

Funktionspolymere · kontrollierte radikalische Polymerisation · Polymerarchitekturen · Nanokomposite

Funktionspolymere sind Materialien, die bei der Anwendung eine oder mehrere gewünschte Eigenschaften oder Effekte bewirken. Mit zunehmender Funktionalität und für ausgewählte Anwendungen weisen Funktionspolymere anspruchsvolle chemische Strukturen und Polymerarchitekturen auf. Gleichzeitig steigt der Anspruch an die Synthese dieser Materialien, die auch durch wirtschaftliche und technische Prozesse zugänglich sein sollten. Die vorliegende Übersicht beschreibt einige ausgewählte Synthesekonzepte für Funktionspolymere, sowie einige Anwendungsbeispiele der damit hergestellten Polymeren. Die hier beschriebenen Synthesemethoden basieren auf der kontrollierten freien radikalischen Polymerisation mit unterschiedlichen Kontrollsystemen und umfassen sowohl Blockcopolymere, Stern- und Kammstrukturen als auch endgruppenfunktionalisierte Oligomere und Polymere. Bei den Anwendungsbeispielen wird insbesondere der Einsatz von ausgewählten Polymerstrukturen für die Herstellung von Polypropylen-Nanokompositen vorgestellt.

Controlled Synthesis and Applications of Functional Polymers

Functional polymers · Controlled radical polymerisation · Polymer architecture · Nanocomposites

Functional polymers are materials with tailor-made properties providing specific effects in use. Demanding chemical structures and polymer architectures are requested for increasing functionality and for selected applications. The synthesis of these materials is increasingly challenging as they should be accessible through economical and technical processes. The present overview reports several selected synthetic concepts for functional polymers and their applications. The described synthetic methods are based on free radical controlled polymerisation with various control systems and cover the synthesis of block copolymers, star and comb structures as well as end functionalized oligomers and polymers. The application examples show in particular the use of selected polymer structures for manufacturing polypropylene nanocomposites.

Funktionspolymere durch kontrollierte Reaktionen und ihre Anwendungen¹

Kontrollierte freie radikalische Polymerisation: Verfahren und Mechanismus, Möglichkeiten und Grenzen

Die radikalische Polymerisation ist die am weitesten verbreitete Polymerisationsmethode bei der Herstellung von technischen Kunststoffen wie Polystyrol, LDPE, PVC oder Poly(meth)acrylaten, verträglich mit sehr vielen Monomeren und Polymerisationsprozessen (Substanz, Lösung, Emulsion, Suspension). Die Verfahren sind verhältnismäßig kostengünstig und, da eine gewisse Toleranz gegenüber Verunreinigungen vorhanden ist, ist der Reinigungsaufwand für die verwendeten Monomeren nicht übertrieben hoch. Der radikalische Polymerisationsprozess wird jedoch kinetisch durch Initiierung, Kettenwachstum und Abbruchreaktionen entweder durch Disproportionierung oder Rekombination bestimmt. Als Folge davon ist die individuelle Kette nur für eine bestimmte Zeit polymerisationsaktiv und wird dann unwiderruflich terminiert. Dadurch wird eine relativ breite Molekulargewichtsverteilung erhalten. Die Synthese von Blockcopolymeren oder Reinitiierung der Polymerkette bzw. Herstellung von Makroinitiatoren mit einem weiteren Polymerwachstum ist in der Regel nicht möglich.

Sogenannte lebende Polymerisationen wie z.B. die anionische Polymerisation ermöglichen eine Kontrolle des Polymerisationsprozesses und die Synthese von Polymeren mit definierten Strukturen. Das zu erreichende Molekulargewicht ist berechenbar, da es eine lineare Funktion des Umsatzes und der Initiatorkonzentration ist. Da alle Ketten gleichzeitig starten und im idealen Fall keine Abbruchreaktionen erfolgen, werden Polymere mit engen Molekulargewichtsverteilungen erhalten. Die Polymerisation

geht stetig voran bis das Monomere verbraucht ist, weitere Monomerzugabe lässt die Polymerisation fortschreiten. Definierte Blockcopolymere und endgruppenfunktionalisierte Polymere sind zugänglich. Allerdings ist der Anspruch an Monomerreinheit und Reaktionsführung ausgeprägt. Die Verfahrenskosten sind daher in der Regel vergleichsweise hoch.

Die lebende freie radikalische Polymerisation oder kontrollierte freie radikalische Polymerisation („Controlled Free Radical Polymerisation“, CFRP) vereinigt die Vorteile der radikalischen Polymerisation mit Aspekten der anionischen Polymerisation. Es besteht damit eine verhältnismäßig einfache Methode definierte Polymerstrukturen zu synthetisieren, neue Polymerstrukturen aufzubauen und komplexe Polymerarchitekturen zugänglich zu machen.

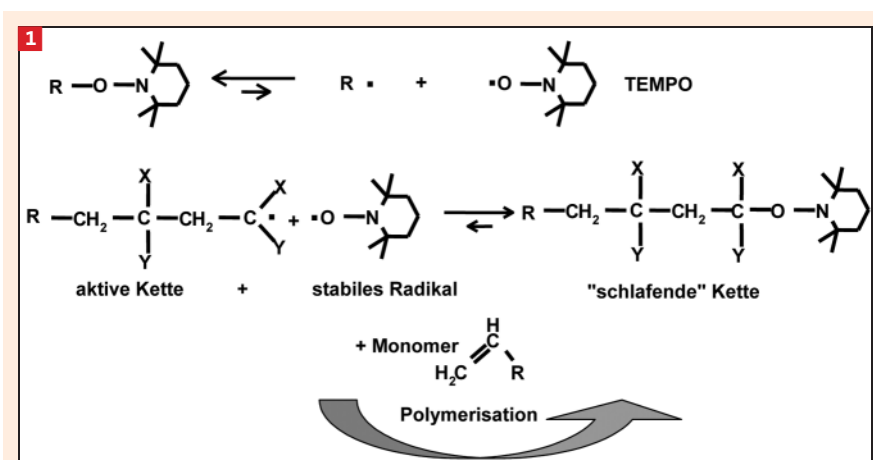
Heute werden vorwiegend drei Verfahren der lebenden radikalischen Polymerisation untersucht bzw. schon industriell eingesetzt [1–3], die nitroxylkontrollierte CFRP, ATRP („Atomic Transfer Radical Polymerisation“) und RAFT („Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer“). Einige weitere Möglichkeiten der kontrollierten radikalischen Polymerisationen wurden ebenfalls publiziert wie die Iniferter („Initiator Transfer Agent Terminator“) Technologie [4] oder die Kontrolle mittels 1,1-Diphenylethylen [5], Iodverbindungen [6] oder Borverbindungen [7] mit jeweils individuellen Vor- und Nachteilen.

Autor

R. Pfaendner, Lampertheim

Korrespondenz:
Rudolf Pfaendner
Ciba Spezialitätenchemie GmbH
Chemiestr.
68623 Lampertheim
e-mail:
rudolf.pfaendner@cibasc.com

¹ Erweiterte Version des Vortrags anlässlich der Fachtagung „Funktionale Polymere“ SKZ Würzburg 17.05.2006



1 Mechanismus der freien radikalischen Polymerisation mit Nitroxylverbindungen

Nitroxylkontrollierte CFRP

Die überraschende Möglichkeit einer Radikalpolymerisation praktisch ohne Terminierungsreaktionen wurde mit Alkoxyaminen (NOR) von D. H. Solomon und Mitarbeitern gefunden [8–10]. Sterisch gehinderte NOR Verbindungen initiieren durch thermische Spaltung die Polymerisation mittels Radikalen und gleichzeitig wird die wachsende Polymerkette durch das korrespondierende Nitroxylradikal terminiert. Da dieser Schritt thermisch reversibel ist (es wird nach der Reaktion mit dem Monomeren eine neue NOR-Gruppe gebildet), schreitet die Polymerisation unter geeigneten Bedingungen voran im Sinne einer quasi lebenden Polymerisation. Nahezu 10 Jahre später wurde dieses Prinzip durch Zugabe von Nitroxylradikalen zu Peroxid initiierten Polymerisationen durch Georges und Mitarbeitern [11] wieder aufgenommen und von zahlreichen Arbeitsgruppen ausgebaut [12–14]. Mechanistisch beruht die nitroxylkontrollierte freie radikalische Polymerisation auf einem Gleichgewicht zwischen aktiven Radikalketten und einer „schlafenden“ Kette (Abb. 1). Es gibt grundsätzlich zwei Möglichkeiten der kontrollierten Polymerisationsreaktion mit Nitroxylverbindungen:

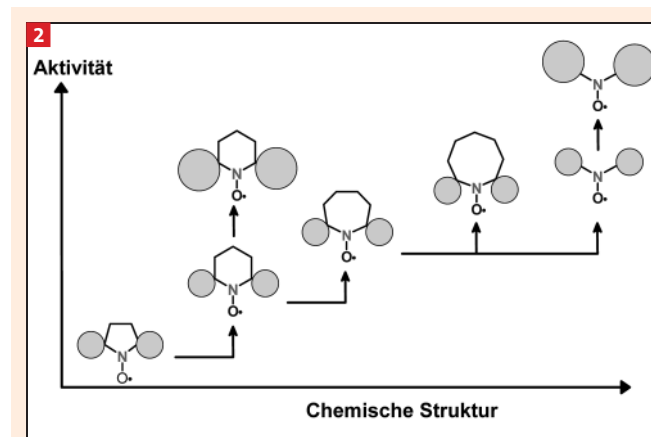
- Verwendung einer geeigneten Nitroxyl-etherverbindung (NOR), die gleichzeitig als Initiator und als Kontrollagens wirkt
- Verwendung der Kombination eines Radikalbildners z.B. von einem Peroxid als Initiator in Kombination mit einem Nitroxylradikal.

In beiden Fällen startet die Polymerisation durch Reaktion des Initiatorradikals mit dem Monomer gefolgt von der unmittelbaren Terminierung der wachsenden Kette mit dem Nitroxylradikal. Eine thermische Spaltung der Nitroxylendgruppe ermöglicht

die Reaktion des resultierenden Makroinittiatorradikals mit einem weiteren Monomeren. Durch Wiederholung dieser Schritte erreicht man eine Polymerstruktur. Terminierungsreaktionen zwischen Makroradikalen oder Nitroxylradikalen untereinander finden nicht statt. Abweichungen von der lebenden Polymerisation findet man in der Regel nur bei hohen Molekulargewichten, hohen Umsätzen oder sehr langen Reaktionszeiten. Experimentell ermittelt man trotzdem im Vergleich zur anionischen Polymerisation einen höheren Gehalt an nicht reaktiven („toten“) Ketten, der allerdings in der Regel 5–10 % nicht überschreitet. Das als Zwischenprodukt vorhandene Radikal ist identisch mit dem Radikal der klassischen radikalischen Polymerisation, allerdings ist es unblockiert nur kurze Zeit aktiv. Deshalb benötigt der kontrollierte Polymerisationsprozess mehr Zeit und die notwendigen Reaktionszeiten für hohen Umsatz werden länger, d.h. anders ausgedrückt: Kontrolle der Reaktion verbraucht Zeit.

Welche Nitroxyl-Moleküle können bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation eingesetzt werden? Die Moleküle basieren meist auf sterisch gehinderten Piperidinderivaten wie z.B. auf TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl) oder auf davon abgeleiteten Verbindungen. Die Struktur des Nitroxylderivates ist entscheidend für den Erfolg der Kontrolle. Zunehmender Raumanpruch der Substitution in der Umgebung zur NOR Gruppe verlängert die C-O Bindung und schwächt sie damit. Sterische Faktoren erhöhen darüberhinaus die Reaktionsentropie. Allerdings darf die sterische Beanspruchung auch nicht zu extrem sein, da dann wiederum die Kontrolle verloren geht [15]. Polare Faktoren können die Bindungsdissoziationsenergie beeinflussen. Mit diesen angepassten Maßnahmen (Abb. 2, [16]) ist es möglich sehr wirksame Nitroxylmoleküle zu synthetisieren, die die Polymerisationszeiten verkürzen und die Polymerisationstemperaturen, die bei TEMPO oberhalb von 130°C liegen, zu reduzieren. Weiterhin werden durch die Struktur der Nitroxylgruppe auftretende Nebenreaktion bei der Polymerisation beeinflusst bzw. minimiert wie die Disproportionierung der NOR-Gruppe zu Hydroxylamin und Alken. Diese Nebenreaktion ist verantwortlich für die Schwierigkeiten bei der Polymerisation von Methacrylaten mit einfachen Tertramethylpiperidin-Derivaten. Zusätzlich beeinflusst die thermische und hydrolytische Stabilität der Nitroxylkomponente das geeignete Fenster für eine effektive Polymerisation und die Möglichkeit auf Wasser basierende Prozesse (Emulsion, Suspension) zurückzugreifen.

Stärker sterisch gehinderte Nitroxyl-Verbindungen sind in der Lage eine Vielzahl von Monomeren zu polymerisieren, z.B. Acrylate, Styrol und Styrolerivate, Acrylnitril und sogar Isopren, Butadien und selbst



2 Einfluß der Struktur der Nitroxylverbindung auf die Aktivität der kontrollierten radikalischen Polymerisation

Vinylchlorid [17] und Methacrylate [18] mit allen daraus resultierenden Blockcopolymerstrukturen.

Im Vergleich mit anderen kontrollierten Polymerisationsmethoden benötigt die auf Nitroxylen basierende Methode weder Halogene noch Metallkomplexe, d.h. die Reinigung der resultierenden Polymeren ist vergleichsweise einfach. Die Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen unterschiedlicher Struktur ist sehr hoch. Die chemische Stabilität der Endgruppe und die relativ einfache Anpassung des Systems auf die Zielmoleküle macht die nitroxylkontrollierte Polymerisation attraktiv und universell einsetzbar. Mittlerweile wurde auch die industrielle Umsetzbarkeit gezeigt.

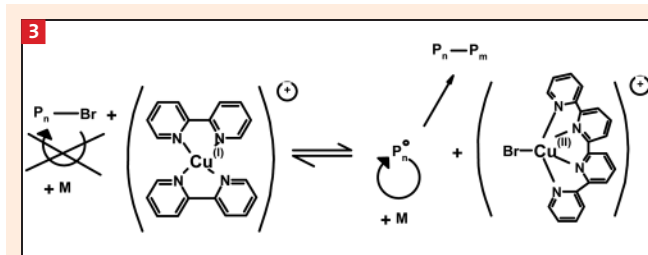
ATRP („Atomic Transfer Radical Polymerisation“)

Eine andere Methode der kontrollierten radikalischen Polymerisation ist die ATRP („Atom Transfer Radical Polymerisation“ [19, 20]), die insbesondere von K. Matyjaszewski und M. Sawamoto untersucht wurde. Kern dieses Verfahrens sind Alkylhalogenide als Initiatoren und Metallkomplexe (hauptsächlich Kupfer mit Aminliganden), wobei die Radikale durch einen vom Übergangsmetall katalysierten Redoxprozess erzeugt werden (Abb. 3). In einem ersten Schritt wird ein Halogen vom Initiator zum Metallkomplex transferiert. Sodann geht das Halogen zum Polymerradikal über und erzeugt die schlafende Kette. In einem reversiblen Prozess oszilliert dabei das Metall zwischen zwei Oxidationsstufen (z.B. CuI und CuII), in der oxidierten Form ist die Kette entsprechend aktiv.

Mit ATRP lassen sich Styrol, Methacrylate, Methacrylamide, Diene, Acrylnitril und andere Monomere polymerisieren. Besonders Polymethacrylate lassen sich im Gegensatz zur nitroxylkontrollierten Polymerisation einfach herstellen. Optimierungsmöglichkeiten liegen im Liganden und bei der Reaktionsführung. Der Nachteil der ATRP liegt in einem weit komplexeren System und der Notwendigkeit das Metallligandensystem zu optimieren. Die Anwesenheit des Übergangsmetalls kann bei Verarbeitungsschritten nachteilig hinsichtlich der thermischen Stabilität und der Farbe sein, Halogene als Komponenten sind häufig unerwünscht.

RAFT („Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer“)

Die dritte Methode der kontrollierten radikalischen Polymerisation, die sich einer großen Beliebtheit erfreut, ist RAFT („Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer“



3 Mechanismus der freien radikalischen Polymerisation mittels ATRP

[21–23]) (Abb. 4), entwickelt von E. Rizzardo und Mitarbeitern. Dieses Polymerisationsverfahren basiert auf der Insertion eines Monomers in die C-S Bindung einer organischen Thiocarbonylthioverbindung und einer Folge von Additions- und Fragmentierungsschritten. Im ersten Schritt bildet das Polymerradikal durch diese Insertion ein Radikal-Zwischenprodukt, das dann wieder in die Thiocarbonylthio-Verbindung und ein Radikal zerfällt, das entsprechend mit Monomeren reagiert und erneut addiert wird. Im Endeffekt besteht ein Gleichgewicht zwischen den aktiven Polymerradikalen und dem schlafenden Thiocarbonylthio-Zwischenprodukt.

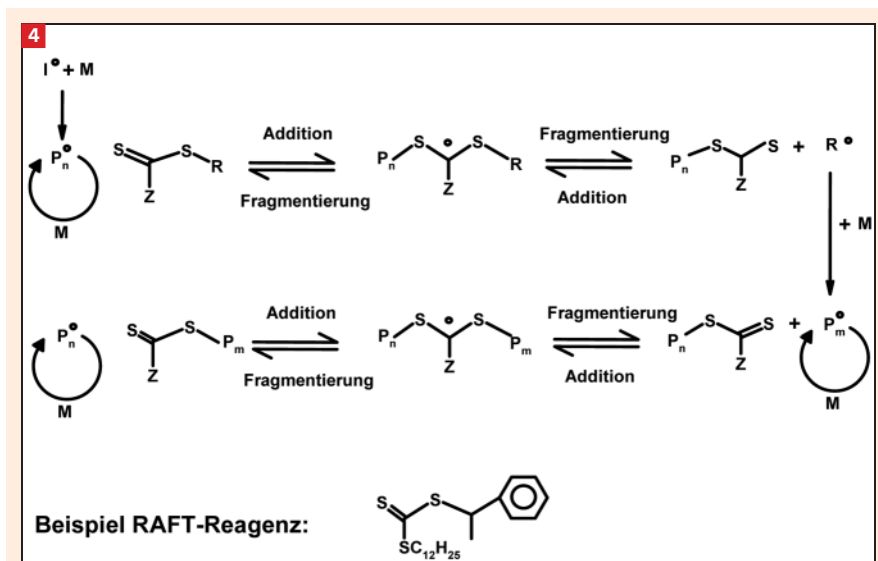
Mit RAFT lassen sich ebenfalls einfach Methacrylatpolymere (sowie Styrol, Vinylacetat, Acrylate, Acrylamide) bei schonenden Bedingungen und hohen Molekulargewichten herstellen. Das Verfahren ist auch für Emulsionsprozesse gut geeignet. Optimierungsmöglichkeiten liegen im wesentlichen in der Struktur des RAFT Agens. Nachteilig bei der RAFT-Polymerisation ist die Anwesenheit der Schwefelverbindungen in nachfolgenden Verarbeitungsschritten, die zu Verfärbungen, Geruchsbildung und

zu einer beeinträchtigten Lichtstabilität von Polymeren führen kann.

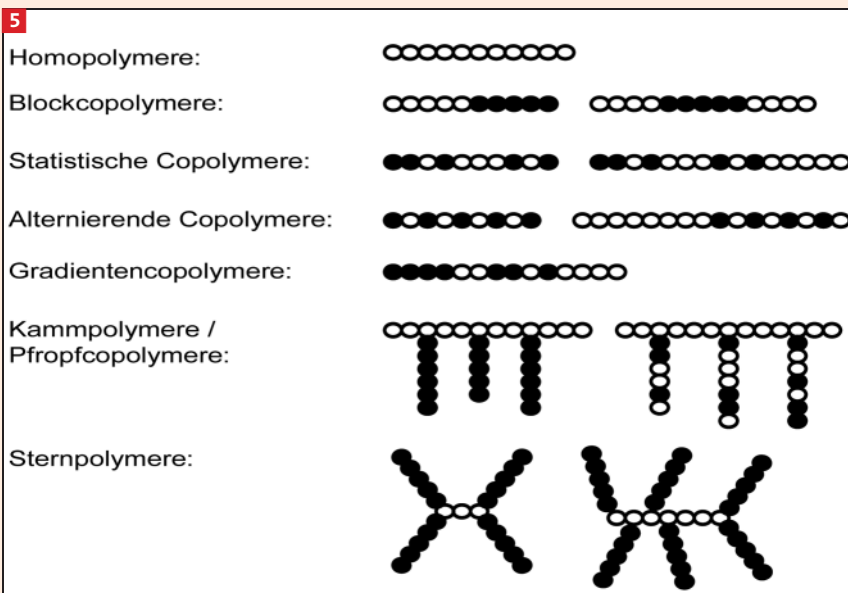
Komplexe Polymerarchitekturen durch kontrollierte radikalische Polymerisation

Ein wesentlicher Aspekt der kontrollierten radikalischen Polymerisation ist die Herstellung von komplexen Strukturen, im einfachsten Fall von Blockcopolymeren (Abb. 5). Grundsätzlich sind alle beschriebenen Methoden wie ATRP, RAFT und die Nitroxylkontrollierten Verfahren geeignet. Voraussetzung ist nur, dass das reversible Kettenende „lebend“ und in der Lage ist ein zweites Monomeres zu polymerisieren. Manche Polymerstrukturen sind dann nicht nur durch Polymerisationsprozesse sondern auch aus den Zwischenprodukten in Pfropfverfahren oder auch durch Extrusionsprozesse erhältlich.

Beispielsweise sind Nitroxylradikale leicht auf ungesättigte Polymere, wie EPDM, zu pflanzen und stehen dann als Startpunkte für eine Folgepolymerisation und die Synthese von Kammpolymeren zur Verfügung. Im einfachsten Fall wird diese Methode zur Modifizierung von unpolaren Polymeren



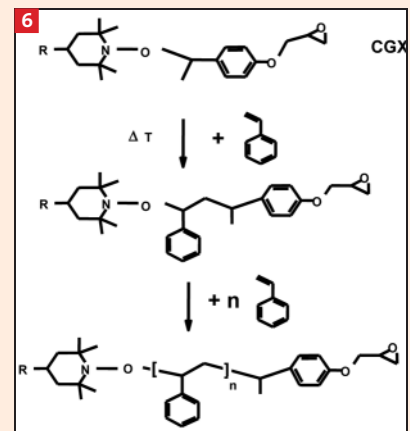
4 Mechanismus der freien radikalischen Polymerisation mittels RAFT



5 Durch kontrollierte radikalische Polymerisation zugängliche Polymerarchitekturen

wie SBS oder EPDM mit polaren Gruppen wie z.B. Maleinsäureanhydrid oder Acrylaten verwendet [24]. Kammpolymere sind entweder im Extruder durch eine Kaskadenreaktion oder auch durch eine nachfolgende Substanzpolymerisation darzustellen, wobei die Methode der Wahl von den Anforderungen wie z.B. vom Comonomergehalt und von der erforderlichen Blocklänge abhängt. Eine weitere Möglichkeit von Pfropfreaktionen ist eine zur oben beschriebenen umgekehrte Vorgehensweise d.h. das Aufpfropfen von nitroxylterminierten Oligomeren oder Polymeren auf bestehende Polymere. Da die CFRP auf dem erwähnten Gleichgewicht zwischen „schlafenden“ Gruppen und aktiven Radikalen basiert, ist unter Extrusionsbedingungen bei Temperaturen oberhalb von 180°C dieses Gleichgewicht zu vergleichsweise hohen Radikalkonzentrationen verschoben. Damit ist die Zahl der reaktiven Gruppen ausreichend um bei üblichen Aufenthaltszeiten im Extruder ein direktes Grafting der Oligomeren auf ein vorgegebenes Polymeres zu erreichen. Die besten Ergebnisse werden dabei ebenfalls mit ungesättigten Polymeren erreicht [24]. Da bei den kontrollierten Reaktionen die Endgruppe stets in der wachsenden Kette vorhanden ist, kann diese gegebenenfalls synthetisch gegen eine funktionelle Gruppe ausgetauscht werden. Zum Beispiel ist beschrieben, dass die RAFT-Endgruppe durch Hydroxid oder Aminzusatz in eine Thiolendgruppe überführt werden kann [23]. Die Halogenendgruppe aus der ATRP kann durch klassische Methoden der organischen Chemie durch nukleophile Substitution

oder elektrophile Addition in funktionelle Gruppen transferiert werden [20]. Die Nitroxylendgruppe wird z.B. durch Zusatz von Maleinsäureanhydrid oder Maleimiden bei erhöhten Temperaturen eliminiert, wobei eine entsprechende Malein-Endgruppe gebildet wird [25]. Allgemein liegen Probleme beim Austausch der Endgruppen allerdings im unvollständigen Umsatz und bei möglichen Nebenreaktionen. Eine elegante Methode für die Synthese von endgruppenfunktionalisierten Oligomeren und Polymeren besteht daher in der CFRP, die über chemisch modifizierte NOR Moleküle initiiert und kontrolliert wird. Eine funktionelle Gruppe an der R Gruppe des NOR Moleküles ermöglicht es, dass jede gestartete Kette eine (zusätzliche) funktionelle Gruppe aufweist. Bei der Initiierung mit einer die Epoxidgruppe enthaltenden NOR-Verbindung (CGX PR 774, Entwicklungsprodukt der Ciba Spezialitätenchemie) besitzt jede Kette durch den Initiierungsschritt an einem Kettenende die Epoxidgruppe (und die Nitroxylgruppe am anderen Ende (Abb. 6)). Das Oligomere/Polymere mit definiertem Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung ist damit reaktiv gegenüber anderen Gruppen wie z.B. von Anhydrid-, von Säure- oder von Amingruppen. Die auf diese Weise synthetisierten epoxidfunktionalisierten Polymeren, z.B. auf der Basis von Polystyrol können direkt eingesetzt werden und wirken per se als Kompatibilisatoren in Polymermischungen. Beispielsweise konnte gezeigt werden, dass sich die mechanischen Eigenschaften einer



6 Endgruppenfunktionalisierte Polymere/Oligomere ausgehend von einem R-funktionalisierten NOR (CGX PR 774)

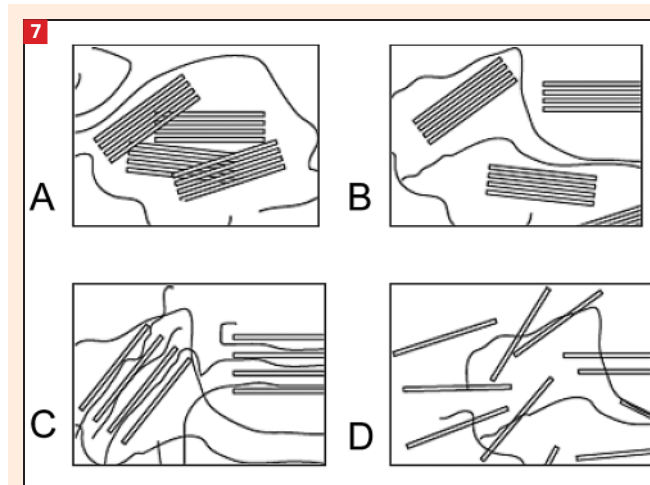
Mischung aus PPO und PA deutlich steigern lassen, wenn ein end-funktionalisiertes PS eingesetzt wird. Die Bruchenergie wird um 250 % und die Dehnung um mehr als 100 % gegenüber dem Ausgangsblend verbessert. Da der einzige Unterschied zu einem nicht funktionalisierten Polymer die reaktive Endgruppe ist, kann davon ausgegangen werden, dass diese Epoxidendgruppen mit den Amin- und Säuregruppen des Polyamids reagieren und die gebildeten chemischen Bindungen für die Modifizierung der Blendeigenschaften verantwortlich sind. Elektronenmikroskopische Aufnahmen verdeutlichen dann auch die verbesserte Dispersion und die kleineren Phasengrößen der Mischung, die letztendlich in den gemessenen mechanischen Verbesserungen resultieren [26, 27].

Anwendungsbeispiele für Funktionspolymere hergestellt über kontrollierte freie radikalische Polymerisation

Eine Reihe von Synthesen von funktionalen Polymeren durch kontrollierte radikalische Polymerisation wurde in der Literatur beschrieben. Als Beispiele -ohne den Anspruch auf Vollständigkeit- sind flüssig kristalline Polymere [28–30], Copolymere aus substituierten Styrolen [31] und Acrylaten [32] für lithographische Prozesse, polymere Photokatalysatoren [33], Klebstoffe [34], Blockcopolymere für Toner in Fotokopiermaschinen [35] und für Inkjet Drucker [36], Halbleiterelemente für z.B. LEDs [37], Kompatibilisatoren [38, 39], fluorhaltige Polymere zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften [40] Latexstabilisatoren für Emulsionspolymerisationen [41] und makroporöse Polymere mit kontrollierter Porengröße [42] zu erwähnen.

Im Gegensatz zur lebenden anionischen Polymerisation lassen sich bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation auch Monomere mit chemisch reaktiven funktionellen Gruppen einsetzen. Bei der Ciba Spezialitätenchemie macht man sich diesen Vorteil bei der Synthese von Pigmentdispersionen und jüngstens von Verlaufsmitteln zunutze, die die ersten Beispiele für eine erfolgreiche Umsetzung des CFRP Konzeptes im industriellen Maßstab darstellen [43–45]. Pigment Dispergiermittel auf der Basis von Blockcopolymeren bestehen aus einem Block mit hoher Pigmentaffinität (z.B. mit Aminogruppen) und einen Block, der mit den weiteren Lackbestandteilen gut verträglich ist (z.B. n-Butylacrylat). Die als Pigmentdispersionen eingesetzten Blockcopolymer-Strukturen, die auch für das jeweilige Pigment maßgeschneidert werden können, bieten eine Reihe von Vorteilen im Einsatzgebiet wie z.B. hohe Stabilität gegenüber Ausflockung, günstiges rheologisches Verhalten, Transparenz und höchsten Glanz.

Ein weiteres Anwendungsbeispiel für die Verwendung der kontrollierten radikalischen Polymerisation sind maßgeschneiderte Copolymerstrukturen für die Herstellung von Nanokompositen. Kunststoff-Nanokomposite auf der Basis von nanoskalierten Schichtsilikaten (z.B. Montmorillonit) weisen sehr gute mechanische Eigenschaftskombinationen bei vergleichsweise niedriger Füllstoffkonzentration auf. Damit der sehr polare Füllstoff mit dem Polymer verträglich wird, erfolgt in einem Aufbereitungsprozess ein Ionenaustausch in der Regel mit langkettigen Aminen zu Ammoniumverbindungen. Diese modifizierten Schichtsilikate führen in der Kunststoffmatrix zunächst zu einer Interkalierung und dann zu einer Exfolierung des Füllstoffs (Abb. 7). Die Polypropylen Nanokomposite nach dem Stand der Technik sind Blends von PP, Maleinsäureanhydrid-gepfropftem PP und organisch modifizierten Schichtsilikaten [46]. Diese weisen allerdings Nachteile hinsichtlich der Verarbeitungs- und Langzeitwärmestabilität auf, da die Ammoniumverbindungen durch Hofmann-Eliminierung zum thermischen Abbau neigen. Bestimmte Blockcopolymerstrukturen, hergestellt über kontrollierte radikalische Polymerisation, sind nun in der Lage als Additive die Herstellung von PP Nanokompositen ohne die übliche Ammoniummodifizierung und ohne weitere Kompatibilisatoren bei vergleichsweise niedrigen Zusatzkonzentrationen zu ermöglichen. In Versuchsreihen wurden dabei verschiedene Copolymerzu-



7 Schematische Darstellung von Kompositstrukturen von Schichtsilikaten in Polymeren (A: agglomerierte Taktoiden; B: individuelle Taktoiden; C: interkalierte Taktoiden; D: exfolierte Schichtsilikate)

sammensetzungen untersucht, die über eine RAFT-Technologie synthetisiert wurden. Vorteilhaft erweisen sich dabei Copolymerer aus vergleichsweise polaren (verträglich mit dem Schichtsilikat) und unpolaren, langkettigen Acrylaten (verträglich mit PP), die das Dispergieren der unmodifizierten Füllstoffe mit niedrigen Additivkonzentrationen (ca. 1% bei 5% Schichtsilikat) erlauben. Als besonders geeignet haben sich Copolymerer aus Octadecylacrylat und Maleinsäureanhydrid oder N-vinylpyrrolidon (Abb. 8) herausgestellt.

Da über die kontrollierte radikalische Polymerisation verschiedene Polymerstrukturen (Block-, Gradienten-, statistische Copolymerer) bei vergleichbarem Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung leicht zugänglich sind, kann der Einfluss der Strukturen auf die Endigenschaften untersucht werden [47]. Es stellt sich dabei heraus, dass in diesem Fall Gradientencopolymerer die besten Eigenschaften im Sinne Dispergierwirkung und resultierender mechanischer Kennwerte liefern. Der Unterschied zu statistischen Copolymeren wird damit

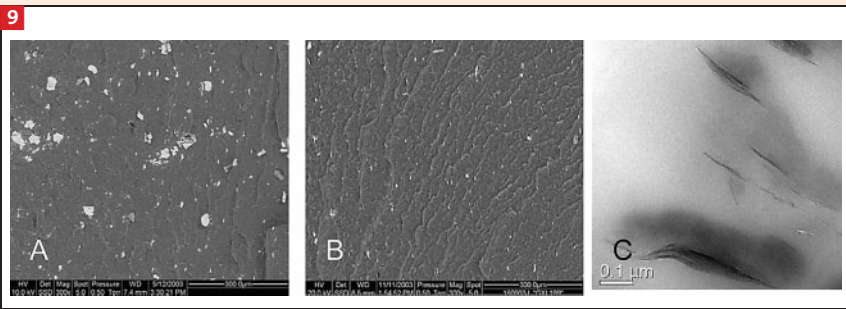
erklärt, dass die über kontrollierte radikalische Polymerisation erhältlichen Additive eine größere Einheitlichkeit und eine engere Molekulargewichtsverteilung ($M_w/M_n < 1.2$) gegenüber konventionellen statistischen Copolymeren (M_w/M_n zwischen 2 und 8) besitzen. Blockcopolymerer gleicher Zusammensetzung haben entgegen der Erwartung in diesem Fall keine Vorteile gegenüber statistischen und Gradienten-Copolymeren.

Die sehr gute Dispergierwirkung der Gradienten-Copolymerer kann durch elektronenmikroskopische Aufnahmen bewiesen werden (Abb. 9). In der Transmissions-Elektronenmikroskopie wird gezeigt, dass die Agglomerate zu Taktoiden aufgebrochen werden, die nur aus wenigen Silikatschichten bestehen. Man findet ebenfalls einzelne Plättchen, womit zumindest eine partielle Exfolierung belegt wird.

Bei den mechanischen Eigenschaftskombinationen und insbesondere bei der Schlagzähigkeit führt diese neue Methode zur Herstellung von Nanokompositen mittels Copolymeren zu entscheidenden Vorteilen

Gradienten-Copolymer	Monomer-Verhältnis	Mn (GPC, PS Standards)	Mw/Mn (GPC)
	3:1	6300	1.3
	3:1	16200	1.2

8 Gradienten-Copolymerer für PP-Nanokomposite



9 Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Polypropylen-Nanokompositen (A: SEM: 5 % Schichtsilikat unmodifiziert; B: SEM 5 % Schichtsilikat + 1 % Copolymer; C: TEM 5 % Schichtsilikat + 1 % Copolymer)

Material	Dehnung [%]	E-Modul [MPa]	Schlagzug-zähigkeit [kJ/m ²]	Vicat-Temperatur [°C]
PP	1000	1500	340	87
PP + 5 % unmod. Schichtsilikat (Cloisite Na ⁺)	20 - 40	1700	120	95
PP Nanokomposit nach dem Stand der Technik (Cloisite 20 A + PP-g-MAH)	40	2200	150	89
PP + 5 % unmod. Schichtsilikat + 1 % Copolymer	300	2000	340	94

10 Eigenschaften von Polypropylen-Nanokompositen

gegenüber den klassischen Prozessen mittels ammoniummodifizierten Schichtsilikaten (Abb. 10). Weiterhin ist die Vicat-Temperatur höher und das Material ist per se thermisch wesentlich stabiler während der Verarbeitung und mit Hinblick auf die Langzeitwärmestabilität [48].

Kontrollierte radikalische Polymerisation: Eine Technik mit Zukunft

Die kontrollierte radikalische Polymerisation (CFRP) auf der Basis von Nitroxylverbindungen, ATRP oder RAFT ist ein Verfahren, das die gezielte Herstellung von Funktionspolymeren mit Blockstrukturen und komplexer Architektur in vergleichsweise einfacher Weise erlaubt, sofern optimierte Prozesse verwendet werden.

Die industrielle Umsetzbarkeit der nitroxylkontrollierten radikalischen Polymerisation konnte mittlerweile bei der Herstellung von Pigmentdispersionen bewiesen werden. Pfropfreaktionen und die Kombination von Polymerisationsreaktionen und Kondensationsreaktionen bei endfunktionalisierten Polymeren sind weitere Variati-

onsmöglichkeiten, vorteilhaft z.B. für die Synthese von Kammpolymeren. Mögliche Anwendungen der Produkte sind Kompatibilisatoren für Polymermischungen, Polymeradditive, Barrierematerialien und Polymere für die Elektronik. Additive auf der Basis von über CFRP hergestellten Copolymeren erlauben die Herstellung von Nanokompositen aus unmodifizierten Schichtsilikaten durch eine sehr gute Dispergierwirkung. In den vielfältigen Möglichkeiten zur Synthese von gezielten Polymerstrukturen durch die kontrollierte radikalische Polymerisation liegt ein einmaliges Innovationspotential, das heute erst am Anfang der wirtschaftlichen Nutzung steht.

Danksagung

Die vorgestellten Ergebnisse beruhen auf synthetischen Arbeiten, die an verschiedenen Standorten der Ciba Spezialitätenchemie und im Rahmen einer Kooperation mit dem Commonwealth Research Centre for Polymers, Melbourne, Australien durchgeführt wurden. Stellvertretend für die zahlreichen involvierten Mitarbeiter und Kollegen, sei an dieser Stelle Dr. Hendrik

Wermter in Lampertheim, Dr. Tobias Hintermann und Dr. Clemens Auschra in Basel, sowie Dr. Graeme Moad und Guoxin Li in Melbourne gedankt, auf deren Ergebnisse und Publikationen hier zurückgegriffen wurde.

Literatur:

[1] N. Cardi, F. Garbassi, M. Laus, R. Po, K. Sparnacci, *Polymer News* **30** (2005) 110.
 [2] D. A. Shipp, *J. Macromol. Sci. Part C: Pol. Rev.* **45** (2005) 171.
 [3] K. Matyjaszewski, T. Davies, *Handbook of Radical Polymerisation*, Hoboken 2002 (Wiley).
 [4] T. Otsu, A. Matsumoto, *Adv. Pol. Sci.*, **136** (1998) 75.
 [5] P. C. Wieland, B. Raether, O. Nuyken, *Macromol. Rapid Comm.* **22** (2001) 700.
 [6] M. Tatemoto, *Polym. Mater. Encyclopedia* **5** (1996) 3847.
 [7] T. C. Chung, US 6515088 (2003).
 [8] D. H. Solomon, E. Rizzardo, P. Cacioli, EP 135280 (1985).
 [9] E. Rizzardo, *Chemistry in Australia*, **1–2** (1987) 32.
 [10] D. H. Solomon, *J. Pol. Sci. Part A: Polym. Chem.* **43** (2005) 5748.
 [11] M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromol.* **26** (1993) 2987.
 [12] C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Hart, *Chem. Rev.* **101** (2001), 3661.
 [13] H. S. Bisht, A. K. Chatterjee, *J. Macromol. Sci. – Polym. Rev. C* **41** (2001) 139.
 [14] M. F. Cunningham, *C. R. Chimie* **6** (2003) 1351.
 [15] K. O. Siegenthaler, A. Studer, *Macromol.* **39** (2006) 1347.
 [16] T. Hintermann, A. Kramer, P. Nesvadba, J. Fink, *Polymer Preprints* **43** (2002) (2), 86.
 [17] D. Braun, *J. Vinyl Addit. Technol.* **11** (2005) 86.
 [18] J. Fink, R. Pfäendner, „New alkoxyamines for innovative applications of nitroxyl mediated polymerization“, Vortrag, 9th International Symposium on Organic Free Radicals, Corsica, France, June 2004.
 [19] K. A. Davies, K. Matyjaszewski, *Adv. Pol. Sci.* **159** (2002) 1.
 [20] K. Matyjaszewski, J. Xia in [3], S. 523.
 [21] E. Rizzardo, G. F. Meijs, S. H. Thang, WO 8804304 (1988).
 [22] C. Barner-Kowollik, T. P. Davis, J. P. A. Heuts, M. H. Stenzel, P. Vana, M. Whittaker, *J. Pol. Sci. Part A: Polym. Chem.* **41** (2003) 365.
 [23] J. Chiefari, E. Rizzardo in [3], S. 629.
 [24] R. Pfäendner, J. Fink, M. Roth, H. Chin, „Reactive processing based on nitroxyl chemistry: a new way for polymer architecture“, Vortrag, Additives 2003, San Francisco, April 2003.
 [25] E. Harth, C. J. Hawker, W. Fan, R. M. Waymouth, *Macromol.* **34** (2001) 3856.
 [26] H. H. Chin, ANTEC Conference Proceedings (2002) 1329.
 [27] H. H. Chin, ANTEC Conference Proceedings (2003) 1572.
 [28] C. A. Barbosa, A. S. Gomes, *Polymer Bulletin* **41** (1998) 15.
 [29] X. Wan, Y. Tu, D. Zhang, Q. Zhou, *Polym. Int.* **49** (2000) 243.
 [30] M. C. Bignozzi, C. K. Ober, M. Laus, *Macromol. Rapid Comm.* **20** (1999) 622.

- [31] M. C. Bignozzi, C. K. Ober, A. J. Novembre, C. Knurek, *Polymer Bulletin* **43** (1999) 93.
- [32] C. J. Hawker „Design of advanced materials for the next generation of computers using living free radical procedures“, Vortrag, Commercialization of Controlled Polymer Synthesis, San Francisco, CA, September 1999.
- [33] M. Nowakowska, S. Zapotoczny, A. Karewicz, *Macromol.* **33** (2000) 7345.
- [34] M. Husemann, S. Zöllner, WO 03/080689 (2003).
- [35] M. Georges, R. P. N. Veregin, G. K. Hamer, P. M. Kazmaier, EP 0621878 (1994).
- [36] M. Schrope, *New Scientist*, 20. Febr. 1999, 40.
- [37] U. Stalmach, B. de Boor, C. Videlot, P. F. van Hutten, G. Hadzioannou, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 5464.
- [38] J. Kim, J. Kwak, D. Kim, *Polym. Adv. Technol.* **14** (2003) 58.
- [39] E. Saldivar Guerra, A. Gonzales Montiel, WO 2004/009645 (2004).
- [40] C. Farcet, C. Burguiere, B. Charleux, *Colloidal Polymers Synthesis and Characterization*, Herausgeber: A. Elaissari, New York 2003 (Marcel Dekker), Kap. 2.
- [41] P. Lacroix-Desmazes, B. Ameduri, B. Boutevin, *Collect. Czech. Chem. Comm.* **67** (2002) 1383.
- [42] E. C. Peters, F. Svec, J. M. J. Frechet, *Macromol.* **32** (1999) 6377.
- [43] C. Auschra, E. Eckstein, A. Mühlebach, M.-O. Zink, F. Rime, *Progress in Organic Coatings* **45** (2002) 83.
- [44] C. Auschra, E. Eckstein, F. Pirrung, P. Harbers, *European Coatings Journal*, 2004 (6), 26.
- [45] C. Auschra, E. Eckstein, R. Knischka, F. Pirrung, P. Harbers, *European Coatings Journal* 2005 (4), 156.
- [46] M. Biswas, S. S. Ray, *Adv. Pol. Sci.* **155** (2001) 170.
- [47] G. Moad, K. Dean, L. Edmond, N. Kukaleva, G. Li, R. T. A. Mayadunne, R. Pfaendner, A. Schneider, G. Simon, H. Wermter, *Macromol. Symp.* **233** (2006) 170.
- [48] H. Wermter, R. Pfaendner, G. Moad, „How to extend life of nanocomposites“, Vortrag, Eurofillers, Bruges, Belgien, Mai 2005.