

**Maßschneidern der Eigenschaften von Polypropen Mischungen
und Olefincopolymeren**



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigt durch die

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät
(Ingenieurwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Dipl. Chem. Tammo J. Menke
geb. am: 07.10.1971 in: Lich / Kr. Gießen

Dekan der Fakultät:

Gutachter:

1. Prof. Dr. J. Kreßler
2. Prof. Dr.-Ing. V. Altstädt
3. Prof. Dr. K.-F. Arndt

Halle (Saale), den 05. Oktober 2001

urn:nbn:de:gbv:3-000002896

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000002896>]

Ich danke JK für die Bereitstellung des Themas und die mir gewährte Freiheit dieses zu bearbeiten.

Dank gebührt auch den verantwortlichen Projektpartnern in der Abteilung ZKP/T der BASF AG, namentlich meinem Betreuer Dr. Ulrich Dahn sowie Dr. Jürgen Suhm und Dr. Ralph-Dieter Maier.

Prof. Dr. Ekkehart Straube und Dipl.-Ing. Heidrun Wehner danke ich für die Möglichkeit, als assoziiertes Mitglied am Graduiertenkolleg „Heterogene Polymermaterialien“ der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg teilnehmen zu dürfen.

Für die freundliche Übernahme der Co-Referate danke ich Prof. Dr. Karl-Friedrich Arndt und Prof. Dr.-Ing. V. Altstädt.

Ich danke Prof. Dr. Goerg H. Michler für die flexible Übernahme der Finanzierung während der ersten zwei Monate meiner Dissertation.

PD Dr. Manfred Arnold und Dipl. Chem. Steffen Bornemann sowie Dr. Sven Rudolph und PD Dr. Jürgen Giesemann danke ich für die Überlassung von Proben zur Weitwinkelröntgenstreuung.

Für die Überlassung der Ethen-1-Buten sowie der Ethen-Propen Copolymere danke ich Dr. Dietmar Mäder und Dr. Philipp Walter.

Ohne die zahlreichen volumendilatometrischen Messungen von Dipl. Chem. Jonas Scherble wären die Oberflächenspannungsmessungen nicht möglich gewesen, dafür herzlichen Dank.

Dr. Zofia Funke danke ich für die Einweisung in die Apparatur des hängenden Tropfens, der Messung einiger Proben mittels der Kontaktwinkel-Methode und der Lamellenmethode.

Die Extrusion erfolgte mit tatkräftiger Unterstützung von Dr. Werner Anton und seiner Mannschaft, beim Spritzguß war Dr. Wolfgang Müller eine große Hilfe.

Für die Möglichkeit instrumentierte Kerbschlagbiegeversuche und Zug-Dehnungs-Messungen durchführen zu lassen danke ich Prof. Dr. Wolfgang Grellmann und Dr. Christian Bierögel, für die Durchführung bedanke ich mich bei Dipl.-Ing. Ines Kotter und Frau Sachse.

Dr. Thomas Lüpke und Frau Cornelia Busch danke ich für die differenzkalorimetrischen Messungen und Bestimmungen der Elastizitätsmoduli.

Die Einweisung in die Weitwinkelröntgenstreuung wurde freundlicherweise von Dr. Henning Kausche übernommen, für die Unterstützung bei der Aufnahme der Spektren sei Frau Elvira Börner gedankt.

Dr. Karsten Busse danke ich für die Übernahme der Kleinwinkelstreuungs-Untersuchungen.

Für die Ermöglichung von rheologischen Messungen danke ich Prof. Dr. Rainer Schnabel und Dipl.-Ing. Hans-Georg Lenk sowie Prof. Dr. Ernst-Joachim Donth, Dr. Klaus Schröter und Frau Katrin Herfurth.

Die rheologischen Messungen und die Überlassung der Daten aus Freiburg i. Br. verdanke ich PD Dr. Dr. Christian Friedrich und Dipl. Chem. Stefan Trinkle.

Besonderer Dank gilt Dr. Ralph Thomann für die unkomplizierte Möglichkeit, in Freiburg i. Br. Kryomikrotomie und transmissionselektronische sowie kraftmikroskopische Messungen selber durchführen zu können.

Dank für technische Unterstützung beim Pressen der Proben an Frau Doris Redel, für die Einweisung in den Sägeraum Herrn Siegfried Kunze.

Für das konstruktive Arbeitsklima sei noch mal dem gesamten Arbeitskreis Kressler gedankt: Dr. Zofia Funke, Dr. Henning Kausche, Dr. Karsten Busse, Dr. Jürgen Vogel, Dipl.-Ing. Christian Schwinger, M. Phil. Hazrat Hussain, Dipl.-Ing. Bistra Borisova, Dipl.-Ing. Dörte Scharnowski, Dipl.-Ing. Matthias Rähme, Frau Claudia Hochbach, Frau Elvira Börner, Frau Ursula Mittag und Frau Karin Müller, Dr. Ahcène Tabet sowie Dipl. Phys. Juan Amir.

Ganz spezieller Dank gilt meiner sozialen Kontaktgruppe zum Mensagang: Andrea, Christian, Christoph, Dörte, Karsten, Peter, Rameshwar und Sven.

Persönlicher Dank geht an Bernd, Gitta, Jana, Jonas, Markus, Natascha, Sandra, Steffen, Sven, den Thomas`en und Tobias aus der Arbeitsgruppe von PD Dr. Manfred Arnold, die mich nicht nur als Polymerchemiker akzeptiert haben.

Nicht unerwähnt bleiben dürfen die Freiburger, die mich während der Promotion freundschaftlich unterstützt haben: Alexandra, Botho, Hannes, Jens, Jonas, Jörg, Ralf und Stefan.

Meinen Eltern danke ich für die Ermöglichung des Studiums und der fortwährenden Unterstützung während der Kieler, Freiburger und Hallenser Zeit.

Publikationen

M. Fahrländer, M. Bruch, T. J. Menke, Chr. Friedrich, *Rheologica Acta* **2001**, 40(1), 1-9.

"Rheological behavior of PS-melts containing surface modified PMMA-particles"

T. J. Menke, Z. Funke, R.-D. Maier, J. Kressler, *Macromolecules* **2000**, 33(16), 6120-6125.

"Surface Tension Measurements on Ethene-Butene Random Copolymers and Different Polypropenes"

T. J. Menke, Z. Funke, R.-D. Maier, J. Kressler, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Polym. Mat. Eng. Sci.)* **2000**, 82(1), 119-120.

"On the miscibility window between ethene-butene random copolymers with different polypropenes estimated by surface tension measurements"

S. Rudolph, J. Giesemann, J. Kressler, T. J. Menke, H. Menge, P. Arends, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 74(2), 439-447.

"Copolymerization and characterization of ethene / 1-hexene copolymers prepared by using the (Me₅Cp)₂ZrCl₂ / MAO catalyst system"

T. J. Menke, Z. Funke, J. Kressler, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Polym. Chem.)* **1999**, 40(1), 377-378.

"On the surface and interfacial tension of syndiotactic and isotactic polypropylene"

M. Arnold, S. Bornemann, F. Köller, T. J. Menke, J. Kressler, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 2647-2653.

"Synthesis and characterization of branched polypropenes obtained by metallocene catalysis"

H. R. Kricheldorf, L. H. Wahlen, Chr. Friedrich, T. J. Menke, *Macromolecules* **1997**, 30(9), 2642-2650.

"Composites. 2. Reinforcement of poly(ε-caprolactone) via lyotropic blends of rigid-rod polyesters derived from substituted terephthalic acids"

Ausgewählte Poster und Präsentationen

T. J. Menke, Z. Funke, R.-D. Maier, J. Kressler, 10. Problemseminar "Polymermischungen" - Trends und Entwicklungen auf dem Gebiet der Polymerblends, Merseburg, 28.-29.03.2001.

"Ethen-Buten-Copolymere und verschiedene Polypropylene - Diskussion der Mischbarkeit"

Z. Funke, T. J. Menke, J. Kressler, 10. Problemseminar "Polymermischungen" - Trends und Entwicklungen auf dem Gebiet der Polymerblends, Merseburg, 28.-29.03.2001.

"Vergleich der Oberflächenspannungen von Polymerschmelzen bestimmt mit der Methode des hängenden Tropfens und der Lamellenmethode"

T. J. Menke, Z. Funke, R.-D. Maier, J. Kressler, 4. Institutskolloquium Institut für Polymerforschung Dresden, Dresden, 23.11. - 24.11.2000.

"Oberflächenspannungsmessungen an Ethen-Buten-Copolymeren und verschiedenen Polypropylenen"

T. J. Menke, J. Kressler, Workshop des Graduiertenkollegs Polymerwissenschaften "Heterogene Polymere", Merseburg, 10.10.2000.

"Schlagzähmodifizierung von Polypropylen"

T. J. Menke, Z. Funke, U. Dahn, J. Kressler, Polymere Werkstoffe 2000 Halle (Saale) 25. - 27.09.2000.

"Surface tension of olefin copolymers and its influence on miscibility"

T. J. Menke, Z. Funke, R.-D. Maier, J. Kressler, BMBF-Abschluss-Treffen Konstanz 11. - 12.05.2000.

"Oberflächenspannungsmessungen an Ethen-Buten-Copolymeren und verschiedenen Polypropenen"

T. J. Menke, Z. Funke, R.-D. Maier, J. Kressler, ACS-Meeting San Francisco 26. - 30.03.2000.

"On the miscibility window between ethene-butene random copolymers with different polypropenes estimated by surface tension measurements"

T. J. Menke, Z. Funke, R. -D. Maier, J. Kressler, Fachgruppentagung Makromolekulare Chemie der GDCh, Merseburg, 20.03. - 21.03.2000.

"Bestimmung des Mischbarkeitsfensters von statistischen Ethen-Buten-Copolymeren mit iso- bzw. syndiotaktischem Polypropen mit Hilfe von Oberflächenspannungsmessungen"

T. J. Menke, Workshop des Graduiertenkollegs Polymerwissenschaften "Heterogene Polymere", Merseburg, 15.02.2000.

"On the miscibility window between ethene-butene random copolymers with different polypropenes"

T. J. Menke, gemeinsamer Workshop des Graduiertenkollegs "Strukturbildung in makromolekularen Systemen" aus Freiburg i. Br. und des Graduiertenkollegs Polymerwissenschaften "Heterogene Polymere" aus Halle, Hinterzarten, 10.-11.06.1999.

"Oberflächen- und Grenzflächenspannungen von Polypropylenen und Ethylenbutylencopolymeren"

T. J. Menke, Z. Funke, R.-D. Maier, J. Kressler, ACS-Meeting Anaheim 21. - 25.03.1999.

"On the surface and interfacial tension of syndiotactic and isotactic polypropylene"

T. J. Menke, Workshop des Graduiertenkollegs Polymerwissenschaften "Heterogene Polymere", Merseburg, 11.02.1999.

"Surface and interfacial tension of polypropylenes"

T. J. Menke, H. Kausche, E. Börner, J. Kressler, S. Bornemann, M. Arnold, European Conference on Macromolecular Physics - Morphology and Micromechanics of Polymers (EPS '98), 27.09. - 01.10. 1998.

"The ratio of the α - to the γ -phase in isothermally crystallized propene / 1-olefin copolymers"

T. J. Menke, Z. Funke, J. Kressler, Workshop and Conference on Modern Polyolefins, Synthesis-Characterization-Application, Merseburg, 18.11. - 20.11. 1998.

"On the surface and interfacial tension of syndiotactic and isotactic polypropylene"

T. J. Menke, J. Kressler, 4. Workshop des Innovationskollegs "Neue Polymermaterialien durch gezielte Modifizierung der Grenzschichtstrukturen/Grenzschichteigenschaften in heterogenen Systemen", Lutherstadt Wittenberg, 8.10.-10.10.1998.

"Kristallisationsverhalten von Propylen / α -Olefin Copolymeren"

Abkürzungen und Symbole

A	Oberfläche
A_0	Anfangsamplitude (AFM)
AFM	Atomic Force Microscopy (Kraftmikroskopie)
a-PP	ataktisches Polypropen
A_{sp}	Set-Point Amplitude
a_T	horizontaler Verschiebungsfaktor
B	1-Buten
$d_{8,9,10}$	Durchmesser in best. Abständen zu d_e
d_e	Äquatorialdurchmesser des hängenden Tropfens
DMA	Dynamisch Mechanische Analyse
DSC	Differential Scanning Calorimetry
E	Ethen
E', E''	Verlust- bzw. Elastizitätsmodul (aus dynamisch-mechanischen Messungen)
E_{vap}	molare Verdampfungsenergie
FH	Flory-Huggins
FOV	Flory, Orwoll, Vrij (Zustandsgleichungstheorie)
g	Gravitationskonstante
g	reduzierter komplexer Schermodul
g	gauche
G^*	komplexer Schermodul
G', G''	Verlust- bzw. Speichermodul (aus rheologischen Messungen)
Gew.-%	Gewichtsprozent
GFS	Grenzflächenspannung
Gl.	Gleichung
G_N^0	Plateaumodul
h	Peak-Intensität in WAXS-Diagrammen
H	Formfaktor, abhängig von d_e und d_n
HD	1-Hexadecen
IKBV	instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch
i-PP	isotaktisches Polypropen
J_{ld}^{ST}	J-Integral, 1 dynamisch, ausgewertet nach Sumpter-Turner
k_B	Boltzmann-Konstante
M	Molmasse
m	Meter
MAO	Methylaluminoxan
MBI	Katalysator $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-MeBenz}[e]\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$
M_n	zahlenmittlere Molmasse
MP	4-Methyl-1-penten
m-PE	PE, hergestellt mit einem Metallocenkatalysator
M_w	gewichtsmittlere Molmasse
M_w/M_n	Polydispersität
N	Newton
n.d.	not determined (nicht bestimmt)

N_i	Polymerisationsgrad der Komponente i
n_i	Molzahl der Komponente i
O	1-Okten
OFS	Oberflächenspannung
P	Propen
p	Druck
\tilde{p}	reduzierter Druck
P(E-co-B)x	Poly(ethen-co-1-buten) mit x Gew.-% 1-Buten
P(E-co-H)1/0	Poly(ethen-co-1-hexen) mit Ausgangsmischungsverhältnis der Monomere
P(E-co-P)x	Poly(ethen-co-propen) mit x Gew.-% Propen
P(P-co-HD)x	Poly(ethen-co-1-hexadecen) mit x Gew.-% 1-Hexadecen
P(P-co-MP)x	Poly(ethen-co-4-methyl-1-penten) mit x Gew.-% 4-Methyl-1-penten
P(P-co-O)x	Poly(ethen-co-1-okten) mit x Gew.-% 1-Okten
p^*	charakteristischer Druck
P4MP	Poly(4-methyl-1-penten)
PE	Polyethen
PP	Polypropen
pVT	Druck-Volumen-Temperatur
R	allgemeine Gaskonstante
S	Spreitungskoeffizient
SANS	small angle neutron scattering (Neutronenkleinwinkelstreuung)
SAXS	small angle X-ray scattering (Röntgenkleinwinkelstreuung)
SD	Standardabweichung
sd (Index)	sessile drop (Kontaktwinkel)
SEC	Size Exclusion Chromatography (Gelpermeationschromatographie)
s-PP	syndiotaktisches Polypropen
t	Zeit
<i>t</i>	trans
T	Temperatur
\tilde{T}	reduzierte Temperatur
T^*	charakteristische Temperatur
T_0	Referenztemperatur
T_c	Kristallisationtemperatur
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelzpunkt
U	konfigurative Energie
V	Volumen
\tilde{V}	reduziertes Volumen
V^*	charakteristisches Volumen
V_m	molares Volumen
$v_{\text{spez.}}$	spezifisches Volumen
W	Arbeit
W_a	Adhäsionsarbeit

WAXS	wide angle X-ray scattering (Röntgenweitwinkelstreuung)
W_{ci}	Kohäsionsarbeit der Phase i
WLF	Williams-Landel-Ferry
x	Massenbruch
X	Wechselwirkungsenergiedichte
ZN	Ziegler-Natta
ΔE_{vap}	molare Verdampfungsenergie
ΔG	freie Mischungsenthalpie
ΔH	Mischungsenergie
ΔS	Mischungsentropie
Φ	Volumenbruch
Φ	Wechselwirkungsparameter
Φ_i	Volumenanteil der Komponente i
Θ	Streuwinkel
α	Kristallmodifikation von i-PP
α	thermischer Ausdehnungskoeffizient
β	Kristallmodifikation von i-PP
χ	Flory-Huggins Parameter
χ_{ij}	Segmentwechselwirkungsparameter
δ	Phasenwinkel
δ_i	Löslichkeitsparameter der Komponente i
ϕ	Core-Volumenbruch
γ	Kristallmodifikation von i-PP
γ_{lv}	Oberflächenspannung / Grenzflächenspannung flüssig-gasförmig (Vakuum)
γ_{lv}	disperser Anteil der Oberflächenspannung
γ_{lv}	polarer Anteil der Oberflächenspannung
γ_{sl}	Grenzflächenspannung flüssig-fest
γ_{sv}	Grenzflächenspannung fest-gasförmig (Vakuum)
η	Viskosität
η_0	Nullscherviskosität
κ	isotherme Kompressibilität
λ	Schichtdicke
μ_i	chemisches Potential der Komponente i
v_0	Referenzvolumen, willkürlich gewählt (häufig $\sqrt{v_1 v_2}$)
v_i	Molvolumen des monomeren Gliedes i
$\rho, \Delta\rho$	Dichte, Dichtedifferenz
ω	Frequenz
ω_0	Resonanzfrequenz (AFM)

1	EINLEITUNG	1
2	MISCHBARKEIT VON POLYMEREN	4
2.1	Thermodynamische Grundlagen	4
2.2	Mischbarkeit von Polyolefinen	7
2.3	Grenz- und Oberflächenspannungen	9
2.4	Zustandsgleichungen	12
3	KRISTALLISATION VON POLYMEREN	14
3.1	Semikristalline Polymere	14
3.2	Olefine und Olefincopolymere	15
4	AUFGABENSTELLUNG	21
4.1	Oberflächenspannungen von iso- und syndiotaktischem Polypropen und Grenzflächenspannung zwischen den Stereoisomeren	21
4.2	Oberflächenspannung der Ethen-1-Olefin Copolymere und Abschätzung der Mischbarkeit mit Polypropenen	21
4.3	Untersuchungen zu Blends aus isotaktischem Polypropen mit Ethen-Propen Kautschuken	21
4.4	Kristallisation von Propen Copolymeren und Ethen-Hexen Copolymeren	22
5	OBERFLÄCHENSPIANNUNGEN VON ISO- UND SYNDIOTAKTISCHEM POLYPROPEN UND GRENZFLÄCHENSPIANNUNG ZWISCHEN DEN STEREOISOMEREN	23
5.1	Einleitung	23
5.2	Charakterisierung der Komponenten	23
5.3	Oberflächenspannungsmessungen	24
5.3.1	Bestimmung der Oberflächenspannung	24
5.3.2	Untersuchung des Einflusses von Additiven	25
5.4	Grenzflächenspannungsmessungen	28

5.5	Diskussion	29
6	OBERFLÄCHENSPANNUNG DER ETHEN-1-OLEFIN COPOLYMERE UND ABSCHÄTZUNG DER MISCHBARKEIT MIT POLYPROPENEN	31
6.1	Einleitung	31
6.2	Charakterisierung der Homo- und Copolymere	32
6.3	Oberflächenspannung der Ethen-Propen Copolymere	32
6.4	Oberflächenspannung der Ethen-1-Buten Copolymere	34
6.5	Oberflächenspannungsmessungen und rheologische Eigenschaften der Polyethene	42
6.6	Diskussion	45
7	UNTERSUCHUNGEN ZU BLENDS AUS ISOTAKTISCHEM POLYPROPEN MIT ETHEN-PROPEN KAUTSCHUKEN	47
7.1	Einleitung	47
7.2	Schlagzähmodifizierung	47
7.2.1	Herstellung der i-PP/Kautschuk Blends	47
7.2.2	Thermische Eigenschaften der Blends	49
7.2.3	Mechanische Eigenschaften der Blends	51
7.2.4	Morphologische Charakterisierung	55
7.3	Diskussion	58
8	KRISTALLISATION VON PROPEN COPOLYMEREN UND ETHEN-1-HEXEN COPOLYMEREN	60
8.1	Einleitung	60
8.2	Charakterisierung der Copolymere	60
8.3	Ergebnisse der Kristallisationsexperimente	61
8.4	Diskussion	68
9	ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION	70

9.1	Oberflächenspannungen von iso- und syndiotaktischem Polypropen und Grenzflächenspannung zwischen den Stereoisomeren	70
9.2	Oberflächenspannung der Ethen-1-Olefin Copolymere und Abschätzung der Mischbarkeit mit Polypropenen	71
9.3	Untersuchungen zu Blends aus isotaktischem Polypropen mit Ethen-Propen Kautschuken	72
9.4	Kristallisation von Propen Copolymeren und Ethen-1-Hexen Copolymeren	72
10	EXPERIMENTELLER TEIL	74
10.1	Zusammenstellung der Materialien	74
10.1.1	Polyethene	74
10.1.2	Polypropene	74
10.1.3	Stabilisatoren und Farbstoff	74
10.1.4	Copolymere	75
10.2	Charakterisierungsmethoden	78
10.2.1	PVT Messungen	78
10.2.2	Dichtemessungen	79
10.2.3	Ober- und Grenzflächenspannungsmessungen	79
10.2.3.1	Apparatur des hängenden Tropfens	79
10.2.3.2	Kontaktwinkelmessungen	83
10.2.4	Size Exclusion Chromatography (SEC)	86
10.2.5	NMR-Spektroskopie	86
10.2.6	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	86
10.2.7	Streumethoden	86
10.2.7.1	Weitwinkelröntgenstreuung (WAXS)	86
10.2.7.2	Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS)	86
10.2.7.3	Synchrotron-Messungen	87
10.2.8	Mikroskopie	87
10.2.8.1	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	87
10.2.8.2	Atomic Force Microscopy (AFM)	87
10.2.9	Mechanische Charakterisierung	88
10.2.9.1	Zug-Dehnungs-Messungen	88
10.2.9.2	Instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch	88
10.2.9.3	Dynamisch-mechanische Analyse	91
10.2.10	Rheologische Charakterisierung	91
10.2.11	Herstellung der Mischungen im Extruder	92
10.2.12	Herstellung von Probekörpern	93
10.2.12.1	Spritzgießen	93

10.2.12.2	Schmelzpressen	94
11	KURZZUSAMMENFASSUNG	95
12	SUMMARY	97
13	LEBENS LAUF	98
14	LITERATUR	99

1 Einleitung

Der Verbrauch von isotaktischem Polypropylen (i-PP) stieg in Westeuropa von 1990 bis 1998 um durchschnittlich 8% p.a. Ursache für dieses Wachstum ist neben dem allgemeinen Wirtschaftswachstum und der Erschließung neuer Einsatzgebiete die Substitution anderer Thermoplaste und anderer Werkstoffe wie Glas, Papier und Metall¹. Eine wichtige Voraussetzung für diese Substitution durch i-PP ist die Entwicklung neuer PP-Typen mit Eigenschaften wie hoher Steifigkeit, hoher Transparenz oder ein weiter verbessertes Steifigkeits-Zähigkeits-Verhältnis. Unter den Standardthermoplasten wie Polystyrol, PVC und den Polyolefinen zeichnet sich isotaktisches Polypropylen durch seinen geringen Preis, einfache Verarbeitbarkeit und ein günstiges Eigenschaftsspektrum aus. i-PP ist z. B. der einzige Polyolefinkunststoff mit einer Formbeständigkeitstemperatur von über 100°C. Sein Anwendungsbereich erstreckt sich von Formteilen, Textilfasern, Vliesen, Filmen und Folien bis zu Membranen.

Die Entwicklung moderner Hochleistungskatalysatoren, Fortschritte in der Polymerisationstechnik und verbesserte Nukleierungsmittel haben zu PP-Homopolymeren mit deutlich höheren Steifigkeiten geführt. Hochkristalline isotaktische PP-Marken weisen einen sehr hohen Taktizitätsgrad auf und übertreffen Standardprodukte in der Steifigkeit um ca. 30%. Der Schmelzpunkt von i-PP wird hierbei als Funktion der Fehlerhäufigkeit der Taktizität zwischen 130°C und 160°C variiert². Die höchste Transparenz bei Ziegler-Natta i-PP erreichen statistische Copolymere mit geringen Mengen Ethen.

Im Gegensatz zum Ziegler-Natta-Katalysator, bei dem eine Vielzahl verschiedener, aktiver Katalysatorzentren vorliegt wird das eintretende Monomer durch die Metallocen-Katalysatoren in identischer räumlicher und elektronischer Umgebung polymerisiert. Dies führt zu Polymeren mit sehr einheitlichen Molmassen, enger Molmassenverteilung und einheitlicher Copolymerzusammensetzung. Deshalb wird bei den Metallocenen auch von Single-Site-Katalysatoren gesprochen³. Im Unterschied dazu ist der Comonomereinbau bei konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren häufig sehr heterogen und molmassenabhängig, d. h. hoher Comonomereinbau dominiert in wachsartigen Fraktionen, die mit Homopolymerfraktionen gemischt vorliegen.

Neben Festigkeit, Steifigkeit und Deformierbarkeit kommt bei der Betrachtung der mechanischen Eigenschaften der polymeren Werkstoffe der Schlagzähigkeit eine besondere Bedeutung zu. Unter der Schlagzähigkeit, Bruchzähigkeit oder Zähigkeit des Materials wird hierbei physikalisch die Fähigkeit zur Energieaufnahme des Materials während der

mechanischen Belastung bis zum Bruch verstanden, wobei wichtige Parameter z. B. die Belastungsgeschwindigkeit, die Belastungstemperatur und die Probengeometrie sind. Neben diesen, durch die Versuchs- bzw. Beanspruchungsbedingungen festgelegten Größen, wird die Zähigkeit durch vielfältige materialspezifische Parameter beeinflusst.

Eine Zähigkeitssteigerung der amorphen und teilkristallinen Polymere kann durch eine Heterogenisierung erreicht werden. Dabei hängt die Schlagzähmodifizierung von Thermoplasten im allgemeinen von der Partikelgröße, dem Partikelabstand^{4,5}, der Kristallinität^{6,7} bzw. dem amorphen Anteil, der Molmasse und der Grenzflächenspannung zwischen Matrixpolymer und Modifikator-Komponente ab⁸⁻¹³. Für jedes Polymer-Polymer-System lassen sich für die Partikelgrößen optimale Werte bestimmen^{14,15}. Die Grenz-(GFS) bzw. Oberflächenspannung (OFS) der beteiligten Komponenten wurde bisher im Detail nicht für Vorhersagen der Blendeigenschaften verwendet. Dies ergab sich aus der Schwierigkeit, absolute Werte für diese fundamentalen thermodynamischen Größen direkt zu bestimmen. Möglichkeiten die Grenz- bzw. Oberflächenspannung zu ermitteln bieten die Neutronenkleinwinkelstreuung¹⁶⁻²¹, dilatometrische Methoden^{22,23}, Messungen mit der Apparatur des hängenden Tropfens²⁴⁻²⁹, Kontaktwinkelmessungen³⁰⁻³⁴, Experimente mit dem rotierenden Tropfen³⁵⁻³⁷ mit dem Rückzug einer eingebetteten Faser³⁸⁻⁴⁴ oder die Lamellenmethode⁴⁵⁻⁴⁸.

Nachteil der Neutronenkleinwinkelstreuung ist jedoch die Notwendigkeit eines Streukontrastes, der z. B. durch Deuterierung einer Komponente erzeugt werden kann. Jedoch muß in diesem Fall der Einfluß der Deuterierung beachtet werden. Wie bei der Neutronenkleinwinkelstreuung wird auch bei den dilatometrischen Methoden die Grenzflächenspannung nicht direkt gemessen, sondern durch Anpassung der Meßdaten an theoretische Modelle ermittelt. Im Gegensatz zur Kontaktwinkelmessung werden die Verfahren des hängenden bzw. rotierenden Tropfens, der eingebetteten Faser oder die Lamellenmethode in der Schmelze durchgeführt. Dadurch ist eine Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Ober- bzw. Grenzflächenspannung möglich und es werden Einflüsse der Kristallinität oder Oberflächenrauhigkeit auf die Bestimmung der OFS eliminiert. Die Verfahren der eingebetteten Faser und des rotierenden Tropfens sind auf die Detektierung der GFS beschränkt, erlauben aber eine schnelle Bestimmung und die Ermittlung einer kleineren GFS als es mit der Methode des hängenden Tropfens möglich ist. Neben den klassischen Methoden (Wilhelmy-Platte, Du Noüy-Ring etc.) zur Ermittlung der OFS wird zur Zeit die Lamellenmethode entwickelt. Nachteil bei der Messung von Polymeren ist die fehlende Erneuerung der Polymeroberfläche in die die Stahlkugel eintaucht. Die

Messung mit der Apparatur des hängenden Tropfens⁴⁹⁻⁵³ ist eine sehr elegante Methode zur Bestimmung von Ober- und Grenzflächenspannungen, bei der sich das unter Inertbedingungen aufgeschmolzene Polymer in einer Kapillare befindet, die wiederum in einem thermostatisierten Ofen absolut senkrecht hängt. Die Schmelze kann mittels einer Mikrometerschraube aus der Kapillare gedrückt und so zu einem hängenden Tropfen geformt werden. Dieser Tropfen wird mit Licht angestrahlt und das Tropfenprofil kann unter Zuhilfenahme der Laplace'schen Gleichung⁵⁴ analysiert und daraus die Oberflächenspannung berechnet werden. Wird statt des umgebenden Mediums Argon eine Küvette mit einem zweiten, geschmolzenen Polymer befüllt und die Kapillarenspitze in dieses Matrixpolymer getaucht, kann durch die Tropfenprofilanalyse die entsprechende Grenzflächenspannung ermittelt werden.

Notwendige Voraussetzungen bei dieser Meßmethode sind die Kenntnis der Dichte und eine ausreichende Thermostabilität der Polymeren sowie bei der Grenzflächenspannungsmessung ein signifikanter Dichteunterschied gekoppelt mit einem Brechungsindexunterschied, wobei das spezifisch schwerere Polymer beim Durchstrahlen der Meßzelle mit Licht die optisch dunklere Phase darstellen und das Matrixpolymer transparent sein muß. Die genauesten Werte für die Dichte werden momentan aus hochdruckdilatometrischen Messungen gewonnen⁵⁵. Neuere Entwicklungen versuchen die externe Dichtemessung durch eine simultane Oberflächenspannungs- und Dichtebestimmung zu vermeiden⁵⁶⁻⁵⁹.

Neben den bisher erwähnten Möglichkeiten die Eigenschaften von Polypropylen Mischungen und Olefincopolymeren maßzuschneidern, kann die Kristallisation semikristalliner Polymere gezielt beeinflusst werden. Eine Reihe von Autoren beschäftigte sich mit der Kristallisation von Polypropylen Copolymeren⁶⁰⁻⁶⁵. Dabei wurden unterschiedlich zusammengesetzte Copolymere verschiedenen Temperaturregimen ausgesetzt. Von besonderem Interesse ist die Untersuchung der γ -Modifikation der Propencopolymere, die interessante Eigenschaften zeigt^{66,67}.

2 Mischbarkeit von Polymeren

In einem Gemisch aus zwei verschiedenen Polymeren stellt das eine Polymer das Lösungsmittel für das andere dar. Bei Anwesenheit eines Polymeren als "hochmolekulares Lösungsmittel" verringern sich die Anordnungsmöglichkeiten der Polymersegmente drastisch; die kombinatorische Mischungsentropie wird im Gegensatz zu der eines Polymer/Lösungsmittel-Systems nur ganz schwach positiv. Der resultierende schwach negative Entropieterm der Gibbs-Helmholtz Gleichung kann nicht den meist positiven Enthalpieterm kompensieren und die Gibbs-Mischungsenergie wird positiv: die Polymere sind nicht mischbar.

Mischbarkeit wird hier im Sinne der strikten Trennung von der Kompatibilität verstanden⁶⁸. Polymere sind kompatibel, wenn die entsprechenden Blends die gewünschten Eigenschaften zeigen, ohne komplett mischbar sein zu müssen. Der Begriff Mischbarkeit bezieht sich in der Thermodynamik auf den Zustand der Einphasigkeit.

Auch trotz der gleichen Struktureinheit (CH₂) und der chemischen Ähnlichkeit sind gesättigte Kohlenwasserstoffpolymere meist nicht miteinander mischbar. Es fehlen z. B. Polaritäten oder andere funktionelle Eigenschaften, so daß sich keine spezifischen Anziehungskräfte ausbilden können. Zudem hängt die gegenseitige Löslichkeit von Polyolefinen von der chemischen Architektur der Polymerkette ab, insbesondere von Verzweigungsgrad, Länge und Stellung der Seitengruppe.

Die chemische Ähnlichkeit der Polyolefine erschwert die experimentelle Bestimmung der gegenseitigen Löslichkeit. Polyolefine sind nahezu identisch im Bezug auf Schmelzdichte, Brechungsindex und teilweise auch im Bezug auf die Glastemperatur, so daß die konventionellen Verfahren zur Bestimmung von Phasengrenzen kaum anwendbar sind^{19,69,70}.

Zur Anwendung kommen deshalb meist die Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS, small angle neutron scattering)^{71,72} sowie Lichtstreuungsmessungen und Messungen der Druck-Volumen-Temperatur (pVT) Eigenschaften.

2.1 Thermodynamische Grundlagen

Ausgehend von der Gibbs'schen freien Mischungsenthalpie (s. Gl. (2.1)) behandelt die Flory-Huggins-(FH)-Theorie die freie Mischungsenthalpie als eine Summe von zwei Beiträgen⁷³⁻⁷⁵.

$$\Delta G_m = -T\Delta S_m + \Delta H_m \quad (2.1)$$

Mit ΔG_m : freie Mischungsenthalpie, T: absolute Temperatur, ΔS_m : Mischungsentropie und ΔH_m : Mischungsenthalpie.

Das Flory-Huggins-Modell basiert auf einem Gittermodell, bei dem jedes Segment der beiden Polymere einen Gitterplatz einnimmt. Der χ Parameter stammt aus dem von Flory^{76,77} und Huggins⁷⁸⁻⁸¹ formulierten Ausdruck für die freie Mischungsenthalpie pro Volumeneinheit (s. Gl. (2.2)):

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\Phi_1}{v_1 N_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{v_2 N_2} \ln \Phi_2 + \Phi_1 \Phi_2 \frac{\chi}{v_0} \quad (2.2)$$

mit R: allgemeine Gaskonstante, T: absolute Temperatur, N_i : Polymerisationsgrad der Komponente i, Φ_i : Volumenanteil der jeweiligen Komponente i, v_i : Molvolumen der monomeren Glieder und v_0 : willkürlich gewähltes Referenzvolumen (häufig $\sqrt{v_1 v_2}$), dessen Wahl in den numerischen Wert von χ eingeht.

Die beiden ersten Terme auf der rechten Seite der Gleichung 2.2 repräsentieren die Mischungsentropie für reguläre Mischungen von Polymermolekülen, der letzte Term beinhaltet die paarweise Interaktion zwischen statistisch gemischten Monomereinheiten. D. h. sowohl enthalpische wie auch entropische Beiträge bestimmen diesen Term. Mit diesem Modell kann das Phasenverhalten einer binären Polymermischung mit dem oberen kritischen Mischungstemperatur (UCST)-Verhalten beschrieben werden. Jedoch können Polymersysteme auch ein unteres kritisches Entmischungstemperatur (LCST)-Verhalten besitzen. Um das Verhalten von Polymermischungen besser beschreiben zu können wird davon ausgegangen, daß der Wechselwirkungsparameter keine feste Größe ist, sondern sich temperaturabhängig ändert. In erster Näherung kann der χ Parameter durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\chi = \frac{A}{T} + B \quad (2.3)$$

A spezifiziert den enthalpischen und B den entropischen Teil.

Wird die Betrachtung auf den Fall der Mischung eines Homopolymeren A mit einem statistischen Copolymer $B_x C_{1-x}$ fokussiert, so ergibt sich folgender effektiver Wechselwirkungsparameter^{82,83}

$$\chi = x\chi_{AB} + (1-x)\chi_{AC} - x(1-x)\chi_{BC} \quad (2.4)$$

χ_{ij} sind die Segmentwechselwirkungsparameter und x ist die Copolymerzusammensetzung in mol-%. Zur Veranschaulichung des Phasenverhaltens können Temperatur-Copolymerzusammensetzungs-Diagramme gezeichnet werden. Neben den einfachen Fällen von vollständiger Unmischbarkeit oder Mischbarkeit lassen sich in Abhängigkeit der Größe von χ_{ij} drei weitere Fälle diskutieren:

- a) $\chi_{AB} < 0, \chi_{AC}, \chi_{BC} > 0$ Mischbarkeitstür
- b) $\chi_{BC} > \chi_{AB}, \chi_{AC} > 0$ Mischbarkeitsfenster
- c) $\chi_{ij} < 0$ Unmischbarkeitsfenster

Schematisch sind diese drei Fälle als Funktion der Copolymerzusammensetzung in Abbildung 2.1 dargestellt.

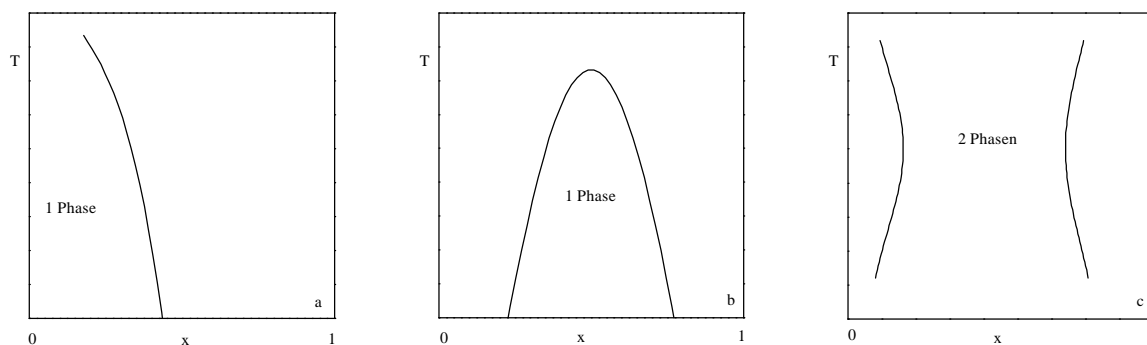


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung a) der Mischbarkeitstür, b) des Mischbarkeitsfensters und c) des Unmischbarkeitsfensters⁸⁴

Eine Mischbarkeitstür wird beobachtet, wenn das Homopolymer A mit einem Homopolymer bestehend aus dem Comonomeren B oder C mischbar ist. Der Fall b) wird als sogenanntes Mischbarkeitsfenster⁸⁵⁻⁸⁹ bezeichnet, hierbei sind alle drei Homopolymere untereinander unmischbar, doch für bestimmte Copolymerzusammensetzungen resultiert eine Mischbarkeit zwischen statistischem Copolymer und dem Homopolymer. Grund hierfür ist die gegenseitige Abstoßung der Segmente innerhalb des Copolymeren, was zu einem großen positiven Wert für χ_{BC} führt.

Der unwahrscheinlichste Fall ist der c) des Unmischbarkeitsfensters, hierbei müssen alle drei korrespondierenden Homopolymerpaare mischbar sein, jedoch muß die Abstoßung zwischen den

Copolymersegmenten zur Unmischbarkeit führen. Bisher gibt es nur ein Beispiel für dieses Verhalten⁹⁰.

2.2 Mischbarkeit von Polyolefinen

Systematische Untersuchungen zur Mischbarkeit von deuterierten und nicht-deuterierten Polyolefinen bzw. Mischungen von strukturell unterschiedlichen Polyolefinen wurden von Bates⁹¹ und Graessley^{17,18,92} et al. vor allem mit der Neutronenstreuung durchgeführt. Sie verwendeten als Modellpolymere anionisch polymerisierte, anschließend hydrierte / deuterierte Polybutadiene. In Abhängigkeit von den jeweilig deuterierten Polymeren konnten Effekte der Deuterierung auf die thermodynamischen Wechselwirkungen der Polymerblends (Änderung des χ Parameters um bis zu 6×10^{-4}) detektiert werden^{93,94}.

Die mit Neutronenkleinwinkelstreuung erzielten Ergebnisse wurden mit einer aus der Flory-Huggins-Theorie entwickelten Gleichung diskutiert:

$$\frac{\Delta G_m}{k_B T} = \frac{\Phi_1}{v_1 N_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{v_2 N_2} \ln \Phi_2 + \frac{X}{RT} \Phi_1 \Phi_2 \quad (2.5)$$

X entspricht hierbei der Wechselwirkungsenergiedichte, die folgendermaßen definiert werden kann:

$$X = \frac{\chi RT}{v_0} \quad (2.6)$$

Die Anwendung der FH-Theorie für statistische Copolymere des Typs $A_x B_{1-x}$ $A_y B_{1-y}$ führt zu folgendem Ausdruck der Wechselwirkungsenergiedichte⁹⁵:

$$X(x, y) = (x - y)^2 X_{A/B} \quad (2.7)$$

mit $X_{A/B}$ als Wechselwirkungsenergiedichte des Blends der A und B Homopolymere. Ergänzend dazu kann auch der χ Parameter durch die Löslichkeitsparametertheorie^{96,97} beschrieben werden:

$$\chi = \frac{v_0}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.8)$$

Der Löslichkeitsparameter (δ) einer Flüssigkeit (s. Gl. (2.9)) ist gleich der Quadratwurzel aus ihrer Kohäsionsenergiedichte (Quotient aus konfigurativer Energie U / molarem Volumen V_m).

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E_{\text{vap}}}{V_m}} = \sqrt{\frac{U}{V_m}} \quad (2.9)$$

Dabei ist die ursprüngliche Definition des Löslichkeitsparameters die Quadratwurzel aus der molaren Verdampfungsenergie ΔE_{vap} pro molarem Volumen. Die aus SANS-Messungen erhaltenen Löslichkeitsparameter wurden mit denen aus hochdruckdilatometrischen Messungen verglichen⁹⁸⁻¹⁰⁰. Die Übereinstimmung ist in den meisten Fällen sehr gut. Dabei wird der Löslichkeitsparameter aus dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten α und der isothermen Kompressibilität κ ermittelt¹⁰¹⁻¹⁰⁴.

$$\delta_{\text{pVT}} = \left[T \frac{\alpha(T)}{\beta(T)} \right]^2 \quad (2.10)$$

Für binäre Polyolefinblends, deren Komponenten Molmassen von ca. 100 000 g/mol aufweisen, kann bei einer Temperatur von 200°C ein ungefähres Mischbarkeitskriterium wie folgt angegeben werden¹⁰⁵:

$$|\delta_1 - \delta_2| \leq 0.3 \left(\text{J/cm}^3 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

Ein anderer Weg der Bestimmung der δ -Parameter ist die Auswertung von Ober- bzw. Grenzflächenspannungsmessungen^{106,107}.

2.3 Grenz- und Oberflächenspannungen

Wird eine Flüssigkeit so auf eine Flüssigkeits- oder Festkörperoberfläche gebracht, daß sich sofort eine zweite Phase bildet, können zwei Grenzfälle definiert werden¹⁰⁸. Entweder bildet sich bei Aufbringung einer Flüssigkeit mit niedriger Oberflächenspannung auf eine Substanz mit höherer Oberflächenspannung ein vollständiger Film, oder es wird sich im umgekehrten Fall eine Linse formen. Die Beschreibung dieser Phänomene kann über die Spreitungskoeffizienten erfolgen. Das totale Differential dG für die freie Enthalpie bezüglich

der Oberfläche (A) bei konstantem Druck und konstanter Temperatur läßt sich für eine Flüssigkeit 2 auf einer Substanz 1 wie folgt definieren:

$$dG = \frac{\partial G}{\partial A_1} dA_1 + \frac{\partial G}{\partial A_{12}} dA_{12} + \frac{\partial G}{\partial A_2} dA_2 \quad (2.12)$$

wobei:

$$dA_2 = -dA_1 = dA_{12}$$

und:

$$\frac{\partial G}{\partial A_1} = \gamma_1 \quad , \quad \frac{\partial G}{\partial A_2} = \gamma_2 \quad , \quad \frac{\partial G}{\partial A_{12}} = \gamma_{12}$$

Der Koeffizient $-(dG/dA_2)_A$ (A: Gesamtoberfläche) gibt die Änderung der freien Enthalpie für das Spreiten eines Films der Flüssigkeit 2 über die Substanz 1 an und wird als Spreitungskoeffizient $S_{2/1}$ von 2 auf 1 bezeichnet. Es gilt:

$$S_{2/1} = \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (2.13)$$

$S_{2/1}$ ist positiv, wenn das Spreiten von einer Abnahme der freien Enthalpie begleitet ist. Dies bedeutet, daß der Prozeß spontan abläuft. Eine Flüssigkeit mit hoher Oberflächenspannung auf einer Flüssigkeit oder einem Festkörper mit niedrigerer OFS wird nicht spreiten, der Koeffizient ist negativ.

Die Berechnung der Grenzflächenspannung ist beliebig komplex. Während eine Regel nach Antonow¹⁰⁹ besagt, daß sich die Grenzflächenspannung γ_{12} eines Zweiphasensystems aus der Differenz der Oberflächenspannungen der einzelnen Phasen abschätzen läßt, führen Good und Girifalco^{110,111} bereits einen Wechselwirkungsparameter Φ ein, der eine Funktion der Polarisierbarkeit, des Ionisierungspotentials sowie des permanenten Dipolmomentes darstellt. Er läßt sich über das Verhältnis der Adhäsions- zur Kohäsionsarbeit der beiden Phasen definieren.

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\Phi\sqrt{\gamma_1\gamma_2} \quad (2.14)$$

$$\Phi = -\frac{W_a}{\sqrt{W_{c1}W_{c2}}} \quad (2.15)$$

mit γ_1, γ_2 : Oberflächenspannungen der Phase 1 bzw. 2, W_a : Adhäsionsarbeit, W_{ci} : Kohäsionsarbeit der Phase i.

Weiterführende Überlegungen von Wu^{106,112,113}, der die Polarität der beiden Komponenten des Gesamtsystems berücksichtigt, liefern die beiden folgenden Gleichungen, in denen die polaren (p) und dispersen (d) Anteile über das geometrische in der einen und über das arithmetische Mittel in der anderen Formel einbezogen werden.

$$\text{arithmetisches Mittel} \quad \gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \quad (2.16)$$

$$\text{geometrisches Mittel} \quad \gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \quad (2.17)$$

Die Beschreibung der Grenzflächenspannung kann auch über die vollständige Formulierung der Gibbs-Helmholtz Gleichung (s. Gl. (2.18), (2.19)) und der Ableitung der freien Enthalpie nach der Oberfläche erfolgen:

$$dG = - S dT + V dp + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.18)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,n_i} = \gamma \left[\frac{\text{mN}}{\text{m}} \right] \quad (2.19)$$

Die freie Enthalpie ist nicht nur vom Druck p und der Temperatur T , sondern auch von der Größe der Grenzfläche A und der Molzahl n_i abhängig. Ein abgeschlossenes System ist immer bemüht, seine Grenzfläche zu minimieren, und so den energetisch günstigsten Zustand zu erreichen. Daher muß beim Transport eines Teilchens vom Innern an die Grenzfläche (entspricht einer Vergrößerung derselben) reversible Arbeit aufgewendet werden:

$$dW = \gamma dA \quad (2.20)$$

Der Koeffizient γ , der den Bezug zwischen geleisteter Arbeit (dW) und Änderung der Fläche (dA) herstellt, entspricht der Grenzflächenspannung.

Helfand et al.¹¹⁴⁻¹¹⁷ erhielten durch die Anwendung der Theorie eines Gaussknäuels zur Beschreibung des Interdiffusionsprozesses von Segmenten zweier unverträglicher Polymere Ausdrücke für die Grenzflächenspannung γ und die Grenzschichtdicke λ . Demnach ist γ proportional zu $\sqrt{\chi}$ und λ zu $\sqrt{\chi}$ umgekehrt proportional. Kammer¹¹⁸⁻¹²¹ entwickelte analoge Beziehungen. Daraus folgt, daß sinkende Grenzflächenspannungen steigenden "Grenzschichtdicken" entsprechen. Innerhalb der Grenzschicht mit der Schichtdicke λ ändern sich die Eigenschaften nicht sprunghaft, sondern in Form eines Konzentrationsprofils^{108,122}. Die Grenzschichtdicke hängt von der Art der Polymere ab. In erster Näherung liegt diese im Bereich von 1 - 5 nm, nach ca. 5- 15 Struktureinheiten wird der Einfluß des zweiten Polymers vernachlässigbar.

Rastogi und St. Pierre¹²³ untersuchten Copolymere und Mischungen von Homopolymeren. Die Oberflächenspannung von statistischen Copolymeren von Ethylen- und Propylenoxid folgt dabei der linearen Beziehung:

$$\gamma_{AB} = x_A \gamma_A + x_B \gamma_B \quad (2.21)$$

mit der OFS des Copolymeren γ_{AB} , dem Molenbruch x_i und der OFS der reinen Komponente γ_i . Die Oberflächenspannung der Mischungen der Homopolymere zeigte negative Abweichungen von der Linearität. Grund hierfür ist eine Anreicherung der niederenergetischen Komponente mit der niedrigeren OFS an der Oberfläche (s. Abb. 2.2).

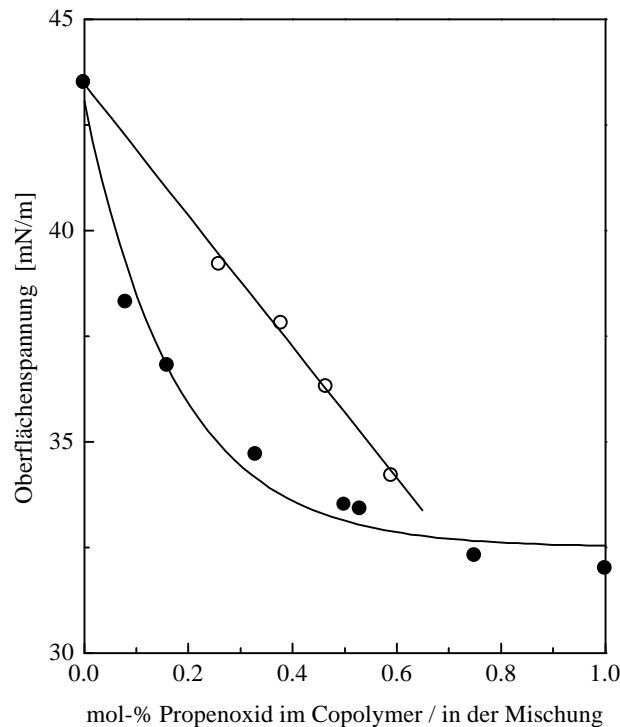


Abbildung 2.2: Oberflächenspannung von statischen Ethylenoxid-Propylenoxid Copolymeren (o) und von Mischungen der Homopolymere Polyethylenoxid / Polypropylenoxid (●)¹²³

2.4 Zustandsgleichungen

Die Kenntnis des Druck-Volumen-Temperatur (pVT)-Verhaltens von Polymerschmelzen ist nicht nur die Voraussetzung für die Herstellung von maßhaltigen Formteilen im Spritzgußverfahren, sondern auch für die Untersuchung von Polymereigenschaften, wie z. B. der thermodynamischen Verträglichkeit der Komponenten in Polymerblends. Seit Jahren werden verschiedene theoretische Zustandsgleichungen für Polymerschmelzen entwickelt. Sie können in drei Kategorien klassifiziert werden:

- Zellmodelle
- Gitter - Flüssigkeit - Modell
- Löchermodell

Bei den Zellmodellen wird die Volumenänderung des Systems durch die Änderung des Zellvolumens berücksichtigt. Zu dieser Kategorie gehören u. a. das Flory-Orwoll-Vrij (FOV)-Modell¹²⁴⁻¹²⁶, das Progogine-Modell¹²⁷ und das modifizierte Zellmodell von Dee und Walsh^{128,129}. Diese Modelle unterscheiden sich durch die Annahme von unterschiedlichen

Wechselwirkungspotenzialansätzen zwischen den Segmenten und durch die verwendeten Zellgeometrien²². Für das FOV-Modell ergibt sich z. B. folgende Zustandsgleichung:

$$\frac{\tilde{p}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{T}\tilde{V}} \quad (2.22)$$

mit $\tilde{p} = \frac{p}{p^*}$, $\tilde{V} = \frac{V}{V^*}$, $\tilde{T} = \frac{T}{T^*}$. Dabei sind \tilde{p} , \tilde{V} , \tilde{T} die reduzierten Zustandsgrößen, p^* , V^* ,

T^* die dazugehörigen charakteristischen Größen, die für das spezielle Polymer gelten.

Das Gitter-Flüssigkeit-Modell wurde von Sanchez und Lacombe^{23,130-132} entwickelt. Bei diesem Modell wird angenommen, daß Leerstellen im Gitter vorhanden sind, aber die Gittergröße (oder das Zellvolumen) konstant bleibt. Das Löchermodell von Simha-Somcynsky¹³³⁻¹³⁵ stellt eine gewisse Verknüpfung zwischen dem Zellmodell und dem Gitter-Flüssigkeit-Modell dar. Bei diesem Modell werden sowohl die Leerstellen im Gitter als auch die Änderung des Zellvolumens berücksichtigt.

3 Kristallisation von Polymeren

Polymere Festkörper können hinsichtlich ihrer Struktur in kristalline, semikristalline und amorphe Materialien eingeteilt werden¹³⁶⁻¹⁴⁰. Regelmäßige Kristallstrukturen finden sich z. B. in polymeren Einkristallen, dagegen weisen amorphe Polymere keine dreidimensionale Ordnung auf, ihre ungeordnete Struktur entspricht eher einer Flüssigkeit, Beispiele sind ataktisches Polystyrol oder Polymethylmethacrylat. Viele Polymere sind semikristallin, sie enthalten sowohl kristalline als auch amorphe Gebiete.

Der Kristallisationsgrad hängt von verschiedenen Faktoren ab:

- Abkühlgeschwindigkeit aus der Schmelze
- Schmelztemperatur
- chemische Zusammensetzung
- Taktizität
- Molmasse des Polymeren
- Grad der Kettenverzweigung
- Zusätze, wie z. B. Nukleierungsmittel
- Vorhandensein von Spannungen

Die Kristallisation von Polymeren kann aus der Schmelze nur in einen Temperaturbereich unterhalb des Gleichgewichtsschmelzpunktes aber oberhalb der Glasübergangstemperatur geschehen. Auch aus Lösung oder durch Verdampfung eines Lösungsmittels können Polymere kristallisiert werden.

3.1 Semikristalline Polymere

Polymere kristallisieren jedoch schwieriger als niedermolekulare Stoffe und nur selten vollständig. Die genaue mikroskopische Struktur von teilkristallinen Polymeren ist bis heute noch nicht ganz aufgeklärt. Durch die gegenseitige räumliche Behinderung der langen Makromoleküle ist die Bildung von Einkristallen stark gehindert. Ein charakteristisches Strukturelement von teilkristallinen Polymeren ist die lamellenartige Struktur mit angrenzenden amorphen Schichten. Mehrere dieser Lamellen können vielfältig geordnete überlamellare Strukturen bilden. Ihre Dimensionen reichen von kleinen Lamellenstapeln bis zu großen Sphärolithen mit Durchmessern von über 100 µm. Sphärolithe sind 'Objekte' mit sphärisch-optischer Symmetrie.

Abbildung 3.1 zeigt mögliche Anordnungen der amorphen und semikristallinen Bereiche in Polymeren sowie eine schematische Darstellung der Mikrostruktur in einem Sphärolithen⁷⁴.

Das Auftreten dieser Modifikationen ist abhängig von der chemischen Struktur der Polymeren, von der molaren Masse und von den Kristallisationsbedingungen.



Abbildung 3.1: Mögliche Anordnungen der amorphen und semikristallinen Bereiche in Polymeren (Fransenkristallit / Faltungskristallit)¹⁴⁰ sowie die schematische Darstellung der Mikrostruktur in einem Sphärolithen¹⁴¹

Bekannte Morphologien sind Einzel-Lamellen aus gefalteten oder gestreckten Polymerketten, verzweigte (dendritische) Strukturen, Bündel von lamellaren Blöcken (axial, hedritisch), sphärolithische Anordnungen von Lamellen oder faserartige Strukturen. Viele Polymere zeigen Polymorphismus, d. h. sie können in mehreren Kristallmodifikationen vorkommen, die durch thermische oder mechanische Behandlungen ineinander überführt werden können.

3.2 Olefine und Olefincopolymere

Im folgenden Kapitel wird im speziellen die Kristallisation von Polyolefinhomo- und -copolymeren beschrieben. In Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen und experimentellen Befunden haben in Polyethen-Lösungen die Monomereinheiten zu 65 % die *t*- und zu 35 % die *g*-Konformation. In der Schmelze lassen sich ähnliche Werte finden¹⁴². Im festen Polyethen kommt die orthorhombische Form am häufigsten vor, dort nehmen die Polymerketten die planare all-trans-Konformation an¹⁴³. Die Einheitszelle enthält zwei Polyethenketten. Eine Vielzahl von anderen kristallinen Strukturen ist für das Polyethen beschrieben worden, jedoch differieren diese von der stabilsten orthorhombischen Form nur durch eine andere Lage der Ketten in der Einheitszelle^{144,145}.

Der Einbau von Kurzkettenverzweigungen wie z. B. Butyl- oder Hexylgruppen in das lineare Polyethen reduziert den Schmelzpunkt und die Kristallinität¹⁴⁶. Methylseitenketten führen zu einer Gitteraufweitung, nachweisbar durch röntgenographische Untersuchungen, wobei eine Aufweitung hauptsächlich in Richtung der *a*-Achse erfolgt¹⁴⁷. Normalerweise sind die meisten Seitengruppen in den amorphen Bereichen lokalisiert und nur eine begrenzte Anzahl wird in

die Kristallite eingebaut. Langkettenverzweigung führt ebenfalls zu einem Abfall der Schmelztemperatur und der Kristallinität. In diesem Fall sind aber einige Seitenketten lang genug, um mit der Hauptkette kokristallisieren zu können¹⁴⁸. Die Mindestlänge der Seitenkette sollte für eine Seitenkettenkristallisation 10-12 Kohlenstoffatome betragen.

Die Methylgruppe des Polypropens ermöglicht das Auftreten verschiedener Konfigurationen bzw. Taktizitäten (s. Abb. 3.2), der iso-, syndio- oder ataktischen Form des Polypropens.

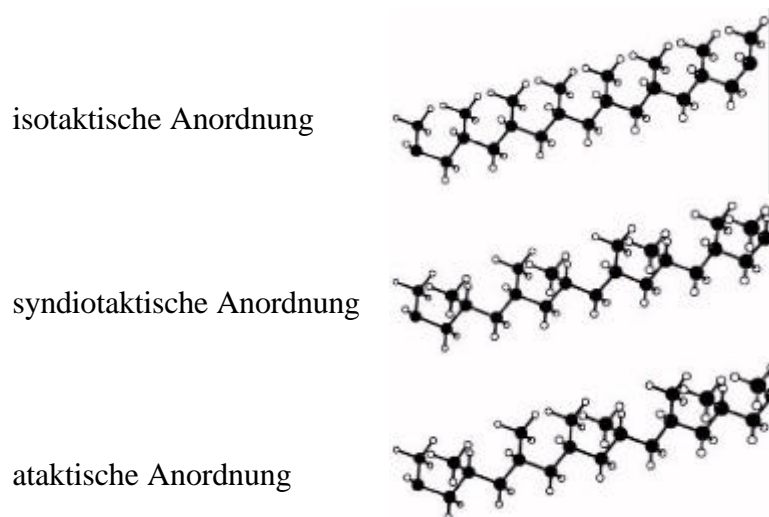


Abbildung 3.2: Anordnungen der Methylgruppe des iso-, syndio- und ataktischen Polypropens¹⁴⁹

Das ataktische Polypropen (regellose Anordnung der Methylgruppen) ist amorph, das syndiotaktische zeigt wie das isotaktische PP Polymorphismus. Die thermodynamisch stabilste Konformation des s-PP ist die $(ttgg)_2$ helikale Struktur¹⁵⁰.

Von kommerzieller Relevanz ist momentan nur das isotaktische Polypropen. Die Kettenkonformation von i-PP ist eine 3_1 -Helix, welche sowohl rechts- wie linkshändig vorkommt. Im Bezug zur Hauptkettenachse kann die Methylgruppe ober- oder unterhalb ('up' und 'down') positioniert sein. Daraus folgen vier mögliche Modifikationen der Helix in der kristallinen Phase¹⁵¹. Übergeordnet zeigt das isotaktische Polypropen mehrere Strukturen (α -, β -, γ - bzw. smektische Modifikation), diese unterscheiden sich in den kristallographischen Symmetrien und/oder der Anordnung der isotaktischen Ketten^{152,153,154}. Die häufigste Form ist die α -Modifikation. Durch spezielle Manipulationen lassen sich die unterschiedlichen Modifikationen gezielt einstellen¹⁵⁵, die Identifikation der einzelnen Modifikationen kann über WAXS-Messungen erfolgen (siehe Abbildung 3.3.).

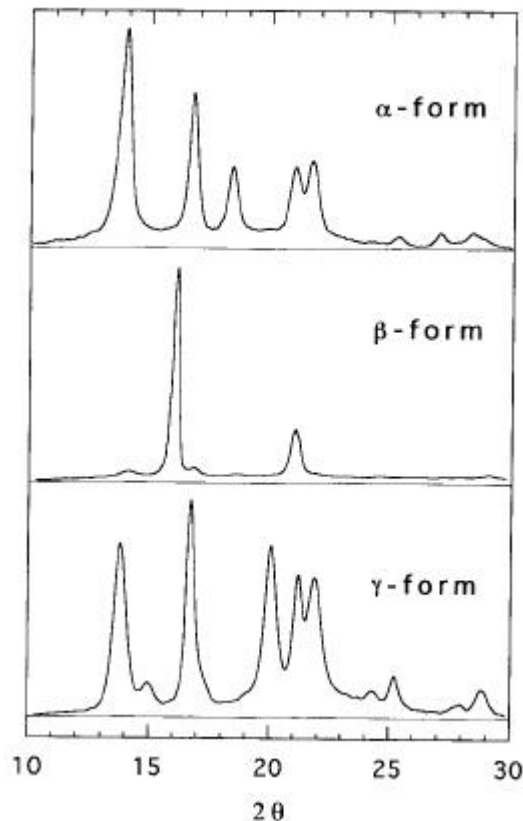


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der WAXS-Spektren der α -, β - bzw. γ -Modifikation von isotaktischem Polypropylen¹⁵¹

Erste Untersuchungen zur Strukturaufklärung der α -Modifikation wurden von Natta und Corradini durchgeführt¹⁵⁶. Später wurde diese Modifikation in zwei unterschiedliche Raumgruppen ($C2/c$ (α_1 -Struktur) $P2_1/c$ (α_2 -Struktur)) unterteilt. Die PP-Ketten sind helikal in einer monoklinen Einheitszelle angeordnet. Die entsprechende helikale Konformation kann in der kristallinen Phase entweder rechts- oder linkshändig rotierend über der zentralen Achse angeordnet sein. Einzigartig bei der α -Modifikation des i-PP ist das Formieren der Lamellen zu sogenannten 'cross-hatched' Strukturen^{141,157}. Dabei wächst im Winkel von $80^\circ 40'$ zur radial-wachsenden Mutterlamelle eine Tochterlamelle (Homoepitaxie). Dadurch bedingt kommen beim isotaktischen Polypropylen sowohl optisch positiv brechende wie optisch negativ brechende Sphärolithen vor. Die β -Modifikation mit niedrigerer Dichte der Einheitszelle, niedrigerem Schmelzpunkt und einer geringeren Stabilität im Vergleich zur α -Modifikation wird u. a. durch höhere Kristallisationsgeschwindigkeiten oder durch angelegte mechanische Spannungen erhalten^{7,158-162}. Die Einheitszelle ist trigonal, sie enthält formal drei isochirale Helices, wobei die vier Helices, die auf den Ecken einer Einheitszelle plziert sind und zu jeweils einem Viertel zur Einheitszelle gehören, um einen azimuthalen Winkel von 180°

gegenüber den beiden Ketten im Zentrum verdreht sind¹⁶³. Dies wird als frustrierte Struktur definiert^{154,164}. Meille und Mitarbeiter¹⁶⁵ bestimmten die Gitterkonstanten der Einheitszelle zu $a = b = 11,03 \text{ \AA}$ und $c = 6,49 \text{ \AA}$. Der Anteil der β -Modifikation kann nach Turner Jones et al.¹⁵² relativ einfach durch Röntgenstreuungsmessungen und Auswertung der Streudiagramme bestimmt werden. Durch den Einsatz spezieller Nukleierungsmittel kann der Anteil der β -Modifikation gezielt erhöht werden^{102,166-168}. Dabei wird simultan die Steifigkeit, die Festigkeit und die Zähigkeit erhöht^{6,169-171}. Nachteil ist jedoch die durch die hohe Doppelbrechung der β -Sphärolithen hervorgerufene Trübung der nukleierten Materialien^{169,170}.

Die γ -Modifikation des isotaktischen PP wird unter normalen Verarbeitungsbedingungen eher selten gebildet, die Bildung kann aber durch verschiedene Faktoren positiv beeinflusst werden⁶⁷:

- i) durch Anlegen hoher Drücke während des Kristallisationsprozesses,
- ii) durch die relativ große Anzahl von Stereo- oder Regioirregularitäten¹⁷² von metallocen-katalysierten isotaktischen Polypropenen oder durch Verwendung von niedermolekularen Proben,
- iii) durch statistische Copolymerisation von Propen und 1-Olefinen oder
- iv) durch Kristallisation in Scherfeldern, die z. B. während einer Extrusion vorherrschen

Die Einheitszelle der γ -Modifikation ist orthorhombisch. Sie setzt sich aus Doppelschichten paralleler Helices zusammen. Diese Doppelschichten sind, einzigartig in dem Bereich der synthetischen Polymere, nicht parallel gepackt, sondern um 80° gegeneinander verdreht (siehe Abbildung 3.4)^{173,174}.

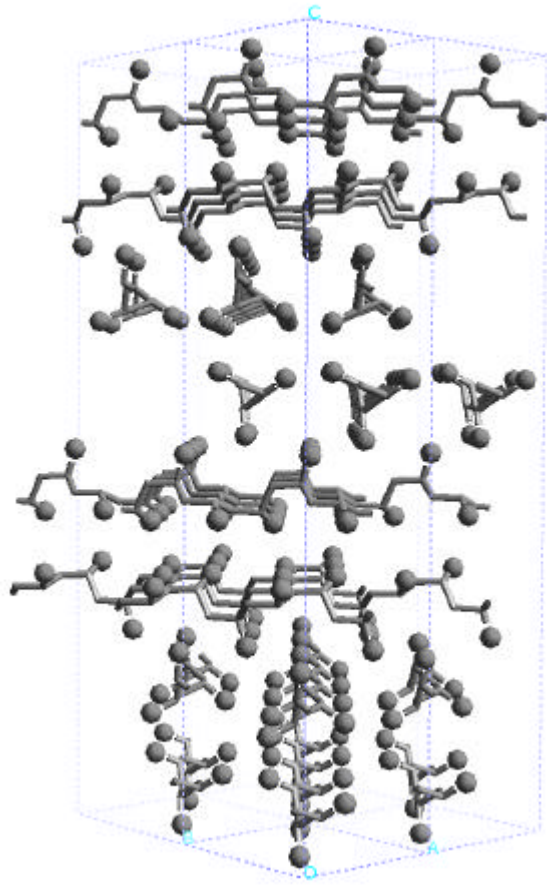


Abbildung 3.4: Die orthorhombische Einheitszelle (4x) der γ -Modifikation des isotaktischen Polypropylen¹⁷⁵

Die α - und die β -Modifikation entwickeln sphärolithische Überstrukturen¹⁷⁶, die γ -Modifikation bildet in reiner Form bündelartige Strukturen, bei Vergesellschaftung mit der α -Form werden auch Sphärolithe geformt⁶⁶.

Wird eine i-PP Schmelze, wie bei industriellen Prozessen üblich, sehr schnell abgekühlt, so kristallisiert diese in der mesomorphen, smektischen Modifikation^{153,177,178}. Piccarolo et al. fanden einen Anstieg des Gehaltes an mesomorpher Phase bei gleichzeitiger Abnahme der α -Modifikation mit steigender Abkühlgeschwindigkeit¹⁷⁹. Die mesomorphe Phase repräsentiert einen Zustand zwischen dem amorphen und dem kristallinen Bereich. In der smektischen Phase herrschen ebenfalls die 3_1 -Helices vor, allerdings sind diese nicht exakt in symmetrischen Einheitszellen angeordnet.

Poly(4-methyl-1-penten) (P4MP) ist ein semikristallines Polymer, welches hauptsächlich in der tetragonalen Struktur mit 4 Polymerketten mit 7_2 Helices pro Einheitszelle kristallisiert^{180,181}. Jedoch sind auch bei diesem Polymer verschiedene Strukturen bekannt¹⁸²⁻¹⁸⁵. Neben der isotaktischen Form ist auch syndiotaktisches P4MP polymerisiert

und charakterisiert¹⁸⁶. P4MP hat einen hohen Schmelzpunkt von ca. 240°C, eine niedrige Dichte, exzellente elektrische Eigenschaften und ist, obwohl kristallin, transparent. Aufgrund dieser Eigenschaften kombiniert mit chemischer Resistenz wird P4MP bevorzugt in medizinischen Bereichen eingesetzt¹⁸⁷. Im Bereich der Membranen wird P4MP verwendet, weil es eine gute Gasdurchlässigkeit besitzt. Sehr interessant ist auch das Phänomen, daß ausgehend von höheren Temperaturen bis zu Raumtemperatur sich das Verhältnis der Dichte der amorphen zu kristallinen Bereiche umkehrt, so daß bei Raumtemperatur die Dichte des amorphen P4MP größer ist als die des kristallinen P4MP^{188,189}.

4 Aufgabenstellung

4.1 Oberflächenspannungen von iso- und syndiotaktischem Polypropen und Grenzflächenspannung zwischen den Stereoisomeren

Die Unmischbarkeit von isotaktischem mit syndiotaktischem Polypropen von R. Thomann et al.^{103,190} mit mikroskopischen Methoden detektiert, wurde mit Mischphasenthermodynamik und dem Löslichkeitsparameterkonzept von R.-D. Maier¹⁰² untermauert.

Auf Basis dieser Untersuchungen sollen die Oberflächenspannungen der einzelnen Stereoisomeren und die Grenzflächenspannung zwischen iso- und syndiotaktischem Polypropen ermittelt und die erhaltenen Ergebnisse mit obigen verglichen werden. Aus der Literatur sind nur einige Daten bezüglich der Messung der Oberflächenspannung von ataktischen oder isotaktischen Polypropenen mit Hilfe der Apparatur des hängenden Tropfens bekannt^{50,191,192}.

4.2 Oberflächenspannung der Ethen-1-Olefin Copolymere und Abschätzung der Mischbarkeit mit Polypropenen

Die Messung der Grenz- bzw. Oberflächenspannungen von Polymeren ist mit enormen apparativen Aufwand verbunden. Im Rahmen dieser Dissertation soll gezeigt werden, daß die Methode des hängenden Tropfens zur Bestimmung von Oberflächenspannungen von Polyolefincopolymeren in der Schmelze über den gesamten Zusammensetzungsbereich verwendet werden kann. Exemplarisch wird dieses an den Reihen der Ethen-1-Buten sowie der Ethen-Propen Copolymeren demonstriert. Im folgenden soll mit den so erhaltenen Werten und Ergebnissen aus pVT-Untersuchungen¹⁰² sowie SANS-Messungen¹⁷ die Mischbarkeit der Copolymere mit Polypropenen diskutiert werden. Die notwendigen technischen Weiterentwicklungen der Apparatur des hängenden Tropfens werden im experimentellen Teil dieser Arbeit beschrieben.

4.3 Untersuchungen zu Blends aus isotaktischem Polypropen mit Ethen-Propen Kautschuken

Besonders bei tiefen Temperaturen ist die Schlagzähigkeit von reinem isotaktischen Polypropen für viele Anwendungen nicht ausreichend, deshalb werden Blends von isotaktischem Polypropen mit Ethen-Propen Kautschuken für eine verbesserte Schlagzähigkeit verwendet. Basierend auf den Ergebnissen der Mischbarkeiten der Ethen-

Propen Copolymere mit Polypropenen sollen Korrelationen der mechanischen Eigenschaften mit den Werten der Ober- bzw. Grenzflächenspannung unter Berücksichtigung der morphologischen Daten aufgestellt werden. Dazu werden exemplarisch binäre und ternäre Blends aus Polypropen und einem bzw. zwei EPR-Kautschuken extrudiert und zu Prüfkörpern für verschiedene mechanische Prüfungen spritzgegossen.

4.4 Kristallisation von Propen Copolymeren und Ethen-Hexen Copolymeren

Die γ -Modifikation des isotaktischen Polypropens zeigt verbesserte mechanische Eigenschaften im Vergleich zur α -Modifikation⁶⁷. Im Rahmen dieser Dissertation soll anhand der von S. Bornemann¹⁹³ zur Verfügung gestellten Copolymerproben die gezielte Einstellung des γ - zu α -Verhältnisses des isotaktischen Polypropens demonstriert werden. Zur Untersuchung des Größeneinflusses der Comonomergruppe werden verschiedene Poly(propen-co-1-octen)e mit Poly(propen-co-4-methyl-1-penten)en untersucht. Desweiteren werden von S. Rudolph¹⁹⁴ synthetisierte Ethen-1-Hexen Copolymere mit WAXS untersucht.

5 Oberflächenspannungen von iso- und syndiotaktischem Polypropen und Grenzflächenspannung zwischen den Stereoisomeren

5.1 Einleitung

Mit Hilfe der Metallocen-Katalyse sind ataktische, isotaktische und syndiotaktische Olefinhomo- und -copolymere über den gesamten Zusammensetzungsbereich synthetisierbar^{195,196}. R.-D. Maier untersuchte ausführlich den Einfluß der Mikrostruktur verschiedener Olefin-Homo- und -Copolymere auf die Mischphasenthermodynamik¹⁰². Insbesondere wurde der Einfluß der unterschiedlichen Stereoregularität auf die Mischbarkeit von Polypropenen beschrieben¹⁰³. Die Unmischbarkeit von i-PP mit s-PP, die schon von Thomann et al.^{190,197} mit mikroskopischen Methoden detektiert wurde, wurde mit dem Löslichkeitsparameterkonzept untermauert.

Auf Basis dieser Ergebnisse sollten die Oberflächenspannungen der einzelnen Stereoisomeren und die Grenzflächenspannung zwischen iso- und syndiotaktischem Polypropen ermittelt werden¹⁹⁸. Aus der Literatur sind nur einige Daten bezüglich der Messung der Oberflächenspannung von ataktischen oder isotaktischen Polypropenen mit Hilfe der Apparatur des hängenden Tropfens bekannt^{50,191,192}. Die untersuchten Polypropene wurden allerdings alle mit Ziegler-Natta Katalysatoren hergestellt. Der Teilaspekt der Taktizität bzw. der Stereoregularität der Homopolymere wurden bei bisherigen Messungen im Rahmen der Ober- bzw. Grenzflächenspannungsmessungen nicht hinreichend diskutiert.

5.2 Charakterisierung der Komponenten

Für die Untersuchungen standen folgende Polymere zur Verfügung:

Neben dem isotaktischen Polypropen (Novolen M5) mit der Molmasse von $M_w = 267$ kg/mol und einer Verteilung von $M_w/M_n = 2,3$ wurden drei unterschiedlich ausgerüstete (Stabilisator-, Talkum-Zusatz) Polypropenproben ZK 1585/1,2,3 ($M_w = 240,0$ kg/mol, $M_w/M_n = 2,7$) von der BASF AG zur Verfügung gestellt. Das s-PP mit einer Molmasse von $M_w = 150$ kg/mol wurde von der Fa. Fina bezogen. Zur Einfärbung des isotaktischen Polypropens (0,5 Gew.-% Farbstoff) wurde der rote Farbstoff 5,12-Dihydroquino<2,3-b>acridin-7,14-dion (Echtrot E 3B, Hoechst) verwendet. Dieser Farbstoff wird auch als Nukleierungsmittel genutzt.

5.3 Oberflächenspannungsmessungen

5.3.1 Bestimmung der Oberflächenspannung

Die Prozedur der Oberflächenspannungsmessungen ist im Detail im experimentellen Teil (s. Kap. 10.2.3) beschrieben. Es werden bei verschiedenen Temperaturen Tropfen gebildet und die Oberflächenspannung im Abstand von 2 min ermittelt. Abbildung 5.1 zeigt exemplarisch für ein isotaktisches Polypropylen (Novolen M5, $M_w = 267,0$ kg/mol, $M_w/M_n = 2,3$) die OFS und deren Schwankungen während der Messung. Die Tropfen der Meßreihen, die nicht bei $t = 0$ min anfangen, befanden sich beim Start der Bestimmung der Oberflächenspannung noch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Dieses wurde zum einen durch den Vergleich der ermittelten Formfaktoren, zum anderen durch einen gleichbleibenden maximalen, äquatorialen Durchmesser d_e bestimmt. Entsprechend wurden die ersten, einzelnen Werte der Oberflächenspannung nicht in die Mittelwertbildung mit einbezogen.

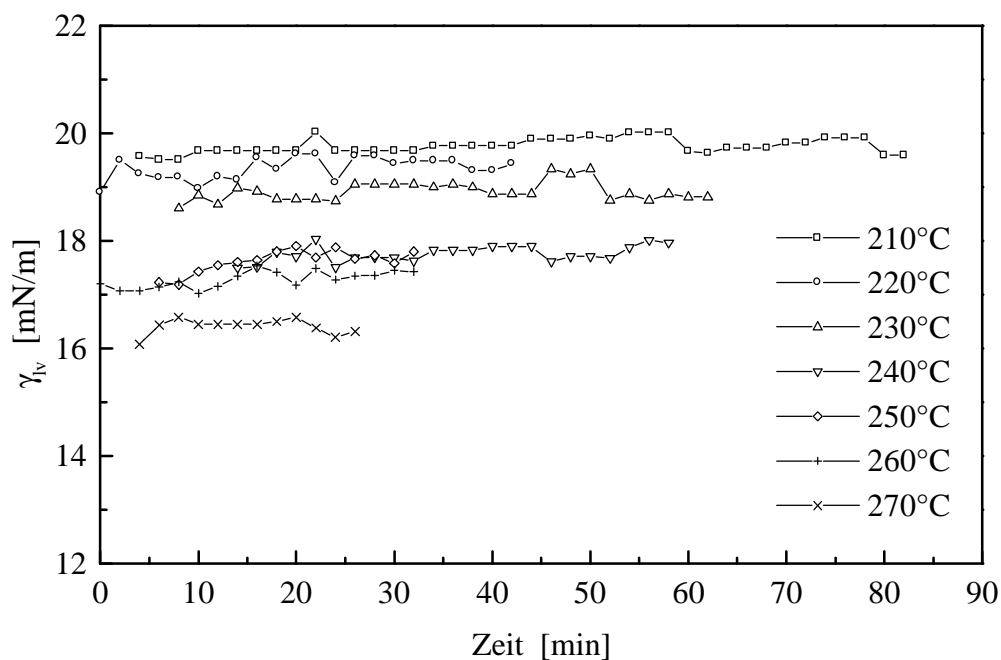


Abbildung 5.1: Vergleich der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Oberflächenspannungen des isotaktischen Polypropylen (Novolen M5, $M_w = 267,0$ kg/mol, $M_w/M_n = 2,3$)

Aus der Streuung (Standardabweichung) der Werte der OFS eines jeden Tropfens bei einer Temperatur wurde der Fehler berechnet. Dies führt zu den Fehlerbalken in Abbildung 5.2. Mit Hilfe dieser Abbildung läßt sich die Temperaturabhängigkeit der OFS, exemplarisch an den

Daten für ein i-PP gezeigt, ermitteln. Der Fehler für den Wert der Oberflächenspannung und der Fehler der Steigung bestimmt sich hierbei aus der linearen Regression der Datenpunkte, die Standardabweichung (SD) der Einzelmessung beträgt $\pm 0,40$ mN/m (s. Gl. 5.1):

$$\gamma_{i-PP} = 31,89(\pm 1,44) \text{ mN/m} - 0,058(\pm 0,006) \times T \text{ mN/m}^\circ\text{C} \quad (5.1)$$

Die Temperatur wird in diese Gleichung in $^\circ\text{C}$ eingesetzt.

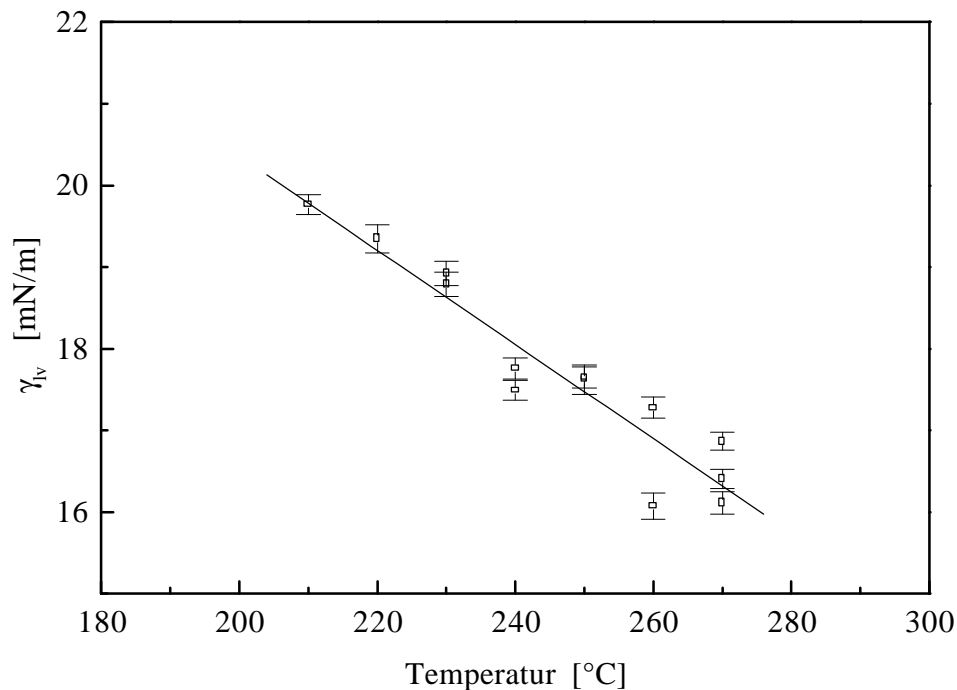


Abbildung 5.2: Oberflächenspannung von isotaktischem Polypropylen in Abhängigkeit der Temperatur zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der OFS

5.3.2 Untersuchung des Einflusses von Additiven

Da im Rahmen dieser Dissertation auch mehrere kommerzielle, ausgerüstete Produkte untersucht werden, wurde ein möglicher Einfluß der Zusätze wie Stabilisatoren oder Talkum anhand identischer Polypropylenproben mit unterschiedlicher Ausstattung überprüft. In Tabelle 5.1 sind die entsprechenden Zusammensetzungen der Polypropylenproben charakterisiert. Das Polypropylen ($M_w = 240$ kg/mol, $M_w/M_n = 2,7$) wurde mit einer Stabilisatormischung (0,06 Gew.-% Irganox 1010, 0,04 Gew.-% Irgafos 168 und 0,11 Gew.-% Ca-Stearat) bzw. mit 0,4 Gew.-% Talkum (Steamic 005) ausgerüstet.

Tabelle 5.1: Ausrüstung des untersuchten i-PP und entsprechende Oberflächenspannungen

Probe	i-PP mit Stabilisator ohne Talkum	i-PP mit Stabilisator und Talkum	i-PP ohne Stabilisator und Talkum
T_m [°C] ^a	164,8	166,5	164,3
γ_{lv} =	$29,30(\pm 0,42) \text{ mN/m} - 0,048(\pm 0,002) \times T$ mN/m°C ^b	$29,62(\pm 0,31) \text{ mN/m} - 0,050(\pm 0,001) \times T$ mN/m°C ^b	$29,42(\pm 0,39) \text{ mN/m} - 0,049(\pm 0,002) \times T$ mN/m°C ^b
Standardabweichung der Meßpunkte	0,16	0,08	0,17

a) bestimmt mit DSC bei einer Heizrate von 10°C/min

b) die Temperatur wird in diese Gleichung in °C eingesetzt

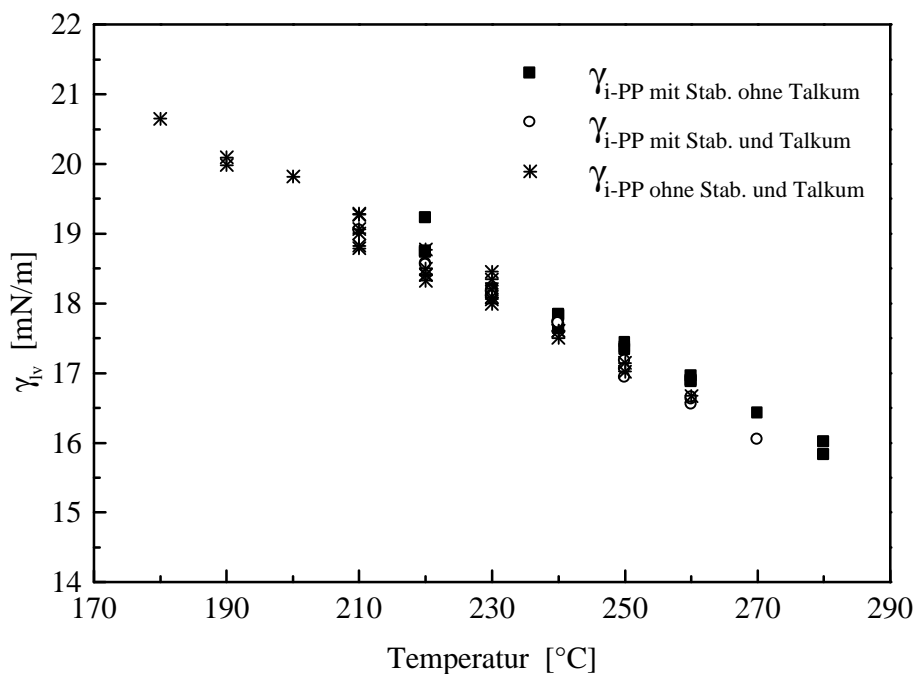


Abbildung 5.3: Oberflächenspannungen des unterschiedlich ausgerüsteten (mit Stabilisatoren u. mit Talkum (o), mit Stabilisatoren ohne Talkum () bzw. ohne Stabilisatoren, ohne Talkum (*)) Polypropens

Auf eine Darstellung der Fehlerbalken wurde in Abbildung 5.3 verzichtet, da die lineare Regression der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Oberflächenspannungen des unterschiedlich ausgerüsteten i-PP innerhalb der Fehlergrenzen liegende Werte für die OFS und Temperaturabhängigkeiten (s. Tabelle 5.1) ergibt.

Bevor die Grenzflächenspannung zwischen iso- und syndiotaktischem Polypropen bestimmt wurde, wurden die OFS der Stereoisomere ermittelt. Da der Unterschied der Brechungsindizes von i-PP und s-PP für einen Hell-Dunkel-Kontrast während einer

Grenzflächenspannungsmessung zu gering ist, wurde das isotaktische Polypropylen mit einem roten Farbstoff eingefärbt. Um einen möglichen Einfluß des Farbstoffes auf die Grenzflächenspannungsmessung zu detektieren, wurde zuerst die Oberflächenspannung des i-PP mit Farbstoff (γ_{i+F}) ermittelt und in Abbildung 5.4 mit der Oberflächenspannung des nicht gefärbten i-PP verglichen. Da im folgenden der Fehler des Wertes der OFS und der Fehler der Temperaturabhängigkeit diskutiert werden, werden für eine bessere Übersichtlichkeit die Fehlerbalken der Einzelpunkte nicht graphisch dargestellt.

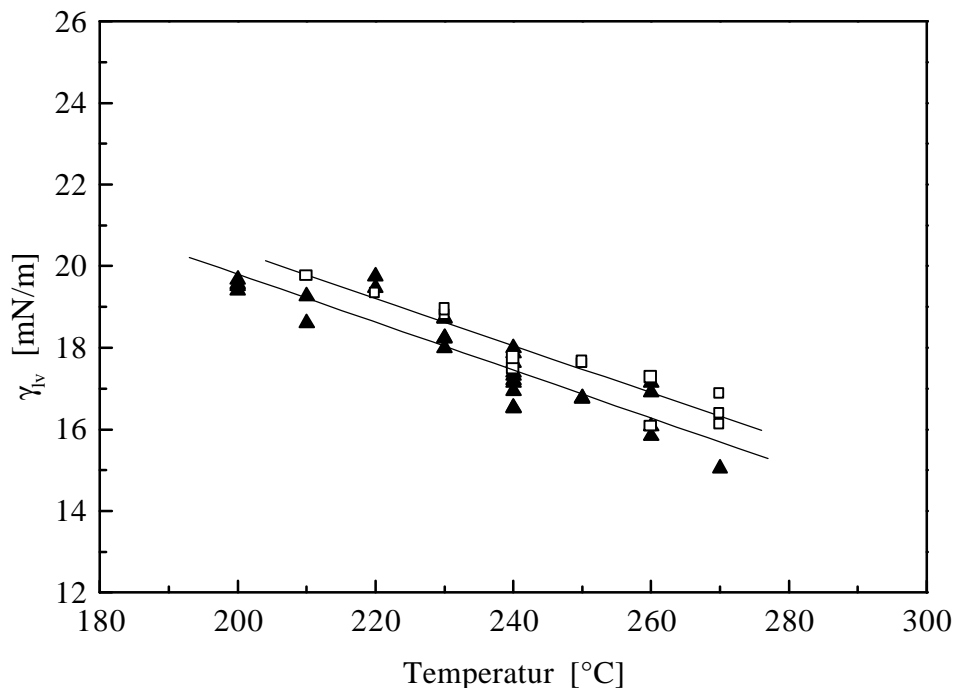


Abbildung 5.4: Oberflächenspannung des i-PP mit (□) und ohne (▲) Farbstoff in Abhängigkeit von der Temperatur

Gleichungen 5.2 beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung des isotaktischen Polypropylen mit Farbstoff:

$$\gamma_{i-PP+F} = 31,57(\pm 1,20) \text{ mN/m} - 0,059(\pm 0,005) \times T \text{ mN/m}^\circ\text{C} \quad (5.2)$$

Die Temperatur wird in diese Gleichung in °C eingesetzt.

Die Standardabweichung SD beträgt 0,54. Im Vergleich mit Gleichung 5.1 ergaben sich keine signifikanten Änderungen im Verhalten des hängenden Tropfens und die

Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung ist nahezu identisch mit der des ungefärbten Polypropens.

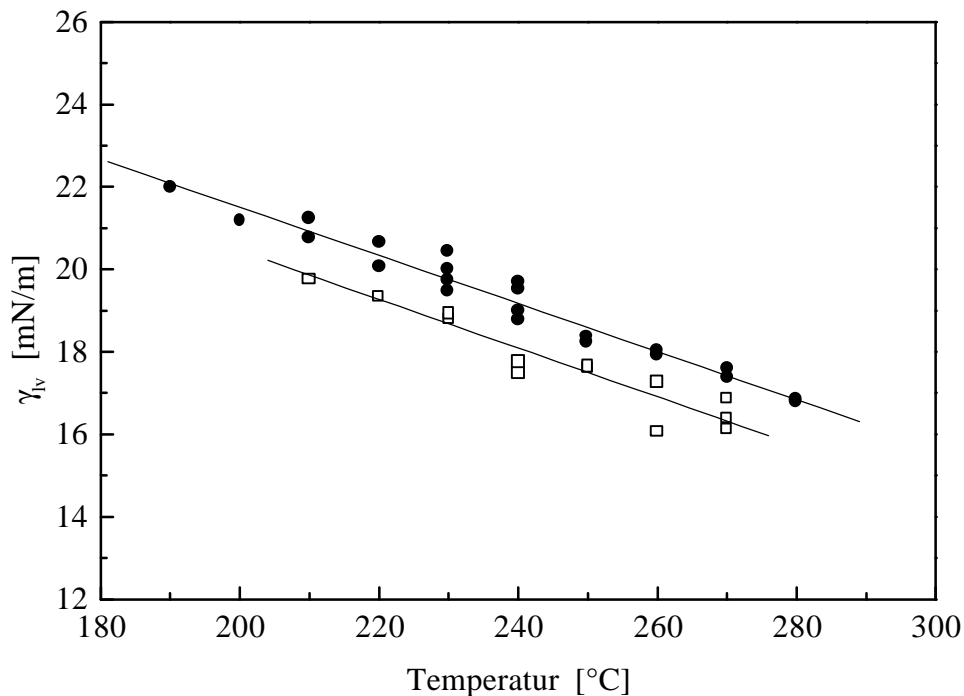


Abbildung 5.5: Vergleich der OFS von iso-() und syndiotaktischem () Polypropen in Abhängigkeit von der Temperatur

Abbildung 5.5 zeigt die Oberflächenspannungen von iso-(γ_{i-PP}) und syndiotaktischem (γ_{s-PP}) Polypropen in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Unterschied in der Oberflächenspannung ist signifikant, Gleichungen 5.1 und 5.3 geben die aus der linearen Regression gewonnenen Temperaturabhängigkeiten wieder:

$$\gamma_{s-PP} = 33,17(\pm 0,64) \text{ mN/m} - 0,058(\pm 0,003) \times T \text{ mN/m}^\circ\text{C} \quad (5.3)$$

Die Temperatur wird in diese Gleichungen in °C eingesetzt.

Die Standardabweichung SD für die OFS-Werte des s-PP beträgt: 0,30. Der Wert für das isotaktische Polypropen ist in guter Übereinstimmung mit Daten für ein i-PP mit einer Molmasse von 235 kg/mol, welche mit derselben Methode bestimmt wurden¹⁹².

5.4 Grenzflächenspannungsmessungen

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Grenzflächenspannungsmessungen zwischen iso- und syndiotaktischem Polypropen präsentiert. Wie zuvor geschildert, ist der Unterschied

der Brechungsindizes der beiden Stereoisomere für einen Phasenkontrast und damit für eine Tropfenprofilanalyse zu gering. Bei Experimenten mit dem reinen isotaktischen Polypropylen konnte aber in der Schmelze eine scharfe Grenzlinie zwischen den beiden Polymeren mit dem an der Apparatur des hängenden Tropfens befindlichen Mikroskop detektiert werden.

Da die Dichte des i-PP mit Farbstoff höher ist als die Dichte des syndiotaktischen Polypropylen, wurde das i-PP als Tropfenmaterial und das s-PP als Matrixmaterial in den Grenzflächenspannungsmessungen verwendet. Die Untersuchungen wurden unter Argonatmosphäre bei einer Temperatur von 240°C durchgeführt.

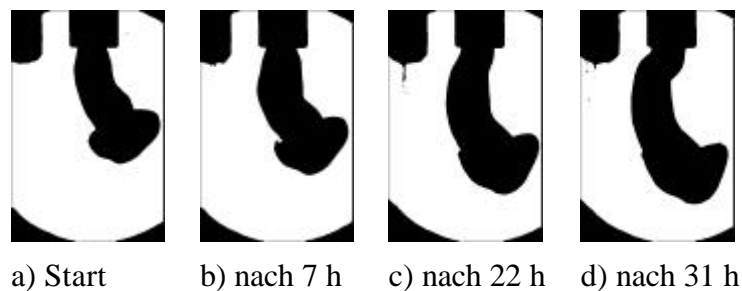


Abbildung 5.6: Verlauf der Grenzflächenspannungsmessung i-PP – s-PP bei 240°C, Matrix s-PP, Tropfen i-PP mit 0,5 Gew.-% rotem Farbstoff (der schwarze Schatten in der oberen linken Ecke ist das Thermoelement, der Außendurchmesser der Kapillare beträgt 2.0 mm)

Die zeitliche Verfolgung des i-PP mit Farbstoff in der Matrix aus s-PP in Abbildung 5.6 zeigt deutlich, daß sich auch nach 31 Stunden kein Tropfen bildet. Dies ist auf die zu geringe Grenzflächenspannung zwischen den beiden Stereoisomeren zurückzuführen, die mit der Apparatur des hängenden Tropfens nicht mehr beobachtet werden kann. Bemerkenswert ist die Affinität des roten Farbstoffes zur isotaktischen Phase, selbst nach 31 Stunden findet kein Übertritt des Farbstoffes in die syndiotaktische Phase statt.

5.5 Diskussion

Die Messungen der Oberflächenspannungen der unterschiedlich ausgerüsteten Polypropylene zeigen, wie auch der Vergleich der OFS des i-PP mit und ohne Farbstoff, keinen Einfluß der (volumen- bzw. gewichtsmäßig) geringen Zusätze auf die Oberflächenspannung. Damit können ungefüllte, aber ausgerüstete kommerzielle Produkte ohne aufwendige vorherige Reinigung (z. B. wie durch Extraktion) mit der Apparatur des hängenden Tropfens gemessen werden. Die Untersuchungen der Oberflächenspannungen an den Stereoisomeren (i-PP und s-PP) und die Grenzflächenspannungsmessungen zeigen eine einheitliche Tendenz. Der

Unterschied der OFS der Stereoisomeren in der Schmelze ist signifikant und außerhalb des Fehlers der Messung mit der Apparatur des hängenden Tropfens. Das Experiment zur Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen dem eingefärbten i-PP und dem s-PP als Matrix zeigt deutlich das Vorhandensein einer Grenzflächenspannung, die jedoch unter den gegebenen Bedingungen nicht innerhalb einer endlichen Zeit bestimmt werden konnte. Das thermodynamische Gleichgewicht wurde nicht erreicht. Jedoch hätte bei einer Mischbarkeit im Rahmen eines Diffusionsprozesses der Farbstoff in das s-PP übergehen und zu einer "Verschmierung" der Grenzschicht in den Abbildungen 5.6 führen müssen. Zur Erklärung der Differenz der Oberflächenspannungen können Unterschiede im intermolekularen Zusammenhalt (Energiedichte) der beiden Polymerschmelzen herangezogen werden. Im Gegensatz dazu sind die intermolekularen Kohäsionskräfte für a-PP und i-PP gleich groß, diese Polymere sind miteinander mischbar. Die unterschiedlichen Schmelze-Eigenschaften könnten ihre Ursachen in unterschiedlichen Knäueldimensionen bzw. Konformationen der PP-Ketten in der Schmelze haben. i-PP, in dessen sämtlichen Kristallmodifikationen die Ketten in Form von 3_1 -Helices¹⁵⁴ vorhanden sind, liegt in der Schmelze, ebenso wie a-PP in ungeordneten, verschlauften Konformationen vor, wie A. Eckstein^{199,200} aus identischen Plateau-Moduli und Entanglement-Molmassen schloß. s-PP, dessen Ketten im Kristallverband in Form von (*ttgg*)- bzw. 2_1 -Helices (all-trans-Konformation) angeordnet sind, liegt auch noch oberhalb des Schmelzpunktes teilweise in der all-trans-Konformation vor²⁰¹. Die Dominanz von all-trans-Konformationen in der s-PP-Schmelze²⁰² wird auch durch Molecular Modeling vorhergesagt, genauso wie diese Methode die Unmischbarkeit von iso- mit syndiotaktischem PP bestätigt²⁰³.

Die Ergebnisse der Ober- bzw. Grenzflächenspannungsmessungen manifestieren die von R.-D. Maier et al. detektierte Unmischbarkeit von i-PP mit s-PP durch pVT-Messungen^{102,103} und die Aussagen der mikroskopischen Untersuchungen^{190,197} und widersprechen der Auffassung von R. Silvestri²⁰⁴, der eine partielle Mischbarkeit der beiden Stereoisomeren in der Schmelze beschrieben hat.

6 Oberflächenspannung der Ethen-1-Olefin Copolymere und Abschätzung der Mischbarkeit mit Polypropenen

6.1 Einleitung

Ober-(OFS) und Grenzflächenspannungen (GFS) von Polymeren sind wichtige Größen in der Verarbeitung, in der Beschichtung, im Textilbereich und in der Klebstofftechnologie. Die experimentelle Bestimmung dieser charakteristischen Daten ist auf Grund der hohen Viskosität von Polymeren, der notwendigen hohen Temperaturen und der begrenzten Temperaturbeständigkeit sehr schwierig. Aus der Auswahl der Standardverfahren, Tropfenprofilanalysen, Platten- oder Ringmethoden sowie weiterer Verfahren zur Bestimmung der OFS/GFS haben sich die Methode des hängenden Tropfens und die Messung des Kontaktwinkels des liegenden Tropfens bzw. der Luftblase als am geeignetsten erwiesen^{53,106}.

Die folgenden Grundlagenuntersuchungen sollen zu neuen Erkenntnissen in der Schlagzähmodifizierung von Polypropen führen. Eine Möglichkeit, gezielt die Schlagzähigkeit von Polypropen zu verbessern, ist das Blenden mit Elastomeren, wie z. B. mit Ethencopolymeren²⁰⁵⁻²⁰⁹. Dabei können zusätzlich die Verarbeitungs- und Blendeigenschaften sowie die Transparenz oder auch das Steifigkeits-Zähigkeits-Verhältnis gesteuert werden. Um den Mischprozeß und die daraus resultierenden Eigenschaften und Morphologien zu kontrollieren ist es unabdingbar, die wesentlichen physikalischen Kennwerte wie z. B. Viskosität, Kristallinität oder Ober- und Grenzflächenspannungen zu kennen.

Unterschieden werden muß bei diesen Betrachtungen die thermodynamische von der praxisbezogenen Definition der Mischbarkeit bzw. Verträglichkeit der Polyolefine. Die Ergebnisse der systematischen Untersuchungen zur Mischbarkeit wurden neben mikroskopischen Methoden²¹⁰ überwiegend mit Hilfe der Neutronenkleinwinkelstreuung erzielt^{105,211,212}.

Die theoretischen Betrachtungen zur Mischbarkeit gehen von einer Kombination des χ Parameters der Flory-Huggins Theorie mit den aus Zustandsgleichungen gewonnenen Löslichkeitsparametern aus^{96,97,105}. Um diese Theorien anwenden zu können ist es nötig, die charakteristischen Parameter aus hochdruckdilatometrischen Messungen (Druck-Volumen-Temperatur [pVT] Messungen) zu bestimmen und daraus die Löslichkeitsparameter (δ) zu berechnen¹⁰¹⁻¹⁰⁴. Ein anderer Weg der Bestimmung der δ -Parameter ist die Auswertung von Ober- bzw. Grenzflächenspannungsmessungen^{106,107}.

Der Teilaspekt des Einflusses der Copolymerzusammensetzung wurde bei bisherigen Messungen im Rahmen der Ober- bzw. Grenzflächenspannungsmessungen nicht hinreichend diskutiert. Daraus resultiert der Ansatz dieser Untersuchungen, die relevanten Copolymere (Ethen-1-Buten bzw. Ethen-Propen) für eine Schlagzähmodifizierung über den gesamten Zusammensetzungsbereich zu studieren.

6.2 Charakterisierung der Homo- und Copolymere

Die physikalischen Eigenschaften der verwendeten Ethen-Propen Copolymere bzw. Ethen-1-Buten Copolymere sind in den Tabellen 10.2 und 10.3 zusammengefaßt. Das m-PE und die Ethen-1-Buten Copolymere P(E-co-B) mit 48, 82, 90 Gew.-% 1-Buten wurden mit dem methylaluminoxan-aktivierten Metallocen-Katalysator *rac*-Me₂Si(2-MeBenz[e]Ind)₂ZrCl₂ (MBI) synthetisiert²¹³. Das Poly(1-Buten) wurde mit dem gleichen Katalysator synthetisiert²¹⁴. Die Copolymere PW053 und PW054 wurden von Dr. Philipp Walter (Universität Freiburg) synthetisiert²¹⁵. Die Firma Exxon Chemical stellte das Ethen-Propen Copolymer Vistalon 785 bereit. Neben dem Versuchsprodukt P(E-co-P)96 wurde das i-PP (Novolen M5) ($M_w = 267$ kg/mol, $M_w/M_n = 2,3$) von der BASF AG zur Verfügung gestellt. Das s-PP ($M_w = 150$ kg/mol, $M_w/M_n = 3$) wurde von der Fa. Fina bezogen.

6.3 Oberflächenspannung der Ethen-Propen Copolymere

Copolymere aus Ethen und Propen wurden mit der Apparatur des hängenden Tropfens gemessen und ihre Oberflächenspannung ermittelt. Hierbei ergab sich die Schwierigkeit, daß analog zu den reinen Polyethenen (s. Kapitel 6.5) die Copolymere mit einem geringeren Propengehalt (< 30 Gew.-%) in endlichen Zeiträumen keine Tropfen bildeten, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Umgebung befanden. In Abbildung 6.1 sind die Oberflächenspannungen der Ethen-Propen Copolymere gegen den Propenanteil im Copolymer bei einer Temperatur von 200°C aufgetragen. Die durchgezogene Linie soll das Auge des Betrachters führen, die gestrichelte bzw. gepunktete Linie symbolisieren den Wert der OFS für das i-PP und das s-PP. Da bei der Messung der Oberflächenspannung keines der zur Verfügung stehenden Polyethene einen Tropfen in endlicher Zeit formte, wurden die PE-Werte aus der Literatur^{50,216,217} entnommen.

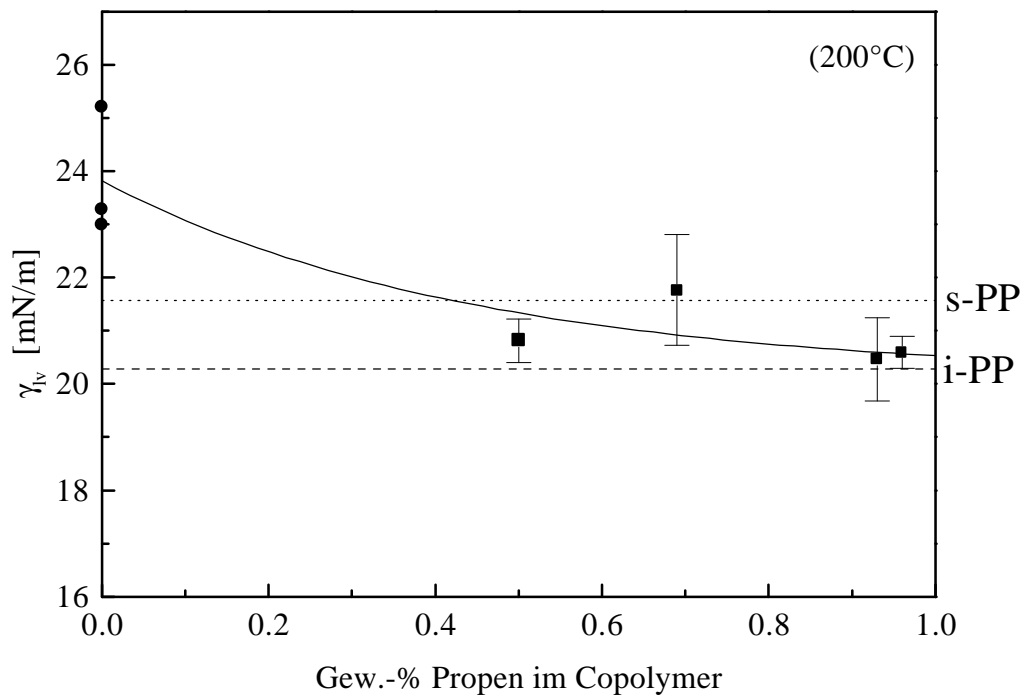


Abbildung 6.1: Oberflächenspannungen der P(E-co-P) Proben als Funktion des Propengehalts der Copolymere und die des iso- bzw. syndiotaktischen (gestrichelte bzw. gepunktete Linie) Polypropens bei einer Temperatur von 200°C (die PE-Werte wurden aus der Literatur^{50,216,217} entnommen), die durchgezogene Linie verbindet zur Veranschaulichung die OFS-Werte der Copolymere

Die Oberflächenspannungen der Ethen-Propen Copolymere bei einer Temperatur von 200°C nehmen mit steigendem Propengehalt im Copolymer ab. Innerhalb der Fehlergrenzen erreichen die Werte der OFS für die propenreichen Copolymere den Wert der OFS des isotaktischen Polypropens. Tatsächlich wird bei SANS-Messungen eine Mischbarkeit für i-PP mit Ethen-Propen Copolymeren mit weniger als 12 Gew.-% Ethen im Copolymer gefunden⁷². Wird in erster Näherung eine gleiche OFS als Mischbarkeitskriterium angenommen, so liegt auch die Oberflächenspannung für das syndiotaktische Polypropen im Bereich der OFS-Werte der propenreichen Copolymere, was eine Mischbarkeit in der Schmelze erwarten ließe.

Die Mischbarkeit von isotaktischem Polypropen mit statistischen Ethen-Propen Copolymeren wurde von Seki et al. mit SANS untersucht²¹⁸. Sie fanden für Mischungen von i-PP mit Copolymeren mit 19 bzw. 47 mol-% Ethen eine einphasige Schmelze, jedoch unterhalb des Schmelzpunktes von i-PP wurde eine Phasenseparation erhalten. Nomura et al. untersuchten die Kompatibilität von i-PP / EPR Mischungen und deren Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften der untersuchten Mischungen²¹⁹. Die Kompatibilität wurde anhand der Glas temperaturerniedrigung detektiert. Mischungen von i-PP und Ethen-Propen Kautschuken sind als Simulation für die sogenannten "Reaktor-Blends" gut geeignet. Als "Reaktor-Blends"

werden Mischungen aus Homopolymer (meist i-PP) und Copolymeren aus Ethen und Propen bezeichnet die in Kaskadenreaktoren hergestellt werden. Dabei wird zunächst das Homopolymer produziert und anschließend in einem weiteren Reaktor Ethen und Propen zum Copolymer synthetisiert. Es wird dadurch eine besonders homogene Mischung der Komponenten erreicht^{220,221}, jedoch keine Mischbarkeit im thermodynamischen Sinn.

6.4 Oberflächenspannung der Ethen-1-Buten Copolymere

Zusätzlich zu den Copolymeren aus Ethen und Propen wurde auch die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Copolymerzusammensetzung bei den Ethen-1-Buten Copolymeren untersucht. Hier ließen sich die Copolymere über den gesamten Zusammensetzungsbereich mit der Apparatur des hängenden Tropfens messen. Die Oberflächenspannungen der Copolymere wurden für eine Temperatur von 200°C über den 1-Butengehalt im Copolymer in Abbildung 6.2 aufgetragen.

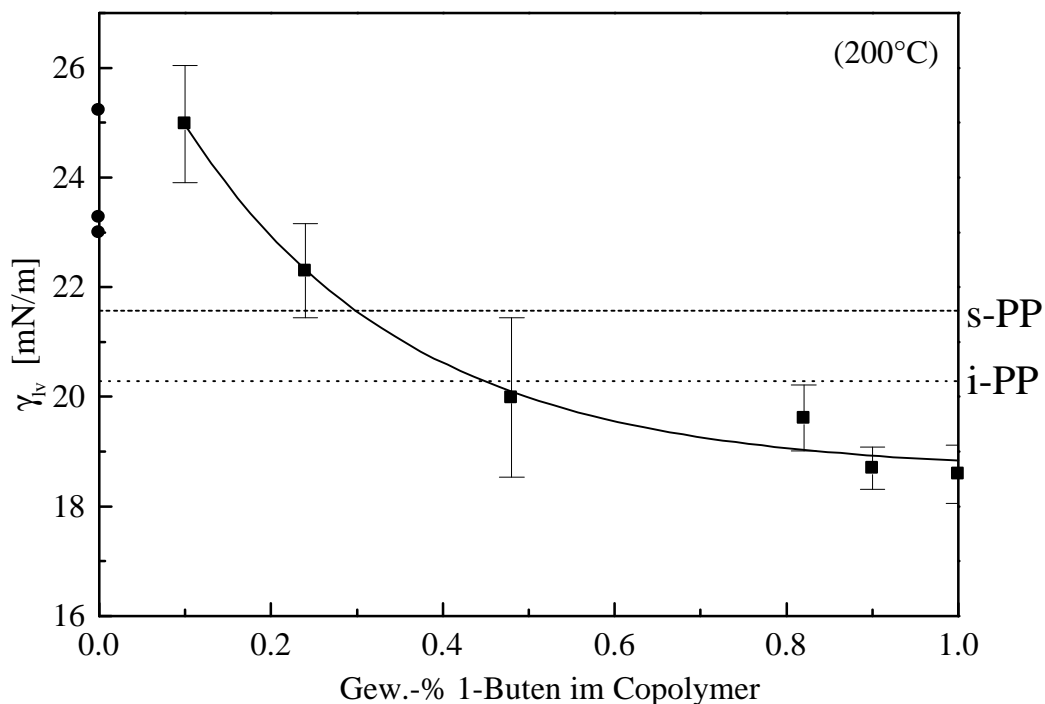


Abbildung 6.2: Oberflächenspannungen der P(E-co-B) als Funktion des 1-Butengehalts der Copolymere und die des syndio- (gepunktete Linie) und isotaktischen (gestrichelte Linie) Polypropens bei einer Temperatur von 200°C (die PE-Werte wurden aus der Literatur^{50,216,217} entnommen), die durchgezogene Linie verbindet zur Veranschaulichung die OFS-Werte der Copolymere

Die durchgezogene Linie durch die OFS-Werte der Copolymere soll das Auge des Betrachters führen, die gestrichelte bzw. gepunktete Linie symbolisieren den Wert der

Oberflächenspannungen für das iso- bzw. das syndiotaktische PP. Die OFS-Werte für PE wurden der Literatur^{50,216,217} entnommen.

Die durch die Werte der Oberflächenspannungen der Ethen-1-Buten Copolymere bei 200°C gelegte Kurve hat, verglichen mit der Ausgleichskurve der Oberflächenspannungen der Ethen-Propen Copolymere, eine größere negative Abweichung von der Additivität der OFS-Werte. Die negativen Abweichungen von der Additivität der einzelnen OFS von Polyethen und Poly(1-buten) für die Copolymere können theoretisch begründet werden. Die Abweichungen werden um so größer, je größer die Differenz der molaren Volumina der entsprechenden Monomereinheiten des statistischen Copolymers ist²²². Der Schnittpunkt mit der OFS von s-PP ist, verglichen mit dem Schnittpunkt mit dem Wert für i-PP, zu ethenreicheren Copolymeren verschoben. Der OFS-Wert für i-PP würde einer Oberflächenspannung eines Copolymeren mit mittleren Gehalt an Ethen entsprechen.

Eine identische Oberflächenspannung γ_{lv} ist kein ausreichendes Kriterium für eine Vorhersage der Mischbarkeit der betrachteten Polymere. Um eine Diskussion über die Mischbarkeit führen zu können, wurden daher zusätzliche Messungen mit der Methode des liegenden Tropfens und Berechnungen aus pVT-Daten durchgeführt.

Die Oberflächenspannungen aus Messungen mit dem liegenden Tropfen wurden mit Hilfe der Auswertung nach Owens, Wendt und Rabel^{223,224} berechnet. Sie kombinierten die Young'sche Gleichung²²⁵:

$$\mathbf{g}_{sl} = \mathbf{g}_{sv} - \mathbf{g}_{lv} \cdot \cos \mathbf{q} \quad (6.1)$$

[die Indizes sv , sl , und lv stehen für die Grenzflächenspannungen solid-vapor (fest-gasförmig), solid-liquid (fest-flüssig), und liquid-vapor (flüssig-gasförmig)] mit dem geometrischen Mittel der Grenzflächenspannung \mathbf{g}_l nach Good und Girifalco^{34,110,226} (s. Gl. (6.2)) (die Indizes d und p beschreiben die dispersen und polaren Anteile der Grenzflächenspannung):

$$\mathbf{g}_{sl} = \mathbf{g}_{lv} + \mathbf{g}_{sv} - 2\sqrt{\mathbf{g}_{lv}^d \cdot \mathbf{g}_{sv}^d} - 2\sqrt{\mathbf{g}_{lv}^p \cdot \mathbf{g}_{sv}^p} \quad (6.2)$$

Tabelle 6.1: Oberflächenspannungen (polare + disperse Anteile) und daraus berechnete Löslichkeitsparameter der untersuchten Ethen-1-Buten Copolymere und der Polypropene aus den Randwinkelmessungen bei Raumtemperatur

Polymer	$\gamma_{sv}^d (20^\circ\text{C})$ [mN/m]	$\gamma_{sv}^p (20^\circ\text{C})$ [mN/m]	$\gamma_{sv} (20^\circ\text{C})$ [mN/m]	δ_{sd} [J/cm ³]
m-PE	35,92	0,38	36,30	18,35
P(E-co-B)10	32,37	0,61	32,98	17,08
P(E-co-B)24	32,25	0,65	32,90	17,05
P(E-co-B)48	27,91	1,44	29,35	15,65
P(E-co-B)82	27,00	0,19	27,19	14,77
P(E-co-B)90	25,54	3,05	28,59	15,34
P-1-B	22,95	2,59	25,54	14,10
i-PP	29,11	0,89	30,00	15,91
s-PP	29,30	0,58	29,88	15,90

Die Löslichkeitsparameter δ_{sd} aus diesen OFS-Messungen wurden mit Gleichung (6.6) bestimmt²²⁷:

$$\delta_{sd} = \left(\frac{\gamma_{sv}}{0.75} \right)^{3/4} \quad (6.6)$$

In Abbildung 6.3 sind die polaren Anteile der OFS sowie die gesamte Oberflächenspannung der P(E-co-B) Proben als Funktion des 1-Butengehaltes der Copolymere aufgetragen. Die gesamte Oberflächenspannung nimmt mit steigendem 1-Butengehalt im Copolymer ab, dies bestätigt den Trend aus den Messungen in der Schmelze mit der Apparatur des hängenden Tropfens. Die größere Streuung der Werte der OFS aus Randwinkelmessungen kann mit Einflüssen der unterschiedlichen Kristallisation der Proben erklärt werden²²⁸. Der polare Anteil der OFS erhöht sich mit steigendem 1-Butengehalt im Copolymer absolut und auch relativ zur gesamten Oberflächenspannung. Das 1-Buten ist polarer als Ethen.

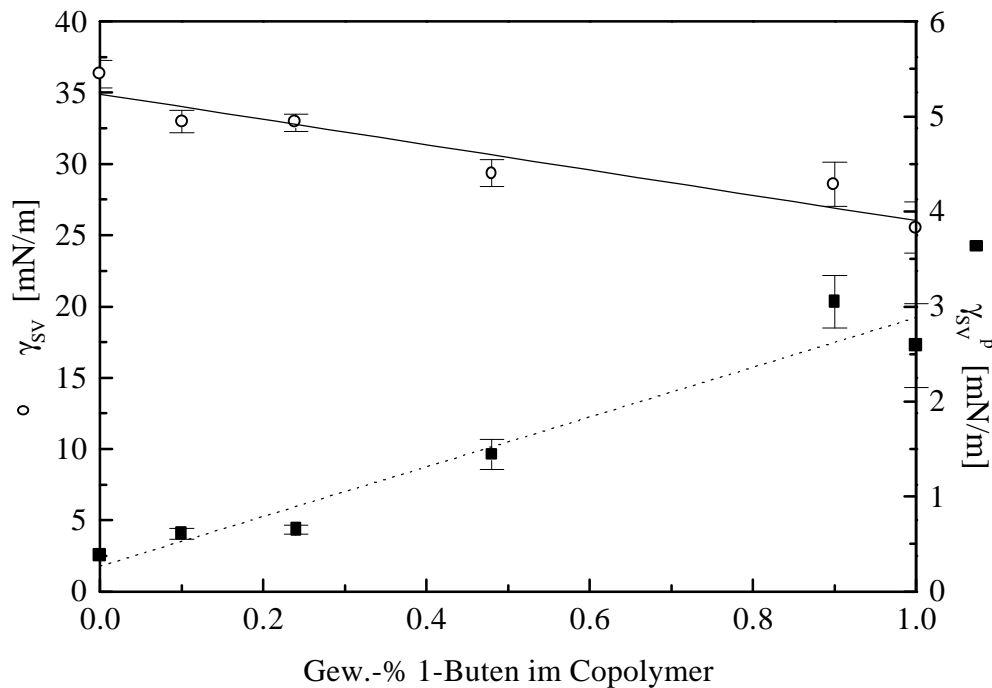


Abbildung 6.3: Oberflächenspannung (γ_{sv} , o) und polarer Anteil der OFS der P(E-co-B) (γ_{sv}^p , ■) aus Randwinkelmessungen als Funktion des 1-Butengehaltes der Copolymere. Die durchgezogene bzw. gestrichelte Linie sollen das Auge führen

Aus der mittels Randwinkelmessungen ermittelten totalen Oberflächenspannung wurden mit Gleichung 6.6 Löslichkeitsparameter berechnet und in Abbildung 6.4 gegen den 1-Butengehalt im Copolymer aufgetragen. Die gepunktete bzw. gestrichelte Linie repräsentieren den δ_{sd} -Wert des syndio- bzw. isotaktischen Polypropens.

Verglichen mit den Abschätzungen aus den Experimenten mit dem hängenden Tropfen verschiebt sich das Mischbarkeitsfenster (definiert durch $\delta_{i-PP} - \delta_{P(E-co-B)} = 0,3 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$) zu höheren 1-Butengehalten im Copolymer. Aus SANS-Untersuchungen berechneten Graessley⁹⁵ et al. ebenfalls Löslichkeitsparameter für $T = 27^\circ\text{C}$ für das System der Ethen-1-Buten Copolymere. Um diese Werte mit den Werten aus den Randwinkelmessungen vergleichen zu können, wurde bei den SANS-Daten der δ -Wert des P-1-B als Referenzwert gewählt und die entsprechenden Daten in Abbildung 6.4 dargestellt. Dabei wurde der Löslichkeitsparameter für P-1-B aus den SANS-Messungen gleichgesetzt mit dem δ_{sd} -Wert.

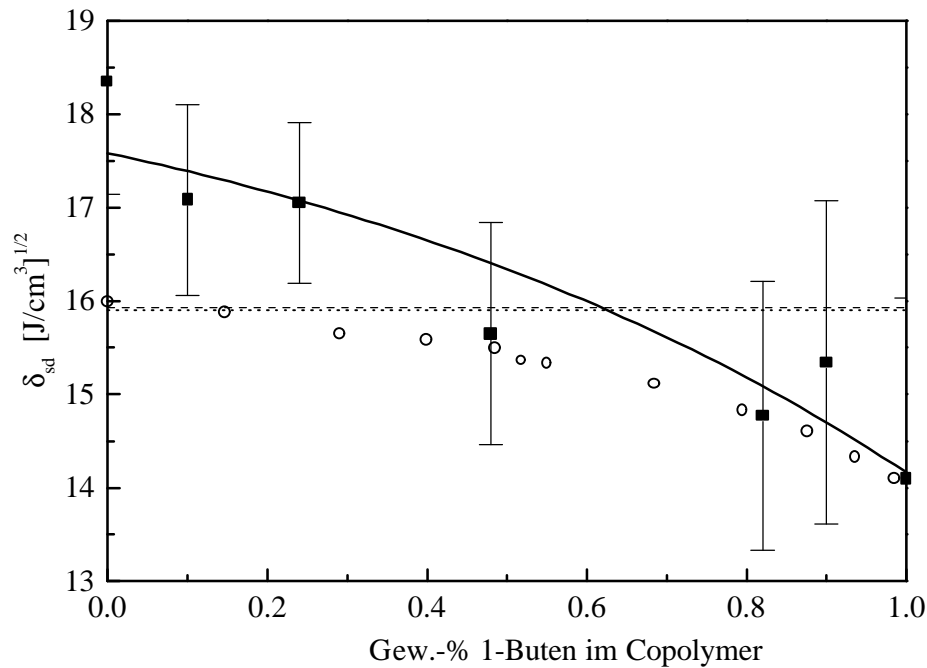


Abbildung 6.4: Löslichkeitsparameter der P(E-co-B) (δ_{sd}) aus Randwinkelmessungen bei Raumtemperatur (■) als Funktion des 1-Butengehaltes der Copolymere sowie die δ_{sd} -Werte des syndio- (gepunktete Linie) und isotaktischen (gestrichelte Linie) Polypropylen. Zum Vergleich sind SANS-Daten (o) von Graessley⁹⁵ et al. bei $T = 27^\circ\text{C}$ eingefügt (δ -Wert des P-1-B wurde als Referenzwert gewählt)

Die Löslichkeitsparameter für die Ethen-1-Buten Copolymere nach Graessley⁹⁵ et al. steigen ebenfalls mit steigendem Ethengehalt im Copolymer, jedoch ist dieser Anstieg geringer als der Anstieg der δ_{sd} -Werte (s. Abbildung 6.4). Es gibt mehrere Gründe für diesen Unterschied, zum einen beinhalten die Randwinkelmessungen einen relativ großen Fehler, zum anderen sind die SANS-Daten für eine Temperatur von 27°C aus Werten oberhalb des Schmelzpunktes der kristallinen Proben extrapoliert worden. Damit ergeben sich ebenfalls für diese Ergebnisse größere Fehler.

Eine weitere Methode zur Bestimmung von Löslichkeitsparametern ist die Evaluierung von pVT-Messungen. Über folgende Gleichung (6.7)²²⁷ wurden aus den pVT-Daten die δ -Werte berechnet:

$$\delta_{pVT} = \frac{\sqrt{p^*}}{\tilde{v}} \quad (6.7)$$

p^* ist der charakteristische Druck, das reduzierte Volumen \tilde{v} wird definiert durch $v_{\text{spez.}}/v_{\text{spez.}}^*$. Die pVT-Daten wurden mittels einer Zustandsgleichung nach Flory, Orwoll und Vrij gefittet¹⁰¹. Die Löslichkeitsparameter der P(E-co-B) wurden als Funktion des

1-Butengehaltes der Copolymere für eine Temperatur von 200°C berechnet und in Abbildung 6.5 aufgetragen.

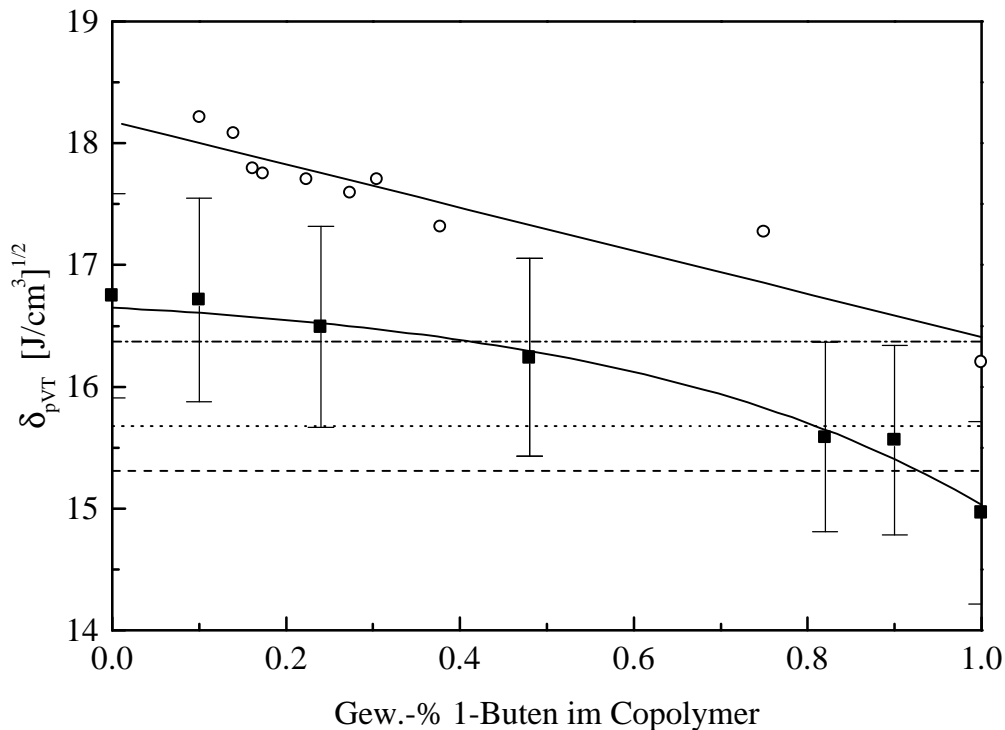


Abbildung 6.5: Löslichkeitsparameter der P(E-co-B) (δ_{pVT} ,) als Funktion des 1-Butengehaltes der Copolymere aus pVT-Daten für eine Temperatur von 200°C berechnet. Die gestrichelte und die gepunktete Linie deuten den δ_{pVT} -Wert des s-PP bzw. i-PP an. Zum Vergleich sind Löslichkeitsparameter (o) von Han¹⁰⁴ et al. für eine Temperatur von 166°C eingefügt (die gestrichelt-gepunktete Linie zeigt den Löslichkeitsparameter für i-PP dieser Autoren), die durchgezogenen Linien sollen das Auge des Betrachters führen

Die gestrichelte und die gepunktete Linie deuten den δ_{pVT} -Wert des s-PP bzw. i-PP an. Die durchgezogene Linie durch die Löslichkeitsparameter der Ethen-1-Buten Copolymere schneidet den δ_{pVT} -Wert für i-PP im Gebiet der 1-butenreichen Copolymere. Unter Berücksichtigung der obigen Abschätzung für Mischbarkeit, kann ein Mischbarkeitsfenster für das System i-PP / P(E-co-B) im Bereich von 83 – 100 Gew.-% 1-Buten im Copolymer definiert werden. Die Grenze des Fensters bei hohen 1-Butengehalten kann experimentell nicht verifiziert werden, jedoch zeigten Thomann²¹⁰ et al. die Unmischbarkeit von i-PP mit P-1-B. Damit stimmen die Aussagen aus den pVT-Daten überein mit den mikroskopischen Ergebnissen und sind exakter als die Bestimmung eines Mischbarkeitsfensters mittels T_g -Bestimmungen durch DMA²⁰⁶. Das Mischbarkeitsfenster für das System s-PP und P(E-co-B) unterscheidet sich vom i-PP / P(E-co-B) Fenster und liegt im Bereich niedrigerer

1-Butengehalte im Copolymer (68 – 91 Gew.-%). Dies ist in Übereinstimmung mit früheren Experimenten, die einen starken Einfluß der Stereoregularität der Polypropene auf ihre Mischbarkeit zeigen¹⁰¹. AFM-Experimente zeigen keinen Hinweis für das Auftreten eines Mischbarkeitsfenster für das System s-PP und P(E-co-B) im festen Zustand, jedoch kann eine partielle Mischbarkeit für die Systeme s-PP / P(E-co-B)52, s-PP / P(E-co-B)70, s-PP/ P(E-co-B)82 und s-PP/P(E-co-B)88 detektiert werden²²⁹. Dies könnte ein Hinweis für eine komplette Mischbarkeit in der Schmelze sein. Diese Schlußfolgerung kann durch eine gemeinsame Betrachtung der Abbildungen 6.4 und 6.5 gestützt werden, denn der Wert der Oberflächenspannung des s-PP schneidet die Linie der OFS der Ethen-1-Buten Copolymere und der Vergleich der Löslichkeitsparameter definiert ein Mischbarkeitsfenster im Bereich von 68 – 91 Gew.-%.

Zum Vergleich sind Löslichkeitsparameter nach Han¹⁰⁴ et al. für eine Temperatur von 166°C in die Abbildung 6.5 eingefügt (die gestrichelt-gepunktete Linie zeigt den Löslichkeitsparameter für i-PP dieser Autoren). Die Abhängigkeit des Löslichkeitsparameters vom 1-Butengehalt im Copolymeren (Abnahme von δ_{pVT} mit steigendem 1-Butengehalt) ist bei beiden Meßreihen gleich, die Werte von Han et al. sind bei geringerer Temperatur zu größeren Werten von δ_{pVT} verschoben. Die Verschiebung ist zum einen auf die verschiedenen Bestimmungsmethoden der Dichte der Polymere bei Raumtemperatur zurückzuführen, zum anderen auf die unterschiedliche Meßtemperatur. Die Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitsparameters (Abnahme von δ_{pVT} bei steigender Temperatur) ist realistisch. Trotzdem zeigen beide Meßergebnisse, daß nur bei hohen 1-Butengehalten im Copolymer die Möglichkeit des Auftretens eines Mischbarkeitsfensters mit isotaktischem Polypropen besteht. Yamaguchi et al. haben gezeigt, daß butenreiche Ethen-1-Buten Copolymere mit einem allerdings nur propenreichen Ethen-Propen Copolymer mit 96,8 mol-% Propen in der Schmelze mischbar sind^{209,230}. Der Einfluß der Stereoregularität von Polypropen auf die Mischbarkeit mit Ethen-1-Hexen Copolymeren wurde von diesen Autoren mit einem Copolymer mit 57 mol-% 1-Hexen untersucht²³¹. Sie fanden eine Mischbarkeit des i-PP mit dem Copolymer in der Schmelze, hingegen war das s-PP nicht mischbar. Aus diesen einzelnen Blends kann keine Korrelation mit der Copolymerzusammensetzung hergeleitet werden.

6.5 Oberflächenspannungsmessungen und rheologische Eigenschaften der Polyethene

In diesem Kapitel wird ein Zusammenhang zwischen rheologischen Untersuchungen und dem unterschiedlichen Verhalten von verschiedenen Polyethenen während der Messung der Oberflächenspannung mittels der Apparatur des hängenden Tropfens dargestellt. Zur Untersuchung wurden vier verschiedene pulverförmige Polyethen-Proben (s. Tabelle 6.2) verwendet, wobei zwei eine Bestimmung der Oberflächenspannung durch die Tropfenprofilanalyse zuließen, die beiden anderen Proben jedoch keine Ergebnisse erbrachten, da in endlichen Zeiträumen keine Tropfen gebildet wurden, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befanden.

Im Gegensatz zum Ziegler-Natta-Katalysator, bei dem eine Vielzahl verschieden aktiver Katalysatorzentren vorliegen, polymerisiert ein Metallocen-Katalysator ein eintretendes Monomer in gleicher Weise. Dies führt zu Polymeren mit sehr einheitlichen Molmassen, enger Molmassenverteilung und bei Copolymerisationen zu einheitlicher Copolymerzusammensetzung. Eine Folge der einheitlicheren Molmassenverteilung ist der höhere Verarbeitungsaufwand im Vergleich zu Polymeren dargestellt mit konventionellen Ziegler-Natta Katalysatoren, da bei höheren Schergeschwindigkeiten, wie sie bei Extrusion und Spritzguß vorliegen, die Viskosität der Polymere hergestellt mit Metallocen-Katalysatoren nicht so stark abfällt. Diskutiert werden in diesem Zusammenhang der Einfluß der Kurz- und Langkettenverzweigung auf die Rheologie und damit auf die Verarbeitungseigenschaften²³²⁻²³⁵. Langkettenverzweigte Polyethene zeigen im Vergleich zu linearen Polyethenen mit vergleichbarer Molmasse eine höhere Schernullviskosität und das Scherverdünnungsverhalten beginnt bei geringeren Scherraten. Langkettenverzweigungen führen zu einem Abfall der Deutlichkeit des pseudoplastischen Verhaltens, die Änderungen der Viskosität mit der Scherrate sind für die linearen Polyethene größer als für die Hochverzweigten. Die Aktivierungsenergie des Fließens steigt mit der Langkettenverzweigung, abhängig von ihrer Länge, Konzentration und Verteilung. Schließlich bewirken Langkettenverzweigungen eine Verstärkung der Schmelzelastizität, detektierbar durch ein Ansteigen der ersten Normalspannungsdifferenz und dem Auftreten von Strangaufweitung²³⁶. Die Bestimmung des Gehaltes an Langkettenverzweigungen ist jedoch sehr schwierig^{237,238}. Eine empirische Korrelation ist der Dow Rheology Index^{239,240}. Kurzkettenverzweigungen haben deutlich geringere Einflüsse auf die Rheologie, jedoch beeinflussen sie z. B. generell die Kristallisation und damit den Schmelzpunkt, die Dichte

oder speziell den Blasformprozess durch die Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Kurzkettenverteilung im Polymer^{241,242}.

Neben den bekannten Auftragungen der rheologischen Daten zur Bestimmung der Gültigkeit des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips nach Han²⁴³ oder Cole-Cole²⁴⁴⁻²⁴⁷ wird der van Gorp-Palmen-Plot²⁴⁸⁻²⁵¹ verwendet. Dieser enthält aber noch zusätzliche Informationen über die Molmassenverteilung oder das Verzweigungsmuster des Polymeren. Beim van Gorp-Palmen-Plot wird der Phasenwinkel δ gegen den absoluten Betrag des komplexen Schermoduls (G^*) aufgetragen. Für lineare Polymere ergibt sich ein einfacher Kurvenverlauf mit einem Minimum und einem Wendepunkt. Die Lage dieser Punkte und die Form der Kurve lassen sich mit dem Plateaumodul G_N^0 , der Molmasse und der Polydispersität²⁵¹ korrelieren. Die vollständige Kurve läßt sich für amorphe Polymere experimentell bestimmen, für teilkristalline Polymere, wie z. B. Polyethen, kann nur der linke Teil der Kurve detektiert werden, da vor Erreichen des Minimums die Kristallisation einsetzt. Um den Einfluß der Konstitution des Polymeren bzw. des Plateaumoduls zu eliminieren, wird eine Darstellung des Phasenwinkels gegen einen reduzierten komplexen Schermodul ($g = G^* / G_N^0 = \text{absoluter Betrag des komplexen Schermoduls dividiert durch den Plateaumodul}$) gewählt. Der Einfluß der Polydispersität zeigt sich in einer weniger ausgeprägten Stufe und einem Erreichen des terminalen Fließbereiches erst bei kleinen Werten von g .

Werte für Oberflächenspannungen von Polyethenen aus Messungen durch hängenden Tropfen sind in der Literatur nur vereinzelt beschrieben^{50,51,106,216,217}. Roe⁵⁰ zeigte u.a., daß zwischen linearen und stärker verzweigten Polyethenen Unterschiede in der Oberflächenspannung bestehen. Wu^{51,106} bestätigt die Ergebnisse der mittels Ziegler-Natta Katalysator hergestellten Polyethene mit niedriger Molmasse. Aus verschiedenen Untersuchungen ist bekannt, daß sich viele Polyethene nicht mit dieser Methode messen lassen²⁵², weil sie in endlichen Zeiträumen keine Tropfen bilden, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Die Ursache dieses Phänomens ist unklar. Mit der Kombination der phänomenologischen Ergebnisse der Meßbarkeit bzw. Unmeßbarkeit der Polyethene mit der Apparatur des hängenden Tropfens und den Resultaten aus den rheologischen Experimenten (s. Abb. 6.6 und Abb. 6.7) ist eine Erklärung diskutierbar.

Tabelle 6.2: Charakteristika der untersuchten Polyethen-Proben

Polymer	Hersteller	Ergebnisse der	
		OFS-Messung	Rheologie
PE 1	Dow	Zersetzung [320 + 340°C]	$\eta_0 = 2770 \text{ Pa}\cdot\text{s}$; eng verteilt + höheres M_w
PE 2	Dow	(meßbar) [320 + 340°C]; $\gamma \sim 20 \text{ mN/m}$	$\eta_0 = 2650 \text{ Pa}\cdot\text{s}$; eng verteilt + höheres M_w
PE 3	Leuna	meßbar [220°C]; $\gamma \sim 22 \text{ mN/m}$	$\eta_0 = 1090 \text{ Pa}\cdot\text{s}$; breit verteilt + niedriges M_w
PE 4	Leuna	meßbar [250 – 300°C]; $\gamma = 30,2 - 0,036 \times T \text{ mN/m}$	$\eta_0 = 1170 \text{ Pa}\cdot\text{s}$; breit verteilt + niedriges M_w

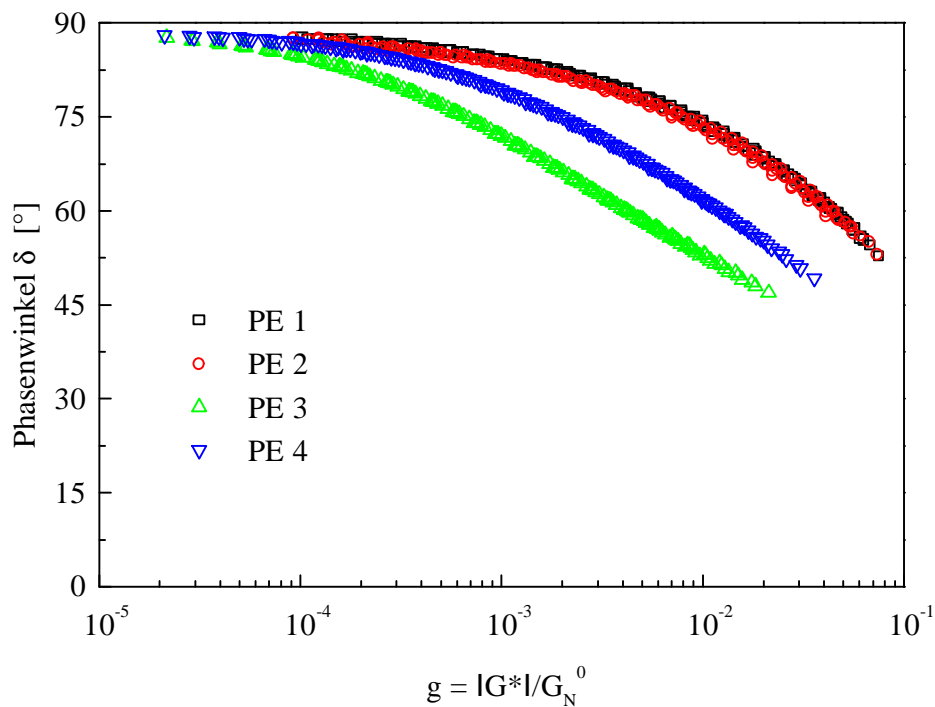


Abbildung 6.6: Reduzierte Darstellung des van Gorp-Palmen-Plots für vier verschiedene Polyethene

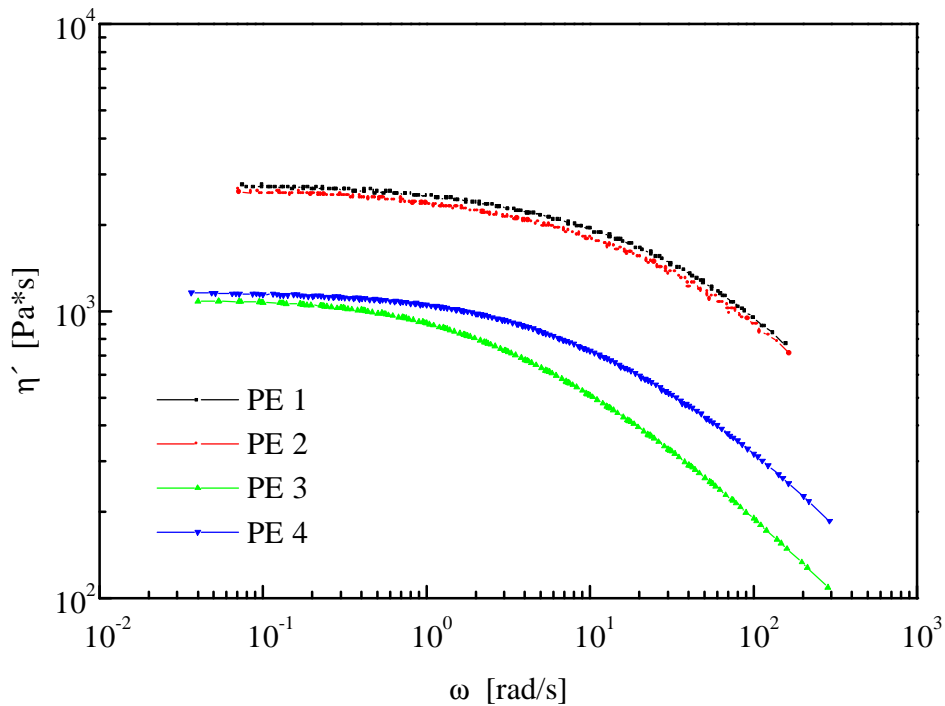


Abbildung 6.7: Viskositäten der vier verschiedenen Polyethene

Die Abbildungen 6.6 und 6.7 zeigen die signifikanten Unterschiede der untersuchten Polyethene: Die Dow-Proben PE 1 und PE 2, die sich nicht mittels der Methode des hängenden Tropfens messen ließen haben eine geringfügig höhere Molmasse, sind aber deutlich enger verteilt. Hingegen haben die meßbaren Proben bei etwas geringerer Molmasse eine deutlich breitere Verteilung.

Kettenverzweigungen haben einen Einfluß auf die Ober- bzw. Grenzflächenspannungen²⁵³, verzweigte Hochdruckpolyethene besitzen z. B. eine niedrigere Oberflächenspannung als lineare Polyethene²⁵⁴. Dieser Effekt läßt sich auf die Kurzkettenverzweigungen zurückführen, welche die intermolekularen Abstände und damit die Wechselwirkungskräfte besonders stark verändern.

6.6 Diskussion

Die Ergebnisse der Messungen der Oberflächenspannungen der Ethen-Propen bzw. Ethen-1-Buten Copolymere mit der Apparatur des hängenden Tropfens in der Schmelze zeigen einen einheitlichen Trend, die OFS der Copolymere nimmt mit steigendem Comonomergehalt (Propen, 1-Buten) ab. Dieser Effekt beider Oberflächenspannungen konnte auch mit der Randwinkelmethode eindeutig nachgewiesen werden und ist in Übereinstimmung mit dem Verhalten von Löslichkeitsparametern, die aus SANS-Daten berechnet wurden¹⁰⁴. Aussagen

über die Mischbarkeit lassen sich mit der reinen OFS aus der Schmelze nur bedingt gewinnen, es ist nötig die polaren und dispersen Anteile der Oberflächenspannung zu bestimmen. Die genaueste Übereinstimmung der Lage eines möglichen Mischbarkeitsfensters mit mikroskopischen Ergebnissen lieferte die Auswertung von pVT-Daten. Bei allen Methoden zur Bestimmung muß jedoch die Extrapolation der Daten aus der Schmelze auf Werte bei Raumtemperatur kritisch betrachtet werden. Unterhalb der Kristallisationstemperatur kann die Kristallisation einen großen Einfluß ausüben²²⁸. Der Vergleich der Messungen der OFS der Ethen-1-Buten Copolymere (P(E-co-B)) bzw. der Ethen-Propen Copolymere (P(E-co-P)) über den gesamten Zusammensetzungsbereich in Verbindung mit der OFS des i-PP zeigen, daß eine Übereinstimmung der OFS-Werte kein ausreichendes Kriterium zur Beurteilung der Mischbarkeit ist, obwohl die OFS-Werte der P(E-co-P) die Mischbarkeit mit i-PP bei hohen Propengehalten korrekt wiedergeben^{72,293}. Das Problem der langsamen Tropfenbildung der reinen Polyethene bzw. der ethenreichen Ethen-Propen Copolymere kann mit rheologischen Messungen und Auftragung der Meßdaten nach van Gurp-Palmen²⁴⁸⁻²⁵¹ diskutiert werden. Für eine qualitative Aussage sind jedoch weitere charakteristische Daten der untersuchten Polymere nötig.

7 Untersuchungen zu Blends aus isotaktischem Polypropylen mit Ethen-Propen Kautschuken

7.1 Einleitung

Bisherige Arbeiten zur Schlagzähmodifizierung von Polypropylen befaßten sich hauptsächlich mit der Auswirkung der im Blend ausgebildeten Morphologie auf das Bruchverhalten^{4-12,14,255-257}. Van der Wal untersuchte die Effekte der Molmasse und der Temperatur bei verschiedenen Beanspruchungsgeschwindigkeiten²⁵⁸ sowie den Effekt der Kristallinität²⁵⁹ auf das Bruchverhalten von Polypropylen, wie auch den Einfluß dieser Parameter auf die Kerbschlagzähigkeit von Polypropylen-Rubber Blends²⁶⁰⁻²⁶⁴. Niebergall^{265,266} et al. untersuchten detailliert die Deformations- und Bruchmechanismen von Polyethen / Polypropylen Blends. D’Orazio und Mitarbeiter beschäftigten sich mit dem Einfluß der Zusammensetzung von Ethen-Propen Copolymeren auf die Rheologie, Morphologie und mechanischen Eigenschaften von spritzgegossenen Polypropylen / Poly(Ethen-co-Propen) Copolymer Blends^{208,267-271}. Liang zeigt eine aktuelle Übersicht über die Schlagzähmodifizierung von Polypropylen mit Kautschuken¹³. Grundlegende Arbeiten dazu lieferten Jang et al.²⁷².

7.2 Schlagzähmodifizierung

7.2.1 Herstellung der i-PP/Kautschuk Blends

Die polymerphysikalischen Charakteristika der Kautschuk-Blendkomponenten sind im experimentellen Teil in Kapitel 10.1 aufgeführt. Als Matrix wurde das hochkristalline isotaktische Polypropylen Novolen 1040 N ausgewählt. Das Verhältnis von Matrix zum Kautschuk wurde zu 80/20 Gew.-% festgelegt. Die zur Untersuchung ausgewählten exemplarischen ternären Blends wurden nach folgendem Schema zusammengesetzt:

$$M_{w(EPR1)} = x * M_{w(EPR2)} + (1-x) * M_{w(EPR3)} \quad (7.1)$$

Dabei entspricht x dem Massenbruch des jeweiligen Ethen-Propen Copolymeren im 20 Gew.-% großen Kautschukanteil der i-PP / Kautschuk Mischungen. Zusätzlich wurden von allen vier eingesetzten Kautschuken die binären (80/20 Gew.-%) Mischungen hergestellt. Die Zusammensetzungen der Blends sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

Tabelle 7.1: Zusammensetzungen und Mischungsverhältnisse der (80/20 Gew.-%) binären und ternären i-PP / Kautschuk Blends

binäre Blends	ternäre Blends
i-PP / P(E-co-P)87 (M_w 40 kg/mol)	
i-PP / P(E-co-P)22 (M_w 190 kg/mol)	i-PP / P(E-co-P)87 + P(E-co-P)38 [80/2/18] i-PP / P(E-co-P)50 + P(E-co-P)38 [80/10/10]
i-PP / P(E-co-P)50 (M_w 172 kg/mol)	i-PP / P(E-co-P)87 + P(E-co-P)22 [80/2/18] i-PP / P(E-co-P)87 + P(E-co-P)38 [80/4/16]
i-PP / P(E-co-P)38 (M_w 207 kg/mol)	

Die WAXS-Diagramme in Abbildung 7.1 zeigen die Bragg-Reflexe der teilkristallinen und den Halo der amorphen Blendkomponenten. Das isotaktische Polypropylen ist hochkristallin, das propenreiche Copolymer Poly(E-co-P)87 zeigt noch typische PP-Reflexe, während die beiden Copolymere mit mittleren Zusammensetzungen von Ethen und Propen [Poly(E-co-P)50 und Poly(E-co-P)38] amorph sind und das ethenreiche Poly(E-co-P)22 schon einen Reflex bei $2\Theta \approx 21.5^\circ$ zeigt, welcher dem PE zuzuordnen ist.

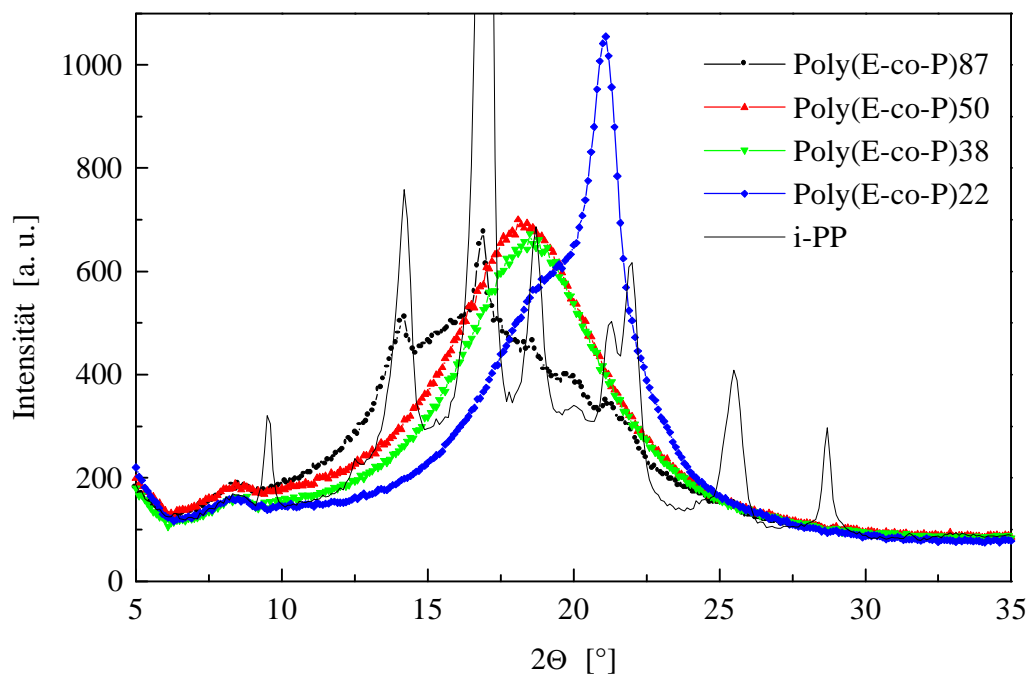


Abbildung 7.1: WAXS-Spektren der einzelnen Blendkomponenten

7.2.2 Thermische Eigenschaften der Blends

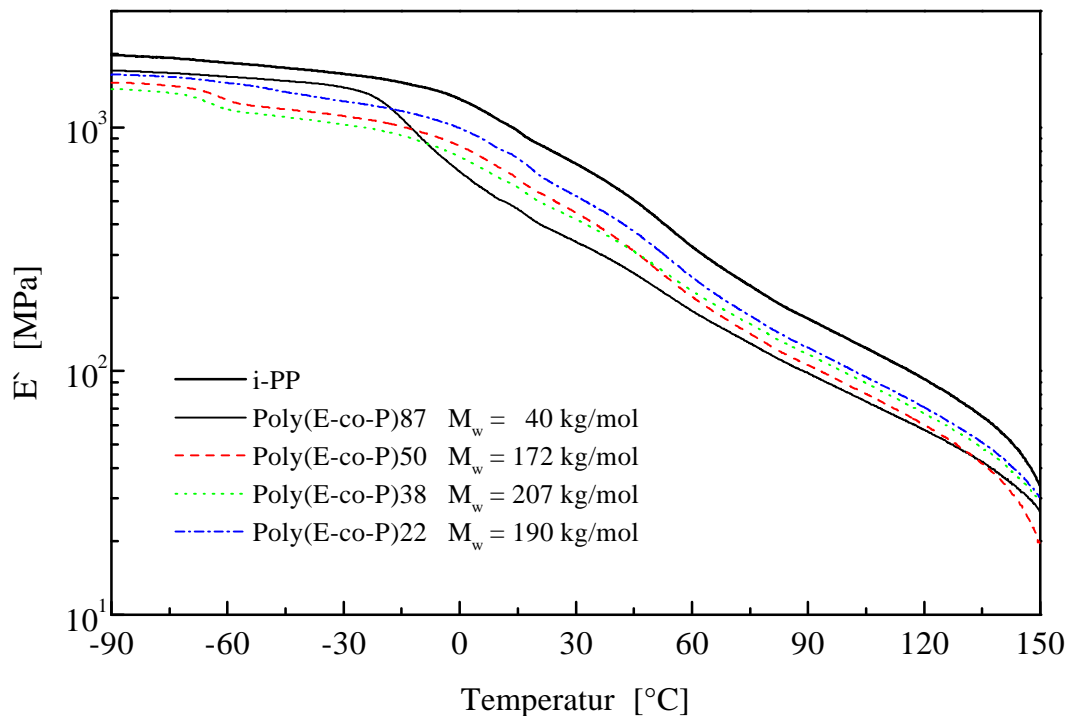


Abbildung 7.2: Speichermoduli E' aus dynamisch-mechanischen Messungen der binären Blends (80/20 Gew.-%) mit unterschiedlichen Propengehalten und Molmassen des Copolymers

Der Vergleich der Speichermoduli E' aus dynamisch-mechanischen Messungen der binären Blends zeigt weder mit dem Propenanteil im Copolymer noch mit der Molmasse des Copolymeren eine direkte Korrelation (s. Abb. 7.2). Alle E -Moduli der binären Blends liegen unter dem des reinen i-PPs. Der E -Modul des Blends mit dem deutlich niedermolekularen Kautschuk Poly(E-co-P)87 fällt ab -20°C mit steigender Temperatur deutlich ab und sinkt unter die E -Modulkurven der anderen binären Blends. Dieses Verhalten ist auf den Weichmachereffekt der niedermolekularen Komponente zurückzuführen.

Die Nachstellung des binären Blends i-PP/Poly(E-co-P)50 in zwei ternäre Blends zeigt keinen Unterschied im Speichermodul (s. Abb. 7.3). Jedoch zeigt sich bei der Substitution des Kautschukanteils des binären Blends i-PP/ Poly(E-co-P)22 durch Kautschukmischungen in beiden Fällen eine signifikante Abnahme des E -Moduls über den gesamten Temperaturbereich (s. Abb. 7.4).

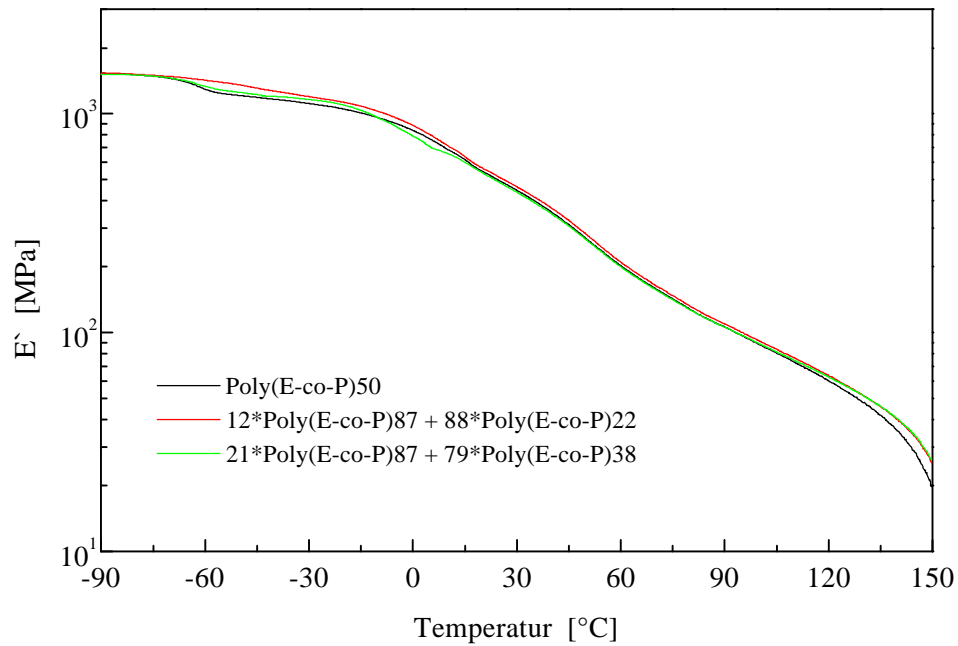


Abbildung 7.3: Speichermodiuli E' aus dynamisch-mechanischen Messungen der auf dem binären Blend mit dem Ethen-Propen Kautschuk ($M_w = 172 \text{ kg/mol}$) basierenden ternären Blends

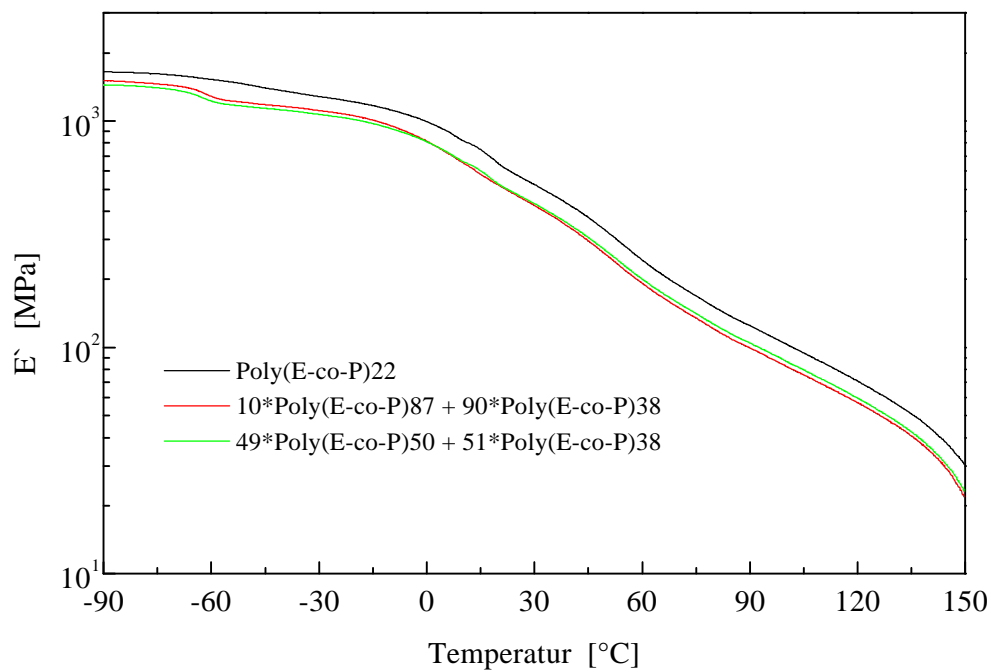


Abbildung 7.4: Speichermodiuli E' aus dynamisch-mechanischen Messungen der auf dem binären Blend mit dem Ethen-Propen Kautschuk ($M_w = 190 \text{ kg/mol}$) basierenden ternären Blends

7.2.3 Mechanische Eigenschaften der Blends

Zur mechanischen Charakterisierung wurden mit den spritzgegossenen Prüfkörpern die Zug-Dehnungs-Messung nach ISO 527 und der instrumentierte Kerbschlagbiegeversuch durchgeführt²⁷³. Der Einfluß der Molmasse des Ethen-Propen Copolymeren auf die aus den Zug-Dehnungs-Messungen erhaltenen E-Moduli läßt sich für die binären Blends nicht direkt detektieren, da nur ein niedermolekularer Kautschuk und drei Copolymere mit relativ ähnlicher Molmasse zur Verfügung standen (s. Abb. 7.5). Die E-Moduli der auf diesen höhermolekularen Kautschuken basierenden binären Blends liegen alle bei 1200 bis 1300 MPa.

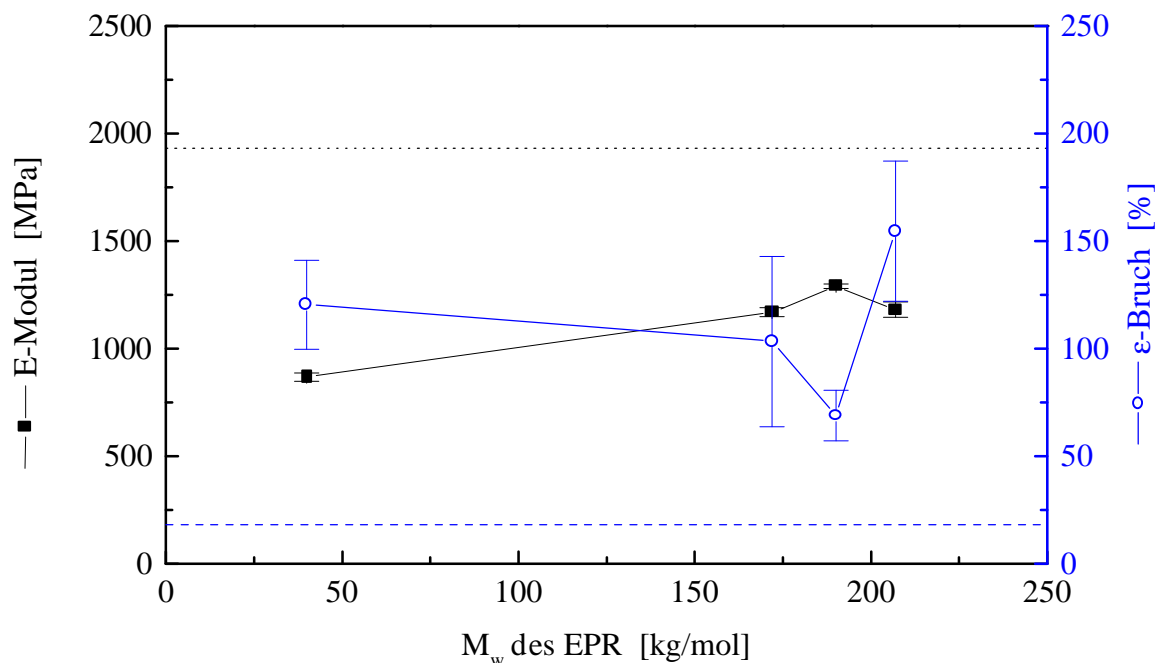


Abbildung 7.5: E-Modul (■) und Bruchdehnung (○) der binären (80/20 Gew. -%) Blends in Abhängigkeit von der Molmasse des Ethen-Propen Copolymeren, die gepunktete Linie zeigt den E-Modul des i-PP an, die gestrichelte Linie die Bruchdehnung des i-PP

Jedoch zeigt sich in Abbildung 7.6, daß die E-Moduli der binären Blends mit steigendem Propengehalt in der Kautschukphase abnehmen. Die Bruchdehnung (ε-Bruch) der binären Blends liegt für alle Blends oberhalb der Bruchdehnung des reinen i-PP. Der Vergleich der Abbildungen 7.5 und 7.6 zeigt, daß bis auf den Blend i-PP/Poly(E-co-P)38 (80/20 Gew.-%) die Bruchdehnung mit steigender Molmasse des Ethen-Propen Copolymeren ab- und mit steigendem Propengehalt des Copolymeren zunimmt. Die Ursache dieser Steigerung der Bruchdehnung bei gleichbleibendem E-Modul für diesen Blend i-PP/Poly(E-co-P)38 läßt sich

nicht einwandfrei deuten. Das Ethen-Propen Copolymer Poly(E-co-P)38 hat die größte Molmasse mit der breitesten Verteilung aller eingesetzten Kautschuke, zu dem ist die Copolymerzusammensetzung mit 38 Gew.-% im mittleren Bereich, diese Kennwerte können in der Summe die Steigerung bewirkt haben.

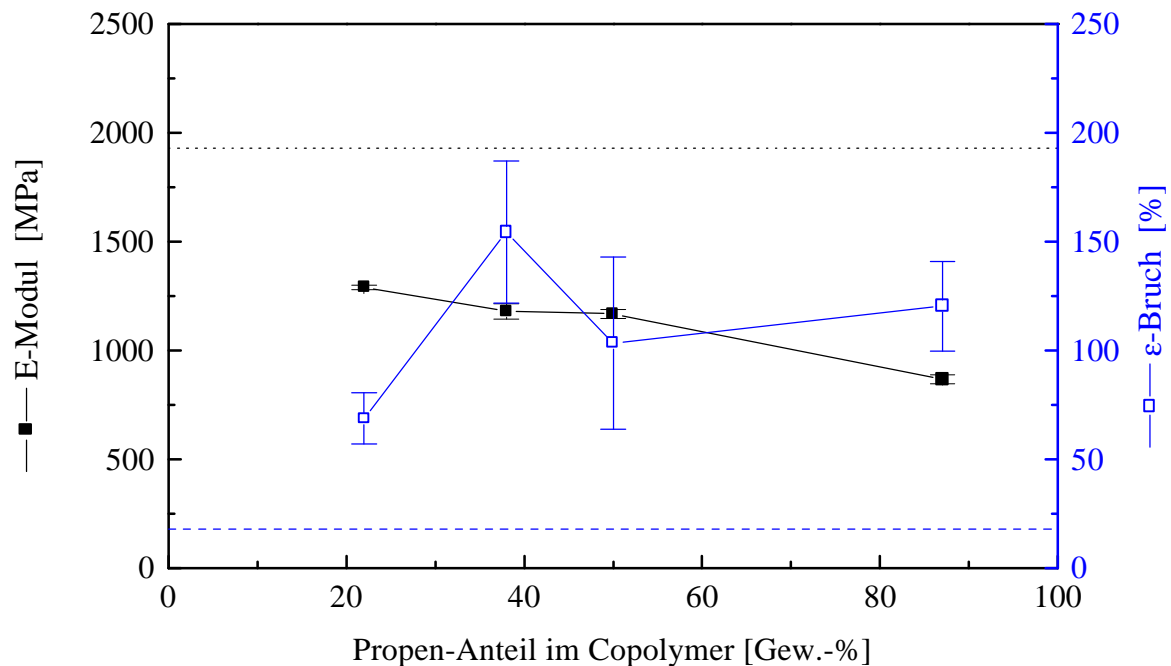


Abbildung 7.6: E-Modul (■) und Bruchdehnung (○) der binären (80/20 Gew. -%) Blends in Abhängigkeit des Propen-Anteils des Ethen-Propen Copolymeren, die gepunktete Linie deutet den E-Modul des i-PP an, die gestrichelte Linie die Bruchdehnung des i-PP

In Abbildung 7.7 sind der E-Modul und die Bruchdehnung der binären und ternären Blends in Abhängigkeit der steigenden Molmasse der Kautschukkomponenten gezeigt. Die gepunkteten Linien trennen die Gruppen der jeweiligen binären und die dazugehörigen ternären Blends. Der Vergleich des binären Blends i-PP / P(E-co-P)50 (M_w 172 kg/mol) mit seinen ternären Blends zeigt, daß sich die E-Module der ternären Blends zwischen den E-Modulen der jeweiligen binären Blends befinden. Bei der Betrachtung der Bruchdehnung dieses Blendsystems trifft dies auch für den ternären Blend i-PP / P(E-co-P)87 + P(E-co-P)22 [80/2/18] zu, bei dem ternären Blend i-PP / P(E-co-P)87 + P(E-co-P)38 [80/4/16] beeinflussen sich die beiden Kautschukkomponenten Poly(E-co-P)87 und Poly(E-co-P)38 im ternären System positiv, die Bruchdehnung des ternären Blends übersteigt die Bruchdehnung des binären Blends mit der dominierenden, höhermolekularen Komponente noch.

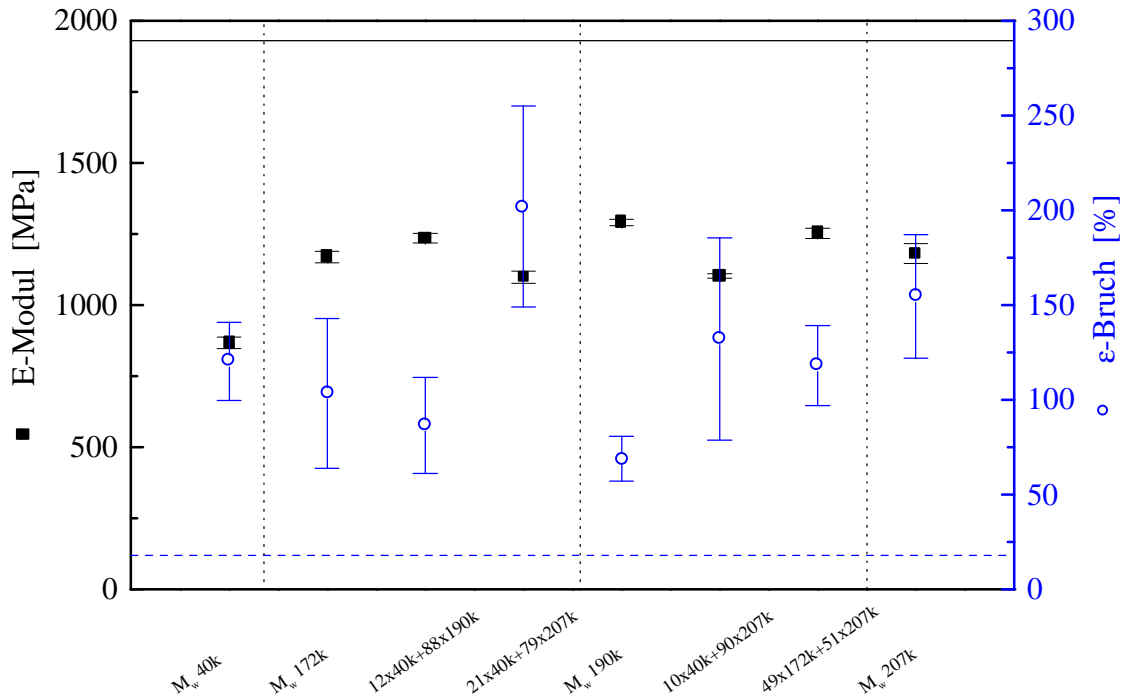


Abbildung 7.7: E-Modul (■) und Bruchdehnung (○) der binären und ternären (80/20 Gew.-%) Blends in Abhängigkeit von der steigenden Molmasse der Kautschukkomponenten, die durchgezogene bzw. die gestrichelte Linie deuten den E-Modul bzw. die Bruchdehnung der Matrix an, die gepunkteten Linien trennen die Gruppen der jeweiligen binären und dazugehörigen ternären Blends mit gleicher Molmasse (x-Achse ist nicht maßstabsgerecht skaliert)

Der Vergleich der ternären Blends, die auf dem binären Blend i-PP / Poly(E-co-P)22 (M_w 190 kg/mol) basieren, zeigt, daß der E-Modul des ternären Blends i-PP / P(E-co-P)87 + P(E-co-P)38 [80/2/18] sich ebenfalls zwischen den E-Moduli der entsprechenden binären Blends befindet. Jedoch liegt der E-Modul des ternären Blends i-PP / P(E-co-P)50 + P(E-co-P)38 [80/10/10] unter dem E-Modul des entsprechenden binären Blends mit selber Molmasse, aber über den E-Moduli der binären Blends seiner Kautschuk-Komponenten mit i-PP. Die Bruchdehnung liegt für beide ternären Systeme oberhalb des binären Basis-Systems i-PP / Poly(E-co-P)22 (M_w 190 kg/mol), befindet sich jedoch immer zwischen den Bruchdehnungen der entsprechenden binären Blends.

Um die binären und ternären Blends detaillierter beschreiben zu können, wurde der instrumentierte Kerbschlagbiegeversuch durchgeführt und als Kennwert das J-Integral (J_{ld}^{ST}) bestimmt. Werden die Werte des J-Integrals der auf dem binären Blend i-PP / P(E-co-P)50 (M_w 172 kg/mol) basierenden Systeme verglichen, so liegen die Werte der ternären Blends zwischen den J-Integral-Werten der entsprechenden binären Systeme (s. Abbildung 7.8). Der Vergleich der ternären Blends des i-PP / Poly(E-co-P)22 (M_w 190 kg/mol) Systems mit den

jeweiligen entsprechenden binären Blends zeigt für den Blend i-PP / P(E-co-P)87 + P(E-co-P)38 [80/2/18] den gleichen Zusammenhang, jedoch der J-Integral-Wert des ternären Systems i-PP / P(E-co-P)50 + P(E-co-P)38 [80/10/10] übersteigt beide J-Integral-Werte der entsprechenden binären Blends. Der J-Integral-Wert als Widerstand gegenüber instabiler Rißausbreitung wird als Maß für die Zähigkeit definiert. Danach zeigen die binären Blends i-PP / P(E-co-P)50 (M_w 172 kg/mol) und i-PP / P(E-co-P)38 (M_w 207 kg/mol) gute Zähigkeitseigenschaften, die Zähigkeit des auf den entsprechenden Kautschuk-Komponenten basierenden ternären Blends wird positiv beeinflusst und liegt über den Zähigkeiten der entsprechenden binären Blends.

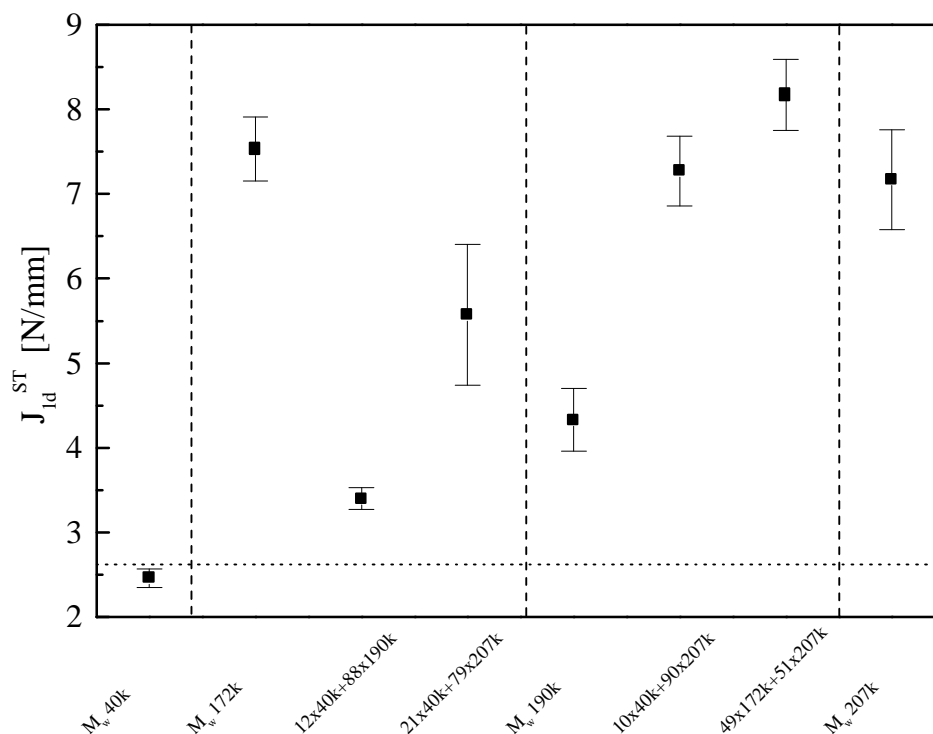


Abbildung 7.8: J_{1d}^{ST} -Integrale der binären und ternären (80/20 Gew.-%) Blends in Abhängigkeit der Molmasse der Kautschukkomponenten, die gepunktete Linie repräsentiert den Wert der Matrix, die gestrichelten Linien trennen die Gruppen der jeweiligen binären und dazugehörigen ternären Blends mit gleicher Molmasse (x-Achse ist nicht maßstabsgerecht skaliert)

Dies demonstriert auch die Auftragung der J-Integral-Werte der Blends gegen den Propengehalt in der Kautschukphase in Abbildung 7.9. Die Blends mit mittleren Gehalten an Propen in der Kautschukphase zeigen die höchsten Zähigkeiten.

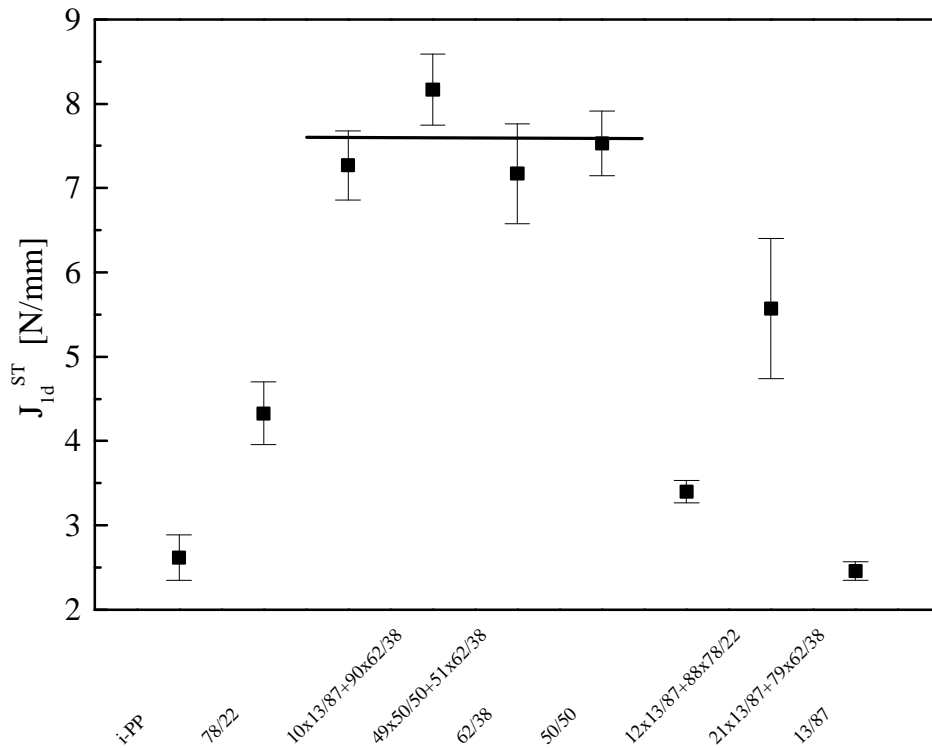


Abbildung 7.9: J_{1d}^{ST} -Integrale der binären und ternären (80/20 Gew.-%) Blends in Abhängigkeit des Propen-Anteils der Kautschukkomponenten, die durchgezogene Linie deutet die Maximalwerte bei mittleren Propengehalten der Kautschukphase an (x-Achse nicht maßstabsgerecht skaliert)

Der Vergleich der Ergebnisse aus den Zug-Dehnungs-Messungen mit denen aus dem instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch zeigt, daß die Bruchdehnung der binären (80/20 Gew.-%) Blends mit den Copolymeren P(E-co-P)87 oder P(E-co-P)38 bzw. die Bruchdehnung der aus diesen Copolymeren gebildeten ternären Blends i-PP / P(E-co-P)87 + P(E-co-P)38 [80/4/16] bzw. i-PP / P(E-co-P)87 + P(E-co-P)38 [80/2/18] maximale Werte aufweist. Hingegen sind die maximalen Werte für das J-Integral bei den binären Blends mit höherer Molmasse und mittleren Propengehalten im Copolymer sowie bei den entsprechenden ternären Blends. Ein positiver Effekt des Copolymeren P(E-co-P)87 auf die Zähigkeit kann nicht beobachtet werden.

7.2.4 Morphologische Charakterisierung

Die morphologische Charakterisierung wird exemplarisch am System i-PP / Poly(E-co-P)22 (M_w 190 kg/mol) mit den ternären Blends i-PP / P(E-co-P)87 + P(E-co-P)38 [80/2/18] bzw. i-PP / P(E-co-P)50 + P(E-co-P)38 [80/10/10] demonstriert. Abbildung 7.11 zeigt eine AFM-Aufnahme des binären Blends, die separate Phase des im Phasenmodus dunkel erscheinenden Kautschuks ist klar zu erkennen. Im vergrößerten Ausschnitt (Abbildung 7.11) ist die innere

Struktur dieser Partikel als teilweise kristallisierte polyethenreiche Kautschukphase zu identifizieren. Die Partikelgrößenverteilung ist relativ breit.

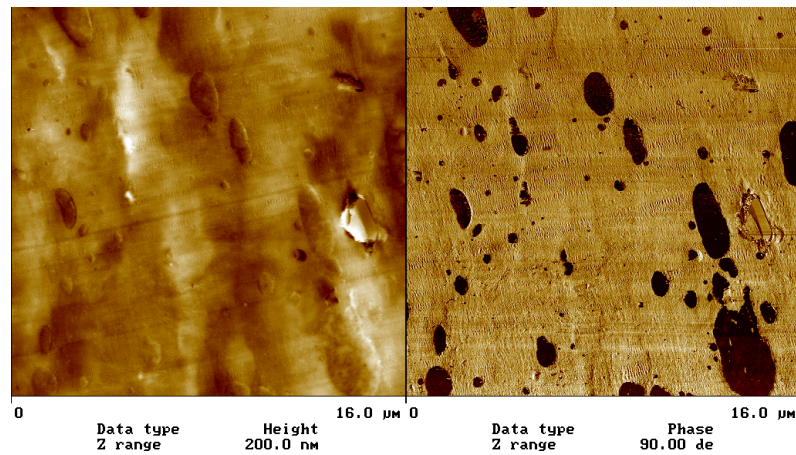


Abbildung 7.10: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahme des binären Blends i-PP / P(E-co-P)22 (M_w 190 kg/mol) [80/20 Gew.-%] (links Höhenbild, rechts Phasenbild)

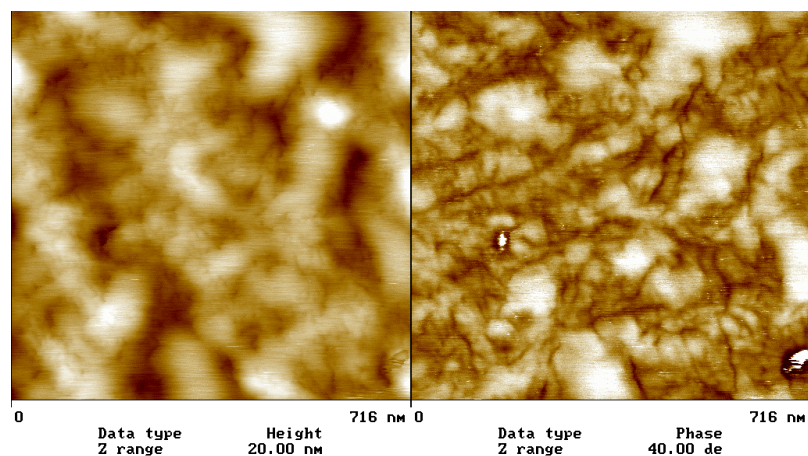


Abbildung 7.11: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahme des binären Blends i-PP / P(E-co-P)22 (M_w 190 kg/mol) [80/20 Gew.-%] (links Höhenbild, rechts Phasenbild; vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 7.10)

Abbildung 7.12 zeigt die AFM-Aufnahme des ternären Blends i-PP / P(E-co-P)87 + P(E-co-P)38, hier kann aufgrund des geringen Anteils der teilkristallinen Komponente (2 Gew.-% P(E-co-P)87) keine Unterscheidung zwischen den Phasen innerhalb der Kautschukpartikel getroffen werden.

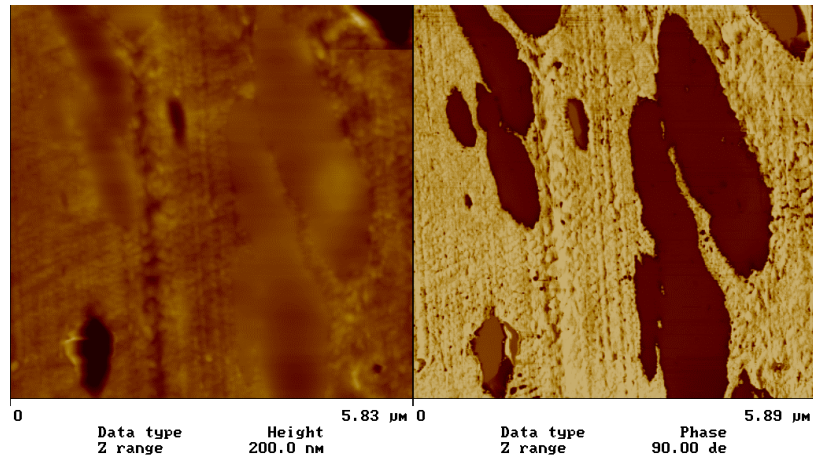


Abbildung 7.12: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahme des ternären Blends i-PP / P(E-co-P)87 + P(E-co-P)38 [80/2/18 Gew.-%] (links Höhenbild, rechts Phasenbild)

Die AFM-Aufnahmen des ternären Blends i-PP / P(E-co-P)50 + P(E-co-P)38 [80/10/10] (Abbildungen 7.13 und 7.14) zeigen eine komplexe Struktur des Kautschukpartikels. Innerhalb der Kautschukphase sind weitere Phasen detektierbar. Dies kann infolge der Verarbeitungsbedingungen i-PP sein, aber auch die Kautschuke dieses ternären Systems können aufgrund ihrer Zusammensetzung unmischbar sein und damit diese unterschiedlichen Phasen ausbilden.

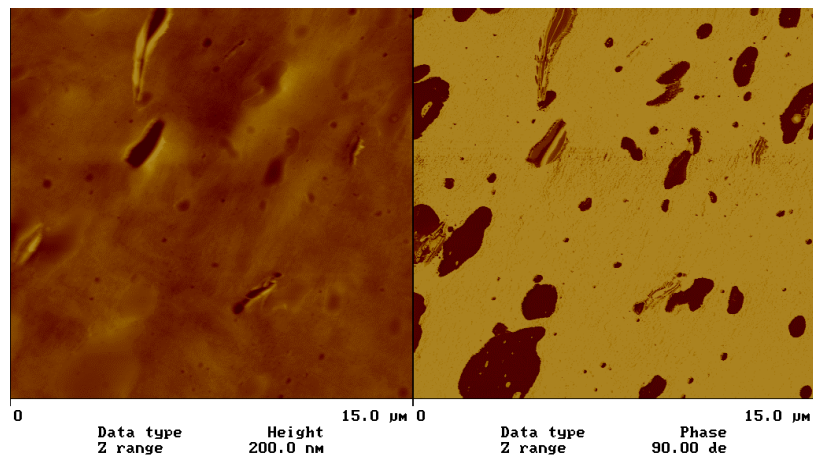


Abbildung 7.13: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahme des ternären Blends i-PP / P(E-co-P)50 + P(E-co-P)38 [80/10/10 Gew.-%] (links Höhenbild, rechts Phasenbild)

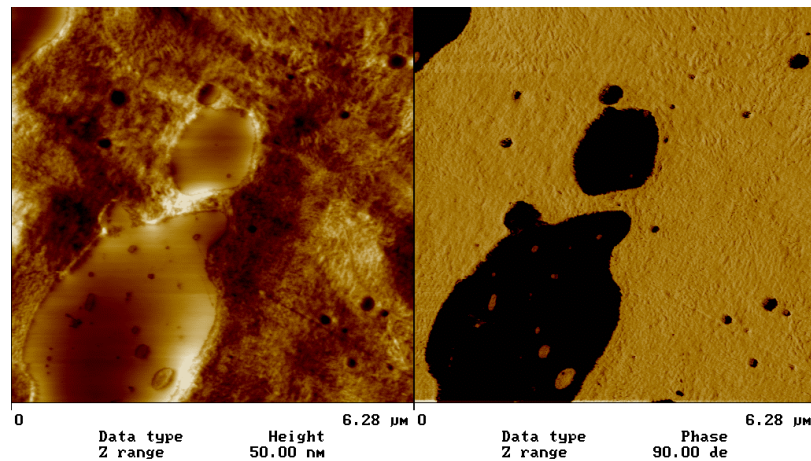


Abbildung 7.14: Rasterkraftmikroskopie-Aufnahme des ternären Blends i-PP / P(E-co-P)50 + P(E-co-P)38 [80/10/10 Gew.-%] (links Höhenbild, rechts Phasenbild; vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 7.13)

7.3 Diskussion

Die binären und ternären i-PP / Ethen-Propen Copolymer Blends [80/20 Gew.-%] wurden mit einem hochkristallinen Polypropylen als Matrixmaterial hergestellt. Dies führte zum einen zu den geringfügigen Verlusten der E-Moduli während der dynamisch-mechanischen Analyse, zum anderen zu den gleichbleibenden Werten der E-Moduli aus den Zug-Dehnungsmessungen der Blends²⁶⁰. Die Blendeigenschaften hängen generell von der Copolymerzusammensetzung ab²⁷⁴. Steigender Propengehalt führt zu einer stärker nukleierenden Wirkung des Kautschuks, zu einer besseren Mischbarkeit mit dem Matrixmaterial (i-PP) und zu perfekteren Kristalliten²⁷⁵. Die höchsten Zähigkeiten wurden bei mittleren Propengehalten im Copolymer erzielt²⁷⁶. Bei hohen Propengehalten wird zwar eine gute Kompatibilität des Kautschuks mit der PP-Matrix erreicht, aber die Zähigkeit nimmt ab. Bei ethenreichen Copolymeren wird die Adhäsion und damit die Schlagzähigkeit reduziert. Der J-Integralwert des ternären Blends i-PP / P(E-co-P)50 + P(E-co-P)38 zeigt positive Abweichungen von der Additivität der J-Integrale der entsprechenden binären Blends. Die größten Partikeldurchmesser werden für EPR bei mittleren Propengehalten im Copolymer erhalten²⁶⁸. Dies führt aber auch zu einer breiteren Verteilung der Partikeldurchmesser (s. Abbildungen 7.10 – 7.14), die keine Aussagen über den Einfluß der Partikelgröße und -verteilung auf die erhaltenen Zähigkeiten zu läßt. Um weitere Aussagen zur Schlagzähmodifizierung dieser Systeme zu erhalten und um exakte Korrelationen mit den Ober- bzw. Grenzflächenspannungen der Kautschukkomponenten zu ziehen, müssen noch mehr Daten gewonnen werden. Die Partikelgrößenverteilung für die verschiedenen

Blendsysteme ist zu unterschiedlich, um diesen Parameter bei der Diskussion der Schlagzähmodifizierung als konstant zu betrachten. Desweiteren müssen die Grenzflächenspannungen der Kautschukkomponenten untereinander ermittelt werden, um diese Größe in einem Modell zur Korrelation der mechanischen Kennwerte mit den Ober- bzw. Grenzflächenspannungen bei den ternären Blends berücksichtigen zu können.

8 Kristallisation von Propen Copolymeren und Ethen-1-Hexen Copolymeren

8.1 Einleitung

Die Untersuchung der Kristallisation von Polymeren ist ein dynamisches Wissenschaftsgebiet, erst mit der vollständigen Aufklärung des Ablaufes der Kristallisation und der finalen Struktur lassen sich eindeutige Struktur-Eigenschafts-Beziehungen finden. Von besonderem Interesse sind hierbei die Polyolefine, insbesondere Polypropen, da mit geänderten Prozessbedingungen oder Additiven aus dem gleichen Ausgangspolymer ein Material mit neuen, verbesserten Eigenschaften entwickelt werden kann²⁷⁷.

Kommerziell relevantes, isotaktisches Polypropen formt ausschließlich eine 3_1 -Helix, zeigt aber Polymorphismus mit drei Kristallmodifikationen (α , β und γ)^{141,155,157,278-283} und einer durch rasches Abkühlen erhaltbaren smektischen Modifikation¹⁵⁴. Dabei ist die α -Modifikation die, bedingt durch die Randbedingungen des Verarbeitungsprozesses, am häufigsten auftretende Form. Durch den Einbau von Comonomeren²⁸⁴ oder durch isothermes Kristallisieren wird versucht, den Anteil der γ -Modifikation signifikant zu erhöhen, da diese interessante Eigenschaften zeigt⁶⁶.

8.2 Charakterisierung der Copolymere

Die im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Copolymere wurden freundlicherweise von S. Bornemann^{193,285} und S. Rudolph¹⁹⁴ zur Verfügung gestellt. Die Propen Copolymere wurden mit dem isospezifischen Katalysator-System *rac*-[(Dimethylsilylen)bis-(2-methylbenzo(e)indenyl)]-Zirkoniumdichlorid / Methylalumoxan (MAO) bei 30°C in Toluol²⁸⁶, die Ethen-1-Hexen Copolymere mit dem [Bis-(pentamethyl)cyclopentadienyl]-Zirkoniumdichlorid / MAO System synthetisiert²⁸⁷. Die charakteristischen Daten der Copolymere sind in den Tabellen 8.1 und 8.2 aufgeführt.

Die getrockneten und pulverisierten Ethen-1-Hexen Proben zur Untersuchung der kristallinen Morphologie mittels WAXS wurden bei 200°C 2 Minuten aufgeschmolzen und bei einer Temperatur von 60°C und 2 Stunden isotherm kristallisiert. Für die simultanen WAXS und SAXS Experimente²⁸⁸ an der Beamline A2 im HASYLAB des DESY wurden die Polymere bei verschiedenen Temperaturen isotherm kristallisiert und bei Raumtemperatur gelagert.

Tabelle 8.1: Charakteristischen Daten der Propen Copolymere

Polymer	Katalysator	Comonomergehalt [mol-%]	M _w [kg/mol] ¹⁾	M _w /M _n	Schmelzpunkt [°C] ²⁾
P(P-co-MP)1,5	MBI	1,5 (4-Methyl-1-penten)	114,0	2,2	142
P(P-co-MP)3	MBI	3 (4-Methyl-1-penten)	93,0	2,1	136
P(P-co-MP)4	MBI	4 (4-Methyl-1-penten)	n. d.	n. d.	133
P(P-co-O)1,5	MBI	1,5 (1-Okten)	11,9	2,9	141
P(P-co-O)2	MBI	2 (1-Okten)	n. d.	n. d.	135
P(P-co-O)3	MBI	3 (1-Okten)	127	2,7	133
P(P-co-HD)4	MBI	4 (1-Hexadecen)	n. d.	n. d.	100
i-PP	MBI	0	172	2,8	155

1) bestimmt mit GPC

2) bestimmt mit DSC bei einer Heizrate von 10°C/min

Tabelle 8.2: Charakteristischen Daten der Ethen Copolymere

Polymer	Katalysator	Comonomergehalt 1-Hexen [mol-%]	M _w [kg/mol] ³⁾	M _w /M _n	Schmelzpunkt [°C] ⁴⁾
P(E-co-H)1/0	(Me ₅ Cp) ₂ ZrCl ₂	0	69,7	5,2	132
P(E-co-H)1/2	(Me ₅ Cp) ₂ ZrCl ₂	0,14 ¹⁾	91,7	2,7	132
P(E-co-H)1/4	(Me ₅ Cp) ₂ ZrCl ₂	0,27 ¹⁾	102,0	3,1	130
P(E-co-H)1/20	(Me ₅ Cp) ₂ ZrCl ₂	1,35 ²⁾	129,0	2,6	122

1) berechnet nach Böhm²⁸⁹ mit Copolymerisationsparameter $r_{\text{Ethen}} = 1460$ 2) bestimmt mit ¹³C-NMR-Spektroskopie

3) bestimmt mit Hochtemperatur-GPC

4) bestimmt mit DSC bei einer Heizrate von 20°C/min

8.3 Ergebnisse der Kristallisationsexperimente

Die Abbildungen 8.1a)-d) zeigen die Möglichkeit der gezielten Einstellung des Verhältnisses der γ - zur α -Modifikation des isotaktischen Polypropens anhand von Propen Copolymeren mit 1,5, 3 und 4 mol-% 4-Methyl-1-penten bzw. Propen Copolymeren mit 1,5, 2 und 3 mol-% Okten, die bei 80, 90, 100 bzw. 110°C isotherm kristallisiert wurden. Nach der isothermen Kristallisation wurden von den Proben WAXS-Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen und aus diesen das Verhältnis der α - und γ -Modifikationen nach Turner Jones¹⁵² bestimmt.

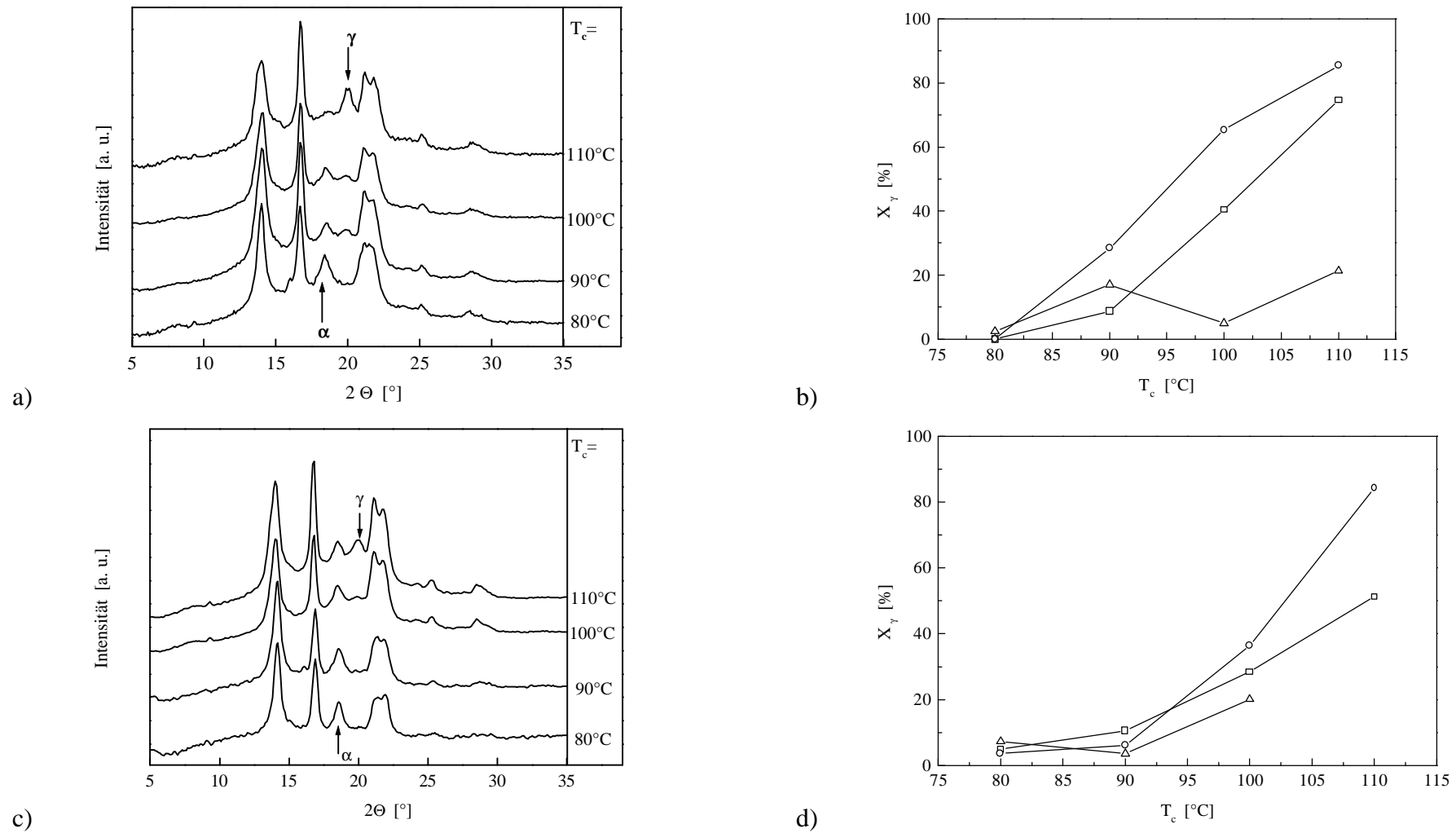


Abbildung 8.1: WAXS-Spektren der isotherm bei 80, 90, 100 bzw. 110°C kristallisierten a) P(P-co-MP)3 und c) P(P-co-O)3 sowie die γ/α -Verhältnisse als Funktion der Kristallisationstemperatur T_c für b) P(P-co-MP) Copolymere mit 1,5 (Δ), 3 (\circ) bzw. 4 (\square) mol -% 4-MP im Copolymer und P(P-co-O) Copolymere mit 1,5 (Δ), 2 (\circ) bzw. 3 (\square) mol -% 1-Okten im Copolymer

Charakteristisch für die α -Modifikation ist der 130-Reflex bei $2\Theta = 18,88^\circ$, während die γ -Modifikation einen typischen Peak (117) bei $2\Theta = 20,28^\circ$ aufweist. Dementsprechend werden zur Bestimmung des γ -/ α -Verhältnisses die Höhen der signifikanten Reflexe $h_{(130)}$ und $h_{(117)}$ nach Gleichung 8.1 ausgewertet:

$$X_\gamma = \frac{h_{(117)}}{(h_{(117)} + h_{(130)})} \quad (8.1)$$

Die Abbildung 8.1 a) zeigt deutlich die Zunahme der γ -Modifikation mit zunehmender Kristallisationstemperatur, wie es schon für isotaktische Polypropene mit relativer großer Anzahl an Stereo- bzw. Regioirregularitäten beobachtet wurde⁶⁶. Ein ähnliches Ergebnis zeigt sich für das statistische Copolymer P(P-co-O)3 (s. Abb. 8.1 c)), hier nimmt ebenfalls der Anteil der γ -Modifikation mit steigender Kristallisationstemperatur zu. Allerdings kann bei einer Kristallisationstemperatur von $T_c = 110^\circ\text{C}$ noch der 130 Reflex deutlich detektiert werden, was noch für einen relativ großen Anteil der α -Modifikation bei dieser Temperatur spricht. In Abbildung 8.1 b) ist das Verhältnis der γ - zur α -Modifikation für drei unterschiedliche P(P-co-MP) bei verschiedenen Kristallisationstemperaturen aufgetragen. Die Proben wurden so lange isotherm kristallisiert bis ein konstanter Kristallisationsgrad erreicht wurde. Nach der Kristallisation wurden die Proben auf Raumtemperatur abgeschreckt und röntgenographisch untersucht. Bei dieser Verfahrensweise kann es zu einer der isothermen Kristallisation nachfolgenden Kristallisation von noch nicht kristallisiertem Material kommen. Dies würde, verglichen mit direkt in einer WAXS-Apparatur durchgeführten isothermen Kristallisationsexperimenten zu einem etwas höheren Anteil der α -Modifikation führen. Wie schon in Abbildungen 8.1 a) und c) demonstriert, steigt auch in Abbildung 8.1 b) der Anteil der γ -Modifikation mit steigender Kristallisationstemperatur. In Abhängigkeit vom Comonomergehalt werden die größten Anteile der γ -Modifikation für 3 mol-% 4-Methyl-1-penten im Copolymer erhalten. Dies sollte in Relation zur Lamellendicke stehen. Die Lamellendicke korreliert direkt mit einer durchschnittlichen Segmentlänge der Polymerkette ohne Seitenketten, da diese nicht in die kristallinen Bereich mit eingebaut werden²⁹⁰. Analoge Ergebnisse wurden für die P(P-co-O) Copolymere erhalten (s. Abb. 8.1 d)). Der Anteil der γ -Modifikation steigt mit zunehmender Kristallisationstemperatur und es wird wieder ein Maximum des γ -Gehaltes als Funktion der Copolymerzusammensetzung erhalten.

Abbildung 8.2 zeigt den Verlauf der WAXS-Spektren eines Propen-1-Okten Copolymeren mit 1,5 mol-% 1-Okten, P(P-co-O)1,5. Während des Aufheizens wurden die einzelnen Röntgenspektren von 110°C bis zum Schmelzpunkt von 141°C im HASYLAB des DESY aufgenommen.

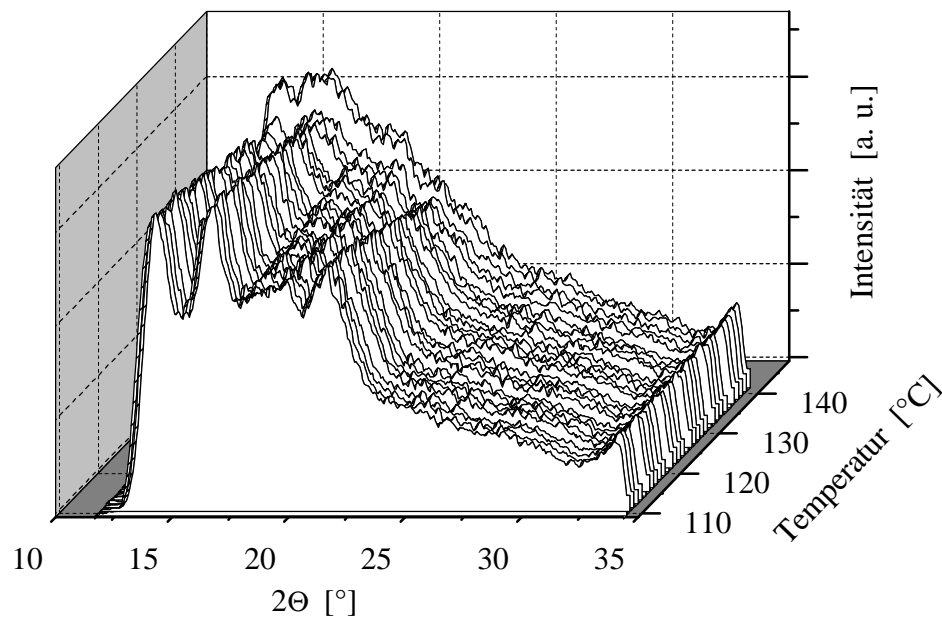


Abbildung 8.2: WAXS-Spektren eines Copolymeren von Propen und 1-Okten mit 1,5 mol-% 1-Okten, die von 110°C bis zum Schmelzpunkt von 141°C bei ansteigenden Temperaturen aufgenommen wurden

Für ausgewählte Spektren aus Abbildung 8.2 wurde das Verhältnis der γ - zu α -Modifikation bestimmt und in Abbildung 8.3 als Funktion der Temperatur aufgetragen. Während des Temperns der Probe von der Temperatur der isothermen Kristallisation bei $T_c = 110^\circ\text{C}$ verringert sich auf Grund des niedrigeren Schmelzpunktes der Anteil der γ -Modifikation. Gleichzeitig bleiben bis auf den Reflex bei $2\Theta = 21,4^\circ$ die anderen Peaks alle konstant, eine Erklärung ist ein Beitrag zu diesem Reflex sowohl von der α - (111, 131, 041, 121), wie auch von der γ -Modifikation (202).

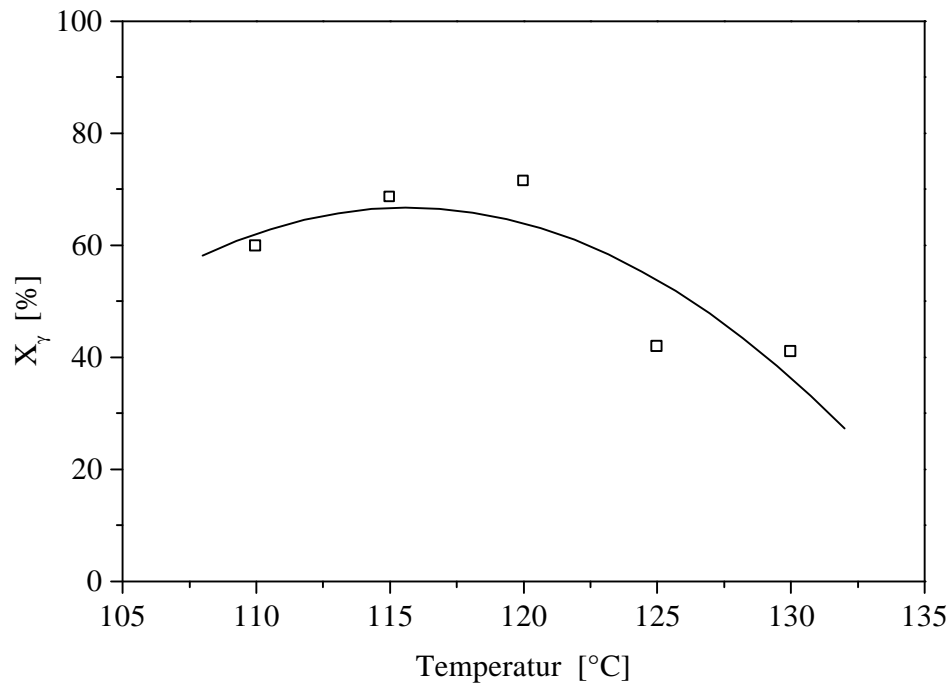


Abbildung 8.3: γ/α -Verhältnis für das Copolymer von Propen und 1-Okten mit 1,5 mol-% 1-Okten als Funktion der ansteigenden Temperatur, die durchgezogene Linie soll das Auge des Betrachters führen

Ein analoges Verhalten der Reflexe wird beim Tempern einer isotaktischen Polypropylenprobe sichtbar (s. Abbildung 8.4).

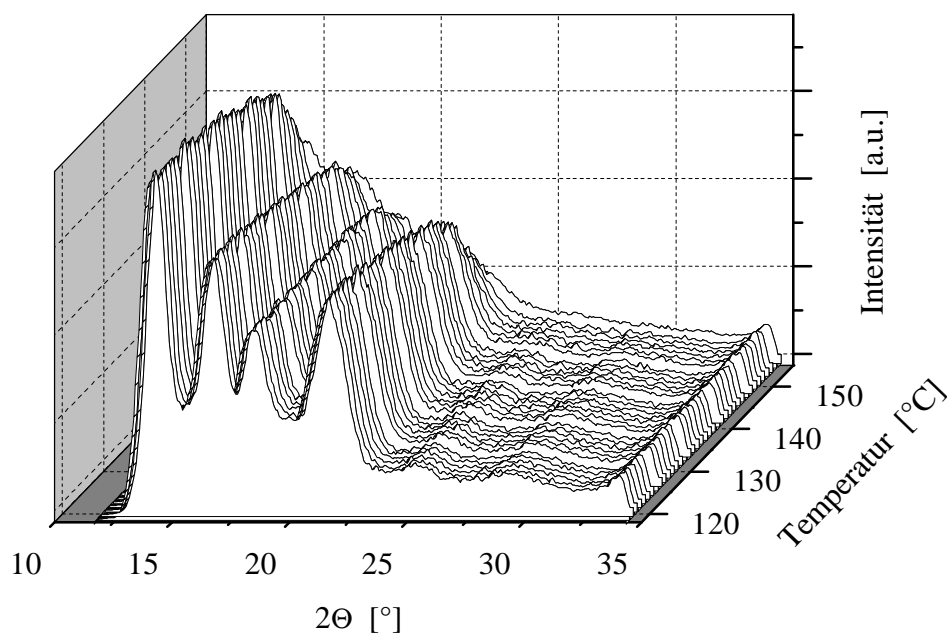


Abbildung 8.4: WAXS-Spektren eines isotaktischen Polypropylen, die von 120°C bis zum Schmelzpunkt von 155°C bei ansteigenden Temperaturen aufgenommen wurden

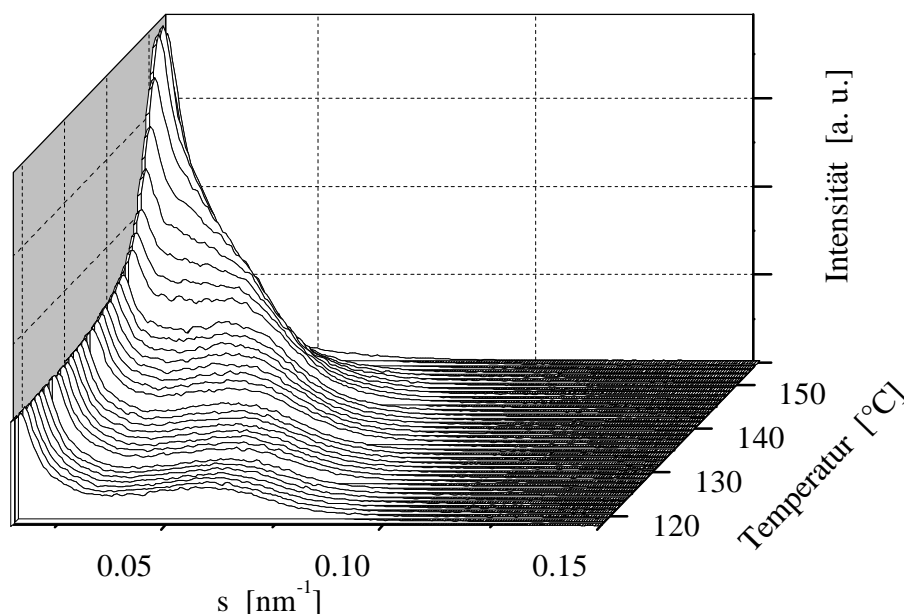


Abbildung 8.5: SAXS-Spektren des isotaktischen Polypropylen, die von 120°C bis zum Schmelzpunkt von 155°C bei ansteigenden Temperaturen aufgenommen wurden

Die simultan zu den WAXS-Spektren aufgenommenen SAXS-Spektren (s. Abb. 8.5) zeigen eine deutliche Änderung des Maximums und der Intensität desselben, was sich auf eine Vergrößerung der Langperiode, entsprechend einer Zunahme der Lamellendicke, bei steigender Temperatur zurückführen läßt.

Um einen Einfluß der Kettenlänge des Comonomeren auf das Kristallisationsverhalten zu untersuchen, wurden verschiedene 1-Olefin-Propen Copolymere simultan mit WAXS und SAXS untersucht. Abbildung 8.6 zeigt die WAXS-Spektren eines Propen-1-Hexadecen (HD) Copolymeren P(P-co-HD)4 mit 4 mol-% HD, welche von 50°C bis zum Schmelzpunkt von 99°C bei ansteigenden Temperaturen aufgenommen wurden. Die entsprechenden SAXS-Diagramme sind in Abbildung 8.7 dargestellt. Trotz der langen Seitenkette kann dieses Copolymer in der γ - bzw. α -Modifikation kristallisieren. Die SAXS-Daten zeigen nicht klar das Vorhandensein von Lamellenstapeln.

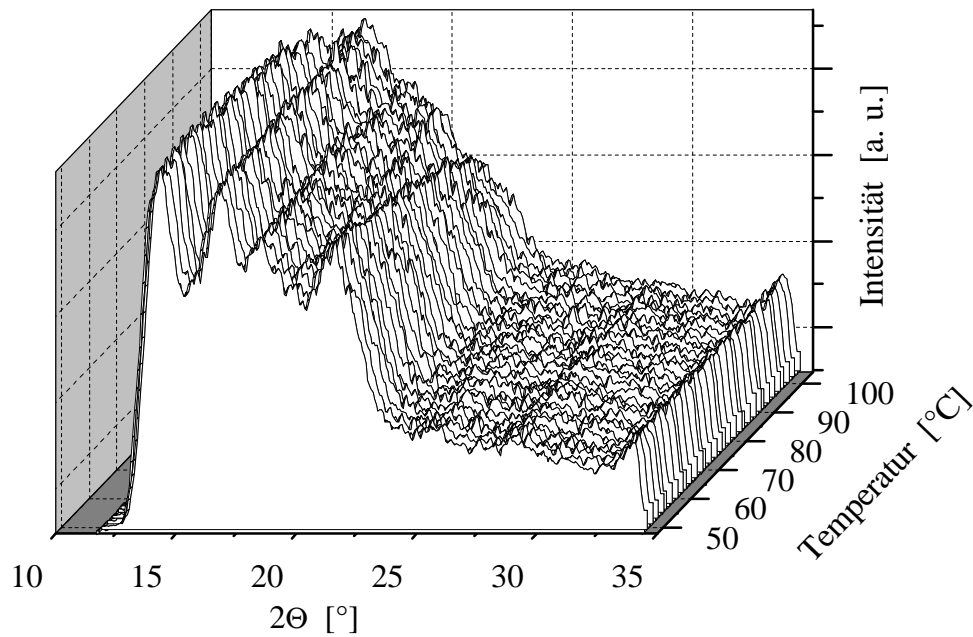


Abbildung 8.6: WAXS-Spektren eines Copolymeren aus Propen und 1-Hexadecen mit 4 mol-% 1-HD, die von 50°C bis zum Schmelzpunkt von 99°C bei ansteigenden Temperaturen aufgenommen wurden

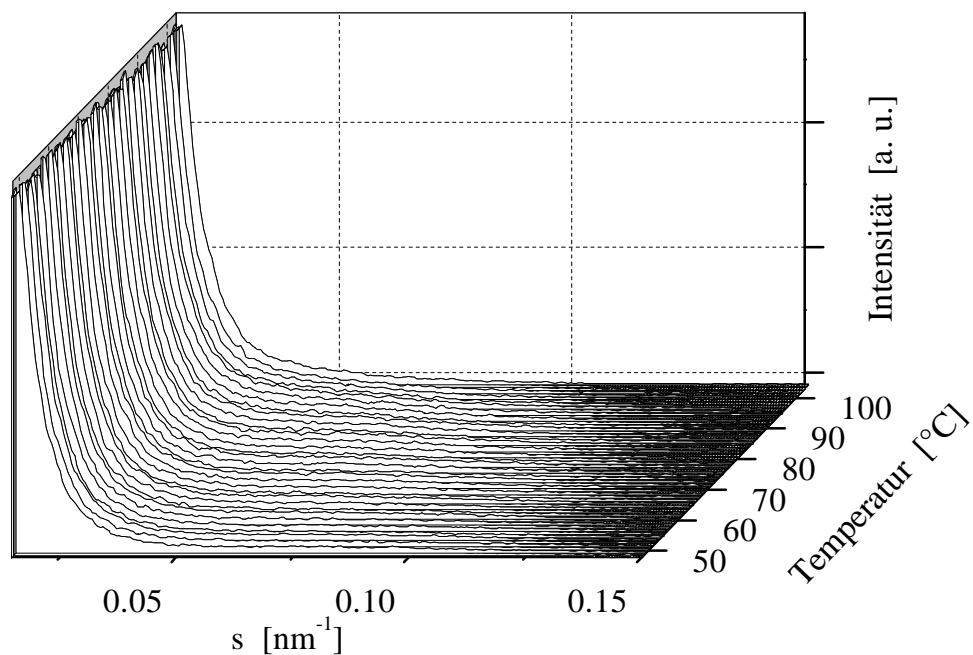


Abbildung 8.7: SAXS-Spektren eines Copolymeren aus Propen und 1-Hexadecen mit 4 mol-% 1-HD, die von 50°C bis zum Schmelzpunkt von 99°C bei ansteigenden Temperaturen aufgenommen wurden

Die WAXS-Spektren der Ethen-1-Hexen Copolymere in Abbildung 8.8 zeigen eine Abnahme des Kristallinitätsgrades mit zunehmendem 1-Hexen-Gehalt im Copolymer. Dies entspricht den Ergebnissen aus DSC-Experimenten²⁸⁷. Wie für geringe Einbauraten zu erwarten ist,

ergibt sich keine Verschiebung der Peaklage des Maximums. Aufgrund des geringen Comonomergehaltes von 1-Hexen kann aus der gleichbleibenden Peaklage keine Schlußfolgerung bezüglich des Einbaus der Comonomereinheiten in das Polyethenkristallgitter gezogen werden. Allerdings ist die Abnahme des Kristallisationsgrades, Abnahme der Intensitäten der WAXS-Spektren, ein Anzeichen, daß das Kristallisationsvermögen schon durch diese geringen Mengen an Comonomer ($< 1,4$ mol-%) beeinflußt wird. Analoge Trends sind für Ethen-1-Okten Copolymere bekannt²⁷⁷.

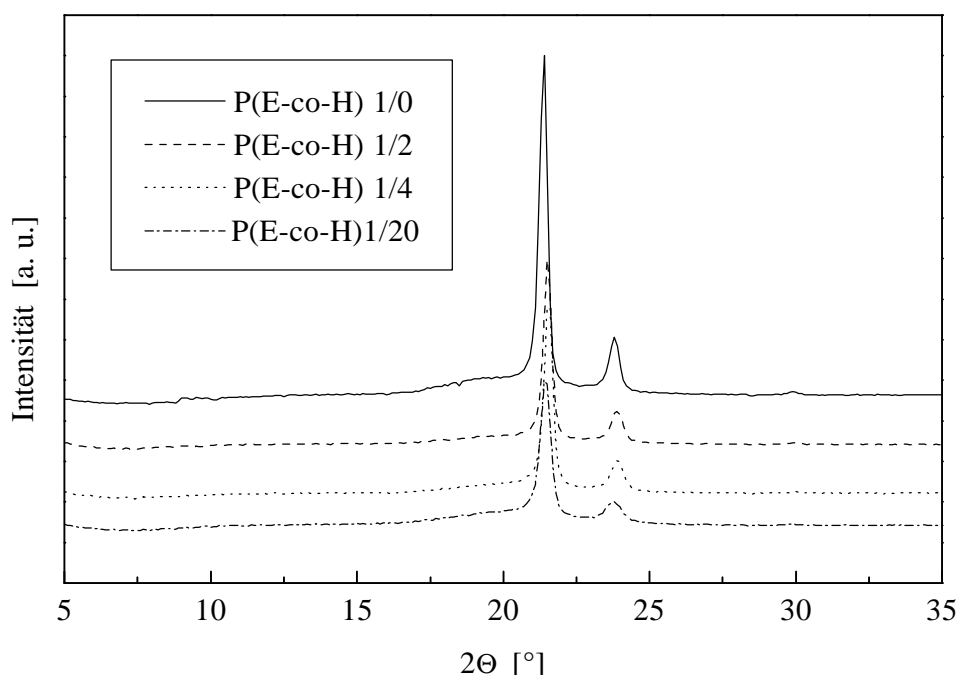


Abbildung 8.8: WAXS-Spektren der Ethen-1-Hexen Copolymere P(E-co-H)1/0, P(E-co-H)1/2, P(E-co-H)1/4 bzw. P(E-co-H)1/20

8.4 Diskussion

Die Metallocen-Katalyse ermöglicht die Copolymer-Synthese von Propen mit einer Vielzahl linearer oder verzweigter Comonomere. Diese Copolymere wurden zur Untersuchung der Kristallinität verwendet. Dabei wurde das Verhältnis der γ -/ α -Modifikation des isotaktischen Polypropens durch Variation des Comonomers selbst und des Comonomeranteils sowie durch verschiedene Kristallisationstemperaturen gezielt eingestellt. Der Anteil der γ -Modifikation konnte mit steigender Kristallisationstemperatur erhöht werden. Bei den Copolymeren mit geringen Anteilen an Comonomer steigt der Anteil der γ -Modifikation mit zunehmendem Comonomeranteil. Maximale Werte für die γ -Modifikation wurden für die Copolymere

P(P-co-MP)₃ sowie für P(P-co-O)₂ erreicht. Dies wurde z. B. auch von Mezghani⁶² und Foresta²⁹¹ et al. für Ethen-Propen und von Pérez²⁹² et al. für Propen-1-Hexen Copolymere gezeigt. Mit den WAXS-Messungen während des Temperns konnte ebenfalls für die untersuchten Copolymere gezeigt werden, daß der Anteil der γ -Modifikation mit steigender Temperatur abnimmt. Ursache hierfür ist der niedrigere Schmelzpunkt der γ - im Vergleich zur α -Modifikation. Theoretische Überlegungen zeigen, daß das Auftreten der γ -Modifikation durch den Einbau von Störstellen im Polymer gezielt gefördert werden kann, dabei ist der Ausschluß der Seitenkette aus der Lamelle energetisch von Vorteil ist^{284,290}. In der α -Modifikation sind die Helices senkrecht zur Lamellenoberfläche angeordnet, der Abstand der Polymerketten ist an der Oberfläche und in der Lamelle gleich. Bei der γ -Modifikation haben die Helices einen Winkel von 50° zur Lamellenoberfläche, daraus folgt, verglichen mit dem Abstand der Polymerketten in der Lamelle, ein größerer Abstand der Polymerketten an der Oberfläche. Damit ergibt sich die Modellannahme, daß unter Erschwerung des Wiedereintrittes der Polymerkette in die Lamellen die γ -Modifikation begünstigt ist. Die Ergebnisse der WAXS-Untersuchungen an den Ethen-1-Hexen Copolymeren bestätigen die Ergebnisse, daß der Einbau von Comonomeren die Kristallinität reduziert.

9 Zusammenfassende Diskussion

Die wesentlichen Ziele dieser Arbeit bestanden einerseits in der Bestimmung der Oberflächenspannungen (OFS) und andererseits in der Durchführung von Kristallisationsexperimenten an Polyolefinen. Mit Hilfe der OFS Messungen und zusätzlicher thermodynamischer Größen sollte das Mischungsverhalten von Polypropenen mit statistischen Olefincopolymeren beschrieben werden und der Einfluß auf die sich ausbildende Morphologie und die damit verbundenen mechanischen Eigenschaften untersucht werden. Durch gezielte Kristallisationsexperimente an Olefincopolymeren sollte gezeigt werden, daß Kristallinitätsgrad und Kristallmodifikationen definiert über das Temperaturregime und die Copolymerzusammensetzung eingestellt werden können.

9.1 Oberflächenspannungen von iso- und syndiotaktischem Polypropen und Grenzflächenspannung zwischen den Stereoisomeren

Die Taktizität beeinflusst entscheidend die Mischbarkeitseigenschaften von Polypropen. Die detaillierten Erkenntnisse zu der Mischbarkeit aus pVT-Messungen^{102,103} und durch mikroskopische Untersuchungen^{190,197} wurden durch die Messungen der Oberflächenspannungen (OFS) und der Grenzflächenspannung (GFS) experimentell gesichert. Damit wurden andere Aussagen von R. Silvestri et al. widerlegt²⁰⁴. Der Unterschied der OFS in der Schmelze ist signifikant und außerhalb des Fehlers der Messung mit der Apparatur des hängenden Tropfens. Der Unterschied der OFS der Stereoisomere ist bei Raumtemperatur geringer und liegt innerhalb der Fehlergrenzen der Methode des liegenden Tropfens. Dies wird auf eine fehlende Sensitivität dieser Methode bezogen auf Einflüsse der unterschiedlichen kristallinen Bereiche der festen Probekörper zurückgeführt.

Die Messungen der Oberflächenspannungen der unterschiedlich ausgerüsteten Polypropene zeigen wie der Vergleich der Bestimmung der OFS des i-PP mit und ohne Farbstoff keinen Einfluß der geringen Zusätze auf die Werte der OFS. Das Experiment zur Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen dem eingefärbten i-PP und dem s-PP als Matrix zeigt deutlich das Vorhandensein einer Grenzfläche, deren Grenzflächenspannung jedoch unter den gegebenen Bedingungen nicht innerhalb einer endlichen Zeit bestimmt werden konnte. Das thermodynamische Gleichgewicht wurde nicht erreicht. Es fand keine Diffusion des roten Farbstoffes statt, es gibt keine partielle Mischbarkeit der Stereoisomeren in der Schmelze.

Die Ursache für die Unmischbarkeit von i-PP mit s-PP ist die unterschiedliche Konformation dieser Polymere in der Schmelze. Während i-PP in der Schmelze als Gauß'sches Knäuel vorliegt, dominieren bei s-PP all-trans-Konformationen^{199,201,202}. Durch Molecular Modeling wurden die Ergebnisse, die zur Aussage über die Unmischbarkeit der beiden Stereoisomeren führten, bestätigt²⁰³.

9.2 Oberflächenspannung der Ethen-1-Olefin Copolymere und Abschätzung der Mischbarkeit mit Polypropenen

Es wurden die Oberflächenspannungen von Ethen-Propen und Ethen-1-Buten Copolymeren über den gesamten Zusammensetzungsbereich mit der Apparatur des hängenden Tropfens bestimmt. Beide OFS nehmen mit steigendem Comonomergehalt ab, dieses Ergebnis wurde für die P(E-co-B)s mit Randwinkelmessungen verifiziert. Der Vergleich der aus den Randwinkelmessungen berechneten Löslichkeitsparameter mit denen aus SANS-Daten¹⁰⁴ ist trotz unterschiedlicher Modellannahmen im Rahmen der daraus resultierenden Fehler gut. Aussagen über die Mischbarkeit lassen sich mit der reinen OFS aus der Schmelze nur bedingt gewinnen, es ist nötig die polaren und dispersen Anteile der Oberflächenspannung zu bestimmen. Die genaueste Übereinstimmung der Lage eines möglichen Mischbarkeitsfensters mit mikroskopischen Ergebnissen lieferte die Auswertung von pVT-Daten. Bei allen Methoden zur Bestimmung muß jedoch die Extrapolation der Daten aus der Schmelze auf Werte bei Raumtemperatur kritisch betrachtet werden. Unterhalb der Kristallisationstemperatur kann eine kristalline Phase einen großen Einfluß ausüben²²⁸. Der Vergleich der Messungen der OFS der Ethen-1-Buten Copolymere (P(E-co-B)) bzw. der Ethen-Propen Copolymere (P(E-co-P)) über den gesamten Zusammensetzungsbereich in Verbindung mit der OFS des i-PP zeigen, daß die OFS kein hinreichendes Kriterium zur Beurteilung der Mischbarkeit ist, obwohl die OFS-Werte der P(E-co-P) die Mischbarkeit mit i-PP bei hohen Propengehalten korrekt wiedergeben^{72,293}. Das Problem der langsamen Tropfenbildung der reinen Polyethen bzw. der ethenreichen Ethen-Propen Copolymere kann mit rheologischen Messungen und durch Auftragung der Meßdaten nach van Gurp-Palmen²⁴⁸ diskutiert werden. Für eine qualitative Aussage sind jedoch weitere charakteristische Daten der untersuchten Polymere nötig.

9.3 Untersuchungen zu Blends aus isotaktischem Polypropen mit Ethen-Propen Kautschuken

Die binären und ternären i-PP / Ethen-Propen Copolymer Blends [80/20 Gew.-%] wurden mit einem hochkristallinen Polypropen als Matrixmaterial hergestellt. Dies zeigt sich zum einen in den geringfügigen Verlusten der thermischen Untersuchungen mittels dynamisch-mechanischer Analyse, zum anderen an den gleichbleibenden Werten der E-Moduli der Blends. Die Blendeigenschaften hängen generell von der Copolymerzusammensetzung des Kautschuks ab. Die höchsten Zähigkeiten wurden bei den Blends mit Ethen-Propen Kautschuken mit mittleren Propengehalten im Copolymer erzielt. Der J-Integralwert des ternäre Blends i-PP / P(E-co-P)50 + P(E-co-P)38 zeigt positive Abweichungen von der Additivität der J-Integrale der entsprechenden binären Blends. Die Streuung der Partikeldurchmesser läßt keine Aussagen über den Einfluß der Partikelgröße und -verteilung auf die erhaltenen Zähigkeiten zu. Um weitere Aussagen zur Schlagzähmodifizierung dieser Systeme zu erhalten und um Korrelationen mit den Ober- bzw. Grenzflächenspannungen der Kautschukkomponenten zu ziehen, müssen noch mehr Daten gewonnen werden.

9.4 Kristallisation von Propen Copolymeren und Ethen-1-Hexen Copolymeren

Die Untersuchungen zur Kristallisation der verschiedenen Propen-1-Olefin und Ethen-1-Hexen Copolymere zeigen die unterschiedlichen Möglichkeiten zur kontrollierten Beeinflussung der Kristallstrukturen der semikristallinen Polymeren und damit die Chancen, Eigenschaften positiv zu verbessern. In Abhängigkeit vom Comonomer selbst, vom Comonomergehalt und durch verschiedene isotherme Kristallisationsexperimente konnte das Verhältnis der γ -/ α -Modifikation des isotaktischen Polypropens gezielt eingestellt werden. Der Anteil der γ -Modifikation konnte mit steigender Kristallisationstemperatur erhöht werden. Bei den im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Copolymeren mit geringen Anteilen an Comonomer steigt der Anteil der γ -Modifikation mit zunehmendem Comonomeranteil. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit Ergebnissen für andere Propen Copolymere^{62,291,292}. Theoretische Überlegungen zeigen, daß das Auftreten der γ -Modifikation durch den Einbau von Störstellen im Polymer gezielt gefördert werden kann, dabei ist der Ausschluß der Seitenkette aus der Lamelle energetisch von Vorteil^{284,290}. Damit ergibt sich die Modellannahme, daß unter Erschwerung des Wiedereintrittes der Polymerkette in die Lamellen die γ -Modifikation begünstigt ist. Ein Unterschied zwischen der unverzweigten C₆-

Seitenkette der Propen-1-Okten Copolymere im Vergleich zur verzweigten C₄-Seitenkette der Propen-4-Methyl-1-penten Copolymere im Bezug auf das Verhältnis der γ - zur α -Modifikation während der Kristallisationsexperimente konnte nicht festgestellt werden. Die Ergebnisse der WAXS-Untersuchungen an den Ethen-1-Hexen Copolymeren zeigen, daß schon der sehr geringere Einbau von 1-Hexen (< 1,4 mol-%) die Kristallinität deutlich reduziert.

10 Experimenteller Teil

10.1 Zusammenstellung der Materialien

10.1.1 Polyethene

Die Charakteristika der Polyethene, die zur Korrelation der Oberflächenspannungsmessungen mit rheologischen Eigenschaften verwendet wurden sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.

10.1.2 Polypropene

Es wurden verschiedene (Darstellung mittels Metallocen- wie auch mittels Ziegler-Natta-Katalysatoren) Polypropene untersucht. In Tabelle 10.1 sind die physikalischen Eigenschaften aufgelistet.

Tabelle 10.1: Physikalische Eigenschaften der Polypropene unterschiedlicher Stereoregularität (mit unterschiedlichen Katalysatorsystemen hergestellt)

Name	Hersteller	M_w [kg/mol] ^a	M_w/M_n ^a	T_m [°C] ^b	Bemerkungen
Novolen M (i-PP)	BASF AG	267,0	2,3	149,5	Metallocen Kat.
Novolen 1040 N	BASF AG	n. d.	n. d.	166	Ziegler-Natta Kat.
Novolen 1100 N	BASF AG	n. d.	n. d.	167	Ziegler-Natta Kat.
B2177	BASF AG	347,0	4,4	167	Ziegler-Natta Kat.
B2215	BASF AG	273,0	2,6	160	Metallocen Kat.
ZK1585/15/1	BASF AG	240,0	2,7	164	mit Stabilisator ohne Talkum ^c
ZK1585/15/2	BASF AG	240,0	2,7	166	mit Stabilisator mit Talkum ^c
ZK1585/15/3	BASF AG	240,0	2,7	164	ohne Stabilisator ohne Talkum
s-PP (EOD9630)	Fina	150,0	3,0	132	86,0 % rr Triaden

- a) bestimmt mit Hochtemperatur-SEC mit PP Standard
 b) bestimmt mittels DSC bei einer Heizrate von 10°C/min
 c) bezügl. der Stabilisatoren s. Kap. 10.1.3

10.1.3 Stabilisatoren und Farbstoff

Als Stabilisatormischung wurden 0,06 Gew.-% Irganox 1010, 0,04 Gew.-% Irgafos 168 und 0,11 Gew.-% Ca-Stearat der Firma Ciba-Geigy eingesetzt. Irganox 1010 ist ein

Pentaerythrityl-tetrakis[3-(3,5-bis(1,1dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl)propionat], ein sterisch gehindertes Phenol, das als Antioxidanz wirkt. Irgafos 168 ist Tris(2,4-di-tert.butylphenyl)phosphit, ein sterisch gehindertes Triarylphosphit. Als Verarbeitungshilfsmittel wurden 0,4 Gew.-% Talkum (Steamic 005) der Firma Ciba-Geigy verwendet.

Zur Einfärbung des isotaktischen Polypropens (0,5 Gew.-% Farbstoff) bei den Grenzflächenspannungsmessungen i-PP s-PP wurde der rote Farbstoff 5,12-Dihydroquino<2,3-b>acridin-7,14-dion (Echtrot E 3B, Hoechst) verwendet. Dieser Farbstoff wird auch als Nukleierungsmittel genutzt.

10.1.4 Copolymere

Die physikalischen Eigenschaften der verwendeten Copolymere sind auf den nachfolgenden Seiten bzw. in den angegebenen Kapiteln aufgelistet.

Ethen-Propen Copolymere	Tabelle 10.2
Ethen-1-Buten Copolymere	Tabelle 10.3
Ethen-1-Hexen Copolymere	Tabelle 8.2
Propen-4-Methyl-1-penten Copolymere	Tabelle 8.1
Propen-1-Okten Copolymere	Tabelle 8.1
Propen-1-Hexadecen Copolymer	Tabelle 8.1

Tabelle 10.2: Abkürzungen und Charakteristika der verwendeten Ethen-Propen Copolymere

Bezeichnung	P(E-co-P)22	P(E-co-P)27	P(E-co-P)38	P(E-co-P)50	P(E-co-P)52	P(E-co-P)69	P(E-co-P)87	P(E-co-P)93	P(E-co-P)96
Handelsname	Vistalon 805	Vistalon 703	Buna G 2050	Vistalon 785	Vistalon 404	PW054	Eastoflex E1060S	PW053	
Hersteller	Exxon Chem.	Exxon Chem.	Bayer AG	Exxon Chem.	Exxon Chem.	Uni Freiburg	Eastman	Uni Freiburg	BASF AG
Ethen-Gehalt [mol-%] ^a	84,3	80	71	60,3	58	40	18,5	10	6,3
Propen-Gehalt [mol-%] ^a	15,7	20	29	39,7	42	60	81,5	90	93,7
Ethen-Gehalt [Gew.-%] ^a	78,2	72,7	62	50,3	48	31	13,1	7	4,3
Propen-Gehalt [Gew.-%] ^a	21,8	27,3	38	49,7	52	69	86,9	93	95,7
M _n [kg/mol] ^b	100	120	101	104	20	n. d.	18,7	n. d.	n. d.
M _w /M _n ^b	1,9	1,71	2,04	1,65	29	n. d.	2,1	n. d.	n. d.
T _m [°C] ^c	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
T _g [°C] ^c	- 41	n. d.	- 58	- 56	n. d.	n. d.	-22	n. d.	n. d.

a) bestimmt mit ¹³C-NMR

b) bestimmt mit Hochtemperatur-SEC mit Polyethen Standard

c) bestimmt mit DSC bei einer Heizrate von 10°C/min

Tabelle 10.3: Abkürzungen und Charakteristika der verwendeten Ethen-1-Buten Copolymere

Bezeichnung	m-PE	P(E-co-B)10	P(E-co-B)24	P(E-co-B)48	P(E-co-B)82	P(E-co-B)90	P-1-B
Handelsname		HS0322	A4085				
Hersteller	Uni Freiburg	BASF AG	Mitsui	Uni Freiburg	Uni Freiburg	Uni Freiburg	Uni Halle
Ethen-Gehalt [mol-%] ^a	100	94,6	86,7	68,9	30,1	19,0	0
1-Buten-Gehalt [mol-%] ^a	0	5,4	13,3	31,1	69,9	81,0	100
Ethen-Gehalt [Gew.-%] ^a	100	89,7	76,4	52,1	17,7	10,5	0
1-Buten-Gehalt [Gew.-%] ^a	0	10,3	23,6	47,9	82,3	89,5	100
M _n [kg/mol] ^b	81,1	52,0	45,9	60,8	40,5	73,9	n. d.
M _w /M _n ^b	3,3	2,3	2,0	2,2	2,2	2,2	n. d.
T _m [°C] ^c	136,5	98,7	74,4	n. d.	41,2	56,7	97,7
T _g [°C] ^c	n. d.	-29,7	-35,2	-60,1	-41,9	-37,7	-25,4

a) bestimmt mit ¹³C-NMR

b) bestimmt mit Hochtemperatur-SEC mit Polyethen Standard

c) bestimmt mit DSC bei einer Heizrate von 10°C/min

10.2 Charakterisierungsmethoden

10.2.1 PVT Messungen

Die in dieser Arbeit verwendeten pVT-Daten wurden mit einem Meßgerät der Firma Gnomix, Inc. aufgenommen⁵⁵. Mit diesem Gerät können Temperaturen in einem Bereich zwischen 30 und 400°C sowie Drücke zwischen 10 und 200 MPa angesteuert werden. In der Meßzelle ist das zu untersuchende Material von Quecksilber umgeben. Die Meßzelle ist innerhalb eines Ofens von druckübertragendem Öl umgeben. Volumenänderungen von Probe und Quecksilber werden induktiv gemessen. Durch Kalibrierung des Geräts mit der vollständig mit Quecksilber gefüllten Meßzelle lassen sich Volumenänderungen, die nicht von der Probe hervorgerufen werden, bei der Datenauswertung rechnerisch eliminieren. Um aus den gemessenen Volumenänderungen Absolutwerte für das spezifische Volumen zu ermitteln, muß in einem gesonderten Versuch die Dichte des untersuchten Materials bei einer definierten Temperatur und einem bestimmten Druck, z. B. Raumtemperatur und Atmosphärendruck, gemessen werden. Die Probe nimmt in der pVT-Meßzelle ein Volumen von ca. 1 cm³ ein und kann in nahezu beliebiger Form untersucht werden (Granulat, Bruchstücke von Prüfkörpern, Flüssigkeiten). Es muß allerdings beachtet werden, daß das Material frei von Lufteinschlüssen und nicht zu feinteilig (Pulver) ist. Die Genauigkeit, d. h. Reproduzierbarkeit der Daten für das spezifische Volumen beträgt $\pm 0,002 \text{ cm}^3/\text{g}$ für Temperaturen bis 200°C und $\pm 0,004 \text{ cm}^3/\text{g}$ oberhalb von 200°C.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen wurden im isothermen Meßmodus durchgeführt. Dabei wird das Volumen der Probe in definierten Temperaturabständen als Funktion des Druckes aufgenommen. Der Druck wird bei jeweils konstanter Temperatur kontinuierlich von 10 MPa auf 200 MPa erhöht. In der Standardeinstellung wird alle 10 MPa ein Datenpunkt aufgenommen. Nach Aufnahme der Daten in diesem Modus werden automatisch die Volumenwerte für $p = 0 \text{ MPa}$ berechnet, denn eine direkte Messung dieser Daten ist nicht möglich. Die Auswertung der pVT-Daten mit EOS-Theorien zur Ermittlung der charakteristischen Parameter setzt voraus, daß sich ein zu beschreibendes System im Gleichgewichtszustand befindet. Diese Voraussetzung ist für Polymere nur in der Schmelze gegeben, d. h. bei amorphen Polymeren für Temperaturen oberhalb der Glas temperatur, bei teilkristallinen Polymeren oberhalb des Schmelzpunktes.

10.2.2 Dichtemessungen

Die Dichten der Polymere wurden aus dem Quotienten aus der Masse einer Probe und seinem Volumen berechnet. Die Massebestimmung erfolgte mit verschiedenen Analysenwaagen in einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ mg. Die Messung des Volumens einer Probe wurde mit einem Mikropyknometer der Firma Quantachrome durchgeführt, das Meßprinzip basiert auf der Verdrängung des Gases Helium durch die zu untersuchende Probe.

10.2.3 Ober- und Grenzflächenspannungsmessungen

10.2.3.1 Apparatur des hängenden Tropfens

Der Aufbau der Apparatur des hängenden Tropfens ist in Abbildung 10.1 skizziert^{52,118,294,295}.

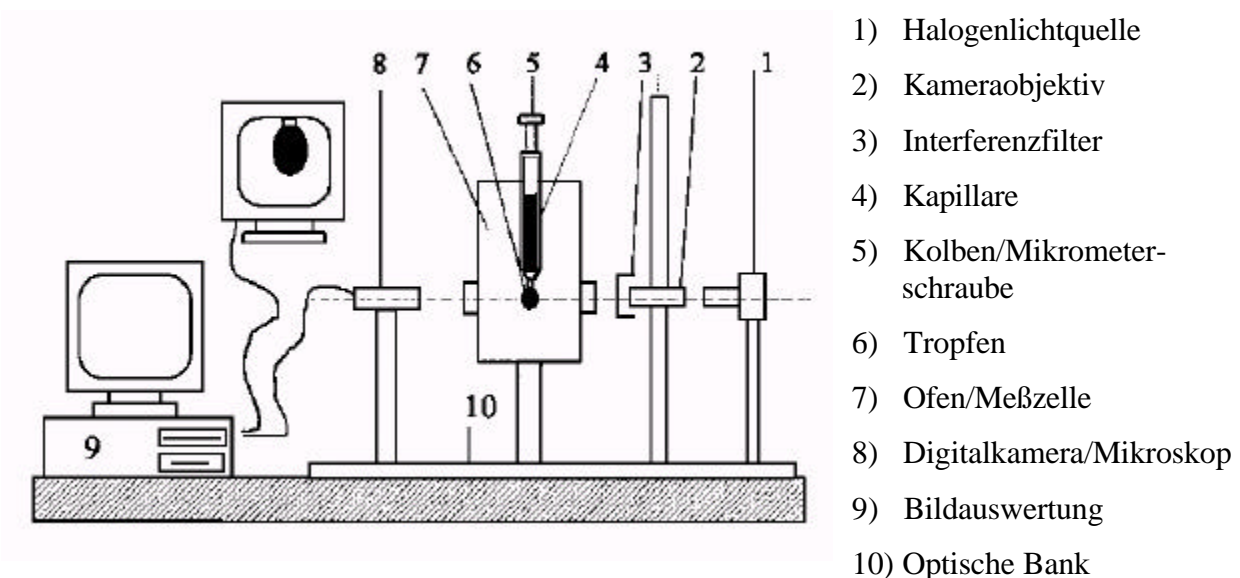


Abbildung 10.1: Aufbau der Apparatur des hängenden Tropfens²⁹⁵

Die zu messende Polymerprobe (Granulat oder Pulver) wurde vor der eigentlichen Messung 24 Stunden bei 60°C getrocknet. Direkt vor der Messung wurde das Polymer in die Kapillare eingefüllt und im Vakuum für 30 min aufgeschmolzen, bis eine blasenfreie Schmelze erhalten wurde. Statt der bisher verwendeten Ethanol-Trockeneis-(CO_{2(s)})-Mischungen zur Kühlung der Dewargefäße während des Evakuierens wurde die Kühlung mit flüssigem Stickstoff eingeführt, die eine zügigere Kühlung und damit eine deutlich verkürzte Vorbereitungszeit erbrachte. Ebenfalls wurden die häufig Fehlmessungen verursachende Praxis der Fettung der Schliffe zur Vakuumerzeugung durch die Einführung von Teflonmanschetten eliminiert und damit der Meßaufwand pro Probe deutlich verringert. Die Kapillaren haben einen 4mm Innen-

und einen 8 mm Außendurchmesser. Am Ende der Kapillare, wo der Tropfen geformt wird, verjüngt sich der Außendurchmesser auf 2 mm. Die Kapillare mit dem geschmolzenen Polymer wurde in den temperaturregelbaren Ofen mit einer senkrechten Halterung überführt und die ersten beiden sich bildenden Tropfen wurden abgetropft. Die nachfolgenden Tropfen wurden zur Messung der Oberflächenspannung verwendet. Die Tropfen werden durch die Gravitation und der sich ausbildenden Ober- bzw. Grenzflächenspannung geprägt. Die Beziehung zwischen diesen beiden Größen charakterisiert Gleichung (10.1):

$$g = \frac{\rho \Delta \rho d_e^2}{H} \quad (10.1)$$

mit der Gravitationskonstanten g , der Dichtedifferenz $\Delta \rho$ zwischen Tropfen und Umgebung, dem Formfaktor H (abhängig von d_e und d_n) sowie dem Äquatorialdurchmesser d_e . Das Tropfenprofil wird mit einer Digitalkamera erfasst und mit der Methode der ausgewählten Ebenen⁴⁹ untersucht. Die äquidistanten Durchmesser d_n müssen für eine Messung der OFS/GFS im thermodynamischen Gleichgewicht über die Berechnung von S_n ($S_n = d_n/d_e$) zum gleichen $1/H$ -Wert (Formfaktor nach Roe²⁹⁶) führen. Die Ermittlung der d_n -Werte ist in Abbildung 10.2 dargestellt.

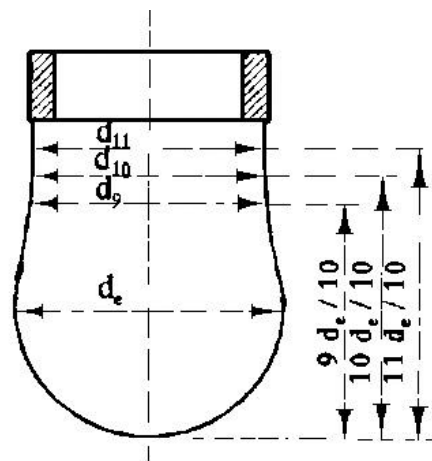


Abbildung 10.2: Bestimmung der äquidistanten Durchmesser d_n ²⁹⁵

Die Messungen der Oberflächenspannung wurde in Temperaturschritten von 10°C durchgeführt und nach jeder Temperaturänderung wurde mindestens 20 min gewartet, um wieder das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen. Während der Messungen wurde die Meßzelle zur Vermeidung von thermooxidativen Abbau des Polymeren mit Argon gespült. Bei konstanter Temperatur wurde im Abstand von zwei Minuten ein Wert für die

Oberflächenspannung bestimmt und durch Mittelwertbildung eine durchschnittliche Oberflächenspannung ermittelt. Es wurden mehrere Tropfen je Temperatur gemessen und dann über lineare Regression aller Werte über die Temperatur die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung berechnet. Bei der Ermittlung der Grenzflächenspannung wird die gefüllte Kapillare in ein zweites Polymer eingetaucht und der Tropfen aus der Kapillare in dieses hineingedrückt.

Reinigung der Kapillaren und Küvetten:

Nach Beendigung der Messung wird das restliche Polymer vorsichtig aus der Kapillare gedrückt und die Kapillare zusammen mit der Küvette in ein siedendes Lösungsmittel (für PP: Xylen) überführt. Nach der Ablösung der Polymerreste wird die Kapillare/Küvette mechanisch gereinigt, mit Aceton gespült und in Chromschwefelsäure zur Feinreinigung aufbewahrt. Nach frühestens 24 Std. wird mit fließendem Wasser gespült und getrocknet.

In Tabelle 10.4 sind die Temperaturabhängigkeiten der spezifischen Volumina (pVT-Daten), die Oberflächenspannungswerte (aus Messungen mit dem hängenden Tropfen) der untersuchten Polymere, die Temperaturabhängigkeit der OFS sowie der Meßbereich zusammengefaßt.

Tabelle 10.4: Spezifische Volumen und Oberflächenspannungswerte der untersuchten Polymere

Polymer	Abkürzung	Gew.-% Comonomer	$v_{\text{spez.}}$ aus pVT Daten ¹⁾	Temperaturabhängigkeit von γ ²⁾	Meßbereich [°C]
PW053 PW054 Vistalon 785	P(E-co-P)96	96 (Propen)	$1,1412 + 7,7511 \times 10^{-4} \times T + 5,8672 \times 10^{-7} \times T^2$	$\gamma = 33,20 - 0,063 \times T$	200 – 260
	P(E-co-P)93	93 (Propen)	$1,1404 + 8,1375 \times 10^{-4} \times T + 4,9056 \times 10^{-7} \times T^2$	$\gamma = 31,66 - 0,056 \times T$	200 – 260
	P(E-co-P)69	69 (Propen)	$1,1483 + 6,9240 \times 10^{-4} \times T + 7,7221 \times 10^{-7} \times T^2$	$\gamma = 31,77 - 0,050 \times T$	200 – 250
	P(E-co-P)50	50 (Propen)	$1,1552 + 7,2826 \times 10^{-4} \times T + 6,9042 \times 10^{-7} \times T^2$	$\gamma = 28,81 - 0,040 \times T$	150 – 210
HS0322 A4085	P(E-co-B)10	10 (1-Buten)	$1,1536 + 7,2722 \times 10^{-4} \times T + 6,4865 \times 10^{-7} \times T^2$	$\gamma = 33,66 - 0,045 \times T$	170 – 230
	P(E-co-B)24	24 (1-Buten)	$1,1533 + 6,9785 \times 10^{-4} \times T + 6,9059 \times 10^{-7} \times T^2$	$\gamma = 33,76 - 0,054 \times T$	150 – 210
	P(E-co-B)48	48 (1-Buten)	$1,1362 + 6,7521 \times 10^{-4} \times T + 7,0537 \times 10^{-7} \times T^2$	$\gamma = 31,99 - 0,060 \times T$	150 – 190
	P(E-co-B)82	82 (1-Buten)	$1,1417 + 6,7631 \times 10^{-4} \times T + 6,3668 \times 10^{-7} \times T^2$	$\gamma = 34,81 - 0,076 \times T$	130 – 200
	P(E-co-B)90	90 (1-Buten)	$1,1413 + 7,0349 \times 10^{-4} \times T + 5,6033 \times 10^{-7} \times T^2$	$\gamma = 30,32 - 0,057 \times T$	130 – 210
Poly-1-Buten	P-1-B	100	$1,1408 + 6,6918 \times 10^{-4} \times T + 7,1911 \times 10^{-7} \times T^2$	$\gamma = 27,13 - 0,044 \times T$	170 – 220
isotaktisches PP	i-PP	---	$1,1542 + 6,6463 \times 10^{-4} \times T + 7,2702 \times 10^{-7} \times T^2$	$\gamma = 31,89 - 0,058 \times T$	210 – 270
syndiotaktisches PP	s-PP	---	$1,1717 + 5,7870 \times 10^{-4} \times T + 9,0970 \times 10^{-7} \times T^2$	$\gamma = 33,17 - 0,058 \times T$	190 – 280

1) Diese Gleichung ergibt $v_{\text{spez.}}$ in cm^3/g und die Temperatur wird angegeben in °C

2) Diese Gleichung ergibt γ_{lv} in mN/m , die Temperatur wird angegeben in °C

10.2.3.2 Kontaktwinkelmessungen

Zur Vorbereitung der Kontaktwinkelmessungen wurden die schmelzgepressten Platten der zu untersuchenden Polymere unter fließendem Wasser 1/2 Stunde gereinigt und nach dem Trocknen im Trockenschrank bei 40°C 24 Stunden im Exsikkator gelagert. P(E-co-B)48 wurde mit einer Lackschleuder auf eine Aluminiumfolie aufgetragen.

Als Testflüssigkeiten wurden bidestilliertes Wasser, Ethylenglykol, Dijodmethan, α -Bromnaphthalin (direkt vor der Messung frisch destilliert), Glycerin und Formamid verwendet (siehe Tabelle 10.5). Zehn Tropfen jeder Flüssigkeit wurden nacheinander auf die Polymerplatte aufgebracht. Der Kontaktwinkel wurde mit einem Krüss G40 Gerät bei einer Temperatur von 20°C auf beiden Seiten des Tropfens gemessen. Die polaren und dispersen Anteile wurden nach der Methode des geometrischen Mittels nach Owens, Wendt und Rabel^{223,224} errechnet. Abbildung 10.3 zeigt schematisch den liegenden Tropfen mit dem Kontaktwinkel θ :

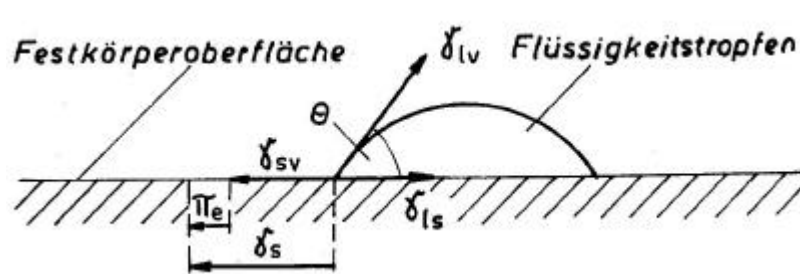


Abbildung 10.3: Schematische Darstellung des liegenden Tropfens, des Kontaktwinkels θ und der charakteristischen Größen (γ_{ls} , γ_{sv} , γ_{lv} , γ_s sowie π_e)⁵²

γ_{ls} entspricht hierbei der Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper, γ_{sv} der Oberflächenspannung des Festkörpers im Gleichgewicht mit dem gesättigten Dampf der Flüssigkeit, γ_{lv} der Oberflächenspannung der Flüssigkeit im Gleichgewicht mit dem gesättigten Dampf der Flüssigkeit, γ_s der Oberflächenspannung des Festkörpers im Vakuum und π_e dem Gleichgewichtsspreizungsdruck.

Tabelle 10.5: Physikalische Eigenschaften der Testflüssigkeiten für die Messung der Kontaktwinkel mit dem liegenden Tropfen

Testflüssigkeiten	Hersteller	γ_{lv} [mN/m]	Polarität	γ_{lv}^d ¹⁾ [mN/m]	γ_{lv}^p ²⁾ [mN/m]	$(\gamma_{lv}^p / \gamma_{lv}^d)^{1/2}$
α -Bromnaphthalin ²⁹⁷	Aldrich	44,60	0,0000	44,60	0,00	0,00
Dijodomethan ²⁹⁸	Merck	50,80	0,0453	48,50	2,30	0,22
Ethylenglykol ²⁹⁷	Merck	47,70	0,3522	30,90	16,80	0,74
Glyzerin ²⁹⁷	Merck	63,40	0,4164	37,00	26,40	0,84
Formamid ²⁹⁹	Merck	58,20	0,5070	28,69	29,51	1,01
Ethylenglykol/Wasser=30/70 ³⁰⁰	Merck	61,59	0,6672	20,50	41,09	1,42
bidest. Wasser ²⁹⁷	---	72,80	0,7005	21,80	51,00	1,53

1) γ_{lv}^d wurde berechnet mit $\gamma_{lv}^d = \gamma_{lv} - \gamma_{lv} \times \text{Polarität}$

2) γ_{lv}^p wurde berechnet mit $\gamma_{lv}^p = \gamma_{lv} \times \text{Polarität}$

Tabelle 10.6: Y-Werte der nach Owens, Wendt und Rabel ausgewerteten Messungen des liegenden Tropfens

	α -Bromonaphthalin	Dijodmethan	Ethylenglykol	Glyzerin	Formamid	Ethylenglykol/Wasser=30/70	bidest. Wasser
$(\gamma_{lv}^p / \gamma_{lv}^d)^{1/2}$	0,00	0,22	0,74	0,84	1,01	1,42	1,53
m-PE	6,60	5,85	5,97	5,98	6,98	6,82	7,24
P(E-co-B)10	6,03	5,69	5,93	5,89	7,01	6,95	6,76
P(E-co-B)24	6,05	5,78	5,80	6,19	6,45	7,11	7,00
P(E-co-B)48	6,12	5,03	5,80	5,92	6,20	7,38	7,33
P(E-co-B)82	6,23	4,59	5,02	4,93	5,82	6,38	5,89
P(E-co-B)90	5,83	5,06	5,84	5,47	7,55	7,93	7,75
P-1-B	5,40	5,35	5,42	5,23	5,83	8,59	6,98
i-PP	5,64	5,61	5,63	n. d.	6,32	7,02	6,86
s-PP	5,60	5,46	5,67	n. d.	6,32	7,23	5,99

10.2.4 Size Exclusion Chromatography (SEC)

Hochtemperatur SEC-Messungen wurden von der Polyolefinprüfung der BASF AG, Ludwigshafen, durchgeführt. Die Eichung erfolgte über Polyethen- bzw. Polypropenstandards.

10.2.5 NMR-Spektroskopie

^1H - und ^{13}C -wurden von der Polyolefinprüfung der BASF AG, Ludwigshafen durchgeführt. Die Spektren wurden mit einem Bruker ARX 300 aufgenommen.

10.2.6 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die thermischen Eigenschaften wurden mit einem Differential-Scanning-Calorimetry Gerät DSC 820 der Firma Mettler Toledo bestimmt. 2 - 20 mg Probenmaterial wurden in Aluminium-Pfännchen eingewogen. Die Messungen erfolgten mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Der gemessene Temperaturbereich lag für die Ethen/1-Olefin-Copolymere zwischen -120 und 150°C , für die Polypropene zwischen 25 und 200°C . Schmelzpunkt bzw. Glasübergangstemperatur wurden aus dem 2. Aufheizvorgang bestimmt. Das Probenmaterial für die Blends wurde aus dem Zentrum der spritzgegossenen Zugprüfkörper entnommen. Der Meßbereich lag zwischen -100 und 200°C .

10.2.7 Streumethoden

10.2.7.1 Weitwinkelröntgenstreuung (WAXS)

WAXS-Messungen wurden mit einem Diffraktometer XRD 3000 der Firma Seifert bei Raumtemperatur durchgeführt. Es wurde $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) verwendet. Die Messungen wurden im Standardverfahren zwischen $2\Theta = 5^\circ$ und 35° durchgeführt. Die Schrittweite betrug grundsätzlich $0,1^\circ$.

10.2.7.2 Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS)

SAXS-Messungen wurden mit einem Kratky Kompakt-Kleinwinkel-System der Firma Anton Paar KG (Graz) bei Raumtemperatur durchgeführt. Es wurde $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$)

verwendet. Die Messungen wurden im Standardverfahren zwischen $2\Theta = 0,034^\circ$ und $7,34^\circ$ durchgeführt.

10.2.7.3 Synchrotron-Messungen

Die simultanen Weit- und Kleinwinkelstreuungs-Messungen wurden unter Verwendung von Synchrotronstrahlung in den Synchrotronlaboren (HASYLAB) am DESY in Hamburg durchgeführt²⁸⁸. Die 1 mm dicken Proben wurden mit einer Rate von $2^\circ\text{C}/\text{min}$ aufgeheizt, die Spektren wurden alle 30 s aufgenommen. Die Wellenlänge wurde entsprechend der $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) gewählt.

10.2.8 Mikroskopie

10.2.8.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

TEM Untersuchungen wurden an einem Zeiss CEM 912 Transmissionselektronenmikroskop mit einer Beschleunigungsspannung von 80 kV durchgeführt. Die Proben wurden mit einem Ultramikrotom (Ultracut E, Reichert & Jung, mit einem Diamantmesser) bei -100°C geschnitten. Die Ultradünnschnitte ($d \approx 100 \text{ nm}$) wurden mit RuO_4 (10 mg RuCl_3 und 1 ml einer 10 Gew.-% NaOCl -Lösung) über die Gasphase kontrastiert.

10.2.8.2 Atomic Force Microscopy (AFM)

Die AFM-Messungen wurden mit einem Nanoscope III Mikroskop der Firma Digital Instruments, Inc. im Tapping Modus bei Raumtemperatur und an Luft durchgeführt. Es wurden kommerziell erhältliche Si-Cantilever mit einer Kraftkonstanten von 13-70 N/m verwendet. Die Bilder wurden bei einer Resonanzfrequenz der Si-Cantilever ω_0 , die ca. bei 300 MHz lag, aufgenommen. Typische Scangeschwindigkeiten lagen bei 0,3 - 1 line/s. Dabei wurden piezokeramische Stellglieder mit einem maximalen Bereich von $16 \times 16 \text{ }\mu\text{m}$ verwendet. Alle Bilder wurden mit einer Anfangsamplitude von $A_0 \approx 60 \text{ nm}$ und einer Set-Point Amplitude von $A_{\text{sp}} \approx 40 - 48 \text{ nm}$ aufgenommen. Bei Tapping Modus der AFM-Messungen können zwei physikalisch unabhängige Signale ausgewertet werden: das Höhen- und das Phasenbild. Das Phasenbild beruht auf der Phasenverschiebung der Cantileverschwingung relativ zur Erregerschwingung, verursacht durch Tip/Probe-Wechselwirkungen. Handelt es sich an der Probenoberfläche um ein heterogenes System, so

wird ein Kontrast durch den unterschiedlichen mechanischen und/oder adhäsiven Beitrag der einzelnen Komponenten zur Phasenverschiebung erhalten. Die AFM-Untersuchungen wurden an Oberflächen kryogeschchnittener Proben (vgl. Kap. 10.2.8.1) durchgeführt.

10.2.9 Mechanische Charakterisierung

10.2.9.1 Zug-Dehnungs-Messungen

Probekörper der Blends wurden nach der Extrusion durch Spritzguß hergestellt. Zug-Dehnungs-Eigenschaften wurden mit einer elektromechanischen Werkstoffprüfmaschine der Fa. Zwick (Model Z020) gemäß ISO-Vorschrift 527 vermessen. Es wurde eine 20 kN-Meßdose verwendet. Die knochenförmigen Probekörper waren 150 mm lang und 4 mm dick, der Abstand der Spannköpfe betrug 110 mm. Der E-Modul wurde mit Hilfe der Sehnenmethode ermittelt, bei der eine Gerade durch die beiden Meßpunkte bei 0,05 und 0,25 % Dehnung gelegt wird. Es wurden mindestens 5 Probekörper gemessen, die Standardabweichung für den E-Modul betrug 1,5 % und für die Bruchdehnung 30 %.

10.2.9.2 Instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch

Der instrumentierte Kerbschlagbiegeversuch wird zur Bestimmung der Zähigkeitseigenschaften von Kunststoffen verwendet. Er stellt eine meßtechnische Erweiterung des konventionellen Kerbschlagbiegeversuchs nach ISO 179 dar und wird vorzugsweise an Probekörper mit Rasierklingenkerbung durchgeführt. Es erfolgt eine getrennte Registrierung des Kraft- bzw. Durchbiegungs-Verhaltens und die Trennung in linear-elastische und elastisch-plastische Energieanteile. Unter Berücksichtigung der Anforderungen an die Prüfkörper- und Kerbgeometrie werden geometrieunabhängige Werkstoffkennwerte ermittelt.

Die Zähigkeitsprüfung schlagzäher Kunststoffe wird mit einem Pendelschlagwerk PSW 0,4 nach DIN 51 222 mit 4 J Arbeitsinhalt bei maximaler Fallhöhe durchgeführt. Beim Kerbschlagbiegeversuch wird eine einseitig gekerbte Vierkantprobe durch einen Schlag mit einem Pendelhammer zerbrochen. Der Pendelhammer, der an der Schlagseite die Hammerschneide oder Finne enthält, ist an einem rohrförmigen Pendelarm befestigt und beschreibt nach dem Ausklinken einen Kreisbogen und überträgt im tiefsten Punkt der Hammerbahn einen Teil der kinetischen Energie auf die Probe. Die Aufnahme des Kraftsignals erfolgt über an der Hammerfinne positionierte Halbleiterdehnmeßstreifen, die in

einer Wheatstone'schen Brückenschaltung angeordnet sind. Die Verstärkung des Signals erfolgt über einen mit integrierten Operationsverstärkern bestückten Kraftverstärker. Das Meßsystem ermöglicht die wahlweise Aufzeichnung von Kraft (F)-Zeit (t)- und Kraft-(F)-Durchbiegungs-(f)-Diagrammen.

Aus den F-t-Diagrammen wird unter Berücksichtigung des 1. Newtonschen Gesetzes durch Integration zunächst die Geschwindigkeit des Pendelhammers als Funktion der Zeit (Gl. (10.2)) und durch nochmalige Integration die Durchbiegung f des Prüfkörpers als Funktion der Zeit (Gl.(10.3)) ermittelt.

$$v(t) = v_0 - \frac{1}{m} \int F(t) \cdot dt \quad (10.2)$$

$$f(t) = \int v(t) \cdot dt \quad (10.3)$$

Die direkte Messung des Wegsignals erfolgt durch die Verschiebung einer am Pendelhammer befestigten Blende im Strahlengang einer photooptischen Wegmeßeinrichtung. Die Verstärkung des Signals wird hier durch einen Kompensationsverstärker erzielt. Als Analog-Digital-Wandler dient ein Speicheroszilloskop, über das die Meßwerte direkt in den PC mit Drucker und Plotter geleitet werden. Das Speicheroszilloskop dient gleichzeitig der Sichtkontrolle während des Versuchs. Zur Auswertung werden die in Abbildung 10.4 angegebenen charakteristischen Meßgrößen, wie die maximale Schlagkraft (F_{\max}), die Schlagkraft beim Übergang vom elastischen zum elastisch-plastischen Werkstoffverhalten (F_{gy}), die Durchbiegung bei F_{\max} (f_{\max}) bzw. bei F_{gy} (f_{gy}) und die Verformungsenergie (A_G) (Fläche unter Kraft-Dehnungs-Diagramm bis F_{\max}), die aus einem elastischen (A_{el}) und einen plastischen (A_{pl}) Anteil besteht, herangezogen.

Das Ziel der Kennwertermittlung als Widerstand gegenüber instabiler Rißausbreitung ist die Bestimmung bruchmechanischer Werkstoffkennwerte, die den Werkstoffwiderstand gegenüber instabiler Rißausbreitung quantifizieren. Die Methode ist gültig für Dreipunktbiegebeanspruchung von Kunststoffprüfkörpern mit scharfem Anriß. Ausgangspunkt sind Kraft-Durchbiegungs-Diagramme, mit deren Hilfe Spannungsintensitätsfaktoren (K_{Id}) und J-Integralwerte (J_{Id}) ermittelt werden.

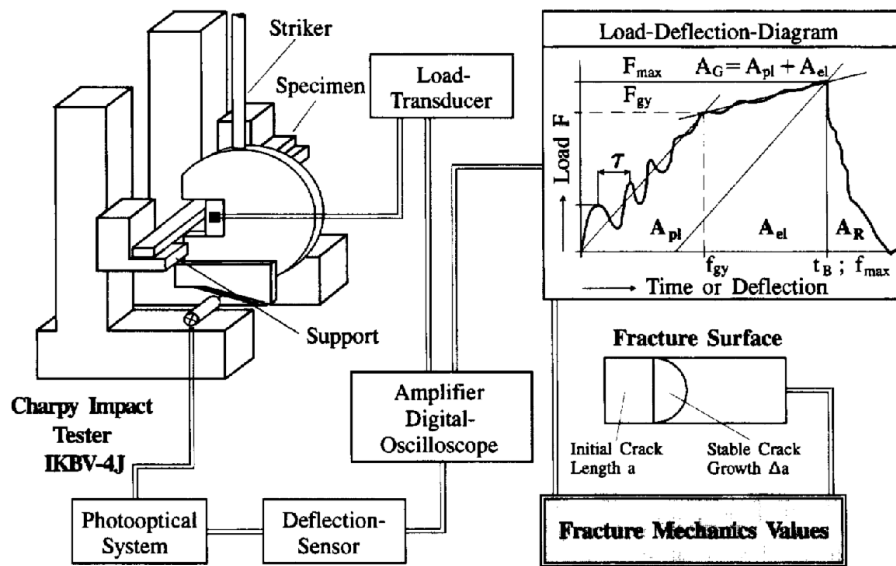


Abbildung 10.4: Aufbau des IKBV-Versuchs und charakteristisches Kraft-Durchbiegungs-Diagramm⁵

In Anlehnung an ISO 179 werden Prüfkörper mit den Abmessungen Dicke (B) = 4 mm, Breite (W) = 10 mm und Länge (L) = 80 mm verwendet. Die Kerbeinbringung erfolgt mit einer pneumatischen Vorrichtung an der Schmalseite der Prüfkörper bis zu einer Ausgangsrißlänge von ca. $a = 2$ mm. Die Stützweite beträgt $s = 40$ mm. Die Ermittlung des dynamischen E-Moduls (E_d) erfolgt an ungekerbten Proben, dabei wird der lineare Teil des Kraft-Durchbiegungs-Diagramms berücksichtigt (s. Abbildung 10.4), d.h. nach Festlegung der Kraft (F_{gy}) wird E_d nach Gleichung (10.4) berechnet.

$$E_d = \frac{F_{gy} \cdot s^3}{4 \cdot B \cdot W^3 \cdot f_{gy}} \quad (10.4)$$

Zur Bewertung der Zähigkeit von Kunststoffen nach dieser Prozedur werden folgende Kennwerte verwendet:

Dynamische Bruchzähigkeit:
$$K_{ld} = \frac{F_{max} \cdot s}{B \cdot W^{3/2}} \cdot f(a/W) \quad (10.5)$$

mit:

$$f(a/W) = \frac{3}{2} (a/W)^{1/2} \cdot \left[\frac{1,99 - a/W \cdot (1 - a/W) \cdot (2,15 - 3,93 \cdot a/W + 2,7(a/W)^2)}{(1 + 2 \cdot a/W) \cdot (1 - a/W)^{3/2}} \right] \quad (10.6)$$

$$\text{J-Integralwerte}^{301} \quad J_{ld} = \eta_{el} \cdot \frac{A_{el}}{B \cdot (W - a)} + \eta_{pl} \cdot \frac{A_{pl}}{B \cdot (W - a)} \cdot \frac{W - a_{eff}}{W - a} \quad (10.7)$$

mit

$$\eta_{el} = \frac{2 \cdot F_{gy} \cdot s^2 \cdot (W - a)}{f_{gy} \cdot E_d \cdot B \cdot W^3} \cdot f^2(a/W) \cdot (1 - \nu^2) \quad (10.8)$$

und

$$\eta_{pl} = 2 - \frac{\left(1 - \frac{a}{W}\right) \cdot \left(0,892 - 4,476 \cdot \frac{a}{W}\right)}{1,125 - 0,892 \cdot \frac{a}{W} - 2,238 \cdot \left(\frac{a}{W}\right)^2} \quad (10.9)$$

Hierbei bedeuten a_{eff} die Rißlänge, bei der ein instabiles Rißwachstum einsetzt, η_{pl} und η_{el} sind Funktionen die zur Berechnung benötigt werden und ν die Querkontraktionszahl.

Alle Schlagversuche wurden bei Raumtemperatur und konstanter Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

10.2.9.3 Dynamisch-mechanische Analyse

Für die dynamisch-mechanische Analyse wurde ein Torsion Head Gerät der Firma Rheometrics Scientific verwendet. Die Untersuchungen wurden unter erzwungener Torsionsbeanspruchung mit aus den spritzgegossenen Zugprüfstäben präparierten Probekörpern der Dimensionen 50 x 10 x 4 mm durchgeführt. Die Einspannlänge betrug 33 mm. Es wurde im Temperaturbereich zwischen -100°C (Mischungen) bzw. -70°C (Polypropylene) und +150°C bei einer Frequenz von 1 Hz und einer Normalkraft = 0 gemessen. Die Heizrate betrug 1°C/min.

10.2.10 Rheologische Charakterisierung

Zur rheologischen Charakterisierung wurden ein Weissenberg Rheogoniometer, ein Rheometrics Solid Analyser III und ein Rheometrics RMS 800 Rheometer jeweils mit Platte-Platte-Geometrie verwendet. Die runden Probenkörper (Weissenberg Rheogoniometer $\varnothing = 40$ mm, Rheometrics $\varnothing = 25$ mm) wurden aus 2 mm dicken, heißgepressten Platten mit der Schere herausgeschnitten (Weissenberg Rheogoniometer) bzw. ausgestanzt (Rheometrics).

Vor der Durchführung der jeweiligen Meßprogramme³⁰² wurden die Proben im Rheometer aufgeschmolzen. Bei der Untersuchung der Eigenschaften der Mischungsausgangs-

Komponenten wurde die Temperaturabhängigkeit von Speicher- und Verlustmoduli je nach Probe im Bereich von 80 - 260°C bei einer Frequenz von 1 rad/s und einer Deformation von 5 bzw. 10 % gemessen.

10.2.11 Herstellung der Mischungen im Extruder

Die Herstellung der Mischungen von i-PP mit den Ethen-Propen Copolymeren (Zusammensetzungen siehe Tabelle 7.1) erfolgte in einem gleichsinnig drehenden Zweischneckenextruder von Werner & Pfleiderer (ZSK 25). Der Durchmesser D der Schnecken betrug 25 mm, die Länge L = 1025 mm und somit das L/D-Verhältnis 41/1. 10 Temperaturzonen konnten separat beheizt und kontrolliert werden. Tabelle 10.7 zeigt das verwendete Temperaturprofil.

Tabelle 10.7: Temperaturprofil für die i-PP/Ethen-Propen Copolymer Mischungen im Extruder

Zone	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temperatur [°C]	150	180	190	200	200	200	200	200	200	200

Die Drehzahl variierte zwischen 20 und 150 U/min, der aufgebaute Druck bei 4-5 bar. Die Verweilzeit belief sich auf ca. 40 s. Die Ausgangskomponenten wurden per Hand in einem Eimer 500g-weise vorgemischt und über einen Dosierer mit Schneckenförderung zudosiert. Abb. 10.5 zeigt den Aufbau der verwendeten Schneckengeometrie, im unteren Teil der Abbildung sind die einzelnen Schneckenelemente aufgeführt. Die Zahlenkombinationen, z. B. 36/36, beschreiben Steigung und Länge der Elemente. L steht für linksdrehende Elemente, KB für Knetelemente. Die Zahlenkombinationen von Knetelementen, z. B. 45/5/36, beschreiben Steigung, Anzahl der Segmente und Länge des Elements.

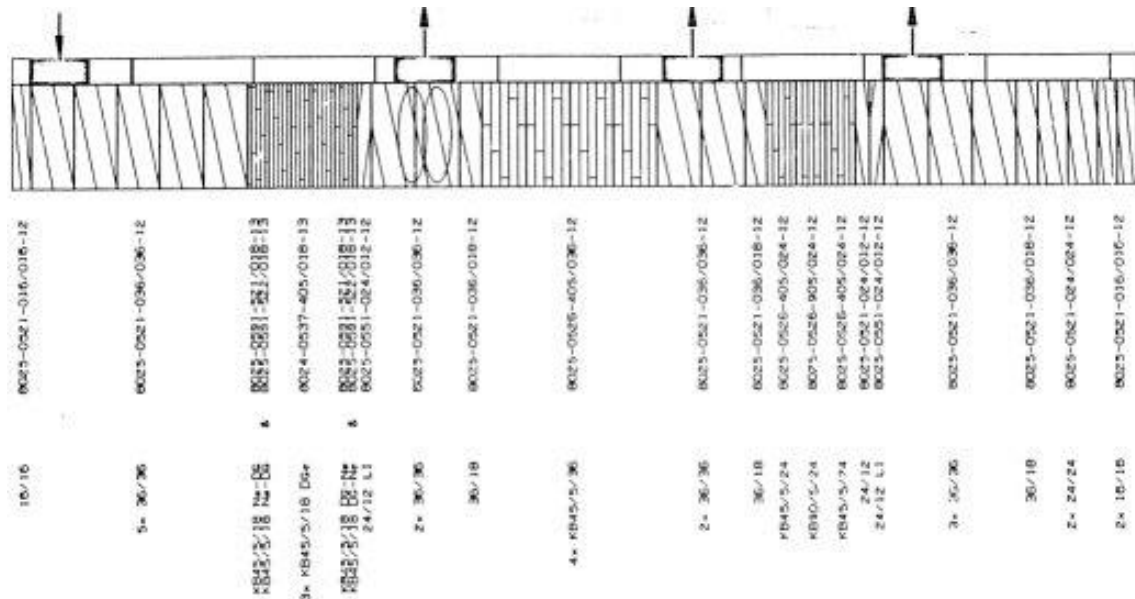


Abbildung 10.5: Aufbau der verwendeten Schneckenengeometrie im Zweischneckenextruder von Werner & Pfleiderer (ZSK 25)

10.2.12 Herstellung von Probekörpern

10.2.12.1 Spritzgießen

Die granulierten Extrudate wurden mit einer Spritzgießmaschine Arburg 320 S 500-150/150 zu Zugprüfstäben spritzgegossen. Der Plastifizierzylinder mit 5 separaten Heizzonen wies das in Tab. 10.8 gezeigte Temperaturprofil auf.

Tabelle 10.8: Temperaturen der Heizzonen in der Spritzgießmaschine Arburg 320 S 500-150/150

Heizzone	Trichter	1	2	3	4	5
Temperatur [°C]	60	180	180	200	200	200

Weitere Parameter des Spritzgießprozesses sind in Tabelle 10.9 aufgeführt. Die Werkzeugtemperatur von 50°C wurde auf der Basis von Vorversuchen gewählt, da bei dieser Temperatur eine maximale Kristallinität der spritzgegossenen Probekörper erzielt wurde.

Tabelle 10.9: Spritzgießparameter für die i-PP/Ethen-Propen Copolymer Mischungen

Spritzdruck [bar]	1000
Nachdruck [bar]	800 / 300
Nachdruck-Zeit [s]	20
Masse-Temperatur [°C]	200
Werkzeug-Temperatur [°C]	50
Kühlzeit [s]	115

10.2.12.2 Schmelzpressen

Die Proben wurden mit einer hydraulischen Presse der Firma Dr. Collin GmbH bei einer Temperatur von 200°C und einem Druck von 3 bar 8 min aufgeschmolzen, anschließend 30 s mit einem Druck von 50 bar zu 4 mm dicken Platten gepreßt und bei gleichem Druck mit einer Kühlrate von 30°C/min auf 50°C abgekühlt. Diese Temperatur wurde 2 min gehalten. Aus den Platten wurden für die pVT-Untersuchungen Probekörper herausgeschnitten.

11 Kurzzusammenfassung

Die wesentlichen Ziele dieser Arbeit bestanden einerseits in der Bestimmung der Oberflächenspannungen (OFS) und andererseits in der Durchführung von Kristallisationsexperimenten an Polyolefinen. Mit Hilfe der OFS Messungen und zusätzlicher thermodynamischer Größen sollte das Mischungsverhalten von Polypropenen mit statistischen Olefincopolymeren beschrieben werden und der Einfluß auf die sich ausbildende Morphologie und die damit verbundenen mechanischen Eigenschaften untersucht werden. Durch gezielte Kristallisationsexperimente an Olefincopolymeren sollte gezeigt werden, daß Kristallinitätsgrad und Kristallmodifikationen definiert über das Temperaturregime und die Copolymerzusammensetzung eingestellt werden können.

Die Messungen der Oberflächenspannungen als Funktion der Temperatur des iso- (i-PP, γ_{i-PP}) und des syndiotaktischen Polypropens (s-PP, γ_{s-PP}) ergaben signifikante Unterschiede, die außerhalb der Standardabweichung der Einzelmessung liegen. Durch lineare Regression wurden folgende Temperaturabhängigkeiten der OFS erhalten:

$$\gamma_{i-PP} = 31,89(\pm 1,44) \text{ mN/m} - 0,058(\pm 0,006) \times T \text{ mN/m}^\circ\text{C}$$

$$\gamma_{s-PP} = 33,17(\pm 0,64) \text{ mN/m} - 0,058(\pm 0,003) \times T \text{ mN/m}^\circ\text{C}$$

Die Ursache der unterschiedlichen OFS-Werte von i-PP mit s-PP ist die unterschiedliche Konformation dieser Polymere in der Schmelze. Um den zu geringen optischen Kontrast bei der Grenzflächenspannungsmessung zwischen i-PP und s-PP zu erhöhen, wurde das i-PP mit 0,5 Gew.-% eines roten Farbstoffes gemischt. Das Experiment zur Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen dem eingefärbten i-PP und dem s-PP als Matrix bei einer Temperatur von 240°C zeigt deutlich das Vorhandensein einer Grenzfläche. Die Grenzflächenspannung konnte jedoch unter den gegebenen Bedingungen nicht innerhalb einer endlichen Zeit bestimmt werden. Es fand keine Diffusion des roten Farbstoffes statt, es gibt keine partielle Mischbarkeit der Stereoisomeren in der Schmelze. Mit den Ergebnissen der Messungen der Oberflächenspannungen (OFS) und der Grenzflächenspannungsmessung (i-PP und s-PP) wurden Berechnungen aus pVT-Messungen und mikroskopische Untersuchungen¹⁰³ bestätigt. Es konnte gezeigt werden, daß weder die Zugabe des Farbstoffs noch die unterschiedliche Ausrüstung des i-PP (mit Talkum und mit Stabilisator; mit Stabilisator ohne Talkum; ohne Stabilisator ohne Talkum) einen Einfluß auf die Oberflächenspannung der Schmelze ausübten.

Es wurden die Oberflächenspannungen von statistischen Ethen-Propen und Ethen-1-Buten Copolymeren über den gesamten Zusammensetzungsbereich in Abhängigkeit von der Temperatur mit der Apparatur des hängenden Tropfens bestimmt. Beide OFS nehmen mit steigendem Comonomergehalt (Propen bzw. 1-Buten) ab. Dabei sind die negativen Abweichungen von der Additivität der Oberflächenspannungen für die Ethen-Propen Copolymere geringer als für die Ethen-1-Buten Copolymere. dieses Ergebnis wurde für die P(E-co-B)s mit zusätzlichen Randwinkelmessungen verifiziert. Der polare Anteil der OFS nimmt aufgrund des geringfügig polaren Comonomers 1-Buten zu. Der Vergleich der aus den Randwinkelmessungen berechneten Löslichkeitsparameter mit den aus Neutronenkleinwinkelstreuungs-Messungen erhaltenen Werten ist gut. Quantitative Abweichungen resultieren aus der Annahme unterschiedlicher Modellparameter. Aussagen über die Mischbarkeit lassen sich mit der OFS nur dann treffen, wenn gleichzeitig die polaren und dispersen Anteile bestimmt werden können. Die genaueste Übereinstimmung der Lage des Mischbarkeitsfensters des Systems i-PP / P(E-co-B), das mit mikroskopischen Methoden ermittelt wurde²¹⁰, lieferte die Auswertung von pVT-Daten. Bei allen Methoden zur Bestimmung muß jedoch die Extrapolation der Daten aus der Schmelze auf Werte bei Raumtemperatur kritisch betrachtet werden. Unterhalb der Kristallisationstemperatur kann die Kristallisation einen großen Einfluß ausüben. Das Problem der langsamen Tropfenbildung der reinen Polyethene bzw. der ethenreichen Ethen-Propen Copolymere kann mit rheologischen Messungen und Auftragung der Meßdaten nach van Gurp-Palmen²⁴⁸ diskutiert werden. Für eine quantitative Aussage sind jedoch weitere charakteristische Daten der untersuchten Polymere nötig.

Um mechanische Kennwerte mit den Ergebnissen der OFS-Messungen zu korrelieren, wurden binäre und ternäre i-PP / Ethen-Propen Copolymer Blends [80/20 Gew.-%] hergestellt. Die ternären Blends wurden nach folgendem Schema ausgewählt:

$$M_{w(EPR1)} = x * M_{w(EPR2)} + (1-x) * M_{w(EPR3)}$$

Dabei entspricht x dem Massenbruch des jeweiligen Ethen-Propen Copolymeren im 20 Gew.-% großen Kautschukanteil der i-PP / Kautschuk Mischungen. Der E-Modul der hochkristallinen i-PP Matrix aus Zug-Dehnungs-Messungen lag bei 1900 MPa, die E-Moduli der binären und ternären Blends lagen, bis auf den binären Blend mit dem niedermolekulareren Copolymer P(E-co-P)87, zwischen 1100 und 1300 MPa. Die höchsten Bruchdehnungen wurden durch die binären Blends i-PP / P(E-co-P)87 und i-PP / P(E-co-P)38, sowie durch die aus den Kautschukkomponenten gebildeten ternären Blends i-PP / P(E-co-P)87 + P(E-co-P)38[80/4/16] und i-PP / P(E-co-P)87 + P(E-co-P)38 [80/2/18] erhalten. Die größten Zähigkeiten der Mischungen wurden mit Blends, die Ethen-Propen Copolymere mit mittleren Propengehalten enthielten, erzielt. Der J-Integralwert des ternären Blends i-PP / P(E-co-P)50 + P(E-co-P)38 zeigt positive Abweichungen von der Additivität der J-Integrale der entsprechenden binären Blends. Die Streuung der bisher aus AFM-Messungen erhaltenen Partikeldurchmesser läßt keine Aussagen über den Einfluß der Partikelgröße und -verteilung auf die erhaltenen Zähigkeiten zu. Um weitere Aussagen zur Schlagzähmodifizierung dieser Systeme zu erhalten und um Korrelationen mit den Ober- bzw. Grenzflächenspannungen der Kautschukkomponenten zu ziehen, sind zusätzliche Messungen notwendig.

Das Verhältnis der γ - zur α -Modifikation (X_γ) von Propencopolymeren wurde durch Variation des Comonomers [4-Methyl-1-penten (MP), 1-Okten (O), 1-Hexadecen (HD)] und des Comonomeranteils sowie durch verschiedene Kristallisationstemperaturen gezielt eingestellt. Steigende Kristallisationstemperaturen erhöhten den Anteil der γ -Modifikation. Bei der Untersuchung der Copolymere mit unterschiedlichen Gehalten an Comonomer zeigte sich, daß im Bereich der geringen Comonomergehalte ein zunehmender Comonomeranteil die Ausbildung der γ -Modifikation begünstigt. Maximale Werte für die γ -Modifikation nach isothermer Kristallisation wurden für das Copolymer aus Propen und 4-Methyl-1-penten mit 3 mol-% MP ($X_\gamma = 88 \%$ bei $T_c = 110^\circ\text{C}$), sowie für das Copolymer aus Propen und 1-Okten mit 2 mol-% O ($X_\gamma = 85 \%$ bei $T_c = 110^\circ\text{C}$) erreicht.

12 Summary

The aim of this work was the tailoring of different properties of polypropylene blends and random copolymers of propene with different 1-olefins. Based on surface tension measurements the morphology of polypropylene blends with random copolymers of ethene and 1-butene or ethene with propene was optimized in order to achieve favorable mechanical properties. The ratio of the α - to the γ -modification of isotactic propene copolymers with 1-octene, 1-hexadecene and 4-methyl-1-pentene was controlled by variation of copolymer composition and crystallization temperature.

The surface and interfacial tension measurements were carried out with the pendant drop apparatus and with the sessile drop equipment. Prior to carrying out the investigations on the surface tension of the poly(ethene-co-propene) (P(E-co-P)s) and of the poly(ethene-co-1-butene) (P(E-co-B)s) random copolymers over the whole range of composition, the influence of additives in commercial samples was studied. There was neither an effect on the surface tension by adding small amounts of talcum or stabilizers nor by adding 0.5 wt-% of a red dye. The surface tension was decreasing with increasing 1-olefin content for P(E-co-B) and for P(E-co-P). The negative deviation of the surface tension of the P(E-co-P) copolymers from the linear mixing rule was less pronounced compared with the negative deviation of the surface tension of the P(E-co-B) copolymers. The decrease of the surface tension of the P(E-co-B)s with increasing 1-butene content was independently confirmed by sessile drop measurements at room temperature. Using this measurements it was possible to determine the polar and disperse contributions to the surface tension. The polar part was increasing with increasing 1-butene content in the copolymer. This is due to the higher polarity of 1-butene compared to ethene. These trends are corresponding with results obtained from small angle neutron scattering experiments⁹⁵. The comparison of the surface tension of isotactic polypropylene (i-PP) with the surface tension of syndiotactic polypropylene (s-PP) showed significant differences in the value of the surface tension.

$$\gamma_{i-PP} = 31,89(\pm 1,44) \text{ mN/m} - 0,058(\pm 0,006) \times T \text{ mN/m}^\circ\text{C}$$

$$\gamma_{s-PP} = 33,17(\pm 0,64) \text{ mN/m} - 0,058(\pm 0,003) \times T \text{ mN/m}^\circ\text{C}$$

The interfacial tension measurement between an i-PP with 0.5 wt-% of a red dye and s-PP was leading only to raspberry-like structures, the driving force (interfacial tension) to form a drop was too small. But there was a stable two phase system, otherwise one should observe the diffusion of the red dye into the s-PP phase. The observation of the immiscibility of these stereoisomers was confirming former results obtained by pVT-measurements and microscopic experiments¹⁰³. Different conformations of the stereoisomers in the melt were the reason for macroscopic immiscibility. The comparison of the results obtained by pendant or sessile drop measurements with those obtained from pVT measurements lead to the conclusion that the best agreement of the prediction of the miscibility window obtained by microscopic observations was achieved by pVT measurements²¹⁰. The problem of the slow formation of drops of different polyethenes or ethene rich P(E-co-P) polymer melts could be explained by rheological experiments and evaluation of these data according to the procedure by van Gurp-Palmen²⁴⁸.

The results on the morphology and the mechanical properties of the binary and ternary blends of isotactic polypropylene and different poly(ethene-co-propene)s (80/20 wt-%) were complex. The highest values for the J-integral were obtained by blending i-PP with copolymers containing nearly identical amounts of ethene and propene in the copolymer. The ternary blend i-PP / P(E-co-P)50 + P(E-co-P)38 showed positive deviations for the J-integral from the normal mixing rule. More experiments on the quantitative determination of morphological parameters like particle size distribution, particle-particle distances etc. have to be carried out in order to find an exact correlation with mechanical data and thus also with interfacial tension data.

The content of the γ -modification of propene copolymers was tailored by the variation of the comonomer (4-methyl-1-pentene, 1-octene, 1-hexadecene), the content of the comonomer in the copolymer, and the crystallization temperatures. The content of the γ -modification increased with increasing crystallization temperature, or with increasing comonomer content (< 10 wt-%). Already the incorporation of a small amount of 1-hexene (< 1.4 mol-%) in the ethene-1-hexene random copolymers reduced the crystallinity considerably.

13 Lebenslauf

Persönliche Angaben

Geburtsdatum

Geburtsort

Staatsangehörigkeit

Familienstand

Schulbildung

1978 – 1982

1982 – 1984

1984 – 1988

1988 – 1991

Studium

10 / 1991 – 4 / 1994

8 / 4 / 1994

4 / 1994 – 9 / 1997

9 / 9 / 1997

Promotion

11 / 1997 – 12 / 1997

1 / 1998 – 03 / 2001

Tammo Jörn Menke

07. Oktober 1971

Lich, Kr. Gießen

deutsch

ledig

Fritz Husmann Grundschule Bremerhaven

Orientierungsstufe der Gutenberg-Schule Bremerhaven

Gymnasium der Gutenberg-Schule Bremerhaven

Oberstufe des Schulzentrums Geschwister Scholl
Abitur am 30. Juni 1991

Chemiestudium an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Vordiplom (gut)

Chemiestudium an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Diplom (gut)

Diplomarbeit (sehr gut - gut) – Thema: Untersuchung des
terminalen Relaxationsverhaltens von netzwerkähnlichen
Strukturen

Projektbearbeitung, Lehrstuhl Prof. Dr. G.-H. Michler, Martin-
Luther-Universität Halle-Wittenberg

Lehrstuhl Prof. Dr. J. Kreßler, Martin-Luther-Universität Halle-
Wittenberg, Thema:

„Maßschneidern der Eigenschaften von Polypropen Mischungen
und Olefinopolymere“ (Kooperationsprojekt mit der
BASF AG)

14 Literatur

- ¹ Krotkine, G., Sondern, C., Purps, D., Marczinke, B., Meyer zu Westram, R., Schoene, W. *Kunststoffe* **1999**, 89(10), 42.
- ² Jüngling, S. Dissertation Universität Freiburg i. Br. **1995**.
- ³ Aulbach, M., Kübler, F. *ChiuZ* **1994**, 28, 443.
- ⁴ Michler, G.-H. *Acta Polym.* **1993**, 44(3), 113.
- ⁵ Starke, J. U., Michler, G. H., Grellmann, W., Seidler, S., Gahleitner, M., Fiebig, J., Nezbedova, E. *Polymer* **1998**, 39(1), 75.
- ⁶ Karger-Kocsis, J. *Polym. Eng. Sci.* **1996**, 36(2), 203.
- ⁷ Karger-Kocsis, J. *Polym. Bull.* **1996**, 36, 119.
- ⁸ Wu, S. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, 27(5), 335.
- ⁹ Kim, G.-M., Michler, G. H., Gahleitner, M., Mülhaupt, R. *Polym. Adv. Techn.* **1998**, 9, 709.
- ¹⁰ Kim, G.-M., Michler, G. H., Gahleitner, M., Fiebig, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 60, 1391.
- ¹¹ Lu, J., Wie, G.-X., Sue, H.-J., Chu, J. *J. Appl. Poly. Sci.* **2000**, 76(3), 311.
- ¹² Hornsby, P. R., Premphet, K. *J. Mat. Sci.* **1997**, 32(18), 4767.
- ¹³ Liang, J. Z., Li, R. K. Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 77(2), 409.
- ¹⁴ Borggreve, R. J. M., Gaymans, R. J., Schuijjer, J., Ingen Housz, J. F. *Polymer* **1987**, 28, 1489.
- ¹⁵ Margolina, A., Wu, S. *Polymer* **1988**, 29, 2170.
- ¹⁶ Lohse, D. J., Balsara, N. P., Fetters, L. J., Schulz, D. N., Sissano, J. A. in *New Advances in Polyolefins*, Ed. Chung, T. C., Plenum Press, New York, **1993**, 175.
- ¹⁷ Balsara, N. P., Fetters, L. J., Hadjichristidis, N., Lohse, D. J., Han, C. C., Graessley, W. W., Krishnamoorti, R. *Macromolecules* **1992**, 25, 6137.
- ¹⁸ Balsara, N. P., Lohse, D. J., Graessley, W. W., Krishnamoorti, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100(5), 3905.
- ¹⁹ Lohse, D. J., Garner, R. T. *Gummi, Fasern, Kunststoffe GAK* **2000**, 53(2), 100.
- ²⁰ Alamo, R. G., Graessley, W. W., Krishnamoorti, R., Lohse, D. J., Londono, J. D., Mandelkern, L., Stehling, F. C., Wignall, G. D. *Macromolecules* **1997**, 30, 561.
- ²¹ Reichart, G. C., Graessley, W. W., Register, R. A., Lohse, D. J. *Polym. Mater. Eng. Sci.* **1998**, 79, 293.
- ²² Rodgers, P. A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 48, 1061.
- ²³ Sanchez, I. C. in: *Polymer Blends, Vol. 1, Kap. 3, Statistical Thermodynamics of Polymer Blends*, Academic Press, New York **1978**.
- ²⁴ Lau, W. Y., Burns, C. M. *Surface Sci.* **1972**, 30, 478.
- ²⁵ Anastasiadis, S. H., Chen, J. K., Koberstein, J. T. *Polym. Eng. Sci.* **1986**, 26(20), 1410.
- ²⁶ Anastasiadis, S. H., Chen, K. J., Koberstein, J. T., Siegel, A. F., Sohn, J. E., Emerson, J. A. *J. Coll. Interface Sci.* **1987**, 119(1), 55.
- ²⁷ Song, B., Springer, J. *J. Coll. Interface Sci.* **1996**, 184, 64.
- ²⁸ Song, B., Springer, J. *J. Coll. Interface Sci.* **1996**, 184, 77.
- ²⁹ Demarquette, N. R., Kamal, M. R. *Polym. Eng. Sci.* **1994**, 34(24), 1823.
- ³⁰ Wittenbeck, P., Wokaun, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 50, 187.
- ³¹ Yasuda, T., Okuno, T., Yasuda, H. *Langmuir* **1994**, 10, 2435.
- ³² Kwok, D. Y., Gietzelt, T., Grundke, K., Jacobasch, H.-J., Neumann, A. W. *Langmuir* **1997**, 13, 2880.
- ³³ Kloubek, J., Schreiber, H. P. *J. Adhesion* **1993**, 42, 87.
- ³⁴ Good, R. J. *J. Adhesion Sci. Technol.* **1992**, 6(12), 1269.
- ³⁵ Schoolenberg, G. E., During, F. *Polymer* **1998**, 39(4), 757.
- ³⁶ Elmendorp, J. J., de Vos, G. *Polym. Eng. Sci.* **1986**, 26(6), 415.
- ³⁷ Verdier, C., Vinagre, H. T. M., Piau, M., Joseph, D. D. *Polymer* **2000**, 41(17), 6683.
- ³⁸ Cohen, A., Carriere, C. J. *Rheol. Acta* **1989**, 28, 223.
- ³⁹ Carriere, C. J., Cohen, A., Arends, C. B. *J. Rheol.* **1989**, 33, 681.
- ⁴⁰ Carriere, C. J., Cohen, A. *J. Rheol.* **1991**, 35, 205.
- ⁴¹ Ellingson, P. C., Strand, D. A., Cohen, A., Sammler, R. L., Carriere, C. J. *Macromolecules* **1994**, 27, 1643.
- ⁴² Rundqvist, T., Cohen, A., Klason, C. *Rheol. Acta* **1996**, 35(5), 458.
- ⁴³ Biresaw, G., Carriere, C. J., Sammler, R. L. *Polymer Preprints* **1999**, 40(2), 555.
- ⁴⁴ Biresaw, G., Carriere, C. J. *Polymer Preprints* **2000**, 41(2), 1346.
- ⁴⁵ Tsay, R.-Y., Yan, S.-C., Lin, S.-Y. *Rev. Sci. Instrum.* **1995**, 66(10), 5065.
- ⁴⁶ Gunde, R., Hartland, S., Mäder, R. *J. Coll. Interface Sci.* **1995**, 176, 17.
- ⁴⁷ Zhang, L., Ren, L., Hartland, S. *J. Coll. Interface Sci.* **1996**, 180, 493.

- 48 Zhang, L., Ren, L., Hartland, S. J. *Coll. Interface Sci.* **1997**, 192, 306.
49 Andreas, J. M., Hauser, E. A., Tucker, W. B. *J. Phys. Chem.* **1938**, 42, 1001.
50 Roe, R.-J. *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 2013.
51 Wu, S. J. *Coll. Interface Sci.* **1969**, 2, 153.
52 Funke, Z. Dissertation Technische Hochschule "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg **1984**.
53 Anastasiadis, S. H. Ph. D. Thesis, Princeton University, New Jersey, USA **1988**.
54 de Laplace, P. S. *Mechanique Celeste*, Suppl. to Book 10, **1806**.
55 Zoller, P., Bolli, P., Pahud, V., Ackermann, H. *Rev. Sci. Instr.* **1976**, 49, 948.
56 Kwok, D. Y., Cheung, L. K., Park, C. B., Neumann, A. W. *Polym. Eng. Sci.* **1998**, 38(5), 757.
57 Wulf, M., Michel, S., Grundke, K., del Rio, O. I., Kwok, D. Y., Neumann, A. W. *J. Coll. Interface Sci.* **1999**, 210, 172.
58 Wulf, M., Michel, S., Jenschke, W., Uhlmann, P., Grundke, K. *Phys. Chem., Chem. Phys.* **1999**, 1(17), 3899.
59 Amirfazli, A., Grundke, K., Michel, S., Neumann, A. W. *Polym. Prepr. (Polym. Mat. Sci. Eng.)* **2000**, 82, 33.
60 Turner Jones, A. *Polymer* **1971**, 12, 487.
61 Giuidetti, G. P., Busi, P., Giulianetti, I., Zannetti, R. *Eur. Polym. J.* **1983**, 19, 757.
62 Mezghani, K., Phillips, P. J. *Polymer* **1995**, 35, 2407.
63 Busico, V., Corradini, P., De Rosa, C., Di Benedetto, E. *Eur. Polym. J.* **1985**, 21, 239.
64 Avella, M., Martuscelli, E., Della Volpe, G., Segre, A., Rossi, E., Simonazzi, T. *Makromol. Chem.* **1986**, 187, 1927.
65 Marigo, A., Marega, C., Zannetti, R., Paganetto, E., Canossa, E., Coleta, F., Gottardi, F. *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 2805.
66 Thomann, R., Wang, C. Kressler, J., Mülhaupt, R. *Macromolecules* **1997**, 29, 8425.
67 Kressler, J. *Gamma-phase of isotactic polypropylene in: Polypropylene. An A-Z Reference*, Ed. J. Karger-Kocsis, Chapman & Hall, London, **1998**.
68 Utracki, L. A. *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheologie*, Hanser, München, **1989**.
69 Paul J. Flory., J. G. Jackson, C. J. Wood *Statistical mechanics of chain molecules*, Hanser, München **1988**.
70 Lohse, D., J., Garner, R. T., Graessley, W. W., Krishnamoorti, R. *Rubber Chem. Technol.* **1999**, 72(4), 569.
71 Wignall, G. D., Child, H. R., Samuels, R. J. *Polymer* **1982**, 23, 957.
72 Lohse, D. J. *Polym. Eng. Sci.* **1986**, 26, 1500.
73 Flory, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York **1953**.
74 Strobl, G. *The Physics of Polymers*, 2nd Ed., Springer-Verlag, Berlin **1997**.
75 Gedde, U. W. *Polymer Physics*, Chapman & Hall, London **1995**.
76 Flory, P. J. *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 660.
77 Flory, P. J. *J. Chem. Phys.* **1942**, 10, 51.
78 Huggins, M. L. *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 440.
79 Huggins, M. L. *J. Phys. Chem.* **1942**, 46, 151.
80 Huggins, M. L. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1942**, 43, 1.
81 Huggins, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 1712.
82 ten Brinke, G., Karasz, F. E., MacKnight, W. J. *Macromolecules* **1983**, 16, 1827.
83 Paul, D. R., Barlow, J. W. *Polymer* **1984**, 25, 487.
84 Kressler, J. Habilitation Universität Dresden, **1996**.
85 Alexandrovich, P., Karasz, F. E., MacKnight, W. J. *Polymer* **1977**, 18, 1022.
86 Lath, D., Cowie, J. M. G. *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **1988**, 16, 103.
87 Suess, M., Kressler, J. Kammer, H. W. *Polymer* **1987**, 28(6), 957.
88 Piglowski, J. *Eur. Polym. J.* **1988**, 24, 905.
89 Goh, S. H., Lee, S. Y. *Eur. Polym. J.* **1989**, 25, 997.
90 Goh, S. H., Lee, S. Y. *Eur. Polym. J.* **1990**, 26, 711.
91 Bates, F. S. *J. Appl. Crystallogr.* **1988**, 21, 681.
92 Krishnamoorti, R., Graessley, W. W., Balsara, N. P., Lohse, D. J. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100(5), 3894.
93 Graessley, W. W., Krishnamoorti, R., Balsara, N. P., Fetters, L. J., Lohse, D. J., Schulz, D. N., Sissano, J. A. *Macromolecules* **1993**, 26, 1137.
94 Graessley, W. W., Krishnamoorti, R., Balsara, N. P., Fetters, L. J., Lohse, D. J., Schulz, D. N., Sissano, J. A. *Macromolecules* **1994**, 27, 2574.
95 Graessley, W. W., Krishnamoorti, R., Balsara, N. P., Butera, R. J., Fetters, L. J., Lohse, D. J., Schulz, D. N., Sissano, J. A. *Macromolecules* **1994**, 27, 3896.

- Hildebrand, J. H., Scott, R. L. *The Solubility of Non-Elektrolytes*, 3rd Ed., Van Nostrand-Reinhold, Princeton, NJ **1950**, reprinted by Dover Press, New York **1964**.
- Biros, J., Zeman, L., Patterson, D. *Macromolecules* **1971**, 4, 30.
- Krishnamoorti, R., Graessley, W. W., Balsara, N. P., Lohse, D. J. *Macromolecules* **1994**, 27, 3073.
- Krishnamoorti, R., Graessley, W. W., Fetters, L. J., Garner, R. T., Lohse, D. J. *Macromolecules* **1995**, 28, 1252.
- Graessley, W. W., Krishnamoorti, R., Reichart, G. C., Balsara, N. P., Fetters, L. J., Lohse, D. J. *Macromolecules* **1995**, 28, 1260.
- Rudolf, B., Kressler, J., Shimomai, K., Ougizawa, T., Inoue, T. *Acta Polym.* **1995**, 46, 312.
- Maier, R.-D. Dissertation Universität Freiburg i. Br. **1999**.
- Maier, R.-D., Thomann, R., Kressler, J., Mülhaupt, R., Rudolf, B. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **1997**, 35, 1135.
- Han, S. J., Lohse, D. J., Condo, P. D., Sperling, L. H. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **1999**, 37, 2835.
- Krishnamoorti, R., Graessley, W. W., Dee, G. T., Walsh, D. J., Fetters, L. J., Lohse, D. J. *Macromolecules* **1996**, 29, 367.
- Wu, S. *J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem.* **1974**, C10(1), 1.
- Wu, S. *Polymer Blends*, Ed. Paul, D. R., Newman, S., Academic Press New York **1978**.
- Adamson, A. W., Gast, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th Ed., Wiley & Sons, Inc. New York **1997**.
- Antonow, G. *J. Chim. Phys.* **1907**, 5, 372.
- Girifalco, L. A., Good, R. J. *J. Phys. Chem.* **1957**, 61, 904.
- Good, R. J., Girifalco, L. A., Kraus, G. *J. Phys. Chem.* **1962**, 62, 1418.
- Wu, S. *J. Polym. Sci., Part C* **1971**, 34(11), 19.
- Wu, S. *J. Adhesion* **1969**, 5, 39.
- Helfand, E., Tagami, Y. *Polymer Letters* **1971**, 9, 741.
- Helfand, E., Tagami, Y. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56(7), 3592.
- Helfand, E. *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, 295.
- Helfand, E., Sapse, A. M. *J. Chem. Phys.* **1975**, 62(4), 1327.
- Berger, W., Olbricht, K., Kammer, W.-H. *Faserforschung und Textiltechnik* **1976**, 27(1), 9.
- Kammer, H.-W. *Z. Phys. Chemie* **1977**, 258(6), 1149.
- Kammer, H.-W. *Z. Phys. Chemie* **1980**, 261(3), 519.
- Kammer, H. W. *Plast und Kautschuk* **1981**, 28(10), 553.
- Miller, C. A., Neogi, P. *Interfacial Phenomena, Equilibrium and Dynamic Effects*, Marcel Dekker Inc., New York **1987**.
- Rastogi, A. K., St. Pierre, L. E. *J. Coll. Interface Sci.* **1969**, 31(2), 168.
- Flory, P. J., Orwoll, R. A., Vrij, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3507.
- Flory, P. J., Orwoll, R. A., Vrij, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3515.
- Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1833.
- Prigogine, I., Bellermands, A. Mathot, V. *The Molecular Theory of Solutions*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam **1959**.
- Dee, G. T., Walsh, D. J. *Macromolecules* **1988**, 21, 811.
- Dee, G. T., Walsh, D. J. *Macromolecules* **1988**, 21, 815.
- Sanchez, I. C., Lacombe, R. H. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1977**, 15, 71.
- Sanchez, I. C., Lacombe, R. H. *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, 2352.
- Lacombe, R. H., Sanchez, I. C. *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, 2568.
- Simha, R., Somcynsky, T. *Macromolecules* **1969**, 2(4), 342.
- Somcynsky, T., Simha, R. *J. Appl. Phys.* **1971**, 42, 4545.
- Simha, R. *Macromolecules* **1977**, 10(5), 1025.
- Vaughan, A. S., Basset, D. C. *Crystallization and Morphology in: Comprehensive Polymer Science*, Vol. 2, Pergamon, New York **1989**.
- Barham, P.J. *Crystallization and Morphology of Semicrystalline Polymers in Materials Science and Technology*, Vol. 12, VCH, Weinheim **1993**.
- Woodward, A. E. *Understanding Polymer Morphology*, Hanser Verlag München **1995**.
- Woodward, A. E. *Atlas of Polymer Morphology*, Hanser Verlag München **1989**.
- Lechner, M.D., Gehrke, K., Nordmeier, E. H. *Makromolekulare Chemie*, Birkenhäuser Verlag Basel **1993**.
- Norton, D. R., Keller, A. *Polymer* **1985**, 26, 704.
- Bovey, F. A., Winslow, F. H. *Macromolecules*, Academic Press, New York **1979**.
- Bunn, C. W. *Chemical Crystallography*, Oxford University Press, London **1946**.

- Schneider, B., Daskocilova, D. in *Handbook of Polyolefins: Synthesis and Properties*, Ed. Vasile, C., Seymour, R. B. Dekker, Inc. New York **1993**.
- Fatou, J. G. *ibid*.
- Defoor, F., Groeninckx, G., Reynaers, H., Schouterden, P., Van der Heijden, B. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2575.
- Cole, E. A., Holmes, D. R. *J. Polym. Sci.* **1960**, *46*, 245.
- Russell, K., McFaddin, D. C., Hunter, B. K., Heyding, R. D. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1996**, *34*, 2447.
- aus: <http://www.polymm.chalmers.se/kursbeskrivningar/mpm080/identification.pdf> (Department of Polymeric Materials, Chalmers University of Technology, Göteborg, Schweden).
- Corradini, P., Natta, G., Ganis, P., Temussi, P. A. *J. Polym. Sci. Part C* **1967**, *16*, 2477.
- Phillips, P. J., Mezghani, K. *Polypropylene, isotactic (Polymorphism)* in: *Polymeric Materials Encyclopedia*, Ed. Salamone, J. C., CRC Press, Boca Raton **1996**, 6637.
- Turner Jones, A., Aizlewood, J. M., Beckett, D. R. *Makromol. Chem.* **1964**, *75*, 134.
- Miller, R. L. *Polymer* **1960**, *1*, 135.
- Lotz, B., Wittmann, J. C., Lovinger, A. J. *Polymer* **1996**, *37*, 4979.
- Busse, K., Kressler, J., Maier, R.-D., Scherble, J. *Macromolecules* **2000**, *33*(23), 8775.
- Natta, G., Corradini, P. *del Nuovo Cimento* **1960**, *15*, 40.
- Padden, F. J. Jr., Keith, H. D. *J. Appl. Phys.* **1966**, *37*, 4013.
- Lovinger, A. J., Chua, J. O., Gryte, C. C. *J. Polym. Sci Part B: Polym. Phys.* **1977**, *15*, 641.
- Varga, J., Karger-Kocsis, J. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1996**, *34*, 657.
- Vleeshouwers, S. *Polymer* **1997**, *38*(13), 3213.
- Raab, M., Kotek, J., Baldrian, J., Grellmann, W. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *69*, 2255.
- Karger-Kocsis, J., Moos, E., Mudra, I., Varga, J. *J. Macromol. Sci. Part B* **1999**, *38*(5-6), 647.
- Lotz, B., Kopp, S., Dorset, D. C., *R. Acad. Sci. Paris* **1994**, *319, Ser. IIb*, 187.
- Dorset, D. L., McCourt, M. P., Kopp, S., Schumacher, M., Okihara, T., Lotz, B. *Polymer* **1998**, *39*(25), 6331.
- Meille, S. V., Ferro, D. R., Brückner, S., Lovinger, A. J., Padden, F. J. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2615.
- Fujiyama, M. *Internat. Polym. Process.* **1996**, *11*(3), 271.
- Fujiyama, M. *Internat. Polym. Process.* **1998**, *13*(3), 291.
- Leaversuch, R. A. *Mod. Plast. Internat.* **1998**, *28*(9), 96.
- Zhang, X., Shi, G. *Polymer* **1994**, *35*, 5067.
- Karger-Kocsis, J., Varga, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *62*, 291.
- Karger-Kocsis, J., Varga, J., Ehrenstein, W. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *64*, 2057.
- Marigo, A., Marega, C., Saini, R., Camurati, I. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *79*(2), 375.
- Brückner, S., Meille, S. V. *Nature* **1989**, *340*, 455.
- Meille, S. V., Brückner, S., Porzio, W. *Macromolecules* **1990**, *23*, 4114.
- freundliche Überlassung von Scherble, J. Universität Freiburg.
- Varga, J. *Polypropylene, isotactic (supermolecular structure)*, in: *Polymeric Materials Encyclopedia*, Ed. Salamone, J. C., CRC Press, Boca Raton **1996**, 6649.
- Gezovich, D. M., Geil, P. H. *Polym. Eng. Sci.* **1968**, *8*, 202.
- Corradini, P., Petraccone, V., DeRosa, C., Guerra, G. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2699.
- Piccarolo, S., Saiu, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *46*, 625.
- Frank, F. C., Keller, A., O'Connor, A. *Phil. Mag.* **1959**, *4*, 200.
- Isaacson, R. B., Kirshenbaum, L., Feist, W. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **1964**, *8*, 2789.
- Charlet, G., Delmas, G., Revol, J. F., Manley, R. St. J. *Polymer* **1984**, *25*, 1613.
- Patel, D., Bassett, D. C. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1994**, *445*, 577.
- Bassett, D. C., Patel, D. *Polymer* **1994**, *35*(9), 1855.
- De Rosa, C., Auriemma, F., Borriello, A., Corradini, P. *Polymer* **1995**, *36*(25), 4723.
- De Rosa, C., Venditto, V., Guerra, G., Corradini, P. *Polymer* **1995**, *36*(19), 3619.
- Lopez, L. C., Wilkes, G. L., Stricklen, P. M., White, S. A. *J. M. S.- Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1992**, *C32*(3&4), 301.
- Kusanagi, H., Takase, M., Chatani, Y., Takodoro, H. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1978**, *16*, 131.
- Griffith, J. H., Ranby, B. G. *J. Polym. Sci.* **1960**, *44*, 369.
- Thomann, R., Kressler, J., Setz, S., Wang, C., Mülhaupt, R. *Polymer* **1996**, *37*, 2627.
- Schönhorn, H., Sharpe, L.H. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1965**, *3*, 235.
- Escudie, E., Graciaa, A., Lachaise J. *Mat. Chem. Phys.* **1986**, *14*, 239.
- Bornemann, S. Dissertation in Vorbereitung, Universität Halle-Wittenberg **2001**.

- 194 Rudolph, S. Dissertation Universität Halle-Wittenberg **1999**.
195 Suhm, J. Dissertation Universität Freiburg i. Br. **1998**.
196 Aulbach, M., Kübler, F., *ChiuZ* **1994**, 28(4), 197.
197 Thomann, R., Kressler, J., Rudolf, B., Mülhaupt, R. *Polymer* **1996**, 37(13), 2635.
198 Menke, T. J., Funke, Z., Kressler, J. *Polymer Prepr. (Am. Chem. Soc., Polym. Chem.)* **1999**, 40(1), 377.
199 Eckstein, A. Dissertation Universität Freiburg i. Br. **1998**.
200 Eckstein, A., Friedrich, C., Lobbrecht, A., Spitz, R., Mülhaupt, R. *Acta Polym.* **1997**, 48(1/2), 41.
201 Loos, J., Bukh, M., Petermann, J., Zoumis, K., Kaminsky, W. *Polymer* **1996**, 37, 387.
202 Ito, M., Kobayashi, N. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **1994**, 16 A, 559.
203 Clancy, T. C., Pütz, M., Weinhold, J. D., Curro, J. G., Mattice, W. L. *Macromolecules* **2000**, 33(25), 9452.
204 Silvestri, R., Sgarzi, P., *Polymer* **1998**, 39, 5871.
205 Moore, E. P., Jr., Ed. *Polypropylene Handbook*, Hanser Publishers: Munich, **1997**.
206 Mäder, D., Thomann, Y., Suhm, J., Mülhaupt, R. *J. Appl. Pol. Sci.* **1999**, 74, 838.
207 Karger-Kocsis, J., Ed. *Polypropylene: An A - Z Reference*, Chapman & Hall London, **1998**.
208 D'Orazio, L., Mancarella, C., Martuscelli, E., Sticotti, G., Cecchin, G. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 72, 701.
209 Yamaguchi, M., Miyata, H., Nitta, K.-H. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 62, 87.
210 Thomann, Y., Suhm, J., Thomann, R., Bar, G., Maier, R.-D., Mülhaupt, R. *Macromolecules* **1998**, 31, 5441.
211 Weimann, P. A., Jones, T. D., Hillmyer, M. A., Bates, F. S., Londono, J. D., Melnichenko, Y., Wignall, G. D., Almdal, K. *Macromolecules* **1997**, 30, 3650.
212 Walsh, D. J., Graessley, W. W., Datta, S., Lohse, D. J., Fetters, L. J. *Macromolecules* **1992**, 25, 5236.
213 Schneider, M. J., Suhm, J., Mülhaupt, R., Prosenc, M.-H., Brintzinger, H.-H. *Macromolecules* **1997**, 30, 3164.
214 Henschke, O., Knorr, J., Arnold, M. *J. Macromol. Sci. A* **1998**, 35, 473.
215 Walter, P. Dissertation Universität Freiburg i. Br. **2001**.
216 Van Ness, K. E. *Polym. Eng. Sci.* **1992**, 32, 122.
217 Funke, Z., Starke, L. *Acta Polym.* **1992**, 43, 21.
218 Seki, M., Nakano, H., Yamauchi, S., Suzuki, J., Matsushita, Y. *Macromolecules* **1999**, 32, 3227.
219 Nomura, T., Nishio, T., Fujii, T., Sakai, J., Yamamoto, M., Uemura, A., Kakugo, M. *Polym. Eng. Sci.* **1995**, 35, 1261.
220 Yokoyama, Y., Ricco, T. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 66(6), 1007.
221 Galli, P. *J. M. S. - Pure Appl. Chem.* **1999**, A36(11), 1561.
222 Theodorou, D. N. *Macromolecules* **1988**, 21, 1422.
223 Owens, D. K., Wendt, R. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, 13, 1741.
224 Rabel, W. *Farbe u. Lack* **1971**, 77, 997.
225 Young, T. *Trans. R. Soc. London* **1805**, 95, 65.
226 Good, R. J. S. C. T. *Monograph* **1967**, 25, 328.
227 van Krevelen, D. W., Ed. *Properties of polymers*, 3rd Ed., Elsevier Amsterdam, **1990**.
228 Peterlin, A., Zachmann, H. G. *J. Polym. Sci., Part C* **1974**, 34, 11.
229 Thomann, Y. Dissertation Universität Freiburg i. Br. **1999**.
230 Nitta, K., Okamoto, K., Yamaguchi, M. *Polymer* **1999**, 39(1), 53.
231 Yamaguchi, M., Miyata, H. *Macromolecules* **1999**, 32, 5911.
232 Soares, J. B. P., Hamielec, A. E. in *Metallocene-catalyzed Polymers: materials, properties, processing & markets*, Vol. 1, Eds. G. M. Benedikt, B. L. Goodall, Norwich, NY Plastics Design Library **1999**, 103.
233 Yan, D., Wang, W.-J., Zhu, S. *Polymer* **1999**, 40(7), 1737.
234 Janzen, J., Colby, R. H. *J. Mol. Struct.* **1999**, 485-486, 569.
235 Janzen, J., Colby, R. H. *Polym. Prepr. (Polym. Mat. Sci. Eng.)* **2000**, 82(1), 128.
236 Vega, J. F., Santamaría, A., Muñoz-Escalona, A., Lafuente, P. *Macromolecules* **1998**, 31(11), 3639.
237 Wood-Adams, P. M., Dealy, J. M. *Macromolecules* **2000**, 33(20), 7481.
238 Wood-Adams, P. M., Dealy, J. M., deGroot, A. W., Redwine, O. D. *Macromolecules* **2000**, 33(20), 7489.
239 Lai, S.-L., Plumley, T. A., Butler, T. I., Knight, G. W., Kao, C. I. *ANTEC Proceed.* **1994**, 1814.
240 Kale, L. T., Plumley, T. A., Patel, R. M., Redwine, O. D., Jain, P. *J. Plast. Film Sheeting* **1996**, 12(1), 27.

- 241 Walter, P., Trinkle, S., Suhm, J., Mäder, D., Friedrich, C., Mülhaupt, R. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**,
201(5), 604.
- 242 Gabriel, C., Lilge, D. *Polymer* **2001**, 42(1), 297.
- 243 Han, C. D., Kim, J. K. *Polymer* **1993**, 34(12), 2533.
- 244 Cole, K. S., Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 341.
- 245 Takahashi, S. *J. Colloid Sci.* **1954**, 9, 313.
- 246 Kanakkanatt, S. V. *J. Cell. Plast.* **1973**, 9, 54.
- 247 Harrell, E. R., Nakajima, N. *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, 29, 995.
- 248 van Gurp, M., Palmen, J. *Rheology Bulletin* **1998**, 67, 5.
- 249 Hatzikiriakos, S. G. *Polym. Eng. Sci.* **2000**, 40(11), 2279.
- 250 Trinkle, S., Friedrich, Chr. *Polym. Prepr. (Polym. Mat. Sci. Eng.)* **2000**, 82(1), 121.
- 251 Trinkle, S., Friedrich, Chr. **2001**, in Vorbereitung.
- 252 Funke, Z. persönliche Mitteilung.
- 253 Schwarcz, A., Farinato, R. S. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1972**, 10, 2025.
- 254 Dettre, R. H., Johnson, R. E. *J. Coll. Interface Sci.* **1966**, 21, 367.
- 255 Wu, S. *Polymer* **1985**, 26, 1855.
- 256 Kukaleva, N., Jollands, M., Cser, F., Kosior, E. *J Appl. Polym. Sci.* **2000**, 76(7), 1011.
- 257 Ouederni, M., Phillips, P. J. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1995**, 33(9), 1313.
- 258 Van der Wal, A., Mulder, J. J., Thijs, H. A., Gaymans, R. J. *Polymer* **1998**, 39(22), 5467.
- 259 Van der Wal, A., Mulder, J. J., Gaymans, R. J. *Polymer* **1998**, 39(22), 5477.
- 260 Van der Wal, A., Mulder, J. J., Oderkerk, J., Gaymans, R. J. *Polymer* **1998**, 39(26), 6781.
- 261 Van der Wal, A., Nijhof, R., Gaymans, R. J. *Polymer* **1999**, 40(22), 6031.
- 262 Van der Wal, A., Gaymans, R. J. *Polymer* **1999**, 40(22), 6045.
- 263 Van der Wal, A., Gaymans, R. J. *Polymer* **1999**, 40(22), 6067.
- 264 Van der Wal, A., Verheul, A. J. J., Gaymans, R. J. *Polymer* **1999**, 40(22), 6075.
- 265 Schürmann, B. L., Niebergall, U., Severin, N., Burger, Ch., Stocker, W., Rabe, J. P. *Polymer* **1998**,
39(22), 5283.
- 266 Niebergall, U., Bohse, J., Seidler, S., Grellmann, W., Schürmann, B. L. *Polym. Eng. Sci.* **1999**, 39(6),
1109.
- 267 D'Orazio, L., Mancarella, C., Martuscelli, E., Polato, F. *Polymer* **1991**, 32(7), 1186.
- 268 D'Orazio, L., Mancarella, C., Martuscelli, E., Sticotti, G. *J. Mater. Sci.* **1991**, 26, 4033.
- 269 D'Orazio, L., Mancarella, C., Martuscelli, E., Sticotti, G., Massari, P. *Polymer* **1993**, 34(17), 3671.
- 270 D'Orazio, L., Mancarella, C., Martuscelli, E., Sticotti, G., Ghisellini, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**,
53, 387.
- 271 D'Orazio, L., Mancarella, C., Martuscelli, E., Cecchin, G., Corrieri, R. *Polymer* **1999**, 40(10), 2745.
- 272 Jang, B. Z., Uhlmann, D. R., Vander Sande, J. B. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, 30, 2485.
- 273 Seidler, S., Grellmann, W. *Polymer testing* **1995**, 14(5), 453.
- 274 Philipps, R. A., Wolkowicz, M. D. in: *Polypropylene Handbook*, Ed. E. P. Moore, Jr., Hanser
Publishers, München **1996**.
- 275 Greco, R., Mancarella, C., Martuscelli, E., Ragosta, G., Jinghua, Y. *Polymer* **1987**, 28, 1929.
- 276 Van der Ven, S., *Polypropylene and Other Polyolefins*, Elsevier Publishers, Amsterdam **1990**.
- 277 Suhm, J., Heinemann, J., Thomann, Y., Thomann, R., Maier, R.-D., Schleis, T., Okuda, J., Kressler,
J., Mülhaupt, R. *J. Materials Chem.* **1998**, 8(3), 553.
- 278 Khoury, H. *J. Res. National Bur. Stand., Sect. A* **1966**, 70, 29.
- 279 Padden, F. J., Keith, H. D. *J. Appl. Phys.* **1973**, 44, 1217.
- 280 Basset, D. C., Olley, R. H. *Polymer* **1984**, 25, 935.
- 281 Brückner, S., Meille, S. V., Petraccone, V., Pirozzi, B. *Progr. Polym. Sci.* **1991**, 16, 361.
- 282 Lotz, B., Wittmann, J. C. *Progr. Colloid Polym. Sci.* **1992**, 87, 3.
- 283 Alamo, R. G., Kim, M.-H., Galante, M. J., Isasi, J. R., Mandelkern, L. *Macromolecules* **1999**,
32(12), 4050.
- 284 Thomann, R., Semke, H., Maier, R.-D., Thomann, Y., Scherble, J., Mülhaupt, R., Kressler, J. *J. Appl.*
Polym. Sci. **2001**, 42(10), 4597.
- 285 Bornemann, S. Diplomarbeit, Universität Halle-Wittenberg, **1997**.
- 286 Arnold, M., Bornemann, S., Köller, F., Menke, T. J., Kressler, J. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199,
2647.
- 287 Rudolph, S., Giesemann, J., Kressler, J., Menke, T. J., Menge, H., Arends, P. *J. Appl. Polym.*
Sci. **1999**, 74(2), 439.
- 288 Wutz, C. Dissertation Universität Hamburg **1993**.
- 289 Böhm, L. L. *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, 29, 279.

-
- 290 Wunderlich, B. *Macromolecular Physics*, Vol. 1, Academic Press, New York **1973**.
291 Foresta, T., Piccarolo, S., Goldbeck-Wood, G. *Polymer* **2001**, 42(3), 1167.
292 Pérez, E., Zucchi, D., Sacchi, M. C., Forlini, F., Bello, A. *Polymer* **1999**, 40, 675.
293 Lohse, D. J., Wissler, G. E. *J. Mater. Sci.* **1991**, 26, 743.
294 Wu, S. *J. Coll. Interf. Sci.* **1969**, 31, 131.
295 Funke, Z., freundliche Überlassung.
296 Roe, R.-J., Bacchetta, V. L., Won, P. M. *J. Phys. Chem.* **1967**, 71(19), 4190.
297 Ström, G. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, 119, 352.
298 Fowkes, F. M. *Ind. Eng. Chem.* **1964**, 56, 40.
299 Gebhard, K. F. Grundlagen der physikalischen Chemie von Grenzflächen und Methoden zur
Bestimmung geometrischer Größen, FHG IGB Stuttgart **1982**.
300 Janczuk, B. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 127, 59.
301 Sumpter, J. D. G., Turner, C. E. *ASTM STP 601*, **1976**, 3.
302 Menke, T. J. Diplomarbeit Universität Freiburg i. Br. **1997**.