zudem sind die Molmassen von AAS-haltigen Polyurethan-Polyharnstoffe höher als die der EDA-haltigen analogen Proben. Die Ausnahme bildet hierbei das PES-I-EDA95 K, welches höhere Molmassen resultiert als das PES-I-AAS95 K. Im Weiteren werden die Molmassenergebnisse aller Proben mit und ohne Verweilerstrecke diskutiert.

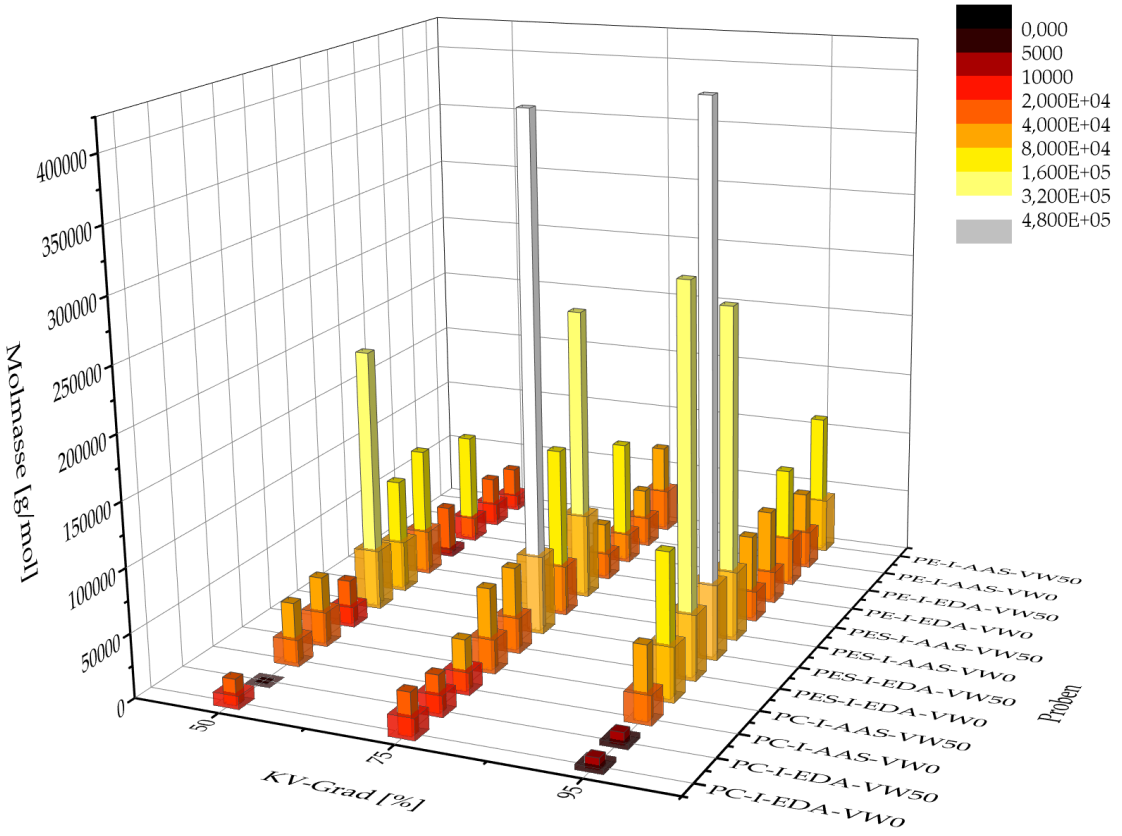


Abbildung 6-5 Auftragung der Molmassen der kontinuierlichen PC-I-EDA, PC-I-AAS, PES-I-EDA, PES-I-AAS, PE-I-EDA und PE-I-AAS Proben mit und ohne Verweilzeit

In der Abbildung 6-5 sind die zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molmassen der kontinuierlich hergestellten PC-I-EDA K, PC-I-AAS K, PES-I-EDA K, PES-I-AAS K, PE-I-EDA K und PE-I-AAS K Proben in Abhängigkeit des KV-Grades und in Abhängigkeit der Reaktorlänge aufgetragen. In Erweiterung zu den GPC-Ergebnissen aus der Abbildung 6-4 wurden die äquivalenten Proben mit einer zusätzlichen Verweilzeitstrecke mit abgebildet. Werden nur die Proben mit zusätzlicher Verweilzeit betrachtet, lässt sich ebenfalls erkennen, dass mit steigendem KV-Grad die Molmassen ansteigen. Außerdem steigen innerhalb der PC-IPDI und PES-IPDI Versuchsreihen die Polydispersitäten mit steigendem KV-Grad an. Die PE-IPDI Versuchsreihe zeigt einen gegenteiligen Trend und die Molmassenverteilungen sinken mit steigendem KV-Grad. Die höheren Umsätze von AAS-haltigen Proben im Vergleich zu EDA-haltigen Proben, welche in der Analyse der Versuchsreihen ohne Verweilzeitstrecken ermittelt wurden, sind für die Versuche mit zusätzlicher Verweilzeit nicht bestätigt. Die Umsätze der Verweilzeituntersuchung zeigen, dass bis auf die PC-IPDI Versuchsreihe die Reaktion zwischen PES-IPDI- und PE-IPDI- Prepolymeren mit EDA zu höheren Molmassen führen als mit AAS. Der Wechsel der Reaktivitäten ist auf die Erhöhung der Verweilzeitstrecke und somit auf die Eigenschaftsunterschiede der eingebauten EDA-Segmente im Vergleich zu den

eingebauten AAS-Segmenten im Polymer zurückzuführen. Die Änderung der Selektivitätsunterschiede das mit steigender Verweilzeit die Umsätze von PES-IPDI und PE-IPDI mit EDA höher sind als mit AAS, spiegelt zum Teil die Ergebnisse der Batch-Versuche wider. Diese können, wie in Kapitel 5.2 untersucht, auf die Löslichkeitseigenschaften von ionischen Diaminen im acetonischen Medium zurückgeführt werden. Die ionischen Diamine senken die Löslichkeit von den umgesetzten Polymeren in Aceton, wodurch mit längerer Verweilzeit der Einbau von EDA im Verhältnis zu AAS steigt. Da die steigende Löslichkeitsverringerung durch AAS die Umsätze limitiert, sind die Umsätze mit EDA unter guten Mischbedingungen weiterhin möglich. Die Verweilzeitstrecken, in denen über den gesamten Reaktionsraum statische Mischelemente verbaut sind, halten die Durchmischung während der Reaktion aufrecht. Die Reaktion mit AAS verläuft in Kontrast zu EDA in einer eigenständigen wässrigen Phase ab, welche den Transportprozessen von Prepolymeren an den wässrigen AAS-haltigen Phasen unterliegen. Dennoch ist zu klären, wieso die Umsätze zu Beginn (ohne VW-Zeit) höher sind und die Molmassen mit steigender Verweilzeit nicht signifikant weiter steigen. Hierfür wurden die Polymerisationsgrade unter Zuhilfenahme der Carother´s Funktion im folgenden Kapitel näher untersucht.

6.1.2.1 Carother´s Funktion: Analyse der tatsächlichen Kettenverlängerungsgrade während der kontinuierlichem Prepolymer-Diamin Synthese

In diesem Abschnitt wird die quantitative Umsetzung der Prepolymere mit den Diaminen EDA und AAS betrachtet. Analog zu Kapitel 5.1.2.1 sind die Polymerisationsgrade der kontinuierlich-synthetisierten Polyurethan-Polyharnstoffe mittels der gemessenen zahlenmittleren Molmasse bestimmt.

Anhand von PC-I-EDA50 K wird die Berechnung der Polymerisationsgrade vorgestellt.

$$\mathrm{Pn(PC\text{-}I\text{-}EDA50\ K)} = \frac{10160*2}{3345+60{,}2} = 5{,}97\ldots$$

Zur Berechnung der Polymerisationsgrade werden, die mittels der GPC gemessenen Molmassen durch die mittlere Molmasse vom PC-IPDI und Ethylendiamin dividiert. Der Polymerisationsgrad von PC-I-EDA50 K beträgt somit 5,97. Die Polymerisationsgrade aller synthetisierten Polyurethane wurden ermittelt und als Datenpunkte graphisch aufgetragen. Hierbei wurde von einer Versuchsreihe die ermittelten Polymerisationsgrade gegen die KV-Grade aufgetragen. Somit bilden die Datenpunkte der PC-I-EDA 50K, PC-I-EDA75 K, PC-I-EDA95 K und PC-IPDI (Polymerisationsgrad = 1) eine Funktion. Die Polymerisationsgrad-KV-Grad Auftragung wurde in Abhängig-

keit der Prepolymer-Diamin-Kombination und in Abhängigkeit der Verweilzeit aufgetragen und mittels Einsatzes der modifizierten Carother´s Funktion gefittet. Anhand der PC-IPDI Versuchsreihe wird der Carothers-Fit der Polymerisationsgrad-KV-Grad-Auftragung vorgestellt.

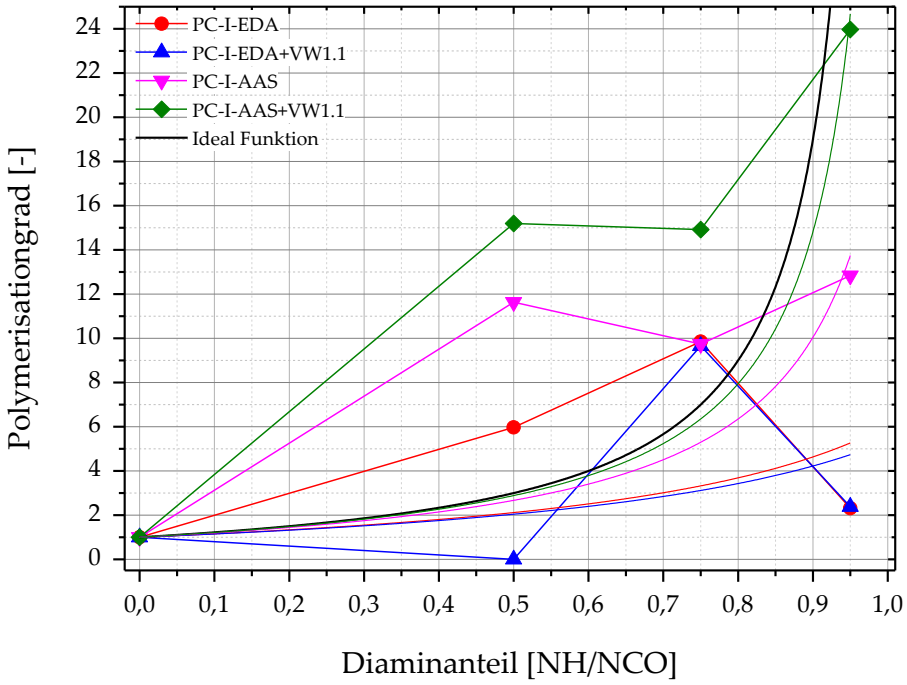


Abbildung 6-6 modifizierte Carother´s Funktion – Auftragung der Polymerisationsgrade Xn in Abhängigkeit der KV-Grade der PC-IPDI Versuchsreihe

In der Abbildung 6-6 sind die experimentell ermittelten Polymerisationsgrade gegen die stöchiometrischen Diamin-Verhältnisse aufgetragen. Die Auftragungen der vier Versuchsreihen PC-I-EDA K, PC-I-AAS K, PC-I-EDA+VW K und PC-I-AAS+VW K wurde mittels der modifizierten Carother´s Funktion gefittet. Hierbei sind die einzelnen Messpunkte als Symbole und die dazugehörigen angelegten Funktionen als Kurve graphisch abgebildet. Mithilfe der angelegten modifizierten Carother´s Funktion ist der Umsatzfaktor a zwischen den eingewogenen Mengen an Diaminen mit der tatsächlich umgesetzten Menge an Diaminen während der Kettenverlängerungsreaktion bestimmbar. Zudem resultieren aus den dazugehörigen Standardfehlerwerten und den R^2-Werten, direkte Bezugsgrößen zu den Umsätzen in den Batch-Versuchsreihen. Die ermittelten Umsatzfaktoren, Standardfehler und R^2-Werte der Versuchsreihen von PC-IPDI sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 6-1 modifizierte Carother´s Funktion – berechnete Korrekturfaktoren a der kontinuierlichen PC-IPDI Versuchsreihe

Probe	a [-]	Std. Fehler [-]	R^2 [-]
PC-I-EDA K	0,7166	0,2316	-0,3926
PC-I-EDA$_{+VW}$K	0,6856	0,2434	0,0860
PC-I-AAS K	0,9099	0,0538	-0,1729
PC-I-AAS$_{+VW}$K	0,9706	0,0260	0,1667

Hier ist auf den ersten Blick zu sehen, dass die angelegten Fits, zu Umsatzfaktoren zwischen 0,6856 bis 0,971 führen und diese zum Teil sehr fehlerbelastet sind. Wie in den vorherigen Ergebnissen, welche unter dem Einsatz der diskontinuierlichen Versuchsdurchführung bereits diskutiert wurde, wird unter der Betrachtung der kontinuierlichen Versuchsreihen ebenfalls ersichtlich, dass die geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten von PC-IPDI und EDA-unabhängig vom Herstellungsverfahren dominieren. Die Ergebnisse sind nicht signifikant, denn die hohen Standardfehler der PC-I-EDA K Versuche, sowie die Tatsache, dass PC-I-EDA50+VW K aufgrund der Verstopfung der Rohrleitungen nicht umgesetzt werden konnte, erschweren die Vergleiche mit den AAS-Proben. Für die PC-I-EDA K Versuchsreihe ergibt sich ein Umsatzfaktor von 0,71664 ± 0,2316 und für PC-I-AAS K wurde ein Umsatzfaktor von 0,90986 ± 0,0538 ermittelt.

Parallel zu den PC-IPDI Versuchen wurden die Umsatzfaktoren für die PES-I und PE-I Versuche in Abhängigkeit der Diamine und in Abhängigkeit der Verweilzeit auf die Prepolymer-Diamin Reaktion ermittelt.

Tabelle 6-2 modifizierte Carother´s Funktion – berechnete Korrekturfaktoren a der kontinuierlichen Prepolymer-Diamin Proben

Proben	A	Standardfehler	R^2
PC-I-EDA K	0,71664	0,2316	-0,39258
PC-I-EDA$_{+VW}$K[a)]	0,68563	0,24343	0,08602
PC-I-AAS K	0,90986	0,0538	-0,17293
PC-I-AAS$_{+VW}$K	0,97062	0,026	0,16671
PES-I-EDA K	**0,98554**	**0,01308**	**0,70801**
PES-I-EDA$_{+VW}$K	0,99497	0,03177	-0,84013
+PES-I-AAS K	0,98713	0,02705	-0,30537
PES-I-AAS$_{+VW}$K	0,93611	0,12824	-0,89505
PE-I-EDA K	**0,92493**	**0,02914**	**0,65367**
PE-I-EDA$_{+VW}$K	**0,96597**	**0,02218**	**0,45073**
PE-I-AAS K	0,93949	0,03595	0,15626
PE-I-AAS$_{+VW}$K	**0,97242**	**0,02227**	**0,47748**

In der Tabelle 6-2 sind die *a* Konstanten der angelegten modifizierte Carother's Funktionen, sowie die Standardfehler- und R^2-Werte aller Probenreihen aufgelistet. Die Einzelauftragungen der Polymerisationsgrade gegen die stöchiometrischen Diamin-Verhältnisse sind im Anhang beigefügt. Die Probenreihen, die untersucht werden, sind die bereits zuvor vorgestellten PC-I-Proben, die Polyesterproben mit PES-I-EDA K, PES-I-EDA$_{+VW}$ K, PES-I-AAS K, PES-I-AAS$_{+VW}$ K und die Polyetherproben PE-I-EDA K, PE-I-EDA$_{+VW}$ K, PE-I-AAS K, PE-I-AAS$_{+VW}$ K. Die Ergebnisse zeigen, dass die Prepolymer-Diamin Reaktion unter kontinuierlicher Reaktionsführung komplex verläuft, jedoch zu der Batch-Synthese Parallelen aufweist. So sind die Polycarbonat-Prepolymere mit AAS reaktiver als mit EDA und Polyester-Prepolymere führen mit EDA zu höheren Umsätzen. Jedoch ist die Reaktion von PES-IPDI mit EDA mit zusätzlicher Verweilzeitstrecke effektiver, wodurch die Reaktion mit AAS ohne das Zuschalten einer Verweilstrecke höhere Umsätze resultiert. Die Reaktionen von PE-IPDI mit EDA und AAS sind die einzigen, die einer theoretischen Vorhersage standhalten. So führen PE-I-Diamine, welche mit einer zusätzlichen Verweilzeitstrecke umgesetzt wurden, zu höheren Polymerisationsgraden und diese sind innerhalb der Versuchsreihen konsequent. So ist der Polymerisationsgrad von PE-I-AAS$_{+VW}$ höher als von PE-I-EDA$_{+VW}$ und dieser Effekt setzt sich ohne das Zuschalten einer Verweilzeitstrecke fort und PE-I-AAS weist höhere Umsätze als im Vergleich zu PE-I-EDA auf.

Die Reaktivitätsreihe, die unter kontinuierlicher Reaktionsführung erhalten wurde, ist im folgenden Absatz zusammengefasst:

- Polycarbonat-Prepolymer: AAS+VW > AAS > EDA > EDA±VW
- Polyester-Prepolymer: EDA±VW > AAS > EDA > AAS±VW
- Polyether-Prepolymer: AAS+VW > EDA+VW > AAS > EDA

Die Reaktion von PE-IPDI mit EDA und AAS folgt hierbei dem Standardreaktionsmodell von Rohrreaktoren. Mit steigender Rohrreaktorlänge steigt der Umsatz und die Selektivität bleibt innerhalb des gleichen Reaktionsraums konstant, in der PE-IPDI mit AAS zu höheren Umsätzen führt als mit EDA. Zudem entsprechen die angelegten Carother´s Funktionen für die PE-I-EDA K, PE-I-EDA$_{+VW}$ K, PE-I-AAS K und PE-I-AAS$_{+VW}$ K Versuchsreihen den experimentellen Ergebnissen. Die R^2-Werte von PE-I-Diaminen weisen die besten Werte auf, sind jedoch zur Beschreibung der Daten durch den Carother´s Fit nicht in einem akzeptablen Bereich. Die Carother´s Funktion kann hierbei zur Betrachtung der relativen Unterschiede verwendet werden, jedoch sind diese Werte im Vergleich zu den Batch-Resultaten fehlerbelastet.

Die Anwendung der modifizierten Carother´s Funktion zur Beschreibung der Polymerisationsgrad-KV-Grad Abhängigkeit ist eine Beschreibung der Prepolymer-Diamin Reaktion innerhalb eines definierten Reaktionszeitraums. Die Analyse der diskontinuierlichen PC-IPDI-Proben in Kapitel 5.1.2.2 betrug sich auf den Reaktionszeitraum von 15 min und in Abhängigkeit des KV-Grades, wurde die Polymerisationsgrade betrachtet. Da die Reaktion zwischen Prepolymer und Diamin relativ schnell verlaufen und die Anwesenheit von Wasser störend ist, wurde die Carother´s Funktion unabhängig von der Reaktionszeit betrachtet (konstant). Der Anstieg des Polymerisationsgrades von 50 % auf 75 % und von 75 % auf 95 % verläuft stetig und die Unterschiede im Vorfaktor a sind relative Reaktionsgeschwindigkeitsunterschiede zwischen den einzelnen Prepolymer-Diaminen Kombinationen. Die Auftragungen von den kontinuierlich-synthetisierten Proben sollen ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb eines konstanten Reaktionszeitraum bzw. einer konstanten Reaktionslänge beschreiben. Der Vorfaktor a beschreibt hierbei den Umsatzgrad der Reaktion. Da die Standardfehler hoch sind und die R^2-Werte geringe Werte aufweisen, ist die Anwendbarkeit der modifizierten Carother´s Funktion nicht aussagekräftig. In der Abbildung 6-6 ist zu erkennen, dass bei einigen Kurvenverläufen kein monoton steigender Verlauf zu erkennen ist und auch teilweise fallende Polymerisationsgrade mit steigendem KV-Grad gemessen wurden. Die Erhöhung des KV-Grades sollte zur Erhöhung des Polymerisationsgrades führen, da dies nicht der Fall ist, ist hierbei von einem nicht stationären Reaktionszustand bzw. von einem anderen Polymerisationsverfahren auszugehen. Die Problematik der kontinuierlichen Reaktionsführung ist die Kontrolle des Drucks und die Sicherstellung einer effektiven Durchmischung. Je höher die Viskositäten sind, desto schwieriger werden die Mischgüte [146] und für die Polymerprobe, die während der Synthese zu Phasenseparation neigen, können zusätzlich die laminaren Strömungsprofile, diesen Effekt beschleunigen [137][147][148]. Die Proben mit der geringsten Betriebszeitdauer in der kontinuierlichen Anlage, sind auch die Proben, welche die niedrigsten R^2-Werte und die höchsten Standardfehler resultieren. Die Anwendbarkeit der modifizierten Carother´s Funktion nimmt von der PC-I- zu PES-I- zu PE-I-Versuchsreihe zu.

6.2 Untersuchung einer Temperatur-Nachbehandlung während der kontinuierlichen Synthese von PUDs

In diesem Kapitel wird der Einfluss einer Nachbehandlungstemperatur auf die kontinuierliche Synthese von Polyurethandispersionen untersucht. Eine zusätzlich temperierbare Verweilstrecke wurde am Ende der kontinuierlichen Anlage eingebaut um nach der Dispergierung und vor der Destillation der wässrig-acetonischen PUDs den Einfluss eines temperierbaren Ölbads zur untersuchen.

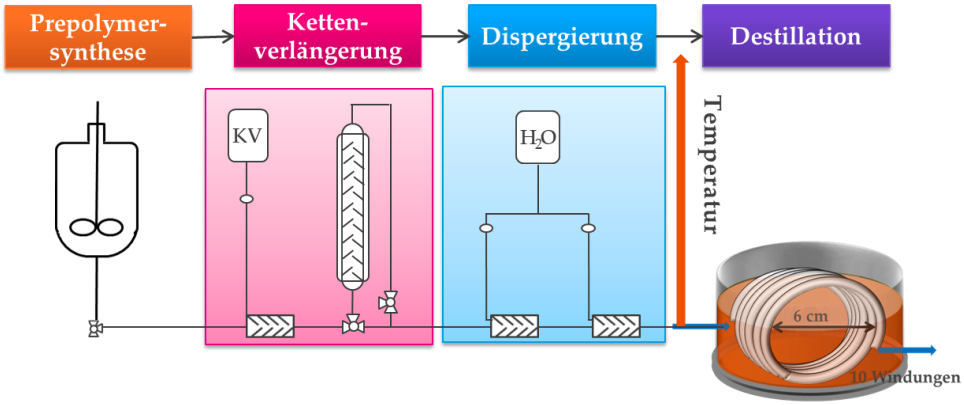


Abbildung 6-7 Schema der kontinuierlichen Temperaturnachbehandlung

In der Abbildung 6-7 ist die schematische Darstellung der kontinuierlichen Temperaturnachbehandlungsreihe aufgeführt. Die Reaktion von kontinuierlichen PUDs unter Einsatz des Aceton-Prozesses wird um einen Prozessschritt erweitert und einer äußeren Temperatur ausgesetzt.

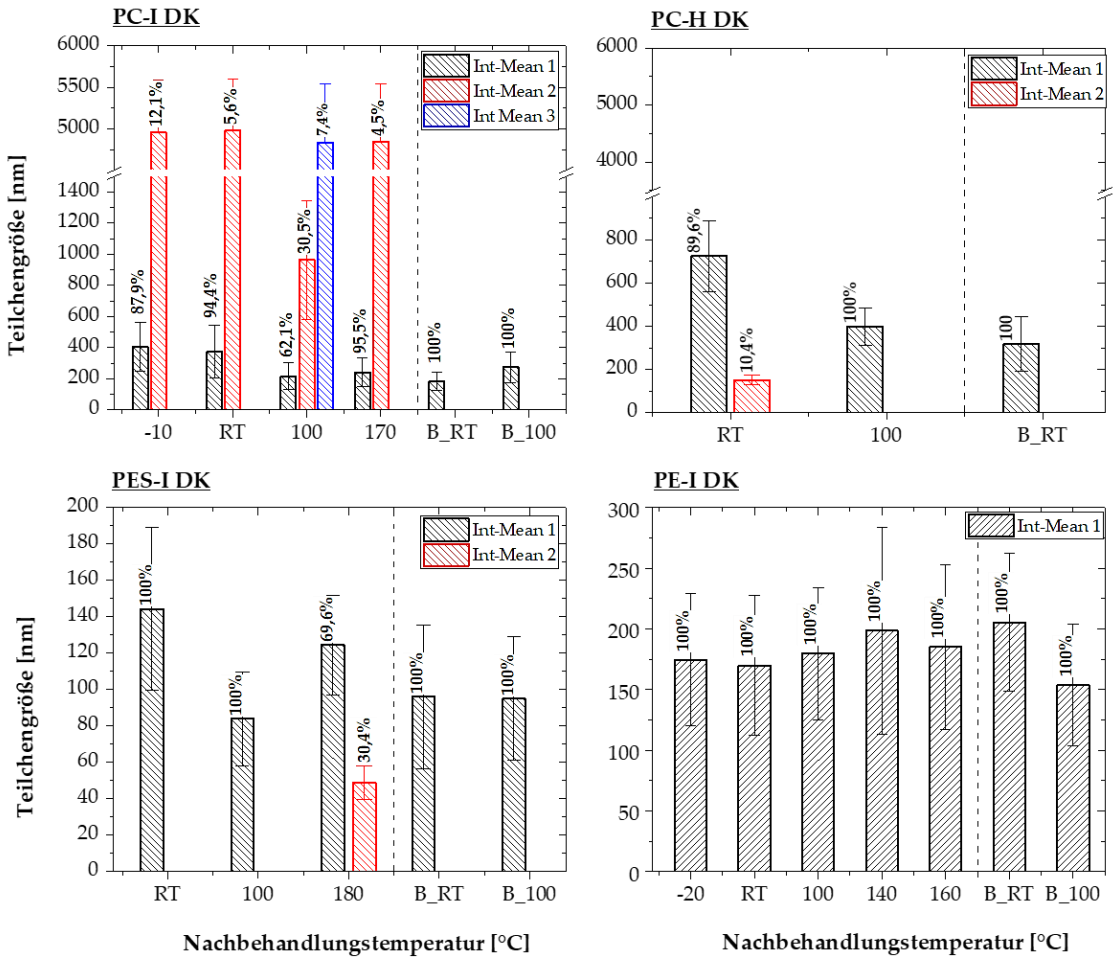


Abbildung 6-8 Teilchengrößenentwicklung in Abhängigkeit der Nachbehandlungstemperaturen der PC-I DK, PC-H DK, PES-I DK und PE-I DK Versuchsreihen

In der Abbildung 6-8 sind die Teilchengrößen der PC-I-, PES-I und PE-I Wärmenachbehandlungsversuchsreihe dargestellt. Die hydrodynamischen intensitätsmittleren Teilchendurchmesser sind in Abhängigkeit der Nachbehandlungstemperatur aufgetragen. PC-I-PUD K wurde bei -20 °C, RT, 100 °C und 170 °C untersucht und aufgetragen. Als Vergleich dienen die diskontinuierlichen PUD-Synthesen, welche ebenfalls mit und ohne den Einfluss einer Temperaturnachbehandlung hergestellt wurden. Für die PES-I-PUD K Proben wurden die Temperaturen RT, 100 °C und 160 °C angesteuert. In beiden Fällen ist eine Abnahme der Teilchendurchmesser, sowie eine Abnahme der Intensitäten von mikrometergroßen Dispersionsteilchen mit steigender Nachbehandlungstemperatur zu erkennen. Bei PC-I-PUD sinken die Teilchengrößen mit steigender Temperatur (-20 °C zu 170 °C). Der Z-Average fällt hierbei über den gesamten Temperaturbereich konstant ab, während die intensitätsmittleren Anteile von Makropartikeln mit steigender Temperatur fallen. Unter der diskontinuierlichen Reaktionsführung steigt der intensitätsmittlere Teilchendurchmesser mit der Erhöhung der Nachbehandlungstemperatur an. Die Zunahme der Teilchengröße mit dem Anwenden einer Nachbehandlungstemperatur ist ebenfalls für die Batch PES-I-PUDs gemessen worden. Die kontinuierliche Reaktionsführung zeigt wie im Fall der PC-I-PUDs einen Abfall der Teilchengrößen mit Erhöhung der Behandlungstemperatur (RT zu 100 °C zu 180 °C). Hierbei konnten sogar Teilchengrößen um 50 nm synthetisiert werden. Die Dispersion führt nach der Temperaturerhöhung von 100 °C auf 180 °C bimodale Teilchengrößenverteilungen auf. Die ursprünglich 85 nm großen Dispersionspartikeln teilen sich in 50 nm und 125 nm große Teilchen auf. Die Teilchengrößen der PC-H DK Versuchsreihe konnten ebenfalls unter Einsatz einer 100 °C Nachbehandlungstemperatur verringert werden. Die Abnahme der Teilchengröße mit einer nachträglichen Wärmebehandlung konnte lediglich für die Konti-PE-I-PUDs nicht umgesetzt werden. Die Dispersionsgrößen stiegen hierbei von RT auf 100 zu 140 °C stetig an und erst ab einer Temperatur von 160 °C konnte eine schwache Verringerung der Teilchengröße beobachtet werden. Diese Abnahme der Teilchengröße ist nicht signifikant und die Dispersionsgrößen sind kleiner als die von der 140 °C Nachbehandlungstemperatur, aber wiederum höher als die Teilchengrößen von PE-I-PUD bei 100 °C. Außerdem zeigt die PE-I-Versuchsreihe unter diskontinuierlicher Versuchsdurchführung eine Abnahme der Teilchengrößen bei einer Nachbehandlungstemperatur von 100 °C und steht damit im Widerspruch zu den anderen Batch-Temperatur-Versuchen. Hierbei zeigt sich, dass die Nachbehandlungstemperatur unter kontinuierlicher Versuchsdurchführung zu höheren und unter diskontinuierlicher Versuchsdurchführung zu geringeren Teilchengrößen führt.

Dass die Erhöhung der Temperatur eine Verringerung der Teilchengrößen für die Konti-PC-I- und Konti-PES-I PUDs resultiert, kann auf die Durchmischung zurückgeführt werden. Wie in den vorherigen Kapiteln bereits diskutiert, treten für PC-I- und

PES-I-PUDs unter kontinuierlicher Fahrweise höhere Teilchendurchmesser als unter diskontinuierlicher reaktionsweise auf. Die stöchiometrischen Mengen an AAS, welches als Hydrophilisierungsdiamin fungiert, ist für die kontinuierliche und diskontinuierliche Versuchsdurchführung identisch. Das Potenzial, die kleinstmögliche Teilchengröße anzunehmen, hängt vom eingebauten AAS-Segment ab und schlechte Durchmischungseffekte in der kontinuierlichen Fahrweise reduzieren die Ausbildung einer AAS-reichen Grenzphase. Die Erhöhung der Temperatur nach der Dispergierung erhöht die Bewegung der Polymerketten in Dispersion und die Restrukturierung der Polymer-Wasser-Grenzphase wird begünstigt. So führt die Nachbehandlungstemperatur zur Ausbildung bzw. Neuorientierung der Polymerdispersionen und somit zur Minimierung der Teilchengrößen. Für die PE-I-PUD Versuchsreihe wurde dieser Effekt nicht beobachtet, aber hierbei wurden für die kontinuierlichen PUDs geringere Teilchengrößen als für die diskontinuierlichen PUDs beobachtet und so sind die Verringerungen in den Teilchengrößen der Batch-PUDs bei höheren Temperaturen gleichzusetzen mit den Ergebnissen der PC-I-, PC-H- und PES-I-PUDs bei höheren Temperaturen. Das Potenzial, die geringstmöglichen Teilchengrößen auszubilden, konnte unter kontinuierlicher Reaktionsführung erreicht werden, während unter der diskontinuierlichen Reaktionsführung die größeren Polymerdispersionen noch das Potenzial zur Verringerung der Teilchengrößen aufwiesen.

Die Nachteile der kontinuierlichen Reaktionsführung ist zum einen die kurzen Betriebszeiten der Anlage und zum anderen, dass für die meisten PUDs größere Dispersionsteilchen resultieren. Die Löslichkeitseigenschaften, sowie die geringere Durchmischungsleistung der kontinuierlich-synthetisierten PUDs wirkt der Minimierung der Teilchengröße entgegen und eine Möglichkeit die Betriebszeit der Anlage zu Verbessern und feiner Dispersionen zu erhalten, sind der Umbau der Anlage (kürzer Verweilzeiten, größere Rohrdurchmesser, Vermeidung von Rohrverengungen und Rohrecken) oder der Einsatz von Co-Lösungsmittel und Stabilisatoren. Diese Möglichkeiten dienen dazu die Ablagerungseffekte zu Minimieren und die Laufzeit, sowie die PUD Qualität zu optimieren. Die Möglichkeit, die in dieser Arbeit untersucht wurde, ist die Anwendung einer Nachbehandlung in Form von Temperatur. Dies ermöglicht der kontinuierlichen Reaktionsführung bei ungenügender Qualität einen direkten Einfluss auf die Eigenschaften auszuüben und die Teilchengrößen während der Synthese einzustellen.

6.3 Fazit der kontinuierlichen Kettenverlängerungsreaktion und Polyurethandispersionssynthese

In Kapitel 6.2 wurde die Untersuchung der Prepolymer-Diamin Reaktion unter kontinuierlichen Bedingungen thematisiert. Parallel zu Kapitel 6.1 wurde die Reaktion zwischen den Prepolymeren, PC-IPDI, PES-IPDI, PE-IPDI und PC-HDI mit EDA und AAS untersucht und der Erfolg der Synthese mittels Infrarotspektroskopie und Gelpermeationschromatographie geprüft. Die Eigenschaften der Polyurethan-Polyharnstoffe während der Kettenverlängerungsreaktion sind abhängig vom Prepolymer und können wie folgt beschrieben werden:

- Polycarbonat-Prepolymer: AAS+VW > AAS > EDA±VW
- Polyester-Prepolymer: EDA±VW > AAS > EDA > AAS±VW
- Polyether-Prepolymer: AAS+VW > EDA+VW > AAS > EDA

Die Umsätze der kontinuierlich-synthetisierten Polyurethane steigen mit zusätzlicher Verweilzeit und sind im Fall von PES-I-EDA höher als von PES-I-AAS. Für die Proben auf Basis von PC-IPDI und PE-IPDI wurden unter Einsatz von AAS höhere Umsätze erzielt. Die geringe Reaktivität von PC-IPDI mit EDA ist mit den Teilchengrößenentwicklungen in Kapitel 5.3.1 zu erklären. Die Zugabe von EDA in eine acetonische polycarbonathaltige Prepolymerlösung führt zu keiner detektierbaren Änderung in Lösung, dennoch ist die Entmischung hierbei vorhanden. Die Löslichkeitsergebnisse von bereits umgesetzten PC-I-EDA bestätigten diesen Effekt. In Kapitel 5.2.1 sind mit zunehmender Standzeit starke Teilchengrößenzuwachse detektiert worden. PES-IPDI mit EDA ist in dieser Hinsicht stabiler und die Entmischung erst nach einigen Tagen detektierbar (vgl. Kapitel 5.3.2.1). Die unterschiedlichen Eigenschaften von nicht ionischen und ionischen PC- bzw. PES-Polymerketten könnten die höheren Dispersionsgrößen, die während der kontinuierlichen Durchführung erreicht wurden, als im Vergleich zu den diskontinuierlich-synthetisierten PUDs erklären. Jedoch neigt PC-I-EDA aufgrund der starken Entmischungsneigung zu bimodal verteilten PUDs. Da der Unterschied von nicht ionischen Polyetherketten zu ionischen Polyetherketten nicht so groß ist und die Reaktion mittels klassischer kontinuierlicher Betrachtungsweisen übereinstimmen, sind Entmischungseffekte von größeren Polymer-Diamin-Phasen in Aceton durch laminare bzw. Bandströmungen eine mögliche Ursache. Dies würde erklären, wieso die Teilchengrößen von kontinuierlichen PE-PUDs geringer ausfielen.

Der Einsatz eines Temperaturnachbehandlungsschritts führt zur Abnahme der Teilchendurchmesser unter kontinuierlicher Reaktionsführung. Die hydrodynamischen Teilchendurchmesser konnten für die Proben PC-I DK, PES-I DK und PC-H DK ab Temperaturen oberhalb von 100 °C gesenkt werden. Das Ziel, die höheren Teilchengrößen

der PC-I DK, PES-I DK und PC-H DK-PUDs zu senken, war erfolgreich. Die optimalen Batch-Vergleichsgrößen konnten teilweise erreicht werden. PES-I DK resultierte mit zunehmender Temperatur kleinere Teilchendurchmesser, wobei ab 140 °C Nachbehandlungstemperatur kleinere Dispersionsteilchen erreicht wurden als im Vergleich zu den Batch-Proben. Für die PC-I DK konnten mit zunehmender Temperatur ebenfalls die Verringerung der Teilchendurchmesser, sowie die Verringerung der Anzahl an Makropartikel beobachtet werden. Diese Größen lagen jedoch unter dem Wert, die unter der diskontinuierlichen Versuchsdurchführung erhalten wurde. Die Zufuhr von Temperatur führt zu Absenkung der Viskosität bzw. auch zur Absenkung der kinematischen Viskosität. Außerdem führen höhere Temperaturen zur Steigerung der BROWN'sche Molekularbewegungen und beschleunigen auftretende Diffusionsprozesse, was wiederum die in den Dispersionen eingeschlossenen Phasenvermittler (AAS-Segmente), zur Grenzfläche diffundieren lässt [149]. Zudem bewirken höhere Temperaturen die Durchmischungen und führen zu Turbulenzen [146] und diese Effekte werden durch Temperaturen oberhalb der Siedepunkte beider flüssigen Medien, Wasser und Aceton, verstärkt. Temperaturen oberhalb der Siedepunkte verwirbeln die acetonisch-wässrige Dispersion vermehrt und bewirken somit eine Durchmischung orthogonal zu den Strömungslinien.

Die Ausnahme ist hierbei PE-I D, welches mit steigender Temperatur bis 140 °C, höhere Teilchendurchmesser aufbaute und erst ab 160 °C niedrigere Teilchendurchmesser resultierte. Die Zufuhr von höheren Temperaturen bewirkte für die kontinuierliche Versuchsreihe höhere Partikeldurchmesser, aber im Vergleich zu dem Batch-Versuch konnten die Teilchendurchmesser von PE-I D bei 100 °C Nachbehandlung minimiert werden. Die Polyetherreihe ist somit die einzige Versuchsreihe, welche bei einer Temperaturnachbehandlung unter diskontinuierlicher Reaktionsführung kleinere Teilchendurchmesser resultierte als ohne die Anwesenheit einer äußeren Temperaturbehandlung. Jedoch ist die Polyetherreihe ebenfalls die einzige Versuchsreihe gewesen, welche unter kontinuierlichen Bedingungen geringere Teilchengröße resultierte als unter diskontinuierlichen Bedingungen. Aus dieser Sicht wirkt der Einsatz einer nachträglichen Temperaturbehandlung oberhalb von 100 °C limitierend. Die Minimierung der Teilchengröße unter bestimmten Zusammensetzungen, Polymerisationsgraden und Drücken nähert sich einem Grenzwert, an denen die weitere Absenkung der Teilchendurchmesser nicht mehr möglich ist und die Zufuhr von hohen Temperaturen zur Random-Neu-Anordnung der Dispersionsteilchen führt. Unter Betrachtung der PC-I D und PES-I D PUDs, die unter diskontinuierlicher Reaktionsführung synthetisiert wurden, resultieren Teilchengrößen, welche viel geringer sind als die kontinuierlichen Vergleichsproben. Diese zeigen bei einer nachträglichen Temperaturbehandlung leichte bis hohe Temperaturanstiege. Zudem konnte unter der kontinuierlichen Reaktionsführung die Teilchengröße von PES-I DK von 143 nm auf 82 nm, durch das Anlegen eines 100 °C

warmen Ölbads, gesenkt werden. Die Teilchengrößen von PES-I DK bei 100 °C liegen somit sogar unterhalb der Batch Vergleichssynthesen. Die Erhöhung der Ölbadtemperatur von 100 °C auf 160 °C bewirkte eine Spaltung der Teilchengrößenverteilung und sehr kleine Dispersionspartikel mit ca. 50 nm traten in Verbindung mit höheren Teilchendurchmessern 125 nm auf. Der Grenzdurchmesser wäre somit für PES-I D Dispersionen bei ca. 80 bis 90 nm und weitere Erhöhungen der Temperatur hätten eine Neuordnung der Dispersionsteilchen bzw. eine Aufspaltung der Dispersionen zur Folge.

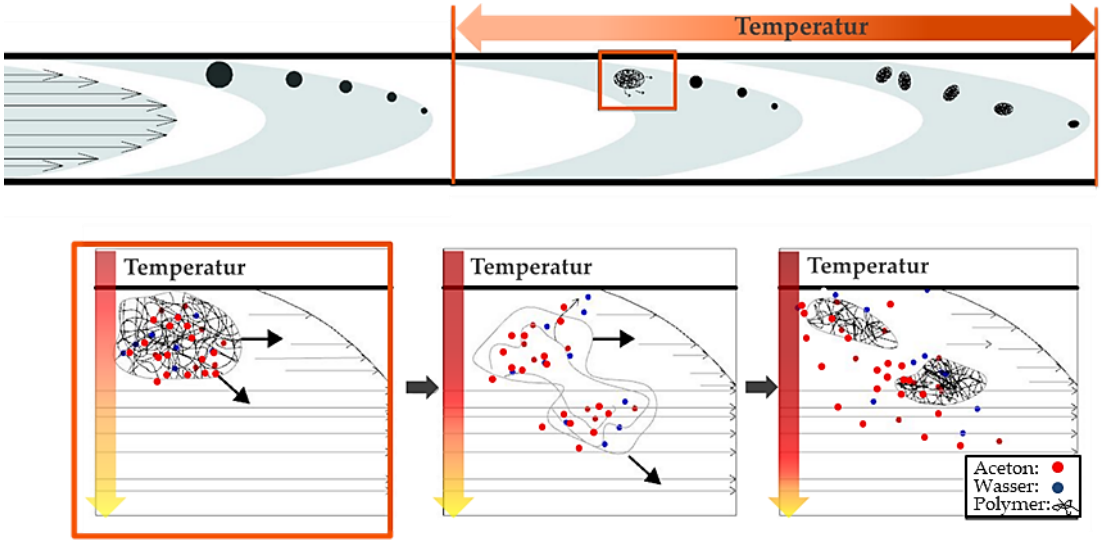


Abbildung 6-9 Modell zum Prinzip der Auswirkung von Temperatureinflüssen auf die kontinuierliche Nachbehandlung von Polyurethandispersionen

In der Abbildung 6-9 ist der Mechanismus, welcher zur Verringerung der Teilchengrößen von Polyurethandispersionen beim Anlegen einer äußeren Temperatur führt, vorgestellt. Dieser vorgeschlagene Mechanismus zeigt, dass ungenügend durchmischte Dispersionen bei höheren Temperaturen die Bewegung der Polymerketten bzw. BROWN'sche Molekularbewegung erhöhen. Zudem führen hohe Temperaturen zur turbulenterem Strömungsverhalten, da die Medien Aceton und Wasser, oberhalb ihrer Siedepunkte für eine zusätzliche Durchmischung, durch die eintretenden Verwirbelungen sorgen. Dies führt im nächsten Schritt dazu, dass große Dispersionen, welche gebundene AAS-Segmente im Zentrum einschließen, leichter zur Grenzfläche diffundieren. Außerdem können Dispersionen durch die hohen wirkenden Kräfte in kleinere Teilchengrößen zerteilt werden. Die Nachjustierung der Teilchengrößen funktioniert, wie bereits erwähnt, für Polymerdispersionen die unvorteilhaft aufgebaut sind und das Potenzial zur Bildung von kleineren Teilchendurchmessern besitzen.

7 Zusammenfassung und Gesamtdiskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der diskontinuierlichen und kontinuierlichen PUD-Synthese zusammengefasst und diskutiert. Hierbei werden die Ergebnisse getrennt voneinander betrachtet und in Kapitel 7.1.1 der diskontinuierliche Aceton-Prozess, die Prepolymer-Diamin Reaktion, sowie die Eigenschaften der kettenverlängerten Prepolymere in Aceton diskutiert, während die in Kapitel 7.1.2 die Ergebnisse der kontinuierlichen Reaktionsführung diskutiert werden. Mit den gesammelten Erkenntnissen der diskontinuierlichen sowie der kontinuierlichen Reaktionsführung wird in Kapitel 7.2 das Polymerisationsmodell des Aceton-Prozesses vorgestellt und im letzten Kapitel 7.3 der Ausblick auf weitere Arbeiten thematisiert.

7.1 Diskussion

Der Unterschied zwischen der diskontinuierlichen und kontinuierlichen Polyurethansynthese ist nicht allein auf die unterschiedliche Dispergierungsmethode zurückzuführen. So ergeben für die kontinuierlich-synthetisierten Polyurethandispersionen größere Teilchengrößen als für die diskontinuierlich-synthetisierten Polyurethandispersionen. Die Ausnahme tritt bei der kontinuierlichen Synthese von PE-I DK auf und diese resultiert als einzige Probe unter kontinuierlichen Bedingungen kleinere Dispersionsteilchen als unter diskontinuierlicher Reaktionsführung. In diesem Kapitel werden die Unterschiede zwischen den diskontinuierlichen und kontinuierlichen Reaktionsbedingungen diskutiert und die gesammelten Ergebnisse, insbesondere die Ergebnisse der Prepolymer-Diamin Reaktionen, sowie der Einfluss der Prepolymer-Diamin Segmente auf die Polymereigenschaften in acetonischen Systemen diskutiert.

7.1.1 Diskussion des Aceton-Prozesses

Die Prepolymere PC-IPDI, PES-IPDI und PE-IPDI wurden unter Einsatz des Aceton-Prozesses mit EDA und AAS kettenverlängert, anschließend mit Wasser dispergiert und zum Schluss wurde das Aceton destillative abgetrennt. Die diskontinuierlich-synthetisierten PUDs, PC-I D, PES-I D und PE-I D weisen hydrodynamische Teilchengrößen zwischen 100 bis 200 nm und zahlenmittlere Molmassen von 10000 bis 50000 g/mol auf.

Tabelle 7-1 Zusammenfassung der Polyurethandispersionen

Eigenschaften	PC-I D	PES-I D	PE-I D
D_H [nm]	183,4 ±56,53	96,09 ±38,47	205,5 ±50,67
Mn [g/mol]	12270	50010	41890
Mw [g/mol]	34380	108900	173100

In der Tabelle 7-1 sind die hydrodynamischen Teilchengrößen sowie die zahlen- und gewichtsmittleren Molmassen der diskontinuierlich-synthetisierten Dispersionen auf IPDI Basis zusammengetragen. Die feinste Dispersion ist PES-I D, während die größten Teilchendurchmesser für das PE-I D resultieren. Auffallend hierbei ist, dass die diskontinuierlich-synthetisierte Dispersion auf PC-IPDI Basis bei relativ, hohen Teilchengrößen, geringe Molmassen resultieren. Hierbei ist erkenntlich, dass die Molmasse keinen direkten Einfluss auf die Teilchengröße der Dispersion ausübt, sondern das primär die Polyolsegmente die Form in Dispersion beeinflussen. Da das Prepolymer zur Synthese von stabilen Polyurethandispersionen mit EDA und AAS umgesetzt wird, sind die Eigenschaften, welche von den Prepolymer-EDA und Prepolymer-AAS Segmenten ausgehen ein wichtiger Faktor. Die Reaktivitäten gegenüber der einzelnen Prepolymere mit EDA oder AAS und die Eigenschaften, die diese umgesetzten Prepolymere in Aceton besitzen, sind in Kapitel 5 untersucht und in der Tabelle 7-2 zusammengetragen.

Tabelle 7-2 Zusammenfassung der Polyurethandispersionen und Prepolymer-EDA & Prepolymer-AAS Proben

Proben	PC-I		PES-I		PE-I	
	EDA	AAS	EDA	AAS	EDA	AAS
Xn(r=0,75)	6,39	10,11	19,14	12,17	10,89	10,95
Stabilität [h]	0-1	0-2	>2	< 24	-	-
D_1 [nm] Int.-Anteil %	10 67%	15 8,2%	17 96,8%	9 6,2%	2196 100%	109 14,7%
D_2 [nm] Int.-Anteil %	186 33%	474 91,8%	4654 3,2%	44 40%	-	591 85,3%
D_3 [nm] Int.-Anteil %	-	-	-	2883 53,8%	-	-

Die Polymerisationsgrade, die Stabilitäten in Aceton sowie die Teilchengrößen in Aceton, der mit EDA und AAS umgesetzten drei Prepolymere PC-IPDI, PES-IPDI und PE-IPDI sind in der Tabelle 7-2 aufgetragen. Die Tabelle führt die Ergebnisse der einzelnen Kapiteln 5.1.2, 5.2.1 und 4.3.2 zusammen. Die nicht ionischen Prepolymer-Diamin Systeme bilden unterschiedlich große Teilchen in Aceton aus, während die ionischen Proben alle eine Gemeinsamkeit aufweisen, und zwar bilden diese Proben Strukturen über 400 nm aus. Diese Makrostrukturen bilden den höchsten Intensitätsanteil aus.

Die Teilchengrößen der Prepolymer-Diamine decken ein breites Spektrum und sind entweder im Bereich von Agglomeraten oder weisen einen hohen Anteil an kleinen Polymerstrukturen (< 20 nm) auf. In Kombination zu den erreichten Molekulargewichten und der Stabilität in Aceton, sprechen die Größen von PC-I-EDA mit 10 nm und PES-I-EDA mit 34 nm für Polymerlösungen. Diese Proben zeigen zudem die Anwesenheit von Makrostrukturen. Für PC-I-EDA sind größere Partikel mit 186 nm und 33 % Anteil und für PES-I-EDA sind Teilchen mit 4653 nm und 3,2 % Anteil detektiert. Die Tatsache, dass die Teilchengrößen unmittelbar nach dem Relösen im Ultraschallbad gemessen wurden, sollte den Zustand der Polymerlösungen unmittelbar nach der Synthese, in einem gutdurchmischten Zustand, annähern und die Anwesenheit von geringen Anteilen an Makropartikel spricht jedoch für ein unvollständiges Relösen. Längere Zeiten oder höhere Leistungen im Ultraschallbad könnten zu Deagglomeration führen und den Zustand der Polymerlösungen näher beschreiben. Dies würde jedoch an der Größe der kleineren Polymerstrukturen in Aceton keine Auswirkung haben und die Agglomeration würde lediglich verzögert auftreten. Da alle Proben bis auf die Polyether-haltigen Proben sich nach einiger Zeit entmischen, ist dieser Effekt auf die dynamische Änderung der Polymerlösungen mit steigender Standzeit zu verantworten. In Kapitel 5.2.1 konnte gezeigt werden, dass nahezu alle Proben mit steigender Standzeit eine Fluktuation der Teilchengrößen in der dynamischen Lichtstreuung vermerken und die Ausbildung von größeren Makropartikeln bzw. der Ausfall von Polymeren in Abhängigkeit der Standzeit beobachtet wurde. Die Proben PE-I-EDA und PE-I-AAS, welche beide makroskopische Polymerstrukturen aufführen, zeigten keine signifikante Änderung der hydrodynamischen Teilchengrößen mit steigender Standzeit. Zudem konnte für diese Proben keine optische Entmischung beobachtet werden. Die Lösungen auf PE-IPDI Basis sind somit am stabilsten, wohingegen die Polymerlösungen auf PES-IPDI Basis einige Stunden bis 24 h stabil sind und PC-I-EDA und PC-I-AAS sich nach 1 h bzw. nach 2

Die Stabilität der acetonischen Polyurethanlösungen und die Wechselwirkung zwischen den Polyolsegmenten und den Harnstoffgruppen bzw. den Urethangruppen der Polymerketten korrelieren miteinander. Die Polycarbonat- und Polyestersegmente wechselwirken mit den Harnstoffgruppen (IPDI-EDA-IPDI) stark und zeigen eine Komplexierungsenergie, welche höher ist als die der Polyethersegmente mit Harnstoffgruppen. Die Ausbildung von Harnstoffgruppen verschlechtert nicht nur die Löslichkeit von Polyurethanen in Aceton, sondern führt zudem zu Wasserstoffbrückenbindungen mit den Hart- und Weichsegmenten der Polymerkette. Diese physikalischen Vernetzungspunkte von Polymerketten senken die Löslichkeit des Polymers. Die Tatsache, dass die Polyolsegmente unterschiedlich starke H-Brückenbindungen mit den Harnstoffsegmenten eingehen können und diese die Stabilität der Lösung beeinflusst und Agglomerationseffekte begünstigt, erklärt die temporäre Löslichkeit der umgesetzten

PES-I- und PC-I-Polyurethane. Bedingungen wie unzureichende Durchmischungen während der Reaktion bzw. nach der Reaktion würden zur Agglomeration der Polymerteilchen bzw. zur direkten Entmischung der Polymerlösungen führen. Unter idealen Prozessbedingungen ist diese Abhängigkeit gering und so sind unter diskontinuierlichen Bedingungen, Polycarbonathaltige, Polyesterhalterhaltige und Polyetherhaltige PUDs synthetisiert wurden, welche Teilchengrößen im gleichen Größenbereich von 100 nm bis 200 nm resultierten. Der Effekt der Polydiole auf die kontinuierliche Synthese ist hingegen größer und so wurde aufgrund dessen die Prepolymer-Diamin Reaktion in einem nicht-gerührten Zustand untersucht. Unter Zuhilfenahme der dynamischen Lichtstreuung wurde die Reaktion einzelner Diamine mit einzelnen Prepolymeren *in situ* betrachtet und mit steigender Messzeit der Reaktionsfortschritt im nicht gerührten Zustand aufgenommen.

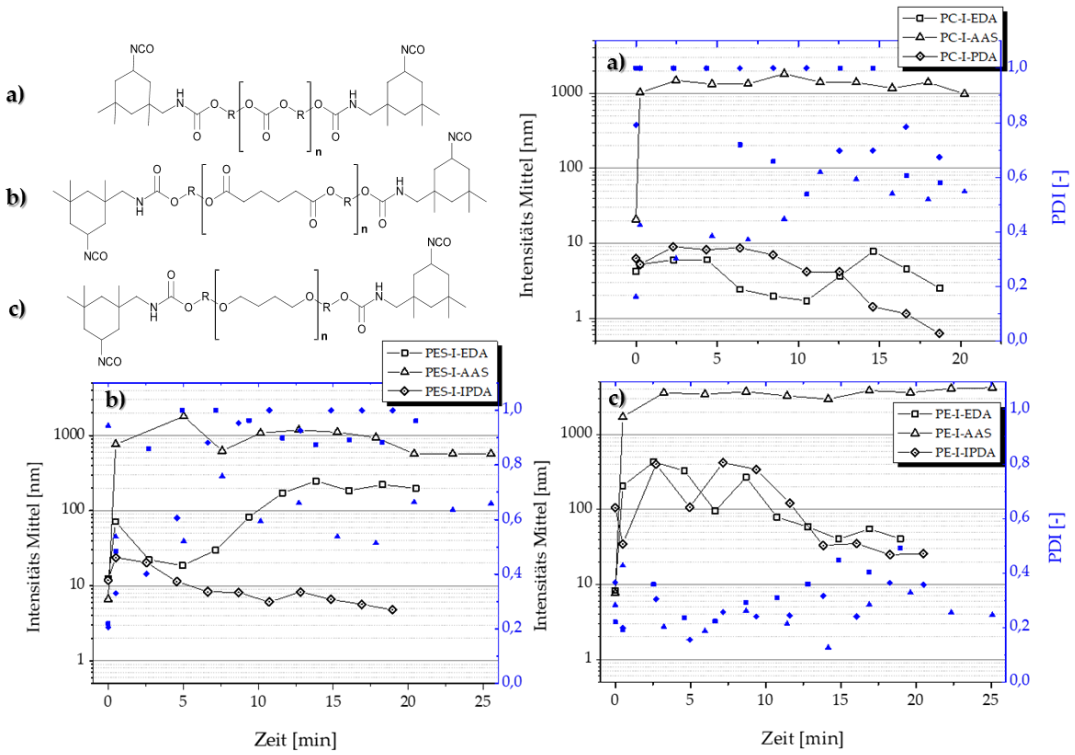


Abbildung 7-1 Zusammenfassung der in situ DLS-Messreihe von a) PC-IPDI + EDA / + AAS / + IPDA; b) PES-IPDI + EDA / + AAS / + IPDA; c) PE-IPDI + EDA / + AAS / + IPDA

In der Abbildung 7-1 sind die *in situ* DLS Ergebnisse aus dem Kapitel 5.3 zusammengefasst. Die hydrodynamischen Teilchengrößen der Prepolymere PC-IPDI, PES-IPDI und PE-IPDI wurden zum Zeitpunkt 0 aufgenommen, anschließend wurde zur Prepolymerlösung eine Diaminlösung aus EDA, AAS oder IPDA zugegeben, umgerührt und anschließend 10 Messpunkte in 2 bis 2,5 min Abständen aufgenommen. Hierbei ist zu sehen, dass nach der Zugabe von nicht ionischen Diaminen (EDA, IPDA) in die PC-IPDI- und in die PES-IPDI Prepolymerlösung leichte bis gar keine Änderungen der Teilchen-

durchmesser in Aceton registriert wurden, während für alle Prepolymer-AAS Kombinationen ein direkter Anstieg der Teilchengröße bis auf einige Mikrometer folgt. Die Messreihen PC-I-EDA und PC-I-IPDA vermerken eine negative Steigung. So werden die Teilchengrößen mit steigender Messzeit kleiner und es wurde zudem nach Abschluss des Versuchs eine viskose, entmischte Phase in der Messküvette beobachtet. Die Messreihen PE-I-EDA und PE-I-IPDA sind hingegen stabiler und so konnten direkt nach der Zugabe der Diaminlösung, größere Polymerstrukturen, welche in Aceton einige Hunderte Nanometer groß sind, beobachtet werden (Abbildung 7-1). Diese stehen im Einklang mit den gemessenen Partikelgrößen der diskontinuierlichen PE-I-EDA und PE-I-IPDA Proben in Aceton (vgl. Abbildung 5.7). Die Messreihen PE-I-EDA und PE-I-IPDA entsprechen nicht den Verhalten von PC-IPDI und PES-IPDI mit nicht ionischen Diaminen und gleichen eher dem Verhalten einer Prepolymer-AAS-Mischung. Hierbei entstehen direkt zu Beginn große Polymerstrukturen, welche stark fluktuieren. Die rapide Zunahme der Teilchengröße, sowie die oszillierende Änderung der Teilchengröße gleicht dem Bild von mikrostrukturierten Systemen, in denen die PTHF-Segmente vom Prepolymer sich aus der Polymerkette entmischen. Die Zugabe von ionischen Diaminen, wie die Zugabe von AAS in die acetonische Prepolymerlösung führt unmittelbar zu großen Teilchen und ist auf die Unlöslichkeit der Sulfonatsalz-Gruppen im Diamin zurückzuführen. [150]

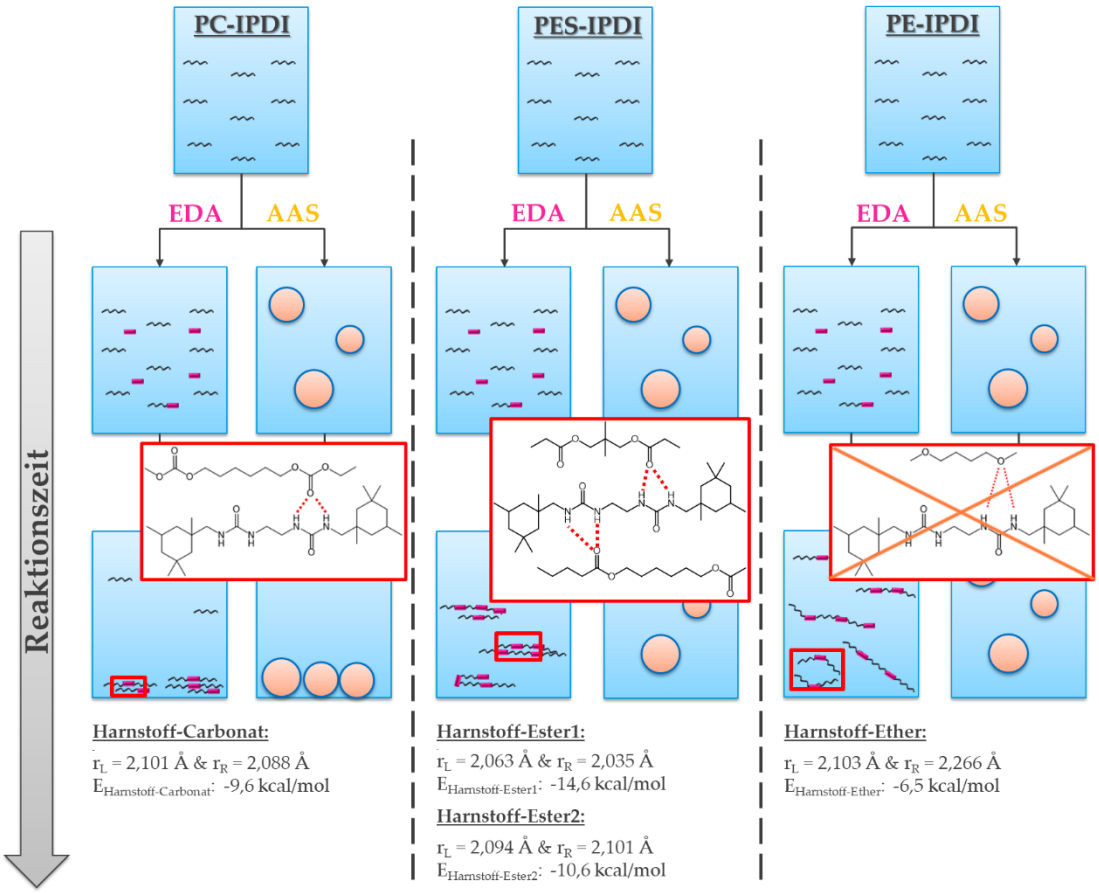


Abbildung 7-2 Übersicht der Teilchengrößenänderung während der Prepolymer-Diamin Reaktion in einem nicht gerührten Zustand in Zusammenhang mit den Wechselwirkungsenergien zwischen den Polyol- und Harnstoffsegmenten

In der Abbildung 7-2 ist der Entmischungsmechanismus der kettenverlängerten Prepolymere PC-IPDI, PES-IPDI- und PE-IPDI während der Reaktion in Aceton aufgetragen. Aus den gesammelten Ergebnissen kristallisiert sich heraus, dass der Einfluss der Polyolsegmente primär auf das Agglomerationsverhalten und die Entmischung der Polyurethanketten auswirkt. Die simulierten Komplexierungsenergien zwischen den Polyolsegmenten und den Harnstoffgruppen sind höher als die Komplexierungsenergie der Urethangruppen mit den Harnstoffgruppen (-7 kcal/mol). Die Wechselwirkung zwischen den Carbonatgruppen bzw. den Estergruppen mit den Harnstoffgruppen ist attraktiv und die Anzahl der Carbonatgruppen bzw. der Estergruppen im fertigen Polyurethan sind um ca. 10-mal höher, sodass diese Weich-Hart-Wechselwirkung wahrscheinlich ist. Die Ergebnisse legen nah, dass die Entmischung ein Zusammenspiel, zwischen der Weich-Hart-Wechselwirkung und der Hart-Hart-Wechselwirkung ist. Die Löslichkeit der Polymerketten in Aceton sinkt mit der Umsetzung von Harnstoffgruppen und wird verstärkt durch die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymerketten. Die geringste Komplexierungsenergie ist mit -6,5 kcal/mol für die Wechselwirkung zwischen den Ether- und den Harnstoffgruppen berechnet, wobei die

Komplexierungsenergie zwischen den Ether- und Urethangruppen mit -1 kcal/mol um ein Vielfaches geringer ist. In Verbindung mit den Hundertnanometer großen Strukturen und der Stabilität von PE-Diaminen in Aceton bestätigt das die Vermutung, dass die Polyethersegmente mit den Urethan- bzw. Harnstoffgruppen unverträglich sind. Die intramolekulare Entmischung der Polymerkette ist als Mikrophasenseparation der Polyether-mit den Urethan- bzw. Harnstoffsegmenten zu verstehen, wobei die Kettensegmente den größtmöglichen Abstand zueinander annehmen. Diese Systeme sind dennoch stabil und die Ausbildung der typischen Hart-Hart-Segmente ist nichtsdestotrotz zu erwarten. In den Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme der PE-I-EDA Probe (vgl. Abbildung 5-10) wurden Hohlkörperstrukturen sowie, kurze Polymerstäbe gefunden, die auf die Anwesenheit einer Mikrostrukturierung hindeuten.

Unter Betrachtung der *in situ* Lichtstreuexperimente während der Kettenverlängerung (Abbildung 8.1) ist zu erkennen, dass je nach Prepolymer-Diamin Kombinationen unterschiedliche Effekte auftreffen. Die Reaktion von Prepolymeren mit AAS führen bei allen Versuchen zur Bildung von großen Strukturen, die als stabilisierte Emulsionstropfen in Aceton anzusehen sind, während die Reaktion von EDA oder IPDA mit Prepolymeren zunächst in Lösung erfolgt. Mit fortschreitender Messzeit konnten für die Versuche mit PC-IPDI eine Abnahme der Teilchengröße und später eine abgesetzte Gelphase am Boden der Messküvetten beobachtet werden, während die restlichen Prepolymer Kombinationen in diesem Zeitraum stabile Lösungen bildeten. Hierbei konnte sogar für die Kombination von PC-IPDI mit AAS ein Ausfall nach der Reaktion in den Messküvetten beobachtet werden (siehe Abbildung 6-15), was wiederum die Annahme bestätigt, dass die Kombination von PC-IPDI Prepolymeren mit Diaminen zu instabilen Lösungen führen. Dieser Effekt der Agglomeration von Prepolymer-Diamin Teilchen in Aceton ist besonders für PC-I-EDA ausgeprägt. Zudem ist die Kombination von AAS und PC-IPDI ebenfalls instabil und führt sowie die PC-I-EDA Teilchen zur Phasenseparation. Die AAS-Ketten sind im Vergleich zu den EDA-Ketten in Aceton unter Anwesenheit von Wasser, stabilisierte Strukturen, die aufgrund der unvorteilhaften Polycarbonat-AAS Sequenzierung zu kurzzeitstabilen acetonischen Dispersionen führen. Die Sequenzierung von Polyester oder Polyether mit AAS führt zu stabileren Strukturen in Aceton. Hierbei zeigten nahezu alle Versuche nach einigen Stunden bis hin zu einigen Tagen separierte Phasen, jedoch sind die Versuche auf PC-IPDI Basis die einzigen, die während der Kettenverlängerung Entmischungsphänomene aufwiesen.

7.1.2 Diskussion der kontinuierlichen Polyurethandispersionssynthese

Die kontinuierlich-synthetisierten Polyurethandispersionen führen in der Regel zu größeren Teilchengrößen und breiteren Molmassenverteilungen. Außerdem ist die kontinuierliche Synthesezeit, bzw. die Betriebszeit der kontinuierlichen Verfahrenszeit limitiert. Die Größen der Polyurethandispersionen, sowie die Molmassen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 7-3 Gemessene Molmassen Mn & Mw und Teilchengrößen mit Intensitätsanteilen der kontinuierlich-synthetisierten Polyurethandispersionen

Eigenschaften	PC-I DK	PES-I DK	PE-I DK
D_{H1} [nm]	376,2 ± 169,8 *(94,4%)*	144,4 ± 44,9 *(100%)*	170 ± 57,8 *(100%)*
D_{H2} [nm]	4978 ± 619,2 *(5,6%)*	-	-
Mn [g/mol]	31390	47640	38440
Mw [g/mol]	48520	208700	107700

Die gemessenen Teilchengrößen steigen von PES-I DK zu PE-I DK zu PC-I DK, wobei die Teilchengrößen von PC-I DK sogar eine bimodale Teilchengrößenverteilung mit 376,2 nm und 4978 nm aufweisen. Die Teilchengrößen der kontinuierlich-synthetisierten PUDs sind bis auf PE-I DK größer als die Teilchengrößen der diskontinuierlich-synthetisierten PUDs. Die Molmassen, Mn und Mw von PC-I DK sind höher als im Vergleich zu der diskontinuierlich-synthetisierten Probe. Für PES-I DK ist lediglich die gewichtsmittlere Molmasse höher als bei PES-I D. Hierbei ist eine Tendenz zu erkennen, und zwar steigen die Teilchendurchmesser mit steigendem Mw und so sind die Dispersionen, welche unter der kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Reaktionsführung höhere gewichtsmittlere Molmassen resultieren, größer. Außerdem ist die Betriebszeit der kontinuierlichen Anlage limitiert und während der Synthesedauer in der Anlage treten Ablagerungen der Prepolymer-Diamine in Aceton und der dispergierten Teilchen in Wasser auf. Dass die Dispersion PC-I DK generell höhere Teilchendurchmesser als die Dispersionen PES-I DK und PE-I DK besitzt, korreliert mit der kürzeren Betriebszeit der kontinuierlichen Synthese von PC-I DK, wodurch größere Teilchendurchmesser der Polymerketten in Aceton bzw. in Dispersion zur Ablagerung an den Rohrwänden führen. Die Synthese der Konti-PUDs unterliegt den Lösungseigenschaften. Die homogene Durchmischung wird aufgrund der laminaren Durchmischung mittels SMX-Mischers erschwert und die Separation der Polymerteilchen aufgrund des parabolischen Strömungsprofils begünstigt. So neigen größere Polymerstrukturen dazu, sich in Nähe geringerer Strömungsgeschwindigkeiten bzw. in der Nähe zur Rohrwandung auszubilden bzw. dahin zu diffundieren. Die strömungsbedingte Phasentrennung begünstigen den Ausfall von Polymeren bzw. die Bildung von Agglomeraten, die dadurch zu den Abla-

gerungen an den Rohrwänden führen und limitieren somit die Betriebszeit der kontinuierlichen Verfahrensweise. Je nach Polymerzusammensetzung sind Betriebszeiten von wenigen Stunden bis hin zu 6 h möglich. Die Analogie zwischen den Betriebszeiten und den *in situ* Kettenverlängerungsversuchen decken sich, so zeigt die Synthese von PC-IPDI mit EDA und AAS im nicht gerührten Zustand einen Ausfall der Polymerphase während der Messung (vgl. Kapitel 5.2) wohingegen die großen Polymercluster von PE-I-EDA und PE-I-AAS auch nach Tagen stabil in Aceton vorliegen. Außerdem sind die Teilchengrößen der ionischen und nicht ionischen PE-Diamin-Ketten im gleichen Größenbereich und die Trennung der Polymerketten in Aceton ist im Vergleich zu den anderen Proben schwächer ausgeprägt. Für PE-I Dispersionen sind die höchsten Betriebszeiten bis zu 6 h Laufzeit beobachtet worden und die Teilchen in Aceton sind im Vergleich zu den PC-I-Diamin und PES-I-Diamin Proben am stabilsten (vgl. Kapitel 5.2.4). Hierbei zeigt sich für alle Versuche während der Synthese bis hin zur Verstopfung der Anlage, stetig anwachsende Rohrablagerungen und einen damit verbundenen Anstieg des Druckprofils. Mit steigendem Drücken konnten zudem die Verringerung der Teilchengrößen der synthetisierten PUDs beobachtet werden, was wiederum den Migrationseffekt von großen Teilchen in Richtung der Rohrwände bestärkt. Somit erhöhen sich die Ablagerungseffekte mit steigender Betriebszeit, verringern die Rohrdurchmesser und somit auch die Geschwindigkeitsverhältnisse in Strömung [137]

Hierbei konnte festgehalten werden, dass das Reaktionsverhalten während der Kettenverlängerung auf drei Modelle reduziert werden kann.

1. Prepolymere und Diamine sind gelöst und mit steigender Reaktionszeit (Reaktorlänge) steigen die Polymerkettenlängen, sowie die hydrodynamischen Teilchendurchmesser.
2. Prepolymere und nicht ionische Diamine führen unmittelbar nach der Mischung zu größeren Strukturen, die mit steigender Reaktionszeit sich umorganisieren können (Fluktuationen).
3. Ionische Diamine bilden in den acetonischen Prepolymerlösungen eine strukturierte zweite Phase aus.

Der erste Fall gleicht einer Lösungspolymerisation und tritt für die PC-I und PES-I Proben mit nicht ionischen Diaminen umgesetzt wurden, auf. Mit steigendem Harnstoffgehalt sinken die Löslichkeiten der Polymerketten in Aceton [138]. Dieser Effekt kann ebenfalls ohne hohe Umsätze, wie im Fall von PC-I-EDA zur direkten makroskopischen Entmischung führen. Der zweite Fall wird hervorgerufen durch das eingesetzte Prepolymer. Hierbei werden unter der Kombination von PE-IPDI mit nicht ionischen Diaminen unmittelbar zu Beginn der Reaktion größere Strukturen gebildet, die ähnlich zu dem Verhalten von ionischen Diaminen in Aceton ist, jedoch hervorgerufen werden durch

die Anwesenheit von PE-IPDI. Das dritte Modell ist die Strukturierung von ionischen Diaminen wie AAS in Aceton und führt zu mikrometergroßen Strukturen, die über dem gesamten Reaktionsverlauf stabil sind. Hierbei können wie im ersten Fall auch, makroskopische Entmischungseffekte auftreten. Die Kombination von PC-I-AAS zeigt, dass nach der Messung am Boden der Messküvette eine entmischte Phase vorlag (vgl. Abbildung 5-15). Werden diese Modellvorstellungen auf die kontinuierliche Reaktionsführung angewendet, so können die Unterschiede, die während der Reaktionsdurchführung aufkamen, erklärt werden und die Unterschiede zu den Batch-Versuchen nachvollzogen werden. Die Polyurethanketten PE-I-EDA und PE-I-AAS sind am stabilsten und die Unterschiede in Teilchengrößen zwischen ionischen und nicht ionischen am geringsten (vgl. Kapitel 5.3.1). Dieses Phänomen erklärt, warum die Reaktivitäten von EDA und AAS mit PE-IPDI über den gesamten Rohreaktorraum konsequent sind. Höhere Verweilzeiten erhöhen die Umsätze und die Reaktivität von AAS ist in der Regel höher als von EDA bei 40 °C Reaktionstemperatur.

Die Eigenschaften der Polyurethan-Polyharnstoffe in Aceton ist fundamental für die Kettenverlängerungslösung. So haben Teilchengrößen von Prepolymeren, Diaminen sowie von kettenverlängerten Diaminen in Aceton einen Einfluss auf die kontinuierliche Reaktion. Je größer die gebildeten Strukturen und je geringer die Stabilitäten von Polyurethan-Polyharnstoffen in Aceton sind, desto größer werden die Dispersionsteilchen und desto kürzer ist die Betriebszeit der kontinuierlichen Synthese von PUDs. Da durch die Entmischung von Polyurethan-Polyharnstoff-Ketten bzw. durch die Entmischung der ionischen Diamine in der Reaktionslösung das Polymerisationsmodell eher einer 2-Phasen-Polymerisation bzw. einer Emulsionspolymerisation in Aceton gleicht, führt das zu den allgemeinen Problematiken der kontinuierlichen Emulsionspolymerisation, und zwar dem Plugging. Methoden wie die nachträgliche Temperaturbehandlung (siehe Kapitel 7.3) ermöglichen die Reduzierung der Teilchengrößen der PUDs, aber nicht die Erhöhung der Betriebszeiten der kontinuierlichen Reaktionsführung.

Um den Effekt der Phasenseparation, während der PUD Synthese sichtbar zu machen und das Modell der 2-Phasenseparation während Kettenverlängerung zu verifizieren, sind die Synthesen von PC-I D, PES-I D und PE-I D im Becherglas reproduziert worden. Die Prepolymerlösungen wurden bei 40 °C und 250 rpm unter Einsatz eines Magnetrührers umgesetzt. Die Kettenverlängerungslösung aus EDA und AAS wurde kontinuierlich über einen Zeitraum von 1 min zugegeben. Nach einer Nachrührzeit von 4 min wurde ein Bild von der Reaktionslösung aufgenommen und anschließend über einen Zeitraum von 3 bis 5 min dispergiert. Die aufgenommene Fotoreihe der PC-IPDI, PE-IPDI und PES-IPDI Versuchsreihen sind in der folgenden Abbildung 7-3 dokumentiert.

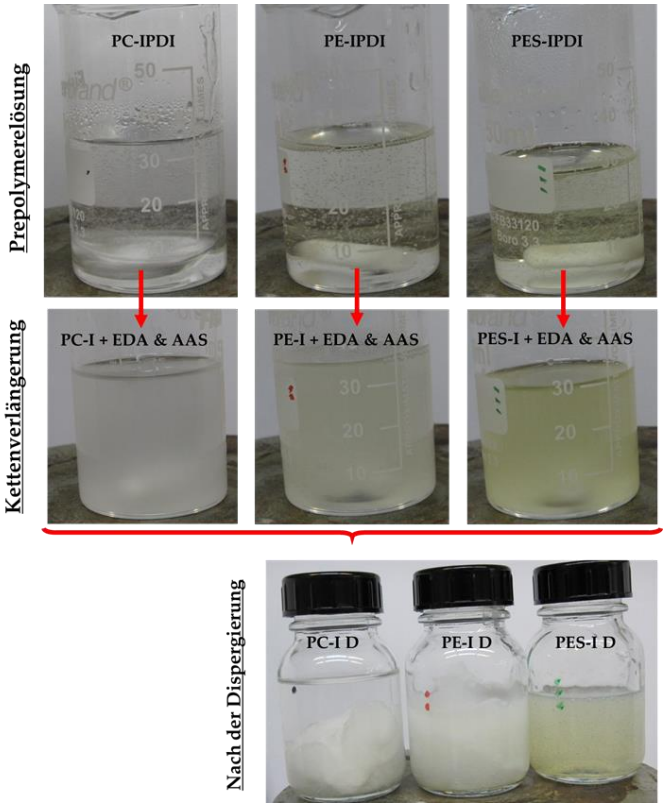


Abbildung 7-3 Becherglasversuchsreihe – Fotografien der Synthesefortschritte von PC-I D, PES-I D, PE-I D, vor und nach der Kettenverlängerung und nach der Dispergierung

In der Abbildung 7-3 ist die optische Änderung der Polyurethandispersionssynthese dokumentiert. Vor und nach jedem Prozessschritt des Becherglas-Aceton-Prozesses sind die Reaktionslösungen fotografiert worden. Die Unterschiede sind hierbei deutlich zu erkennen, und zwar sind die Proben auf PES-IPDI und PE-IPDI synthetisier- und dispergierbar, während die Synthese von PC-I D zu einem Polymerblock im Becherglas führt. Alle Proben signalisierten eine extreme Zunahme der Viskosität während der Kettenverlängerung und bei den Proben PE-I D und PES-I D hatte dieser Effekt einen Rührausfall zufolge. Mit Beginn der Dispergierung und der Zugabe von Wasser nahm die Viskosität der Polymermischung wieder ab und der Rührvorgang konnte fortgesetzt werden. Der Versuch mit PC-IPDI führte dahingegen zur Ausbildung einer separaten Phase in Aceton, welche unter Zugabe von Wasser nicht mehr fein dispergiert werden konnte. Die Dispersionen auf PES-IPDI und PE-IPDI konnten trotz Rührausfällen, nachträglich dispergiert und zu feinen Dispersionen überführt werden.

Die längeren Kettenverlängerungszeiten begünstigen die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und somit die Agglomeration, welches je nach Polymeraufbau zu grobteiligen Dispersionen oder zu Stippen führt. Unter Anwendung von PES-IPDI konnte gezeigt werden, das unter schlechter Durchmischung feinteilige Dispersionen im Bereich von ca. 70 nm realisierbar sind, welche sogar kleiner sind als die Teilchengrößen

des Standardbatchverfahrens. Der Grund hierfür ist die Kettenverlängerungszeit, welche mit 5 min Reaktionszeit geringer ist als die 15 min Reaktionszeit im Standardbatchverfahren. Die PES-I-EDA Ketten führen erst nach 5 min Reaktionszeit zu größeren Teilchen in Aceton (vgl. Abbildung 7.2) und die Verkürzung der Reaktionszeit auf 4 min in Verbindung mit der temporären Stabilität von PES-I-EDA Ketten in Aceton, ermöglicht die Dispergierung von nicht-agglomerierten Polymerteilchen. Die Verlängerung der Reaktionszeit (> 5 min) führt somit zu größeren Dispersionsteilchen. Für die Herstellung des PC-I D ist die Kettenverlängerungszeit sekundär und die Polymerketten fallen in einem schlechtdurchmischten Zustand schon unmittelbar nach der Zugabe von EDA aus. Die Versuche im Becherglas stimmen mit den Ergebnissen der Prepolymer-Diamin Synthese und den Löslichkeitsversuchen überein und verifizieren das 2-Phasenpolymerisation des Prepolymers mit EDA und AAS, welche in Kapitel 7.2 vorgestellt wird.

7.2 Polymerisationsmodell

Der Vorgang der Durchmischung und die Teilchenbildungsprozesse während der Kettenverlängerung ist entscheidend, um ein ideales Dispergierverhalten einzustellen. Auf Grundlage der Stabilitäts-, Lichtstreuversuche, sowie der durchgeführten Bechergläsversuche wird folgendes Polymerisationsmodell vorgeschlagen.

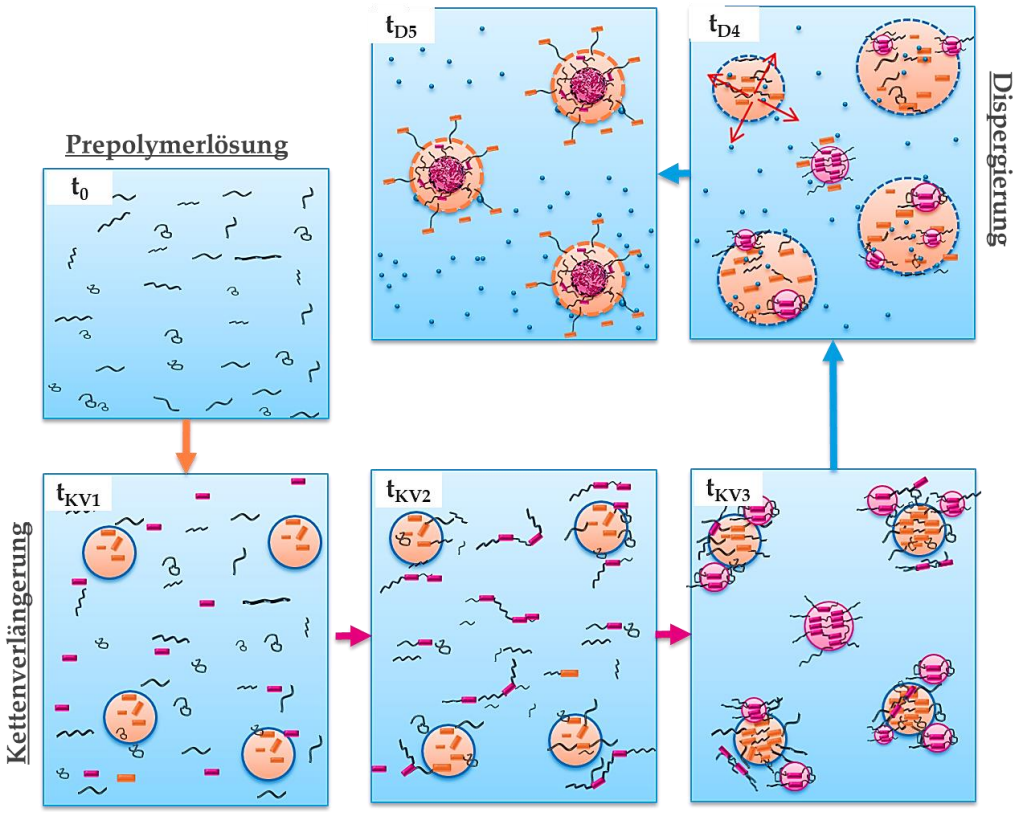


Abbildung 7-4 Vorschlag des Polymerisationsmodells von NCO-haltigen Prepolymeren mit ionischen und nicht ionischen Diaminen in Aceton (Acetonprozess)

In der Abbildung 7-4 ist das Polymerisationsmodell der Polyurethandispersionssynthese nach dem Aceton-Verfahren dargestellt. Der Polymerisationsablauf wurde hierfür vereinfacht dargestellt. Die Prepolymere liegen zu Beginn t_0 als Lösung vor und nach der Zugabe der Kettenverlängerungslösung, welches aus einem nicht ionischen (magenta) und einem ionischen Diamin (orange) besteht, bildet sich eine ionische Phase und eine nicht ionische Phase aus. Die nicht ionischen Diamine verweilen mit dem Prepolymer zunächst in Lösung (Abbildung 7-4 t_{KV1}). Die Reaktion von Prepolymeren mit den nicht ionischen Diaminen führt mit steigendem Umsatz zu höheren Harnstoffgehalten, welche in Aceton nicht löslich sind und als Wasserstoffdonorgruppen, Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden [28]. Die Intensität der Agglomerate ist hierbei abhängig von der Polymerzusammensetzung, von den Reaktionsumsätzen sowie von der Durchmischung der Lösung. Hohe Wechselwirkungsenergien zwischen den Polymersegmenten und schlechte Durchmischungen führen zum Bild t_{KV3}, wobei gute Lösungen und ideale Durchmischungen im Schritt t_{KV2} verweilen und als nicht agglomerierte, nicht ionische Polymerketten dispergiert werden. Größere Cluster verbleiben teilweise nach der Dispergierung im Medium oder können schwerer während der Phaseninversion der ionischen Polymerketten in die Protodispersionspartikel hineindiffundieren. Die Dispergierung verläuft anschließend unter der Penetration und Matrixbildung der ionischen Polyurethansegmente und die nicht ionischen Polymerketten diffundieren von der wässrigen Phase in die polymerreichere Phase. Hierbei quellen die ionischen Segmente durch die Anwesenheit von Wasser an und diffundieren in Richtung der wasserreichen Phase. Im letzten Schritt entstehen unter der Absorption von nicht ionischen Polyurethanketten, bzw. unter der Diffusion der nicht ionischen Polymerketten in die wasserarme Dispersionszelle die fertigen Dispersionen t_{D5}.

Die Arbeit von Mou et al [150] hat sich mit dem Einfluss von AAS während der Kettenverlängerung in Aceton beschäftigt. Mit dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Zugabe von AAS zu Agglomeraten in Aceton führt. Die AAS-Aceton-Prepolymer Systeme wurden unter Einsatz der Lichtstreuung und der Trübungsmessung der Lösung untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass der Wassergehalt der Kettenverlängerungslösung einen direkten Einfluss auf die Löslichkeit von AAS während der Kettenverlängerung ausübt und höhere Wassermengen zur Auflösung der Agglomeratstrukturen führen. Die Teilchengrößen der PUDs konnten durch die Wasser-AAS-Verhältnisse reduziert werden. Da die Löslichkeit von Prepolymer-AAS Segmenten durch die höheren Wasserverhältnisse beziehungsweise durch die Zugabe einer Wasser-Aceton-Mischung vor der eigentlichen Dispergierung verbessert werden, wird die Stabilisierung durch die ionischen Prepolymere während der Dispergierung nicht durch die eintretende Phaseninversion behindert. Die Prepolymer-AAS Ketten liegen in Lösung frei und nicht mizellar vor und die Diffusionsprozesse von ionischen Gruppen

an die Polyurethangrenzfläche, die während der Dispergierung auftreten, sind somit nicht eingeschränkt. Diese Arbeit bestätigt die Einflüsse der ionischen Diamine und die Tatsache, dass die Kettenverlängerung in Aceton mit geringen Wassermengen unter dem Modell der Emulsionspolymerisation verläuft. Erst höhere Wassermengen bzw. Zugabe einer Wasser-Aceton-Mischung vor der eigentlichen Dispergierung führt zum Modell der Löslichkeitspolymerisation und wäre ebenfalls durch den Einsatz eines Co-Lösungsmittels, welches die ionische Phase löst, gleichzusetzen. Dieser Prozess ist wie bereits beschrieben stark abhängig von den Prepolymer-Diamin Kombinationen und werden von den Löslichkeitseffekten beeinflusst. Die Eigenschaften der nicht ionischen Diamine, bzw. der Kettenverlängerungsschritt ist ebenso entscheidet und der Übergang von einer Löslichkeitspolymerisation in eine 2-Phasenpolymerisation ist fließend. Da unvorteilhafte Kombinationen von Prepolymeren und Diaminen in Kombination mit schlechter Durchmischung oder längeren Reaktionszeiten die Ausbildung von Agglomeraten begünstigen bzw. zur Phasenseparation, der nicht ionischen Polymerketten führen [151]. In Anbetracht der Arbeit von Mou et al [150] würden Konzentrationsänderungen bzw. des Einsatzes eines weiteren Lösungsmittels helfen die nicht ionischen Polyurethanketten bei unzureichender Durchmischung in Lösung zu halten.

Die Eigenschaften in Lösung und die Wechselwirkung zwischen Hart- und Weichsegmenten erklären die Größenunterschiede, die unter der diskontinuierlichen Verfahrensweise beobachtet wurden und mit steigender Komplexierungsenergie zwischen Hart- und Weichsegment kleinere Polymerdispersionen resultieren. Die Komplexierungsenergie zwischen Hart- und Weichsegmenten steigt von PE-IPDI zu PC-IPDI zu PES-IPDI und zeitgleich sinken die erhaltenen Teilchengrößen der PUDs von PE-I D zu PC-I D zu PES-I D. Die Tatsache, dass starke Wechselwirkungsenergien zwischen den Polyol- und Hartsegmenten die Teilchengröße von nicht ionischen Prepolymer-EDA Segmenten minimieren, führt zu einer eigenständigen Phase in Aceton der Einsatz von PTHF2000, welches geringer mit den Hartsegmenten interagiert und große Strukturen an PE-I-EDA in Aceton aufführt, resultiert aus der Polymerkettenentmischung. Die Abstände zwischen Polyethersegmenten und Hartsegmenten vergrößern sich, welche aufgeweitete Polymerketten in Aceton (vgl. Kapitel 5.2.1) ausbilden. Diese Strukturen, welche zwischen 100 nm bis 500 nm sind, bleiben sogar nach der Dispergierung aufgeweitet und werden durch die mikrometergroßen PE-I-AAS Strukturen stabilisiert. Unter einer idealen Durchmischung und geringen Reaktionszeit sind Agglomerationen von PC-I-EDA und PES-I-EDA Ketten kaum möglich und die gelösten Polymere verbleiben bis zu Zugabe von Wasser in Lösung. Während der Dispergierung diffundieren die nicht ionischen Polymerketten in die Prepolymer-AAS Zelle, welche die Dispersionsgrenzfläche zur wässrigen Phase ausbilden. Höhere Wechselwirkungen der nicht ionischen Poly-

merketten, ermöglichen die Ausbildung von Vernetzungsgruppen und die Minimierung der Polymerkettenabstände in der Polymermatrix. Unzureichende Durchmischung führen in Kombination mit längerer Reaktionszeit, schon zur Ausbildung von Agglomeraten, was wiederum der Dispergierung von größeren Polymerclustern zu Folge hat [149].

7.3 Ausblick

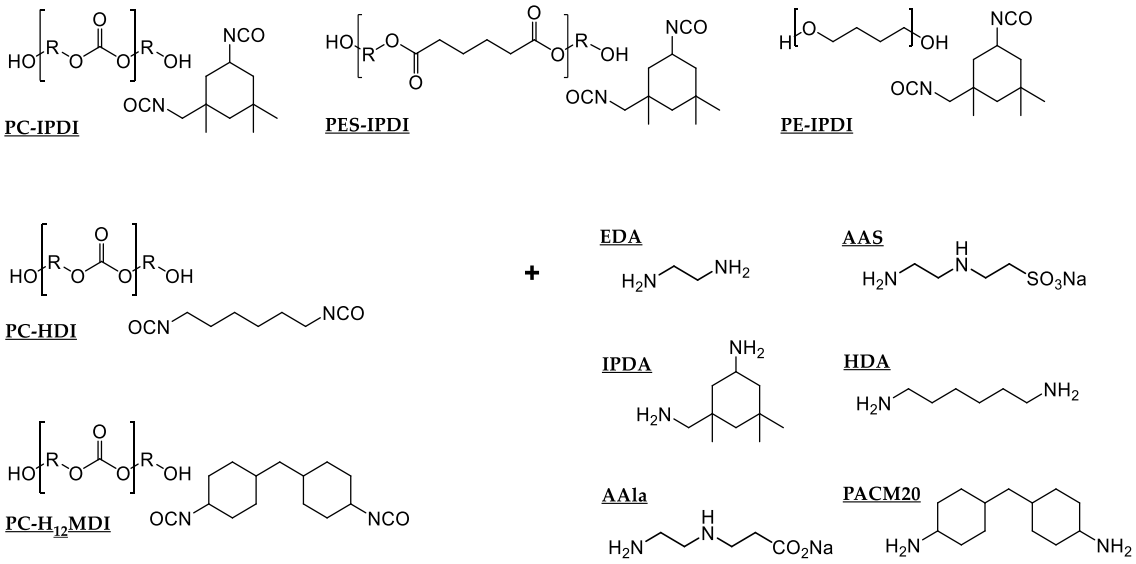
Die Synthese von Polyurethandispersionen sind abhängig von den Prozessparametern und von der chemischen Zusammensetzung. Eine gute Durchmischung während der Kettenverlängerung und Dispergierung wirkt der Entmischung der Polymere entgegen und ermöglicht die Ausbildung von stabilisierten Dispersionen. Eine unzureichende Durchmischung in Verbindung mit längeren Reaktionszeiten begünstigt hingegen die Entmischung der Polymere und führt zu Ablagerung oder zu grobteiligen Dispersionen. Die Polymerzusammensetzung in Verbindung mit den gebildeten Harnstoffgruppen ist primär für das Auftreten von Entmischungseffekten verantwortlich und mit fortschreitender Reaktionszeit und steigendem Polymerisationsgrad führen die Harnstoffgruppen zur Verschlechterung der Löslichkeitseigenschaften und die Wechselwirkung zwischen den Hart-Hart- und Hart-Weich-Segmenten begünstigen die Agglomeration. Polyole wie Polycarbonate und Polyester sind besonders betroffen und bilden mit den Harnstoffgruppen attraktive Wechselwirkungen aus, welche in Verbindung mit unzureichender Durchmischung zu unkontrollierbarer Prozessführung führt. In dieser Arbeit wurde der Polymerisationsmechanismus unter diskontinuierlicher sowie unter kontinuierlicher Reaktionsführung untersucht und ein Modell des Aceton-Prozesses erstellt. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse zeigt sich die Wichtigkeit des Kettenverlängerungsschritts und den Einfluss der Synthese auf die Dispersionseigenschaften. Die Problematik der Hochskalierung von PUDs kann unter Zuhilfenahme des Kettenverlängerungsschritts zum Teil erklärt werden. Da in größerem Maßstab Prozessparameter, wie die Durchmischung und Verkürzung der Reaktionszeiten limitierend sind und diese abhängig von der chemischen Zusammensetzung zu erschwerten Umsetzung der Synthese-Hochskalierung führen, ist die Forschung auf diesem Gebiet elementar. Der Einfluss der Prepolymer-Diamin-Kombination auf die Hochskalierung der Synthese ist ein möglicher Schritt, um das dynamische Verhalten von Polyurethanen während der Synthese zu erforschen. Als weiterer Punkt ist der Einfluss von Temperatur, Druck, Reaktionszeit, Co-Lösungsmittel, Stabilisatoren und Trennung der ionischen und nicht ionischen Prepolymer-Diamin Synthese während des Aceton-Prozesses zu untersuchen um den Aceton-Prozess auch unter ungenügender Durchmischung zur realisieren.

Der Fokus auf die kontinuierliche Reaktionsführung bleibt dahingegen ein interessantes Thema und die Effekte, die während der Kettenverlängerung und während der Dispergierung auftreten sind in dieser Arbeit unter Betrachtung der diskontinuierlichen Reaktionsführung untersucht worden. Die Beobachtung, die während der Nutzung der kontinuierlichen Reaktionsführung gemacht wurde, ist dass der Aceton-Prozess zur Herstellung von PUDs für ein diskontinuierliches System entwickelt wurde und die Umsetzung der Reaktion auf ein kontinuierliches System eine Umstellung der Reaktion benötigt. Hierbei könnte der Fokus auf die Minimierung der Verweilzeiten während der Kettenverlängerungsreaktion sein oder der Einsatz von Rohrreaktoren mit größeren Durchmessern, um die eintretenden Ablagerungseffekte zu verlangsamen. Vorteilhaft wären auch die räumliche Trennung der nicht ionischen Prepolymer-Diamin- und der ionischen Prepolymer-Diamin Synthese, welche während der kontinuierlichen Dispergierung erst gemischt werden, um somit die Stabilisierung der nicht ionischen und ionischen Prepolymer-Diamine getrennt voneinander zu optimieren und die Dispersionseigenschaften in Abhängigkeit der Kettenlängen und Molmassenverhältnisse zwischen ionischen und nicht ionischen Prepolymer-Diaminen zu untersuchen.

8 Experimenteller Teil

8.1 Materialien

Desmophen C2202 (aliphatisches Polycarbonatdiol, Mn = 2000g/mol, Covestro Deutschland AG), PE170HN (Polyesterdiol – (Adipinsäure, Hexandiol, Neopentylglykol), Mn = 1700g/mol, Covestro Deutschland Ag), PTHF2000 (Polytetrahydrofuran, Mn = 2000g/mol), Desmodur I (Isophorondiisocyanat IPDI, M = 222,3g/mol, Covestro Deutschland AG), Desmodur H (Hexamethylendiisocyanat HDI, M = 168,2g/mol, Covestro Deutschland Ag), Desmodur W (4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan H12MDI, M = 262,35g/mol, Covestro Deutschland AG), Acton (technisches Lösungsmittel, Azelis), Ethylendiamin (EDA, 99%, Merck AG), Hexamethylendiamin (HDA, 99%, Merck AG), Isophorondiamin (IPDA, 98%, Merck AG), 4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin) (PACM20, 97%, TCI), Natrium-2-[(2-aminoethyl)amino]ethansulfonat (AAS, 48%-ige wässrige Lösung, Covestro Deutschland AG), Natrium-N-(2-aminoethyl)-β-alaninat (AAla, 49%-ige wässrige Lösung, Covestro Deutschland AG), Ethanolamin (EA. >95%, Merck AG), VE-Wasser (Reinheit, Covestro Deutschland AG), Salzsäure (HCl, 0,1 M, Azelis), Natronlauge (1M, Azelis) Butylamin (BA, 99%, Merck AG), Trockeneis



2l-Planschliffglasreaktor (Doppelwandig-Planschliff-Becher, Schott), 4-Hals-Planschliff-Aufsatz, KPG-Rührer, Kreuz-Blatt-Rührer (3-Blatt-4-Loch-Edelstahlrührorgan, Thermostat (Jucheim LTv 4000/b), Hebebühne, Vakuumpumpe (Neuberger VDE 0530), 1L-Dreihalskolben, Ölbad (Silikonöl), Pikometer (50ml), Analysewaage, Laborwaage, Ultraschallbad (Bandeler Sonor, Nennleistung 40 W), Kunststoffküvetten, Glasküvetten (DTS, Malvern Analytics), Trockenofen (Hareus), 15-l-Edelstahlreaktorsystem (PUD-

Batch-Syntheseanlage, Covestro Deutschland AG), Konti-PUD-Anlage (kontinuierliche Forschungsanlage zur Kettenverlängerung und Dispergierung von Prepolymeren nach dem Acetonprozess, Covestro Deutschland AG)

8.2 Synthese

In diesem Kapitel wird die Synthese der Prepolymere, Prepolymer-Diamine, der diskontinuierlich- sowie der kontinuierlich-synthetisierten Polyurethandispersionen beschrieben.

8.2.1 Prepolymersynthese

In diesem Kapitel werden die Synthesevorschriften der verwendeten Prepolymere vorgestellt. Die Ansätze wurden im größeren Maßstab realisiert. Folgende Prepolymerkobinationen wurden synthetisiert:

I) Polycarbonatdiol + Isophorondiisocyanat, PC-IPDI

II) Polyester + Isophorondiisocyanat, PES-IPDI

III) Polytetrahydrofuran + Isophorondiisocyanat, PE-IPDI

IV) Polycarbonatdiol + Hexamethylendiisocyanat, PC-HDI

V) Polycarbonatdiol + 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, PC-H_{12}MDI

8.2.1.1 Polycarbonatdiol-Isophorondiisocyanat (PC-IPDI)

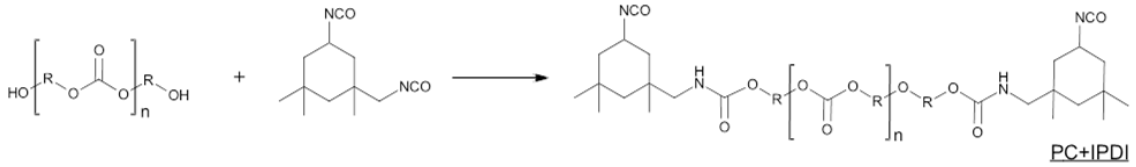


Abbildung 8-1 Reaktionsschema der PC-IPDI Synthese

Desmophen C2202 (4000g, 2mol, 1äq) wurde in einem 15 l Edelstahlreaktor vorgelegt und bei 100 °C für 1 h unter Stickstoffzufuhr (15 ml/min), bei 20 mbar entwässert. Anschließend wurde das Desmophen C2202 auf 80 °C heruntergekühlt und IPDI (800g, 3,6mol, 1,8äq) wurde über 2 min mittels Tropftrichter zugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf 120°C hochgeheizt und unter Rückfluss bei 150 rpm gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde volumetrisch unter NCO-Gruppen Titration verfolgt. Nach 2h wurde die Reaktion bei einem NCO-Gehalt von 3,12 % beendet. Die Reaktionsmischung wurde hierfür auf 80 °C abgekühlt und in Aceton (7200 ml) gelöst.

Mn, Mw, Mz [g/mol]: 3108, 8991, 12280

$NCO_{Prepolymer}$ [%]: 3,12

NCO$_{\text{Prepolymer-Lösung}}$: 1,21

Festkörperanteil [%]: 38,8

FTIR-ATR [cm^{-1}]: 3382, 2941, 2945, 2905, 2862, 2261, 1739, 1649, 1559, 1528, 1463, 1403, 1240, 1041, 963, 895, 790, 737

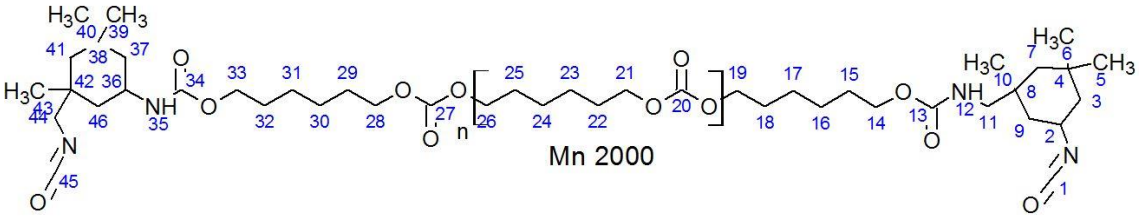


Abbildung 8-2 ^{1}H-NMR-Auswertung des Prepolymers PC-IPDI

^{1}H-NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ_H [ppm]: 4.94 (m, 1H, N-12, 35); 4.24 (t, J = 6.90 Hz, 1H, C-14, 33); 4.12 (t, J = 6.80 Hz, 5H, C-19, 21, 26, 28); 4.03 (m, 1H); 3.82 (m, 1H); 3.68 (m, 1H, C-36); 3.63 (q, J = 6.00 Hz, 1H); 3.52 (d, J = 13.00 Hz, 1H, C-11); 3.39 (m, 1H); 3.27 (m, J = 12.00, 5.00Hz, 1H); 3.09 (m, 1H, C-44); 3.05 (m, 1H, CH-NCO unreagiert); 2.94 (q, J = 7.25, 1H, C-2); 2.52 (m, 1H); 2.39 (m, 1H); 2.17 (m, 35H, Aceton); 1.92 (m, 1H, OH Carbonatdiol); 1.69 (quin, J = 6.70, 6H, C-32, 29, 25, 22, 18, 15); 1.42 (tt, J = 7.00, 3.70Hz, 6H, C-23, 24, 30, 31, 16, 34, 17); 1.21 (m, 1H, C-46, 37); 1.08 (m, 1H, C-5, 6, 10, 39, 40, 43); 0.95 (m, 1H, C-5, 6, 10, 39, 40, 43)

^{13}C-NMR (600MHz, Chloroform-d) δ_C [ppm]: 205.9 (Aceton); 156.7 (Urethan); 155.5 (Urethan); 154.7 (C-27, 13); 121.3 (C-1, 45); 77.0 (Chloroform); 67.1 (C-33, 28, 26, 21, 19, 14); 31.3 (Aceton); 27.0 (IPDI Gerüst); 25.3 (IPDI Gerüst)

- **Prepolymersynthese: Polyesterdiol-Isophorondiisocyanat (PC-IPDI2)**

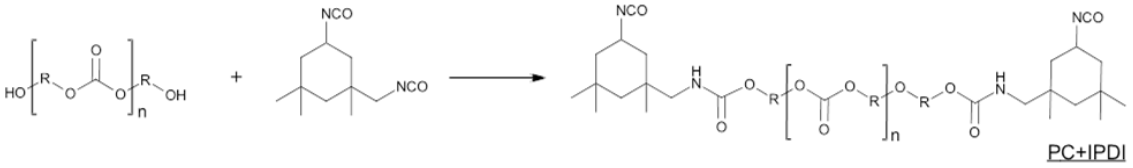


Abbildung 8-3 Reaktionsschema der PC-IPDI2 Synthese

Desmophen C2202 (4000g, 2mol, 1äq) wurde in einem 15 l Edelstahlreaktor vorgelegt und bei 100 °C für 1 h unter Stickstoffzufuhr (15 ml/min), bei 20 mbar entwässert. Anschließend wurde das Desmophen C2202 auf 80 °C heruntergekühlt und IPDI (800g, 3,6mol, 1,8äq) wurde über 2 min mittels Tropftrichter zugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf 120°C hochgeheizt und unter Rückfluss bei 150 rpm gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde volumetrisch unter NCO-Gruppen Titration

verfolgt. Nach 2 h wurde die Reaktion bei einem NCO-Gehalt von 3,10 % beendet. Die Reaktionsmischung wurde hierfür auf 80 °C abgekühlt und in Aceton (7200 ml) gelöst.

Mn, Mw, Mz [g/mol]: 3345, 9214, 12340

$NCO_{Prepolymer}$ [%]: 3,10

$NCO_{Prepolymer\text{-}Lösung}$ [%]: 1,2

Festkörperanteil [%]: 39

FTIR-ATR [cm^{-1}]: 3382, 2941, 2945, 2905, 2862, 2261, 1739, 1649, 1559, 1528, 1463, 1403, 1240, 1041, 963, 895, 790, 737

8.2.1.2 Prepolymer Synthese: Polyesterdiol-Isophorondiisocyanat (PES-IPDI)

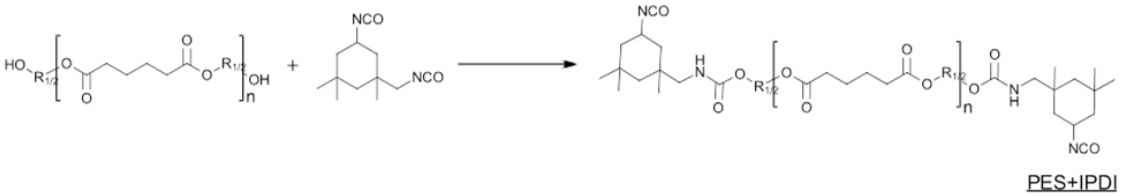


Abbildung 8-4 Reaktionsschema der PES-IPDI Synthese

PE 170 HN (3400g, 2mol, 1äq) wurde in einem 15l Edelstahlreaktor vorgelegt und bei 100°C für 1 h unter Stickstoffzufuhr (12 ml/min) und 20 mbar entwässert. Anschließend wurde das PE 170HN auf 80°C heruntergekühlt und IPDI (800g, 3,6mol, 1,8äq) wurde unter Einsatz eines Tropftrichters über einen Zeitraum von 2 min zugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf 120°C hochgeheizt und unter Rückfluss bei 150 rpm gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde volumetrisch über die NCO-Gruppen-Titration bestimmt. Nach 15,5 h Reaktionszeit wurde die Reaktion bei einem NCO-Gehalt von 3,21 % beendet. Die Reaktionsmischung wurde hierfür auf 80°C abgekühlt und in Aceton (6300ml) Aceton gelöst.

Mn, Mw, Mz [g/mol]: 3370, 8637, 11690 35

$NCO_{Prepolymer}$ [%]: 3,21%

Festkörperanteil [%]: 38,5

FTIR-ATR [cm^{-1}]: 3377, 2948, 2859, 2257, 1729, 1528, 1465, 1383, 1232, 1172, 1137, 1076, 1058, 1029, 986, 775, 729, 579

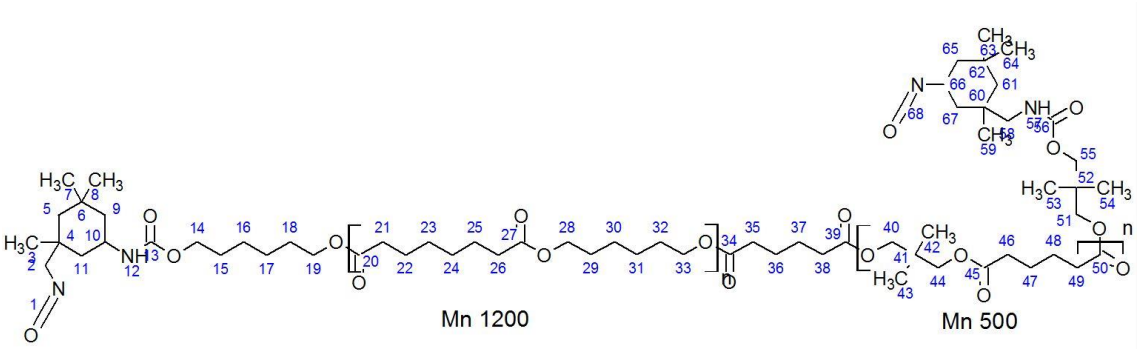


Abbildung 8-5 ¹H-NMR-Auswertung des Prepolymers PES-IPDI

¹H-NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ_H [ppm]: 5.41-4.60 (m, 0H, N-12, 57); 4.06 (t, J = 6.70 Hz, 4H, C-19, 28, 33, 51); 3.88 (s, 2H, C-55, 44, 40); 3.87-3.85 (m, 1H); 3.61 (dt, J = 29.2, 3.80 Hz, 0H, C-14); 3.39 (s, 0H, freie Hydroxyl Gruppen); 3.07 (s, 0H, freies Isocyanat); 3.04 (s, 0H freies Isocyanat); 2.97-2.87 (m, 0H); 2.38-2.30 (m, 7H, C-49, 46, 38, 35, 26, 21); 2.28 (s, 0H, Aceton); 2.24 (d, J = 1.4 Hz, 1H); 2.06 (s, 1H); 1.70-1.60 (m, 11H, C-22, 23, 35, 36, 47, 48); 1.39 (t, J = 6.7 Hz, 5H,); 1.23 (d, J = 2.4 Hz 0H, C-15, 16, 17, 18, 29, 30, 31, 32); 1.08 (dd, J = 25.6, 17.0 Hz, 2H); 0.96 (s, 3H, C-42, 43); 0.94 (d, J = 4.60 Hz, 1H, C-53, 54)

¹³C-NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ_C [ppm]: 206.51 (Aceton); 206.51, 173.07 (C-34, 27); 173.03 (C-50, 20); 172.85 (C-39, 45); 172.81, 157.05 (Urethan); 156.89 (Urethan); 155.86 (Urethan); 155.64 (Urethan); 121.66 (freies Isocyanat); 68.81 (C-55, 51, 44, 40); 64.02 (C-19, 33, 28, 14); 56.84, 56.57, 50.62, 48.38, 47.82, 46.42, 46.05, 43.13, 36.34 (C-52, 41); 34.74 (C-49); 34.66, 34.46, 33.67 (C-49, 38); 33.64 (C-35); 33.60 (C-21, 26); 33.57, 31.63, 30.61, 28.33 (C-32, 29, 18); 25.39 (C-16, 17, 31); 24.21, 24.19 (C-30, 38, 25, 22, 47, 48); 24.18, 21.52 (C-42, 43, 53, 54); 21.46

8.2.1.3 Prepolymer Synthese: Polyetherdiol-Isophorondiisocyanat (PE-IPDI)

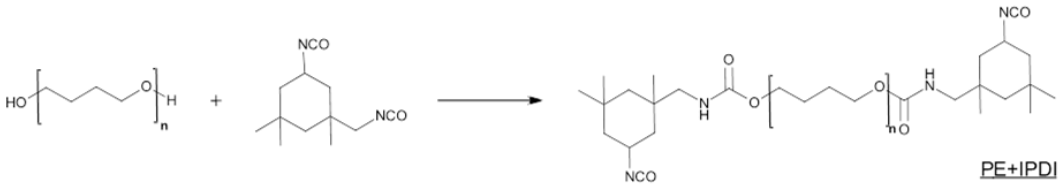


Abbildung 8-6 Reaktionsschema der PE-IPDI Synthese

Polytetrahydrofuran PTHF 2000 (2000 g, 2 mol, 1 äq) wurde in einem 15 l Edelstahlreaktor vorgelegt und bei 100 °C für 1 h unter Stickstoffzufuhr (15 ml/min) und 20 mbar entwässert. Anschließend wurde PTHF2000 auf 80° C heruntergekühlt und IPDI (800 g, 3,6 mol, 1,8 äq) wurde über 2 min mittels Tropftrichter zugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf 120 °C hochgeheizt und unter Rückfluss bei 150 rpm gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde volumetrisch über die NCO-Gruppen bestimmt

und nach 6 h wurde die Reaktion bei einem NCO-Gehalt von 2,90 % beendet. Die Reaktionsmischung wurde hierfür auf 80 °C abgekühlt und Aceton (7200 ml) wurde zugegeben.

Mn, Mw, Mz [g/mol]: 3348, 9807, 12930 36

$NCO_{Prepolymer}$ [%]: 2,9%

Festkörperanteil [%]: 38,3

FTIR-ATR [cm^{-1}]: 3338, 2940, 2859, 2794, 2257, 1744, 1719, 1536, 1468, 1367, 1245, 1104, 956, 574

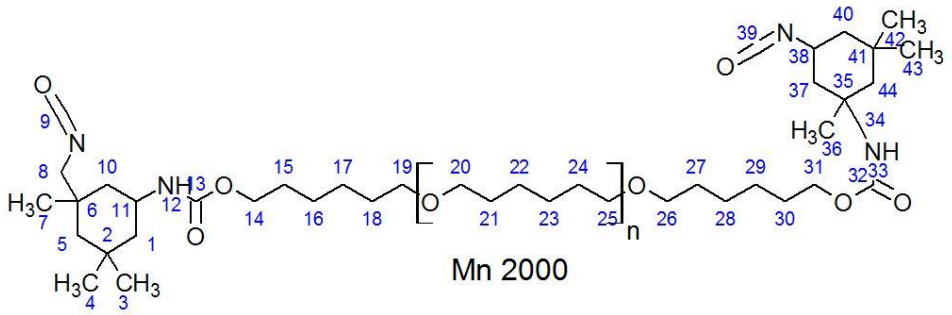


Abbildung 8-7 ^{1}H-NMR-Auswertung des Prepolymers PE-IPDI

^{1}H-NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ_H [ppm]: 4.72 (s, 1H, N-12, 33); 4.07 (d, J = 9.0 Hz, 3H, C-14, 31); 4.06-3.60 (m, 3H, C-14, 31); 3.53 (s, 0H, C-34); 3.42 (h, J = 3.7, 3.0 Hz, 78H, C-19, 20, 25, 26); 3.07 (s, 0H, C-8); 3.03 (s, 1H, unreagiertes Isocyanat); 2.97-2.74 (m, 1H, C-38); 2.28 (d, J = 0.6 Hz, 1H); 1.62 (p, J = 3.3 Hz, 87H, C-15, 18, 21, 24, 27, 30); 1.11 (s, 1H); 1.09-0.84 (m, 11H, C-1, 3, 4, 5, 7, 10, 44, 43, 42, 40, 37, 36)

^{13}C-NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ_C [ppm]: 204.62 (Aceton); 156.41 (Urethan); 156.35 (Urethan); 155.06 (Urethan); 155.02 (Urethan); 122.18 (freies Isocyanat); 121.22 (freies Isocyanat); 69.54 (C-14, 31); 69.22 (C19, 20, 25, 26); 56.12, 55.79, 47.91, 45.27, 42.31, 35.67, 33.97, 33.61, 30.83 (IPDI Gerüst); 29.45, 26.53 (IPDI Gerüst); 26.51 (IPDI Gerüst); 25.73 (IPDI Gerüst); 25.73 (IPDI Gerüst); 25.59 (IPDI Gerüst); 25.22 (IPDI Gerüst); 22.26 (IPDI Gerüst)

8.2.1.4 Prepolymer Synthese: Polycarbonatdiol-Hexamethylendiisocyanat (PC-HDI)

Abbildung 8-8 Reaktionsschema der PC-HDI Synthese

Das Polycarbonatdiol Desmophen C2202 (4000 g, 2 mol, 1 äq) wurde in einem 15 l Edelstahlreaktor vorgelegt und bei 100 °C für 1 h unter Stickstoffzufuhr (15 ml/min) entwässert. Anschließend wurde das Desmophen C2202 auf 80 °C heruntergekühlt und HDI (606 g, 3,6 mol, 1,8 äq) wurde über 2 min mittels Tropftrichter zugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf 120 °C hochgeheizt und unter Rückfluss bei 150 rpm gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde volumetrisch über die NCO-Gruppen bestimmt und nach 2 h wurde die Reaktion bei einem NCO-Gehalt von 2,60 % beendet. Die Reaktionsmischung wurde hierfür auf 80 °C abgekühlt und Aceton (6909 ml) wurde zugegeben.

Mn, M w, Mz [g/mol]: 4771, 12110, 14860

$NCO_{Prepolymer}$ [%]: 2,6

Festkörperanteil [%]: 39,4

FTIR-ATR [cm^{-1}]: 3321, 2936, 2862, 2269, 1735, 1581, 1526, 1464, 1405, 1246, 1142, 1072, 950, 891, 789, 737, 590

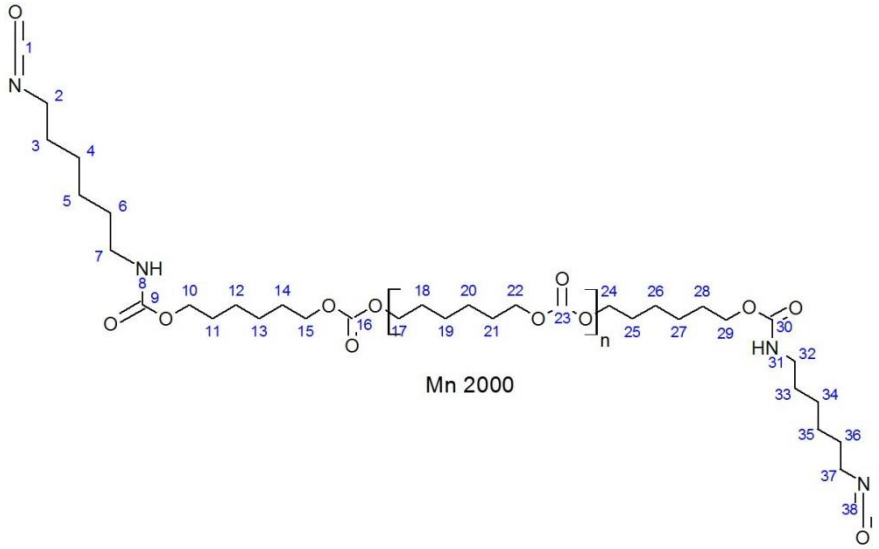


Abbildung 8-9 ^{1}H-NMR-Auswertung des Prepolymers PC-HDI

^{1}H-NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ_H [ppm]: 5.04 – 4.83 (m, 1H); 4.80 – 4.49 (m, 1H); 4.12 (td, J = 6.65, 1.56 Hz, 8H, N-8, 38, C-17, 22); 4.07 - 3.98 (m, 1H); 3.32 (quind, J = 6.80, 6.80, 6.80, 6.80, 1.70Hz, 1H); 3.17 (t, J = 7.10, 1H); 2.30 – 2.10 (m, 96H, Aceton, C-2, 37, 3, 36, 5, 34, 6, 33, 7, 32, 11, 28, 13, 26, 14, 25, 18, 21); 1.69 (quin, J = 7.00Hz, 9H, C-14, 25, 18, 21); 1.64 - 1.57 (m, 1H, C-19, 20); 1.55-1.46 (m, 1H); 1.42 (quin, J = 7.00Hz, 9H, C-12, 27, 20, 21, 4, 35, 13, 26); 1.38 - 1.31 (m, 1H, C-4, 35)

^{13}C-NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ_C [ppm]: 206.72 (Aceton); 156.94 (9, 30); 155.40 (C-16, 23); 124.93 (1, 38, freies Isocyanat); 77.2 (Chloroform); 64.5 (C-10, 29, 15, 24, 17, 22);

42.90 (C-2, 37); 40.83 (freies Isocyanat); 39.98 (C-7, 32); 31.25 (freies PC-Diol); 31.16 (Aceton); 30.86 (C-3, 36); 30.71 (C-11, 28); 30.00 (freies Isocyanat); 29.04 (freies PC-Diol); 28.65 (C-18, 21); 28,57 (C-14, 25); 28.25 (C-6, 33); 26,40 (C-4, 35, 5, 34); 26.31 (freies PC-Diol); 26.17 (C-12, 27); 26.02(freies PC-Diol); 25.62 (freies PC-Diol); 25.47 (C-19, 20); 25.34 (C-12, 26)

8.2.1.5 Prepolymer Synthese: Polyecarbonatdiol-4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan (PC-H12MDI)

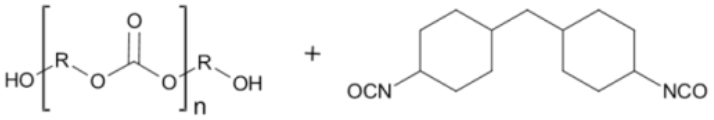


Abbildung 8-10 Reaktionsschema der PC-H12MDI Synthese

Das Polycarbonatdiol Desmophen C2202 (4000 g, 2 mol, 1 äq) wurde in einem 15 l Edelstahlreaktor vorgelegt und bei 100 °C für 1 h unter Stickstoffzufuhr (15 ml/min) entwässert. Anschließend wurde das Desmophen C2202 auf 80 °C heruntergekühlt und H_{12}MDI (606 g, 3,6 mol, 1,8 äq) wurde über 2 min mittels Tropftrichter zugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf 120 °C hochgeheizt und unter Rückfluss bei 150 rpm gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde volumetrisch über die NCO-Gruppen bestimmt und nach 2 h wurde die Reaktion bei einem NCO-Gehalt von 2,60 % beendet. Die Reaktionsmischung wurde hierfür auf 80 °C abgekühlt und Aceton (6909 ml) wurde zugegeben.

Mn, Mw, Mz [g/mol]: 4771, 12110, 14860

NCOPrepolymer [%]: 2,6

Festkörperanteil [%]: 39,4

8.2.2 Synthese: PC-IPDI-Polyurethane

In diesem Kapitel werden die Versuchsvorschriften der synthetisierten kettenverlängerten Polycarbonat-Isophorondiisocyanat Prepolymere vorgestellt. Die Prepolymere wurden im folgendem mit Ethylendiamin (EDA), Natrium-2-(2-**A**minoethyl**a**mino-)ethansulfon**s**äure (AAS), Isophorondiamin (IPDA), Hexamethylendiamin (HDA), 4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin) (PACM20) und Natrium-N-(2-aminoethyl)-β-alaninat (AAla) umgesetzt. Die Reaktion wurde in Abhängigkeit des Amin/Prepolymer-Verhältnisses betrachtet und die stöchiometrischen Verhältnisse Amin zu Prepolymer wurden von 0,5 bis 2,0 erhöht.

I) PC-IPDI + Ethylendiamin (EDA) 0,5 / 0,75 / 0,95 äq

II) PC-IPDI + Natrium-2-(2-**A**minoethyl**a**mino-)ethansulfon**s**äure 0,5 / 0,75 / 0,95 äq

III) PC-IPDI + Isophorondiamin (IPDA) 0,5 / 0,75 / 0,95 äq

IV) PC-IPDI + Hexamethylendiamin (HDA) 0,5 / 0,75 / 0,95 äq

V) PC-IPDI + 4,4'-Methylenbis (cyclohexylamin) (PACM20) 0,5 / 0,75 / 0,95 äq

VI) PC-IPDI + Natrium-N-(2-aminoethyl)-β-alaninat (AAla) 0,75

8.2.2.1 Polyurethan-Synthese: Polycarbonatdiol-Isophorondiisocyanat + Ethylendiamin EDA

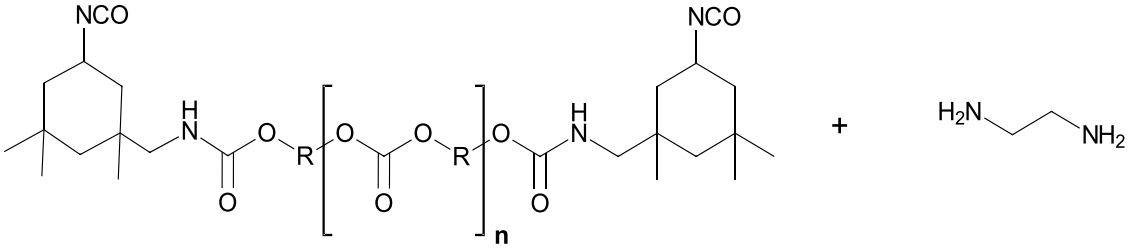


Abbildung 8-11 Reaktionsschema der PC-I-EDA Synthese

PC-IPDI Prepolymer (270 g) wurde in einem 2 l Planschliffglasgefäß vorgelegt und auf 40 °C aufgeheizt. Anschließend wurde Ethylendiamin EDA (a. 1.084 g, 0.018 mol, 0.5 äq / b. 1.63 g, 0.027 mol, 0.75 äq / c. 2.059 g, 0.0342 mol, 0.95 äq / d. 2.276 g 0.0378 mol) gemeinsam mit 25 g Wasser über 2 min hinzugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über 15 min bei 40 °C unter Rückfluss gerührt. Die unreagierten NCO-Gruppen der Ansätze a bis c wurden mittels Zugabe von Ethanolamin (a. 2.199 g, 0.036 mol 1.0 äq / b. 1.099 g, 0.018 mol, 0.5 äq / c. 0.220 g, 0.0036 mol, 0.1 äq) terminiert.

8.2.2.2 Polyurethan-Synthese: Polycarbonatdiol-Isophorondiisocyanat + Natrium-2-(2-Aminoethylamino-)ethansulfonsäure AAS

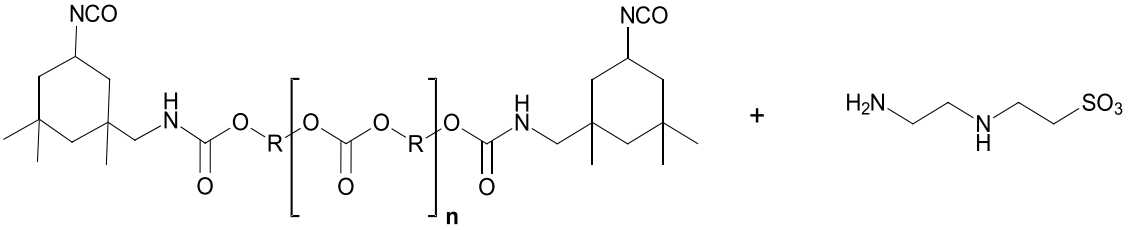


Abbildung 8-12 Reaktionsschema der PC-I-AAS Synthese

PC-IPDI Prepolymer (270 g) wurde in einem 2 l Planschliffglasgefäß vorgelegt und auf 40 °C aufgeheizt. Anschließend wurde Natrium-2-(2-Aminoethylamino-)ethansulfonsäure AAS 48%ig-wässrige Lösung (a. 7.913 g, 0.18 mol, 0.5 äq / b. 11.869 g, 0.027 mol, 0.75 äq / c. 15.034 g, 0.0342 mol, 0.95 äq) gemeinsam mit Wasser (a. 20.9 g / b. 18.8 g / c. 17.2 g) über 2 min hinzugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über 15 min bei 40 °C unter Rückfluss gerührt. Die unreagierten NCO-Gruppen der Ansätze

a bis c wurden mittels Zugabe von Ethanolamin (a. 2.199 g, 0.036 mol 1.0 äq / b. 1.099 g, 0.018 mol, 0.5 äq / c. 0.220 g, 0.0036 mol, 0.1 äq) terminiert.

8.2.2.3 Polyurethan-Synthese: Polycarbonatdiol-Isophorondiisocyanat + Isophorondiamin IPDA

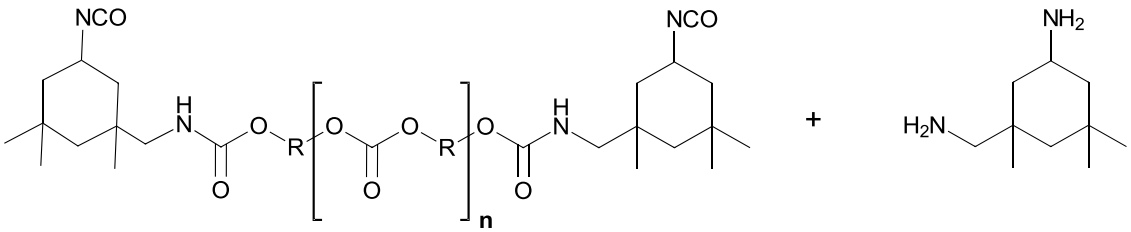


Abbildung 8-13 Reaktionsschema der PC-I-IPDA Synthese

PC-IPDI Prepolymer (270 g) wurde in einem 2 l Planschliffglasgefäß vorgelegt und auf 40 °C aufgeheizt. Anschließend wurde Isophorondiamin IPDA (a. 3.065 g, 0.018 mol, 0.5 äq / b. 4.598 g, 0.027 mol, 0.75 äq / c. 5.824 g, 0.0342 mol, 0.95 äq) gemeinsam mit 25 g Wasser über 2 min hinzugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über 15 min bei 40 °C unter Rückfluss gerührt. Die unreagierten NCO-Gruppen der Ansätze a bis c wurden mittels Zugabe von Ethanolamin (a. 2.199 g, 0.036 mol 1.0 äq / b. 1.099 g, 0.018 mol, 0.5 äq / c. 0.220 g, 0.0036 mol, 0.1 äq) abgebrochen.

8.2.2.4 Polyurethan-Synthese: Polycarbonatdiol-Isophorondiisocyanat + Hexamethylendiisocyanat HDA

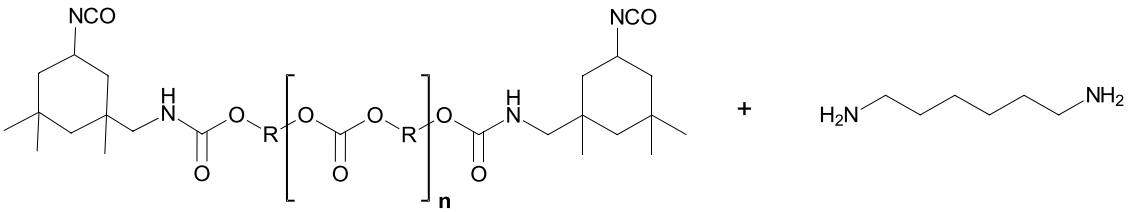


Abbildung 8-14 Reaktionsschema der PC-I-HDA Synthese

PC-IPDI Prepolymer (270 g) wurde in einem 2 l Planschliffglasgefäß vorgelegt und auf 40 °C aufgeheizt. Anschließend wurde Hexamethylendiisocyanat HDA (a. 2.092 g, 0.18 mol, 0.5 äq / b. 3.138 g, 0.027 mol, 0.75 äq / c. 3.974 g, 0.0342 mol, 0.95 äq) gemeinsam mit 25 g Wasser über 2 min hinzugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über 15 min bei 40 °C unter Rückfluss gerührt. Die unreagierten NCO-Gruppen der Ansätze a bis c wurden mittels Zugabe von Ethanolamin (a. 2.199 g, 0.036 mol 1.0 äq / b. 1.099 g, 0.018 mol, 0.5 äq / c. 0.220 g, 0.0036 mol, 0.1 äq) terminiert.

8.2.2.5 Polyurethan-Synthese: Polycarbonatdiol-Isophorondiisocyanat + 4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin) PACM20

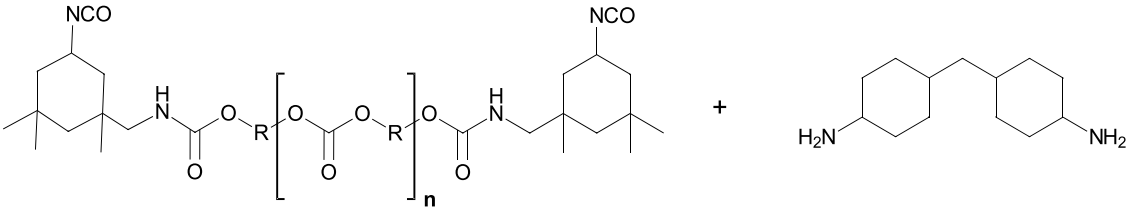


Abbildung 8-15 Reaktionsschema der PC-I-PACM20 Synthese

PC-IPDI Prepolymer (270 g) wurde in einem 2 l Planschliffglasgefäß vorgelegt und auf 40 °C aufgeheizt. Anschließend wurde 4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin) PACM20 (a. 3.065 g, 0.18 mol, 0.5 äq / b. 5.680 g, 0.027 mol, 0.75 äq / c. 7.194 g, 0.0342 mol, 0.95 äq) gemeinsam mit 25 g Wasser über 2 min hinzugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über 15 min bei 40 °C unter Rückfluss gerührt. Die unreagierten NCO-Gruppen der Ansätze a bis c wurden mittels Zugabe von Ethanolamin (a. 2.199 g, 0.036 mol 1.0 äq / b. 1.099 g, 0.018 mol, 0.5 äq / c. 0.220 g, 0.0036 mol, 0.1 äq) terminiert.

8.2.2.6 Polyurethan-Synthese: Polycarbonatdiol-Isophorondiisocyanat + 4,4'-Natrium-N-(2-aminoethyl)-β-alaninat AAla

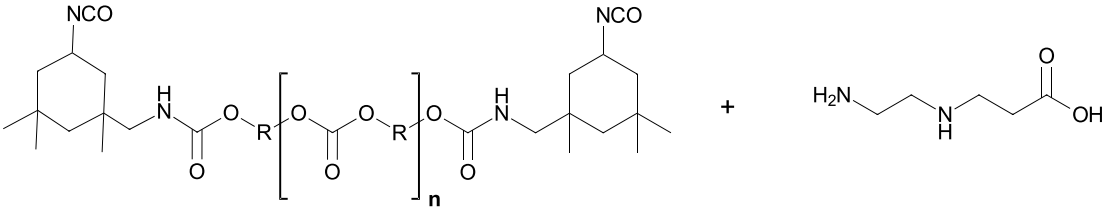


Abbildung 8-16 Reaktionsschema der PC-I-AAla Synthese

PC-IPDI Prepolymer (270 g) wurde in einem 2 l Planschliffglasgefäß vorgelegt und auf 40 °C aufgeheizt. Anschließend wurde Natrium-N-(2-aminoethyl)-β-alaninat (AAla 45 %-ige wässrige Lösung) (9.252 g, 0.027 mol, 0.75 äq) gemeinsam mit 19.91 g Wasser über 2 min hinzugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über 15 min bei 40 °C unter Rückfluss gerührt. Die unreagierten NCO-Gruppen der Ansätze a bis c wurden mittels Zugabe von Ethanolamin (1.099 g, 0.018 mol, 0.5 äq) terminiert.

8.2.3 Synthese: PES-IPDI Polyurethane

In diesem Kapitel werden die Versuchsvorschriften der synthetisierten kettenverlängerten Polyester-Isophorondiisocyanat Prepolymere vorgestellt. Die Prepolymere wurden im folgendem mit Ethylendiamin (EDA), Natrium-2-(2-**A**minoethyl**a**mino-)ethansulfon-

säure (AAS), Isophorondiamin (IPDA), Hexamethylendiamin (HDA), 4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin) (PACM20) und Natrium-N-(2-aminoethyl)-β-alaninat (AAla) umgesetzt.

I) PES-IPDI + Ethylendiamin (EDA)

II) PES-IPDI + Natrium-2-(2-**A**minoethyl**a**mino-)ethansulfon**s**äure (AAS)

III) PES-IPDI + Isophorondiamin (IPDA)

IV) PES-IPDI + Hexamethylendiamin (HDA)

V) PES-IPDI + 4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin) (PACM20)

VI) PES-IPDI + Natrium-N-(2-aminoethyl)-β-alaninat (AAla)

8.2.3.1 Polyurethan-Synthese: Polyesterdiol-Isophorondiisocyanat + Ethylendiamin EDA

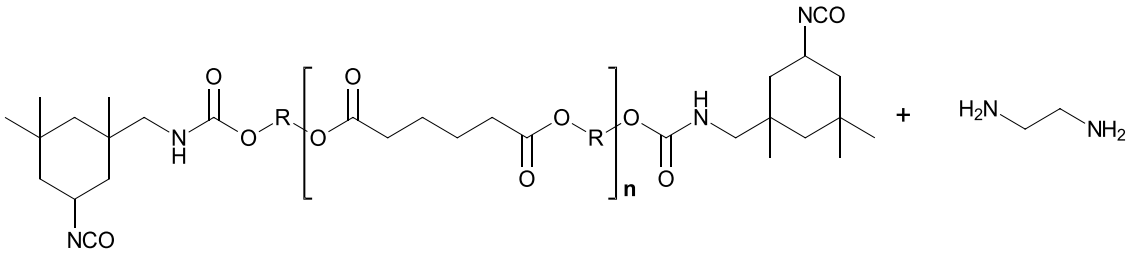


Abbildung 8-17 Reaktionsschema der PES-I-EDA Synthese

PES-IPDI Prepolymer (236,3 g) wurde in einem 2 l Planschliffglasgefäß vorgelegt und auf 40 °C aufgeheizt. Anschließend wurde Ethylendiamin EDA (1.63 g, 0.027 mol, 0.75 äq) gemeinsam mit 25 g Wasser über 2 min hinzugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über 15 min bei 40 °C unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde mittels Zugabe von Ethanolamin (1.099 g, 0.018 mol 0.5 äq) abgebrochen.

8.2.3.2 Polyurethan-Synthese: Polyesterdiol-Isophorondiisocyanat + Natrium-2-(2-Aminoethylamino-)ethansulfonsäure AAS

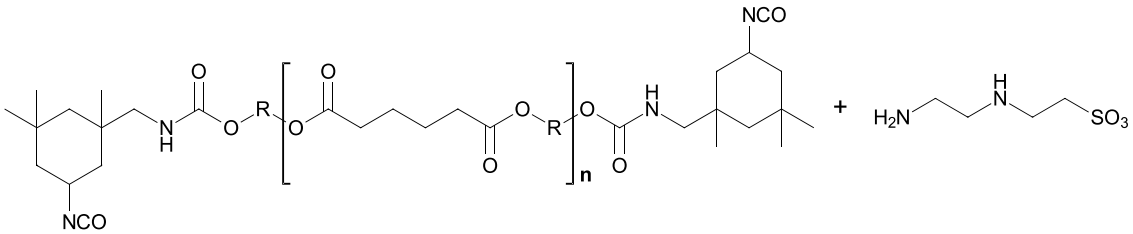


Abbildung 8-18 Reaktionsschema der PES-I-AAS Synthese

PES-IPDI Prepolymer (236,3 g) wurde in einem 2 l Planschliffglasgefäß vorgelegt und auf 40 °C aufgeheizt. Anschließend wurde eine 48 %-ige wässrige Natrium-2-(2-**A**minoethyl**a**mino-)ethansulfon**s**äure-Lösung AAS (11.869 g, 0.027 mol, 0.75 äq) gemeinsam

mit 18.8 g Wasser über 2 min hinzugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über 15 min bei 40 °C unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde mittels Zugabe von Ethanolamin (1.099 g, 0.018 mol 0.5 äq) abgebrochen.

8.2.3.3 Polyurethan-Synthese: Polyesterdiol-Isophorondiisocyanat + Isophorondiamin IPDA

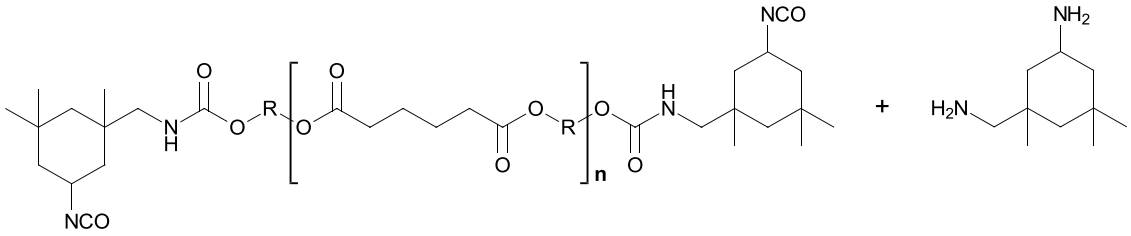


Abbildung 8-19 Reaktionsschema der PES-I-IPDA Synthese

PES-IPDI Prepolymer (236,3 g) wurde in einem 2 l Planschliffglasgefäß vorgelegt und auf 40 °C aufgeheizt. Anschließend wurde Isophorondiamin IPDA (4.598 g, 0.027 mol, 0.75 äq) gemeinsam mit 25 g Wasser über 2 min hinzugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über 15 min bei 40 °C unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde mittels Zugabe von Ethanolamin (1.099 g, 0.018 mol 0.5 äq) abgebrochen.

8.2.3.4 Polyurethan-Synthese: Polyesterdiol-Isophorondiisocyanat + Hexamethylendiamin HDA

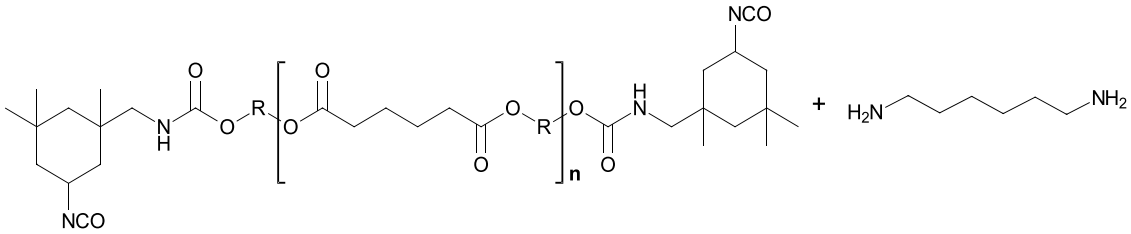


Abbildung 8-20 Reaktionsschema der PES-I-HDA Synthese

PES-IPDI Prepolymer (236,3 g) wurde in einem 2 l Planschliffglasgefäß vorgelegt und auf 40 °C aufgeheizt. Anschließend wurde Hexamethylendiamin HDA (3.138 g, 0.027 mol, 0.75 äq) gemeinsam mit 25 g Wasser über 2 min hinzugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über 15 min bei 40 °C unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde mittels Zugabe von Ethanolamin (1.099 g, 0.018 mol 0.5 äq) abgebrochen.

8.2.3.5 Polyurethan-Synthese: Polyesterdiol-Isophorondiisocyanat + 4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin) PACM20

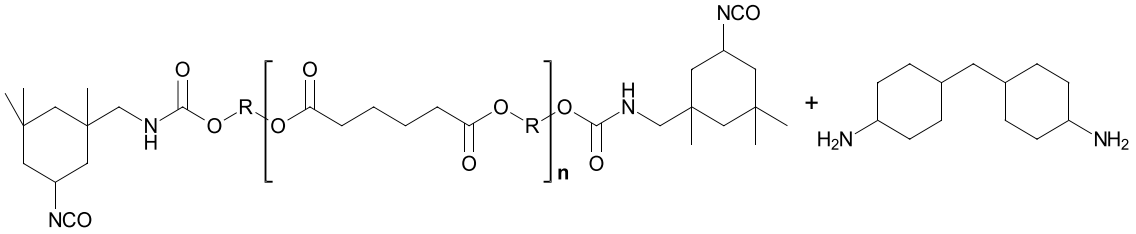


Abbildung 8-21 Reaktionsschema der PES-I-H12MDI Synthese

PES-IPDI Prepolymer (236,3 g) wurde in einem 2 l Planschliffglasgefäß vorgelegt und auf 40 °C aufgeheizt. Anschließend wurde 4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin) PACM20 (5.680 g, 0.027 mol, 0.75 äq) gemeinsam mit 25 g Wasser über 2 min hinzugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über 15 min bei 40 °C unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde mittels Zugabe von Ethanolamin (1.099 g, 0.018 mol 0.5 äq) abgebrochen.

8.2.3.6 Polyurethan-Synthese: Polyesterdiol-Isophorondiisocyanat + Natrium-N-(2-aminoethyl)-β-alaninat AAla

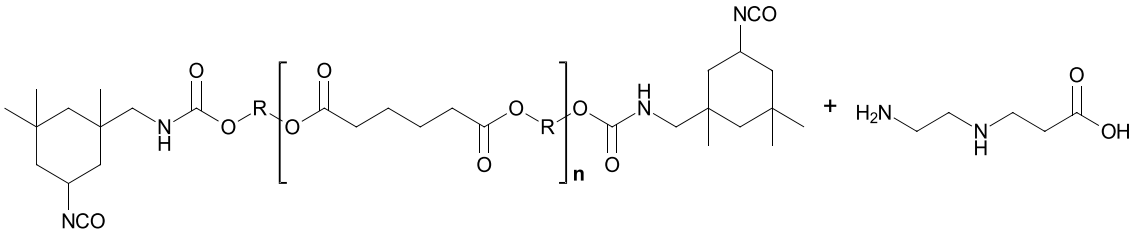


Abbildung 8-22 Reaktionsschema der PES-I-AAla Synthese

PES-IPDI Prepolymer (236,3 g) wurde in einem 2 l Planschliffglasgefäß vorgelegt und auf 40 °C aufgeheizt. Anschließend wurde eine 49 %-ige wässrige Natrium-N-(2-aminoethyl)-β-alaninat-Lösung AAla (9.252 g, 0.027 mol, 0.75 äq) gemeinsam mit 19.91 g Wasser über 2 min hinzugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über 15 min bei 40 °C unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde mittels Zugabe von Ethanolamin (1.099 g, 0.018 mol, 0.5 äq) abgebrochen.

8.2.4 Synthese: PE-IPDI Polyurethane

In diesem Kapitel werden die Versuchsvorschriften der synthetisierten kettenverlängerten Polytetrahydrofuran-Isophorondiisocyanat Prepolymere vorgestellt. Die Prepolymere wurden im folgendem mit Ethylendiamin (EDA), Natrium-2-(2-

Aminoethyl**a**mino-)ethansulfon**s**äure (AAS), Isophorondiamin (IPDA), Hexamethylendiamin (HDA), 4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin) (PACM20) und Natrium-N-(2-aminoethyl)-β-alaninat (AAla) umgesetzt.

I) PE-IPDI + Ethylendiamin (EDA)

II) PE-IPDI + Natrium-2-(2-**A**minoethyl**a**mino-)ethansulfon**s**äure (AAS)

III) PE-IPDI + Isophorondiamin (IPDA)

IV) PE-IPDI + Hexamethylendiamin (HDA)

V) PE-IPDI + 4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin) (PACM20)

VI) PE-IPDI + Natrium-N-(2-aminoethyl)-β-alaninat (AAla)

8.2.4.1 Polyurethan-Synthese: Polyetherdiol-Isophorondiisocyanat + Ethylendiamin EDA

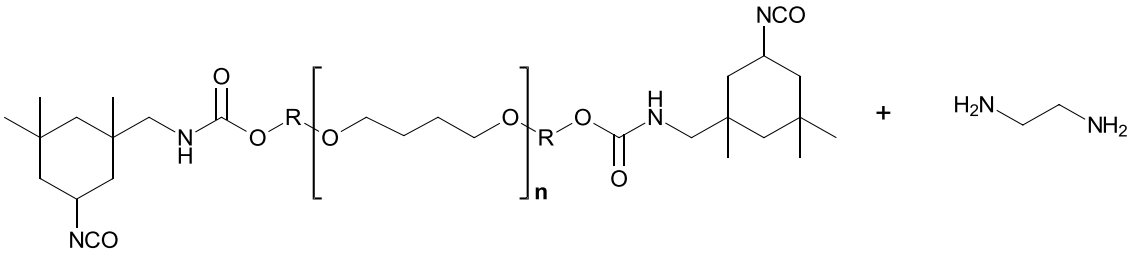


Abbildung 8-23 Reaktionsschema der PE-I-EDA Synthese

PE-IPDI Prepolymer (270 g) wurde in einem 2 l Planschliffglasgefäß vorgelegt und auf 40 °C aufgeheizt. Anschließend wurde Ethylendiamin EDA (1.63 g, 0.027 mol, 0.75 äq) gemeinsam mit 25 g Wasser über 2 min hinzugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über 15 min bei 40 °C unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde mittels Zugabe von Ethanolamin (1.099 g, 0.018 mol, 0.5 äq) abgebrochen.

8.2.4.2 Polyurethan-Synthese: Polyetherdiol-Isophorondiisocyanat + Natrium-2-(2-Aminoethylamino-)ethansulfonsäure AAS

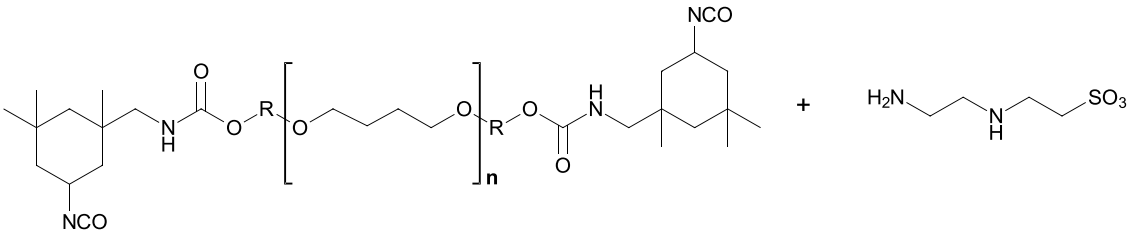


Abbildung 8-24 Reaktionsschema der PE-I-AAS Synthese

PE-IPDI Prepolymer (270 g) wurde in einem 2 l Planschliffglasgefäß vorgelegt und auf 40 °C aufgeheizt. Anschließend wurde eine 48 %-ige wässrige Natrium-2-(2-**A**minoethyl**a**mino-)ethansulfon**s**äure-Lösung AAS (11.869 g, 0.027 mol, 0.75 äq) gemeinsam

mit 18.8 g Wasser über 2 min hinzugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über 15 min bei 40 °C unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde mittels Zugabe von Ethanolamin (1.099 g, 0.018 mol, 0.5 äq) abgebrochen.

8.2.4.3 Polyurethan-Synthese: Polyetherdiol-Isophorondiisocyanat + Isophorondiamin IPDA

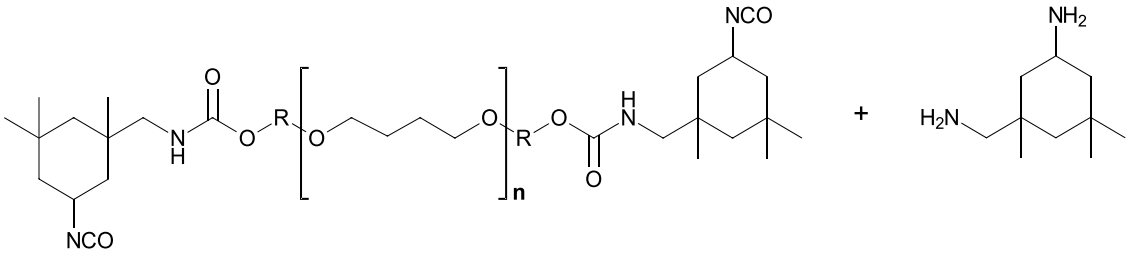


Abbildung 8-25 Reaktionsschema der PE-I-IPDA Synthese

PE-IPDI Prepolymer (270 g) wurde in einem 2 l Planschliffglasgefäß vorgelegt und auf 40 °C aufgeheizt. Anschließend wurde Isophorondiamin IPDA (4.598 g, 0.027 mol, 0.75 äq) gemeinsam mit 25 g Wasser über 2 min hinzugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über 15 min bei 40 °C unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde mittels Zugabe von Ethanolamin (1.099 g, 0.018 mol, 0.5 äq) abgebrochen.

8.2.4.4 Polyurethan-Synthese: Polyetherdiol-Isophorondiisocyanat + Hexamethylendiamin HDA

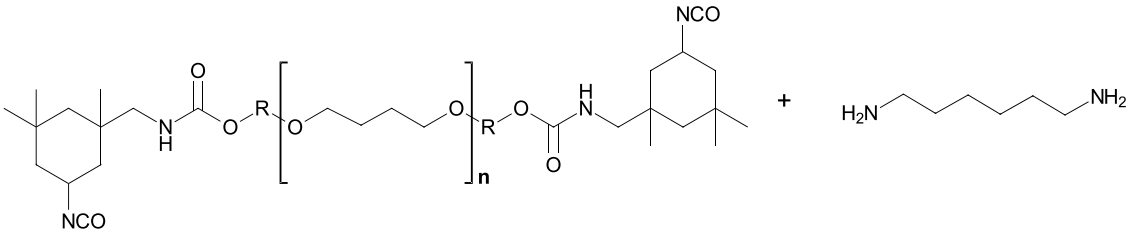


Abbildung 8-26 Reaktionsschema der PE-I-HDA Synthese

PE-IPDI Prepolymer (270 g) wurde in einem 2 l Planschliffglasgefäß vorgelegt und auf 40 °C aufgeheizt. Anschließend wurde Hexamethylendiamin HDA (3.138 g, 0.027 mol, 0.75 äq) gemeinsam mit 25 g Wasser über 2 min hinzugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über 15 min bei 40 °C unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde mittels Zugabe von Ethanolamin (1.099 g, 0.018 mol, 0.5 äq) abgebrochen.

8.2.4.5 Polyurethan-Synthese: Polyetherdiol-Isophorondiisocyanat + 4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin) PACM20

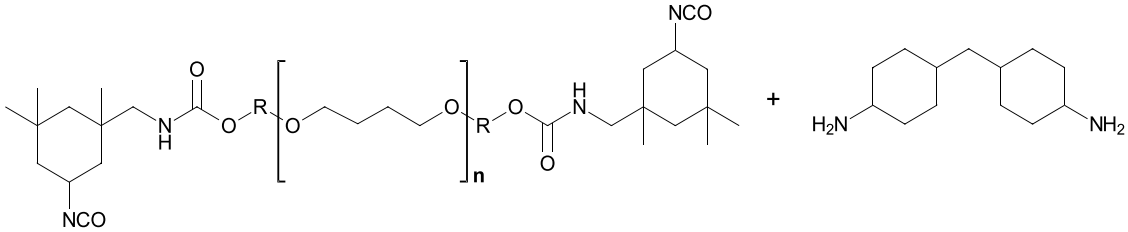


Abbildung 8-27 Reaktionsschema der PE-I-H12MDI Synthese

PE-IPDI Prepolymer (270 g) wurde in einem 2 l Planschliffglasgefäß vorgelegt und auf 40 °C aufgeheizt. Anschließend wurde 4,4'-Methylenbis(cyclohexylamin) PACM20 (5.680 g, 0.027 mol, 0.75 äq) gemeinsam mit 25 g Wasser über 2 min hinzugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über 15 min bei 40 °C unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde mittels Zugabe von Ethanolamin (1.099 g, 0.018 mol, 0.5 äq) abgebrochen.

8.2.4.6 Polyurethan-Synthese: Polyetherdiol-Isophorondiisocyanat + Natrium-N-(2-aminoethyl)-β-alaninat AAla

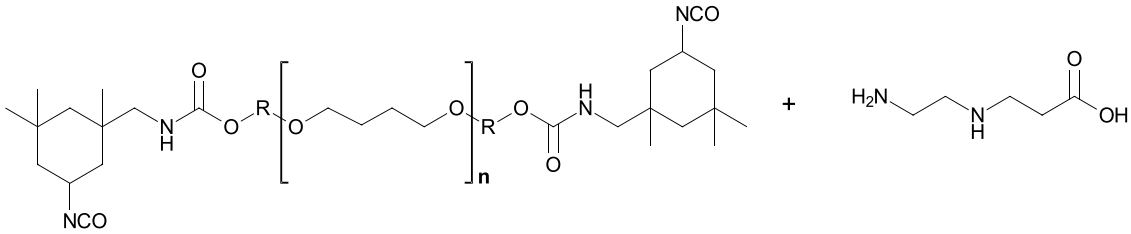


Abbildung 8-28 Reaktionsschema der PE-I-AAla Synthese

PE-IPDI Prepolymer (270 g) wurde in einem 2 l Planschliffglasgefäß vorgelegt und auf 40 °C aufgeheizt. Anschließend wurde eine 49 %-ige wässrige Natrium-N-(2-aminoethyl)-β-alaninat-Lösung (AAla) (9.252 g, 0.027 mol, 0.75 äq) gemeinsam mit 19.91 g Wasser über 2 min hinzugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über 15 min bei 40 °C unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde mittels Zugabe von Ethanolamin (1.099 g, 0.018 mol, 0.5 äq) abgebrochen.

8.2.5 Synthese: PC-HDI Polyurethane

In diesem Kapitel werden die Versuchsvorschriften der synthetisierten kettenverlängerten Polycarbonatdiol-Hexamethylendiisocyanat Prepolymere vorgestellt. Die Prepolymere wurden im folgendem mit Ethylendiamin (EDA), Natrium-2-(2-**A**minoethyl**a**mino-)ethansulfon**s**äure (AAS) und Isophorondiamin (IPDA) umgesetzt.

I) PC-HDI + Ethylendiamin (EDA)

II) PC-HDI + Natrium-2-(2-**A**minoethyl**a**mino-)ethansulfon**s**äure (AAS)

III) PC-HDI + Isophorondiamin (IPDA)

8.2.5.1 Polyurethan-Synthese: Polycarbonatdiol-Hexamethylendiisocyanat + Ethylendiamin EDA

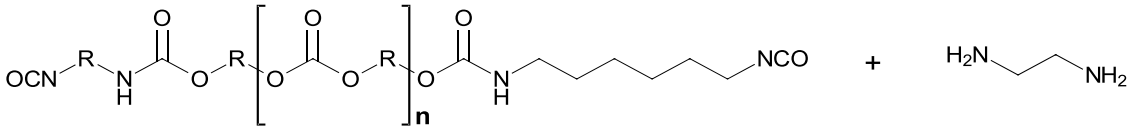


Abbildung 8-29 Reaktionsschema der PC-H-EDA Synthese

PC-HDI Prepolymer (259.1 g) wurde in einem 2 l Planschliffglasgefäß vorgelegt und auf 40 °C aufgeheizt. Anschließend wurde Ethylendiamin EDA (1.63 g, 0.027 mol, 0.75 äq) gemeinsam mit 25 g Wasser über 2 min hinzugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über 15 min bei 40 °C unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde mittels Zugabe von Ethanolamin (1.099 g, 0.018 mol, 0.5 äq) abgebrochen.

8.2.5.2 Polyurethan-Synthese Polycarbonatdiol-Hexamethylendiisocyanat + Natrium-2-(2-Aminoethylamino-)ethansulfonsäure AAS

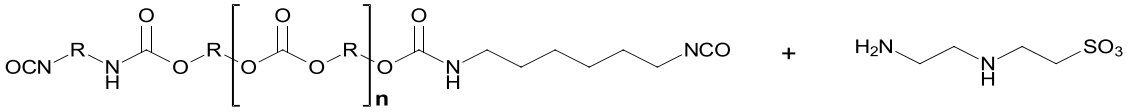


Abbildung 8-30 Reaktionsschema der PC-H-AAS Synthese

PC-HDI Prepolymer (259.1 g) wurde in einem 2 l Planschliffglasgefäß vorgelegt und auf 40 °C aufgeheizt. Anschließend wurde eine 48 %-ige wässrige Natrium-2-(2-**A**minoethyl**a**mino-)ethansulfon**s**äure-Lösung AAS (11.869 g, 0.027 mol, 0.75 äq) gemeinsam mit 18.8 g Wasser über 2 min hinzugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über 15 min bei 40 °C unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde mittels Zugabe von Ethanolamin (1.099 g, 0,018 mol, 0.5 äq) abgebrochen.

8.2.5.3 Polyurethan-Synthese: Polycarbonatdiol-Hexamethylendiisocyanat + Isophorondiamin IPDA

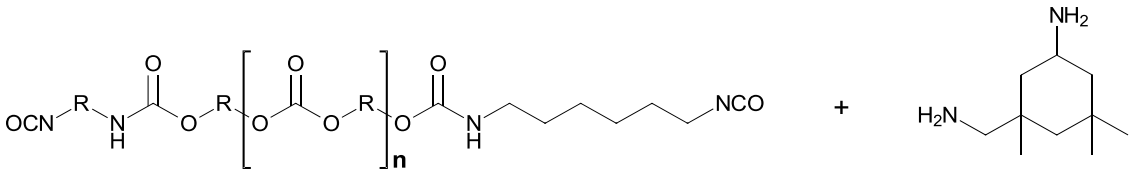


Abbildung 8-31 Reaktionsschema der PC-H-IPDA Synthese

PC-HDI Prepolymer (259.1 g) wurde in einem 2 l Planschliffglasgefäß vorgelegt und auf 40 °C aufgeheizt. Anschließend wurde Isophorondiamin IPDA (4.598 g, 0.027 mol, 0.75 äq) gemeinsam mit 25 g Wasser über 2 min hinzugegeben. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über 15 min bei 40 °C unter Rückfluss gerührt. Die Reaktion wurde mittels Zugabe von Ethanolamin (1.099 g, 0.018 mol, 0.5 äq) abgebrochen.

8.2.6 Synthese: Polyurethane-Dispersionen

In diesem Kapitel werden die Versuchsvorschriften der synthetisierten Polyurethandispersionen vorgestellt. Die synthetisierten Prepolymere aus Kapitel 5.2 wurden mittels dem Aceton-Prozess wässrige Polyurethandispersionen hergestellt. Diedie verschiedenen acetonischen Polyurethanlösungen wurden im folgenden Schritt mittels einer wässrigen Diaminlösung bestehend aus einem ionischen Diamin als Hydrophilierungsmittel und einem nicht ionischen Diamin zur dispergierfähigen Polyurethanen umgesetzt. Nach der Kettenverlängerung wurden die fertigen Polyurethane mittels Zugabe von Wasser dispergiert. Ein Festkörpergehalt von 40m% bei einem Kettenverlängerungsgrad von 70% wurde für alle Dispersionen eingestellt. Folgende Kombinationen wurden synthetisiert:

1. PC-IPDI-Prepolymer + Ethylendiamin EDA & Natrium-2-(2-Aminoethylamino-)ethansulfonsäure AAS
2. PC-HDI Prepolymer + Ethylendiamin EDA & Natrium-2-(2-Aminoethylamino-)ethansulfonsäure AAS
3. PC-H_{12}MDII-Prepolymer + Ethylendiamin EDA & Natrium-2-(2-Aminoethylamino-)ethansulfonsäure AAS
4. PES-IPDI Prepolymer + Ethylendiamin EDA & Natrium-2-(2-Aminoethylamino-)ethansulfonsäure AAS
5. PE-IPDI Prepolymer + Ethylendiamin EDA & Natrium-2-(2-Aminoethylamino-)ethansulfonsäure AAS

8.2.6.1 Polyurethandispersion-Synthese: PC-IPDI + EDA & AAS

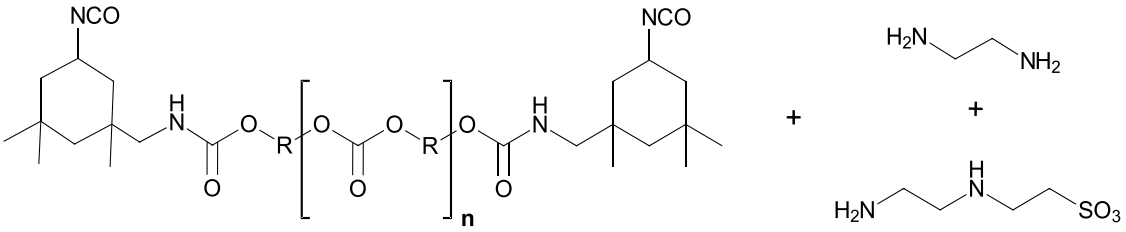


Abbildung 8-32 Reaktionsschema der PC-I D Synthese

PC-IPDI 40 %-ige Prepolymer-Lösung (540 g, 0.072 mol, 1 äq) wurde in einem 2 l Planschliffglasgefäß vorgelegt und auf 40 °C aufgeheizt. Anschließend wurde eine Lösung

aus Ethylendiamin EDA (1.12 g, 0.0186 mol, 0.26 äq), 48 %-ige wässrige Natrium-2-(2-Aminoethylamino-)ethansulfonsäure-Lösung AAS (13.98 g, 0.0318 mol, 0.44 äq) und 25 g Wasser über 2 min zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde bei 40 °C, für 15 min unter Rückfluss gerührt (270 rpm). Im Anschluss wurde der Dispergierschritt eingeleitet und Wasser (303.5 g) über 15 min bei einer Rührgeschwindigkeit von 330 rpm zugegeben. Nach der Zugabe von Wasser wurde das Aceton über 2 h

8.2.6.2 Polyurethandispersion-Synthese: PC-H12MDI + EDA & AAS

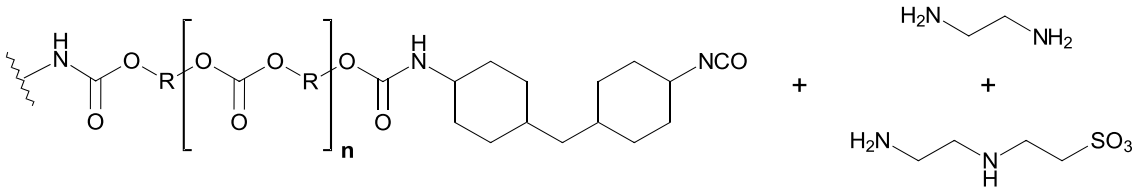


Abbildung 8-33 Reaktionsschema der PC-W D Synthese

PC-H_{12}MDI 40 %-ige Prepolymer-Lösung (556.1 g, 0.072 mol, 1 äq) wurde in einem 2 l Planschliffglasgefäß vorgelegt und auf 40 °C aufgeheizt. Anschließend wurde eine Lösung aus Ethylendiamin EDA (1.12 g, 0.0186 mol, 0.26 äq), 48 %-ige wässrige Natrium-2-(2- Aminoethylamino-)ethansulfonsäure-Lösung AAS (13.98 g, 0.0318 mol, 0.44 äq) und 25 g Wasser über 2 min zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde bei 40 °C, für 15 min unter Rückfluss gerührt (270 rpm). Im Anschluss wurde der Dispergierschritt eingeleitet und Wasser (303.5 g) über 15 min bei einer Rührgeschwindigkeit von 330 rpm zugegeben. Nach der Zugabe von Wasser wurde das Aceton über 2 h

8.2.6.3 Polyurethandispersion-Synthese: PC-HDI + EDA & AAS

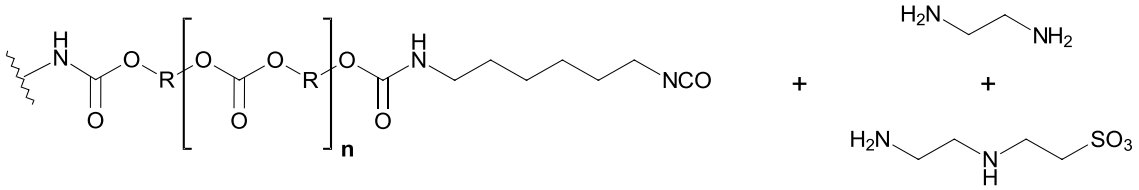


Abbildung 8-34 Reaktionsschema der PC-H D Synthese

PC-HDI 40 %-ige Prepolymer-Lösung (518.1 g, 0.072 mol, 1 äq) wurde in einem 2 l Planschliffglasgefäß vorgelegt und auf 40 °C aufgeheizt. Anschließend wurde eine Lösung aus Ethylendiamin EDA (1.12 g, 0.0186 mol, 0.26 äq), 48 %-ige wässrige Natrium-2-(2-Aminoethylamino-)ethansulfonsäure-Lösung AAS (13.98 g, 0.0318 mol, 0.44 äq) und 25 g Wasser über 2 min zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde bei 40 °C, für 15 min unter Rückfluss gerührt (270 rpm). Im Anschluss wurde der Dispergierschritt eingeleitet und Wasser (290.3 g) über 15 min bei einer Rührgeschwindigkeit von 330 rpm zugegeben. Nach der Zugabe von Wasser wurde das Aceton über 2 h

8.2.6.4 Polyurethandispersion-Synthese: PES-IPDI + EDA & AAS

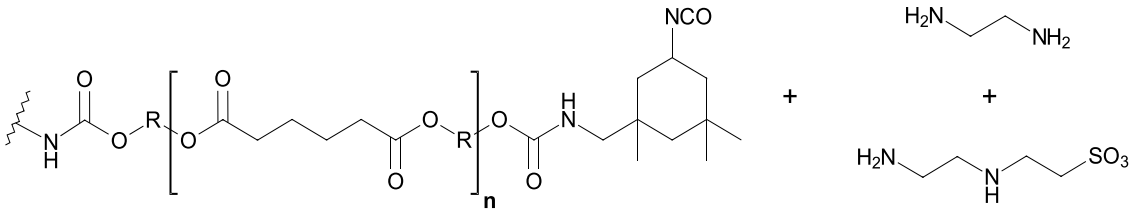


Abbildung 8-35 Reaktionsschema der PES-I D Synthese

PES-IPDI 40 %-ige Prepolymer-Lösung (472.5 g, 0.072 mol, 1 äq) wurde in einem 2 l Planschliffglasgefäß vorgelegt und auf 40 °C aufgeheizt. Anschließend wurde eine Lösung aus Ethylendiamin EDA (1.12 g, 0.0186 mol, 0.26 äq), 48 %-ige wässrige Natrium-2-(2- Aminoethylamino-)ethansulfonsäure-Lösung AAS (13.98 g, 0.0318 mol, 0.44 äq) und 25 g Wasser über 2 min zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde bei 40 °C, für 15 min unter Rückfluss gerührt (270 rpm). Im Anschluss wurde der Dispergierschritt eingeleitet und Wasser (263 g) über 15 min bei einer Rührgeschwindigkeit von 330 rpm zugegeben. Nach der Zugabe von Wasser wurde das Aceton über 2 h

8.2.6.5 Polyurethandispersion-Synthese: PE-IPDI + EDA & AAS

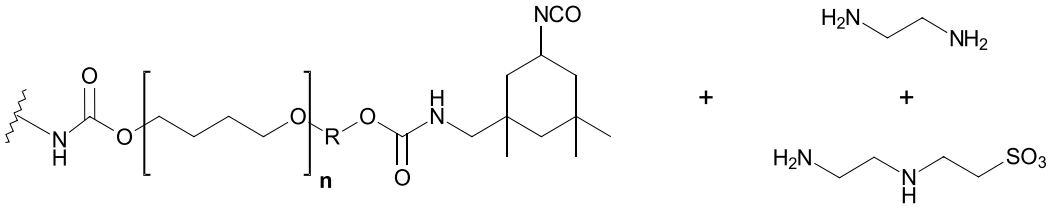


Abbildung 8-36 Reaktionsschema der PE-I D Synthese

PE-IPDI 40 %-ige Prepolymer-Lösung (540 g, 0.072 mol, 1 äq) wurde in einem 2 l Planschliffglasgefäß vorgelegt und auf 40 °C aufgeheizt. Anschließend wurde eine Lösung aus Ethylendiamin EDA (1.12 g, 0.0186 mol, 0.26 äq), 48 %-ige wässrige Natrium-2-(2-Aminoethylamino-)ethansulfonsäure-Lösung AAS (13.98 g, 0.0318 mol, 0.44 äq) und 25 g Wasser über 2 min zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde bei 40 °C, für 15 min unter Rückfluss gerührt (270 rpm). Im Anschluss wurde der Dispergierschritt eingeleitet und Wasser (303.5 g) über 15 min bei einer Rührgeschwindigkeit von 330 rpm zugegeben. Nach der Zugabe von Wasser wurde das Aceton über 2 h

8.2.7 Kontinuierliche Polyurethan-Synthese

Analog zu den batch-synthetisierten Polyurethanen wurden die Versuchsvorschriften auf die kontinuierliche Polyurethansyntheseanlage appliziert. In diesem Kapitel werden die allgemeinen Herstellvorschriften für die acetonischen Polyurethane auf PC-IPDI, PC-HDI, PES-IPDI und PE-IPDI Basis, die Polyurethandispersionen in Abhängigkeit

von Nachbehandlungstemperatur und ohne Nachbehandlungstemperatur und in Abhängigkeit der Anlagenbetriebsdauer vorgestellt. Die Unterkapitel unterteilen sich wie folgt:

Acetonische Polyurethane:	PC-IPDI	EDA
	PC-IPDI	AAS
	PC-HDI	EDA
	PC-HDI	AAS
	PES-IPDI	EDA
	PES-IPDI	AAS
	PE-IPDI	EDA
	PE-IPDI	AAS
Polyurethandispersionen:	PC-IPDI	EDA + AAS
	PC-H12MDI	EDA + AAS
	PC-HDI	EDA + AAS
	PES-IPDI	EDA + AAS
	PE-IPDI	EDA + AAS
PUD Temperaturbehandlung	PC-IPDI	EDA + AAS
	PC-HDI	EDA + AAS
	PES-IPDI	EDA + AAS
	PE-IPDI	EDA + AAS
PUD Anlagenlaufzeit	PC-IPDI	EDA + AAS
	PES-IPDI	EDA + AAS
	PE-IPDI	EDA + AAS

8.2.7.1 Kontinuierliche acetonische Polyurethansynthese (Kettenverlängerung)

In diesem Kapitel wird beispielhaft die Kettenverlängerungsreaktion an der kontinuierlichen PUD-Anlage vorgestellt, die eingestellten Parameter sind in der Tabelle 8-1 aufgeführt. Die Prepolymere wurden in Aceton gelöst und auf einen Festkörpergehalt von 40 % eingestellt. Die Isocyanat / Amin-Verhältnisse von 1:0.5, 1:0.75 & 1:0.95 wurden als Stellgrößen gewählt. Hierbei wurde jedes Mal eine Prepolymervariante mit zwei unterschiedlichen Diaminen in Abhängigkeit des KV-Grades und in Abhängigkeit der Verweilstrecke untersucht. Folgende Variationen wurden unter kontinuierlicher Reaktionsführung synthetisiert:

a) Polycarbonatdiol - Isophorendiisocyanat (PC-IPDI)
   Dichte 23°C: 0,901g/cm^3 / Kennzahl (NCO/OH): 1,8 / Festkörpergehalt: 40 %

b) Polyesterdiol - Isophorendiisocyanat (PES-IPDI)
   Dichte 23°C: 0,899g/cm^3 / Kennzahl (NCO/OH): 1,8 / Festkörpergehalt: 40 %

c) Polyetherdiol - Isophorendiisocyanat (PE-IPDI)
   Dichte 23°C: 0,871g/cm^3 / Kennzahl (NCO/OH): 1,8 / Festkörpergehalt: 40 %

d) Polycarbonatdiol - Hexamethylendiisocyanat (PC-HDI)
   Dichte 23°C: 0,903g/cm^3 / Kennzahl (NCO/OH): 1,8 / Festkörpergehalt: 40 %

Jedes der vier Prepolymervarianten wurde in nächsten Schritt mit einer wässrigen Ethylendiamin- oder AAS-Lösung kettenverlängert. Im Einzelnen wurde die Reaktion zwischen den Prepolymeren und der einzelnen Diamine in Abhängigkeit des Diamin-Verhältnisses und der Verweilzeit untersucht. Hierfür wurden von EDA und AAS jeweils 3-Stammlösungen angesetzt und die Verhältnisse 0.5, 0.75 und 0.95 wurden untersucht.

1. Ethylendiamin-Lösung 0.5 äq (Prepolymer-**EDA 0.5** & **0.5+Verweilzeit**):
   Dichte (23°C): 0.9942 g/cm3 / KV-Grad (Amin/NCO): 50 %
2. Ethylendiamin-Lösung 0.75 äq (Prepolymer.-**EDA 0.75** & **0.75+Verweilzeit**):
   Dichte (23°C): 0.9848 g/cm3 / KV-Grad (Amin/NCO): 75 %
3. Ethylendiamin-Lösung 0.95 äq (Prepolymer.-**EDA 0.95** & **0.95+Verweilzeit**):
   Dichte (23°C): 0.9940 g/cm3 / KV-Grad (Amin/NCO): 95 %
4. Na-2-(2-Aminoethylamino-)ethansulfonsäure-Lsg. 0.5 äq (**AAS 0.5** & **0.5VW**):
   Dichte (23°C): 1.0543 g/cm3 / KV-Grad (Amin/NCO): 50 %
5. Na-2-(2-Aminoethylamino-)ethansulfonsäure-Lsg. 0.75 äq (**AAS 0.75** & **0.75+VW**):
   Dichte (23°C): 1.0799 g/cm3 / KV-Grad (Amin/NCO): 75 %
6. Na-2-(2-Aminoethylamino-)ethansulfonsäure-Lsg. 0.95 äq (**AAS 0.95** & **0.95+VW**):
   Dichte (23°C): 1.0971 g/cm3 / KV-Grad (Amin/NCO): 95 %

Jede Prepolymervariante wurde somit mit 6 Stammlösungen kettenverlängert und die Reaktion mit Verweilzeit (Prepolymer-Diamin-X äq + VW) und ohne zusätzliche Verweilzeit (Prepolymer-Diamin-X äq) untersucht. Im Folgendem wird die Versuchsdurchführung für eine Versuchsreihe vorgestellt. (Bsp.: Prepolymer: PC-IPDI; Diamin: EDA-lösung1-3; mit und ohne Verweiler). Die eingestellten Parameter für jede Versuchsreihe, sowie eine Übersicht der synthetisierten Proben sind in der Tabelle 8-1 aufgeführt.

<u>Die allgemeine Versuchsvorschrift lautet wie folgt:</u>

Vor Beginn jeder Versuchsreihe wurde die Prepolymer- und Diaminlösung angesetzt und die Dichte bei 23 °C bestimmt. Die acetonische Prepolymerlösung wurde in einem 10 l Edelstahlvorlagenbehälter vorgelegt und die Anlage (Kettenverlängerungsbecken und Verweilstecken) auf 40 °C erwärmt. Zu Beginn jeder Versuchsreihe wurde die Anlage, Prepolymerstrom und KV-Lösungstrom mit Aceton gespült. Nachdem die Temperatur von 40 °C erreicht wurde, wurde zunächst die Pumpe der Prepolymerlösung von Aceton auf Prepolymerlösung umgestellt. Die Förderung von Prepolymer und Aceton wurde bis zur Einstellung des Drucks konstant gehalten. Anschließend wurde der Acetonstrom abgeschaltet und die erste Diaminlösung (0.5 äq) zugeschaltet. Nach einer Wartezeit von 15 bis 20 min wurde anschließend 100 ml Probe aufgefangen. Anschließend wurde unter den gleichen Parametern die zusätzliche Verweilstecke, durch die Schließung des 3-Wegehans, zum ersten Verweiler 1 zugeschaltet und nach 10 bis 15 min

Wartezeit ca. 100 ml Probe (0.5 äq+2 min Verweilzeit) vor dem Eintritt der Reaktionsmischung in das Dispergierbecken aufgefangen (vgl. Anhang A1). Nach Abschluss der ersten Probenreihe (0.5 äq & 0.5 äq +VW) wurde die Prepolymer-Amin Verhältnisse auf 1:0.75 umgestellt. Hierfür wurde für die Diaminlösung gewechselt und nach Einstellung der konstanten Werte, die Probe nach dem Verlassen des KV-Beckens und vor dem Eintritt in den Verweiler (0.75 äq) aufgefangen. Im Anschluss wurde erneut der Hahn 3-Wegehans in Richtung der Verweilstrecke 1 geöffnet und nach 15 min die nächste Probe (0.75 äq + Verweilzeit 2 min), nach dem Verlassen des Verweilers gezogen. Zum Schluss wurde die letzte Diaminlösung mit einem Prepolymer-Amin Verhältnis von 1:0.95 eingesetzt und analog zu den vorherigen Probenreihen nach jeweils 15 min Wartezeit, Proben vor (0.95 äq) und nach (0.95 äq +VW) dem Eintritt in den Verweiler gesammelt.

Tabelle 8-1 Teil 1: Versuchsübersicht der kontinuierlichen Prepolymer-Diamin Reaktion in Abhängigkeit der Prepolymer-Diamin Verhältnisse und Verweilzeit

Versuchsreihe		Prepolymer-Lösung			Diamin-Lösung		Ströme	
		Polyol	Isocyanat	Aceton	Diamin	H_2O	m_{Prep} [g/h]	V_{KV} [ml/min]
PC-IPDI-EDA	0.5	360	72	648	4,33	100 g	1276,9	2,068
	0.5 VW	360	72	648	4.33	100 g	1276,9	2,068
	0.75	360	72	648	6.50	100 g	1273,8	2,126
	0.75VW	360	72	648	6.50	100 g	1273,8	2,126
	0.95	360	72	648	8.24	100 g	1273,1	2,139
	0.95VW	360	72	648	8.24	100 g	1273,1	2,139
PC-IPDI-AAS	0.5	360	72	648	31.65	83.54	1272,7	2,146
	0.5 VW	360	72	648	31.65	83.54	1272,7	2,146
	0.75	360	72	648	47.48	75.31	1268,4	2,226
	0.75VW	360	72	648	47.48	75.31	1268,4	2,226
	0.95	360	72	648	60.14	68.73	1264,8	2,293
	0.95VW	360	72	648	60.14	68.73	1264,8	2,293
PES-IPDI-EDA	0.5	306	72	567	4,33	100 g	1259,6	2,331
	0.5 VW	306	72	567	4.33	100 g	1259,6	2,331
	0.75	306	72	567	6.50	100 g	1256,1	2,396
	0.75VW	306	72	567	6.50	100 g	1256,1	2,396
	0.95	306	72	567	8.24	100 g	1255,3	2,411
	0.95VW	306	72	567	8.24	100 g	1255,3	2,411
PES-IPDI-AAS	0.5	306	72	567	31.65	83.54	1254,9	2,418
	0.5 VW	306	72	567	31.65	83.54	1254,9	2,418
	0.75	306	72	567	47.48	75.31	1250,1	2,507
	0.75VW	306	72	567	47.48	75.31	1250,1	2,507
	0.95	306	72	567	60.14	68.73	1246,1	2,581
	0.95VW	306	72	567	60.14	68.73	1246,1	2,581

Tabelle 8-2 Teil 2: Versuchsübersicht der kontinuierlichen Prepolymer-Diamin Reaktion in Abhängigkeit der Prepolymer-Diamin Verhältnisse und Verweilzeit

Versuchsreihe		Prepolymer-Lösung			Diamin-Lösung		Ströme	
		Polyol	Isocyanat	Aceton	Diamin	H_2O	m_{Prep} [g/h]	V_{KV} [ml/min]
PE-IPDI-EDA	0.5	360	72	648	4.33	100 g	1237,5	2,004
	0.5 VW	360	72	648	4.33	100 g	1237,5	2,004
	0.75	360	72	648	6.50	100 g	1234,5	2,060
	0.75VW	360	72	648	6.50	100 g	1234,5	2,060
	0.95	360	72	648	8.24	100 g	1233,9	2,073
	0.95VW	360	72	648	8.24	100 g	1233,9	2,073
PE-IPDI-AAS	0.5	360	72	648	31.65	83.54	1233,5	2,080
	0.5 VW	360	72	648	31.65	83.54	1233,5	2,080
	0.75	360	72	648	47.48	75.31	1229,5	2,157
	0.75VW	360	72	648	47.48	75.31	1229,5	2,157
	0.95	360	72	648	60.14	68.73	1226,1	2,222
	0.95VW	360	72	648	60.14	68.73	1226,1	2,222
PC-HDI-EDA	0.5	360	54.5	621.7	4,33	100 g	1274,9	2,152 g
	0.5 VW	360	54.5	621.7	4.33	100 g	1274,9	2,152 g
	0.75	360	54.5	621.7	6.50	100 g	1271,7	2,212
	0.75VW	360	54.5	621.7	6.50	100 g	1271,7	2,212
	0.95	360	54.5	621.7	8.24	100 g	1270,9	2,226
	0.95VW	360	54.5	621.7	8.24	100 g	1270,9	2,226
PC-HDI-AAS	0.5	360	54.5	621.7	31.65	83.54	1270,6	2,223
	0.5 VW	360	54.5	621.7	31.65	83.54	1270,6	2,223
	0.75	360	54.5	621.7	47.48	75.31	1266,1	2,315
	0.75VW	360	54.5	621.7	47.48	75.31	1266,1	2,315
	0.95	360	54.5	621.7	60.14	68.73	1262,3	2,385
	0.95VW	360	54.5	621.7	60.14	68.73	1262,3	2,385

8.2.7.2 Kontinuierliche Polyurethandispersionssynthese

In diesem Kapitel wird beispielhaft die acetonische Polyurethandispersionssynthese an der kontinuierlichen PUD-Anlage vorgestellt, die eingestellten Parameter sind in der Tabelle 8-2 aufgeführt. Die Prepolymere wurden in Aceton gelöst und auf einen Festkörpergehalt von 40 % eingestellt.

In dieser Versuchsreihe wurde der Einfluss der Polyole auf die Dispersionsqualität in der Anlage untersucht. Analog zu dem Kapitel 8.2.7.1 wurden fünf verschiedene Polyole mit einer EDA-AAS-Wassermischung kettenverlängert und anschließend im Dispergierbecken unter einer zweifachen Wasserzugabe dispergiert. Als Parameter wurden 40 °C, KV-Grad 70 %, ein zweifach Wassermengenverhältnis von 20%:80% und ein PUD-Festkörpergehalt in Wasser von 40 % eingestellt. Zur Untersuchung der PUD-Synthese unter kontinuierlicher Reaktionsführung wurden fünf verschiedene Prepolymere gewählt:

a) Polycarbonatdiol - Isophorondiisocyanat (PC-IPDI)
Dichte 23°C: 0,901g/cm^3 / Kennzahl (NCO/OH): 1,8 / Festkörpergehalt: 40 %

b) Polyesterdiol - Isophorondiisocyanat (PES-IPDI)
Dichte 23°C: 0,899g/cm^3 / Kennzahl (NCO/OH): 1,8 / Festkörpergehalt: 40 %

c) Polyetherdiol - Isophorendiisocyanat (PE-IPDI)
Dichte 23°C: 0,871g/cm^3 / Kennzahl (NCO/OH): 1,8 / Festkörpergehalt: 40 %

d) Polycarbonatdiol - Hexamethylendiisocyanat (PC-HDI)
Dichte 23°C: 0,903g/cm^3 / Kennzahl (NCO/OH): 1,8 / Festkörpergehalt: 40 %

e) Polycarbonatdiol - H_{12}MDI (PC-H_{12}MDI)
Dichte 23°C: 0,903g/cm^3 / Kennzahl (NCO/OH): 1,8 / Festkörpergehalt: 40 %

Jedes der fünf Prepolymervarianten wurde im nächsten Schritt mit einer wässrigen Ethylendiamin-AAS-Lösung kettenverlängert. Die Kettenverlängerungsreaktion wurde bei 40 °C und einer zusätzlichen Verweilzeitstecke von 50 ml Volumen +2 min betrachtet.

1. Wässrige EDA-AAS-Lösung (Prepolymer-Diamin **0.7 äq+2 min Verweilzeit**):
Dichte (23°C): 1,010 g/cm^3 / KV-Grad (Amin/NCO): 70 %

Im Anschluss der Kettenverlängerung und der zusätzlichen Verweilzeit von 2 min wurden die acetonischen, kettenverlängerten Prepolymer im Dispergierbecken bei 40 °C unter Zufuhr von Wasser an den Stellen Mischer 2 und Mischer 3 dispergiert. Die Wasservolumenströme wurden auf ein Verhältnis von 20 %:80 % eingestellt, bei einer Gesamtwassermenge von 60 % (bezogen auf den gesamten Polyurethangehalt). Die eingestellten Parameter für jede Versuchsreihe, sowie eine Übersicht der synthetisierten Proben sind in der Tabelle 8.2 aufgeführt.

<u>Die allgemeine Versuchsvorschrift lautet wie folgt:</u>

Vor Beginn jeder Versuchsreihe wurde die Prepolymer- und Diaminlösung angesetzt und die Dichte bei 23 °C bestimmt. Die acetonische Prepolymerlösung wurde in einem 10 l Edelstahlvorlagenbehälter vorgelegt und die Anlage (Kettenverlängerungsbecken, Verweilstecken und Dispergierbecken) auf 40 °C erwärmt. Zu Beginn jeder Versuchsreihe wurde die Anlage, Prepolymer- und Diamin- und Wasserstrom auf Aceton umgestellt, um die Anlage zu reinigen. Nachdem die Temperatur von 40 °C erreicht wurde, wurde zunächst die Prepolymerpumpe von Aceton- auf Prepolymerstom umgestellt. Während der Förderung des Prepolymers wurden die Leitungen Diamin- und Wasserströme auf Acetonförderung gehalten. Nachdem die Anlage konstant mit acetonischem Prepolymer durchgespült wurde, wurde die Diaminpumpe ein- und die Acetonförde-

rung ausgeschaltet. Nach 20 bis 30 min wurde anschließend die Wasserpumpen (Dispergierbecken) zugeschaltet und die Acetonströme (Dispergierbecken) abgestellt. Nach der Einstellung eines konstanten Drucks (ca. 15 min) wurde die Probenentnahme gestartet. 500 ml acetonhaltige PUD Probe wurde in einem Probengläschen aufgefangen und mittels einem Rotationsverdampfer bei 40 °C unter 400 bis 100 mbar Druck abrotiert.

Tabelle 8-3 Übersicht der kontinuierlichen PUD Synthesen

Parameter \ Probe	PC-IPDI-PUD	PES-IPDI-PUD	PE-IPDI-PUD	PC-HDI-PUD	PC-H_{12}MDI-PUD
Prepolymer					
m_{Polyol} [g]	360	306	360	360	360
$m_{Diisocyanat}$ [g]	72	72	72	54,5	84,9
m_{Aceton} [g]	648	567	648	621,7	667,3
m_{Prep} [g/h]	1300,8	1288,1	1261,4	1301,5	1337 /1319
Diamin-Lsg					
m_{EDA} [g]	2,24	2,24	2,24	2,24	2,24 /1,7
$m_{AAS\text{-}Lsg}$ [g]	27,96	27,96	27,96	27,96	27,96 /32
m_{Wasser} [g]	50	50	50	50	50 / 40
V_{KV} [ml/min]	1,594	1,804	1,546	1,662	1,47 /1,266
Disp.Schritt					
$m_{Wasser1}$ [g]	130	130	130	130	130 / 400
$m_{Wasser2}$ [g]	477	396	477	450	498 / 240
$V_{Wasser1}$ [ml/min]	2,610	2,953	2,531	2,721	2,6 / 7,91
$V_{Wasser2}$ [ml/min]	9,576	8,996	9,286	9,420	9,98 / 4,74

Die Probe PC-H_{12}MDI-PUD konnte unter den Standardparametern nicht synthetisiert werden und es kam zu einem direkten Ausfall der grobteiligen Dispersionspartikeln in der Anlage und aufgrund dessen wurden die Versuchsparameter geändert und der AAS-Gehalt erhöht, sowie die Wasserverhältnisse variiert. Jedoch war unter keinen Umständen möglich eine stabile Dispersion auf Basis PC-H_{12}MDI zu synthetisieren.

8.2.7.3 Kontinuierliche Polyurethandispersionssynthese – Temperatur Nachbehandlung

Analog zu dem vorherigen Kapitel wurden die PUDs auf Basis PC-IPDI, PES-IPDI, PE-IPDI und PC-HDI auf äußere Einflüsse hin untersucht. Unter der gleichen Versuchsdurchführung wurden die Proben vor der Endabnahme, nach der Reaktion und Dispergierung, durch eine zusätzliche Verweilstrecke (PTFE-Schlauch D 4 mm, Windungen 10 und Windungsdurchmesser 6 cm), welche einer äußeren Temperatur ausgesetzt, umgeleitete. Hierfür wurde die zusätzliche Verweilstrecke in ein Ölbad getaucht und die Temperatur auf 100°C, 140 C, 160 °C, 170 °C eingestellt. Zu jedem Temperaturschritt wurden 400 ml Probe entnommen. Zum Schluss wurde der Einfluss von tiefen Temperaturen untersucht. Mittels einem Aceton-Wasser-Trockeneisbads wurde statt des heizen der zusätzlichen Verweilstrecke, die acetonische Dispersion gekühlt. Das Kühlbad wurde auf eine Temperatur von -10 C eingestellt und mit dem heißen Ölbad ausgetauscht. Zur Untersuchung des Einflusses einer Nachbehandlungstemperatur während der PUD-Synthese unter kontinuierlicher Reaktionsführung, wurden vier verschiedene Prepolymere gewählt:

a) Polycarbonatdiol - Isophorendiisocyanat (PC-IPDI)
   Dichte 23°C: 0,901g/cm^3 / Kennzahl (NCO/OH): 1,8 / Festkörpergehalt: 40 %

b) Polyesterdiol - Isophorendiisocyanat (PES-IPDI)
   Dichte 23°C: 0,899g/cm^3 / Kennzahl (NCO/OH): 1,8 / Festkörpergehalt: 40 %

c) Polyetherdiol - Isophorendiisocyanat (PE-IPDI)
   Dichte 23°C: 0,871g/cm^3 / Kennzahl (NCO/OH): 1,8 / Festkörpergehalt: 40 %

d) Polycarbonatdiol - Hexamethylendiisocyanat (PC-HDI)
   Dichte 23°C: 0,903g/cm^3 / Kennzahl (NCO/OH): 1,8 / Festkörpergehalt: 40 %

Jedes der fünf Prepolymervarianten wurde in nächsten Schritt mit einer wässrigen Ethylendiamin-AAS-Lösung kettenverlängert. Die Kettenverlängerungsreaktion wurde bei 40 °C und einer zusätzlichen Verweilzeitstecke von +2 min betrachtet.

1. Wässrige EDA-AAS-Lösung (Prepolymer-Diamin **0.7 äq+2 min Verweilzeit**):
   Dichte (23°C): 1,010 g/cm^3 / KV-Grad (Amin/NCO): 70 %

Im Anschluss der Kettenverlängerung und der zusätzlichen Verweilzeit von 2 min wurden die acetonischen, kettenverlängerten Prepolymer im Dispergierbecken bei 40 °C unter Zufuhr von Wasser an den Stellen Mischer 2 und Mischer 2 dispergiert. Die Wasservolumenströme wurden auf ein Verhältnis von 20 %:80 % eingestellt. Die synthetisierten PUDs im Kapitel 8.2.7.2 wurden im Anschluss einer Temperaturnachbehandlung ausgesetzt. Bevor diese aufgefangen wurden, wurden diese mittels eines Ölbads/Kältebads temperiert (100°C, 140°C,160°C, 170 °C & -10 °C; vgl. Abbildung 6-8). Die Wassermenge von 60 % (m/m) bezogen auf den Wasser-Polyurethan-Gehalt wurde

eingestellt. Die eingestellten Parameter für jede Versuchsreihe, sowie eine Übersicht der synthetisierten Proben sind in der Tabelle 8.3 aufgeführt.

Tabelle 8-4 Übersicht der kontinuierlichen PUD Synthese mit dem Einsatz eines Temperaturnachbehandlungsschritts

Parameter \ Probe	PC-IPDI-PUD	PES-IPDI-PUD	PE-IPDI-PUD	PC-HDI-PUD
Prepolymer				
m_{Polyol} [g]	360	306	360	360
$m_{Diisocyanat}$ [g]	72	72	72	54,5
m_{Aceton} [g]	648	567	648	621,7
m_{Prep} [g/h]	1300,8	1288,1	1261,4	1301,5
Diamin-Lsg				
m_{EDA} [g]	2,24	2,24	2,24	2,24
$m_{AAS\text{-}Lsg}$ [g]	27,96	27,96	27,96	27,96
m_{Wasser} [g]	50	50	50	50
V_{KV} [ml/min]	1,594	1,804	1,546	1,662
Disp.Schritt				
$m_{Wasser1}$ [g]	130	130	130	130
$m_{Wasser2}$ [g]	477	396	477	450
$V_{Wasser1}$ [ml/min]	2,610	2,953	2,531	2,721
$V_{Wasser2}$ [ml/min]	9,576	8,996	9,286	9,420
$T_{Nachbehandlung}$				
Keine Nachbeh.	√	√	√	√
100 °C	√	√	√	√
140 °C			√	
170 °C	√	√	√	
-10 °C	√		√	

Die Probe PC-H_{12}MDI-PUD konnte unter den Standardparametern nicht synthetisiert werden und es kam zu einem direkten Ausfall der grobteiligen Dispersionspartikeln in der Anlage und aufgrund dessen wurden die Versuchsparameter geändert und der AAS-Gehalt erhöht, sowie die Wasserverhältnisse variiert. Jedoch war unter keinen Umständen möglich eine stabile Dispersion auf Basis PC-H_{12}MDI zu synthetisieren.

8.2.7.4 Kontinuierliche Polyurethandispersionssynthese – Anlagenlaufzeit

Analog zu dem Kapitel 8.2.7.3 wurde der Einfluss der Anlagenbetriebsdauer auf die kontinuierliche PUD-Synthese untersucht. Die PUDs auf Basis PC-IPDI, PES-IPDI und PE-IPDI wurden hierbei in Abhängigkeit der Anlagenlaufzeit betrachtet. Die PUDs wurden unter derselben Versuchsdurchführung wie im Kapitel 8.2.7.2 beschrieben durchgeführt und die maximale Betriebsdauer der Anlage wurde bestimmt. Während jedes einzelnen Versuchs wurden im Stundentakt ca. 200 ml Probe entnommen, das Aceton mittels Rotationsverdampfers abrotiert und daraufhin analytisch untersucht. Zur Untersuchung des Einflusses der Anlagenbetriebsdauer während der PUD-Synthese unter kontinuierlicher Reaktionsführung wurden drei verschiedene Prepolymere gewählt:

a) Polycarbonatdiol - Isophorondiisocyanat (PC-IPDI)
   Dichte 23°C: 0,901g/cm^3 / Kennzahl (NCO/OH): 1,8 / Festkörpergehalt: 40 %
b) Polyesterdiol - Isophorondiisocyanat (PES-IPDI)
   Dichte 23°C: 0,899g/cm^3 / Kennzahl (NCO/OH): 1,8 / Festkörpergehalt: 40 %
c) Polyetherdiol - Isophorondiisocyanat (PE-IPDI)
   Dichte 23°C: 0,871g/cm^3 / Kennzahl (NCO/OH): 1,8 / Festkörpergehalt: 40 %

Jedes der drei Prepolymervarianten wurde im nächsten Schritt mit einer wässrigen Ethylendiamin-AAS-Lösung kettenverlängert. Die Kettenverlängerungsreaktion wurde bei 40 °C und einer zusätzlichen Verweilzeitstecke von +2 min betrachtet.

1. Wässrige EDA-AAS-Lösung (Prepolymer-Diamin **0.7 äq+2 min Verweilzeit**):
   Dichte (23°C): 1,010 g/cm^3 / KV-Grad (Amin/NCO): 70 %

Im Anschluss der Kettenverlängerung und der zusätzlichen Verweilzeit von 2 min wurden die acetonischen kettenverlängerten Prepolymer im Dispergierbecken bei 40 °C unter Zufuhr von Wasser an den Stellen Mischer 2 und Mischer 3 dispergiert. Die Wasservolumenströme wurden auf ein Verhältnis von 20 %:80 % eingestellt. Die eingestellten Parameter für jede Versuchsreihe, sowie eine Übersicht der synthetisierten Proben sind in der Tabelle 8.4. aufgeführt.

<u>Die allgemeine Versuchsvorschrift lautet wie folgt:</u>

Vor Beginn jeder Versuchsreihe wurde die Prepolymer- und Diaminlösung angesetzt und die Dichte bei 23 °C bestimmt. Die acetonische Prepolymerlösung wurde in einem 10 l Edelstahlvorlagenbehälter vorgelegt und die Anlage (Kettenverlängerungsbecken, Verweilstecken und Dispergierbecken) auf 40 °C erwärmt. Zu Beginn jeder Versuchsreihe wurde die Anlage, Prepolymer-, Diamin- und Wasserstrom auf Acetonstrom zum Spülen der Anlage eingestellt. Nachdem die Temperatur von 40 °C erreicht wurde, wurde zunächst die Prepolymerpumpe von Aceton- auf Prepolymerstom umgestellt.

Während der Förderung von Prepolymer wurden die Leitungen Diamin- und Wasserströme auf Acetonförderung gehalten. Nachdem die Anlage konstant mit acetonischem Prepolymer durchgespült wurde, wurde die Diaminpumpe ein- und die Acetonförderung ausgeschaltet. Nach 20 bis 30 min wurde anschließend die Wasserpumpen (Dispergierbecken) zugeschaltet und die Acetonströme (Dispergierbecken) abgestellt. Nachdem die Einstellung des Drucks nahezu konstant verlief, wurde in einem Intervall von 1 Stunde ca. 200 ml Probe gezogen und anschließend wurde das Aceton mittels einem Rotationsverdampfer bei 40 °C unter 400 bis 100 mbar Druck abrotiert. Der Versuch wurde erst bei einem kritischen Druck von ca. 15 – 20 mbar beendet.

Tabelle 8-5 Übersicht der kontinuierlichen PUD Synthese in Abhängigkeit der Anlagenbetriebszeit

Parameter \ Probe	PC-IPDI-PUD	PES-IPDI-PUD	PE-IPDI-PUD
Prepolymer			
m_{Polyol} [g]	360	306	360
$m_{Diisocyanat}$ [g]	72	72	72
m_{Aceton} [g]	648	567	648
m_{Prep} [g/h]	1300,8	1288,1	1261,4
Diamin-Lsg			
m_{EDA} [g]	2,24	2,24	2,24
$m_{AAS\text{-}Lsg}$ [g]	27,96	27,96	27,96
m_{Wasser} [g]	50	50	50
V_{KV} [ml/min]	1,594	1,804	1,546
Disp.Schritt			
$m_{Wasser1}$ [g]	130	130	130
$m_{Wasser2}$ [g]	477	396	477
$V_{Wasser1}$ [ml/min]	2,610	2,953	2,531
$V_{Wasser2}$ [ml/min]	9,576	8,996	9,286
Betriebsdauer [h]	3	5	6
Druckentwicklung.			
Nach 1 h	√	√	√
Nach 2 h	√	√	√
Nach 3 h	√	√	√
Nach 4 h		√	√
Nach 5 h		√	√
Nach 6 h			

Die Probe PC-HDI-PUD konnte nicht länger als 2 h gefahren werden. Dieser Versuch wurde dementsprechend nicht weiter betrachtet.

Literaturverzeichnis

1 A. Wurtz, 1849. *Ueber die Verbindungen der Cyanursäure und Cyansäure mit Aethyloxyd, Methyloxyd, Amyloxyd und die daraus entstehenden Producte; Acetyl- und Metacetylharnstoff, Methylamin, Aethylamin, Valeramin.* Justus Liebigs Ann. Chem., 71: 326-342. https://doi.org/10.1002/jlac.18490710308, Seances Acad Sci. 1848, 27, 241-249,1848

2 IG Farbenindustrie, 1942. *Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen bzw. Polyharnstoffen*. Erfinder: Otto Bayer. 07.12.1942. Anmeldung: 13.11.1937. DE, Patentschrift DE728981C. & DRP 728981 Anmeldung: 11.11.1937

3 R. Bonart, 1977. *Segmentierte Polyurethane.* Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics, 58. Jg., Nr. 1: S. 259-297.

4 Du Pont, 1943. *Treatment of polyesters and product therefrom.* Erfinder: Christ Robert Edward, Hanford William Edward. 09.11.1943. Anmeldung: 02.07.1940. US, Patentschrift: US2333639A.

5 Bobingen AG fuer Textil Faser, 1954. *Verfahren zur Herstellung von linearen Polyharnstoffen und bzw. oder Polythioharnstoffen.* Erfinder: Paul Schlack. 25.11.1954. Anmeldung: 16.06.1943. DE, Patentschrift: DE920512C.

6 Bayer AG, 1953. *Verfahren zum Fixieren von Pigmenten auf Fasergut.* Erfinder: Erwin Windemuth, Herber Gensel, Walter Kreutzmann. 02.02.1953. Anmeldung: 30.11. 1950. DE, Patentschrift: DE865593C·.

7 Du Pont, 1961. *Stable polyurethane latex and process of making same*, Erfinder: James E. Mallonee. 17.01.1961. Anmeldung: 21.05.1954. US, Patentschrift: US2968575A.

8 Bayer Ag, 1969. *Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Kunststoffen.* Erfinder: Dieter Dieterich, Erwin Müller, Otto Bayer, Peter Julius. 29.05.1969. Anmeldung: 30.08.1962. DE, Patentschrift: DE1495693A1.

9 Bayer AG, 1969. *Verfahren zur Herstellung von wässriger, emulgatorfreier Polyurethan-Latices.* Erfinder: Dieter Dietrich, Otto Bayer. 04.06.1969. Anmeldung: 19.09.1963. DE, Patentschrift: DE1495745A1·1969-06-04.

10 Dieterich, V.D., Reiff, H. 1972, *Polyurethan-dispersionen durch schmelz-dispergierverfahren*. Angew. Makromol. Chem., 26: 85-106. https://doi.org/10.1002/apmc.1972.050260107.

11 Grace W R & Co, 1965. *Polyuréthanes émulsifiables.* Anmeldung: 24.09.1964. FR, Patentschrift: FR1410546A, 10.09.1965.

12 Bayer AG, 1969. *Verfahren zur Herstellung von Polyurethankunststoffen.* Erfinder: Wolfgang Keberle, Dieter Dieterich. 08.05.1969. Anmeldung: 08.12.1964. DE, Patentschrift: DE1495847A1.·

13 Commw Scient Ind Res Org, 1975. *Blocked polyisocyanate composition for the treatment of keratinous materials.* Erfinder: Geoffrey Bruce Guise, Mervyn Benjamin Jackson. 05.08.1975. Anmeldung: 07.02.1973. US, Patentschrift: US3898197A·,

14 Bayer Ag, 1978. *Verfahren zur Herstellung von waessrigen Polyurethan-Dispersionen und -Loesungen.* Erfinder: Josef Pedain, Klaus Nachtkamp, Klaus Noll, Juergen Grammel. 21.12.1978. Anmeldung: 07.06.1977. DE, Patenschrift: DE2725589A1.

15 Bayer AG, 1979. *Verfahren zur Herstellung von waessrigen Polyurethan-Dispersionen und -Loesungen.* Erfinder: Klaus Nachtkamp, Josef Pedain, Juergen Grammel. 20.09.1979. Anmeldung: 15.03.1978. DE, Patentschrift: DE2811148A1.

16 D. Dieterich, W. Keberle, H. Witt, 1970, *Polyurethan-Ionomere, eine neue Klasse von Sequenzpolymeren.* Angewandte Chemie, Vol. 82, Issue 2: 53-63. https://doi.org/10.1002/ange.19700820202.

17 Bayer Material Science AG, 2007. *Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersionen*. Erfinder: Thorsten Rische [Nur für US], Holger Casselmann, Thomas Feller, Harald Bluhm, Gerald Kurek. 01.03.2007. Anmeldung: 11.08.2006. DE, Patentschrift: WO 2007/022885 Al

18 Statista GmbH, 2022. *Weltweite und europäische Kunststoffproduktion in den Jahren von 1950 bis 2020*. Herkunftsverweis: PlasticsEurope - Plastics-The facts 2021, Seite 12. Zugriff am: 13.08.2022. Verfügbar unter: https://de.statista.com/statistik/daten/studie/167099/umfrage/weltproduktion-von-kunststoff-seit-1950/

19 KunststoffWeb GmbH, 2021. *Polyurethanmarkt Asien: Studie prognostiziert rasche Erholung.* Herkunftsverweis: © 2021 Kunststoff Information, IAL Consultants, 19.06.2021. Zugriff am: 14.08.2022. Verfügbar unter: https://www.kunststoffweb.de/branchen-news/polyurethanmarkt_asien_studie_prognostiziert_rasche_erholung_t247451

20 Vereinigte Fachverlage GmbH, 2018. *Polyurethan: Verstärkte Nachfrage in der Industrie.* Herkunftsverweis: Veröffentlicht von Redaktion von Antriebstechnik, Quelle: Polytec Group Industrial, 19.03.2018. Zugriff am 14.08.2022. Verfügbar unter: https://www.antriebstechnik.de/polyurethan-verstaerkte-nachfrage-in-der-industrie/

21 Reportsanddata, 2020. *Materials and Chemicals/Polyurethane (PU) Market.* Herkunftsverweis: :@ 2022 Reportsanddata, Report Id: RND_002615. 02.2020. Zugriff am: 14.08.2022. Verfügbar unter: https://www.reportsanddata.com/report-detail/polyurethane-pu-market

22 Covestro AG, 2022. *Pioneering the future, Geschäftsbericht 2021.*Herkunftsverweis: Covestro AG, https://www.bericht.covestro.com/geschaeftsbericht-2021/serviceseiten/downloads.html, 1.03.2022. Zugriff am 14.08.2022. Verfügbar unter: https://bericht.covestro.com/geschaeftsbericht-2021/serviceseiten/downloads/files/entire-covestro-ar21.pdf.

23 Wladimir Reschetilowski, 2020. *Handbuch Chemische Reaktoren - Chemische Reaktionstechnik: Theoretische und praktische Grundlagen, Chemische Reaktionsapparate in Theorie und Praxis*. 1 Auflage. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg. ISBN: 978-3-662-56434-9 ,

24 Karl-Ludwig Noble, 1997. Waterborne polyurethanes. Progress in Organic Coatings, Vol. 32, No. 1-4: 131–136. Verfügbar unter: http://dx.doi.org/10.1016/S0300-9440(97)00071-4.

25 Sardon, H., Irusta, L., Fernández-Berridi, M.J., Luna, J., Lansalot, M. and Bourgeat-Lami, E., 2011, *Waterborne polyurethane dispersions obtained by the acetone process: A study of colloidal features.* J. Appl. Polym. Sci., 120: 2054-2062. https://doi.org/10.1002/app.33308.

26 Hans-Ulrich Meier-Westhues, 2007. *Polyurethanes: Coatings, Adhesives and Sealents*. 1. Auflage. Vincentz Network, Hannover, ISBN: 978-3878703341.

27 Lothar Thiele, 2007. *Polyurethanklebstoffe im industriellen Einsatz - eine Standortbeschreibung* ,Henkel KGaA, Düsseldorf. ISBN: 9783923324194.

28 Brereton, G., Emanuel, R.M., Jr, Lomax, R., Pennington, K., Ryan, T., Tebbe, H., Timm, M., Ware, P., Winkler, K., Yuan, T., Zhu, Z., Adam, N., Avar, G., Blankenheim, H., Friederichs, W., Giersig, M., Weigand, E., Halfmann, M., Wittbecker, F.-W., Larimer, D.-R., Maier, U., Meyer-Ahrens, S., Noble, K.-L. and Wussow, H.-G. 2022. *Polyurethanes. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.* Wiley. https://doi.org/10.1002/14356007.a21_665.pub3

29 E. Delebecq, J. P. Pscault, B. Boutevin, F. Ganachaud, 2012. *On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane.* American Chemical Society, Chem. Rev. 2013, Vol. 113: 80-118 Verfügbar unter: https://doi.org/10.1021/cr300195n

30 R. G. Arnold, J. A. Nelson, and J. J. Verbanc, 1957. *Recent Advances In Isocyanate Chemistry.* American Chemical Society, Chem Rev. 1957, Vol. 57, Iss. 1: 47-76. https://doi.org/10.1021/cr50013a002

31 S. G. Entelis, O. V. Nesterov, 1966. *Kinetics and Mechanism of the Reactions of Isocyanates with Compounds Containing "active" Hydrogen*. Russ. Chem. Rev. 1966, Vol. 35, Iss. 12: 917-929. https://doi.org/10.1070/RC1966v035n12ABEH001555

32 G. Oertel, 1994. *Polyurethane Handbook*. Band 2, Carl Hanser Verlag, München. ISBN 3-446-17198-3

33 Klaus Schwetlick, Rainer Noack, Fanziska Stebner, 1994. *Three fundamental mechanisms of base-catalysed reactions of isocyanates with hydrogen-acidic compounds*. J. Chem Soc. Perkin Trans. 2, Iss. 3: 599-608. http://dx.doi.org/10.1039/P29940000599

34 Haritz Sardon, Ana Pascual, David Mecerreyes, Daniel Taton, Henri Cramail, James L. Hedrick, 2015. *Synthesis of Polyurethanes Using Organocatalysis: A Perspective*. American Chemical Society, Macromolecules 2015, Vol. 48, Iss. 10: 3153–3165. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00384

35 Speranza G.P., Peppel W.J., 1958. *Preparation of Substituted 2-Oxazolidones from 1,2-Epoxides and Isocyanates*. American Chemical Society, Org. Chem. Vol. 23, Iss. 12: 1922-1958. https://doi.org/10.1021/jo01106a027

36 Sayigh A. A. R., 1974. *Chemistry and Properties of Isocyanurate Foams.* Adv. Urethane Sci. Technol., U.S.A.; Vol. 3: 141-164.

37 Deutsche Metrohm GmbH & Co. KG, 2021. *Isocyanatgehalt von Polyurethan-Rohstoffen – Titration nach EN ISO 14896 für ungesättigtes Polyester- und Polyurethanharz*. Zugriff am 17.08.2021. Verfügbar unter: https://partners.metrohm.com/GetDocumentPublic?action=get_dms_document&docid=2610016

38 Deutsches Institut für Normung e.V., 2009. *DIN EN ISO 14896:2009-07 NCO-Anteil f. PU-Harze Kunststoffe-Polyurethanrohstoffe-Bestimmung d. Isocyanatgehalts. https://dx.doi.org/10.31030/1518856*

39 Deutsche Metrohm GmbH & Co. KG, 2021. *Acid value, hydroxyl value, and isocyanates in raw materials for the fabrication of plastics Determination by automatic potentiometric titration according to various.* Zugriff am 17.08.2021. Verfügbar unter: https://partners.metrohm.com/GetDocumentPublic?action=get_dms_document&docid=1662929

40 Deutsches Institut für Normung e.V., 2016. *DIN EN ISO 4629-2:2016-12 Bindemittel für Beschichtungsstoffe - Bestimmung der Hydroxylzahl - Teil 2: Titrimetrisches Verfahren mit Katalysator. https://dx.doi.org/10.31030/2407352*

41 Hengameh Honarkar, 2017. *Waterborne polyurethanes: A review*. Journal of Dispersion Science and Technology 2018, Vol. 39, No. 4: 507–516. https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1327818

42 R. Arnoldus, 1991. *Waterborn Coatings, Surface Coatings-3: Water-based Urethane Dispersions*, in Alan D. Wilson, John. W. Nicholson, Harvard J. Prosser (Herausgeber), *Waterborne Coatings, Surface Coatings-3,* Springer, Dordrecht: Seite 179-198. ISBN 978-1851665181

43 Christopher Alt, 2016. *Strategien zur Vermeidung von Kratzern in intrinsisch weichen Lackschichten* [Dissertation]. Darmstadt: Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Chemie

44 Cooper, S.L., Tobolsky, A.V.,1966. *Properties of linear elastomeric polyurethanes.* J. Appl. Polym. Sci., Vol. 10, Iss. 12: 1837-1844. https://doi.org/10.1002/app.1966.070101204

45 F. Zafar, E. Sharmin, 2012. *Polyurethane: An Introduction*, in F. Zafar, E. Sharmin (Herausgeber), *Polyurethane*, IntechOpen, London. Doi: 10.5772/51663

46 K. Kwiatkowski, M. Nachman, 2017. *The Abrasive Wear Resistance of the Segmented Linear Polyurethane Elastomers Based on a Variety of Polyols as Soft Segments*. Polymers Vol. 9, No. 12: 705. https://doi.org/10.3390/polym9120705

47 M. F. Sonnenschein, W. Koonce,Polyurethanes, 2011. *Polyurethanes. In Encyclopedia of polymer science and technology*, Wiley online library. https://doi.org/10.1002/0471440264.pst295.pub2

48 Dion E. Giles, 1977. *The Chemistry of Cyanates and Their Thio Derivatives, part l: Kinetics and Mechanisms of Reactions of Cyanates and related compounds*, in S. Patai (Herausgeber), *The Chemistry of Cyanates and Their Thio Derivatives, part 1*, John Wiley & Sons, Inc., New York. 1977. https://doi.org/10.1002/9780470771525.ch12

49 Michael Szycher, **2013**, Szycher's Handbook of Polyurethanes. Auflage 2, Taylor & Francis Group, LLC Suite, London, New York. ISBN: 978-1439839584

50 B.K. Kim ,1966. *Aqueous polyurethane dispersions*, Colloid Polym. Sci., Vol. 274, Iss. 7: 599-611. https://doi.org/10.1007/BF00653056

51 Harsh Pandya, Prakash Mahanwar, F*undamental insight into anionic aqueous polyurethane dispersions*. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, Vol.3, Iss. 3: 102-110. https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.07.003

52 Xioling He, Yu Zhang, Jingwei He, Fang Liu, 2020. *Synthesis and characterization of cathodic electrodeposition coatings based on octadecyl-modified cationic waterborne polyurethanes*. J. Coat. Technol. Res. Vol. 17: 1255–1268. https://doi.org/10.1007/s11998-020-00344-1

53 Dieterich D, 1981. Aqueous Emulsions, Dispersions and Solutions of Polyurethanes; Synthesis and properties, Prog. In Org. Coat. Vol. 9, Iss. 13: 281-340. https://doi.org/10.1016/0033-0655(81)80002-7

54 James W. Rosthauser, Klaus Nachtkamp, 1986. *Waterborne Polyurethanes.* Journal of Coated Fabrics, Vol. 16, Iss. 1: 39–79. https://doi.org/10.1177/152808378601600103

55 Bayer AG, 1967. *A process for the production of aqueous polyurethane latices.* Erfinder: Otto Yayer, Dieter Dieterich. 09.08.1967. Anmeldung: 07.09.1964. GB, Patentschrift: GB1078202A

56 Bayer AG, 1969. Verfahren zur Herstellung waessriger, emulgatofreier Polyurethan-Latices. Erfinder: Dieter Dieterich, Otto Yayer. 04.06.1969. Anmeldung: 19.09.1963. DE, Patentschrift: DE1495745A1·

57 Bayer Material Science AG, 2006. *N-Methylpyrrolidon-freie Polyurethan-Dispersionen auf Basis von Dimethylolpropionsäure*. Erfinder: Rolf Gretzmann, Richard Kopp, Erhard Luehmann. 26.10.2006. Anmeldung: 25.04.2005. DE, Patentschrift: DE102005019430A1

58 Bayer AG, 1988. *Klebstoff und die Verwendung des Klebstoffs zur Herstellung von Verklebungen*. Erfinder: Wolfgang Henning, Rudolf Hombach, Walter Meckel, Manfred Dollhasuen. 17.03.1988. Anmeldung: 04.09.1986. DE, Patentschrift: DE3630045A1

59 Bayer Material Science AG, 2013. *Wässrige blockierte Polyurethanharnstoffdispersion*. Erfinder: Hans-Georg Grablowitz, Thomas Feller, Thomas Michaelis, Tanja Hebestreit, Ingo Gipperich. 28.11.2013. Anmeldung: 22.05.2013. DE, Patentschrift: WO2013174830A1

60 A. T. Gidwani, 2009. *Novel route for the synthesis of low VOC polyurethane dispersions*, Paintindia, Bombay, Vol. 59, No. 8: 69-84. Volltext Verfügbar über EBSCOhost Business Source Complete: https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=bth&AN=44455391&site=ehost-live [Zugriff am 14.08.2022]

61 A. Barni, M. Levi, 2003. *Aqueous polyurethane dispersions: A comparative study of polymerization processes*. J. Appl. Polym. Sci. Vol. 88, Iss. 3: 716-723. https://doi.org/10.1002/app.11712

62 V. García-Pacios, V. Costa, M. Colera, J. M. Martín-Martínez, 2011. *Waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonate of hexanediol intended for use as coatings.* Prog. Org. Coatings, Vol, 71, Iss. 2: 136-146. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.01.006

63 Stefan von Tapavicza, John M. Prausnitz, 1975. *Thermodynamik von Polymerlosungen: Eine Einführung.* Chemie Ingenieur Technik. Vol. 47, Iss. 13: 552-562. https://doi.org/10.1002/cite.330471304

64 D. Distler, 1999. *Wässrige Polymerdispersionen - Synthese, Eigenschaften, Anwendungen.* Wiley-VCH Verlag, Weinheim. ISBN: 3-527-29587-9

65 H.-D. Dörfler, 2002. *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme.* Auflage 1, Springer Verlag, Berlin. ISBN: 978-3-540-42547-2

66 M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier, 2010. *Makromolekulare Chemie- Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*. Vierte Erweiterte Auflage, Birkhäuser Verlag, Basel, Boston, Berlin. ISBN 978-3-7643-8890-4

67 F. M. Raoult, 1888. *Über die Dampfdrucke ätherischer Lösungen*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, Band 2U, Heft 1. doi:10.1515/zpch-1888-0247
F. M. Raoult, 1894. *Die Dichten gesättigter Dämpfe und ihre Beziehungen zu den Gesetzen der Erstarrung und Verdampfung der Lösungsmittel.* Zeitschrift für Physikalische Chemie, Band 13U, Heft 1:187-190. https://doi.org/10.1515/zpch-1894-1311

68 P. J. Plory, 1942. *Thermodynamics of High Polymer Solutions*. J. chem. Physics Vol. 10, Iss. 1: 51-61. https://doi.org/10.1063/1.1723621

69 M. Rubinstein, R. H. Colby, 2003. *Polymer Physics*. Oxford University Press. ISBN: 978019852059-7

70 P. J. Flory, 1953. *Principles of Polymer Chemistry.* Cornell Univ. Press, Itacha. ISBN: 9780801401343

71 a) M. L. Huggins, 1942. *Some Properties of Solutions of Long-chain Compounds*. J. physic. Chem., Vol. 46, Iss. 1: 151-158. doi:10.1021/j150415a018151
b) M. L. Huggins, 1942. *Theory of Solutions of High Polymers*, Amer. chem. Soc., Vol. 64, No. 7: 1712-1719.

72 P. J. Flory, 1970. Fifteenth Spiers Memorial Lecture. Thermodynamics of polymer solutions. Discuss. Faraday SOC., Vol. 49: 7-29. https://doi.org/10.1039/DF9704900007

73 H. Tompa, 1952. The athermal entropy of mixing of polymer solutions. Courtaulds Limited, Research Laboratory, Maidenhead, Berks. Transactions of the Faraday Society, Vol. 48: 363-367. Zugriff am 15.08.2022. Verfügbar unter: https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/1952/tf/tf9524800363

74 Miller, 1943. T*he Vapour-Pressure Equations of Solutions and the Osmotic Pressure of Rubber.* Proc. Camb. Phil. SOC., Vol. 39, Iss. 1: 54-67. https://doi.org/10.1017/S0305004100017680

75 S. Krause, 1972. *Polymer Compatibility*. J. macromolecular Sci., Part C, Polymer Reviews, Vol 7, Iss. 2: 251-314. https://doi.org/10.1080/15321797208068166

76 Gerhard Luft, Alfred Lindner,1976. *Zum Einfluß des Polymermolekulargewichts auf das Phasenverhalten von Gas-Polymer-Systemen unter Hochdruck*. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, Vol. 56, Iss. 1: 99-114: https://doi.org/10.1002/apmc.1976.050560107

77 Hans-Georg Elias, 1981. *Makromoleküle Struktur-Eigenschaften-Synthesen Stoffe-Technologie*. 4. umgearbeitete und erweiterte Auflage. Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg. ISBN: 978-3778506776

78 J. M. G. Cowie 2007. *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials.* Auflage 2. Blackie and Son Ltd., Glasgow, London. ISBN: 978-0751401349

79 Rolf Haase, 1956. *Thermodynamik der Mischphasen.* Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. ISBN: 978-3-662-22547-9

80 B. A. Wolf, 1972. *Zur Thermodynamik der enthalpisch und der entropisch bedingten Entmischung von Polymerlösungen. In: Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg. Advances in Polymer Science, Vol. 10: 109-171.

81 Matthias Buschnakowski, 2009. *Phasenseparations- und Deformationsverhalten von mikrostrukturierten Polystyrol / Polybutadien Blockcopolymerblends* [Dissertation], Halle-Wittenberg: Hochschule Martine-Luther-Universität Halle-Wittenberg. http://dx.doi.org/10.25673/299

82 W. J. Work, K. Horie, M. Hess, R. F. T. Stepto, 2004. Definitions of Terms to Polymerblends, Composites, and Multiphasepolymeric Materials. Pure Appl. Chem., Vol. 76, No. 11: 1985-2007. https://doi.org/10.1351/pac200476111985

83 Michael F. Butler, Mary Heppenstall-Butler, 2003. *Phase separation in gelatin/dextran and gelatin/maltodextrin mixtures*. Elevier Food Hydrocolloids, Vol. 17, Iss. 6: 815-830. https://doi.org/10.1016/S0268-005X(03)00103-6

84 Kenneth W. Derham, John Goldsbrough, Manfred Gordon, 1974. *Pulse-Induced critical scattering (pics) from polymer solutions.* Macromelecular Microsymposia-XII and XIII, Prague 1973: 97-116. https://doi.org/10.1016/B978-0-408-70639-1.50010-4

85 Andrew Keller, Stephen Z. D. Cheng, 1998. *The role of metastability in polymer phase transitions*. Elsevier Polymer, Vol. 39, Iss. 19: 4461-4487. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)10320-2

86 John W. Cahn, John E. Hilliard 1959. *Free Energy of a Nonuniform System. III. Nucleation in a Two-Component Incompressible Fluid*. J. Chem. Phys. Vol. 31, Iss. 3: 688-699. https://doi.org/10.1063/1.1730447

87 John W. Cahn, John E. Hilliard, 1958. *Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy*. J. Chem. Phys. Vol. 28, Is. 2: 258-267. https://doi.org/10.1063/1.1744102

88 K. Binder, 1983. *Collective diffusion, nucleation, and spinodal decomposition in polymer mixtures*. J. Chem. Phys. Vol. 79, Iss. 12: 6387-6409. https://doi.org/10.1063/1.445747

89 V. Abetz, P. F. W. Simon, 2005. *Block Copolymers I. Advances in Polymer Science: Phase Behaviour and Morphologies of Block Copolymers*. In: Abetz, V. (Herausgeber) *Block Copolymers I. Advances in Polymer Science*, Springer, Berlin, Heidelberg, Vol 189. https://doi.org/10.1007/12_004

90 Frank S. Bates Glenn H. Fredrickson, 1990. *Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment*. Annual Review of Physical Chemistry, Vol. 41: 525-557. https://doi.org/10.1146/annurev.pc.41.100190.002521

91 I. W. Hamley, 2009. *Ordering in thin films of block copolymers: Fundamentals to potential applications*. Progress in Polymer Science, Vol. 34, Iss. 11: 1161–1210. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.06.003

92 G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, 1997. *Dispersionen und Emulsionen - Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale.* Auflage 1, Steinkopff-Verlag, Darmstadt. ISBN: 978-3798510876

93 K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman, 2002. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. 2. Auflage, John Wiley & Sons. ISBN: 978-0-471-49883-4

94 J. T. G. Overbeek, 1987. *On the electrostatic interaction in macroionic solutions and suspensions*. The Journal of chemical physics, Vol. 87, Iss. 8: 4406-4408. https://doi.org/10.1063/1.452851

95 E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, 1955. T*heory of the Stability of Lyophobic Colloids.* Journal of Colloid Science, Vol. 10. Iss. 2: 224-225.

96 E. J. W Verwey, J. T. G Overbeek, 1946. *Long distance forces acting between colloidal particles*. 1. Auflage, Transactions of the Faraday Society, Vol. 42: B117-B123.

97 R. J. Hunter, 1988. *Zeta Potenzial In Colloid Science: Principles And Applications*. 1. Auflage, Academic Press. ISBN: 9781483214085

98 D. Napper, 1970. *Flocculation studies of sterically stabilized dispersions*. Journal of Colloid and Interface Science Vol. 32, Iss. 1: 106–114. https://doi.org/10.1016/0021-9797(70)90107-4

99 An-Min Sung, Irja Piirma, 1994. *Electrosteric stabilization of polymer colloids*. American Chemical Society, Langmuir, Vol. 10, Iss. 5: S. 1393-1398. https://doi.org/10.1021/la00017a014

100 Gerhard Fritz, Volker Schädler, Norbert Willenbacher, Norman J. Wagner, 2002. *Electrosteric stabilization of colloidal dispersions*. American Chemical Society, Langmuir, Vol. 18, Nr. 16: 6381-6390. https://doi.org/10.1021/la015734j

101 C. Kiparissides, 1996. *Polymerization reactor modeling: A review of recent developments and future directions*. Chemical Engineering Science. Vol. 51, Iss. 10: 1637-1659: https://doi.org/10.1016/0009-2509(96)00024-3

102 Abdullah Abdal-Rhman Youssef, 2019. Solution & Bulk *polymerization*. Department of chemical engineering, Higher Technological Institute, Egypt. DOI: 10.13140/RG.2.2.16472.96001/2

103 Sebastian Koltzenburg, Michael Maskos, Oskar Nuyken. 2014. *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*. 1. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-34773-3

104 J. M. Asua, 2002. *Miniemulsion polymerization*. Progress in Polymer Science Vol. 27, Iss. 7: 1283–1346. https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00010-2

105 M. Antonietti, W. Bremser, D. Mueschenborn, C. Rosenauer, B. Schupp, M. Schmidt, 1991. *Synthesis and size control of polystyrene latices via polymerization in microemulsion*. Macromolecules, Vol. 24, Iss. 25: 6636-6643.

106 Hengameh Honarkar, 2018. *Waterborne polyurethanes: A review.* Journal of Dispersion Science and Technology 2018, Vol. 39, Iss. 4: 507–516. https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1327818

107 Covestro Deutschland AG, 2017. *Process and Apparatus for continuous production of aqueous Polyurethane Dispersions*. Erfinder: Hans-Georg Grablowitz, Alexander Pross, Reiner Wittkowski, Holger Breuer, Sven Gestermann, Christian Joachim Hahn, Stephan Schubert, Joachim Ritter. 19.01.2017. Anmeldung: 07.07.2016. DE, Patentschrift: WO2017009161

108 Wladimir Reschetilowski, 2020. *Handbuch Chemische Reaktoren - Chemische Reaktionstechnik: Theoretische und praktische Grundlagen, Chemische Reaktionsapparate in Theorie und Praxis.* 1 Auflage, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg. ISBN: 978-3-662-56434-9 ,

109 Gerhard Emig, Elias Klemm, 2005. *Technische Chemie - Einführung in die chemische Reaktionstechnik*. 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/3-540-28887-2

110 J. Rotta, 1956. *Experimenteller Beitrag zur Entstehung turbulenter Strömung im Rohr*. Ing. arch Vol. 24: 258–281. https://doi.org/10.1007/BF00536526

111 Osborne Reynolds, 1883. *XXIX. An experimental investigation of the circumstances which determine whether the motion of water shall be direct or sinuous, and of the law of resistance in parallel channels*. Phil. Trans. R. Soc.174: 935–982. http://doi.org/10.1098/rstl.1883.0029

112 Herbert Sigloch, 2012. *Technische Fluidmechanik*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg: Anhang 6.2, S.. 452. https://doi.org/10.1007/978-3-642-22845-2

113 K. S. Howard. F. P. Pike, 1959. *Viscosities and Densities of Acetone-Benzene and Acetone-Acetic Acid Systems up to Their Normal Boiling Points*. J. Chem. Eng. Data, Vol. 4, Iss. 4: 331-333. https://doi.org/10.1021/je60004a013

114 D. Rauline, J.-M. Le Blévec, J. Bousquet, P. A. Tanguy, 2000. *A Comparative Assessment of the Performance of the Kenics and SMX Static Mixers*. Chemical Engineering Research and Design Vol. 78, Iss. 3: 389–396. https://doi.org/10.1205/026387600527284

115 Deutsche Metrohm GmbH & Co. KG, 2021. *Systems 888 Titrando.* [Zugriff am 17.08.2021], Verfügbar unter: https://partners.metrohm.com/GetDocumentPublic?action=get_dms_doc115ument&docid=2620558,

116 Arthur Goldschmidt, Hans-Joachim Streitberger, 2007. *BASF Handbook on Basics of Coating Technology*. Auflage 2, Vincentz Network, Hannover. ISBN: 978-3866309036

117 Deutsches Institut für Normung e.V., 2019. *DIN 3251_2019-09 Beschichtungsstoffe und Kunststoffe - Bestimmung des Gehaltes an nichtflüchtigen Anteilen (ISO 3251:2019).* https://dx.doi.org/10.31030/3044298

118 K.F. Arndt, G. Müller, 1996. *Polymer Charakterisierung*. Hansen, München. ISBN: 9783446175884

119 A. M. Striegel, 2005. *Multiple Detection in size-exclusion chromatography.* American Society, Anal. Chem. Vol. 77, Iss. 5: 104A-113A. https://doi.org/10.1021/ac053345e

120 M. Holz, B. Knüttel, 1982. *Gepulste Kernspinresonanz: Der heutige Stand einer physikalischen Methode mit einer Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten*. Physik Journal, No. 12: 368-374. https://doi.org/10.1002/phbl.19820381208

121 Currenta GmbH & Co. OHG, Leverkusen, 2022. NMR-Spektroskopie, [Zugriff am 16.08.2022]. Verfügbar unter: https://www.currenta.de/analytik/methoden/nmr-spektroskopie.html

122 Douglas A. Skoog, James J. Leary, 1996. *Instrumentelle Analytik: Grundlagen, Geräte, Anwendungen; mit 86 Tabellen*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. ISBN: 9783540604501

123 H. Fueß, 1994. Göpel/Ziegler: *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie.* B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart, Leipzig. ISBN: 3815421101

124 Manfred H. Pahl, Wolfgang Gleißle, Hans Martin Laun, 1991. *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere.* VDI-Verlag Kunststofftechnik, Düsseldorf. ISBN: 9783182341925

125 R. Xu, 2002. *Particle Characterization: Light scattering Methods*. Springer, Dodrecht. ISBN: 978-0-7923-6300-2

126 Malvern Instruments Limited, 2018. *MRK656-01 Dynamic Light Scattering: An Introduction in 30 Minutes*. [Zugriff am 18.08.2022]. Verfügbar unter: https://www.research.colostate.edu/wp-content/uploads/2018/11/dls-30min-explanation.pdf

127 Benjamin Hämisch, Roland Pollak, Simon Ebbinghaus, Klaus Huber, 2020. *Self-Assembly of Pseudo-Isocyanine Chlorideas a Sensor for Macromolecular Crowding In Vitro and In Vivo*. Chem. Eur. J. Vol. 26. Iss. 31: 7041-7050. https://doi.org/10.1002/chem.202000113

128 Bruno H. Zimm, 1948. *The Scattering of Light and the Radial Distribution Function of High Polymer Solutions*. J. Chem. Phys. Vol. 16, Iss. 12: 1093. https://doi.org/10.1063/1.1746738

129 Universität Paderborn, Coatings Materials Polymers, 2021. *Focused Ion Beam (FIB) mit dem Zeiss Neon 40.* [Zugriff am 17.08.2022]. Verfügbar unter: https://chemie.uni-paderborn.de/arbeitskreise/technische-chemie/cmp/ausstattung/fib/

130 Gamze, Jose. 2021. *Online-Besprechung zwischen Cüneyt Alpan und Jose Gamez*. Covestro Deutschland AG, Leverkusen, Juli 2021

131 Eike Caldeweyher, Sebastian Ehlert, Andreas Hansen, Hagen Neugebauer, Sebastian Spicher, Christoph Bannwarth, Stefan Grimme, 2019. *A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction*. J. Chem. Phys., Vol. 150, Iss. 15: 154122. https://doi.org/10.1063/1.5090222

132 W.H. Carother, 1929. *Studies on polymerization and ring formation. I. An introduction to the general theory of condensation polymers*. J. Am. Chem. Soc., Vol. 51, Iss. 8: 2548-2559.

133 J. M. G. Cowie, 1997. *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*. 1. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, Braunschweig, Wiesbaden. ISBN: 978-3528066161

134 E. Yilgör, E. Burgaz, E. Yurtsever, I˙. Yilgör, 2000. *Comparison of hydrogen bonding in polydimethylsiloxane and polyetherbased urethane and urea copolymers*. Elsevier Science Ltd., Polymer, Vol. 41, Iss. 3: 849–857. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00245-1

135 G. Socrates, 2004. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. 3. Auflage, Wiley & Sons Ltd. Chichester, New York, Weinheim. ISBN: 978-0-470-09307-8

136 Ron M. Versteegen, Rint P. Sijbesma, E. W. Meijer, 2005. *Synthesis and Characterization of Segmented Copoly(ether urea)s with Uniform Hard Segments*. American Chemical Society, Macromolecules, Vol. 38, Iss. 8: 3176-3184. https://doi.org/10.1021/ma0478207

137 A. K. Yadav, J. C. de la Cal, M. J. Barandiaran, 2011. *Feasibility of Tubular Microreactors for Emulsion Polymerization.* Macromolecular Reaction Engineering, Vol. 5, Iss. 1: 69-77. https://doi.org/10.1002/mren.201000030

138 Rudolf Nitsche, Karl A. Wolf, 1962. *Kunststoffe – Erster Band - Struktur, physikalische Verhalten und Prüfung.* Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg. ISBN: 978-3-642-45972-6

139 Matějka, Libor; Špírková, Milena; Dybal, Jiří; Kredatusová, Jana; Hodan, Jiří; Zhigunov, Alexander; Šlouf, Miroslav, 2019. Structure *evolution during order–disorder transitions in aliphatic polycarbonate based polyurethanes. Self-healing polymer*. Chemical Engineering Journal, Vol. 357, Iss. 1: 611–624. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.118

140 N. Zaquen, M. Rubens, N. Corrigan, Jiangtao Xu, Per B. Zetterlund, Cyrille Boyer, Tanja Junkers, 2020. *Polymer Synthesis in Continuous Flow Reactors*. Progress in Polymer Science, Vol. 107, 101256. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101256

141 Jongmin Kim, Chan-Soo Lee, 2018. *Microfluidic approaches for designing multifunctional polymeric microparticles from simple emulsions to complex particles.* In: Song Y, Cheng D, Zhao L (Herausgeber). Microfluidics: Fundamental, Devices and Applications. Weinheim: Wiley VCH Verlag, 2018. p. 375-404. https://doi.org/10.1002/9783527800643.ch12

142 Marcu H. Reis, Frank A. Leibfarth, Louis M. Pitet, 2020. Polymerizations in Continuous Flow: Recent Advances in the Synthesis of Diverse Polymeric Materials. ACS Macro Letters, Vol. 9, Iss. 1: 123-133. https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.9b00933

143 V. Akbarzedeh, A. N. Hrymak, 2003. Coupled CFD-DEM of particle-laden flows in a turning flow with a moving wall, Chapter 3. In V. Akbarzedeh Modeling particle-particle and particle-wall interactions in liquid-particle flows in complex geometries, [Dissertation], McMaster University, Hamilton University

144 Kyu Yong Choi, Kim B. Mcauley, 2008. Step-growth polymerization. In J. M. Asua, Polymer Reaction Engineering, Blackwell Publishing Ltd Chapter 7 273-314. ISBN: 978-1-4051-4442-1
Lit Stufenpolym. Kinetik mit Umsatz

145 Bing-Xu Cheng, Wei-Chen Gao, Xiao-Ming Ren, Xin-Yi Ouyang, Yuan Zhao, Hui Zhao, Wei Wu, Chong-Xing Huang, Yang Liu, Xiao-Yang Liu, Hua-Nan Li, Robert K.Y. Li, 2022. A review of microphase separation of polyurethane: Characterization and applications. Polymer Testing, Vol. 107: 107489. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107489
Polyurethankettenentmischung PTHF Segment PTHF Entmischt stärker als PEA und PBS PURs

146 Harm Wiese, 2002. *Characterization of aqueous polymer dispersions.* In Dieter Urban, Koichi Takamura (Herausgeber), *Polymer Dispersions and Their Industrial Applications*. Wiley-VCH Verlag, S. 41-73. https://doi.org/10.1002/3527600582.ch3

147 J. Calvin Giddings, 1993. *Field-Flow Fractionation: Analysis of Macromolecular, Colloidal, and Particulate Materials*. Science, Vol. 260, Iss. 5113: 1456-1465. DOI: 10.1126/science.850299

148 M. Ghosh, T. H. Forsyth, 1976. Continuous Emulsion Polymerization of Styrene in a Tubular Reactor. In Irja Piirma, John L. Gardon (Herausgeber), *Emulsion Polymerization*. Volume 24, American Chemical Society, Chapter 24: 367-378. DOI: 10.1021/bk-1976-0024.ch024

149 M. Leconte, J. Martin, N. Rakotomalala, D. Salin, 2003. *Pattern of Reaction Diffusion Fronts in Laminar Flows*. American Physical Society, Phys. Rev. Vol. 90, Iss. 12: 128302. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.90.128302

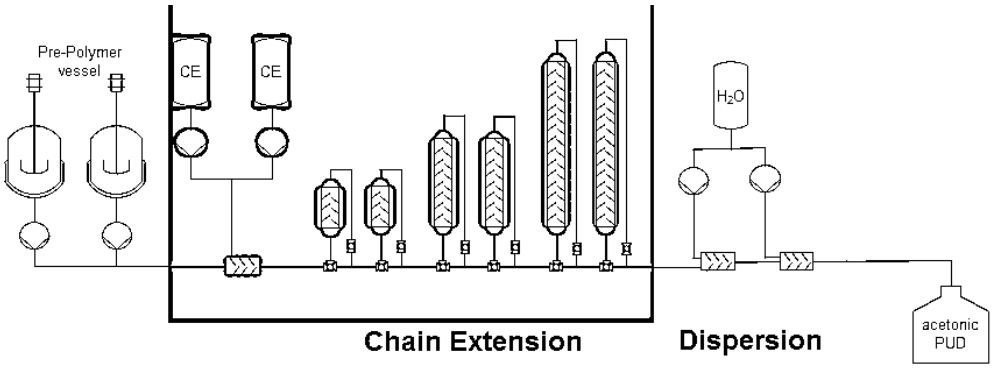
150 Jing Mou, Xiaojun Wang, Dongmei Yu, 2020. *Practicle two-step chain extension method to prepare sulfonated waterborne polyurethanes based on aliphatic diamine sulphonate*. Wiley Periodicals LLC, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 138, Iss. 18: 50353. https://doi.org/10.1002/app.50353

151 Mehdi Abarham, John Hoard, Dennis N. Assanis, Daniel Styles, Eric W. Curtis, Nitia Ramesh, 2010. Review of Scoot Deposition and Removal Mechanisms in EGR Coolers. SAE International Journal of Fuels and Lubricants, Vol. 3, Iss. 1: 690-704. doi:10.4271/2010-01-1211

152 Nina Klee, 2021, *Besprechung zwischen Nina Klee und Cüneyt Alpan, im Rahmen ihrer Masterarbeit zur Berechnung von Druckverlusten der kontinuierlichen Acetonprozess Anlage*, Covestro Deutschland AG, August 2021.
Nina Klee, 2021. *Untersuchung eines neuartigen Syntheseprozesses für Polyurethandispersionen und Konzepte zu deren Charakterisierung* [Masterarbeit]. Clausthal: Technische Universität Clausthal, Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik.

Anhang

A1. Aufbau der kontinuierlichen Acetonprozess Anlage



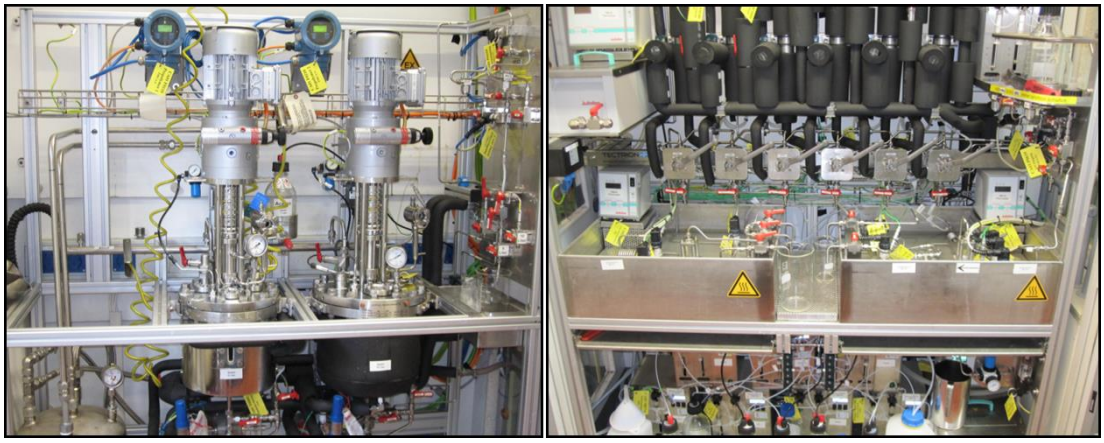


Abbildung A-1 schematischer Aufbau der diskontinuierlichen Acetonprozess Anlage mit einem Prepolymervorlagenbehälter (links), Kettenverlängerungsschritt (mitte) und einem Dispergierungsschritt (rechts) - Prepolymervorlagenbehälter 5 L und 10 L (links) Förderung über Mikrozahnradpumpen, Mit Durchfluss-, Druck und Temperatursensoren – Kettenverlängerungsschritt mit Diamin-, Wasser- und Aceton-Vorlagenbehälter und Spritzenpumpen, Mischung mit Prepolymerstrom über eine Rohr in Rohrführung und SMX-Mischer, einem Schauglas und 6 Verweilzeitstrecken (2 x 50 ml, 2 x 100 l und 2 x 200 ml, einem Rohrdurchmesser von ca. 4 cm und eingebauten Mischstrecken) – Dispergierungsschritt mit Wasser- und Aceton-Vorlagenbehältern und Spritzenpumpen zur Förderung, einem Ventilmischer an Mischerstelle 2 (erste Wasserzugabe) und einer Rohr in Rohrführung mit SMX-Mischstrecke an Mischerstelle 3. Berechneter Druckverlust ca. 1,27 bar [152].

A2. NMR-Spektren Prepolymer-Diamine

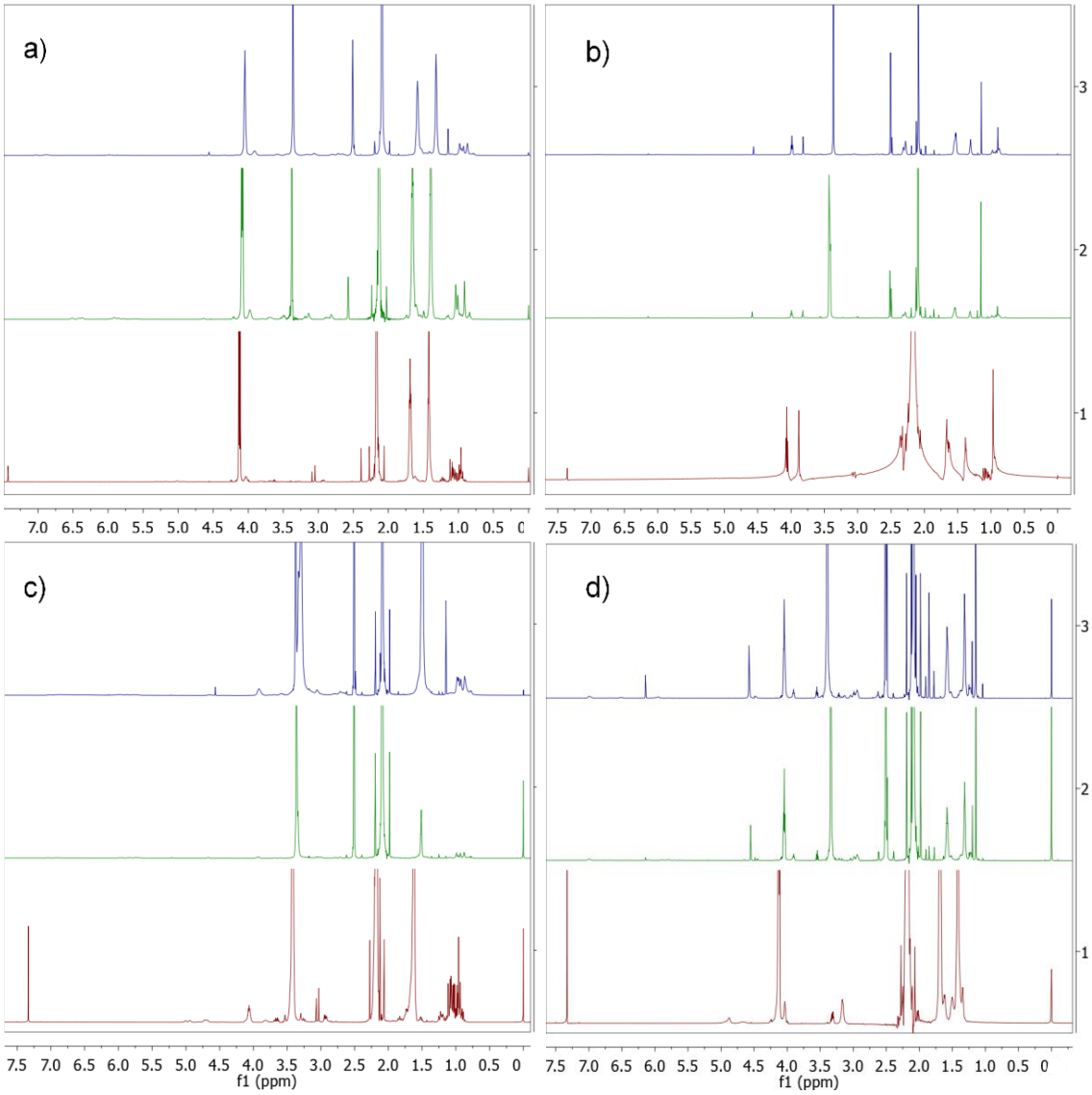


Abbildung A-2 ¹H-NMR-Spektren der Prepolymer-Diamine; a)PC-IPDI-Versuchsreihe mit PC-IPDI (rot), PC-I-EDA (grün) und PC-I-AAS (blau); b)PES-IPDI-Versuchsreihe mit PES-IPDI (rot), PES-I-EDA (grün) und PES-I-AAS (blau); c)PE-IPDI-Versuchsreihe mit PE-IPDI (rot), PE-I-EDA (grün) und PE-I-AAS (blau); d)PC-HDI-Versuchsreihe mit PC-HDI (rot), PC-H-EDA (grün) und PC-H-AAS (blau)

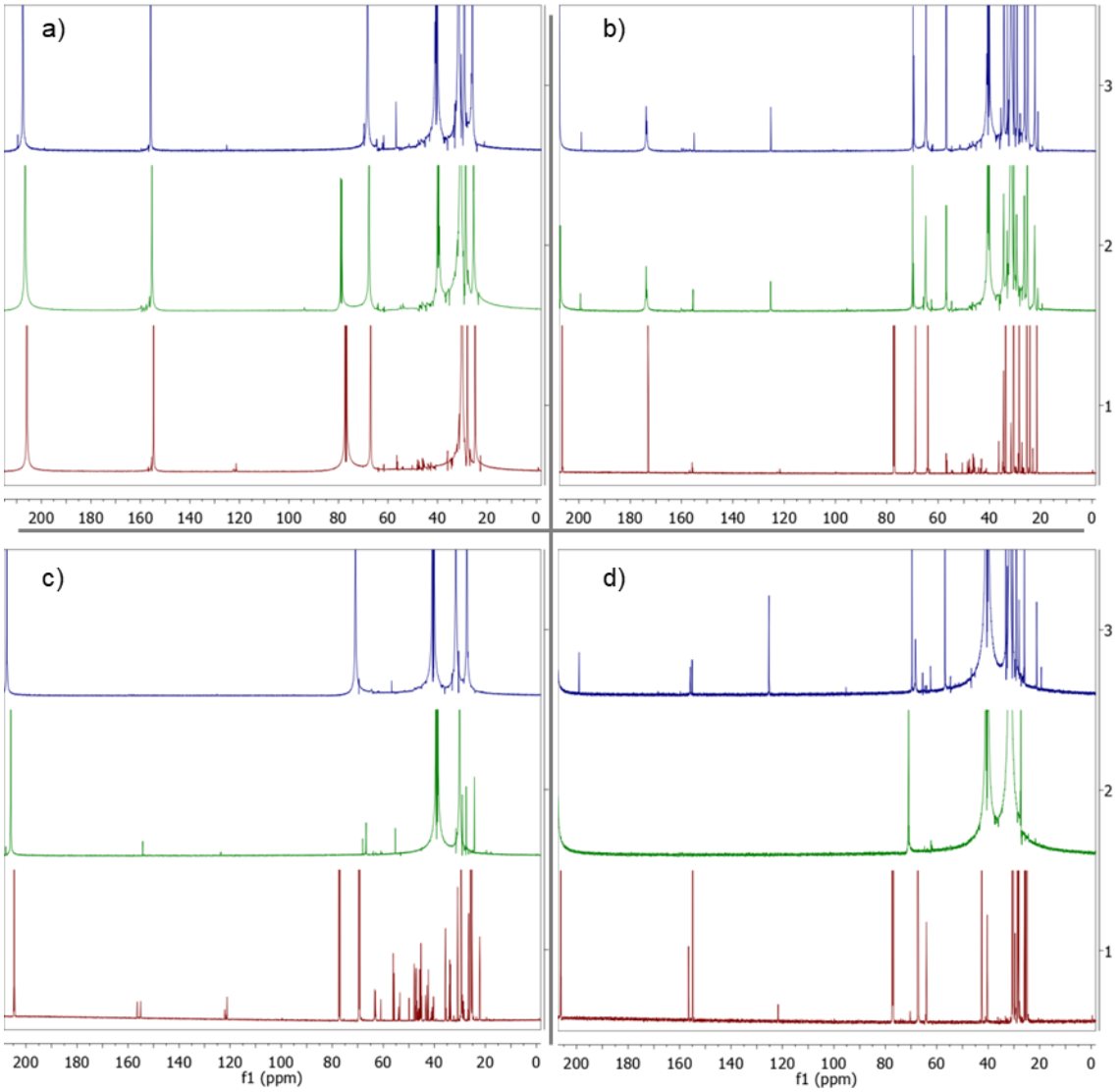


Abbildung A-3 ^{13}C-NMR-Spektren der Prepolymer-Diamine; a)PC-IPDI-Versuchsreihe mit PC-IPDI (rot), PC-I-EDA (grün) und PC-I-AAS (blau); b)PES-IPDI-Versuchsreihe mit PES-IPDI (rot), PES-I-EDA (grün) und PES-I-AAS (blau); c)PE-IPDI-Versuchsreihe mit PE-IPDI (rot), PE-I-EDA (grün) und PE-I-AAS (blau); d)PC-HDI-Versuchsreihe mit PC-HDI (rot), PC-H-EDA (grün) und PC-H-AAS (blau)

A3. FTIR-Spektren Prepolymer-Diamine

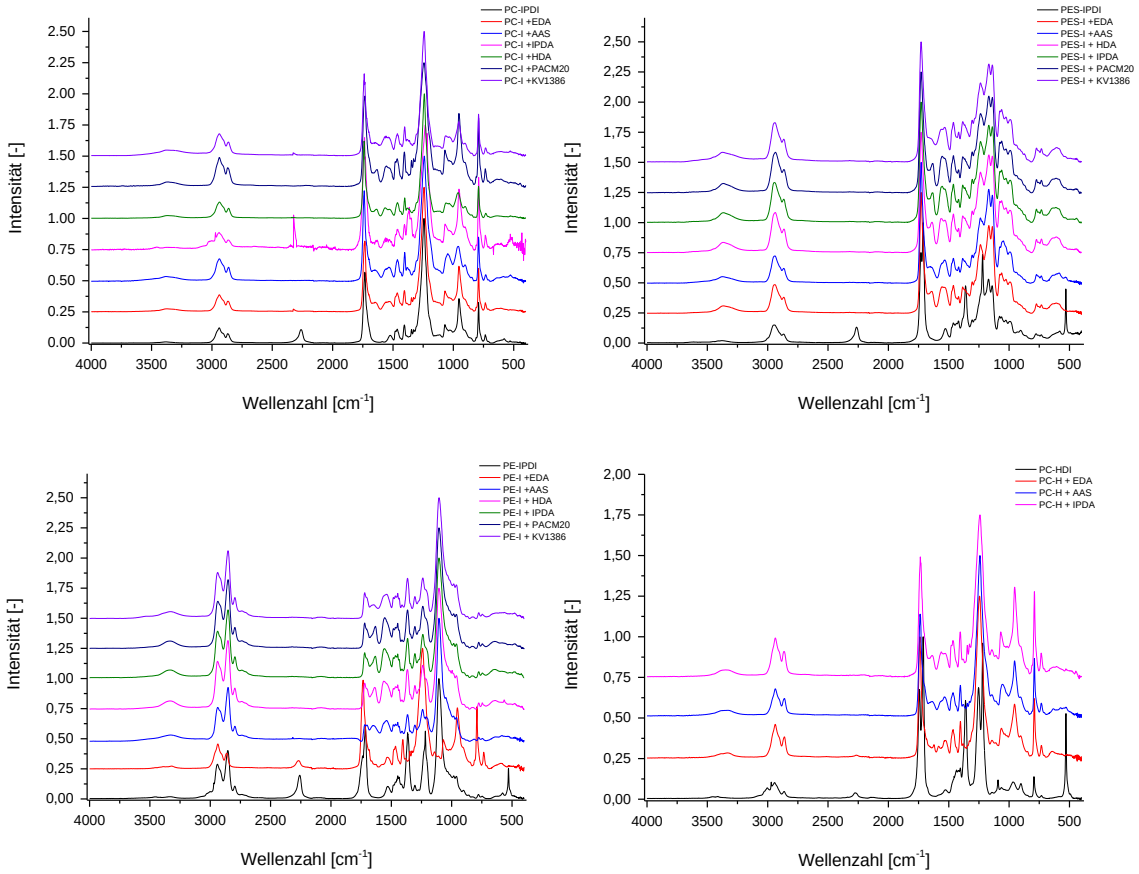


Abbildung A-4 ATR-FTIR Spektren der diskontinuierlich-synthetisierten Prepolymer-Diamin Versuchsreihe (4000 cm-1 bis 400 cm-1 und 4 cm-1 Auflösung); oben-links) PC-I-Diamin Versuchsreihe; oben-rechts) PES-I-Diamin Versuchsreihe; unten-links) PE-I-Diamin Versuchsreihe; unten-rechts) PC-H-Diamin Versuchsreihe

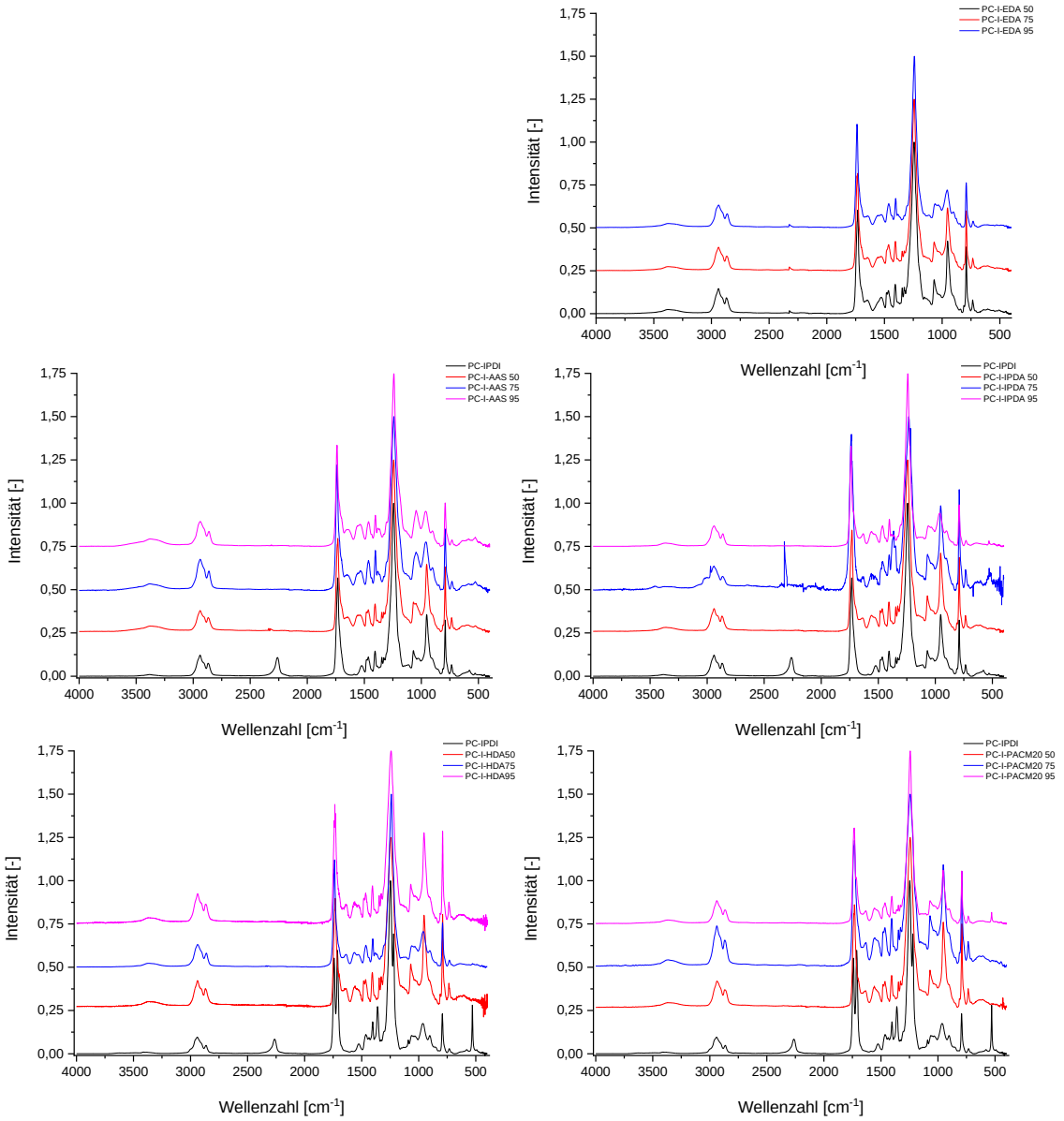


Abbildung A-5 ATR-FTIR Spektren der diskontinuierlich-synthetisierten PC-I-Diamin Versuchsreihe in Abhängigkeit des KV-Grades (4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} und 4 cm^{-1} Auflösung); oben-rechts) PC-I-EDA Versuchsreihe; mittel-links) PC-I-AAS Versuchsreihe; mitte-rechts) PC-I-IPDA Versuchsreihe; unten-links) PC-I-HDA Versuchsreihe; unten-rechts) PC-I-PACM20 Versuchsreihe

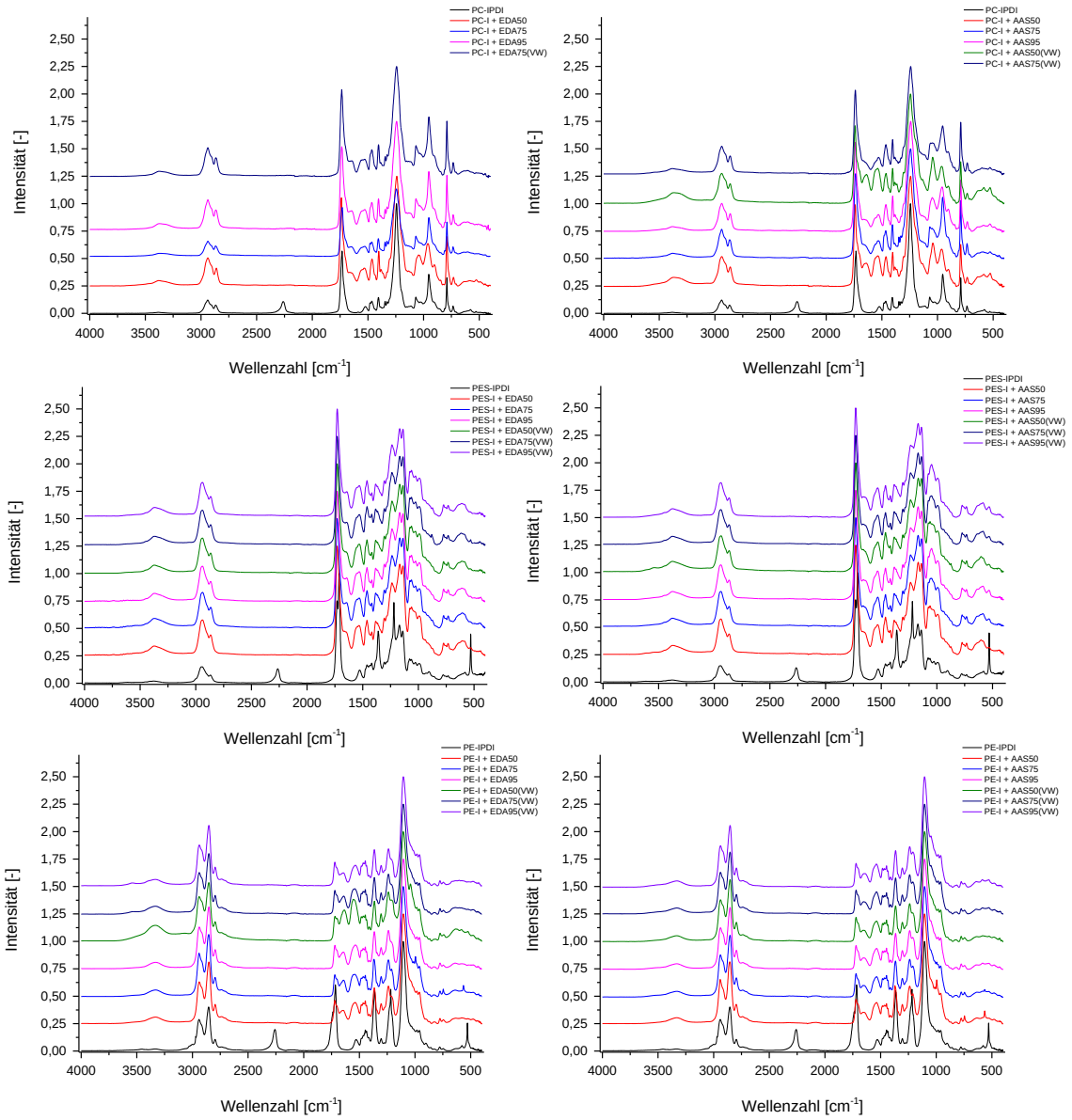


Abbildung A-6 ATR-FTIR Spektren der kontinuierlich-synthetisierten Prepolymer-Diamin Versuchsreihe in Abhängigkeit des Diamins, KV-Grades und der Verweilzeit (4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} und 4 cm^{-1} Auflösung); oben-links) PC-I-EDA Versuchsreihe; oben-rechts) PC-I-AAS Versuchsreihe; mitte-links) PES-I-EDA Versuchsreihe; mitte-rechts) PES-I-AAS Versuchsreihe; unten-links) PE-I-EDA Versuchsreihe; unten-rechts) PE-I-AAS Versuchsreihe

A4. Festkörperanteile

Tabelle A-1 Ergebnisse der gemessenen Festkörperanteile der diskontinuierlich-synthetisierten Prepolymer-Diamin Proben

	Probe [m]	m_{Gesamt} 1 [g]	m_{FK} 1 [g]	FK 1 [%]	m_{Gesamt} 2 [g]	m_{FK} 2 [g]	FK 2 [%]	FK_{Mittel} [%]	Standardabw. [%]
PC-IPDI	PC-I-EDA 50	7,662	3,492	45,58%	5,006	2,278	45,50%	45,54%	0,037%
	PC-I-EDA 75	5,587	2,826	50,57%	5,190	2,628	50,64%	50,61%	0,035%
	PC-I-EDA 95	5,561	2,726	49,01%	6,307	2,962	46,97%	47,99%	1,018%
	PC-I-AAS 50	4,870	2,184	44,84%	5,029	2,057	40,90%	42,87%	1,972%
	PC-I-AAS 75	4,994	2,134	42,73%	5,198	2,164	41,62%	42,17%	0,552%
	PC-I-AAS 95	5,087	2,130	41,86%	5,330	2,339	43,88%	42,87%	1,009%
	PC-I-HDA 50	4,673	2,129	45,56%	5,942	2,802	47,16%	46,36%	0,798%
	PC-I-HDA75	3,780	2,005	53,04%	2,244	0,844	37,62%	45,33%	7,711%
	PC-I-HDA95	6,105	2,969	48,63%	8,904	4,525	50,82%	49,72%	1,096%
	PC-I-IPDA50	4,616	2,114	45,80%	7,675	3,494	45,53%	45,66%	0,135%
	PC-I-IPDA75	4,989	2,465	49,40%	6,439	3,204	49,76%	49,58%	0,179%
	PC-I-IPDA95	6,491	3,235	49,85%	5,896	2,921	49,55%	49,70%	0,149%
	PC-I-PACM20 50	5,051	1,976	39,12%	9,452	3,759	39,77%	39,44%	0,326%
	PC-I-PACM20 75	4,927	2,578	52,33%	4,656				
	PC-I-PACM20 95	4,431	2,229	50,31%	4,867	2,371	48,72%	49,51%	0,795%
	PC-I-AAla	4,498	2,037	45,29%	6,408	2,896	45,20%	45,24%	0,042%
PES-IPDI	PES-I-EDA	4,668	1,562	33,45%	7,333	2,655	36,20%	34,82%	1,375%
	PES-I-AAS	5,160	2,014	39,02%	4,018	1,574	39,18%	39,10%	0,080%
	PES-I-HDA	5,050	1,958	38,78%	5,215	2,015	38,64%	38,71%	0,070%
	PES-I-IPDA	5,839	2,225	38,10%	4,806	1,824	37,96%	38,03%	0,072%
	PES-I-PACM20	4,592	1,731	37,69%	4,923	1,804	36,63%	37,16%	0,527%
	PES-I-Aala	4,551	1,793	39,39%	4,510	1,754	38,89%	39,14%	0,247%
PE-IPDI	PE-I-EDA	4,652	1,849	39,75%	4,517	1,790	39,62%	39,69%	0,066%
	PE-I-AAS	4,417	1,796	40,66%	4,813	1,961	40,74%	40,70%	0,040%
	PE-I-HDA	4,355	1,629	37,41%	4,497	1,680	37,36%	37,38%	0,024%
	PE-I-IPDA	7,833	3,063	39,10%	5,234	2,037	38,91%	39,00%	0,098%
	PE-I-PACM20	7,987	3,335	41,76%	6,328	2,701	42,69%	42,22%	0,466%
	PE-I-Aala	4,402	1,726	39,21%	4,216	1,646	39,04%	39,12%	0,086%
PC-HDI	PC-H-EDA	4,503	1,299	28,84%	3,548	1,016	28,62%	28,73%	0,109%
	PC-H-AAS	4,838	2,127	43,96%	7,090	3,165	44,64%	44,30%	0,338%
	PC-H-IPDA	2,946	1,289	43,75%	4,854	2,138	44,04%	43,89%	0,148%

A5. Gemessene Molmassen und Carother´s Funktion

Tabelle A-2 Berechnungstabelle der Vorfaktoren a (modifizierte Carother´s Gleichung der diskontinuierlich- & kontinuierlich-synthetisierten Proben; $\overline{M}_{D+M}$ mittlere Molmasse aus M_{Diamin} und $Mn_{Prepolymer}$; Mn, Mw und Mz gemessene Molmassen; $Xn_{theo.}$ theoretischer Polymerisationsgrad; $Xn_{Experim.}$ Experimentell bestimmter Polymerisationsgrad

	Probe [-]	M_{Diamin} [g/mol]	$Mn_{Prepolymer}$ [g/mol]	$\overline{M}_{D+P}$ [g/mol]	Mn_{Probe} [g/mol]	Mw_{Probe} [g/mol]	Mz_{Probe} [g/mol]	PD_{Probe} [-]	$Xn_{Theo.}$ [-]	$Xn_{Experim.}$ [-]	a [-]
PC-IPDI (diskontinuierlich)	PC-I-EDA 50	30,1	3108	1584,1	8967	20260	32230	2,259	3	5,66	1,399
	PC-I-EDA 75	30,1	3108	1584,1	10130	30670	54180	3,03	7	6,39	0,973
	PC-I-EDA 95	30,1	3108	1584,1	23810	61240	113400	2,57	39	15,03	0,921
	PC-I-AAS 50	105,5	3108	1659,5	10680	19800	29830	1,85	3	6,44	1,462
	PC-I-AAS 75	105,5	3108	1659,5	16780	31810	48150	1,90	7	10,11	1,093
	PC-I-AAS 95	105,5	3108	1659,5	29770	69420	122000	2,33	39	17,94	0,941
	PC-I-HDA 50	58,105	3108	1612,105	9204	19160	30350	2,08	3	5,71	1,404
	PC-I-HDA75	58,105	3108	1612,105	14120	31990	53020	2,27	7	8,76	1,060
	PC-I-HDA95	58,105	3108	1612,105	27660	62100	103900	2,25	39	17,16	0,937
	PC-I-IPDA50	85,15	3108	1639,15	10300	20810	33530	2,02	3	6,28	1,451
	PC-I-IPDA75	85,15	3108	1639,15	15360	33070	54510	2,15	7	9,37	1,076
	PC-I-IPDA95	85,15	3108	1639,15	27020	61590	105000	2,28	39	16,48	0,932
	PC-I-PACM20 50	105,1	3108	1659,1	11850	24660	40980	2,08	3	7,14	1,509
	PC-I-PACM20 75	105,1	3108	1659,1	16390	42520	84150	2,59	7	9,88	1,088
	PC-I-PACM20 95	105,1	3108	1659,1	29320	68320	121400	2,33	39	17,67	0,940
	PC-I-AAla	77,1	3108	1631,1	16320	44370	87900	2,72	7	10,01	1,091
PES-IPDI (diskont.)	PES-I-EDA	30,1	3370	1715,1	32830	91040	176500	2,77	7	19,14	1,201
	PES-I-AAS	105,5	3370	1790,5	21790	48660	80430	2,23	7	12,17	1,131
	PES-I-HDA	58,105	3370	1743,105	25040	51650	95790	2,06	7	14,37	1,160
	PES-I-IPDA	85,15	3370	1770,15	21970	51480	92650	2,34	7	12,41	1,134
	PES-I-PACM20	105,18	3370	1790,18	18600	51300	132900	2,76	7	10,39	1,099
	PES-I-Aala	77,1	3370	1762,1	16940	35730	56600	2,11	7	9,61	1,082
PE-IPDI (diskont.)	PE-I-EDA	30,1	3348	1704,1	18560	37530	57520	2,02	7	10,89	1,109
	PE-I-AAS	105,5	3348	1779,5	19480	37500	56590	1,93	7	10,95	1,110
	PE-I-HDA	58,105	3348	1732,105	17840	39480	62270	2,21	7	10,30	1,097
	PE-I-IPDA	85,15	3348	1759,15	16750	38390	63580	2,29	7	9,52	1,080
	PE-I-PACM20	105,18	3348	1779,18	8667	27790	66760	3,21	7	4,87	0,879
	PE-I-Aala	77,1	3348	1751,1	17060	34940	53430	2,05	7	9,74	1,085
PC-HDI (diskont.)	PC-H-EDA	30,1	4771	2415,6	33290	112300	404300	3,37	7	13,78	1,153
	PC-H-AAS	105,5	4771	2491	46700	159400	416100	3,41	7	18,75	1,198
	PC-H-IPDA	85,15	4771	2470,65	35400	128000	346300	3,62	7	14,33	1,159
PC-IPDI2 (kontinuierlich)	PC-I-EDA 50 K	30,1	3345	1702,6	10160	20380	31940	2,01	3	5,97	1,426
	PC-I-EDA 75 K	30,1	3345	1702,6	16770	33450	53960	1,99	7	9,85	1,088
	PC-I-EDA 95 K	30,1	3345	1702,6	3937	8860	78010	2,25	39	2,31	0,417
	PC-I-EDA 95 K	30,1	3345	1702,6	3937	8860	78010	2,25	39	2,31	0,417
	PC-I-EDA 50*VW K	30,1	3345	1702,6							
	PC-I-EDA 75+VW K	30,1	3345	1702,6	16440	29550	68430	1,80	7	9,66	1,083
	PC-I-EDA 95+VW K	30,1	3345	1702,6	4055	9683	19900	2,39	39	2,38	0,430
	PC-I-AAS 50 K	105,5	3345	1778	20680	47460	78270	2,29	3	11,63	1,683
	PC-I-AAS 75 K	105,5	3345	1778	17320	40170	71530	2,32	7	9,74	1,085
	PC-I-AAS 95 K	105,5	3345	1778	22820	57900	103500	2,54	39	12,83	0,900
	PC-I-AAS 50 +VW K	105,5	3345	1778	27020	52650	104500	1,95	3	15,20	1,753
	PC-I-AAS75 +VW K	105,5	3345	1778	26520	64160	107300	2,42	7	14,92	1,166
	PC-I-AAS 95+VW K	105,5	3345	1778	42620	112000	206600	2,63	39	23,97	0,968
PES-IPDI (kontinuierlich)	PES-I-EDA 50 K	30,1	3370	1715,1	15870	35140	68440	2,21	3	9,25	1,610
	PES-I-EDA 75 K	30,1	3370	1715,1	27800	65260	117600	2,35	7	16,21	1,178
	PES-I-EDA 95 K	30,1	3370	1715,1	51270	299000	1078000	5,83	39	29,89	0,984
	PES-I-EDA 50*VW	30,1	3370	1715,1	47330	206900	518700	4,37	3	27,60	1,860
	PES-I-EDA 75+VW	30,1	3370	1715,1	61770	405100	1119000	6,56	7	36,02	1,261
	PES-I-EDA 95+VW	30,1	3370	1715,1	58920	422100	1341000	7,16	39	34,35	0,993
	PES-I-AAS 50 K	105,5	3370	1790,5	40420	88820	166000	2,20	3	22,57	1,830
	PES-I-AAS 75 K	105,5	3370	1790,5	39340	131300	308100	3,34	7	21,97	1,217
	PES-I-AAS 95 K	105,5	3370	1790,5	54320	259400	819900	4,78	39	30,34	0,985
	PES-I-AAS 50 +VW	105,5	3370	1790,5	35410	101400	270700	2,86	3	19,78	1,807
	PES-I-AAS75 +VW	105,5	3370	1790,5	66810	231400	580600	3,46	7	37,31	1,264
	PES-I-AAS 95+VW	105,5	3370	1790,5	23790	66000	120800	2,77	39	13,29	0,905
PE-IPDI (kontinuierlich)	PE-I-EDA 50 K	30,1	3348	1704,1	5536	39890	81530	7,21	3	3,25	1,059
	PE-I-EDA 75 K	30,1	3348	1704,1	20910	43760	71550	2,09	7	12,27	1,132
	PE-I-EDA 95 K	30,1	3348	1704,1	24980	72140	139000	2,89	39	14,66	0,918
	PE-I-EDA 50*VW K	30,1	3348	1704,1	19450	87920	148500	4,52	3	11,41	1,678
	PE-I-EDA 75+VW K	30,1	3348	1704,1	23560	98300	175600	4,17	7	13,83	1,153
	PE-I-EDA 95+VW K	30,1	3348	1704,1	38600	93000	157100	2,41	39	22,65	0,964
	PE-I-AAS 50 K	105,5	3348	1779,5	18300	38580	58390	2,11	3	10,28	1,646
	PE-I-AAS 75 K	105,5	3348	1779,5	23830	45760	72120	1,92	7	13,39	1,148
	PE-I-AAS 95 K	105,5	3348	1779,5	29680	60070	99900	2,02	39	16,68	0,934
	PE-I-AAS 50 +VW K	105,5	3348	1779,5	12650	34440	53770	2,72	3	7,11	1,507
	PE-I-AAS75+VW K	105,5	3348	1779,5	34070	70150	112400	2,06	7	19,15	1,201
	PE-I-AAS 95+VW K	105,5	3348	1779,5	43450	111500	198100	2,57	39	24,42	0,970
PC-HDI (kontinuierlich)	PC-H-EDA 75 K	30,1	4771	2415,6	14400	34720	61120	2,41	7	5,96	0,950
	PC-H-EDA 95 K	30,1	4771	2415,6							
	PC-H-EDA 50*VW	30,1	4771	2415,6	12250	35080	72880	2,86	3	5,07	1,341
	PC-H-EDA 75+VW	30,1	4771	2415,6	17430	61320	180100	3,52	7	7,22	1,009
	PC-H-EDA 95+VW	30,1	4771	2415,6							
	PC-H-AAS 50 K	105,5	4771	2491	5993	21910	36600	3,66	3	2,41	0,826
	PC-H-AAS 75 K	105,5	4771	2491	11170	30190	53890	2,70	7	4,48	0,847
	PC-H-AAS 95 K	105,5	4771	2491	12100	31590	55530	2,61	39	4,86	0,693
	PC-H-AAS 50 +VW	105,5	4771	2491	9355	31950	54180	3,42	3	3,76	1,159
	PC-H-AAS75 +VW	105,5	4771	2491	13880	43420	87560	3,13	7	5,57	0,928
	PC-H-AAS 95+VW	105,5	4771	2491	23390	74940	167500	3,20	39	9,39	0,850

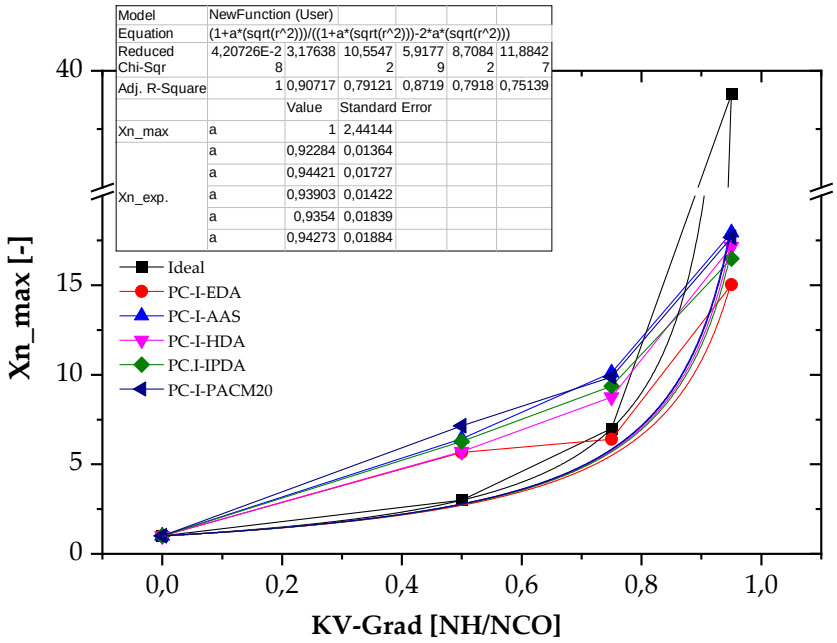


Abbildung A-7 Auftragung der Polymerisationsgrade Xn in Abhängigkeit des KV-Grades (PC-IPDI Versuchsreihe) – modifizierter Carother´s Fit

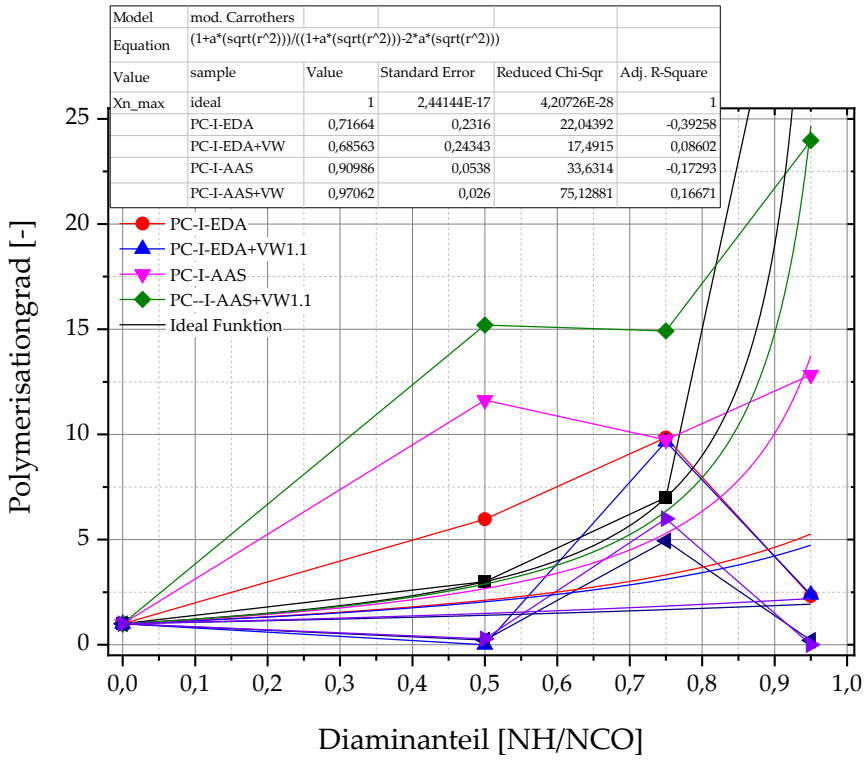


Abbildung A-8 Auftragung der Polymerisationsgrade Xn in Abhängigkeit des KV-Grades (kontinuierliche PC-IPDI Versuchsreihe) – modifizierter Carother´s Fit

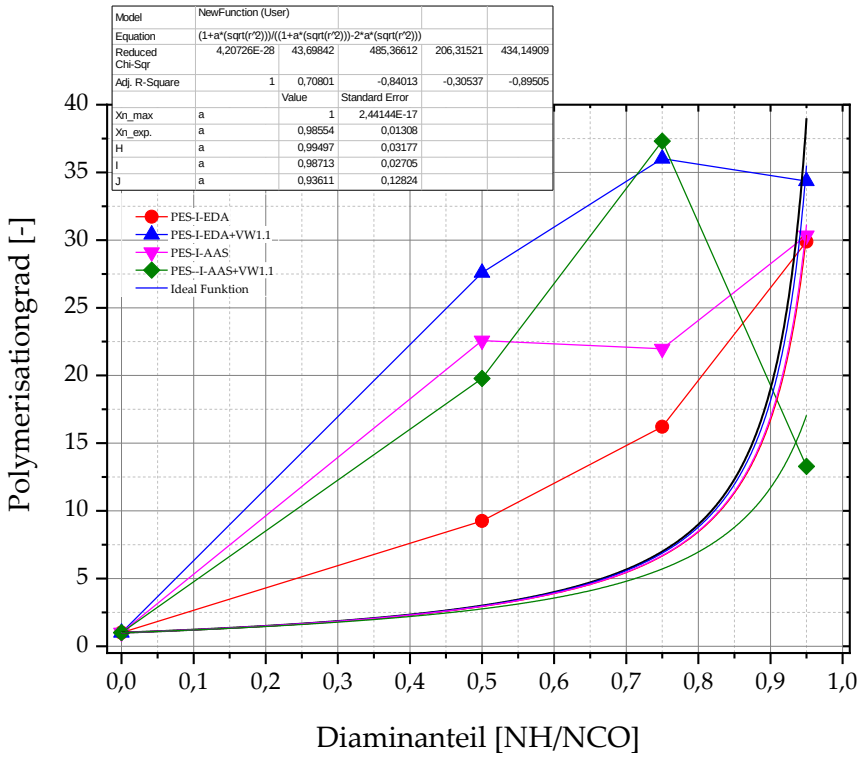


Abbildung A-9 Auftragung der Polymerisationsgrade Xn in Abhängigkeit des KV-Grades (kontinuierliche PES-IPDI Versuchsreihe) – modifizierter Carother´s Fit

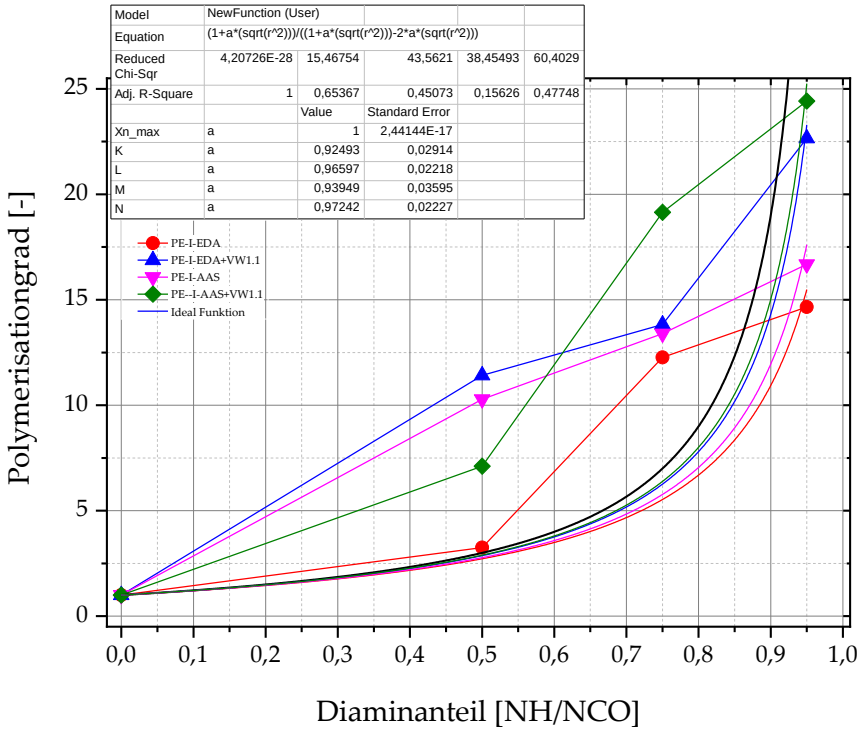


Abbildung A-10 Auftragung der Polymerisationsgrade Xn in Abhängigkeit des KV-Grades (kontinuierliche PE-IPDI Versuchsreihe) – modifizierter Carother´s Fit

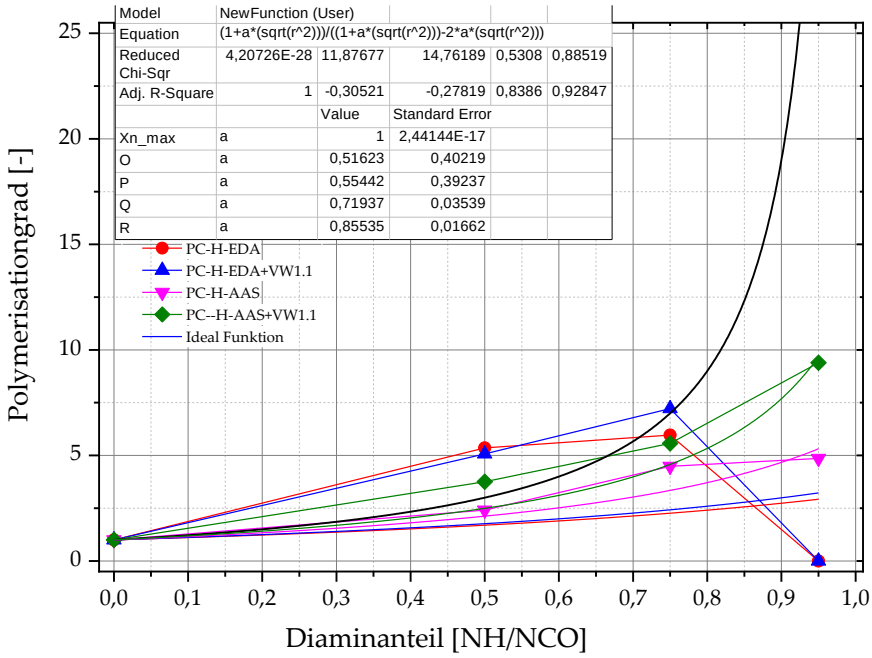


Abbildung A-11 Auftragung der Polymerisationsgrade Xn in Abhängigkeit des KV-Grades (kontinuierliche PC-HDI Versuchsreihe) – modifizierter Carother´s Fit

A6. In situ Lichtstreuung – Prepolymer-Diamin Reaktion

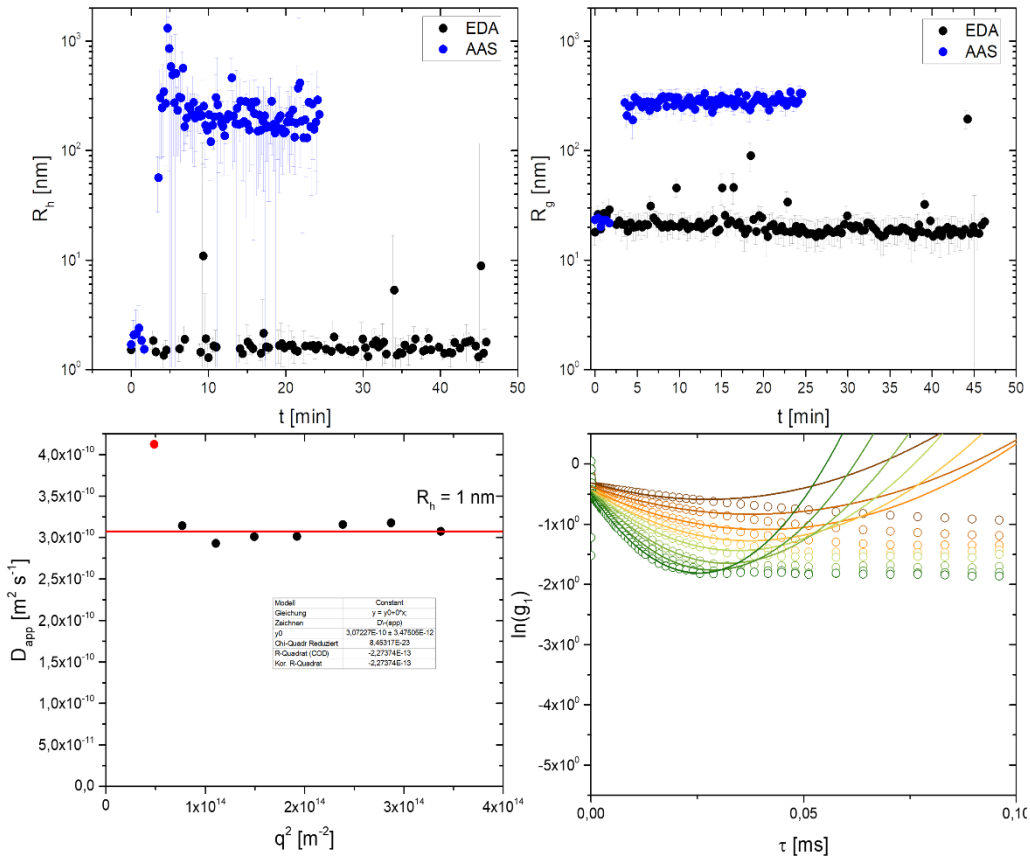


Abbildung A- 12 Ergebnisse der in situ Multiwinkellichtstreuung – Messung der PC-IPDI + EDA & PC-IPDI + AAS Reaktion

Tabelle A-3 Teil 1: Zusammenfassung der in situ DLS-Messreihe von i) PC-IPDI +EDA, PC-IPDI + AAS, PC-IPDI + IPDA; ii) PES-IPDI +EDA, PES-IPDI + AAS, PES-IPDI + IPDA

	Zeit [min]	Z-Average [nm]	Int. Mittel [nm]	PDI [-]	Int 1 [nm]	Int. 2 [nm]	Int 3 [nm]	AInt1 [%]	AInt2 [%]	AInt3 [%]
PC-I-EDA	0.000	9345	4.193	1	4.193	0	0	100	0	0
	0,500	10010	5,207	1	5,207	0	0	100	0	0
	2,567	10210	6,009	1	6,009	0	0	100	0	0
	4,617	12380	6,043	1	6,043	0	0	100	0	0
	6,667	25110	2,425	0,719	2,425	0	0	100	0	0
	8,717	23840	1,963	0,658	1,963	0	0	100	0	0
	10,767	23010	1,711	0,537	1,711	0	0	100	0	0
	12,817	18490	3,654	1	3,654	0	0	100	0	0
	14,867	9356	7,844	1	7,844	0	0	100	0	0
	16,917	20300	4,514	0,606	4,514	0	0	100	0	0
	18,967	23800	2,501	0,58	2,501	0	0	100	0	0
PC-I-AAS	0,000	336	20,76	0,162	8,33	351,4	44,6	95,4	3,5	1
	0,500	1006	1023	0,424	952,1	5560	0	98,5	1,5	0
	2,717	1015	1488	0,301	1488	0	0	100	0	0
	4,933	1047	1325	0,384	1196	5246	0	96,8	3,2	0
	7,150	1174	1339	0,371	1165	5372	0	95,9	4,1	0
	9,383	1200	1822	0,447	1136	4363	0	78,2	21,8	0
	11,600	1288	1406	0,619	1156	5348	8,499	87	7,5	4,5
	13,817	1392	1400	0,593	1159	5437	0	94,4	5,6	0
	16,033	1757	1170	0,54	1170	0	0	100	0	0
	18,250	1877	1403	0,519	1403	0	0	100	0	0
	20,483	2253	979,4	0,547	1050	9,694	0	93,2	6,8	0
PC-I-IPDA	0,000	3083	6,325	0,792	6,325	0	0	100	0	0
	0,500	8460	5,22	1	5,22	0	0	100	0	0
	2,550	5811	8,98	1	9,478	0,9932	0	94,1	5,9	0
	4,583	5610	8,209	1	8,209	0	0	100	0	0
	6,650	6593	8,701	1	8,701	0	0	100	0	0
	8,700	9807	6,989	1	6,989	0	0	100	0	0
	10,750	17420	4,176	1	4,176	0	0	100	0	0
	12,783	21900	4,137	0,697	4,137	0	0	100	0	0
	14,833	29820	1,423	0,698	1,423	0	0	100	0	0
	16,883	33490	1,15	0,784	1,15	0	0	100	0	0
	18,933	33880	0,6213	0,674	0,6213	0	0	100	0	0
PES-I-EDA	0,000	154,2	12,38	0,219	5,788	207,6	0	96,7	3,3	0
	0,500	1169	71,13	0,485	10,23	272,9	0	76,8	23,2	0
	2,717	2999	22,18	0,859	10,63	83,02	3,714	79,3	16,2	4,5
	4,950	4815	18,55	1	10,59	56,61	0	82,7	17,3	0
	7,167	5874	29,69	1	11,2	124,9	0,8474	76,1	16,9	7
	9,383	4194	82,39	0,963	144,6	7,734	0	54,6	45,4	0
	11,617	3891	170,6	0,899	267,9	7,164	0	62,7	37,3	0
	13,833	3571	248,3	0,875	405,7	7,9	0	60,4	39,6	0
	16,050	3852	185	0,892	269,2	6,459	0	67,9	32,1	0
	18,267	3768	221,9	0,883	340,3	7,073	0	64,5	35,5	0
	20,500	4200	198,4	0,961	286,6	6,017	0	68,6	31,4	0
PES-I-AAS	0,000	1536	6,597	0,944	4,818	20,39	0	88,6	11,4	0
	0,500	942,1	761,7	0,537	692,7	5560	0	98,6	1,4	0
	5,033	1051	1801	0,521	623,4	4909	0	72,5	27,5	0
	7,600	1096	622,9	0,759	622,9	0	0	100	0	0
	10,150	1134	1077	0,594	1213	293,6	0	85,2	14,8	0
	12,700	1206	1183	0,661	526,2	1694	5560	55	41,8	3,3
	15,267	1322	1107	0,538	1451	385,1	0	67,7	32,3	0
	17,833	1326	939,3	0,514	1040	245,6	0	87,3	12,7	0
	20,383	1145	571,8	0,664	571,8	0	0	100	0	0
	22,950	1103	571,3	0,636	571,3	0	0	100	0	0
	25,500	1131	571,6	0,659	571,6	0	0	100	0	0
PES-I-IPDA	0,000	177	11,91	0,206	5,876	0,721	233	88,4	8,7	2,9
	0,500	587,9	23,73	0,33	10,72	220,6	0	93,8	6,2	0
	2,550	1193	20,38	0,401	9,125	26,95	190	83,6	11,3	5,1
	4,583	1897	11,35	0,606	7,336	23,03	0	74,2	25,8	0
	6,633	5182	8,331	0,881	8,991	1,829	0	90,8	9,2	0
	8,683	5395	8,139	0,953	8,564	1,054	0	94,3	5,7	0
	10,733	9656	6,07	1	6,07	0	0	100	0	0
	12,800	6646	8,26	0,926	8,26	0	0	100	0	0
	14,850	9203	6,581	1	6,581	0	0	100	0	0
	16,900	9301	5,633	1	5,633	0	0	100	0	0
	18,950	11880	4,776	1	4,776	0	0	100	0	0

Tabelle A-4 Teil 2: Zusammenfassung der in situ DLS-Messreihe von iii) PE-IPDI +EDA, PE-IPDI + AAS, PE-IPDI + IPDA

	Zeit [min]	Z-Average [nm]	Int. Mittel [nm]	PDI [-]	Int 1 [nm]	Int. 2 [nm]	Int 3 [nm]	AInt1 [%]	AInt2 [%]	AInt3 [%]
PE-I-EDA	0.000	322.2	8.315	0.22	8.315	0	0	100	0	0
	0,500	150,5	205,7	0,193	25,58	616,4	5539	81,3	17,2	1,4
	2,550	45,78	430,4	0,358	31,61	845,2	5141	80,8	13,6	5,6
	4,600	124,6	329,3	0,235	30,36	716,9	5377	82,7	13,4	3,9
	6,650	367,7	95,67	0,223	30,05	547,1	0	87,3	12,7	0
	8,700	160,9	269,1	0,292	30,96	924,7	5560	81,7	16,6	1,6
	10,750	540,8	79,11	0,309	29,69	461,7	0	88,6	11,4	0
	12,817	809,1	58,5	0,359	27,52	286	0	88	12	0
	14,867	1045	40,2	0,447	23,92	120,7	0	83,2	16,8	0
	16,900	928,1	55,14	0,403	28,2	286,9	0	89,6	10,4	0
	18,967	1167	40,63	0,491	25,35	140,1	0	86,7	13,3	0
PE-I-AAS	0,000	517,6	7,622	0,282	7,622	0	0	100	0	0
	0,500	3234	1715	0,427	1715	0	0	100	0	0
	3,233	3156	3608	0,203	3608	0	0	100	0	0
	5,967	3009	3449	0,187	3449	0	0	100	0	0
	8,700	3017	3737	0,261	3737	0	0	100	0	0
	11,433	2911	3278	0,213	3278	0	0	100	0	0
	14,167	2702	2973	0,126	2973	0	0	100	0	0
	16,900	3518	3856	0,284	3974	946	0	96	4	0
	19,633	3771	3635	0,328	4668	2126	0	58,3	41,7	0
	22,350	3922	4104	0,255	4104	0	0	100	0	0
	25,083	4142	4216	0,246	4216	0	0	100	0	0
IPDA	0,000	532,2	105,5	0,365	8,866	241,3	0	58,4	41,6	0
	0,500	331,7	34,84	0,198	17,84	207,4	0	91	9	0
	2,717	30,36	401,6	0,304	21,66	602,4	5011	83,6	10	6,5
	4,950	244,1	106,9	0,155	20,71	618,2	0	85,6	14,4	0
	7,167	46,8	420,2	0,257	22	637,2	5121	84,4	8,8	6,7
	9,383	43,63	343,2	0,241	23,37	410,7	5227	87,6	6,7	5,6
	11,600	132,2	121,7	0,244	22,43	281,6	5560	90,8	7,8	1,4
	13,833	355,7	33,12	0,316	22,05	151,6	0	91,5	8,5	0
	16,050	260,6	35,2	0,24	22,13	178	0	91,6	8,4	0
	18,267	660,7	24,94	0,364	14,52	39,09	0	57,7	42,3	0
	20,500	646,9	25,79	0,357	14,43	39,28	0	54,5	45,5	0

A7. Ergebnisse der simulierten Komplexierungsenergien

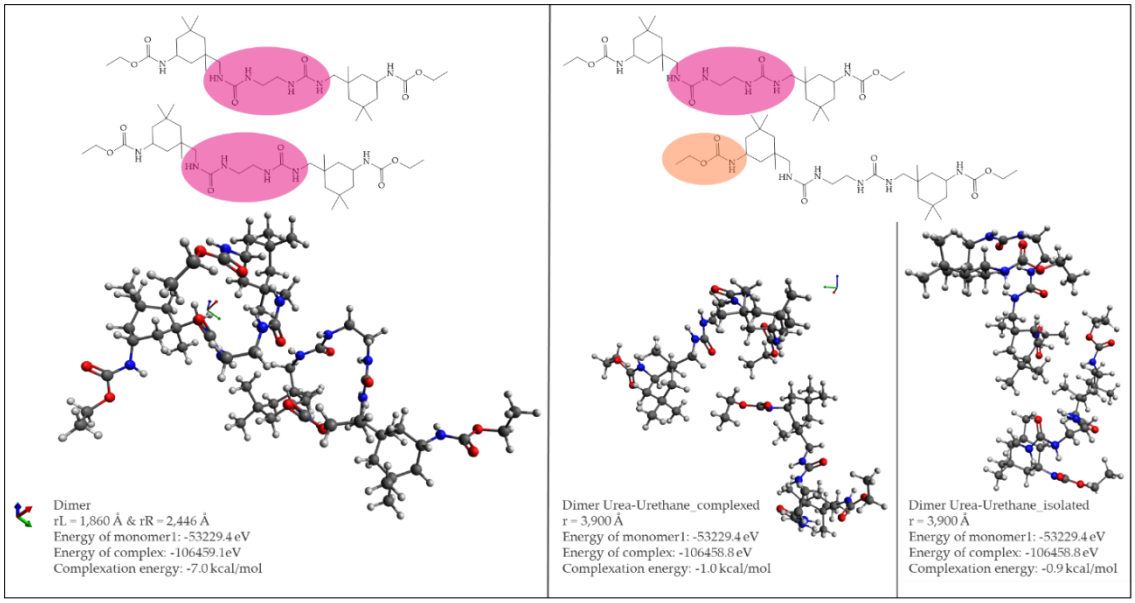


Abbildung A-13 DFT-D4 MDB Simulation der Harnstoff-Harnstoff- und Urethan-Harnstoff-Wechselwirkung

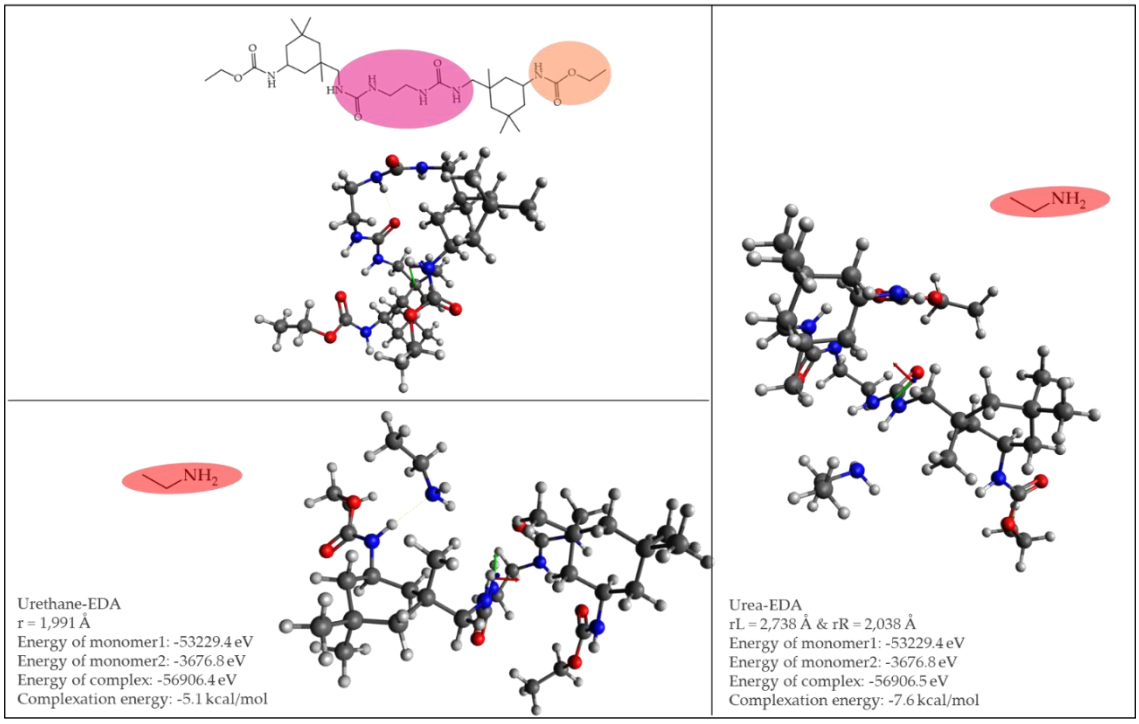


Abbildung A-14 DFT-D4 MDB Simulation der Amin-Harnstoff- und Amin-Urethan-Wechselwirkung

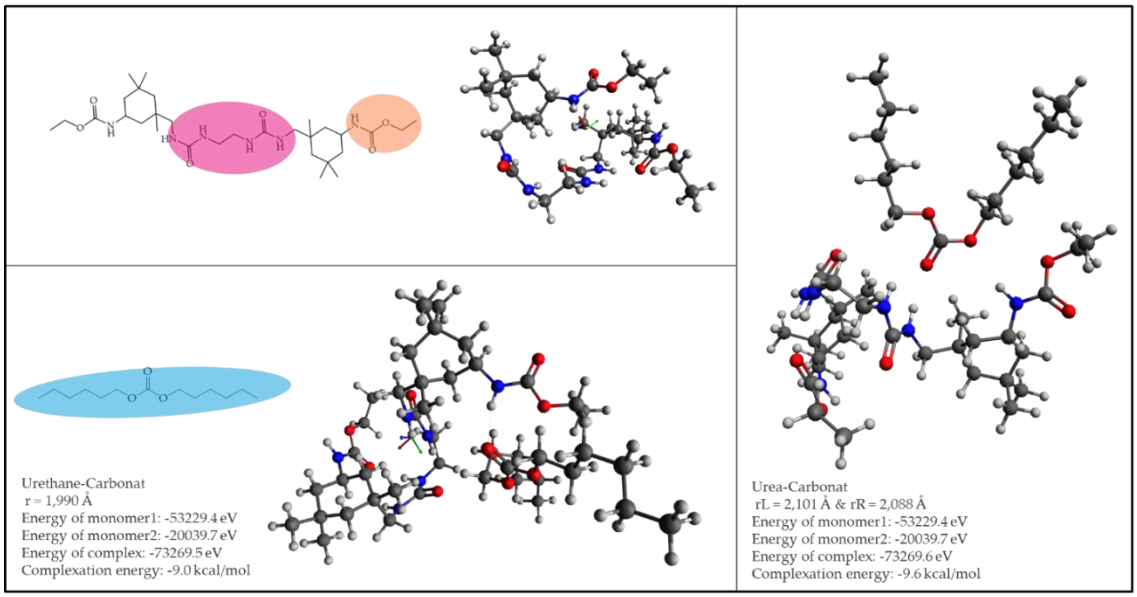


Abbildung A-15 DFT-D4 MDB Simulation der Carbonat-Harnstoff- und Carbonat-Urethan-Wechselwirkung

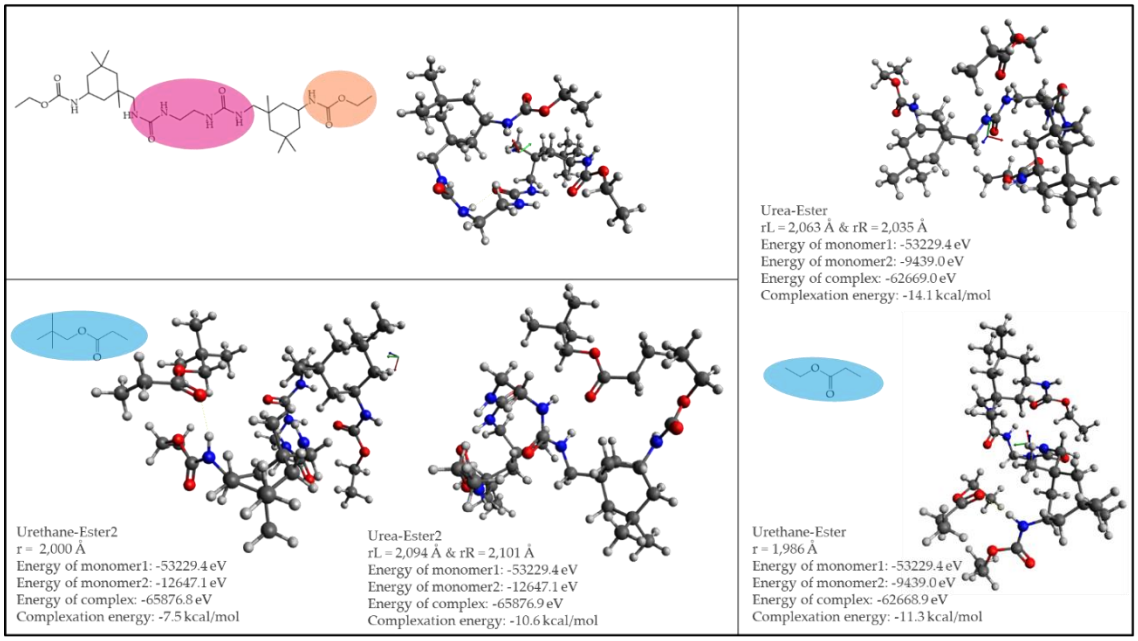


Abbildung A-16 DFT-D4 MDB Simulation der Ester 1 (Neopentylglykolsegment)-Harnstoff- & Ester 1-Urethan-Wechselwirkung, sowie DFT-D4 MDB Simulation der Ester 2 (Hexandiolsegment)-Harnstoff- & Ester 2-Urethan-Wechselwirkung

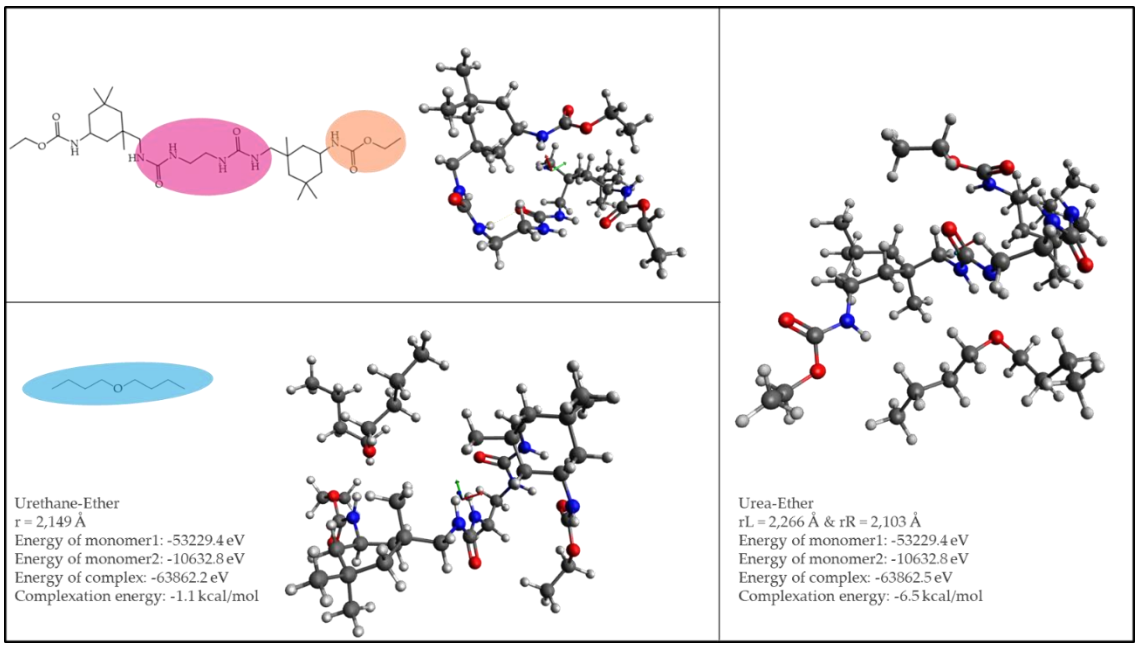


Abbildung A-17 DFT-D4 MDB Simulation der Ether-Harnstoff- & Ether-Urethan-Wechselwirkung

A8. Ergebnisse der Viskosität in Abhängigkeit der Standzeit

Tabelle A-5 gemessene Viskositäten der Prepolymer-Diamin-Lösungen in Abhängigkeit der Standzeit nach 0 h, 1 h und 24 h – Die Messungen sind wie in Kapitel 3.3.6 durchgeführt

Probe	Viskosität 0 h **[mPas]**	Viskosität 1 h **[mPas]**	Viskosität 24 h **[mPas]**
PC-I-EDA	2290	2410	2110
PC-I-AAS	898	1120	2120
PES-I-EDA	3960	3150	121*
PES-I-AAS	1090	1630	1690
PE-I-EDA	944	1240	1570
PE-I-AAS	1270	2430	2570
PC-H-EDA	15300	42200	55500
PC-H-AAS	40300	53300	3700*

A9. Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen

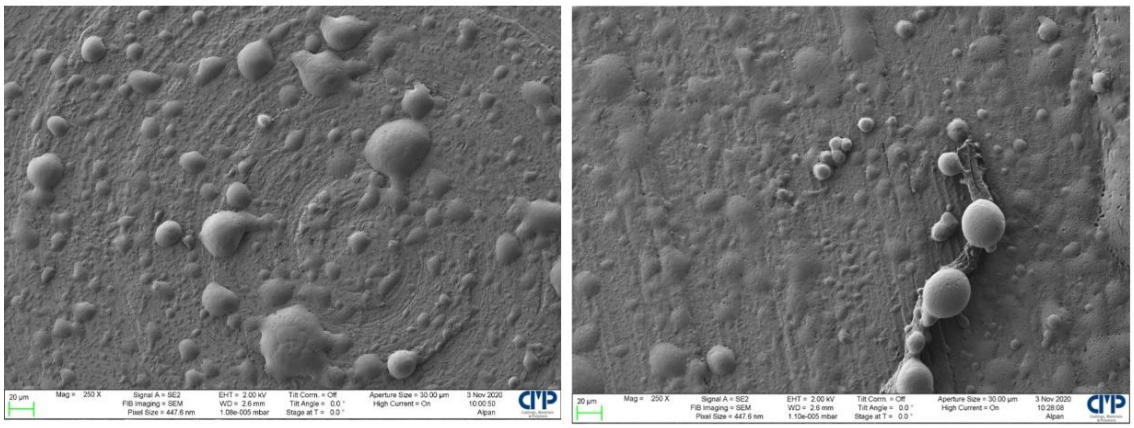


Abbildung A-18 REM-Aufnahmen der verdünnten PC-I-EDA Probe (1 mg/ml); links) Vergrößerung 250 x und rechts) Vergrößerung 200 x

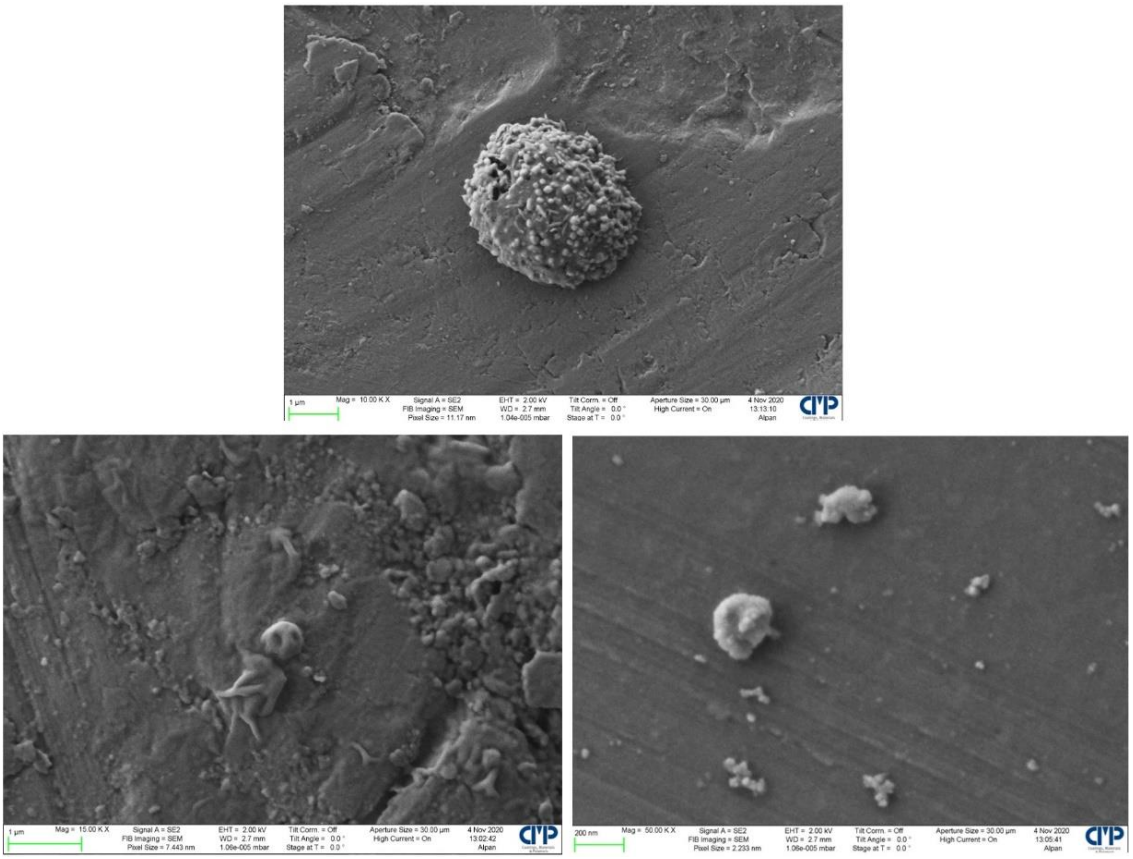


Abbildung A-19 REM-Aufnahmen der hochverdünnten PC-I-EDA Probe (0,01 mg/ml); oben) 10.000 x, unten-links) Vergrößerung 15.000 x und unten- rechts) Vergrößerung 50.000 x

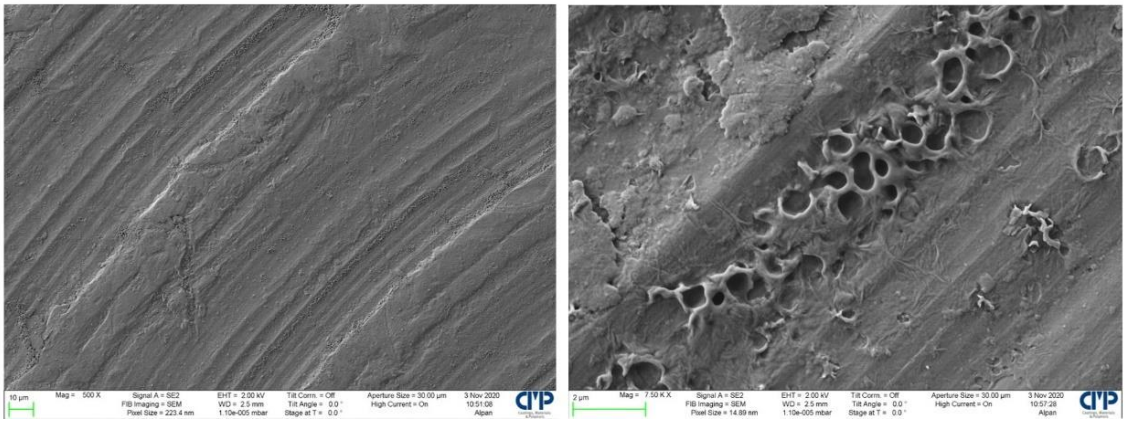


Abbildung A-20 REM-Aufnahmen der verdünnten PC-I-AAS Probe (1 mg/ml); links) Vergrößerung 500 x und rechts) Vergrößerung 2500 x

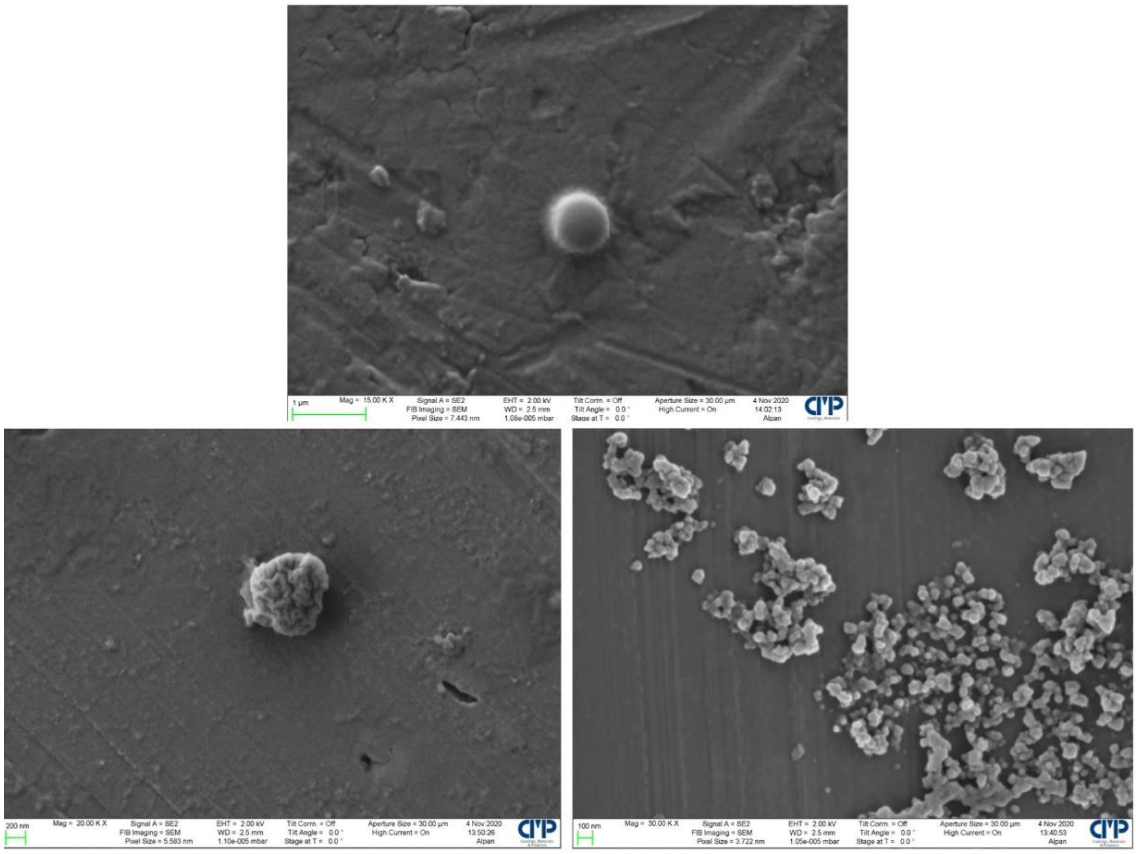


Abbildung A-21 REM-Aufnahmen der hochverdünnten PC-I-AAS Probe (0,01 mg/ml); oben) 15.000 x, unten-links) Vergrößerung 20.000 x und unten- rechts) Vergrößerung 30.000 x

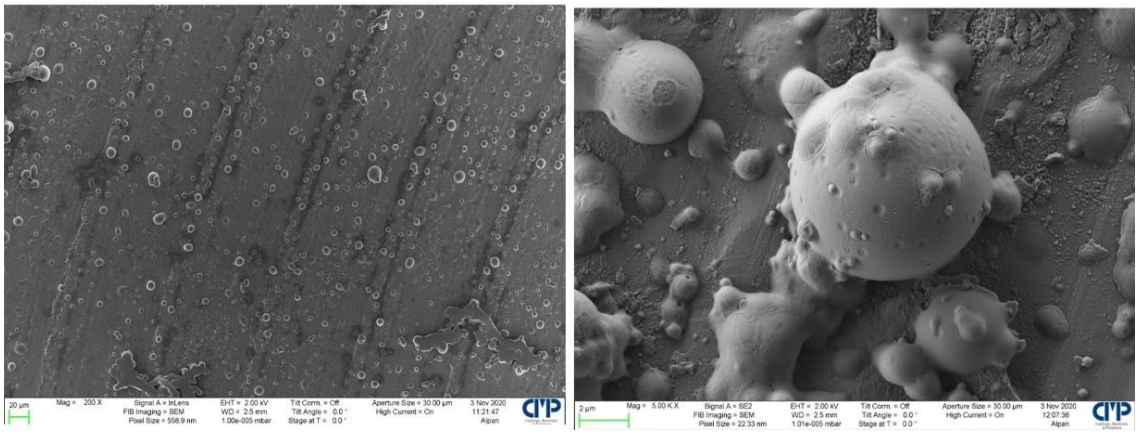


Abbildung A-22 REM-Aufnahmen der verdünnten PC-I-IPDA Probe (1 mg/ml); links) Vergrößerung 200 x und rechts) Vergrößerung 5.000 x

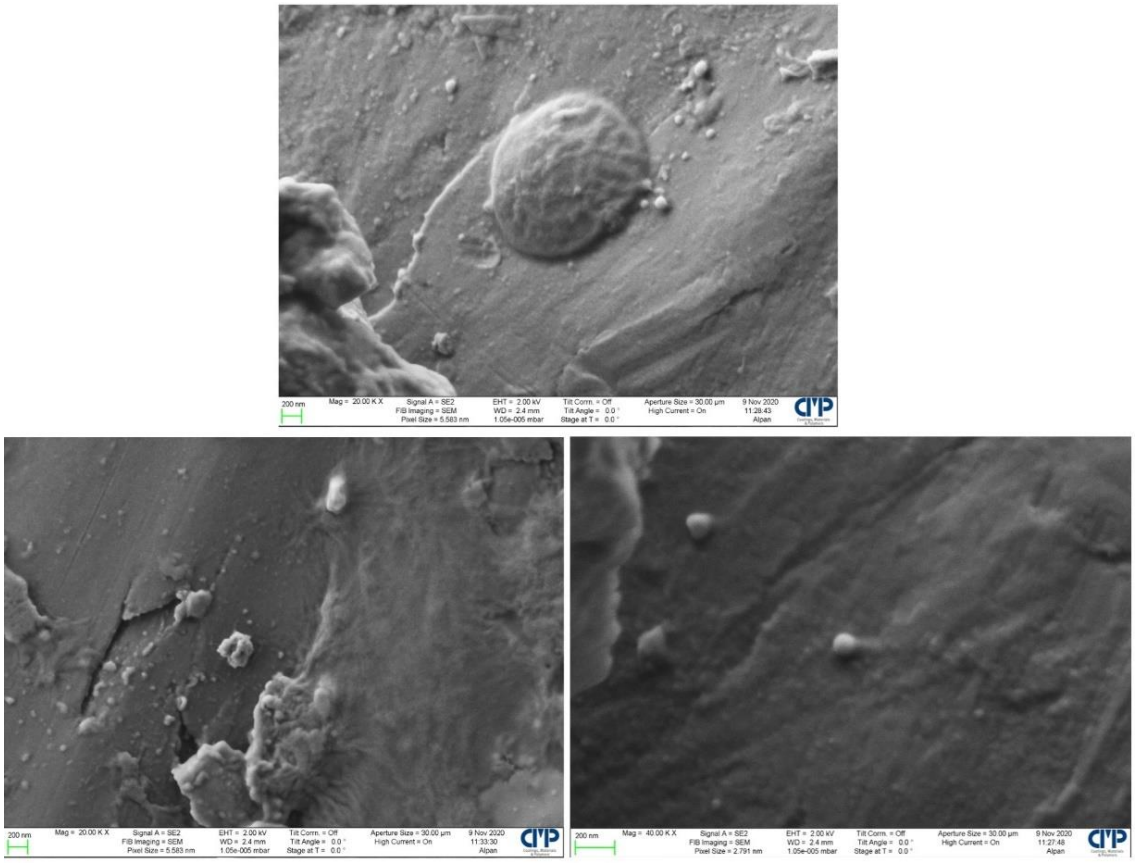


Abbildung A-23 REM-Aufnahmen der hochverdünnten PC-I-IPDA Probe (0,01 mg/ml); oben) 20.000 x, unten-links) Vergrößerung 25.000 x und unten- rechts) Vergrößerung 40.000 x

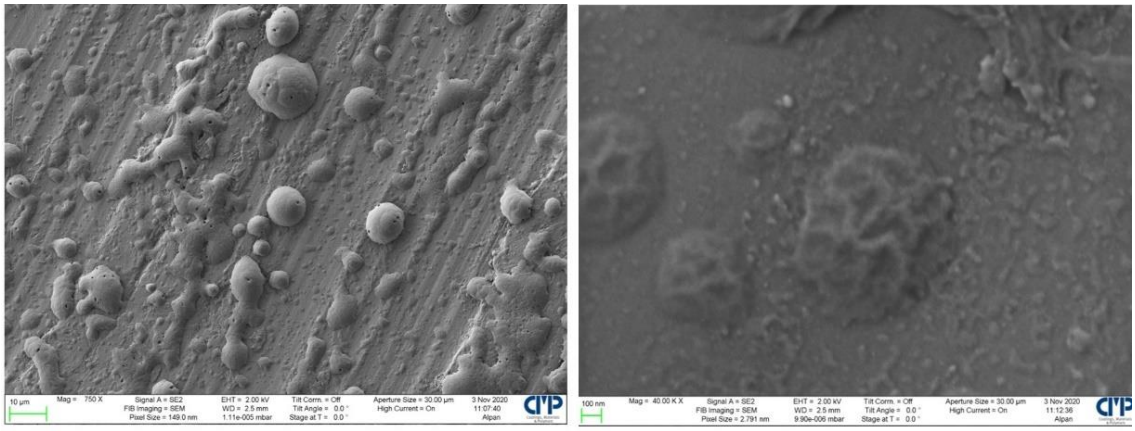


Abbildung A-24 REM-Aufnahmen der verdünnten PC-I-HDA Probe (1 mg/ml); links) Vergrößerung 750 x und rechts) Vergrößerung 40.000 x

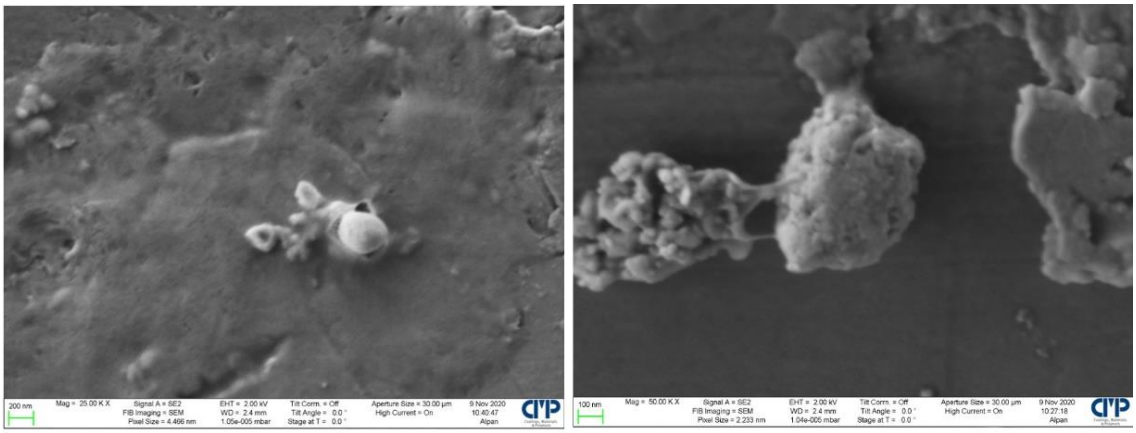


Abbildung A-25 REM-Aufnahmen der hochverdünnten PC-I-HDA Probe (0,01 mg/ml); links) 25.000 x, rechts) Vergrößerung 50.000 x

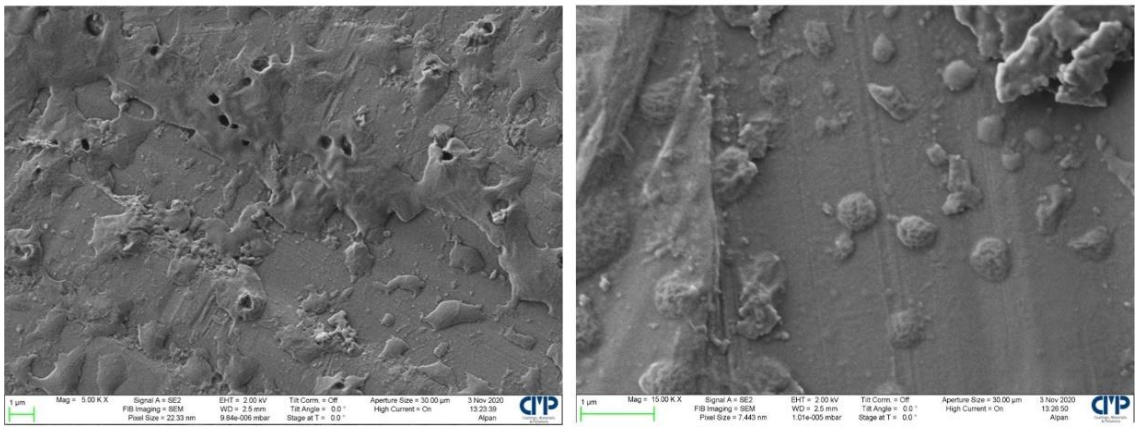


Abbildung A-26 REM-Aufnahmen der verdünnten PC-I-PACM20 Probe (1 mg/ml); links) Vergrößerung 5.000 x und rechts) Vergrößerung 15.000 x

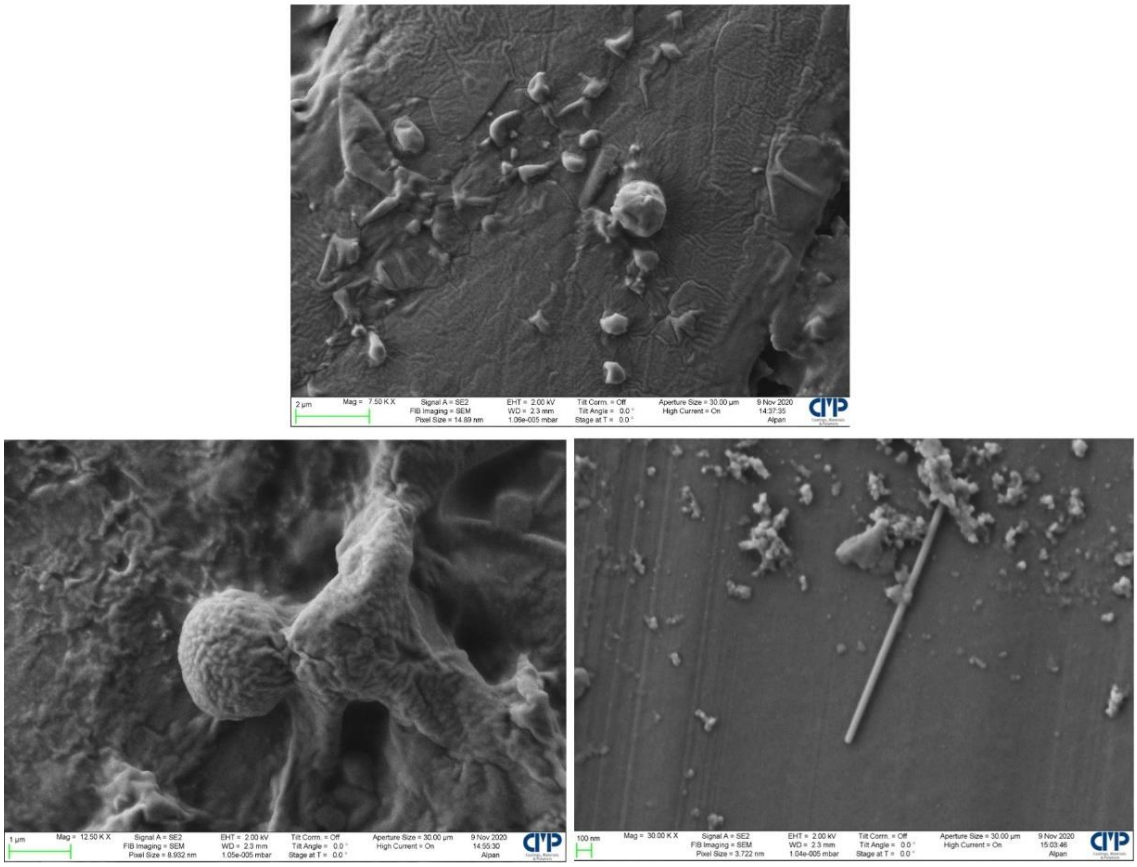


Abbildung A-27 REM-Aufnahmen der hochverdünnten PC-I-PACM20 Probe (0,01 mg/ml); oben) 7.500 x, unten-links) Vergrößerung 12.000 x und unten- rechts) Vergrößerung 30.000 x

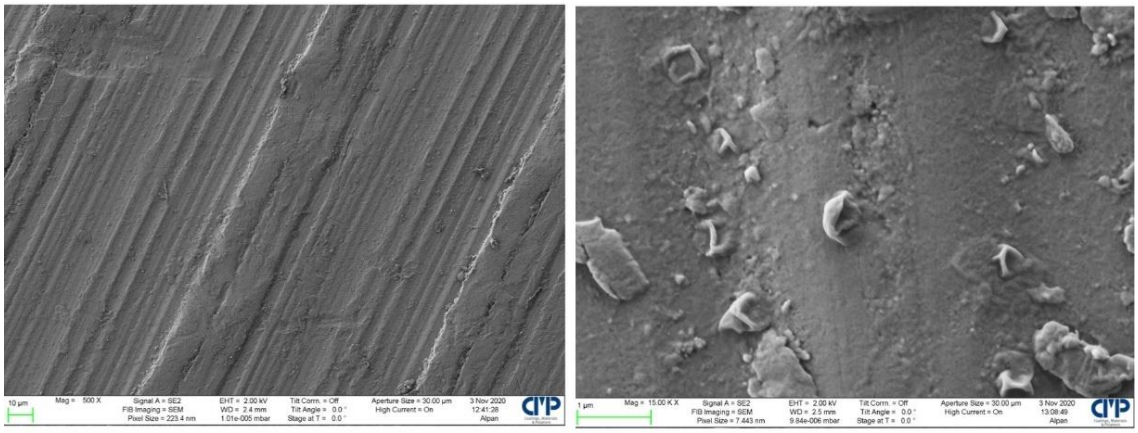


Abbildung A-28 REM-Aufnahmen der verdünnten PC-I-AAla Probe (1 mg/ml); links) Vergrößerung 500 x und rechts) Vergrößerung 15.000 x

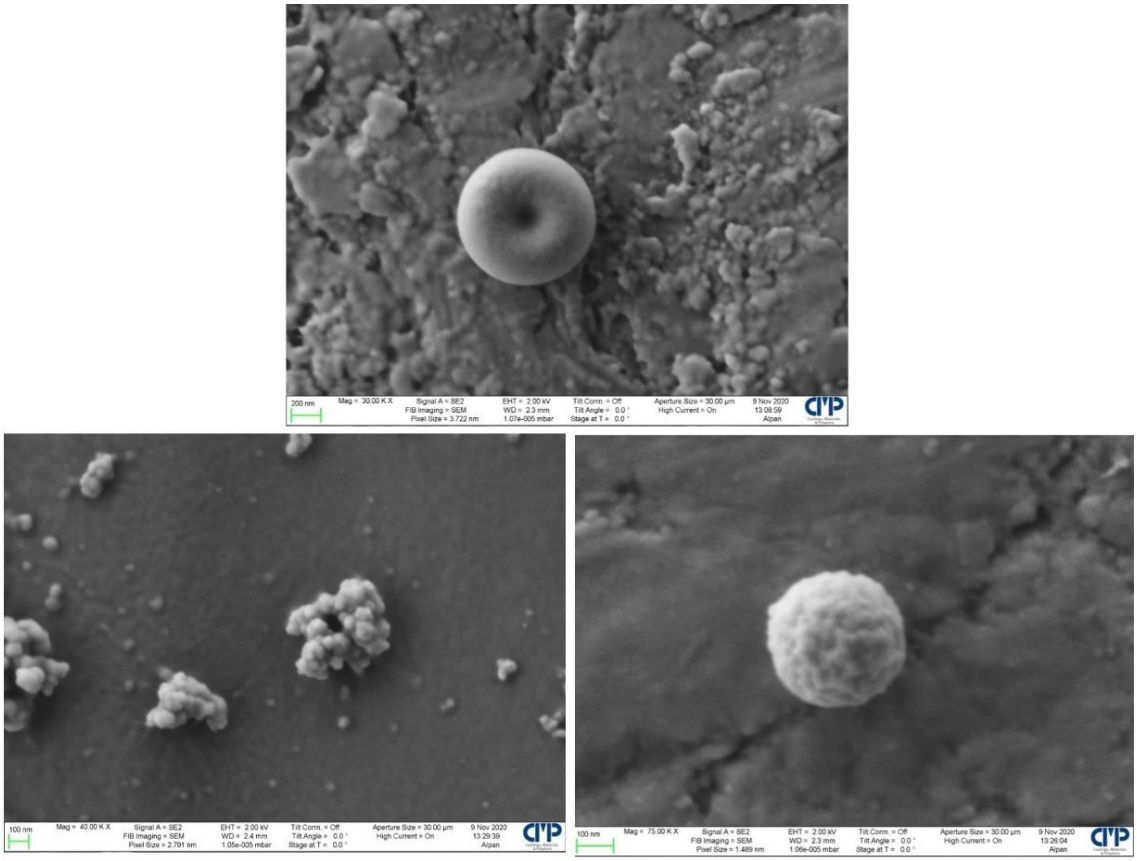


Abbildung A-29 REM-Aufnahmen der hochverdünnten PC-I-AAla Probe (0,01 mg/ml); oben) 30.000 x, unten-links) Vergrößerung 40.000 x und unten- rechts) Vergrößerung 75.000 x

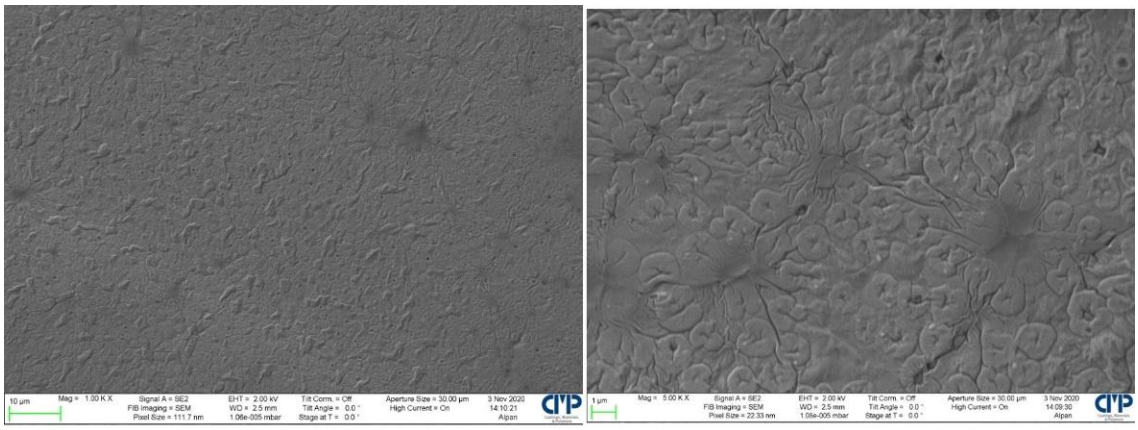


Abbildung A-30 REM-Aufnahmen der verdünnten PES-I-EDA Probe (1 mg/ml); links) Vergrößerung 1.500 x und rechts) Vergrößerung 5.000 x

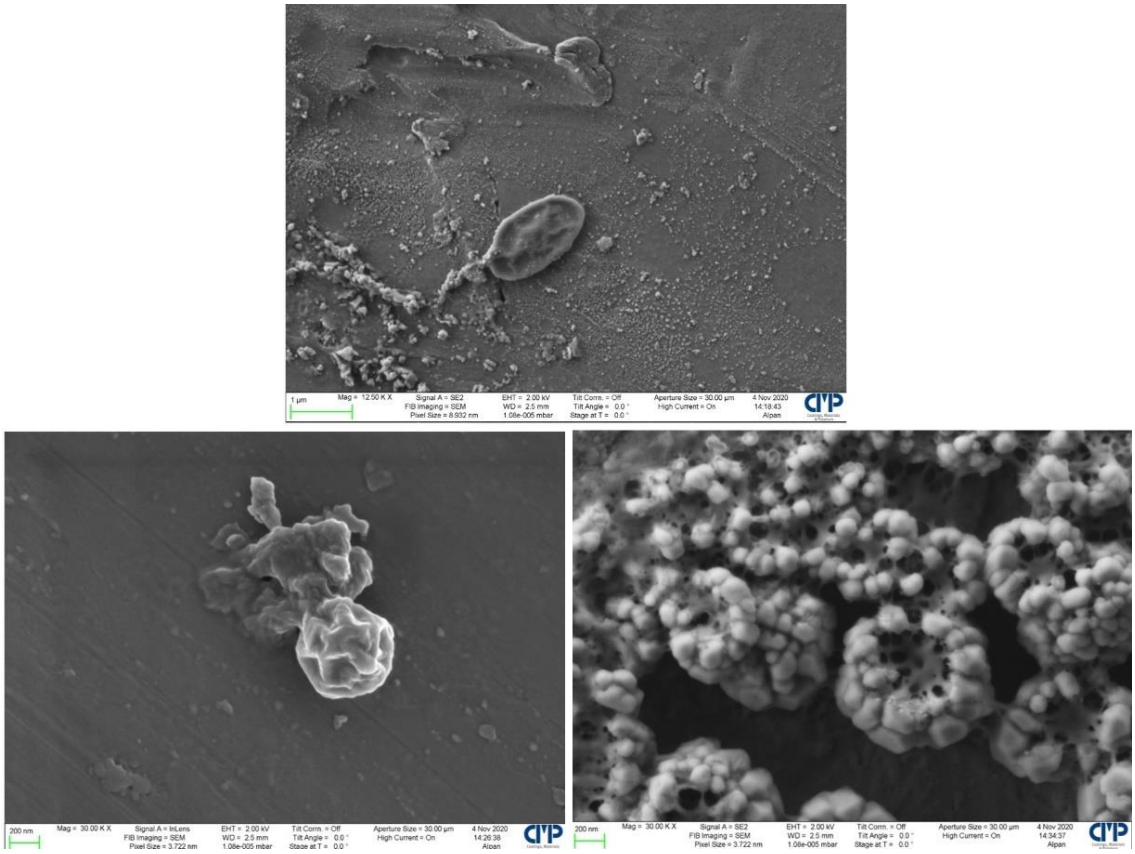


Abbildung A-31 REM-Aufnahmen der hochverdünnten PES-I-EDA Probe (0,01 mg/ml); oben) 12.000 x, unten-links) Vergrößerung 30.000 x und unten- rechts) Vergrößerung 30.000 x

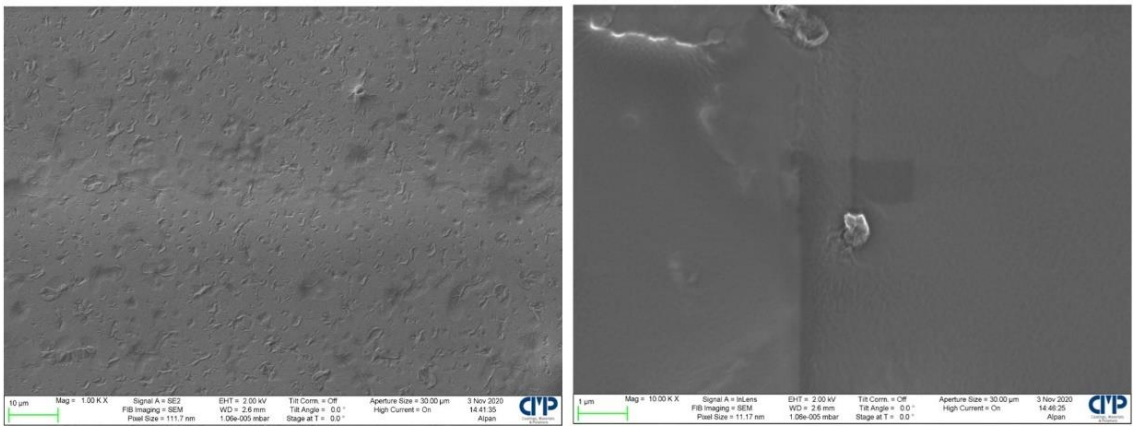


Abbildung A-32 REM-Aufnahmen der verdünnten PES-I-AAS Probe (1 mg/ml); links) Vergrößerung 1.000 x und rechts) Vergrößerung 10.000 x

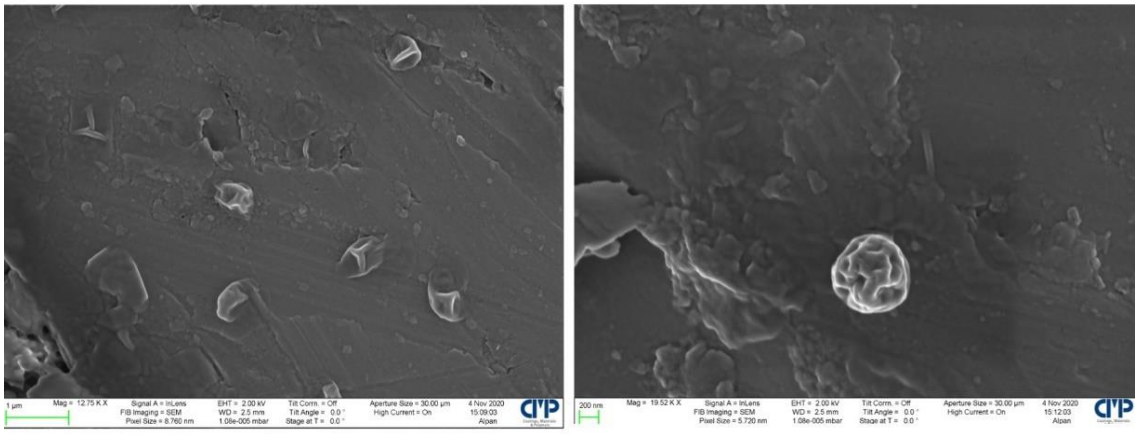


Abbildung A-33 REM-Aufnahmen der hochverdünnten PES-I-AAS Probe (0,01 mg/ml); links) 12.750 x, rechts) Vergrößerung 10.520 x

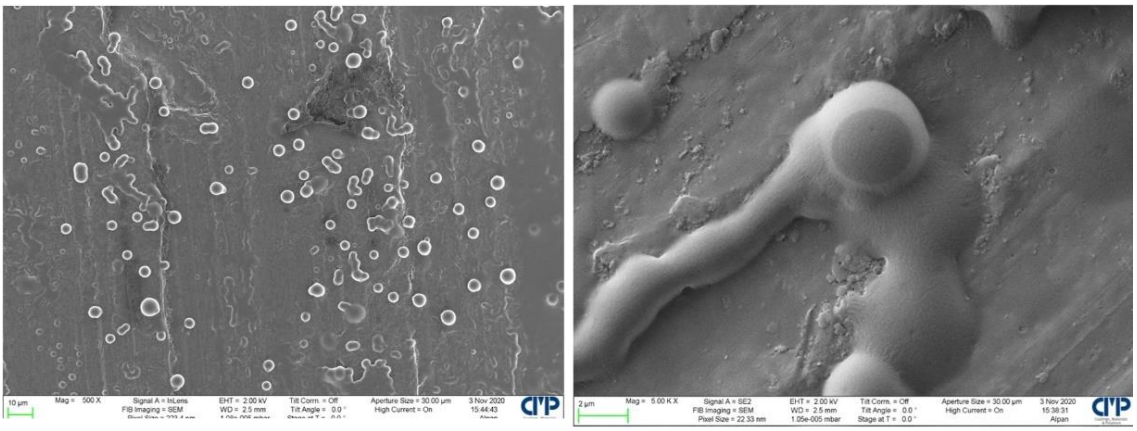


Abbildung A-34 REM-Aufnahmen der verdünnten PES-I-IPDA Probe (1 mg/ml); links) Vergrößerung 500 x und rechts) Vergrößerung 5.000 x

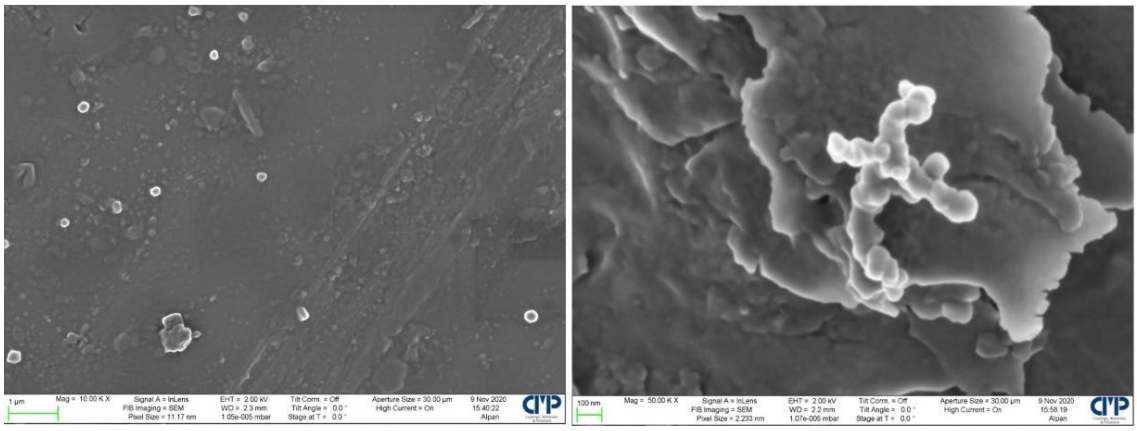


Abbildung A-35 REM-Aufnahmen der hochverdünnten PES-I-IPDA Probe (0,01 mg/ml); links) 10.000 x, rechts) Vergrößerung 50.000 x

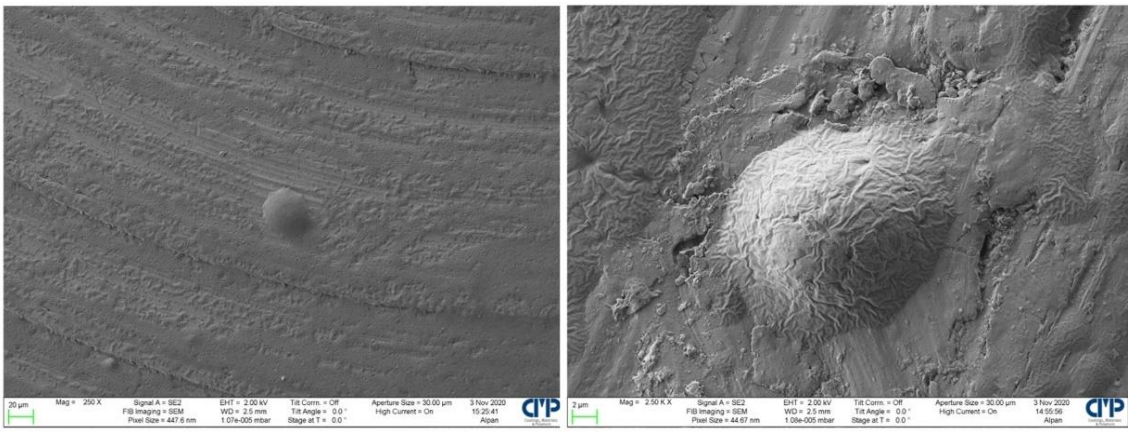


Abbildung A-36 REM-Aufnahmen der verdünnten PES-I-HDA Probe (1 mg/ml); links) Vergrößerung 250 x und rechts) Vergrößerung 2.500 x

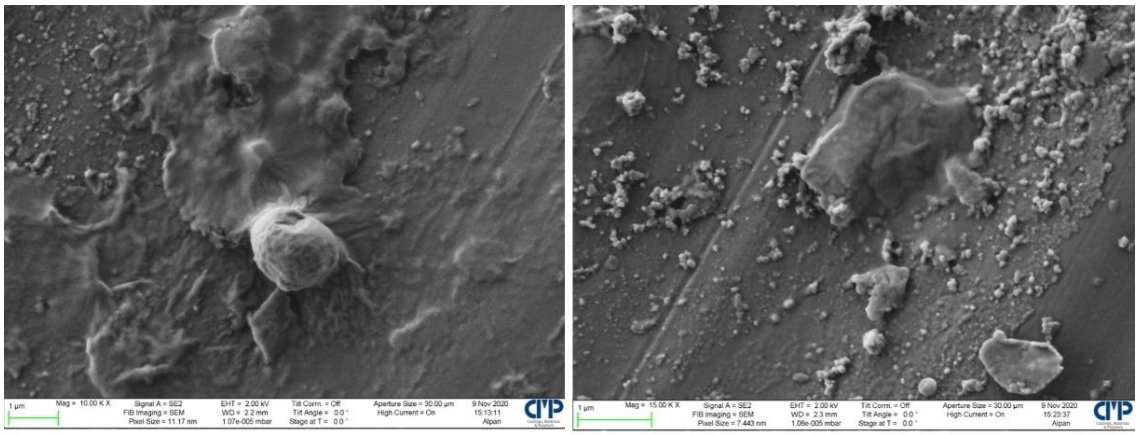


Abbildung A-37 REM-Aufnahmen der hochverdünnten PES-I-HDA Probe (0,01 mg/ml); links) 10.000 x, rechts) Vergrößerung 15.000 x

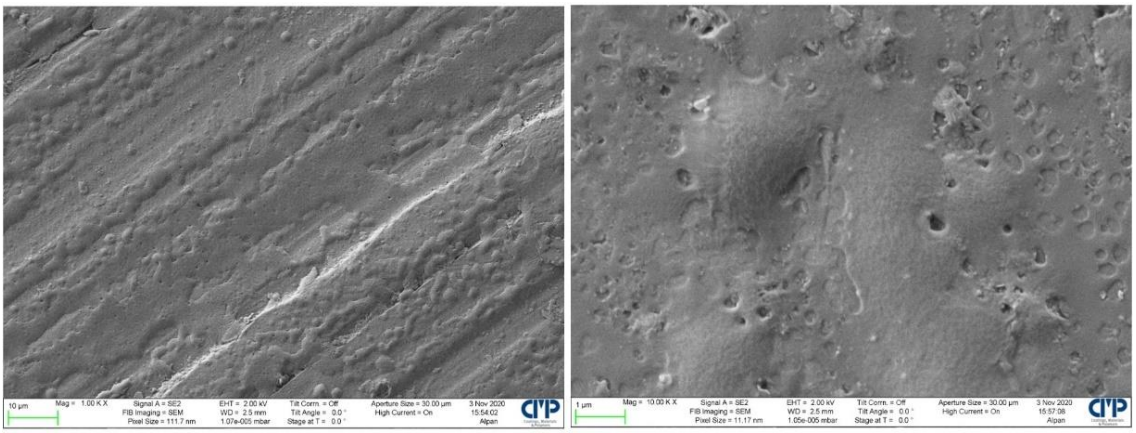


Abbildung A-38 REM-Aufnahmen der verdünnten PES-I-PACM20 Probe (1 mg/ml); links) Vergrößerung 1.000 x und rechts) Vergrößerung 10.000 x

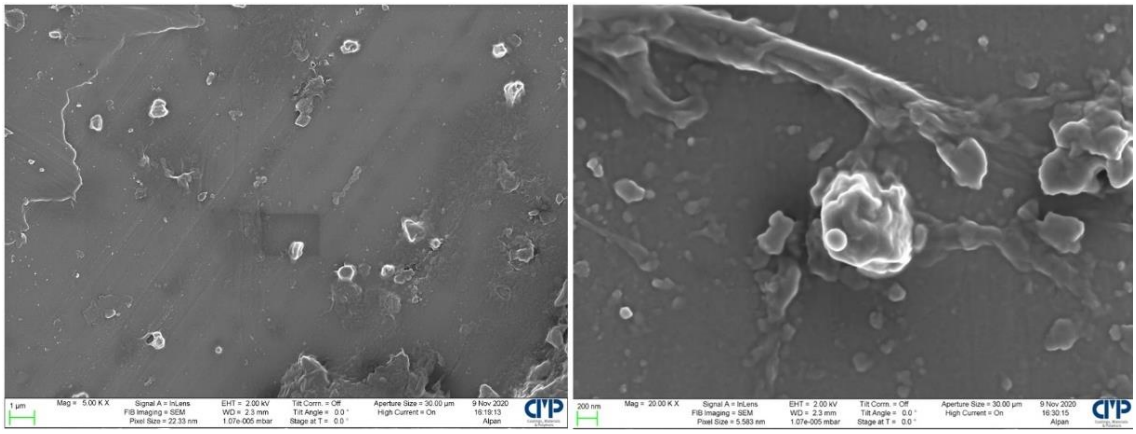


Abbildung A-39 REM-Aufnahmen der hochverdünnten PES-I-PACM20 Probe (0,01 mg/ml); links) 5.000 x, rechts) Vergrößerung 20.000 x

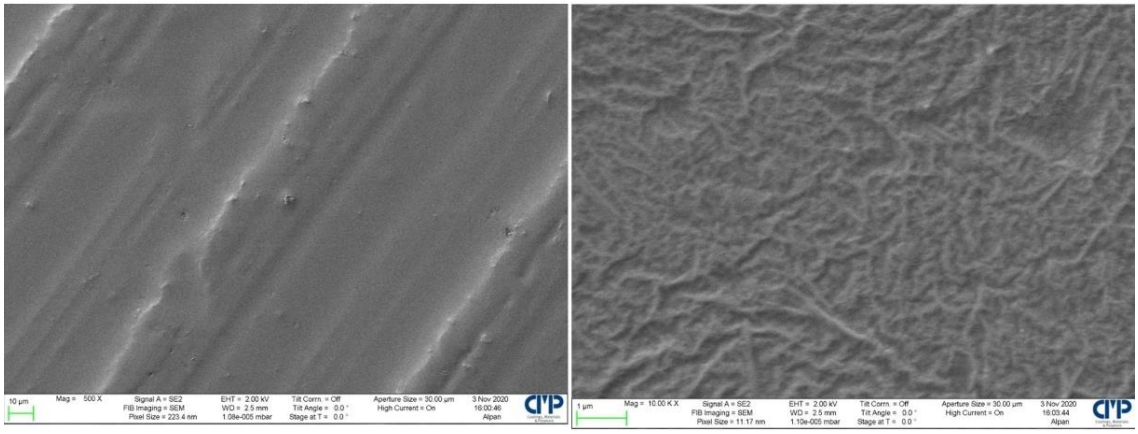


Abbildung A-40 REM-Aufnahmen der verdünnten PES-I-AAla Probe (1 mg/ml); links) Vergrößerung 500 x und rechts) Vergrößerung 10.000 x

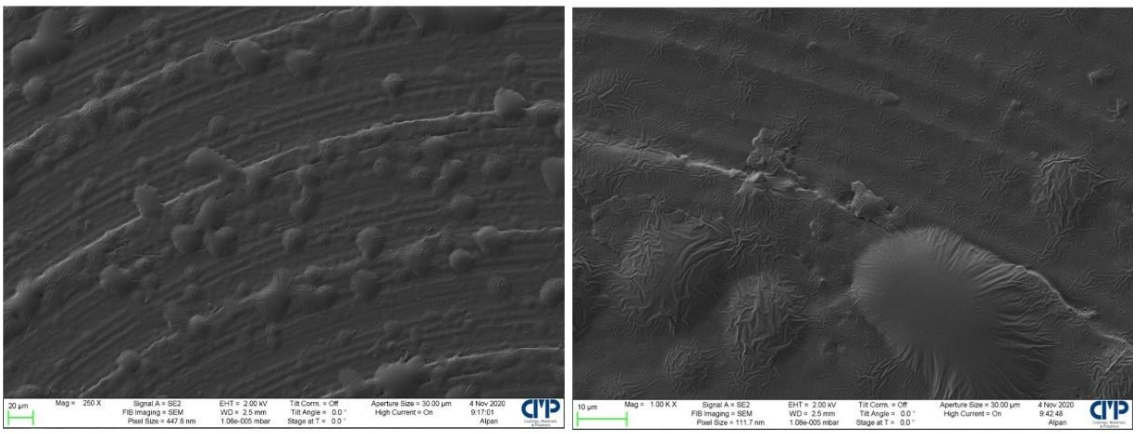


Abbildung A-41 REM-Aufnahmen der verdünnten PE-I-EDA Probe (1 mg/ml); links) Vergrößerung 250 x und rechts) Vergrößerung 1.000 x

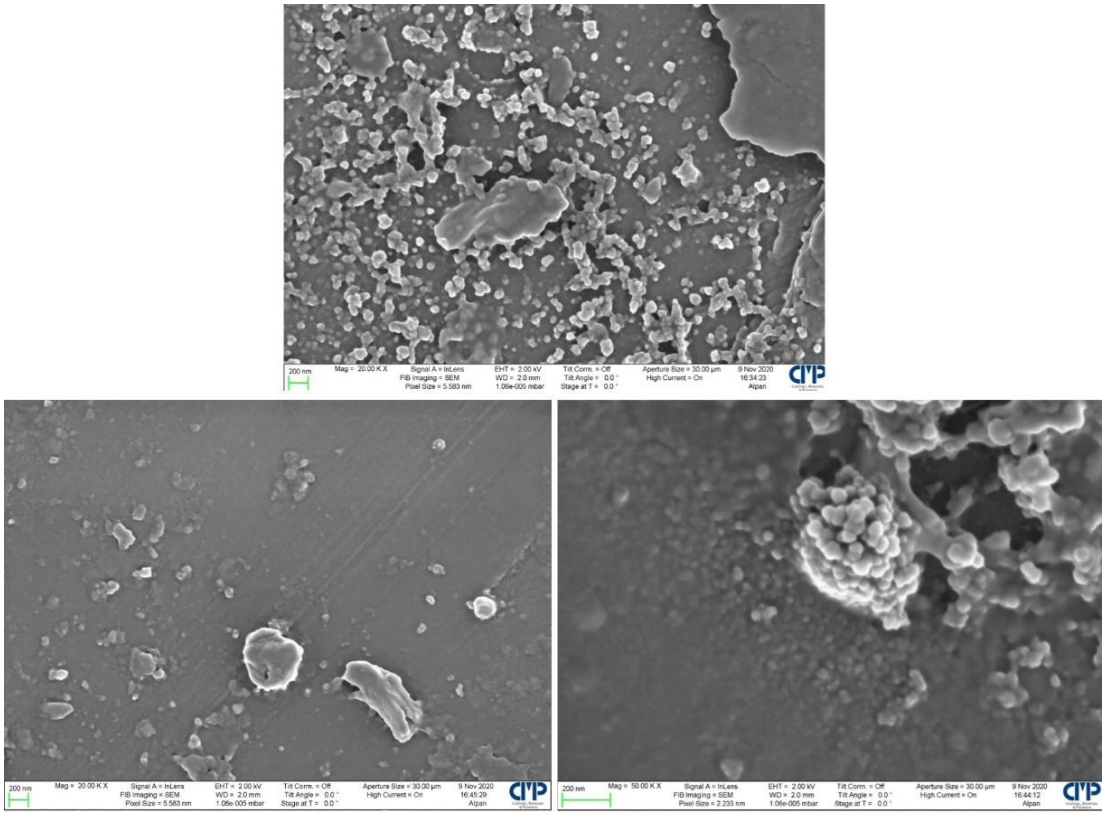


Abbildung A-42 REM-Aufnahmen der hochverdünnten PES-I-AAla Probe (0,01 mg/ml); oben) 20.000 x, unten-links) Vergrößerung 20.000 x und unten-rechts) Vergrößerung 50.000 x

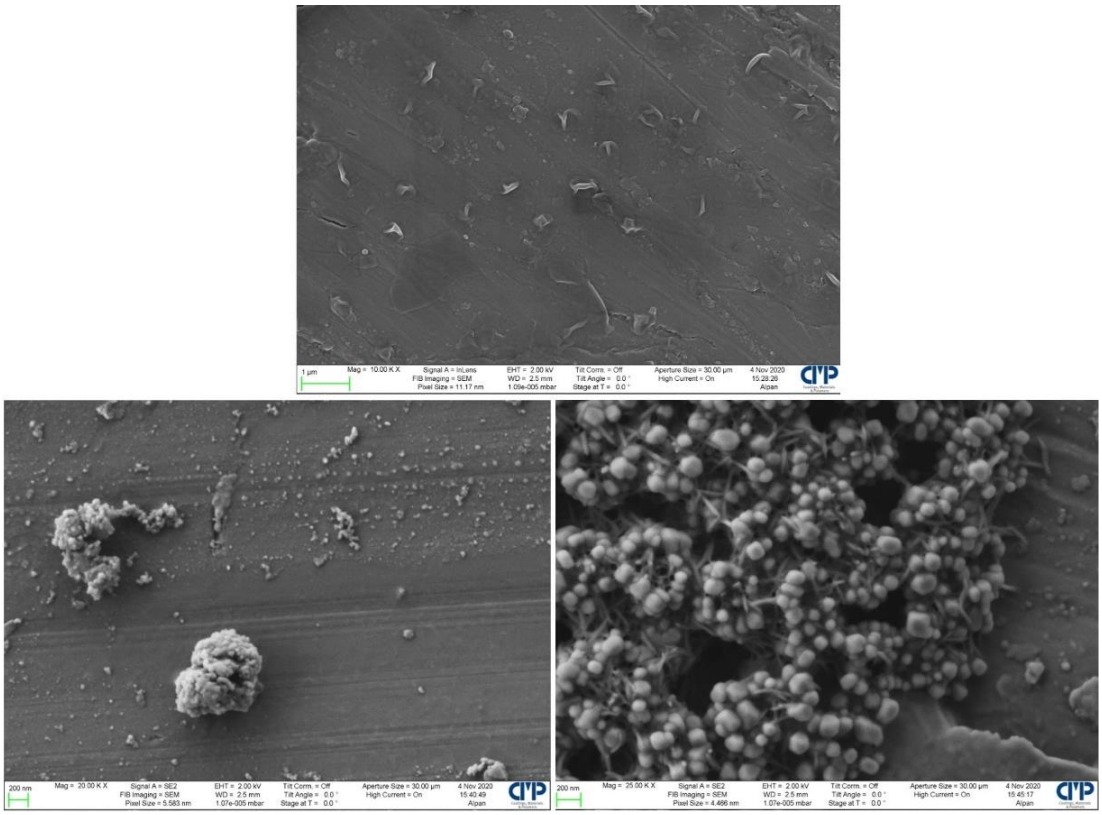


Abbildung A-43 REM-Aufnahmen der hochverdünnten PE-I-EDA Probe (0,01 mg/ml); oben) 10.000 x, unten-links) Vergrößerung 20.000 x und unten-rechts) Vergrößerung 25.000 x

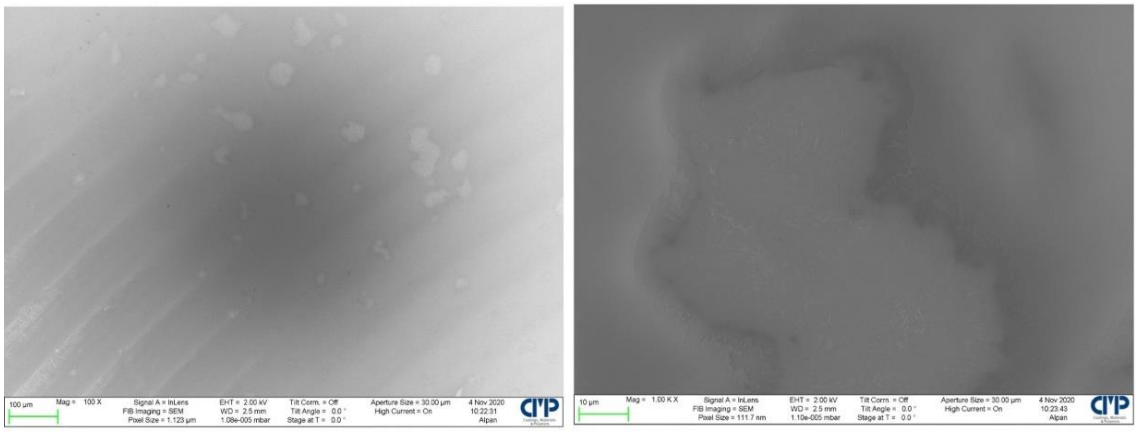


Abbildung A-44 REM-Aufnahmen der verdünnten PE-I-AAS Probe (1 mg/ml); links) Vergrößerung 100 x und rechts) Vergrößerung 1.000 x

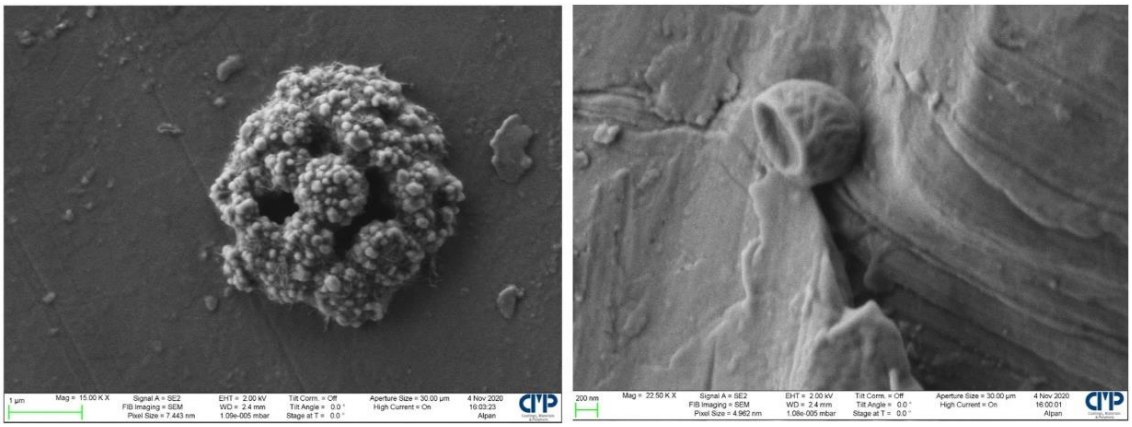


Abbildung A-45 REM-Aufnahmen der hochverdünnten PE-I-AAS Probe (0,01 mg/ml); links)15.000 x, rechts) Vergrößerung 22.500 x

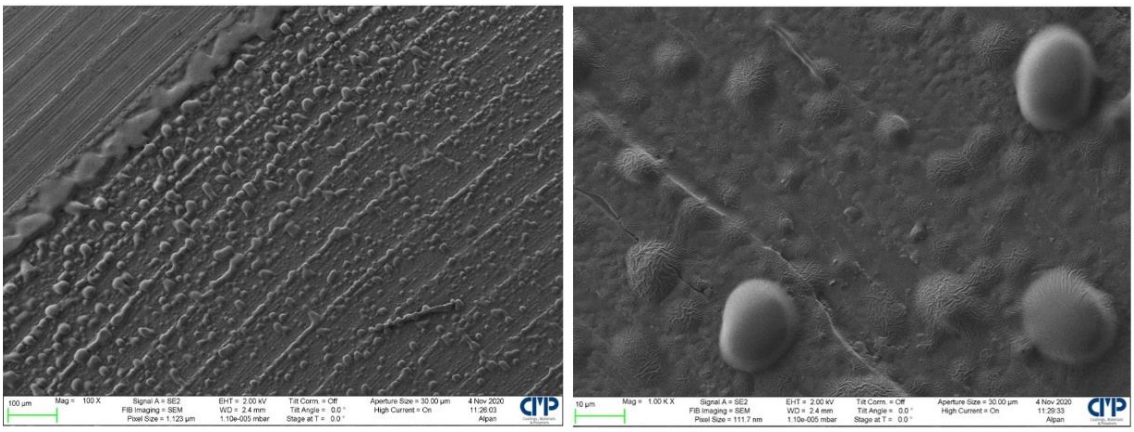


Abbildung A-46 REM-Aufnahmen der verdünnten PE-I-IPDA Probe (1 mg/ml); links) Vergrößerung 100 x und rechts) Vergrößerung 1.000 x

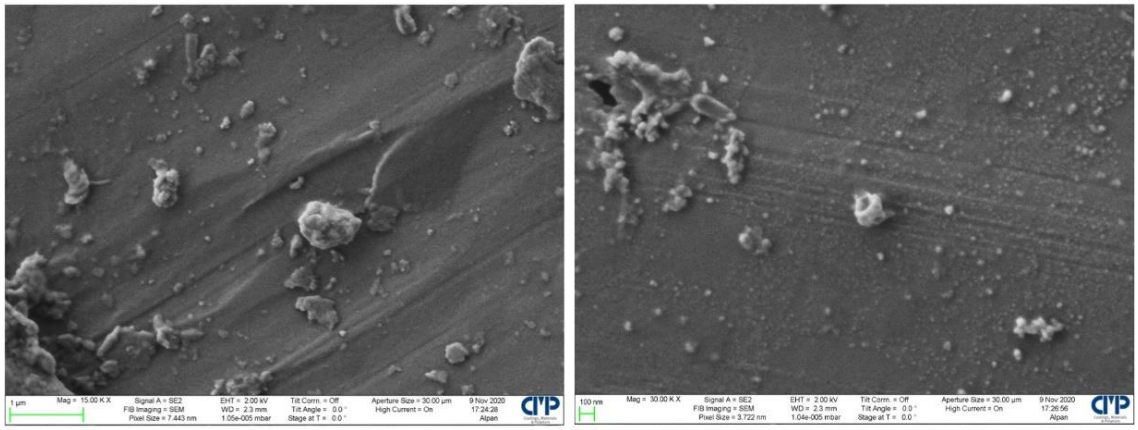


Abbildung A-47 REM-Aufnahmen der hochverdünnten PE-I-IPDA Probe (0,01 mg/ml); links) 15.000 x, rechts) Vergrößerung 30.000 x

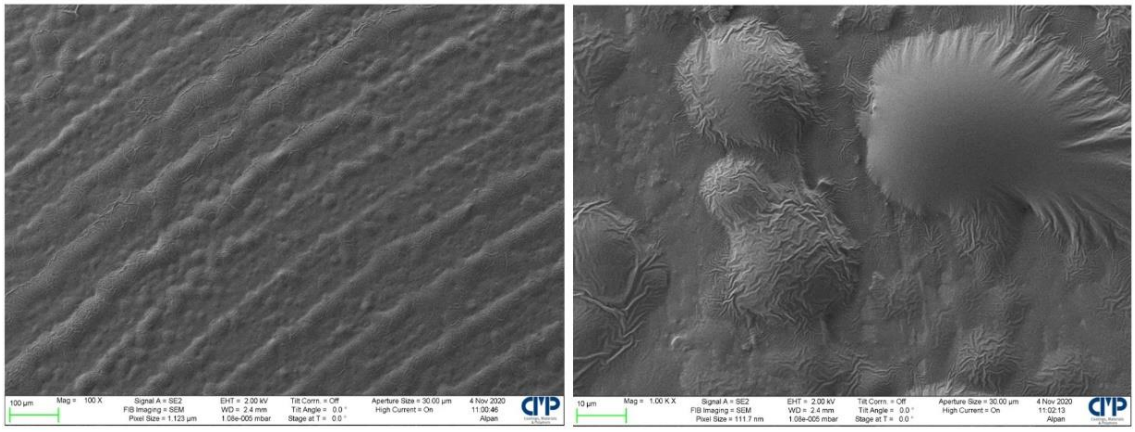


Abbildung A-48 REM-Aufnahmen der verdünnten PE-I-HDA Probe (1 mg/ml); links) Vergrößerung 100 x und rechts) Vergrößerung 1.000 x

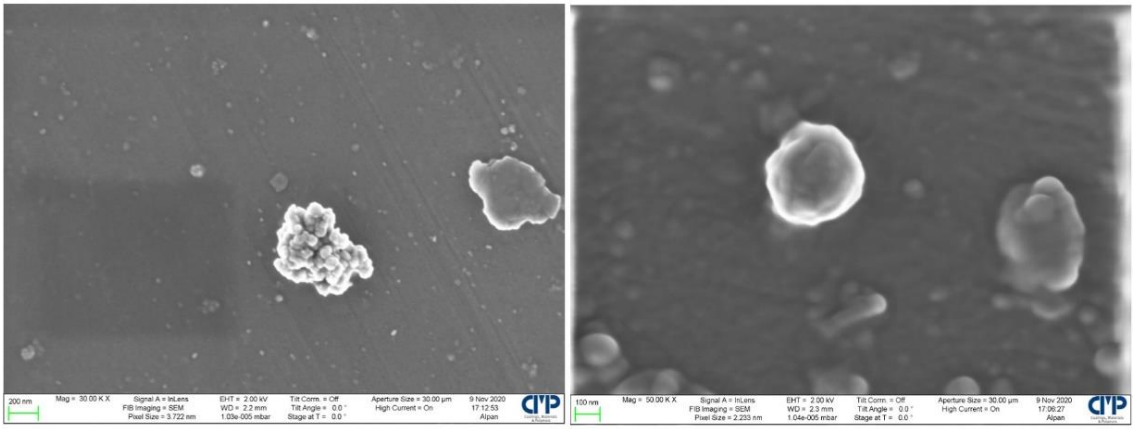


Abbildung A-49 REM-Aufnahmen der hochverdünnten PE-I-HDA Probe (0,01 mg/ml); links) 30.000 x, rechts) Vergrößerung 50.000 x

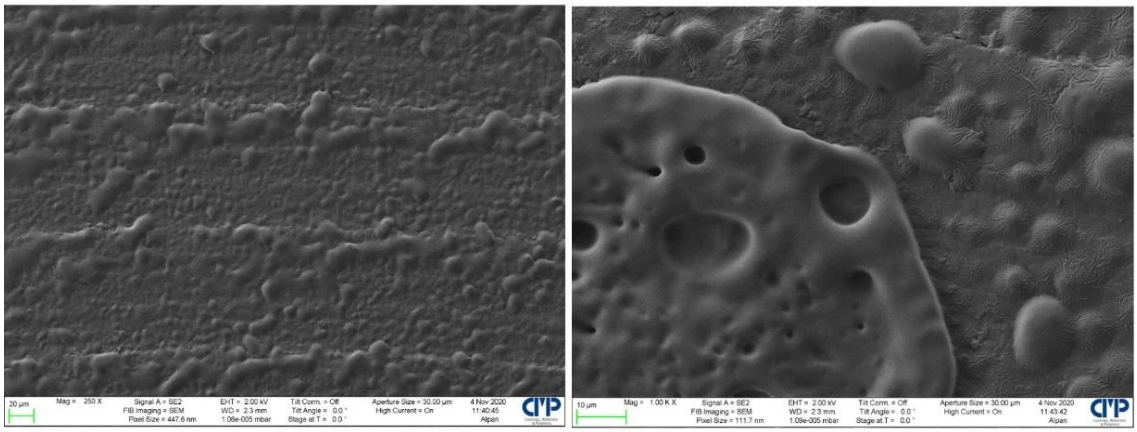


Abbildung A-50 REM-Aufnahmen der verdünnten PE-I-PACM20 Probe (1 mg/ml); links) Vergrößerung 250 x und rechts) Vergrößerung 1.000 x

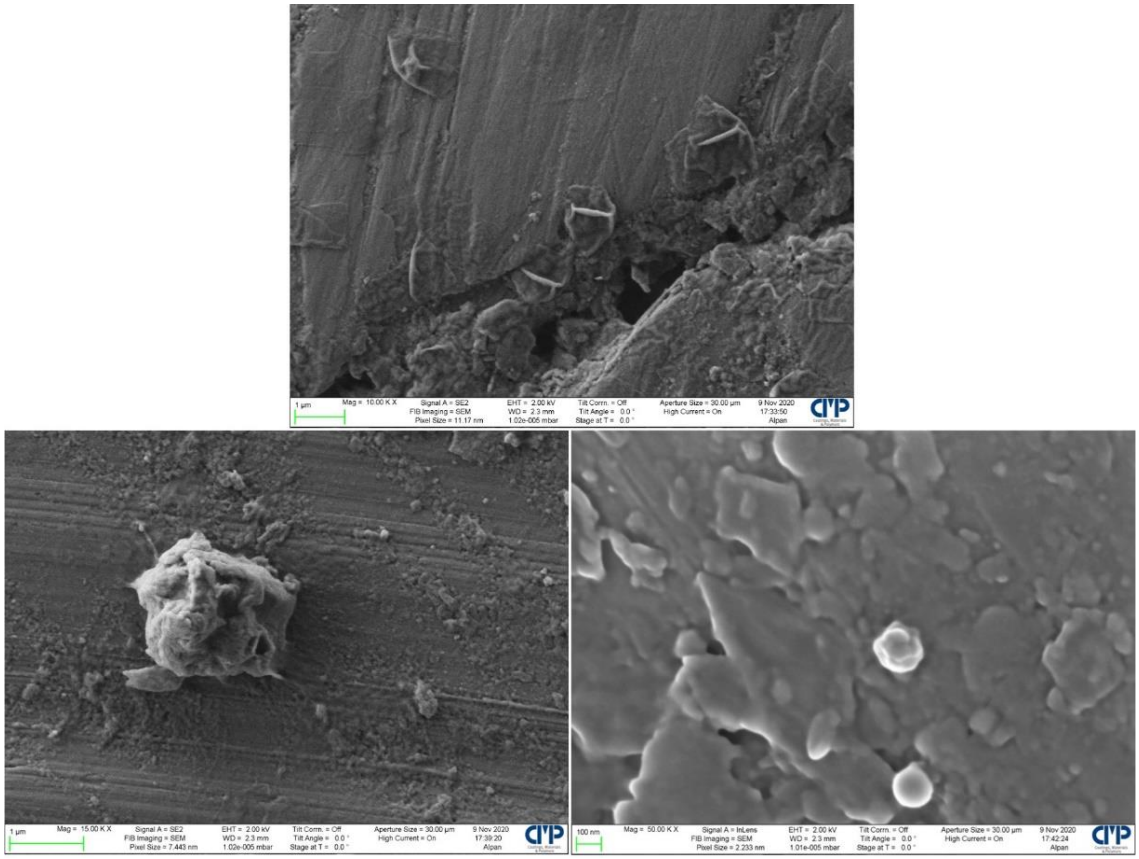


Abbildung A-51 REM-Aufnahmen der hochverdünnten PE-I-PACM20 Probe (0,01 mg/ml); oben) 10.000 x, unten-links) Vergrößerung 15.000 x und unten- rechts) Vergrößerung 50.000 x

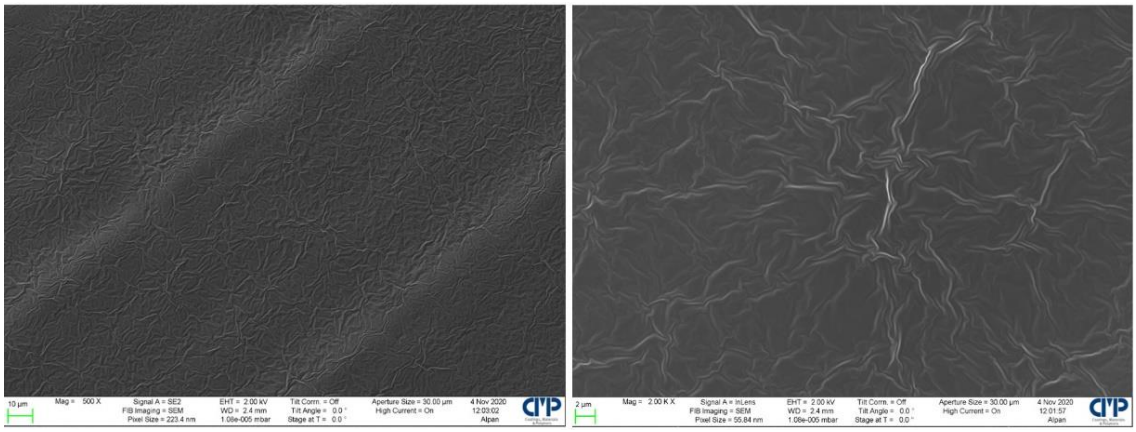


Abbildung A-52 REM-Aufnahmen der verdünnten PE-I-AAla Probe (1 mg/ml); links) Vergrößerung 500 x und rechts) Vergrößerung 2.000 x

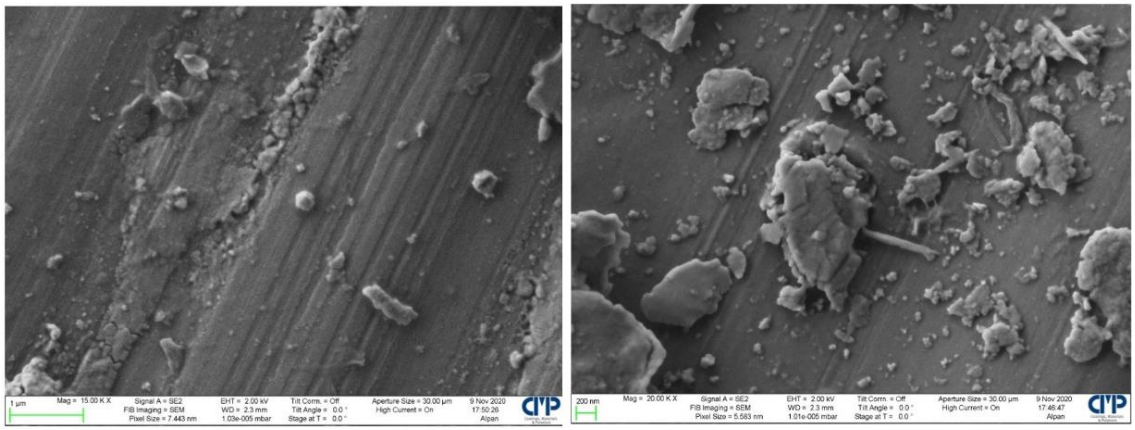


Abbildung A-53 REM-Aufnahmen der hochverdünnten PE-I-AAla Probe (0,01 mg/ml); links) 15.000 x, rechts) Vergrößerung 20.000 x