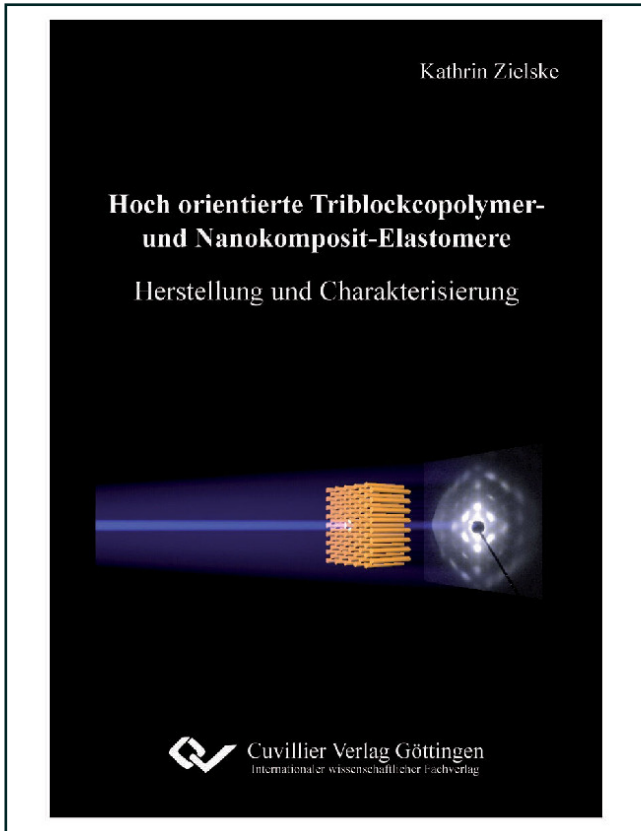




Kathrin Zielske (Autor)  
**Hoch orientierte Triblockcopolymer und  
Nanokomposit-Elastomere**  
Herstellung und Charakterisierung



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/825>

Copyright:  
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany  
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

### 2.1.1 Chemische Struktur der Triblockcopolymerer SBS und SIS

Im Handel sind die Triblockcopolymerer Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol (SBS, PS-PB-PS) und Polystyrol-Polyisopren-Polystyrol (SIS, PS-PI-PS) unter dem Namen *KRATON*<sup>TM</sup>(Shell) bekannt. Hierbei handelt es sich um Styrolblockcopolymerer (Abbildung 2.1-2).



Abbildung 2.1-2 : Schematische Darstellung des Polystyrol-Polybutadien-Polystyrol Triblockcopolymerers.

Als *KRATON*<sup>TM</sup> *D*<sup>16</sup> werden die im Mittelblock ungesättigten SBS- oder SIS-Triblockcopolymerer bezeichnet. Diese Triblockcopolymerer gehören zur Gruppe der thermoplastischen Elastomere. Das Styrol-Segment ist bei Raumtemperatur hart und spröde. Bei höheren Temperaturen jedoch werden die Segmente weich und sehr leicht verformbar. Nach dem Abkühlen werden die ursprüngliche Härte sowie physikalischen Eigenschaften wieder hergestellt. Das Butadien-Segment bzw. das Isopren-Segment stellt bei Raumtemperatur den weichen, elastomeren Teil des Systems dar (Abbildung 2.1-3).

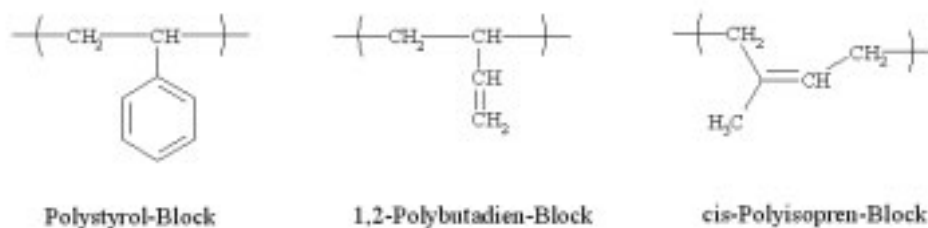


Abbildung 2.1-3: Struktur der SBS- und SIS-Blöcke.

Da die beiden Blöcke einander unverträglich sind, findet beim Mischen beider innerhalb des Bulkmaterials eine Phasenseparation statt. Durch die kovalente Verknüpfung der Blöcke kommt es zur Domänenbildung im mikroskopischen Bereich. Die Form der Domänen hängt

von den Volumenanteilen der beiden Phasen ab (siehe dazu 2.2.2). Die physikalischen Eigenschaften dieser Triblockcopolymer setzen sich aus denen der Homopolymeren zusammen. Infolgedessen weist das SBS-Triblockcopolymer zum Beispiel zwei charakteristische Glasübergangstemperaturen  $T_G$  auf (Abbildung 2.1-4).

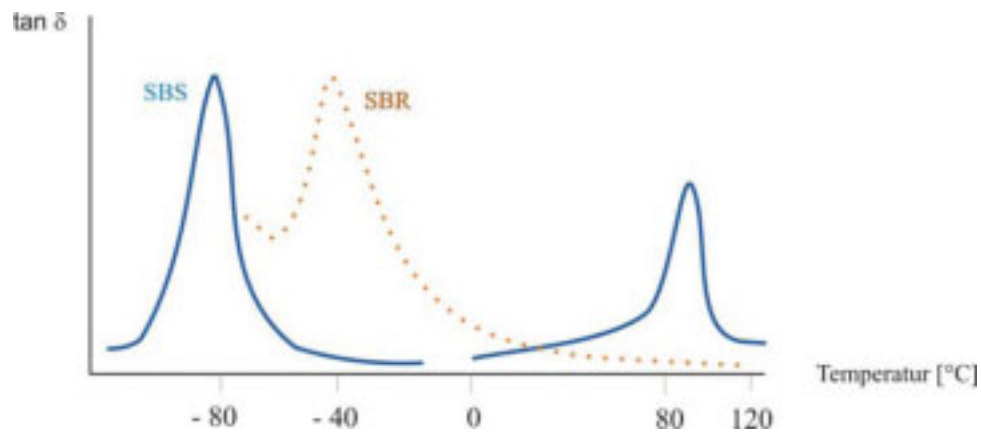


Abbildung 2.1-4: Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Verlustfaktors  $\tan \delta$  von SBS und SB-Kautschuk.

Anwendung findet das Polymer SBS vorwiegend in Lebensmittelverpackungen, wie zum Beispiel thermogeformten Bechern und Deckeln, in Schuhen, Schwimfflossen und Fahrradlenkergriffen sowie im Fahrzeugbau.

### 2.1.2 Synthese von Polymeren bzw. Triblockcopolymeren (SBS, SIS)

Es gibt unterschiedliche Synthesemöglichkeiten, um Polymere herzustellen. Allgemein werden bei der Herstellung die einzelnen Monomerbausteine über bestimmte Mechanismen miteinander verknüpft. Hierbei wird zwischen dem Kettenwachstum und der Stufenreaktion als zugrunde liegendem Mechanismus unterschieden.<sup>17</sup> Bei letzterer werden die Monomerbausteine schrittweise über Kondensations- oder Additionsreaktionen miteinander verbunden. Die Sequenz des Polymers wird kontinuierlich aufgebaut und erst am Ende der Reaktion liegen die gewünschten Polymerketten vor (Abbildung 2.1-5).

Bei der Kettenwachstumsreaktion werden Monomere an aktivierte Polymerketten geknüpft, wobei auch bereits vorhandene Polymerkettensegmente zu einer größeren Kette zusammenwachsen können. Die Reaktion wird mit einem Initiator, der radikalisch oder

ionisch sein kann, gestartet. Gestoppt wird das Kettenwachstum durch Abbruchreaktionen. Bei diesem Mechanismus liegen ab einem sehr frühen Zeitpunkt der Synthese sehr viele Polymerketten der endgültigen Länge vor. Man unterscheidet hierbei zwischen radikalischer und ionischer Polymerisation sowie der Katalysator vermittelten Koordinationspolymerisation.

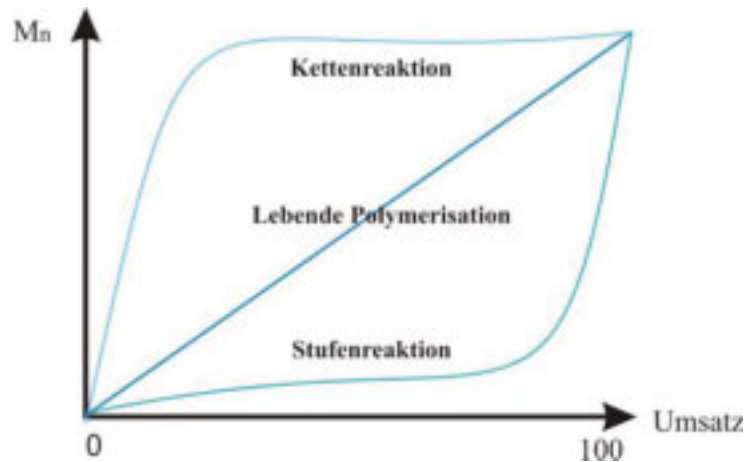


Abbildung 2.1-5: Darstellung des Polymerisationsgrades in Abhängigkeit vom Umsatz bei unterschiedlichen Polymerisationsreaktionen.

Blockcopolymerie lassen sich durch unterschiedliche Polyadditionen (Stufenreaktion) herstellen. Zum einen gibt es Polymerisation mit radikalischen Initiatoren sowie mit ionischen Initiatoren. Dabei bleibt ein aktives Zentrum am Ende des ersten Ausgangsblocks „lebendig“, um das Anwachsen einer zweiten Monomerkette zu gewährleisten. Zum anderen kann eine Kupplungsreaktion zwischen terminal-funktionalisierten Polymerblöcken durchgeführt werden.

Die vorliegenden Triblockcopolymerie werden primär durch anionische Polymerisation<sup>17,18</sup> hergestellt. Die Reaktion findet unter Schutzgas in einem getrocknetem Lösungsmittel (z.B. Cyclohexan) statt und wird durch einen anionischen Initiator gestartet. Die Polymerisation beginnt mit der Startreaktion, bei der das Initiator-molekül  $R^-$  mit dem Monomer-molekül  $M$  reagiert und dabei die funktionelle Gruppe auf dieses überträgt. Das funktionalisierte Monomer  $MR^-$  reagiert nun in der Kettenwachstumsreaktion mit einem weiteren Monomer-molekül und es kommt zum Aufbau einer Polymerkette. Diese wächst bis alle Monomere verbraucht sind. Nach dem Verbrauch dieser bleibt das Kettenende aktiv und

weitere Monomere können durch eine erneute Kettenwachstumsreaktion gebunden werden. Dementsprechend werden die einzelnen Blöcke miteinander verknüpft (Abbildung 2.1-6) Aufgrund der Übertragung der Aktivität auf das jeweilige Kettenende des Polymerblocks spricht man von einer lebenden Polymerisation. Die Polymerisation wird durch die Zugabe eines Abbruchreagenzes beendet.

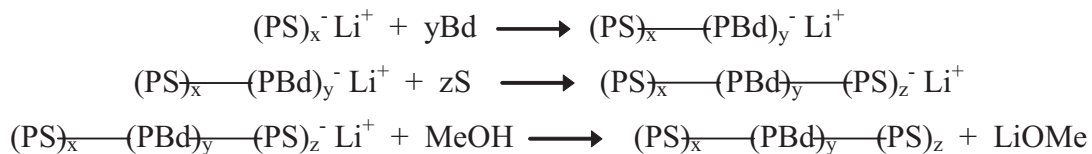


Abbildung 2.1-6: Reaktionsgleichung zur Herstellung des SBS-Triblockcopolymers<sup>19</sup> aus den entsprechenden Monomeren durch anionische Polymerisation.

Bei der Polymerisation von SBS<sup>20</sup> wird als Initiator oft sec-Butyllithium eingesetzt, welches mit der vinylischen Doppelbindung des Styrols reagiert. Das „lebende“ Kettenende kann nun weitere Styrolmonomere binden und die Polymerkette anwachsen. Ist das Styrol verbraucht, wird als neues Monomer Butadien zugegeben und ein zweiter Block wächst auf den ersten Polystyrolblock auf. An diesen schließt sich ein weiterer Polystyrolblock an. Die Reaktion wird in diesem Fall mit Methanol abgebrochen.

Der Vorteil der anionischen Polymerisation ist die geringe Anzahl an Nebenreaktionen und darüber hinaus, dass die Kettenlänge des Polymers sehr gut über das Initiator/Monomer-Verhältnis gesteuert und eingestellt werden kann. Der Polymerisationsgrad  $\bar{X}$  ergibt sich durch die zugesetzte Initiatormenge:

Für ein monoanionisches Wachstum gilt: 
$$\bar{X} = \frac{[\text{M}]_0}{[\text{I}]_0} \quad (\text{Gleichung 2.1-1})$$

Für ein dianionisches Wachstum gilt: 
$$\bar{X} = \frac{2 \cdot [\text{M}]_0}{[\text{I}]_0} \quad (\text{Gleichung 2.1-2})$$

Die gute Kontrolle der Polymerkettenlänge zeigt sich in der engen Molmassenverteilung, die einer Poisson-Verteilung (Abbildung 2.1-7) entspricht. Die ebenfalls dargestellte Schulz-Flory-Verteilung tritt bei radikalischen Polymerisationen auf.