

# **Synthese und Charakterisierung von amphipolaren Blockcopolymeren und Untersuchung des Phasenverhaltens in Mischungen mit Polypropylen**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von  
**Tamar Curcic, geb. Bakashvili**  
Aus Tbilisi, Georgien

Hauptberichter: Prof. Dr. C. D. Eisenbach  
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. H.-G. Fritz  
Tag der mündlichen Prüfung: 21. Februar 2012

Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart  
2012



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Polymerchemie an der Universität Stuttgart unter der wissenschaftlichen Leitung von Herrn Prof. Dr. C. D. Eisenbach angefertigt, dem ich für die Überlassung dieses hochinteressanten Themas danke.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H.-G. Fritz sei für seine Mitberichter Tätigkeit gedankt.

Bei Herrn Dr. Klaus Dirnberger möchte ich mich für die fachlichen Diskussionen bedanken.

Frau Malina Burcea sei für die Unterstützung bei der Analytik, gute Kollegialität und das nette Arbeitsklima gedankt. Auch möchte ich mich bei Frau Sophie Besombes, Herrn Christoph Eggert, Herrn Johannes Steinhilber, Herrn Oliver Reichel und Herrn Frederik Wurst für die gute Kollegialität bedanken.

Ganz besonders danke ich meinem Mann Herrn Michael Curcic für die zahlreichen fachlich inspirierenden Diskussionen, das gewissenhafte Korrekturlesen und für die grenzenlose Unterstützung.

Meinen auch ganz besonderen Dank möchte ich meine Mutter und Bruder, sowie Familie Zimmerer für ihre Unterstützung aussprechen.



# Inhaltsverzeichnis

|         |  |    |
|---------|--|----|
| 1       | Einleitung .....   | 1  |
| 1.1     | PP/PA-Schichtverbunde .....  | 2  |
| 1.2     | Polymerblends und technische Bedeutung.....  | 8  |
| 2       | Mischbarkeit von Polymeren und Thermodynamische Grundlagen.....                                | 13 |
| 2.1     | Thermodynamische Grundlagen.....   | 14 |
| 2.2     | Blockcopolymere.....   | 21 |
| 2.3     | Diffusion von Blockcopolymeren.....  | 27 |
| 2.4     | Kriterien zur Bestimmung der Mischbarkeit .....  | 29 |
| 3       | Problemstellung und Vorgehensweise.....  | 31 |
| 4       | Synthese und Charakterisierung.....  | 37 |
| 4.1     | Darstellung von Blockcopolymeren.....  | 37 |
| 4.1.1   | Poly(ethylen-alt-propylen).....  | 41 |
| 4.2     | Syntheschema und Charakterisierung .....   | 41 |
| 4.3     | Synthese und Charakterisierung von PI-OH.....  | 44 |
| 4.3.1   | Charakterisierung mittels Kernresonanz-Spektroskopie („Nuclear Magnetic Resonance“, NMR) ..... | 45 |
| 4.3.2   | Abschätzung des Polymerisationsgrades mittels GPC.....   | 48 |
| 4.3.2.1 | GPC mit Triple-Detektion .....   | 49 |
| 4.3.2.2 | Charakterisation des Polymerisationsgrades für PI-OH mittels GPC.....                          | 50 |
| 4.4     | Synthese und Charakterisierung von PEP-OH.....   | 52 |
| 4.4.1   | Synthese.....  | 52 |
| 4.4.2   | NMR-Spektroskopische Charakterisierung.....  | 53 |
| 4.4.3   | Charakterisieren des Polymerisationsgrades für PEP-OH mittels GPC.....                         | 55 |
| 4.5     | Synthese und Charakterisierung von PEP-PEO.....  | 56 |
| 4.6     | Kritische Mizellenbildungskonzentration (CMC) .....  | 60 |
| 4.7     | Blendaufbereitung.....   | 65 |
| 5       | Thermische Analyse.....  | 67 |
| 5.1     | Blockcopolymere und Vorstufen .....  | 67 |
| 5.2     | Polymerblends .....  | 71 |
| 5.3     | Thermische Beständigkeit der PP/BP-Blends.....   | 78 |
| 6       | IR-spektroskopische Untersuchung der Oberfläche von PP/BP-Blends.....                          | 81 |
| 7       | Rheologische Untersuchungen .....  | 87 |
| 7.1     | Grundlagen der Rheologie.....  | 87 |
| 7.1.1   | Die Theorie der linearen Viskoelastizität .....  | 92 |

|         |  |     |
|---------|--|-----|
| 7.1.2   | Das Dynamische Scherexperiment .....   | 94  |
| 7.1.3   | Der Amplitudensweep.....   | 98  |
| 7.1.4   | Frequenzabhängigkeit der dynamischen Moduli .....  | 101 |
| 7.1.5   | Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip (TTS) .....  | 101 |
| 7.1.6   | Temperaturrampen Versuch.....  | 102 |
| 7.2     | Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen .....  | 108 |
| 7.2.1   | Blockcopolymere PEP-PEO .....  | 108 |
| 7.2.2   | Blends aus PP und PEP-PEO .....  | 112 |
| 8       | Phasen Verhalten der PP/BP-Blends als Perkolationsphänomen .....                           | 131 |
| 9       | Experimenteller Teil .....   | 143 |
| 9.1     | Reagenzien und Lösungsmittel.....  | 143 |
| 9.1.1   | Polypropylen .....   | 144 |
| 9.1.2   | Haftvermittler .....   | 144 |
| 9.2     | Methoden und Geräte .....  | 145 |
| 9.2.1   | Gelpermeationschromatographie .....  | 145 |
| 9.2.2   | NMR-Spektroskopie.....   | 145 |
| 9.2.3   | FTIR-Spektroskopie.....  | 145 |
| 9.2.4   | DSC-Untersuchungen.....  | 145 |
| 9.2.5   | Schmelzpressen .....   | 146 |
| 9.2.6   | Rotationsrheometer .....   | 146 |
| 9.3     | Beschreibung der Versuche.....   | 147 |
| 9.3.1   | Synthese und Charakterisierung vom Poly(ethylen- <i>alt</i> -propylen)-b-oxyethylen<br>147 |     |
| 9.3.1.1 | Darstellung von Naphthylkalium .....   | 147 |
| 9.3.1.2 | Synthese von Hydroxyethylpolyisopren PI-OH.....  | 148 |
| 9.3.1.3 | Darstellung von Hydroxyethylpoly(ethylen- <i>alt</i> -propylen) PEP-OH.....                | 148 |
| 10      | Zusammenfassung .....  | 151 |
| 11      | Summary and Outlook.....   | 157 |
| 12      | Literaturverzeichnis .....   | 163 |

## Liste der wichtigsten Symbole

|                  |                      |  |
|------------------|----------------------|--|
| $\alpha_T$       | [-]                  | Verschiebungsfaktor  |
| $c_1, c_2$       | [-]                  | materialspezifische Konstanten                                 |
| $b_i$            | [-]                  | statistische Segmentlänge                                      |
| $D$              | [-]                  | Diffusionskoeffizient  |
| $D_0$            | [-]                  | Diffusionskoeffizient in idealer Verdünnung                    |
| $I$              | [-]                  | Molare Verdampfungsenergie                                     |
| $\vec{F}$        | [N]                  | Kraft  |
| $\vec{F}_t$      | [N]                  | Tangentialkraft  |
| $\Delta G_{mix}$ | [kJ/mol]             | Gibbssche freie Mischungsenthalpie                             |
| $G'$             | [Pa]                 | Speichermodul  |
| $G''$            | [Pa]                 | Verlustmodul   |
| $G^*(\omega)$    | [Pa]                 | Komplexer Schubmodul   |
| $\Delta H_{mix}$ | [J/g*K]              | Mischungsenthalpie   |
| $g_i$            | [-]                  | Debye-Funktionen   |
| $h$              | [-]                  | Höhe   |
| $k_B$            | [J/K]                | Boltzmann Konstante (1,38*10 <sup>23</sup> J/K)                |
| $M_c$            | [g/mol]              | kritisches Molekulargewicht                                    |
| $M_e$            | [g/mol]              | Verschlaufungsmolekulargewicht                                 |
| $M_{Monomer}$    | [g/mol]              | Molmasse des Monomeren   |
| $M_n$            | [g/mol]              | zahlenmittleres Molekulargewicht                               |
| $N$              | [-]                  | Gesamtpolymerisationsgrad des Blockcopolymers                  |
| $N_A$            | [mol <sup>-1</sup> ] | Avogadro Konstante (6,023*10 <sup>23</sup> mol <sup>-1</sup> ) |
| $N_1, N_2$       | [-]                  | Anzahl der Moleküle der Komponente 1 bzw. 2                    |
| $N_i$            | [-]                  | statistische Segmente  |
| $N_g$            | [-]                  | Zahl der Gitterplätze  |
| $P_n$            | [-]                  | Polymerisationsgrad  |
| $p_c$            | [-]                  | Perkolationsschwelle   |
| $R$              | [J/mol*K]            | Universielle Gaskonstante (8,314 J/mol*K)                      |
| $R_{gi}$         | [-]                  | Trägheitsradius  |
| $R_h$            | [-]                  | hydrodynamischer Radius  |
| $S_0(k)$         | [-]                  | statischen Strukturfaktor                                      |
| $\Delta S_{mix}$ | [J/g*K]              | Mischungsentropie  |
| $T_c$            | [K; ° C]             | kritischen Temperatur  |
| $T_g$            | [K; ° C]             | Glasübergangstemperatur  |
| $T_m$            | [K; ° C]             | Kristallitschmelztemperatur                                    |
| $T_s$            | [K; ° C]             | Spinodaltemperatur   |
| $V$              | [-]                  | Molvolumen   |
| $w_x$            | [m/s]                | Geschwindigkeit des Flüssigkeitselements in X-Richtung         |

## Griechische Symbole

|  |  |  |
|--|--|--|
| $c$  | [g/mol]                                | Konzentration                              |
| $\varepsilon_1(t), \varepsilon_2(t)$                   | [-]                                    | die Summe der Verformungen                 |
| $\dot{\varepsilon}$                                    | [s <sup>-1</sup> ]                     | Zeitableitungen Dehngeschwindigkeit        |
| $\nu$  | [cm <sup>-1</sup> ]                    | <i>Wellenzahl</i>                          |
| $\tan\delta(\omega)_T$                                 | [-]                                    | Verlustfaktor                              |
| $\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{12}$ | [-]                                    | Anziehungs- oder Abstoßungspotentialen     |
| $\delta$   | [(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ] | Löslichkeitsparameter                      |
| $\chi_{1,2}$   | [-]                                    | Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter     |
| $\sigma_1(t), \sigma_2(t)$                             | [Pa]                                   | Spannungen                                 |
| $\dot{\sigma}$   | [Pa]                                   | Zeitableitungen Spannungsverlauf           |
| $\phi_1, \phi_2$                                       | [-]                                    | Volumenbrüche                              |
| $\varphi$  | [cm]                                   | Kettenlängenverhältnis                     |
| $\lambda(k)$   | [-]                                    | Onsager- Koeffizient                       |
| $\eta$   | [Pa*s]                                 | Viskosität                                 |
| $\eta_0$   | [Pa*s]                                 | Nullviskosität                             |
| $\eta^*(\omega)$                                       | [Pa*s]                                 | komplexe Viskosität                        |
| $\gamma(t)$  | [-]                                    | Deformation                                |
| $\omega$   | [rad/s]                                | <i>Kreisfrequenz</i>                       |
| $\chi$   | [-]                                    | Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter     |
| $\dot{\gamma}$   | [s <sup>-1</sup> ]                     | Schergeschwindigkeit                       |
| $\gamma(t)$  | [-]                                    | Scherdeformation                           |
| $\hat{\gamma}$   | [m/s]                                  | Amplitude                                  |
| $\dot{\gamma}(t)$                                      | [m/s]                                  | Schergeschwindigkeit                       |
| $\tau$   | [N/m <sup>2</sup> ]                    | konstante Schubspannung                    |
| $\tau(t)$  | [-]                                    | Schubspannungsverlauf                      |
| $\zeta_i$  | [-]                                    | Friktionskoeffizienten                     |
| $J(t)$   | [-]                                    | Kriechfunktion                             |
| $\Omega$   | [-]                                    | die Anzahl der statistischen Mikrozustände |
| $X_i$  | [-]                                    | Polymerisationsgrad                        |

## Abkürzungen

|                           |   |
|---------------------------|---|
| ATR                       | Abgeschwächte Totalreflexion (engl: Attenuated Total Reflection)                        |
| CMC                       | Kritische Mizellkonzentration (engl: critical micelle concentration)                    |
| DMA                       | Dynamisch-mechanische Analyse   |
| DSC                       | Differential-Abtast-Kalorimeter (engl: Differential Scanning Calorimetry)               |
| FTIR                      | Fouriertransform Infrarot Spektroskopie (engl: Fourier Transform Infrared Spectroscopy) |
| Gew. %                    | Gewichtsprozent   |
| GPC                       | Gelpermeationschromatographie   |
| HV                        | Haftvermittler  |
| HV 920                    | Haftvermittler 920 g/mol Molmasse   |
| HV 2250                   | Haftvermittler 2250 g/mol Molmasse  |
| $Iv:1105 \text{ cm}^{-1}$ | Integrationswert für PEP-b-PEO Copolymer  |
| $Iv:1000 \text{ cm}^{-1}$ | Integrationswert für Polypropylen   |
| LCST                      | Obere Mischungslücke (engl: low critical solution temperature)                          |



|                      |  |
|----------------------|--|
| MAH                  | Maleinsäureanhydrid  |
| $M_{n, GPC}$         | zahlenmittlere Molekulargewicht  |
| $M_{w, GPC}$         | gewichtsmittlere Molekulargewicht  |
| NMR                  | Kernresonanz-Spektroskopie (engl: nuclear magnetic resonance spectroscopy) |
| ODT                  | Ordnungs-Ordnungs-Übergänge  |
| PA                   | Polyamid   |
| PDI                  | Polydispersität  |
| PE                   | Polyethylen  |
| PEO                  | Polyethylenoxid  |
| PEO-PI               | Polyethylenoxid-b-polyisopren  |
| PEP                  | Poly((ethylen-alt-propylen)  |
| PE- <i>b</i> -PEO    | Polyethylen/Polyethylenoxid Blockcopolymer                                 |
| PEP-OH               | Poly((ethylen-alt-propylen   |
| PEP-PEO, BP          | Poly((ethylen-alt-propylen)-b-oxyethylen                                   |
| PI-OH                | Polyisopren  |
| PI-PEO               | Polyisopren-b-oxyethylen   |
| PP                   | Polypropylen   |
| PP- <i>g</i> -MAH    | Maleinsäureanhydrid gefropftes Polypropylen                                |
| PS                   | Polystyrol   |
| RB501BF              | Random Copolymer Polypropylen (hochviskos)                                 |
| TGA                  | Thermogravimetrische Analyse (engl: thermogravimetric analysis)            |
| THF                  | Tetrahydrofuran  |
| TTS                  | Zeit-Temperatur- Superpositionsprinzip                                     |
| SSL, $\chi_N \gg 10$ | "strong-segregation-limit"   |
| UCST                 | Untere Mischungslücke ( engl: upper critical solution temperature)         |
| WLF                  | Williams-Landel-Ferry  |
| WSL, $\chi_N \ll 10$ | "weak-segregation-limit"   |



# 1 Einleitung

Die Verwendung der natürlichen Werkstoffe wie z. B. Leder, Holz und Kautschuk ist nicht neu. Charles Goodyear gelang es 1839 den Naturkautschuk zu vulkanisieren. Er wurde damit zum Gründer der modernen Gummiindustrie. Er stand am Anfang der Entwicklung der Kunststoffe. Der deutsche Chemiker Hermann Staudinger legte 1926 die theoretischen Grundlagen für die Kunststoffchemie. Er entdeckte, dass die natürlichen Werkstoffe aus Makromolekülen bestehen und versuchte, solche Moleküle auf künstlichem Weg herzustellen. Die gezielte Umwandlung von Naturstoffen in Polymerwerkstoffen begann am Anfang des 20. Jahrhunderts. Kunststoffe wurden seither so stark entwickelt, dass es sich nun um maßgeschneiderte Werkstoffe handelt. Ob als Bauteile, Gehäuse von elektrischen Geräten, Klebstoffe oder Beschichtungen aller Art, es gibt kaum Bereiche, in denen Polymermaterialien nicht eingesetzt werden. In letzter Zeit wurden viele klassische Werkstoffe in technischen Anwendungen durch Kunststoffe ersetzt. Die gute Verarbeit- und Formbarkeit von Polymeren sowie die Möglichkeit, die mechanischen Eigenschaften durch geeignete Wahl und Bearbeitung der Kunststoffe weitgehend zu bestimmen, und dies meist auch zu sehr kostengünstigen Preisen, haben den Siegeszug der Polymerwerkstoffe in diesem Jahrhundert ermöglicht. Das Innovationspotential beim Verarbeiten von Polymeren und Verbundwerkstoffen ist dabei ziemlich groß.

An polymere Werkstoffe werden immer neue Anforderungen gestellt. Die Entwicklungszeiten bis zur Markteinführung der Kunststoffe werden durch die Blendtechnologie im Vergleich zur Entwicklung eines neuen Polymeren bzw. Polymerisationsverfahrens deutlich verkürzt. Bei der Suche nach Materialien mit der geeigneten Eigenschaftskombination werden häufig Polymerblends eingesetzt, da auf dieser Weise die Eigenschaften der beiden Blendkomponenten kombiniert werden können [1].

## 1.1 PP/PA-Schichtverbunde

Verbundfolien, die schichtweise aus Polyamid (PA) und Polypropylen (PP) aufgebaut sind, werden aufgrund der Kombination der Eigenschaften der einzelnen Komponenten im Verpackungssektor und für Pharmaprodukte eingesetzt. Polypropylen wird als Sperrschicht gegen Wasserdampf und Polyamide gegen die Sauerstoffpermeation eingesetzt. Bei sehr dünnen Schichten können allerdings Grenzflächeneffekte auftreten, die die Permeationseigenschaften des Verbundes positiv wie negativ beeinflussen können. Bei der Extrusion wird das Hochbarrierematerial in ein konventionelles Trägermaterial eingebettet. Für Folien zur Verpackung von z. B. Lebensmitteln bietet dieses Verfahren den Vorteil, dass das eigentliche Barrierematerial nicht in direkten Kontakt mit dem Füllgut kommt [2].

Das Eigenschaftsbild der Polymerblends wird durch die Verträglichkeit der Komponenten bestimmt. Polypropylene und Polyamide sind grundsätzlich durch die Tendenz zur Phasentrennung, d.h. Unverträglichkeit gekennzeichnet. Fördernd wirken verträglichkeitsverbessernde Hilfsstoffe und reaktive Kopplungsreagenzien, die über Van der Waals-, Dipol- und Wasserstoffbrückenkräfte wirken können. Einen gewissen Anteil haben auch die Verschlaufungen der Makromoleküle. Diese Mehrphasensysteme unterscheiden sich wesentlich von den Block- und Pfropfpolymeren. Dort herrschen kovalente Bedingungen vor. Naturgemäß kommt es beim intensiven Mischen der Komponenten im Schmelzezustand durch Auslösen von Pfropfreaktionen zu sich überschneidenden Wirkungen. Im letzteren Fall sind als Sekundärkräfte sowohl Nebervalenzen als auch Ionenbindungen wirksam. Die starken ionischen, d.h. elektrostatischen Kräfte, die zwischen den Kettenmolekülen wirken, sind für das bestimmte Eigenschaftsbild verantwortlich, das insbesondere bei den aus diesem Material hergestellten Mehrschichtfolien zum Ausdruck kommt [3].

Üblicherweise wird der Haftvermittler in einem einzigen Verfahrensschritt als „Kleberschicht“ zwischen die Träger- und Barrierschichten coextrudiert. Damit wird die Erzielung einer Phasenanbindung versucht. Durch diese Methode entstehen mehrschichtige Folienverbunde. Das Haften geschieht durch Adhäsion und chemische Bindung. Beim Verbinden mit anderen Werkstoffen müssen die Klebstoffe jeweils auf beide Substrate abgestimmt werden. Derartige Produkte erfordern aber zum Einen hohen anlagentechnischen Aufwand und zum Anderen stellen die Grenzflächen zwischen Haftvermittler-, Träger- und Barrierschichten Schwachstellen dar (Abb. 1.1; Abb. 1.2) [3].

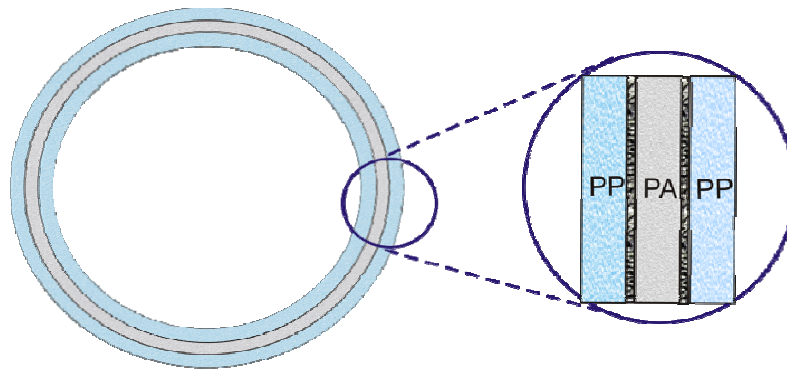


Abb. 1.1: Schematische Darstellung der coextrudierten Dreischichtfolie aus PP und PA [3].

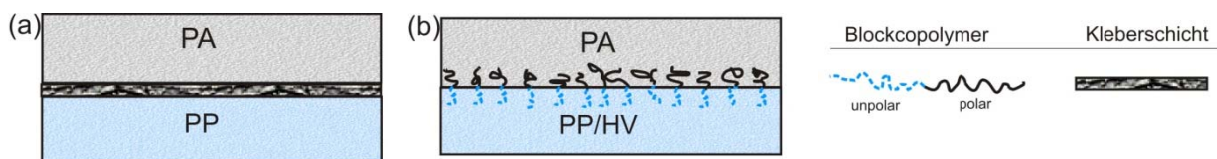


Abb. 1.2: Schematische Darstellung der coextrudierten Schichtfolie aus PP und PA mit (a) und ohne (b) Haftvermittlerschicht. Im Beispiel (b) wird als Haftvermittler ein amphiphiles Blockcopolymer eingesetzt, dessen polares Ende mit dem PA und dessen unpolarer Block mit dem PP in Wechselwirkung tritt.

Die oben genannten Schwachstellen werden durch den Einsatz von separat synthetisierten Blockcopolymeren behoben, bei denen die Blöcke verträglich mit den jeweiligen Blendkomponenten sind. Diese können dem PP und/oder PA in einem Zweischnellenextruder als integrales Additiv zugemischt werden, so dass auf die Coextrusion zusätzlicher Haftvermittlerschichten verzichtet werden kann (siehe dazu Abb. 1.2). Allerdings ist die Kontrolle über die Struktur dieser Materialien eine wesentliche Voraussetzung für ihren Einsatz in der Praxis.

Ein anderes Konzept verfolgt die "in situ" -Bildung der Phasenbindung während der Polymerverarbeitung im Extruder. Bei diesem Prozess werden die Komponenten derart modifiziert, dass sie reaktive Gruppen tragen, die dann im Laufe des Verarbeitungsprozesses über die Phasengrenze hinweg miteinander reagieren.

In beiden Fällen spielt die Grenzflächenspannung eine wichtige Rolle. Sie ist ein Maß für die Unverträglichkeit der Blendkomponenten. Die durch den Einsatz von Blockcopolymeren erzielte Eigenschaftsverbesserung beruht nun auf einer Modifizierung der Grenzfläche, die mit der Änderung der Grenzflächenspannung quantifiziert werden kann. Durch die Zugabe von Verträglichkeitsvermittlern wird die Grenzflächenspannung an der Phasengrenze zweier nichtmischbarer Polymere reduziert und die Adhäsion zwischen beiden Polymeren erhöht.

Die Ursache der Oberflächenspannung ist das Bestreben von Flüssigkeiten, die Oberfläche möglichst zu verkleinern, also Tropfen zu bilden. Aufgrund ihrer chemischen Formulierung haben alle Oberflächen eine eigene Polarität und Oberflächenspannung. Die Oberflächenenergie (auch: Oberflächenspannung) ist eine wichtige Entscheidungsgrundlage bei der Haftung zwischen Polymerschichten [4]. Wie aus Tabelle 1.1 hervorgeht, haben PP und PA unterschiedliche Oberflächenenergien.

Tabelle 1.1: Oberflächenenergiewerte der Materialien [5][6]

\* : Diol ( $\overline{M}_n = 86 - 17000 \text{ g/mol}$ )

+ : Dimethylether ( $\overline{M}_n = 5000 \text{ g/mol}$ )

| Werkstoff | Oberflächenenergie bei 20 °C [mJ/m <sup>2</sup> ] |
|-----------|---|
| PEO       | 42,9* - 44,1 <sup>+</sup>                         |
| PE        | 33,7  |
| PP        | 29  |
| PA        | 49-57   |

Ein anderer Aspekt im Zusammenhang mit Haftvermittlung bezieht sich auf den Löslichkeitsparameter  $\delta$ . Da der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter  $\chi$  proportional dem Quadrat des Löslichkeitsparameterunterschieds ist, hat das ähnliche Konsequenzen für die  $\chi$ -Parameter [7]. Auch dieser Aspekt trägt zur Verträglichkeit der PP- und PA-Materialien erheblich bei. Die Änderung von Parametern wie Temperatur oder  $\chi$  einer homogenen Polymerlösung kann zur thermodynamischen Instabilität und damit zur Phasenseparation führen. Aus Tabelle 1.2 lässt sich entnehmen, dass PP und PA unterschiedliche Löslichkeitsparameter besitzen. Im Hinblick auf die  $\delta$ -Werte erkennt man hier, dass das PP/PE-Polymerpaar und das PA/PEO-Polymerpaar untereinander ähnliche Werte aufweisen (siehe Kapitel 2.1).

Tabelle 1.2: Löslichkeitsparameter  $\delta$  und Wechselwirkungsparameter  $\chi$  der Materialien [6].

| $\delta \left[ \left( \frac{J}{cm^3} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$ | $\chi$      |
|---|-------------|
| $\delta_{PP}=16,5$  |             |
| $\delta_{PA}=21,5$  | PP/PA=25    |
| $\delta_{PE}=17$  | PP/PE=0,25  |
| $\delta_{PEO}=24$   | PA/PEO=6,25 |

Egal ob die Kompatibilisierung durch Blockcopolymeren oder "in situ" betrieben wird, sollte der Grenzfläche und der Grenzflächenmodifizierung große Aufmerksamkeit gewidmet werden. In einer Mischung aus zwei unverträglichen Polymeren und einem Blockcopolymer versucht das ternäre System den thermodynamisch günstigsten Zustand zu erreichen. Im Hinblick auf die Kompatibilisierung der zwei unverträglichen Polymeren ist es am günstigsten, wenn sich der als Haftvermittler zugesetzte Blockcopolymer in der Grenzfläche anreichert, wie in Abb. 1.2 schematisch dargestellt.

Eine Haftvermittlung zwischen den einzelnen Schichten des Mehrschichtverbundes kann durch den Einsatz von nieder- oder hochmolekularen Haftvermittlern (HV) erzielt werden. Hierbei werden solche Medien eingesetzt, die entweder aus chemisch identischen Strukturelementen aufgebaut sind wie die Polymerkomponenten oder chemische Gruppierungen aufweisen, die mit den Polymerkomponenten verträglich sind bzw. hinreichend starke Wechselwirkungen ausbilden. Letztgenannte Variante wurde in der Arbeit von Özen [3] unter Verwendung eines kommerziell erhältlichen 2-Blockcopolymeren bestehend aus Polyethylen (PE) und Polyethylenoxid (PEO) verfolgt.

Um dieser Fragestellung nachzugehen, untersuchte Özen Blendsysteme bestehend aus Polypropylen und kommerziell erhältliche Polyethylen-*b*-Poly(ethylenoxid) (PE-*b*-PEO) Copolymeren. Als Haftvermittler wurden von ihm zwei kommerzielle PE-*b*-PEO Copolymeren verwendet, die nach ihrer Molmasse HV920 und HV2250 bezeichnet werden. Die beiden HV-Typen besitzen 16 Ethylenwiederholungseinheiten. Der PEO-Block im HV920 (PEO-Molekulargewicht  $M_n = 920$  g/Mol) weist ca. 10 Ethylenoxidwiederholungseinheiten auf, während im HV2250 (PEO-Molekulargewicht  $M_n = 2250$  g/Mol) ca. 40 EO-Wiederholungseinheiten beinhaltet. Das PE-*b*-PEO kann nur dann als Haftvermittler wirken, wenn es an die Grenzfläche diffundiert bzw. dort angereichert ist.

Im Rahmen seiner Promotion hat Özen [3] untersucht, ob bzw. wie Polypropylen (PP) / Polyamid (PA)-Mehrschichtfolien mit verbesserten mechanischen, optischen und

permeationstechnischen Eigenschaften ohne Verwendung von speziellen Haftvermittlerschichten hergestellt werden können.

Anhand von Modellstudien wurde von ihm zunächst der Einfluss verschiedener Parameter wie z.B. die chemische Struktur (Blockverhältnis, Molmasse) und die Menge des zugesetzten Haftvermittlers sowie die Temperatur und die Schergeschwindigkeit auf das Phasenverhalten und die Anreicherung des Blockcopolymeren an der PP-Oberfläche untersucht. Anschließend sollten diese Zusammenhänge auf PP/PA-Schichtverbunde übertragen und die Anreicherung des Haftvermittlers an der PP/PA-Grenzfläche ermittelt werden.

Da Bulk- und Oberflächeneigenschaften im engen Zusammenhang stehen, wurden die PP/HV-Blends hinsichtlich dieser Eigenschaften charakterisiert. Für Bulkeigenschaften wurde das Mischungsverhalten der Blends mittels Wärmeflusskalorimetrie (DSC) untersucht. Für die Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften kamen oberflächensensitive Methoden wie IR-Spektroskopie mit ATR-Technik und Benetzungsanalyse zum Einsatz.

Die DSC-Untersuchungen haben gezeigt, dass die PP/HV-Blends je nach Herstellungsbedingung (Filmgießen auf Teflon- bzw. Glas-Oberfläche und Schmelzecompoundierung) ein anderes Mischungsverhalten aufweisen. Mit steigendem Gehalt an Haftvermittler wurde grundsätzlich Phasenseparation beobachtet. Sowohl 1. als auch 2. Aufheizkurven der schmelzecompoundierten PP(RD208CF bzw. RB501BF) / HV (920 bzw. 2250 g/Mol)-Blends zeigen ausgeprägtere HV-Schmelzpeaks im Vergleich zu denen der filmgegossenen PP/HV-Blends. Laut FTIR-ATR- und Kontaktwinkelergebnissen zeigt das PE/PEO-Blockcopolymer mit hoher Molmasse eine höhere Selektivität zum Glas-Substrat. Dies ist auf die Blocklänge des polaren Anteils zurückzuführen. HV2250 besteht aus 40 EO-Wiederholungseinheiten, während im HV920 nur 10 EO-Wiederholungseinheiten vorliegen. Aufgrund des größeren PEO-Anteils des Haftvermittlers mit der Molmasse 2250 g/Mol reichern sich mehr HV-Moleküle an der polaren Glas-Oberfläche an.

Die Temperatur-Abhängigkeit der Grenzflächenspannung ist zusätzlich von Bedeutung. Um das thermorheologische sowie thermodynamische Verhalten der PP/HV-Blends in einem weiten Temperaturbereich zu untersuchen, wurden rotationsrheometrische Untersuchungen durchgeführt. Die rheologischen Untersuchungen wurden an einem Rotationsrheometer mit Platte-Platte Geometrie durchgeführt. Mittels Temperatur-Rampen-Versuchen konnte er die binodalen und spinodalen Entmischungstemperaturen bestimmen. Durch das Auftragen der Ergebnisse gegen den HV-Gehalt erhielt er das thermorheologische Phasendiagramm der PP (RB501BF)/HV2250-Blends. Hierbei handelte es sich um ein UCST-Verhalten aufweisendes System. Dieses Diagramm zeigt aber nur die Situation unter stationären Bedingungen. Aufgrund der Scherkräfte im Extruder ist davon auszugehen, dass sich die Kurve zu höheren Temperaturen hin verschiebt, was eine höhere UCST bedeutet. Dies bedeutet aber auch, dass das PP/HV-System



## Einleitung

auch bei Arbeitstemperaturen der Coextrusionsanlage bis zu 250° C entmischt vorliegt.

Im Zusammenhang mit der Herstellung von Polypropylen (PP) / Polyamid (PA)-Laminaten, deren Zwischenschichthftung durch den Zusatz von Haftvermittler (HV) auf der Basis von Polyethylen-Polyethylenoxid-Blockcopolymeren (PE-b-PEO) zum Polypropylen erzielt werden soll, wurde anhand eines Modellexperiments geprüft, inwieweit eine Anreicherung des Haftvermittlers an Grenzflächen hoher Oberflächenenergie gezielt zur Verbesserung der Haftungseigenschaften ausgenutzt werden kann. Bei durch Schmelzeextrusion oder Filmgießen aus Lösung aus PE-b-PEO und PP/PA erhaltenen Blends erzielte Özen mittels FT-IR-Spektroskopie, dass sich PE-b-PEO in Abhängigkeit von den Mischungsbedingungen an der Polymeroberfläche bzw. auch an der Phasengrenze PP/PA anreichert. Er hat Lösungen aus PP mit unterschiedlichen Masseanteilen an Haftvermittler (HV 920 bzw. 2250) (1 bis einschl. 20 Gew.-%) in Dichlorbenzol auf Teflon- und Glas-Oberflächen bei 135 °C verfilmt. Hier reicherten sich die Haftvermittler- Moleküle bevorzugt auf der Seite der hochenergetischen Substrat-Oberfläche an.

Die Messungen haben gezeigt, dass zwischen Teflonfolien bzw. Glasscheibe/Teflonfolie bezüglich der ATR- und Kontaktwinkelmessergebnisse keine nennenswerten Unterschiede zu beobachten sind. Unabhängig vom Substrat wurden die Oberfläche der PP/HV-Blends bis zu 5 Gew.-% HV-Gehalt mit den HV-Molekülen gesättigt, was darauf hindeutet, dass die Kontaktfläche allein keinen Einfluss auf die HV-Anreicherung ausüben kann. Diese Befunde wurden durch Benetzbarkeitsmessungen mit H<sub>2</sub>O bestätigt.

Zur genaueren Untersuchung von Bulkeigenschaften wurde das Mischungsverhalten der Blends mittels Wärmeflusskalorimetrie (DSC) untersucht. Je nach Herstellungsbedingung (Filmgießen auf Teflon- bzw. Glas-Oberfläche und Schmelzecompoundierung) weisen PP/HV-Blends unterschiedliches Mischungsverhalten auf.

Anhand der DSC-Ergebnisse kann man grundsätzlich sagen, dass mit steigendem Gehalt an Blockcopolymer Phasenseparation beobachtet wird.

Mittels kapillarrheometrische Modellstudien konnte Özen zeigen, dass aufgrund der Strömungsvorgänge Phasentrennung in PP/HV-Blends stattfinden kann. Erst durch die Scherung in Flachschriltzkapillaren hat die HV-Anreicherung stattgefunden. Es sei ein klarer Nachweis dafür, dass die Scherdeformationsvorgänge bei der Phasenseparation eine enorm große Rolle spielen. Aufgrund dieser Schervorgänge, die auch beim Formgebungsschritt der dreischichtigen Coextrusionsfolien im Extrusionswerkzeug auftreten, ist zu erwarten, dass sie wesentlich zur Phasenseparation und dadurch zur Haftungsverbesserung zwischen PP- und PA-Schicht beitragen.

Die Herstellung von Verbundteilen aus PP und PA kann, wie oben erwähnt, über die Aktivierung einer haftenden Zwischenschicht erfolgen. Ein besonderer Fall ist die

Verwendung eines mit Maleinsäureanhydrid gepfropften Polypropylens. Erstaunlicherweise ließ sich ein fester Verbund der Art PA/PP-MSA über die Aktivierung der PP-MSA-Oberfläche z. B. einer Mehrschichtfolie etwa im Spritzgießverfahren realisieren. Zu diesem Zweck wurden von Özen [3] hydroxyterminiertes Polyethylenoxid (PEO) mit Maleinsäureanhydrid-gepfropftem PP (PP-g-MAH) schmelzecomponentiert; dabei entstanden PEO-Pfropfäste (Reaktion der OH-Endgruppen des PEO mit Bernsteinsäureanhydridgruppen des PP-g-MAH). Durch solches Vorgehen hat man die Möglichkeit sowohl der kovalenten Anbindung der Schichten über die Reaktion der verbliebenen MAH- bzw. Bernsteinsäureanhydrid-Pfropfgruppen des PP-g-MAH mit den Amino-Endgruppen des PA als auch der PP/PA-Compatibilisierung über PEO-Pfropfäste auszunutzen. Die Komponente (PP-g-MAH-co-PEO), die als HV dient, reicherten sich während der Extrusion infolge der Scherfließvorgänge auf der PP-Oberfläche an und ermöglichten auf dieser Weise eine Phasenanbindung zwischen PP- und PA- Schichten [3].

Unter Anwendung verschiedener in der Literatur und in Normen beschriebenen Prüfverfahren [8] wurde versucht, die Haftfestigkeit von PP-HV/PA bzw. PP/PAHV-Verbunden zu quantifizieren. Hierzu zählten Schälversuch (T-Peel-Test) und Stirnabrisstest. Er hat keine zufriedenstellenden Verbundfestigkeiten zwischen PP/PA-Folien erzielt. Bei den Coextrusionsversuchen, die mit den RB501BF/HV2250-Blends (1, 2 und 5 Gew.-% HV2250-Gehalt) und mit den PA-Komponenten hergestellt worden sind, hat er gleichfalls keine zufrieden stellenden Ergebnisse erhalten.

## 1.2 Polymerblends und ihre technische Bedeutung

Die Herstellung von Polymerblends ist eine seit Jahren bekannte Methode neue Werkstoffe zu generieren. Bei Polymerblends bzw. Polymermischungen handelt es sich um Materialien, die durch Kombination von mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Polymeren entstehen. Hauptanwendungsfelder für Blends sind der Automobilbau sowie die Elektro- und Datentechnik. Jedoch sind die meisten der dabei verwendeten Polymere thermodynamisch nicht mischbar und tendieren zur Phasenseparation [9][10]. Solche Polymermischungen weisen eine heterogene Struktur auf. Ihre Morphologie hängt z.B. von der Zusammensetzung, den Verarbeitungsbedingungen und den physikalischen Eigenschaften der Komponenten (Viskositäten, Oberflächen- und Grenzflächenspannungen) ab. Eine Möglichkeit, die Phasenanbindung und somit die mechanischen Eigenschaften zu verbessern, besteht darin, zu der binären Polymermischungen grenzflächenaktive Substanzen, sogenannte Phasenvermittler, hinzuzugeben. Dazu gehören, wie im vorigen Kapitel schon erwähnt, Blockcopolymere und reaktive Kopplungsagenzien. Dabei beeinflusst die Blendmorphologie die Eigenschaften dieser Materialien entscheidend [11][12].

## Einleitung

Durch die Zugabe von Verträglichkeitsvermittlern wird die Grenzflächenspannung an der Phasengrenze zweier nichtmischbarer Polymere reduziert und die Adhäsion zwischen beiden Polymeren erhöht.

Zur Verbesserung der Blendeigenschaften von nichtmischbaren Polymeren ist die Teilkompatibilisierung, wie oben erwähnt, mit Hilfe von z. B. Pfropf- oder Blockcopolymeren unerlässlich. Das Hinzufügen eines Blockcopolymeren (A-*b*-B bzw. C-*b*-D) zur Mischung der Homopolymeren A und B führt zur Konkurrenz zwischen Mikro- und Makrophasenseparation und kann dazu ausgenutzt werden, letztere zu unterdrücken [13]. Bei den Blockcopolymeren ist in der Regel immer ein Block mit einer Komponente der beiden Phasen mischbar. Somit reichern sich diese Copolymere in der Phasengrenzfläche an, wo sie die Grenzflächenspannung und die Adhäsion der beiden Phasen beeinflussen.

Für ein besseres Verständnis der Kompatibilisierung von heterogenen Polymerblends mit Diblockcopolymeren wurden von mehreren Forschergruppen zuerst ein binärer Polymerblend bestehend aus einem Homopolymer und einem Diblockcopolymer betrachtet. Zum Einen wurden binäre Polymerblends aus einem Homopolymer A und einem Diblockcopolymer A-*b*-B, welches entropisch mit dem Homopolymer wechselwirkt, untersucht [14][15][16][17][18][19][20]. Zum Anderen gibt es die Modell-Studien, in denen das Diblockcopolymer C-*b*-B mit dem Homopolymeren A enthalpisch wechselwirkt [21][22][23][24]. In diesem Fall ist das Homopolymer A mit einem Block (B bzw. C) des Copolymeren mischbar. Ist die Polymerkette nicht mit dem Homopolymeren mischbar, findet keine Durchdringung (Quellung) der Polymerkette mit dem Homopolymeren statt. In einem A / A-*b*-B Blend findet eine gute Lösung des Diblockcopolymeren nur statt, wenn der Polymerisationsgrad von dem Homopolymer kleiner oder gleich der des Blockes A vom Copolymer ist. Bei den A / C-*b*-B Blends wird die Lösung des Diblockcopolymeren von den exothermen Wechselwirkungen zwischen A und C bzw. A und B gefördert [14].

Der Effekt des Blockcopolymeren als Phasenvermittler beruht auf der „statistischen Mechanik im Gleichgewichtszustand“ [25][26]. Wenn ein Blockcopolymer mit einem Homopolymeren gemischt vorliegt, weist das Blockcopolymer aufgrund der Mischungsentropie des Blockcopolymer / Homopolymer-Systems bevorzugt eine statistische Verteilung in der Homopolymermatrix auf [25]. Allerdings lässt sich erwarten, dass aufgrund der Mischungsenthalpie und –entropie des Blockcopolymeren eine mizellare Struktur entsteht [27][28] (siehe Abb. 1.3).

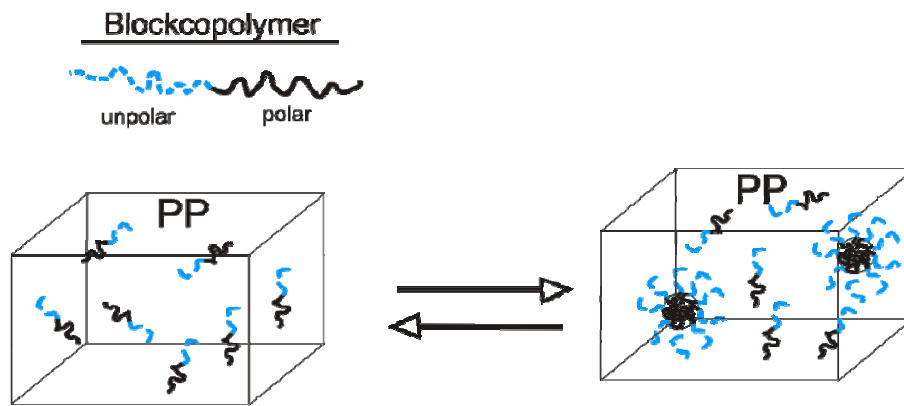


Abb. 1.3: Schematische Darstellung der Blockcopolymer-Verteilung im Matrixpolymer PP. Statistische Verteilung (links) und Mizellen-Ausbildung (rechts).

Blockcopolymer diffundieren in phasenseparierten Blends mit sphärischer Struktur bis zu einer gewissen Konzentration also im mizellaren Verbund. Dabei sind Länge und Zahl der "Arme" durch Blocklänge und Blocklängenverhältnis einstellbar. Zudem ist durch Verwendung anionisch hergestellter Polymere eine hohe Einheitlichkeit sowohl in Aggregationszahl als auch in der Armlänge erreichbar [29].

Leibler und Pincus haben einen theoretischen Ansatz für das Paarpotential von Blockcopolymer-Mizellen in polymerer Matrix hergeleitet [30]. Die Abstoßungskraft ist dabei abhängig von der Molmasse der umgebenden Matrix. Hat die Matrix ein hohes Molekulargewicht, so durchdringen sich Corona und Matrixketten nicht (dry brush). Die Mizellen sind kompakte Kugeln in der umgebenden Matrix. Das resultierende Paarpotential zeigt einen kurzen steilen Anstieg bei Abständen in der Größenordnung des doppelten Radius, es ähnelt somit dem von harten Kugeln. Kurzkettige Homopolymere dagegen dringen in die Corona der Mizelle ein (wet brush) (siehe dazu Kapitel 5.2). Dies führt zum Quellen der Mizelle, also zu einem größeren Radius, und zu einem weicherem Wechselwirkungspotential mit einer größeren Reichweite. Durch die Variation des Molekulargewichts des Matrixpolymers kann somit die Wechselwirkung zwischen den Mizellen und damit ihr Verhalten stufenlos variiert werden [29].

In einer Mischung aus zwei unverträglichen Polymeren und einem Blockcopolymer versucht das ternäre System den thermodynamisch günstigsten Zustand zu erreichen. Im Hinblick auf die Kompatibilisierung der zwei unverträglichen Polymere ist es am günstigsten, wenn sich das als Haftvermittler zugesetzte Blockcopolymer in der Grenzfläche anreichert. Die Lokalisierung der Blöcke in der Grenzphase reduziert nicht nur die Kontakte zwischen ungleichartigen Segmenten von Blockcopolymeren und Homopolymeren sondern verdrängt Homopolymere von der Grenzfläche. Daraus resultiert eine Verringerung der Grenzflächenspannung zwischen den beiden Polymerphasen [25].

## Einleitung

Die Mischung der Blend-Komponenten wird oft mittels eines Zweischnellenextruders mit und ohne Zugabe eines Haftvermittlers praktiziert. Die Formgebung des Kunststoffes erfolgt bei all diesen Verfahren im schmelzflüssigen Zustand. Eine Reihe von unterschiedlichen Morphologien wie Kugelmorphologie, lamellare oder fibrillare Strukturen können durch das Schmelzmischen in Extrudern oder Knetern realisiert werden [32].

Die oben zitierten Betrachtungen gelten streng genommen nur für Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht [33]. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass das thermodynamische Gleichgewicht unter realen Arbeitsbedingungen in der Regel nicht erreicht wird. Aus diesem Grund ist es von großer Bedeutung, die Auswirkung der Zugabe von Blockcopolymeren auf die Dynamik der Phasenseparation zu untersuchen [33].

Der Fließprozess von Polymerschmelzen ist jedoch noch nicht vollständig verstanden. Eine eingehende Untersuchung des Fließverhaltens kann daher nicht nur zu einem grundlegenden Verständnis der Problematik beitragen, sondern hat letztendlich auch die Verbesserung von Verarbeitungsprozessen in der Industrie zum Ziel.

Durch Beimischen der unterschiedlichen Diblockcopolymeren mit unterschiedlicher Molmasse zu dem Homopolymeren kann die Stärke der Wechsel-Wirkungen der Blends beeinflusst werden.



# 2 Mischbarkeit von Polymeren und Thermodynamische Grundlagen

In einem Gemisch aus zwei verschiedenen Polymeren stellt das eine Polymer das Lösungsmittel für das andere dar. Folgt man den Literaturangaben, lässt sich ableiten, dass Polymere mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung in festen Zustand nur in Ausnahmefällen miteinander mischbar sind [34][35]. Die experimentelle Untersuchung der Mischbarkeit von Polymeren ist daher von enormer Bedeutung bei der Entwicklung und Beurteilung von Polymerblends. Der Grad der Mischbarkeit von Polymeren in einem Werkstoff kann die Eigenschaften der Verbundwerkstoffe stark beeinflussen.

Der Begriff Mischbarkeit bezieht sich in der Thermodynamik auf den Zustand der Einphasigkeit. Trotz der gleichen Struktureinheit ( $\text{CH}_2$ ) und der chemischen Ähnlichkeit sind z. B. gesättigte Kohlenwasserstoffpolymere meist nicht miteinander mischbar. Die gegenseitige Löslichkeit der ähnlichen Polymere hängt von der chemischen Architektur der Polymerkette ab, insbesondere vom Verzweigungsgrad sowie von der Länge und Stellung der Seitengruppe. Die chemische Ähnlichkeit der Polyolefine erschwert die experimentelle Bestimmung der gegenseitigen Löslichkeit.

Für die mischbaren Polymere lassen sich aus den bisher bekannten Beispielen [34][35][36][37] zwei Faustregeln ableiten:

- I. Die Wahrscheinlichkeit für Mischbarkeit ist umso größer, je ähnlicher die zu mischenden Polymeren gebaut sind.
- II. Die Wahrscheinlichkeit für Mischbarkeit ist bei polaren Polymeren grösser als bei unpolaren.
- III. Die Wahrscheinlichkeit der Mischbarkeit nimmt mit abnehmendem Kettenlängenverhältnis  $\lambda = V_A/V_{\alpha\beta}$  zu.

Dabei wird im Rahmen dieser Arbeit der Begriff „Mischbarkeit“ so verstanden, dass mit angewandten Untersuchungsmethoden die Ausbildung getrennter Phasenbereiche nicht mehr nachweisbar ist.

Die üblichen Methoden zur Feststellung der Mischbarkeit bzw. Unmischbarkeit zweier Polymerer sind:

- I. die visuelle oder mikroskopische Feststellung einer Trübung von Filmen.
- II. die Charakterisierung des Glasüberganges.

- III. die Feststellung des Überganges durch dynamische Rheologie
- IV. Röntgen- und Neutronenstreuung (breit und Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlen und Neutronen), sowie Lichtstreuung zur Strukturbestimmung der Polymersysteme.

Die Streuexperimente sind immer das beste Mittel, den Zustand des untersuchten Polymers zu bestimmen. Im Gegensatz zu den obigen makroskopischen Methoden können Streuexperimente die molekulare Struktur des Einzelmoleküls und damit direkt den molekulardispersen Charakter einer Polymermischung aufzeigen.

Die theoretischen Betrachtungen zur Mischbarkeit gehen von einer Kombination des  $\chi$  Parameters der Flory-Huggins Theorie mit den aus Zustandsgleichungen gewonnenen Löslichkeitsparametern aus [38]. Bei teilkristallinen Polymeren wird allerdings die Benutzung von Löslichkeitsparametern als Kriterium sehr zweifelhaft, da die erheblichen Kristallisationswärmen dabei nicht berücksichtigt werden [35]. Trotzdem hat das Konzept des Löslichkeitsparameters für praktische Zwecke durchaus Bedeutung. Zum besseren Verständnis wird im Abschnitt 2.1 darauf näher eingegangen.

## 2.1 Thermodynamische Grundlagen

Im folgenden Abschnitt sollen die für diese Arbeit wichtigen Aspekte der Phasenseparation in Polymerblends und in Blockcopolymeren beschrieben werden. Beide Begriffe sind oft untrennbar miteinander verbunden, da die Blockcopolymere in den Polymerblendsystemen sehr oft als Phasenvermittler eingesetzt werden. Sowohl in den Blends als auch in den durch anionische Polymerisation hergestellten Blockcopolymeren werden die Materialeigenschaften entscheidend von ihrer Morphologie beeinflusst.

Die Mischbarkeit im thermodynamischen Sinn bedeutet, dass sich die Kettensegmente der unterschiedlichen Polymerkomponenten auf molekularer Ebene mischen. Polymerschmelzen sind jedoch so hochviskos, dass sich in phasenseparierten Polymersystemen eine Gleichgewichtsmorphologie selten einstellt. Die charakteristischen Größen zur Beschreibung des Phasenverhaltens von Polymersystemen werden im Folgenden vorgestellt.

Die Eigenschaften der Polymermischungen beim Mischprozess können allgemein durch die Änderung der freien Energie beschrieben werden. Voraussetzung für eine thermodynamisch stabile Mischung von Polymeren ist einerseits das Vorliegen einer negativen freien Gibbs'schen Mischungsenthalpie ( $\Delta G_{mix}$ ) welche sich entsprechend der Gibbs-Helmholtz-Gleichung [39] aus einem enthalpischen ( $\Delta H_{mix}$ ) und einem entropischen Anteil ( $\Delta S_{mix}$ ) zusammensetzt (Gl. (2.1))



$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \leq 0 \quad (2.1)$$

Andererseits muss die Ableitung des chemischen Potentials der Komponenten A nach dem Volumenbruch  $\phi_B$  der Komponente B bei einer bestimmten Temperatur T und einem bestimmten Druck  $p$ , positiv oder gleich Null sein (Gl. (2.2):

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial \phi_B^2} \right)_{T,p} = \frac{\partial \Delta \mu_A}{\partial \phi_B} \geq 0 \quad (2.2)$$

Phasenseparation in Blockcopolymeren sollte nach Gleichung (2.1) dann auftreten, wenn die chemische Natur der Blöcke sehr unterschiedlich ist, die Blöcke sehr hohe Molmassen aufweisen und/oder die Temperatur sehr niedrig ist.

Die Mischbarkeit ist durch die Änderungen der Entropie, der Enthalpie und das Volumen gegeben. Man kann diese ersten beiden Größen in einem einfachen Gittermodell untersuchen, dem Flory-Huggins-Modell (Abb. 2.1). Bei diesem Modell nimmt jedes Segment der beiden Polymere einen Gitterplatz ein. Grundsätzlich erklärt das Flory-Huggins-Modell Eigenschaften von Polymermischungen und ermöglicht das Verständnis der Phasendiagramme. Die grundlegenden Annahmen sind dabei, dass sich das Volumen beim Mischen nicht ändert, die Entropie sich rein kombinatorisch aus der Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten der Moleküle ergibt und die Mischungsenthalpie durch Lösen gleicher Kontakte und Ausbilden ungleicher Molekülkontakte berechnet werden kann. Bei dieser Theorie platziert man die Grundeinheiten (z. B. Kugeln (Abb. 2.1)) auf einer Art Gitter. Aus der gegenseitigen Anordnung der Kugeln lässt sich die Entropieänderung und aus den auftretenden Wechselwirkungen zwischen Kugeln die Enthalpie berechnen.

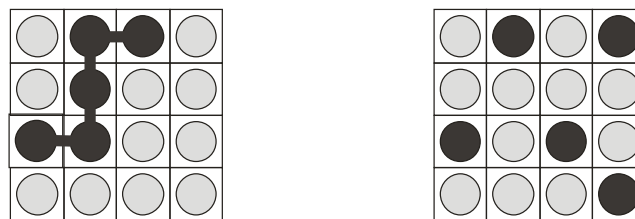


Abb. 2.1: Monomerlösung (rechts) und Polymerlösung (links) nach Flory-Huggins-Theorie

Nach Ludwig Boltzmann lässt sich die Kombinationsentropie der Lösungen durch die Anordnungsmöglichkeiten der Polymerbausteine und der Lösungsmittelmoleküle folgendermaßen ausdrücken (Gl.(2.3)):

$$S_{comb}(N_1, N_2) = K_B \cdot \ln \Omega \quad (2.3)$$

Dabei bezeichnet  $\Omega$  die Anzahl der statistischen Mikrozustände,  $K_B$  ist die Boltzmann-Konstante,  $N_1, N_2$  sind die Anzahl der Moleküle der Komponente 1 bzw. 2. Abb. 2.1 lässt sich entnehmen, dass es für die Polymerlösungen deutlich weniger Anordnungsmöglichkeiten gibt als für die entsprechende Monomerlösungen.

Durch die Annahme, dass die Anzahl der durch Polymere eingenommenen Plätze den jeweiligen Volumina entsprechen, lässt sich für den Volumenbruch  $\phi_i$  folgender Ausdruck schreiben:

$$\phi_i = \left( \frac{n_i V_i}{V} \right) \quad (2.4)$$

wobei  $V$  für das Gesamtvolumen steht und  $\Delta V^m = 0$  ist. Überführt man  $n_i$  in molare Größen, so liefert die statistisch-thermodynamische Gittertheorie für die molare, kombinatorische Mischungsentropie  $\Delta S_{mix}$  folgenden Ausdruck:

$$\Delta S_{mix} = -R \left( \frac{\phi_1}{X_1} \cdot \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{X_2} \cdot \ln \phi_2 \right) \quad (2.5)$$

mit  $R$  als die molare Gaskonstante,  $X_i$  der Polymerisationsgrad und  $\phi_i$  der Volumenanteil der Komponente  $i$  ( $i=1,2$ ).

Bei Polymeren mit hohem Molekulargewicht ist der Beitrag von  $\Delta S_{mix}$  zu  $\Delta G_{mix}$  sehr gering. Die Mischbarkeit oder Nichtmischbarkeit und somit das Phasenverhalten von mehrkomponentigen Polymersystemen wird im Wesentlichen durch die Mischungsenthalpie  $\Delta H_{mix}$  bestimmt.

Die Enthalpie kann als quasischemische Reaktion der Zellen mit den Nachbarzellen aufgefasst werden. Dazu kann man alle Nachbarwechselwirkungen, bestehend aus den Anziehungs- oder Abstoßungspotentialen  $\epsilon_{11}$ ,  $\epsilon_{22}$  und  $\epsilon_{12}$  zusammenzählen. Die daraus resultierende Änderung der Wechselwirkungsenergie ist wie folgt gegeben (Gl. (2.6)).

$$\Delta \epsilon = \epsilon_{12} - \frac{1}{2} (\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) \quad (2.6)$$

Die Wechselwirkungsenergie (Mischungsenthalpie) lässt sich durch die Mischungsenthalpie ersetzen, wenn während des Mischens keine Volumenänderung auftritt und somit gilt für  $q$  neu gebildete Kontakte in der Lösung

$$\Delta H^m = q \Delta \epsilon_{12} = N_1 \phi_2 z \Delta \epsilon_{12} \quad (2.7)$$

Die lokalen Wechselwirkungen werden im Rahmen der Flory-Huggins-Theorie durch einen Wechselwirkungsparameter  $\chi$  berücksichtigt. Der Wechselwirkungsparameter wird durch die Energie benachbarter Paare ausgedrückt:

$$\chi_{12} = \frac{z}{k_B T} \left[ \epsilon_{12} - \frac{1}{2} (\epsilon_{11} + \epsilon_{12}) \right] \quad (2.8)$$

Ein negativer Wert für  $\chi_{12}$  resultiert aus einer bevorzugten Wechselwirkung durch den Mischungsprozess. Die Wechselwirkungen der Segmente der verschiedenen Polymere 1-2 führen im Mittel zu einer Herabsetzung der Systemenergie im Vergleich zu den 1-1 und 2-2 Wechselwirkungen. Eine quantitative Berechnung der  $\epsilon$ -Parameter und damit auch des Flory-Huggins- Wechselwirkungsparameters auf theoretischer Basis ist aufgrund der Komplexität der Segmentwechselwirkungen zurzeit nicht möglich.

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  $\chi$  Parameter durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\chi = A + \frac{B}{T} \quad (2.9)$$

A spezifiziert dabei den enthalpischen und B den entropischen Teil. A und B sind dabei systemspezifische Konstanten.

Mischungsenthalpie  $\Delta H_{mix}$  kann in Beziehung gesetzt werden zum Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter  $\chi_{1,2}$  der jeweiligen Polymerpaare (2.10):

$$\Delta H_{mix} = f(\chi_{1,2}) \quad (2.10)$$

Bei rein enthalpischen Systemen berechnet sich die Mischungsenthalpie aus der Zahl  $N_g$  der Gitterplätze, der Zahl  $z$  der nächsten Nachbarn um ein 1-2 Paar, dem Wechselwirkungsparameter  $\chi$  und der Wahrscheinlichkeit, die durch die Volumenbrüche  $\phi_1$  und  $\phi_2$  gegeben ist:

$$\Delta H_{mix} = N_g \cdot z \cdot k_B \cdot T \cdot \phi_1 \phi_2 \cdot \chi \quad (2.11)$$

Nachdem die Enthalpie- und Entropieanteil zum Mischungsvorgang berechnet wurden, lassen sich diese zu folgendem Ausdruck zusammenfassen:

$$\frac{\Delta G_{mix}}{RT} = \phi_1 \phi_2 \chi_0 + \left( \frac{\phi_1}{x_1} \right) \ln \phi_1 + \left( \frac{\phi_2}{x_2} \right) \ln \phi_2 \quad (2.12)$$

mit  $R$  = molare Gaskonstante und  $x_i$  = Polymerisationsgrad. Homogene fluide Systeme aus zwei Komponenten entmischen sich bei bestimmten Temperaturen und Konzentrationen in zwei fluide Phasen. Mit diesem Modell kann das Phasenverhalten

einer binären Polymermischung mit der oberen kritischen Mischungstemperatur (UCST)-Verhalten beschrieben werden. Oberhalb dieser Temperatur liegt für alle Zusammensetzungen eine vollständige Mischung vor. Jedoch können Polymersysteme auch eine untere kritische Entmischungstemperatur (LCST) besitzen. Unterhalb der LCST sind solche Systeme vollständig miteinander mischbar. Normalerweise sollte jedes System beide kritischen Entmischungstemperaturen aufweisen, leider sind aus stofflichen und experimentellen Gründen meist nicht alle kritische Temperaturen beobachtbar.

In den theoretischen Betrachtungen wurde nicht berücksichtigt, dass  $\chi$  häufig konzentrationsabhängig ist.

Eine Anwendung der Flory-Huggins-Theorie besteht in der Beschreibung des Gleichgewichtsverhaltens von amorphen Polymermischungen in der Schmelze. Trägt man  $\Delta G_{\text{mix}}$  bei verschiedenen Temperaturen gegen den Volumenbruch  $\phi_2$  auf, ergibt sich das folgende Phasendiagramm (Abb. 2.2):

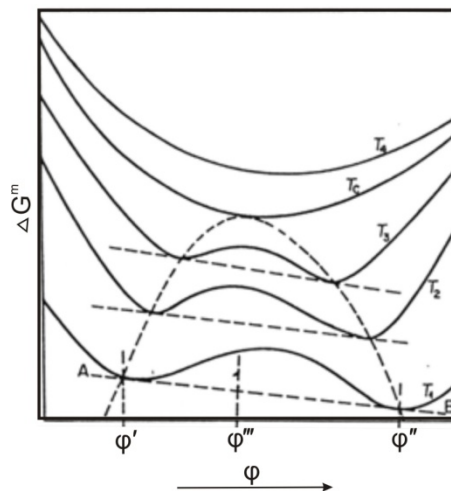


Abb. 2.2 Konstruktion des Phasendiagramms ( $T_{i+1} > T_i$ ) aus der freien Mischungsenthalpie für ein System mit UCST (upper critical solution temperature).

In solch einem Phasendiagramm werden der mischbare und nichtmischbare Bereich eines Polymerblends aufgezeigt. Beide Bereiche werden durch die Binodal- und Spinodalkurve voneinander getrennt (Abb. 2.3), mit dem sich zwischen beiden Kurven befindlichen metastabilen Bereich. Mischungen niedermolekularer Substanzen mit  $\varphi_1 = \varphi_2 = 1$  können nach Gleichung (2.12) Wechselwirkungsparameter bis zu  $\chi_0 = +2,77$  aufweisen, ohne sich zu entmischen. Bei höheren Polymerisationsgraden treten Entmischungen schon bei weit niedrigerem Wechselwirkungsparameter auf. In Abb. 2.2 ist ein Phasendiagramm von unpolaren Lösungen amorpher Polymere gezeigt, deren Löslichkeit sich mit steigender Temperatur erhöht, da die zusätzliche thermische Bewegung die Anziehungskräfte zwischen ähnlichen Molekülen herabsetzt und energetisch weniger bevorzugte Kontakte begünstigt. Es gibt jedoch auch Systeme, die unterhalb einer

bestimmten Temperatur (LCST: lower critical solution temperature) vollständig mischbar sind (Abb. 2.3).

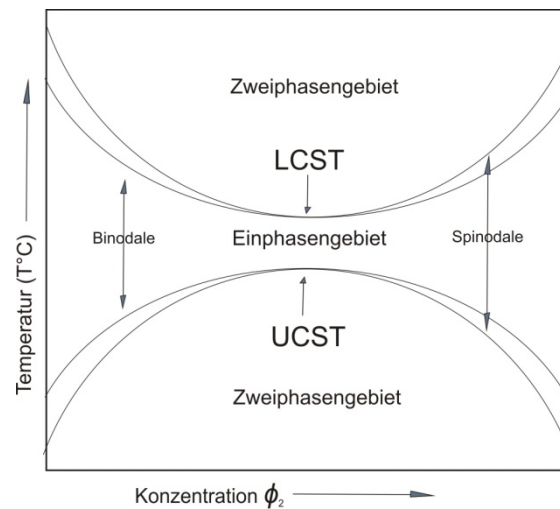


Abb. 2.3: Phasendiagramm der Polymerblends für ein System mit LCST (lower critical solution temperature) oder mit UCST (upper critical solution temperature).

Die Flory-Huggins-Theorie ist ursprünglich für Polymerlösungen entwickelt, später jedoch von Scott [40] und Tompa [41] auf lösungsmittelfreie Systeme übertragen worden. Bisher lassen sich weder die auftretende Mischungsenthalpien und – entropien noch die Gibbs- Mischungsenthalpie aus den Eigenschaften der reinen Substanzen vorausberechnen. Man kann aber halbempirisch mit Hilfe der sogenannten Löslichkeitsparameter abschätzen, ob sich ein Polymer in einem Lösungsmittel löst. Es basiert vereinfacht gesagt auf dem Prinzip „gleiches löst gleiches“. Bei dieser Betrachtung wird die Mischungsenthalpie mit der Kohäsionsenergiedichte ( $E/V$ ) korreliert und ein Löslichkeitsparameter  $\delta = (E/V)^{1/2}$ , bei dem  $E$  die molare Verdampfungsenergie und  $V$  das Molvolumen der Komponente ist.

Der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter  $\chi_{12}$  kann aus den von Hildebrand und Schulz eingeführten und von Gee [42] auf Polymere übertragenen Löslichkeitsparametern nachfolgend ermittelt werden[40].

$$\chi_{12} = \left[ \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \right] V_m \quad (2.13)$$

$\chi_{12}$  ist nach diesem Ansatz immer positiv und hat eine inverse Temperaturabhängigkeit, entsprechend dem enthalpischen Term in der Flory-Huggins-Theorie. Die Mischbarkeit bei hochmolekularen Verbindungen ist am größten, wenn die Löslichkeitsparameter  $\delta_1$  und  $\delta_2$  der Komponenten 1 und 2

ähnliche Werte aufweisen.  $\chi_{12}$  und  $\Delta H_{mix}$  nehmen dann geringe Werte an. Da  $\Delta S_{mix}$  bei Polymeren ebenfalls niedrige Werte aufweist, wird  $\Delta G_{mix} < 0$ , und die Polymere sind mischbar. Eine genaue Berechnung von  $\chi_{12}$  ist schwierig, da die Hildebrandschen Löslichkeitsparameter oft erheblich voneinander abweichen [12].

Löslichkeitsparameter von niedermolekularen Flüssigkeiten lassen sich relativ einfach aus den Verdampfungsenthalpien bestimmen. Für Polymere ist dies nicht möglich, so dass man auf vergleichende Techniken zurückgreifen muss. Eine Möglichkeit,  $\delta$  für ein Polymere abzuschätzen, besteht darin, das Lösungsmittel zu finden, das die größtmögliche Quellung eines Netzwerks liefert oder für das die größte Grenzviskosität beobachtet wird. Da beides Kriterien für optimale Verträglichkeit sind, kann dem Polymeren dann ein ähnlicher  $\delta$ -Wert zugewiesen werden wie dem Lösungsmittel.

Polymerblends aus einem Homopolymer A und Blockcopolymeren  $\alpha\beta$  können verschiedene Arten der Phasenseparation aufweisen, sie könne einphasig, mizellar zweiphasig oder sogar dreiphasig sein.

Die erste Theorie zur Phasenseparation von Blockcopolymeren wurde von Meier [43] entwickelt. Darin werden ungünstige Wechselwirkungen zwischen den Blöcken  $\alpha$  und  $\beta$  angenommen, die zu einer Mikrophasenseparation führen. Anschließend tritt die Makrophasenseparation auf. Die Verträglichkeit von A und  $\alpha\beta$  ist vom Kettenlängenverhältnis  $\lambda = V_A/V_{\alpha\beta}$  abhängig. Mit der Abnahme des Kettenlängenverhältnisses verbessert sich die Mischbarkeit. Noolandis [25] Theorie geht von einer zuerst auftretenden Makrophasenseparation und anschließender Mikrophasenseparation aus. Das Modell beruht auf der oben beschriebenen Molekularfeld-Flory-Huggins-Theorie [44].

Bis jetzt kann allerdings noch keine einheitliche Theorie alle Details des Phasenverhaltens von Polymerblends beschreiben. Ein wesentlicher Grund dafür ist die chemische und physikalische Uneinheitlichkeit realer Polymersysteme. Die physikalische Uneinheitlichkeit bezeichnet die Polydispersität, also die Molekulargewichtsverteilung der Polymerketten.

Eine weitere Schwierigkeit ist, dass bei Polymeren der Gleichgewichtszustand wegen der kleinen Diffusionskoeffizienten nur langsam oder gar nicht erreicht wird. In den oberen theoretischen Betrachtungen wurden weder die Uneinheitlichkeiten der Polymersysteme noch Nicht-Gleichgewichtszustände berücksichtigt.

In Blends von miteinander unverträglichen Polymeren wird eine Entmischung im makroskopischen Teilbereich beobachtet. Die Domänengrößen solcher Materialien liegen im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes. Aus diesem Grund sind diese Produkte nicht transparent. Aufgrund der schlechten Adhäsion an der Phasengrenzfläche weisen Polymerblends im Allgemeinen schlechte mechanische Eigenschaften auf.

Im Gegensatz zu solchen physikalischen Mischungen sind Blockcopolymere im allgemeinen transparent, da die unterschiedlichen Polymerblöcke kovalent miteinander verknüpft sind und eine Phasenseparation nur im Nanometerbereich möglich ist (Mikrophasenseparation). Konsequenz dieser Mikrophasenseparation sind dreidimensionale Strukturen. Im Gleichgewichtszustand wird immer der Morphologietyp ausgebildet, bei dem die Freie Energie des mikrophasenseparierten Zustandes ein Minimum annimmt.

## 2.2 Blockcopolymere

Blockcopolymere sind Moleküle, die blockweise aus zwei oder mehreren Komponenten aufgebaut sind. Je nach Anzahl der verknüpften Blöcke entstehen Di-, Tri- oder Multiblockcopolymere sowie lineare und verzweigte Blockcopolymere (Abb. 2.4). Durch die chemische Unverträglichkeit einzelner Blöcke können gezielt mikro- und nanophasige Morphologien eingestellt werden. Ihre Wirkungsweise entspricht der eines makromolekularen Tensids. Aus der Variation von chemischer Zusammensetzung, Blocklänge und -abfolge ergibt sich eine Vielzahl unterschiedlichster Morphologien. Damit verbunden sind die einzigartigen Eigenschaften von Blockcopolymeren [45].

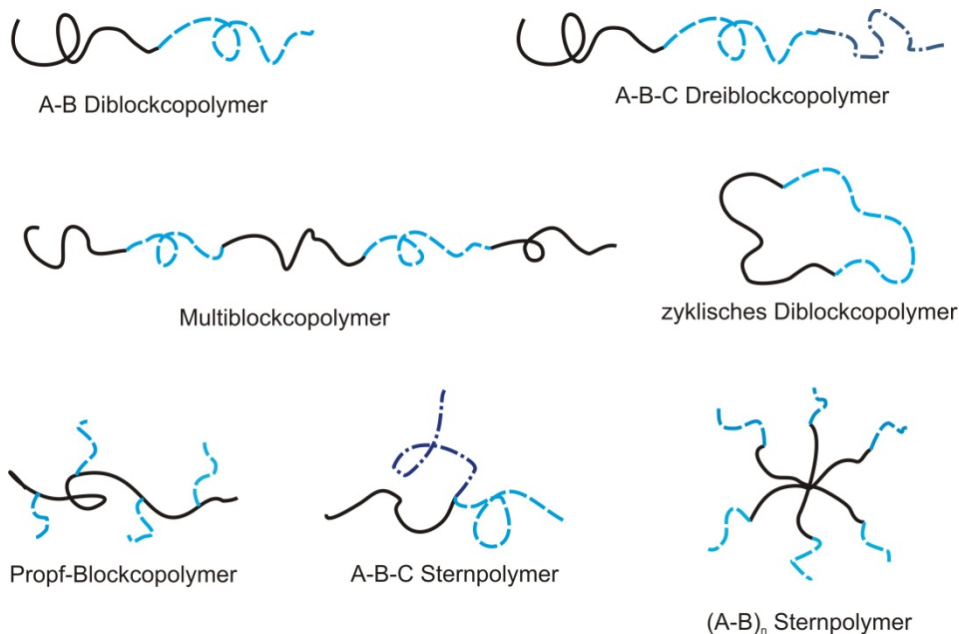


Abb. 2.4: Beispiele für Blockcopolymer-Architekturen [45].

Im Allgemeinen gibt es zwei verschiedene Mechanismen der Phasenseparation. Ist die noch homogene Mischung metastabil, bedarf es der Keimbildung kleiner Bereiche einer reinen Phase, die mit der Zeit wächst (binodale Entmischung). Eine instabile Mischung wird hingegen spontan in zwei Phasen separieren, deren Struktur von ursprünglichen Konzentrationsfluktuationen herrührt (spinodale Entmischung).

Verknüpft man nun zwei derart unverträgliche Homopolymere kovalent zu einem Blockcopolymer, so ist die makroskopische Entmischung nicht mehr möglich. Stattdessen neigen Blockcopolymere zur Phasentrennung, wobei regelmäßige Strukturen entstehen. Nach wie vor besteht die Tendenz zur Minimierung der enthalpisch ungünstigen Grenzfläche (Abb. 2.5). Außer der Mischungsentropie der Blöcke in Blockcopolymeren kommen weitere Entropiebeiträge hinzu. So zwingt die Ausbildung scharfer Phasengrenzen die Verknüpfungspunkte zwischen den Blöcken auf eine Fläche und nimmt ihnen damit Anordnungsfreiheit. Neben diesem für die Strukturbildung meist vernachlässigbar kleinen Beitrag spielt die Konformation der Ketten selbst eine wichtige Rolle. Die Kettenstreckung wirkt also der Grenzflächenminimierung entgegen. Das Gleichgewicht zwischen beiden Größen sorgt für eine hochgeordnete Struktur, deren Geometrie vom Volumenverhältnis beider Komponenten bestimmt wird [46].

Das Phasenverhalten von Blockcopolymeren wird stark durch deren Zusammensetzung bestimmt. Die Form der Polymer/Polymer-Grenzfläche im Copolymer verändert sich mit Änderung der Kettenlängen der Komponenten. Die Entmischung geschieht auf der Längenskala der Molekulardimension, also 10 bis mehreren 100 nm. Welcher Geometrie diese Strukturen folgen, hängt vom Volumenbruch (bzw. ) der Komponente ab. Bei einem symmetrischen AB-Blockcopolymer ( ) wird eine stabile ebene Grenzfläche ausgebildet [47].

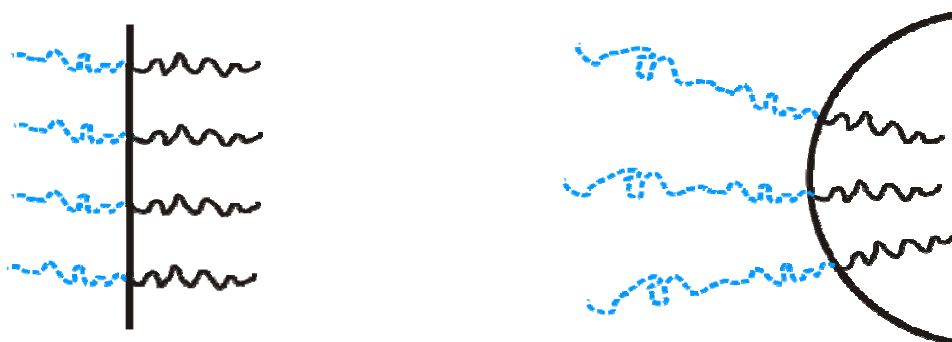


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der Kettenkonformation in mikrophasenseparierten AB-Diblocken mit stabile ebene Grenzfläche (links) für  $\phi_A = 0,5$  und stabile gekrümmte Grenzfläche für  $\phi_A = 0,3$  (rechts) [45].

Durch gezielte Kombination der Blöcke lassen sich die Eigenschaften der Polymere, aus denen die einzelnen Blöcke bestehen, kombinieren, z.B. lässt sich die



thermoplastische Verarbeitbarkeit mit elastomeren Eigenschaften durch Kombination von Hart- und Weichsegmenten im Blockcopolymer einstellen.

Aufgrund der Inkompatibilität der entsprechenden Homopolymere haben Blockcopolymer die Fähigkeit zur Selbstorganisation. Unterhalb einer kritischen Temperatur  $T_c$ , der sogenannten Ordnungs-Unordnungs-Temperatur, liegen die Blockcopolymerketten homogen durchmischt vor. Eine Makrophasenseparation ist nicht möglich, da die Polymerketten durch kovalente Bindungen miteinander verknüpft sind.

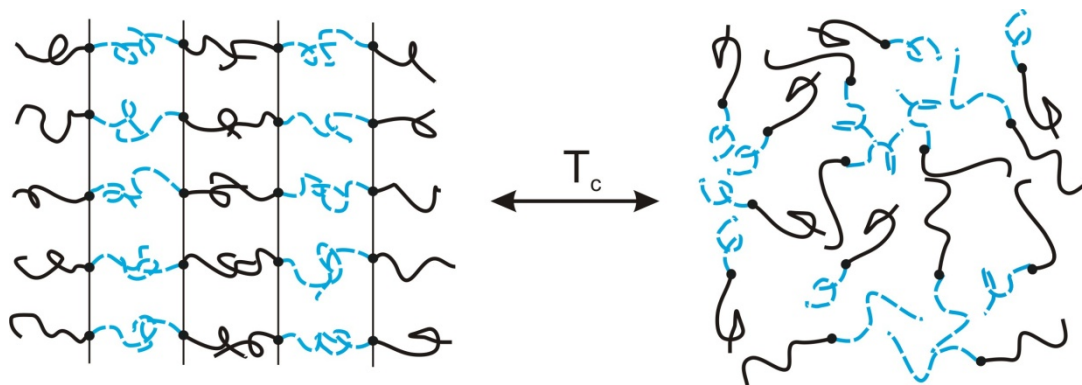


Abb. 2.6: Schematische Darstellung des geordneten und ungeordneten Zustandes in einem symmetrischen Diblockcopolymer mit lamellarer Struktur [45].

Die Mikrostruktur von Blockcopolymeren kann außerdem in rheologischen Prozessen orientiert werden [48][49]. Besonders hervorzuheben sind hier industrielle Prozesse, welche mit hohen Scherfrequenzen oder Scherraten (Deformationsgeschwindigkeit) arbeiten und dadurch nicht-lineare Effekte in den zu verarbeitenden Materialien verursachen [50][51]. Die Orientierung der Mikrostruktur zu einer Makrostruktur während eines rheologischen Prozesses beeinflusst maßgeblich die Eigenschaften des entstandenen Produktes. So können beispielsweise Doppelbrechung, mechanische Festigkeit und Permeabilität des Produktes von der mikroskopischen sowie makroskopischen Orientierung und somit von den Verarbeitungsbedingungen abhängen. Das Fließ- und Deformationsverhalten wird hierbei vornehmlich durch die wirkenden Kräfte, aber auch durch die Materialeigenschaften der dispersen und kontinuierlichen Phase sowie der Grenzflächenspannung bestimmt. Konsequenterweise sind die Rheologie der Einzelphasen wie auch Grenzflächenspannung, Dichte und die Eigenschaften von Blockcopolymer wichtige Einflussgrößen [52].

Das Phasenverhalten von Blockcopolymeren wird, wie oben erwähnt, stark durch deren Zusammensetzung, den Gesamtpolymerisationsgrad des Blockcopolymeren, die Segmentlänge und Segmentvolumina der Komponenten, sowie deren Unverträglichkeit zueinander bestimmt. Die Form der Polymer/Polymer-Grenzfläche

im Copolymer verändert sich mit Änderung der Kettenlängen der Komponenten. Bei einem symmetrischen AB-Blockcopolymer ( $\phi_A = \phi_B$ ) wird eine stabile ebene Grenzfläche ausgebildet. Wenn  $\phi_A \gg \phi_B$ , müssten die A-Ketten gestreckt werden, um eine ebene Grenzfläche zu bilden, wodurch die Konformationsentropie sehr groß wird. Deshalb bildet sich eine stabile gekrümmte Grenzfläche aus (Abb. 2.5) [53].

In Abhängigkeit vom Volumenanteil der Komponenten und dem Wechselwirkungsparameter, welcher durch die Temperatur und den Grad der Polymerisation und dem Grad der Asymmetrie der Segmentlängen beeinflusst wird, können sich lamellare (d), hexagonal-zylindrische (b) und kubisch-raumzentrierte (a) Morphologien sowie komplexere Strukturen wie die bikontinuierliche Gyroidstruktur (c) ausbilden (Abb. 2.7) [54].

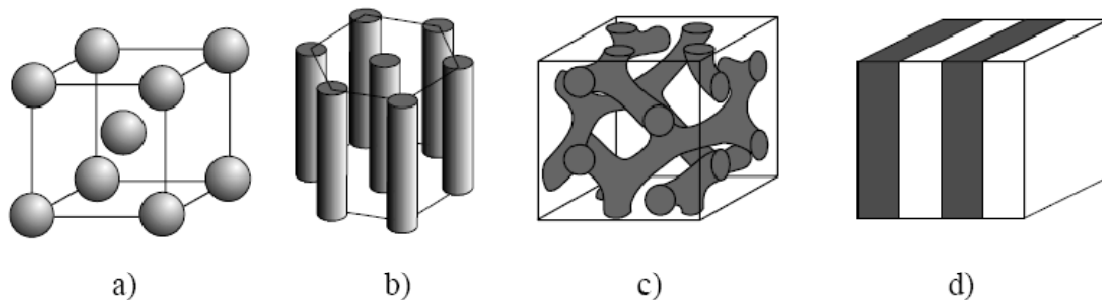


Abb. 2.7: Verschiedene geordnete Strukturen in AB-Diblockcopolymeren [54]. a) kubisch innenzentrierte (bcc) Kugeln, b) hexagonal angeordnete Zylinder, c) doppeltes Gyroidgitter, d) Lamellen aus beiden Phasen.

Sind die Blöcke von annähernd gleicher Länge, so bilden sich Lamellen aus. Bei zunehmender Asymmetrie findet zuerst ein Übergang zu einer bikontinuierlichen Phase statt, die dann in eine hexagonale Anordnung von Zylindern übergeht. Bei kleinen Blocklängenverhältnissen bilden sich schließlich sphärische Mizellen aus, die sich in einem innenzentrierten kubischen Gitter anordnen (Abb. 2.7).

Das Phasenverhalten von Polymermischungen und Blockcopolymeren kann durch die Flory-Huggins-Theorie beschrieben werden. Das Phasenverhalten des Blockcopolymer bestimmende Parameter ergeben sich aus dem Gesamtpolymerisationsgrad des Blockcopolymer  $N$  sowie deren Grad der Unverträglichkeit, definiert durch den Flory-Huggins-Segmentwechselwirkungsparameter  $\chi$ .

Wie experimentell ermittelt wurde, hat der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter  $\chi$  die folgende Temperaturabhängigkeit (siehe dazu Gleichung ((2.9)). wobei  $A > 0$  und  $B$  konstant ist.  $T$  bezeichnet die absolute Temperatur in Kelvin.

Um anhand von Parametern vorgegebener Blockcopolymerer Vorhersagen über die jeweilige Struktur treffen zu können, wurden verschiedene Theorien ausgearbeitet [45][55][56]. Eine sehr wichtige Größe bei der Vorhersage über die Ausbildung der Morphologien ist das Produkt  $\chi N$ , welches angibt, wie stark die Mikrophasenseparation des Blockcopolymeren ist.  $N$  ist der Gesamtpolymerisationsgrad des Blockcopolymeren. Man unterscheidet den Grenzfall des "weak-segregation-limit" (WSL,  $\chi N \ll 10$ ) von dem "strong-segregation-limit" (SSL,  $\chi N \gg 10$ ). Nimmt das Produkt  $\chi N$  ungefähr einen Wert 10 an, so bewirken kleine Änderungen dieses Parameters einen Übergang von einem ungeordneten in ein geordnetes System ( bei  $\phi_A = \phi_B$  ). Der Übergang von ungeordneter Mischphase zu geordneter Phase wird als Mikrophase Separation Transition (MST) oder Order Disorder Transition (ODT) bezeichnet. Für Zweiblockcopolymerer wurde von Leibler  $\chi N = 10,5$  bestimmt [55].

Eine Verbindung von SSL und WSL in einer gemeinsamen Theorie wurde von Matsen und Bates vollzogen [57][58]. Abb. 2.8 zeigt das von ihnen aufgestellte Phasendiagramm mit den Stabilitätsbereichen für verschiedene Morphologien. Dieses beschreibt die Zustandsbereiche der verschiedenen Phasen in Abhängigkeit von  $\phi$  vom WSL bis zu hohen  $\chi N$ -Werten.

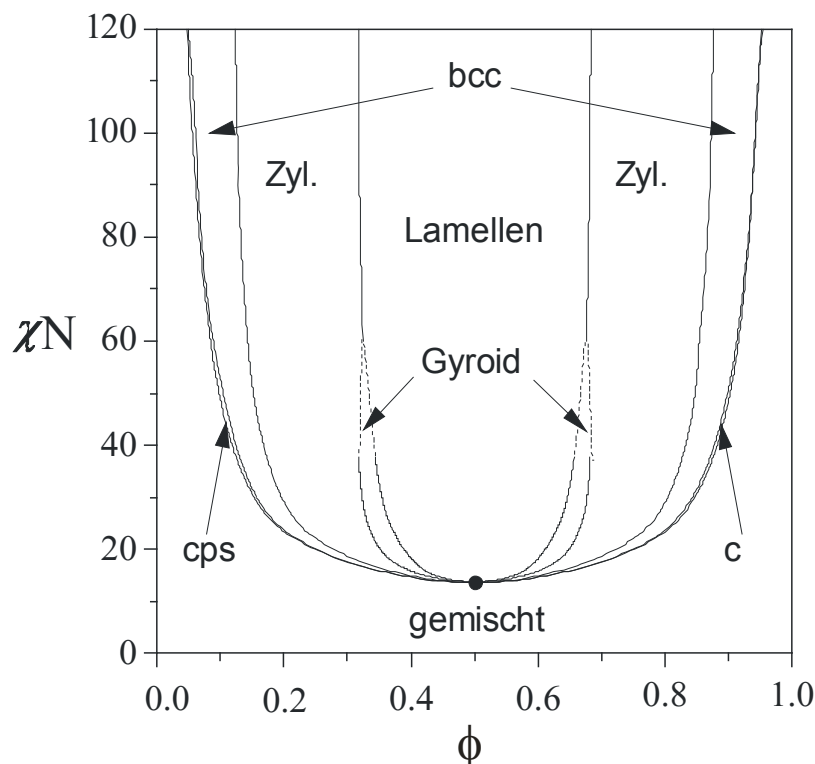


Abb. 2.8: Phasenzustandsdiagramm für Blockcopolymer-Morphologien nach Matsen und Bates in Abhängigkeit von  $\chi N$  und  $\phi$ : bei den gestrichelten Linien handelt es sich um extrapolierte Stabilitätsgrenzen für die Gyroid-Phase [59].

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Mikrophasenseparation von Zweiblockcopolymeren von der Unverträglichkeit der Polymerblöcke ( $\chi$ ), dem Polymerisationsgrad des Blockcopolymeren und der Temperatur beeinflusst wird. Die Art der entstehenden Morphologie wird von der Zusammensetzung des Blockcopolymeren (Blocklängenverhältnis) bestimmt, während die Größe der Domänen im Wesentlichen vom Polymerisationsgrad der Polymerblöcke abhängt.

Die Anwesenheit eines teilkristallinen Blocks, im Unterschied zu amorphen Blockcopolymeren, erhöht die Komplexität der Mikrophasenseparation. Teilkristalline Blockcopolymeren tendieren zur Ausbildung lamellarer Strukturen, auch wenn deren kristalliner Bestandteil nur 12 % beträgt [60]. Es wurde jedoch über kugelförmige und zylindrische Mikrophasen berichtet [61]. Es gibt die Möglichkeit einer senkrechten und einer parallelen Orientierung der kristallinen Lamellen zur Phasengrenze, wie es in Abb. 2.9 gezeigt ist [62].



Abb. 2.9: Schematische Darstellung der kristallinen Lamellen in Zweiblockcopolymeren mit Kettenfaltung (a) senkrecht zur Phasengrenze (b) parallel zur Phasengrenze [62].

Wiesner und Mitarbeiter [63] untersuchten Ordnungs-Ordnungs-Übergänge (ODT) von Polyethylenoxid-*b*-polyisopren PEO-PI-Diblockcopolymeren. Für (PEO-PI) konnte mit Hilfe von Röntgenkleinwinkel- und Röntgenweitwinkelstreuungs-Experimenten eine senkrechte Orientierung der PEO-Kristalllamellen nachgewiesen werden [62].

Die ausgebildeten Strukturen hängen von der Probenpräparation ab. Aus der Schmelze sind die Kristallisationstemperatur, die Geschwindigkeit mit der abgekühlt wird, sowie die Glasübergangstemperaturen der amorphen Blöcke ausschlaggebend [62].

## 2.3 Diffusion von Blockcopolymeren

Die Blockcopolymer-Systeme bilden einen Übergang zwischen harten Kugeln und Sternmolekülen, wobei das Verhalten durch die Wahl der Polymere sehr stark beeinflusst werden kann.

Nachfolgend wird auf bereits gut bekannten Diffusionsmodelle von Polymerketten und Kolloiden (harte Kugeln) kurz eingegangen.

Allgemein wird die Diffusion durch die zwei Fick'schen Gesetze beschrieben. Das 1. Fick'sche Gesetz beschreibt einen Materialstrom  $j(x)$  in Abhängigkeit vom zeitlich konstanten Konzentrationsgradienten  $\partial c / \partial x$ .

$$J(x) = -D \frac{\partial c(x)}{\partial x} \quad (2.14)$$

Die Proportionalitätskonstante ist dabei der Diffusionskoeffizient  $D$ . Die Betrachtung erfolgt hier eindimensional. Für sich mit der Zeit ändernde Gradienten erhält man unter Berücksichtigung der Massenerhaltung ( geschlossenes System ) das zweite Fick'sche Gesetz:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.15)$$

Der Diffusionskoeffizient ist abhängig von der Viskosität  $\eta$  des umgebenden Mediums, der Größe und Gestalt der diffundierenden Partikel und der Temperatur  $T$ . Für den Diffusionskoeffizienten kugelförmiger Teilchen gilt die Stokes - Einstein - Beziehung.

$$D = \frac{kT}{n\pi\eta R_h} \quad (2.16)$$

mit,

$R_h$ : hydrodynamischer Radius

$k$  : Boltzmann Konstante

$n = 4$  (slip - boundary) bzw.  $n = 6$  (stick - boundary) (siehe Text )

Die Konstante  $n$  hängt vom Größenverhältnis der diffundierenden Partikel in Relation zur Umgebung ab. Ist die Größe der Matrix Partikel in der gleichen Größenordnung wie die der diffundierenden Teilchen, gilt  $n = 4$ . Man bezeichnet dies als „slip - boundary“ - Bedingung, da in diesem Fall Partikel und Lösungsmittel unabhängig

voneinander diffundieren. Sind die diffundierenden Teilchen größer als die Matrix hat man „stick - boundary“ - Bedingungen (  $n = 6$  ).

Typisch für die Fick'sche Diffusion ist, dass die Grenzschichtbreite  $\sigma$  proportional zu  $\sqrt{t}$  ist.

$$\sigma = \sqrt{2Dt} \quad (2.17)$$

Fick'sche Diffusion ereignet sich bei Polymeren ab dem Zeitpunkt, bei dem die Grenzschichtbreite  $\sigma$  grösser wird, als die Größe eines Polymerknäuels. Auf kurzen Zeitskalen folgen Polymere nicht den Gesetzen der Fick'schen Diffusion. Hier kommt der Einfluss der besonderen Abmessungen der Polymere zum Tragen. Jedes Polymer hat ein charakteristisches Molekulargewicht  $M_c$ . Das kritische Molekulargewicht  $M_c$  bezeichnet die Mindestkettenlänge, ab der die Bildung von Verschlaufungen die Viskosität erhöht. Deren Viskositätsabhängigkeit vom Molekulargewicht ist dann nicht mehr linear, sondern  $\eta \propto M^3$ ,  $M > M_c$  [64].

Ausgehend von dem Bild der Röhre wurde das sogenannte Reptationsmodell vorgeschlagen, um die Viskoelastizität und die Diffusion in konzentrierten Polymerlösungen und -schmelzen zu beschreiben [65] [66]. Dabei wird eine Kette betrachtet, die durch die Verschlaufungen mit anderen Ketten nur einen eingeschränkten Raum zur Verfügung hat, um sich zu bewegen (Abb. 2.10).

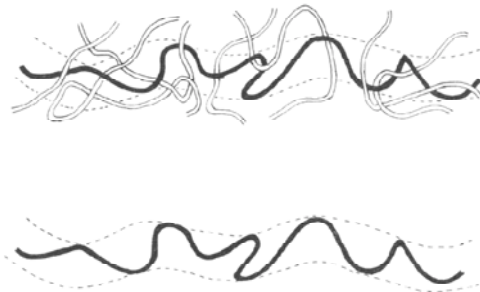


Abb. 2.10: Darstellung der Reptation einer Polymerkette, entnommen aus [29].

- Verschlaufungen mit anderen Ketten behindern die Diffusion.
- Bewegung der Polymerkette nur innerhalb einer fiktiven Röhre möglich.
- Spezieller Bewegungstyp: Diffusion nur über Bewegung der Kettenenden, während andere Konformation unverändert bleibt.

Parallel zu der Röhre kann sich die Kette in schnellen, kurzen Bewegungen hin- und herschlängeln. Mittelt man über diese Bewegung, so erhält man die mittlere Position des Polymers und den kürzesten Weg zwischen den Kettenenden. Außerdem bewegt sich die Kette aufgrund der Brownschen Molekularbewegung entlang der Kettenachse. Nach einer gewissen Zeit wird sich die betrachtete Kette vollständig

aus der Röhre herausbewegt haben und sich in einer neuen, durch neue Verschlaufungen anders geformten Röhre befinden.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Langzeitdiffusion wird gut durch die phänomenologische Theorie des Freien Volumens beschrieben [67]. Die Basisgleichung der Theorie ist die Doolittle Gleichung:

$$D(\phi) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{k}{1/\phi - 1/\phi_0}\right) \quad (2.18)$$

Sie beschreibt die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten  $D$  vom Volumenbruch der Teilchen  $\phi$ .  $D_0$  ist der Diffusionskoeffizient in idealer Verdünnung,  $\phi_0$  der Volumenbruch, bei dem jegliche Bewegung eingefroren ist, und  $k$  ein Parameter, der ein Maß für die Weichheit des Wechselwirkungspotentials ist (je größer  $k$  desto weicher die Partikel) [68]. Je länger die Ketten sind, desto mehr Verschlaufungen treten auf. Der Wert  $M_c$  hängt maßgeblich von der Struktur des Polymers ab, da Seitenketten einen Einfluss auf die Beweglichkeit der Ketten haben [69] [29] [70] [71] [28].

In der Kunststoffverarbeitung spielen Diffusionsvorgänge an der Grenze zwischen Polymeren eine große Rolle. Grenzflächen entstehen beispielsweise beim Spritzgießen oder Extrudieren von Formteilen.

Neben dem Aggregatzustand und damit gleichbedeutend mit der Lage der Glasübergangstemperaturen ist die Mischbarkeit die zweite Voraussetzung für die gegenseitige Diffusion von Polymeren [72]. Im Folgenden werden daher theoretische und experimentelle Methoden zur Bestimmung des Mischungsverhaltens von Polymeren kurz erläutert.

## 2.4 Kriterien zur Bestimmung der Mischbarkeit

Im Folgenden soll eine Übersicht über die verschiedenen experimentellen Methoden zur Bestimmung des Mischbarkeitsverhaltens gegeben werden. Die am häufigsten angewandten Analyseverfahren untersuchen das optische bzw. mechanische Verhalten sowie die Lage der Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ([73], [74]).

Weiterhin werden auch mikroskopische Verfahren, vor allem die Transmissionselektronenmikroskopie eingesetzt, wobei jedoch die komplexe Probenpräparation sowie die schwierigen Kontrastverhältnisse eine allgemeine Anwendung verhindern. Der Vorteil dieser Methode ist darin zu sehen, dass sie die

direkte Untersuchung auf mikroskopischer Ebene erlaubt, während die erstgenannten Verfahren als Ergebnis makroskopische Größen liefern.

Das optische Verhalten einer Polymermischung ist ein häufig genutztes Kriterium ([73], [75]). Filme aus mischbaren Polymerkombinationen sind optisch klar. Aus dem Auftreten von Trübungen oder sogar großflächig verschiedenen Phasen muss hingegen auf Inkompatibilität geschlossen werden. Diese Methode ist sehr empfindlich gegenüber kleinsten Veränderungen der Zusammensetzung [76].

Obwohl mischbare Systeme immer optisch klare Probekörper ergeben, ist der Umkehrschluss nicht gültig, da die Opazität nicht mischbarer Polymerpaare verdeckt werden kann, wenn die Domänen Abmessungen kleiner den Wellenlängen des sichtbaren Lichts aufweisen oder die Brechungsindices der beteiligten Komponenten sehr ähnlich sind.

Das gebräuchlichste Verfahren zur Bestimmung des Mischbarkeitsverhaltens ist die Analyse der Glasübergangstemperatur. Tritt nur ein Übergang bei einer Temperatur auf, die zwischen den  $T_g$ -Werten der reinen Polymere liegt, so ist eindeutig von Mischbarkeit auszugehen.

Weist eine Polymermischung dagegen zwei Glasübergänge bei den gleichen Temperaturen wie die reinen Komponenten auf, liegt vollständige Unmischbarkeit vor.

Alle anderen Fälle, in denen zwar zwei Übergänge auftreten, diese aber gegenüber den reinen Polymeren aufeinander zu verschoben sind, zeigen eine partielle Mischbarkeit an.

Als Einschränkung ist anzumerken, dass die Glasübergangstemperaturen der einzelnen Komponenten eine genügend große Differenz aufweisen müssen, da ansonsten eine Auflösung der Signale schwierig oder sogar unmöglich werden kann. In der Regel wird eine Temperaturdifferenz von  $\Delta T_g \approx 20$  als ausreichend angesehen [73].

Das Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen liefert wichtige Informationen zur Aufklärung der Beziehung zwischen makroskopisch mechanischen Eigenschaften und molekularen Strukturen sowie der Entschlüsselung komplexer Bewegungsabläufe innerhalb der Makromoleküle oder der durch sie aufgebauten Überstrukturen [52]. Mit Hilfe einer breiten Palette an Messungen können die charakteristischen Eigenschaften von Kunststoffen (Fließverhalten, rheologisches Verhalten) analysiert werden.



## 3 Problemstellung und Vorgehensweise

Eine wichtige Grundlage für die Herstellung von PP/PA-Mehrschichtfolien mit verbesserten mechanischen, optischen und permeationstechnischen Eigenschaften war der Zusatz eines sog. Haftvermittlers (PE-PEO) zu einem der Schichtmaterialien, so dass auf die Coextrusion zusätzlicher Haftvermittlerschichten verzichtet werden kann [3].

Um die Kompatibilisierung von heterogenen Polymerblends mit Diblockcopolymeren zu erzielen, wurde von Özen zuerst ein binärer Polymerblend bestehend aus einem Homopolymer (Polypropylen) und einem kommerziellen Diblockcopolymer (PE-PEO) betrachtet [3]. Da die Blendmorphologie die Eigenschaften der Materialien entscheidend beeinflussen, sollten zuerst Phasenverhalten der PP / HV Blends sowie die Anreicherung des Blockcopolymeren an der PP-Oberfläche untersucht werden. Aus der Literatur [77] ist hinreichend bekannt, dass aufgrund des unterschiedlichen chemischen Aufbaus sich PP und PE nicht miteinander mischen lassen. Eine weitere Zunahme der Unmischbarkeit tritt insbesondere dann ein wenn die Molmasse der PP viel höher ist als von PE. Im Kontrast dazu beschreibt Özen in seiner Arbeit, dass durch Beimischen von niedrigmolekularem PE zu PP eine homogene Mischung von PP/PE entsteht.

Die Versuche kommerziell erhältliches PE-PEO als Haftvermittler einzusetzen waren, aufgrund der geringen Mischbarkeit des Polyethylen-Blocks mit dem PP, nur bedingt erfolgreich. Ein Polymerblock, der dem Polypropylen strukturell ähnlich ist und höhere Molmasse im Vergleich zu PP aufweist, sollte die Mischbarkeit verbessern (siehe dazu Kapitel 1.2). Möglichen Strukturen des unpolaren Haftvermittler-Blocks zeigt die folgende Abbildung(Abb. 3.1).[78]

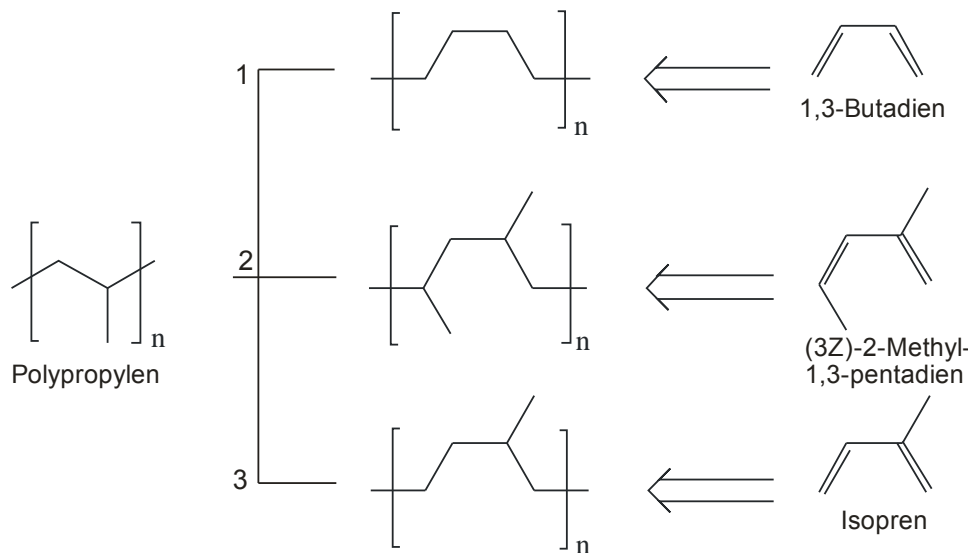


Abb. 3.1: Mögliche Strukturen des unpolaren Haftvermittler-Blocks. Weg 1 führt zu Polyethylen-Block, welches geringe Mischbarkeit mit Polypropylen aufweist. Der über den Weg 2 erhaltene Block entspricht zwar dem PP, allerdings ist das Monomer schwer zugänglich. Nach Weg 3 wird ein Polymer erhalten, das dem PP ähnlich ist und aus einem gängigen Monomer (Isopren) zugänglich ist.

Erhöht man die Kettenlänge der Additive, so erreicht man bekanntlich [79][80] eine bessere Verträglichkeit zwischen Matrixpolymeren und Additive. Da die Verschlaufungen die Verträglichkeit zwischen Matrix-Polymeren und Blockcopolymeren weiter erhöhen, kam die Idee auf Blockcopolymeren oberhalb dieses Molekulargewichtes einzusetzen.

In der Literatur ist bekannt [81], dass das für Verschlaufungen notwendige kritische Molekulargewicht für PP bei 7000 g/mol, für Polyisopren bei 5000 g/mol, für PE bei 4000 g/mol, für PEP bei 1660 g/mol [82], für PEO 4400 g/mol und für PA 6,6 bei 4000-5000 g/mol liegt. Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse wäre es vorteilhaft, ein Blockcopolymer mit längeren Blöcken zu synthetisieren um dadurch die Anreicherung des Haftvermittlers in der Grenzfläche und durch Verschlaufung eine bessere Haftung zwischen PP- und PA-Schichten zu gewährleisten. Hier sind die Molekülsegmente in der Lage, teilweise in die jeweilige Phase zu diffundieren und so Verschlaufungen, also mechanische Verhakungen, zu bilden [83]. Zudem sollte wegen der höheren Molekulargewichten die Verträglichkeit mit Polypropylen verbessert werden. Je länger die Ketten sind, desto mehr Verschlaufungen treten auf. [69].

Die Molmasse des verwendeten PP betrug ca. 5000 g/mol. Nach Kapitel 1.2 sollte deshalb der mit PP verträglicher PEP-Block gleiche oder höhere Molmasse besitzen um eine möglichst gute Verträglichkeit zwischen beiden Komponenten zu erzielen. Folglich sollte bei PEP ( $M_c = 1660$  g/mol) die Kette mehrmals verschlaucht sein und somit zusätzlich zur Phasenbindung beitragen.

Die Synthese des Monomeren (3Z)-2-Methyl-1,3-pentadien ist schwierig. Der Weg über Isopren ermöglicht die Synthese eines dem PP strukturell ähnlichen Polymers. Die Struktur von synthetischem Polyisopren wird stark durch das Polymerisationsverfahren beeinflusst [84]. Neben 1,4-Polyisopren treten 1,2- und 3,4-Verknüpfungen auf. In unpolaren Lösungsmitteln mit Lithium-Metall oder -Alkyl als Initiator entsteht Polyisopren mit großem (90-96%) 1,4-cis-Gehalt.

Das resultierende Polyisopren kann durch Hydrierung in ein Polyolefin überführt werden. Der hydrierte Polyisopren hat einen hohen Anteil an Ethylen-Propylen-Sequenzen und wird deshalb in der Arbeit als Poly((ethylen-*alt*-propylen) (PEP) bezeichnet. Auf die Synthese des Poly((ethylen-*alt*-propylen)-*b*-oxyethylen (PEP-PEO) wird in Kapitel 4 näher eingegangen.

Wie im vorigen Kapitel ausführlich angesprochen, wird der amphipolare Haftvermittler in einer Variante einem der beiden Basismaterialien (entweder PA, oder PP) beigemischt. Diese Polymer/HV-Mischung wird anschließend mit der anderen Polymer-Komponente (PA) zusammengeführt.

Beim Einmischen von z. B. PE/PEO-Blockcopolymeren ins PP sollte sich der Haftvermittler aufgrund der unterschiedlichen Polarität der Blöcke infolge der Entmischung präferentiell auf der Oberfläche des PP anreichern, wobei sich die PEO-Blöcke zur Luftgrenzfläche orientieren werden. Da die Oberflächenenergie des PEO im Vergleich zu PP größer ist, wird durch Zugabe des PE/PEO-Blockcopolymeren die Oberflächenenergie des PP erhöht. Infolgedessen werden die Oberflächenenergien der PP- und PA-Basismaterialien, die im Formgebungsschritt zusammengeführt werden, angeglichen. Die Grenzflächenspannung wird zwischen PP und PA herabgesetzt und dadurch eine Verträglichkeit an der PP/PA-Grenzfläche erzielt [3]. Die im vorangegangenen Kapitel vorgestellte Arbeit von Özen [3], liefert möglicherweise die Erkenntnisse über das Phasenverhalten und Oberflächenverhalten in PP/PE-PEO-Polymerblends. Zur Aufstellung von Eigenschafts-Beziehungen, wie Phasenverhalten und die Anreicherung des Blockcopolymeren an der PP-Oberfläche, wurden gezielt Modellsysteme mit definierter Zusammensetzung der Blendkomponente, chemische Struktur (Blockverhältnis, Molmasse) des zugesetzten Haftvermittlers sowie die Temperatur und die Schergeschwindigkeit ausführlich untersucht. Die bereits vorgestellte Arbeit von Özen hat gezeigt, dass PE/PEO-Blockcopolymere als Phasenvermittler nicht geeignet sind. Die vorliegende Arbeit soll durch die Synthese von chemisch zu Polypropylen möglichst ähnlichen Blockcopolymeren PEP-PEO und Verwirklichung von gleichen Zusammensetzungen der Blends, die bereits bekannten Ergebnisse auf eine breitere Basis stellen.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Dynamik in Blockcopolymer - Homopolymer - Blends mit Molekulargewichten oberhalb der kritischen Molmasse für Verschlaufungen. Das Homopolymer kann hier als hochmolekulares „Lösungsmittel“ angesehen werden. Ziel dieser Arbeit ist es, Das Phasenverhalten, das thermische

Verhalten sowie die Oberflächeneigenschaften der Blends bestehend aus PP und Blockcopolymeren (PEP-PEO) zu untersuchen.

Um zu einem besseren Verständnis zu gelangen, soll an dem Blendsystem PEP-PEO / PP durch geschickte Wahl der Blendzusammensetzung sowie Blockcopolymerlänge eine Quantifizierung der Eigenschaften der Blends ermöglicht werden.

Zu diesem Zweck sollte ein amphiphiler Haftvermittler PEP-PEO synthetisiert werden, der mit Hilfe eines Zweischneckenextruders als integrales Additiv dem Polypropylen zugemischt wird.

Im Wesentlichen sind folgende Probleme zu lösen:

- Die Synthese des Blockcopolymeres Poly((ethylen-alt-propylen)-b-oxyethylen) soll durch anionische Polymerisation von Isopren und Ethylenoxid erfolgen. Von Reichel [78] wurde festgestellt, dass das Poly((ethylen-alt-propylen)-b-oxyethylen) über das Poly(isopren-b-oxyethylen) als Zwischenstufe und dessen anschließende Hydrierung nicht zugänglich ist. Daher soll der Isoprenblock zuerst hydriert, danach soll der Ethylenoxidblock aufgebaut werden.
- Um zu untersuchen, ob die thermischen und Oberflächeneigenschaften der Blends vom Molekulargewicht der Additive abhängen, sollen Blockcopolymerer in unterschiedlichen Molekulargewichten synthetisiert und charakterisiert (NMR, DSC, TGA) werden.
- Die Blends sollen durch Extrudieren von PP mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an verschiedenen Blockcopolymeren (1 bis einschl. 20 Gew.-%) hergestellt werden.
- Die generierten Polymerblends sollen bezüglich ihrer Oberflächen, rheologischen und thermischen Eigenschaften sowie hinsichtlich der generierten Morphologie umfassend charakterisiert werden.
- Die zu untersuchenden Blends sollen über einen weiten Frequenz- und Temperaturbereich rheologisch charakterisiert werden, da die Wirkungsweise eines Blockcopolymeren auf das Fließverhalten des Polymerblends noch weitgehend ungeklärt ist.
- Die Temperatur-Abhängigkeit der Grenzflächenspannung ist zusätzlich von Bedeutung. Unter diesem Aspekt ist eine weitere Voraussetzung für die rheologischen Untersuchungen die Einhaltung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips (TTS) der Systeme. Daher soll das TTS anhand einer Blendreihe genauer untersucht werden.
- Anhand von Modellstudien soll der Einfluss verschiedener Parameter, wie z.B. die chemische Struktur (Blockverhältnis, Molmasse) und die Menge des zugesetzten Haftvermittlers sowie die Temperatur und die Schergeschwindigkeit auf das Phasenverhalten und die Anreicherung des Blockcopolymeren an der PP-Oberfläche untersucht werden.

## Problemstellung und Vorgehensweise

- Über rheologische Modelle soll dann versucht werden, die rheologische Ergebnisse mit denen der Oberflächenpolarität zu korrelieren. Die Korrelation soll zum Verständnis der Wirkungsweise der Blockcopolymeren als Phasenvermittler beitragen.
- Als analytische Methoden zur Oberflächen- und Grenzflächencharakterisierung soll die FT-IR-Spektroskopie mit einer ATR-Einheit eingesetzt werden, um den Nachweis der Oberflächenmodifizierung durch eine Phasenseparierung des Systems Polymer/HV zu erbringen.
- Ergänzend zu diesen Oberflächenanalysen sollen die Polymer/HV-Mischungen (Bulkmaterialien) mittels Wärmeflusskalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry (DSC)) hinsichtlich des Phasenverhaltens untersucht werden.
- Basierend auf der Perkolationstheorie soll ein Aggregationsmodell diskutiert werden, das das rheologische Verhalten der Blends in der Nähe des Umwandlungspunktes sowie in weiterer Entfernung dazu mathematisch und physikalisch sinnvoll beschreibt.
- Alle erhaltenen Ergebnisse werden mit den von Özen untersuchten Blendsystemen verglichen.



# 4 Synthese und Charakterisierung

## 4.1 Darstellung von Blockcopolymeren

Die Blockcopolymeren können grundsätzlich auf unterschiedlichem Wege synthetisiert werden [85][86], mit der kontrollierten radikalischen Polymerisation wie Nitroxide-Mediated Radical Polymerization (NMRP), die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) und auch Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization (RAFT) [87], Gruppenübertragungs-Polymerisation, polymeranaloge Umsetzungen oder durch die Ringöffnungsmetathesepolymerisation („ring opening metathesis polymerisation“ (ROMP)) [86].

Die lebende radikalische Polymerisation durch Atomtransfer (ATRP) basiert auf der in der organischen Chemie bekannten Übergangsmetallkatalysierten Atom Transfer Radical Addition (ATRA) [88] und wurde 1995 von Matyjaszewski erstmals beschrieben [89].

Ein sehr großes Interesse gilt in neuester Zeit der „lebenden“ kontrollierten radikalischen Polymerisation, die weniger empfindlich gegenüber Verunreinigungen und Luftsauerstoff ist und in der Industrie schon die Anwendung gefunden hat [90][91][92]. Das Prinzip der Polymerisation beruht darauf, dass ein dynamisches Gleichgewicht zwischen einer relativ kleinen Anzahl an wachsenden freien Radikalen und einer großen Anzahl an deaktivierten „schlafenden“ Spezies erzeugt wird [93]. Damit können die irreversible Kettenübertragung und der Kettenabbruch zwar nicht vollständig verhindert, aber stark zurückgedrängt werden.

Über die ROMP ist die Synthese von definierten Kettenlängen in Makromolekülen aufgrund des "lebenden" Charakters dieser Polymerisation möglich [94]. Ausgehend von über Diels-Alder-Reaktionen hergestellten Monomeren können amphiphile Blockcopolymeren mit definierten Kettenlängen synthetisiert werden [95].

Eine gängige und am längsten bekannte Methode für die Synthese der Blockcopolymeren mit definierter Struktur ist jedoch die lebende anionische Polymerisation. Die bahnbrechenden Forschungsleistungen auf diesem Gebiet durch Szwarcz in den 50-iger Jahren des letzten Jahrhunderts haben einen maßgeblichen Beitrag zur Etablierung der Blockcopolymeren geleistet [95]. Die „lebende“ anionische Polymerisation lässt sich für eine Vielzahl von vinylgruppenhaltigen Monomeren realisieren [96]. „Lebend“ bedeutet dabei, dass bei einer Polymerisation weder Kettenabbruch- noch irreversible Übertragungsreaktionen auftreten. Es findet lediglich eine Kettenwachstumsreaktion statt und die Kette wächst so lange, bis kein Monomer mehr vorhanden ist oder durch die Zugabe eines Abbruchreagenzes das aktive Zentrum deaktiviert wird. Nach der vollständigen Umsetzung des Monomeren

zu Makromolekülen mit definierter Molmasse liegen die Kettenenden weiterhin aktiv vor. Somit ist durch gezielten Zusatz von Abbruch-Reagenzien die Funktionalisierung von Homopolymeren [97] oder durch sequentielle Zugabe von Monomeren die Herstellung von Blockcopolymeren [98] möglich. Wichtige Monomere für die anionische Polymerisation sind Styrol- und verschiedene Styrol-derivate, Butadien, Isopren, Ethylenoxid, Acrylnitril sowie Vertreter aus den Monomerklassen der Methacrylate, Acrylate und Acrylamide etc. Die Synthese von Pfropf- und Blockcopolymeren kann beispielsweise durch Copolymerisation der entsprechenden Monomeren erfolgen. Ein Beispiel hierfür sind die Monomere Isopren und Ethylenoxid, die durch anionische Polymerisation in Blockstruktur copolymerisiert werden können. Für die Synthese anderer Blockcopolymerer ist es zudem möglich, die unterschiedlichen Polymerisationsarten zu kombinieren.

Ein Nachteil der anionischen Polymerisation besteht darin, dass die Polymerisation in einem absolut trockenen und luftfreien Medium durchgeführt werden muss. Kleinste Spuren von Wasser oder Sauerstoff führen bereits zu irreversiblen, unerwünschten Terminierungen bei den wachsenden Polymerketten.

Für die Synthese der Blockcopolymerer auf Basis von Polyisopren und Polyethylenglykol gibt es grundsätzlich zwei verschiedene Ansatzmöglichkeiten. Dabei werden die beiden unterschiedlichen Blöcke über die Anionische Polymerisation entweder in einer sequenziellen Reaktion nacheinander aufgebaut oder in einer Zweistufenreaktion hergestellt.

Im ersten Fall wird die Polymerisation von Isopren mit einem geeigneten Initiator gestartet und nach vollständigem Monomer-Umsatz mit Ethylenoxid fortgesetzt. Nach Abbruch dieser Reaktion wird Poly(isopren-b-oxiethylen) erhalten. Allerdings entstehen bei der Polymerisation von Isopren (2-Methyl-1,3-butadien) in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen Polymere mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften. Ursache für diese Unterschiede sind verschiedene Verknüpfungsmöglichkeiten des Isoprens, die durch die Wahl der Reaktionsbedingungen gesteuert werden können. In Abb. 4.1 sind die verschiedenen Strukturisomere des synthetischen Polyisoprens gezeigt.



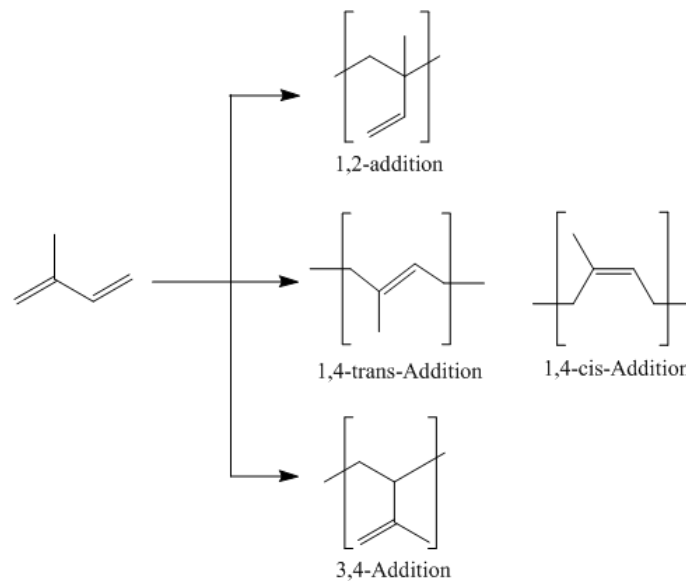


Abb. 4.1 Die Struktur von Polyisopren wird stark durch das Polymerisationsverfahren beeinflusst.

Die Struktur von synthetischem Polyisopren wird stark durch das Polymerisationsverfahren beeinflusst [84]. Technisch erfolgt die Herstellung durch Isopren-Polymerisation in Gegenwart von Lithiumalkylen in Kohlenwasserstoffen, wobei ca. 95% 1,4-cis-Polyisopren und ca. 5 % 3,4- Polyisopren entstehen.

In unpolaren Lösungsmitteln mit Lithium-Metall oder -Alkyl als Initiator entsteht Polyisopren mit großem (90-96%) 1,4-cis-Gehalt. Bestimmend für das Verhältnis der verschiedenen Additionsmöglichkeiten scheint die Stärke der Polarisierung der Alkyl-Lithium-Bindung zu sein [84][99]. Die Koordination des Isoprens erfolgt in cisoider Konformation als 2-zähliger Ligand:



Abb. 4.2: Die Koordination des Isoprens an Alkyl-Lithium-Verbindung.

Wird die Synthese der Poly(isopren-b-oxiethylen) auf dieser Weise mit Butyllithium als Initiator durchgeführt, reagiert das lebende Polyisoprenylanion lediglich mit einem Ethylenoxidmolekül. Grund hierfür ist die starke Lithium-Sauerstoffbindung [99][100][101]. Mittels massenspektroskopischer Untersuchungen („Matrix Assisted Laser Desorption Ionization – Time of Flight Mass Spectroscopy“, MALDI-TOF MS) an Polystyrol, das mit Ethylenoxid terminiert wurde, konnte gezeigt werden, dass die Anlagerung weiterer Ethylenoxideinheiten erst nach langen Reaktionszeiten (bis zu

vier Wochen) auch mit Lithium als Gegenion erfolgt [102]. Daher ist die Methode über Organolithiumverbindungen als Initiator für die Polyethylenoxidblockaufbau nicht geeignet.

B. Eßwein und M. Möller [103] ist es gelungen, mit Butyllithium als Initiator zunächst den Polyisopren-Block auch mit lebenden Ketten herzustellen und anschließend den Poly(ethylenoxid)-Block anzupolymerisieren. Phosphazenenbase *t*-Bu-P<sub>4</sub> wurde als Komplexierungsmittel für das Lithiumgegenion verwendet. Bei dieser Reaktion wird zuerst Isopren mit dem Butyllithium als Initiator polymerisiert und das entstandene Polyisoprenylanion mit Ethylenoxid terminiert. Nach der Zugabe von *t*-Bu-P<sub>4</sub>-Base wird das Lithiumkation komplexiert und die Polymerisation mit Ethylenoxid fortgesetzt.

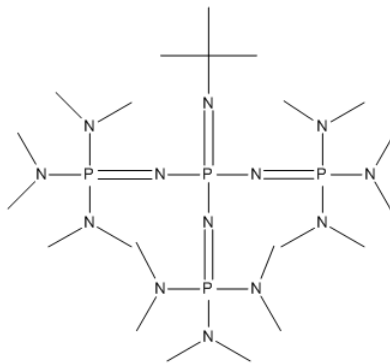


Abb. 4.3: Struktur von *t*-Bu-P<sub>4</sub>-Base. Diese Base wird zur Komplexierung von Lithiumkationen verwendet.

Diese Erkenntnisse bildeten die Grundlage für die Herstellung von Poly(butadien-*b*-oxyethylen) und Poly(isopren-*b*-oxyethylen) in THF, die von S. Förster und E. Krämer beschrieben wurden [101]. G. Floudas et al führten entsprechende Synthesen von Poly(isopren-*b*-oxyethylen) in Benzol durch [104].

Ein anderes Konzept wird von J. Allgaier et al beschrieben [99]. Hier wird Poly(isopren-*b*-oxyethylen) in einer Zweistufenreaktion dargestellt. Die Kombinationen der Blöcke werden durch die Funktionalisierung der Kettenenden durch die Zugabe von Ethylenoxid, die dann als Startpunkt für einen weiteren Polymerblock dienen, erreicht. Im ersten Schritt wird also am Ende der Reaktion der Kettenabbruch nach einer gewünschten Endfunktionalisierung herbeigeführt, wodurch das entstandene Polymer an seinem Ende eine Hydroxyfunktion erhält. Das so erhaltene Makromonomer wird in einem zweiten Schritt in ein Anion mit Kalium als Gegenion überführt. Der Aufbau des Oxyethylenblocks kann auf diesem Weg erfolgen. Zur Überführung des Makromonomers in die entsprechende Kaliumverbindung wird Cumylkalium verwendet. Letzteres lässt sich aus 2-Methoxy-2-phenyl-propan (Cumylmethylether) und einer Natrium-/Kalium-Legierung darstellen [105][106].

G. Floudas et al beschreibt die Überführung des Makromonomers in das Kaliumalkoholat mittels Naphthylkalium. Letzteres lässt sich aus Naphthalin und Kalium darstellen [107].

#### 4.1.1 Poly(ethylen-alt-propylen)

Die Olefinpolymere lassen sich aus entsprechenden ungesättigten Polymeren bzw. Blockcopolymeren einleitend durch Hydrierung herstellen. Hydrierter Isopren-Polymerblock kann nach M. A. Hillmeyer et al [108] mittels heterogener Katalyse an Palladium hergestellt werden. Die Hydrierung erfolgt bei 35 bar Wasserstoffdruck und 70 °C in Cyclohexan innerhalb von 12 Stunden. Die vollständige Hydrierung von Polyisopren ergibt eine Polymerkette, die vorwiegend aus alternierenden Ethylen- und Propylen-Einheiten bestehen.

Homogenkatalytische Hydrierung von Olefinen wird mit dem Wilkinson-Katalysator  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$  durchgeführt. Die Reaktion erfolgt bei 100 °C und 90 bar Wasserstoffdruck in Toluol innerhalb von 3 bis 4 Tagen [109].

## 4.2 Syntheschema und Charakterisierung

Für die Synthese des Blockcopolymeres Poly((ethylen-alt-propylen)-b-oxyethylen) wurde die lebende anionische Polymerisation entsprechend dem Reaktionsschema in Abbildung 4., gewählt. Die Synthese Poly((ethylen-alt-propylen)-b-oxyethylen) erfolgte über eine Drei-Schritt-Synthese nach J. Allgaier et al [99]. Durch anionische Polymerisation des Diens in einem unpolaren Lösemittel (Cyclohexan) wird erreicht, dass der Anteil an 1,4-Polyisopren einen möglichst hohen Wert annimmt und gleichzeitig eine enge Molekulargewichtsverteilung resultiert.

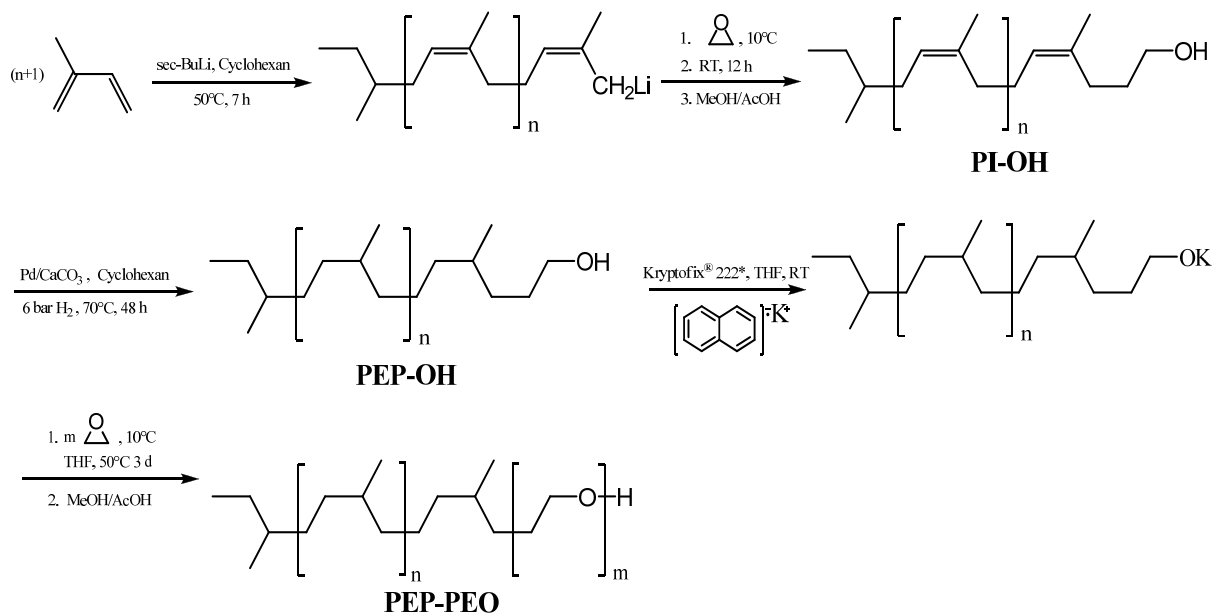


Abbildung 4.4: Syntheschema zur Darstellung von Poly((ethylen-alt-propylen)-b-oxyethylen) (PEP-PEO) durch anionische Polymerisation des Isoprens und Ethylenoxids.

Im ersten Schritt erfolgte die Synthese des Hydroxyethyl-funktionalisierten Polyisoprens in Cyclohexan. Das so erhaltene Polymer wird im zweiten Schritt unter 6 bar Wasserstoffdruck an einem Palladium-Katalysator hydriert, und im nächsten Schritt wird der Oxyethylenblock unter Verwendung eines Kaliumorganyls als Initiator aufgebaut.

Für die Synthese der Blockcopolymeren wurde in Abb. 4.4 dargestellte Anlage verwendet. Die Polymerisation wurde in einem Dreihalskolben unter reiner Argonatmosphäre durchgeführt. Ethylenoxid-gas wurde zunächst durch einen Trocknungsturm, der schichtweise mit Calciumhydrid und Molekularsieb ( $4 \text{ \AA}$  - Zeolith) beschickt war, geleitet. Im Anschluss wurde das Gas in einem Einhalskolben mit einem Kaliumspiegel, der wiederum durch das Schmelzen des Kaliums unter Argonatmosphäre und Verteilung an der Glasoberfläche bereitete wurde, einkondensiert. Durch das weitere Umkondensieren am Kühlfinger konnte schließlich die für die Reaktion benötigte Menge ermittelt werden. Anschließend wurde Ethylenoxid tropfenweise dem Reaktionsgemisch zugegeben.

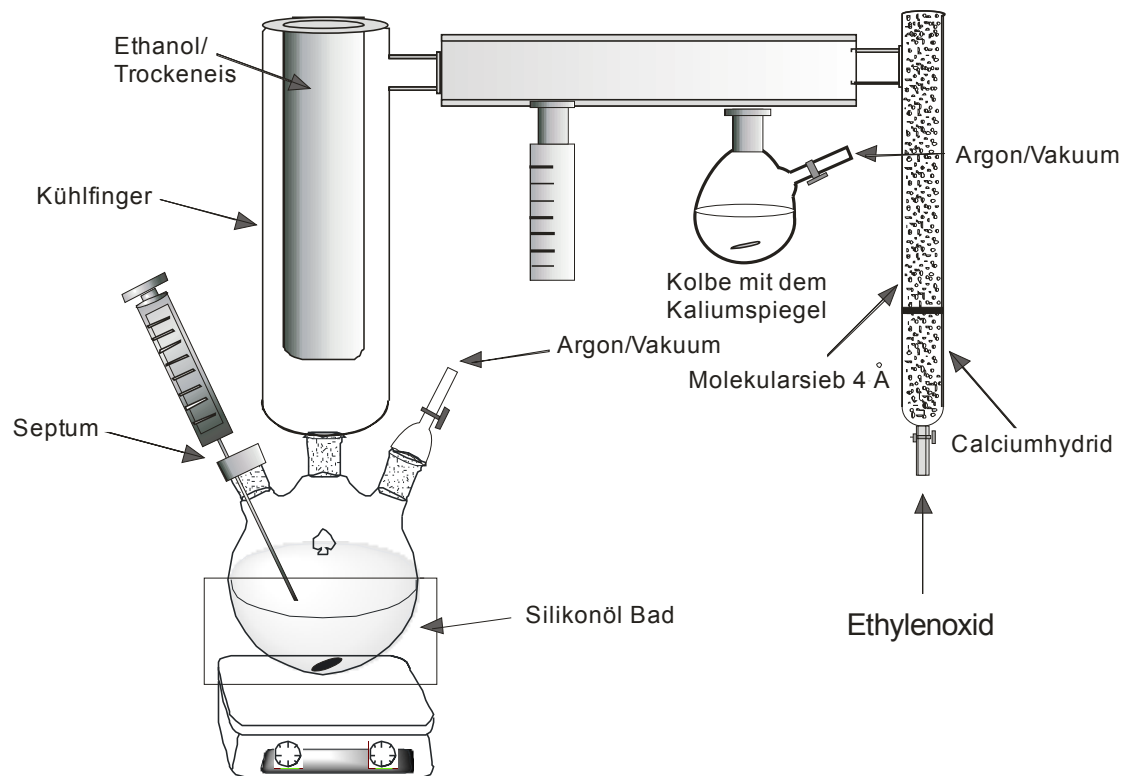


Abb. 4.4: Die verwendete Apparatur zur anionische Polymerisation.

Um den Verlauf und die Produkte einer durchgeführten Synthese überprüfen zu können, werden die Polymere hinsichtlich ihres Polymerisationsgrades und der Molekulargewichtsverteilung untersucht. Der theoretische Polymerisationsgrad  $P_n$  und das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_n$  wurden mit folgenden Formeln berechnet

$$P_n = \frac{[M]_0}{[I]_0} = \frac{n_M}{n_I} \quad (4.1)$$

mit

$P_n$ : Polymerisationsgrad

$[M]_0$ : Monomerkonzentration zu Reaktionsbeginn

$[I]_0$ : Initiatorkonzentration zu Reaktionsbeginn

$n_M$ : Stoffmenge des eingesetzten Monomeren

$n_I$ : Stoffmenge des eingesetzten Initiators.

Die obere Formel gilt bei vollständigem Umsatz.

Die Kenntnis des Polymerisationsgrades  $P_n$  ermöglicht die Berechnung des zahlenmittleren Molekulargewichts  $M_n$  nach folgender Gleichung

$$M_n = P_n \cdot M_{Monomer} \quad (4.2)$$

mit

$M_n$ : Zahlenmittleres Molekulargewicht

$M_{Monomer}$ : Molmasse des Monomeren.

Die Struktur und Zusammensetzung von der Polymeren PI-OH und PEP-PEO wurden mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt.

Die Molmassen und die Polydispersitäten der so synthetisierten Blockcopolymeren wurden mittels GPC in THF als Elutionsmittel bestimmt. In Tetrahydrofuran sind alle Polymere (PI-OH, PEP-OH und PEP-PEO) sehr gut löslich. Die einzelnen Werte zu den jeweiligen Polymeren sind in Tabellen 5.1 bis 5.4 zusammengestellt.

## 4.3 Synthese und Charakterisierung von PI-OH

Die Darstellung von Hydroxyl-endfunktionalisiertem Polyisopren PI-OH erfolgt durch die Verwendung der ionischen Polymerisation in unpolaren Lösemittel Cyclohexan mit sec-Buli als Initiator.

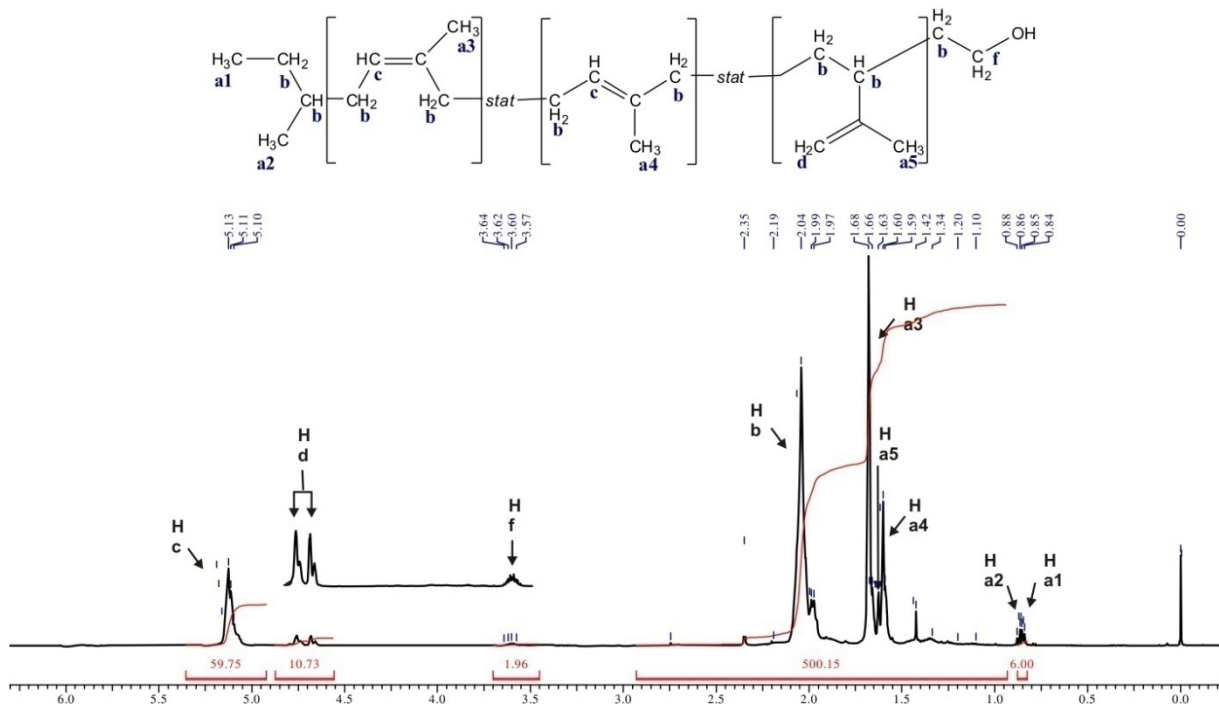
Nach Beendigung der Isoprenpolymerisation (6 Stunden lang bei 50 °C) wird die Reaktionslösung auf 7 bis 9 °C abgekühlt und Ethylenoxid im ca. 15-fachen Überschuss bezogen auf die aktiven Kettenenden in flüssiger Form zur Reaktionslösung zugetropft. Die Einhaltung dieser Reaktionstemperatur ist notwendig, da Ethylenoxid schon bei 10,45°C siedet. Andererseits Cyclohexan, das als Lösungsmittel für die Reaktion eingesetzt wird, gefriert unterhalb 6 °C. Das Ethylenoxid wird an einem Kühlfinger, der mit einem Gemisch aus Trockeneis und Ethanol gefüllt ist, kondensiert und zum Reaktionsgemisch getropft.

Das Reaktionsgemisch wird ca. 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktion durch Zugabe eines Gemisches aus Eisessig und Methanol beendet. Da das Wachsen der Kettenende an einem Alkoholat erfolgt, welches eine starke Säure zum Abbruch der Polymerisation benötigt, wird z. B. Essigsäure zum Abbruch erforderlich. Die Reinigung des Rohproduktes ist nicht erforderlich.

### 4.3.1 Charakterisierung mittels Kernresonanz-Spektroskopie („Nuclear Magnetic Resonance“, NMR)

Nach erfolgter Polymerisation wurden die Anteile an 3,4-, 1,2- und 1,4-Verknüpfung mittels NMR-Spektroskopie bestimmt und daraus die Molmasse des Polyisoprens errechnet. Zu diesem Zweck werden die für diese Struktureinheiten charakteristischen Signale bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 5,7$  ppm,  $\delta = 5,13$  ppm sowie  $\delta = 4,68 - 4,76$  ppm herangezogen (siehe dazu

Abb. 4.5).



**Abb. 4.5:** 500 MHz <sup>1</sup>H-NMR vom PI-OH in CDCl<sub>3</sub>

zu

Abb. 4.5 ist exemplarisch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Polymer PI-OH, aufgenommen in deuteriertem Chloroform (CDCl<sub>3</sub>), dargestellt. Neben den charakteristischen Signalen des PI-Blocks im Vinylbereich ist bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 3,65$  ppm das Signal der PEO-Einheit zu sehen. Die Zusammensetzung berechnet sich an Hand der Signale der Wasserstoffatome aus sec-Buli und PI-Block.

Der Peak bei  $\delta = 0,77 - 0,89$  ppm (H<sub>a1</sub>, H<sub>a2</sub>) ist den beiden Methylgruppen des sec-Butylrests zuzuordnen. Die Signale der Wasserstoffatome H<sub>a1</sub> und H<sub>a2</sub> eignen sich

insbesondere für die Berechnung des Polymerisationsgrades (siehe Abb. 4.5), da diese die Signale sind, die von keinen anderen des Spektrums überlagert werden.

Die Signale im Bereich von 1,42 -2,35 ppm ( $H_{a3}$ ,  $H_{a4}$  und  $H_{a5}$ ) resultieren von Methylgruppen des Polyisoprens. Die verbleibenden Werte von  $\delta = 4,6 -4,8$  ppm ( $H_d$ ) sowie  $\delta = 5,1 - 5,13$  ppm ( $H_c$ ) entsprechen den Signalen der  $CH_2$  - bzw.  $CH$  - Gruppen im Polyisopren. Die Bestimmung des Gehaltes an 1,2-Polyisopren bzw. 3,4-Polyisopren und 1,4-Polyisopren erfolgt an Hand der Integrale nach folgenden Gleichungen:

$$Gehalt_{1,2-PI} = \frac{\frac{1}{3} \cdot Integral_{1,2-PI}}{Integral_{1,4-PI} + \frac{1}{2} Integral_{3,4-PI} + \frac{1}{3} Integral_{1,2-PI}} \cdot 100\% \quad (4.3)$$

$$Gehalt_{3,4-PI} = \frac{\frac{1}{2} \cdot Integral_{3,4-PI}}{\frac{1}{8} Integral_{1,4-PI} + \frac{1}{2} Integral_{3,4-PI}} \cdot 100\% \quad (4.4)$$

mit

$Integral_{1,2-PI}$ : Integral bei  $\delta = 5,7$  ppm

$Integral_{1,4-PI}$ : Integral bei  $\delta = 5,13$  ppm

$Integral_{3,4-PI}$ : Integral bei  $\delta = 4,67$  bis  $4,76$  ppm

Die Berechnung des Gehaltes an 1,4-Polyisopren erfolgt analog Gleichung (4.4). Die mit dieser Gleichung ermittelten Werte sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Der Gehalt an 3,4-Polyisopren beträgt ca. 3 %. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum weist kein Signal bei 5,7 ppm auf, d.h. es ist kein 1,2-Polyisopren entstanden.

Dem  $^1H$ -NMR-Spektrum lässt sich weiterhin entnehmen, dass der Gehalt an 1,4-cis-verknüpftem Isopren deutlich grösser ist als der an 1,4-trans-Polyisopren. Das Signal von 1,4-cis-Polyisopren ist bei einer chemischen Verschiebung von 1,68 ppm und 1,4-trans-Polyisopren bei 1,6 ppm zu erkennen.

An Hand des  $^1H$ -NMR-Spektrums lässt sich (im Rahmen der Messgenauigkeit der  $^1H$ -NMR-Messung) auch die Berechnung des Polymerisationsgrades  $P_n$  durchführen. Bei einer vollständig abgelaufenen Polymerisation ergibt sich der mittlere Polymerisationsgrad aus dem Verhältnis zwischen Monomer- und Initiatorkonzentration. Also wird die Berechnung auf die Butylendgruppe bezogen. In die Berechnung gehen die Signale im Bereich von  $\delta = 0,77$  ppm bis  $0,89$  ppm ( $Ha1$ ,  $Ha2$ ) ein, welche den beiden Methylengruppen des sec-Butylrests entsprechen. Für den Polymerisationsgrad ergibt sich dann folgende Gleichung



$$P_{n,NMR,PI} = \frac{\left(\frac{1}{8}Integral_{1,4-PI} + \frac{1}{2}Integral_{3,4-PI}\right)}{\frac{1}{6}Integral_{sec-Buli}} \quad (4.5)$$

Aus dem so ermittelten Polymerisationsgrad lässt sich das zahlenmittlere Molekulargewicht der einzelnen Blöcke des Copolymers bestimmen

$$M_{n,NMR} = P_{n,NMR} \cdot M_{Monomer} \quad (4.6)$$

In **Tabelle 4.1** sind die nach Gleichung (4.5) ermittelten Werte zusammen mit den aus der Reaktionsstöchiometrie berechneten Molekulargewichten zusammengefasst.

Tabelle 4.1. Übersicht über die aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der PI-OH-Proben gewonnenen Daten. Die synthetisierten Polyisoprene wurden nach zunehmende Polymerisationsgrad  $P_n$  als PI-OH-1 bis PI-OH-4 bezeichnet. Der Polymerisationsgrad  $P_{n,theor}$  wird nach Gleichung (4.1) ermittelt. Die Bestimmung des zahlenmittleren Molekulargewichts  $M_{n,theor}$  erfolgt nach Gleichung (4.2). Der Gehalt an 3,4-Polyisopren wird nach Gleichung (4.4) berechnet.

|         | Ansatz<br>$n_{Isopren}$<br>in mmol | Ansatz<br>$n_{sec-Buli}$<br>in mmol | $P_{n,theor}$ | $M_{n,theor}$<br>in g/mol | $P_{n,NMR}$ | $M_{n,NMR}$<br>in g/mol | Gehalt <sub>3,4-PI</sub><br>in % |
|---------|------------------------------------|-------------------------------------|---------------|---------------------------|-------------|-------------------------|----------------------------------|
| PI-OH-1 | 429                                | 7,3                                 | 59            | 4000                      | 59          | 4000                    | 3,1                              |
| PI-OH-2 | 495                                | 7,5                                 | 66            | 4500                      | 66          | 4700                    | 3,0                              |
| PI-OH-3 | 429                                | 3,25                                | 132           | 9000                      | 126         | 8600                    | 2,7                              |
| PI-OH-4 | 377                                | 1,83                                | 206           | 14000                     | 206         | 14000                   | 2,7                              |

Durch die nach Gleichung (4.5) ermittelten Werte lässt sich - unter Berücksichtigung der Molmasse der Wiederholungseinheit - eine durchschnittliche Molmasse für die Polymerketten bestimmen. Auf der Grundlage dieser Methode ergibt sich für PI-OH-1 eine mittlere Molmasse von ungefähr 4000 g/mol. Sie ist damit - wie auch die der anderen funktionalisierten Polyisoprene PI-OH-2, PI-OH-3 und PI-OH-4 - gleich den theoretisch berechneten Molmassen  $M_{n,theor}$  (siehe dazu **Tabelle 4.1**).

Der vorliegende Beitrag beschreibt neben der Synthese auch die Charakterisierung der Substanzen. Die Produkte wurden mittels <sup>1</sup>H-NMR charakterisiert. In dem nun folgenden Abschnitt soll auf die Charakterisierungsmethode der Polymeren mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) eingegangen werden.

### 4.3.2 Abschätzung des Polymerisationsgrades mittels GPC

Alle in dieser Arbeit synthetisierten Polymerkomponenten werden neben  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie auch mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) hinsichtlich ihres Molekulargewichts charakterisiert, um die wichtige Größe des Polymerisationsgrades bestimmen zu können.

Als Relativmethode wird bei der GPC üblicherweise eine Kalibrierung mit einem Satz von Eichpolymeren definierter Molmassen – in diesem Fall Polystyrolstandards (sog. konventionelle Kalibrierung) – durchgeführt. Das Prinzip der GPC beruht auf der Trennung der in Lösung befindlichen Polymere nach ihrem hydrodynamischen Volumen, die dann mittels konzentrationssensitiven Brechungsindexdetektors (RI-Detektor) detektiert werden. Durch Vermessen von Polymerstandards, deren Molekulargewicht bekannt ist, wird dazu eine Kalibrationskurve erstellt. Anhand dieser wird jeder eluierten Fraktion des zu untersuchenden Polymers ein Molekulargewicht zugeordnet. Unterscheidet sich allerdings das zu untersuchende Polymer und das Polymer, mit dem geeicht wurde, in Art oder Topologie, so kann es aufgrund der unterschiedlichen hydrodynamischen Radien zu erheblichen Fehlern bei der Bestimmung des Molekulargewichts kommen.

Eine GPC-Messung mit Polystyroleichung liefert wie oben schon erwähnt keine Absolutwerte für die Molekulargewichte eines Polymers auf Polyisoprenbasis. Es bietet aber eine einfache Möglichkeit, um vergleichende Aussagen zum Molekulargewicht eines Polymers treffen zu können. An Hand des Elutionsdiagramms werden das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_{n,\text{GPC}}$  sowie das gewichtsmittlere Molekulargewicht  $M_{w,\text{GPC}}$  bestimmt. Nach Gleichung (4.7) lässt sich mit den aus GPC erhaltenen Werten die Polydispersität (PDI) der Produkte berechnen

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (4.7)$$

Durch Verwendung zusätzlicher Viskositäts- und Lichtstredetektoren können „wahre“ Molekulargewichte ermittelt werden. Dabei wird die Methode der „Triple-Detection“ angewandt, die im Gegensatz zur konventionellen PS-Kalibrierung nicht nur Molmassen relativ zu Polystyrol ermittelt, sondern direkt die „wahren“ Molmassen liefert.

Absolute, also real vorliegende Molekulargewichte können sowohl mit einem Lichtstredetektor als auch mit einem Viskositätsdetektor bestimmt werden. Während das Signal des Lichtstredetektors direkt proportional zum Molekulargewicht einer Probe ist, wird dieses mit dem Viskositätsdetektor über eine universelle Kalibriergerade gemessen.

Eine der grundlegenden Bedingungen bei der Nutzung von Polymeren als Eichpolymer ist die, dass das zu untersuchende System bezüglich der

Polymerkettenlängenverteilung möglichst wohldefiniert ist. Dies bedeutet, dass Eichpolymere nach Möglichkeit monodispers oder engverteilt sein sollten. Entscheidend für die Kalibrierung ist außerdem, dass die hierfür eingesetzten Polymerstandards vom gleichen Polymertyp sind, wie das zu untersuchende Polymer. Nur dann ist eine exakte Bestimmung der Molmasse und der Molmassenverteilung mittels GPC gewährleistet. Eine solche Kalibrierung wird auch als substanzspezifische Kalibrierung bezeichnet [110]. Kommerziell ist allerdings nur eine begrenzte Anzahl von verschiedenen Polymerstandards verfügbar.

Besonders im Hinblick auf die Genauigkeit der Charakterisierung der später in dieser Arbeit vorgestellten Blockcopolymeren aus Polyisopren und Polyethylenoxid, erschien es wichtig, genauere Untersuchungen zur Molekulargewichtsbestimmung von PI-OH sowie PEP-OH durchzuführen.

Daher wurden die in dieser Arbeit synthetisierten Polymere mittels GPC mit "Triple-Detection" und mit konventioneller PS-Kalibrierung charakterisiert. Für die Triple-Detektion wurde durch Vermessen von vier unterschiedlichen Konzentrationen (0,5 bis 2,0 mg/ml) an Eichpolymeren ein Brechungsindexinkrement bestimmt. Als Eichpolymere für GPC-Messungen mit „Triple-Detection“ wurden selbstsynthetisierte Polymere (PI-OH bzw. PEP-OH) mit engverteilten Molmassen eingesetzt. Leider sind Synthetisch hergestellte Polymere immer einer gewissen Kettenlängenverteilung unterworfen. Selbst das Kettenwachstum bei sog. ideal lebenden Polymerisationen unterliegt letztendlich einem statistischen Prozess, der zu einer Kettenlängen- und damit auch Molekulargewichtsverteilung führt, die im günstigsten Fall einer Poission-Verteilung entspricht.

### 4.3.2.1 GPC mit Triple-Detektion

Im Gegensatz zur konventionellen Kalibrierung wird hier eine „Ein-Punkt-Kalibrierung“ durchgeführt, indem ein mittels Absolutmethoden vermessener Polystyrolstandard mit bekannter intrinsischer Viskosität vermessen wird, um die Proportionalitätskonstanten  $K_{RI}$ ,  $K_{VISC}$  und  $K_{LS}$  der Detektoren zur Umrechnung des Messsignals in die jeweilige Messgröße zu bestimmen:

Brechungsindexdetektor Signal: 
$$S_{RI} = K_{RI} \cdot \frac{dn}{dc} \cdot C \quad (4.8)$$

Viskositätsdetektor Signal: 
$$S_{VISC} = K_{VISC} \cdot [\eta] \cdot C \quad (4.9)$$

Lichtstredetektor Signal: 
$$S_{LS} = K_{LS} \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \cdot M \cdot C \quad (4.10)$$

$K_{RI}, K_{VISC}$  und  $K_{LS}$  sind Gerätekonstante des jeweiligen Detektors,

$C$  ist die Konzentration des Analyten

$\frac{dn}{dc}$  ist die Brechungsindexinkrement des Analyten im Lösungsmittel

$[\eta]$  bedeutet intrinsische Viskosität (Staudinger Index) und

$M$  ist die Molmasse des Analyten

Die Gleichungen (4.8), (4.9) und (4.10) zeigen die Zusammenhänge zwischen den Detektorsignalen (SRI, SVSIC, und SLS), den Brechungsindexinkrement  $\left(\frac{dn}{dc}\right)$  bzw. den intrinsischen Viskosität  $[\eta]$  und der Konzentration ( $C$ ). Streng genommen sind die Gesetzmäßigkeiten nur für unendlich verdünnte Lösungen gültig. Allerdings sind bei den gegebenen kleinen Messkonzentrationen die auftretenden Fehler so gering, dass sie vernachlässigt werden [111].

#### **4.3.2.2 Charakterisation des Polymerisationsgrades für PI-OH mittels GPC**

Die in dieser Arbeit synthetisierten Polyisoprene (PI-OH) wurden mittels GPC mit Triple-Detection und konventioneller PS-Kalibrierung charakterisiert. Für die Triple-Detektion wurde durch Vermessen von PI-OH-1 in vier unterschiedlichen Konzentrationen (0,5 bis 2,0 mg/ml) ein Brechungsindexinkrement von 0,1168 ml/g bestimmt.

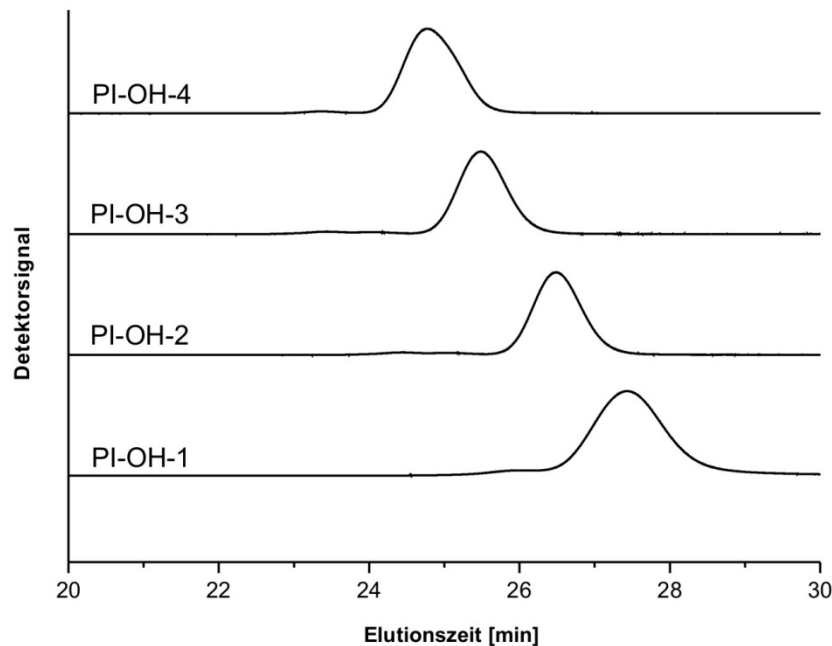


Abb. 4.6: Die mittels „Triple-Detection“ erhaltenen Elutionskurven (RI-Detektor) von in dieser Arbeit synthetisierten PI-OH-1 bis PI-OH-4 mit THF als Elutionsmittel bei 30 °C und einem Fluss von 1 ml/min.

Abb. 4.6 zeigt die GPC Chromatogramme der vier in dieser Arbeit synthetisierten Polyisoprene PI-OH. Die Kurven zeigen monomodale Verteilung der Molmassen. In Abhängigkeit von den verwendeten GPC-Methoden bekommt man für jeweiliges Polymer unterschiedliche Molmassen.

In **Tabelle 4.2** sind zur besseren Übersicht ferner die aus den Elugrammen in Abb. 4.6 bestimmten Molekulargewichte zusammen mit den ermittelten Polydispersitäten aufgeführt.

Tabelle 4.2: Molmassen ( $M_n$ ) und ( $M_w$ ) sowie Polydispersitäten (PDI) der synthetisierten Polyisoprenen; Werte basierend auf PS-Standard-Kalibrierung und PI-OH-Kalibrierung.

|         | $M_n$ in g/mol      |                        | $M_w$ in g/mol      |                        | PDI                 |                        |
|---------|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|
|         | PS-<br>Kalibrierung | PI-OH-<br>Kalibrierung | PS-<br>Kalibrierung | PI-OH-<br>Kalibrierung | PS-<br>Kalibrierung | PI-OH-<br>Kalibrierung |
| PI-OH-1 | 6500                | 3900                   | 6816                | 4700                   | 1,04                | 1,23                   |
| PI-OH-2 | 8000                | 4600                   | 8400                | 5000                   | 1,04                | 1,12                   |
| PI-OH-3 | 16500               | 10000                  | 17000               | 11400                  | 1,03                | 1,10                   |
| PI-OH-4 | 32000               | 15000                  | 33500               | 18400                  | 1,04                | 1,23                   |

Die Werte für das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_n$  liegen bei Messung der GPC gegen Polystyrol-Standards wesentlich höher als die berechneten Werte (vgl. **Tabelle 4.1**) und dementsprechend auch über denen durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmten Daten. Die GPC Messungen gegen PI-OH-1 führen im Vergleich zu den theoretischen Werten (aus **Tabelle 4.2**) zu ähnlichen Ergebnissen.

Da die GPC-Elutionskurven der Polyisoprene PI-OH-1 bis PI-OH-4 allesamt sehr symmetrisch sind und keine Schulter oder binodale Verteilungen aufweisen, ist die Übereinstimmung zwischen den mittels der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie berechneten Molmassen, mittels GPC bestimmten Molmassen und den kalkulierten Molmassen  $M_{n,cal}$  zu erklären.

## 4.4 Synthese und Charakterisierung von PEP-OH

### 4.4.1 Synthese

Die Hydrierung ungesättigter Polyolefine ist bereits bekannt. L. A. Mango et al und H. J. Harwood beschreiben die Hydrierung von Naturkautschuk, Styrol-Butadienkautschuk und Butadienkautschuk mit Diimid. Als Lösungsmittel wird o-Xylol erwähnt. Das Diimid-System wird dabei "in situ" durch thermische Zersetzung von p-Toluolsulfonsäurehydrazid (TSH) erzeugt [112][113]. Darauf aufbauend beschreibt Y. Luo beispielsweise ein Verfahren zur Hydrierung von carboxylendgruppenhaltigen Butadien- und Isoprenpolymeren [114]. Der Grad der Hydrierung hängt von der Natur der Polymere und von den Reaktionsbedingungen ab.

J. Allgaier beschreibt die Hydrierung von Poly(isopren-b-oxoethylen) mit dem Wilkinson-Katalysator  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{I})\text{Cl}$  als homogene Katalyse. Die Reaktion erfolgt bei 90 bar Wasserstoffdruck und  $100\text{ }^\circ\text{C}$  in Toluol innerhalb von 3 bis 4 Tagen [99].

Ethylenoxid-terminiertes Polyisopren kann nach M. A. Hillmeyer et al mittels heterogener Katalyse in Gegenwart von Palladium hydriert werden. Als Lösungsmittel wird Cyclohexan verwendet. Die Hydrierung erfolgt bei 35 bar Wasserstoffdruck und  $70\text{ }^\circ\text{C}$  innerhalb von 12 Stunden [108].

Die oben beschriebenen Verfahren zur Hydrierung der Doppelbindungen in Polymeren erforderten Reaktionsbedingungen (Reaktionsdauer, Temperatur), bei denen mit Nebenreaktionen zu rechnen war. Z. B. wird bei der Hydrierung mittels Wilkinson-Katalysator über die Reduktion der terminalen Hydroxylgruppe berichtet [115]. Weiterhin führt die Reduktion von Polyisopren mit Diimid nur zu einer unvollständigen Sättigung der Doppelbindungen [114].

Die Aufgabe bestand daher darin, die Hydrierung so zu gestalten, dass die Reaktion zu einer praktisch vollständigen Hydrierung ohne Nebenreaktionen der ungesättigten Einheiten führt.

Daher ist in der vorliegenden Arbeit die heterogene Hydrierung an einem Palladium-Katalysator gewählt worden. Der Katalysator braucht vor der Reaktion nicht aktiviert zu werden. Da keine Hochdruckautoklaven zur Verfügung stehen, wird Polyisopren, im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen Verfahren [108][114], bei 6 bar Wasserstoffdrucks hydriert. Als problematisch erwies sich die vollständige Hydrierung des Polyisoprens [78]. Reichel hatte für die Hydrierung des PI-OH einen Palladiumkatalysator im Verhältnis von 0,025 mmol 5% Pd auf CaCO<sub>3</sub> pro Doppelbindung verwendet. Die Vorversuche haben gezeigt dass 20 % an Katalysatorüberschuss ausreichend ist um eine vollständige Hydrierung zu erreichen. Um den Hydrierungsgrad zu erhöhen wurde deshalb in der vorliegenden Arbeit 0,03 mmol 5% Pd auf CaCO<sub>3</sub> pro Doppelbindung verwendet. Die Vollständigkeit der Hydrierung wurde an Hand der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren überprüft.

Nach dieser Methode wurden 100 % -ig hydrierte Polymere erhalten (Abb. 4.7). Durch die Reaktion verändert sich die Farbe des Polyisoprens von gelb nach farblos, was die Hydrierung bereits visuell anzeigt.

#### 4.4.2 NMR-Spektroskopische Charakterisierung

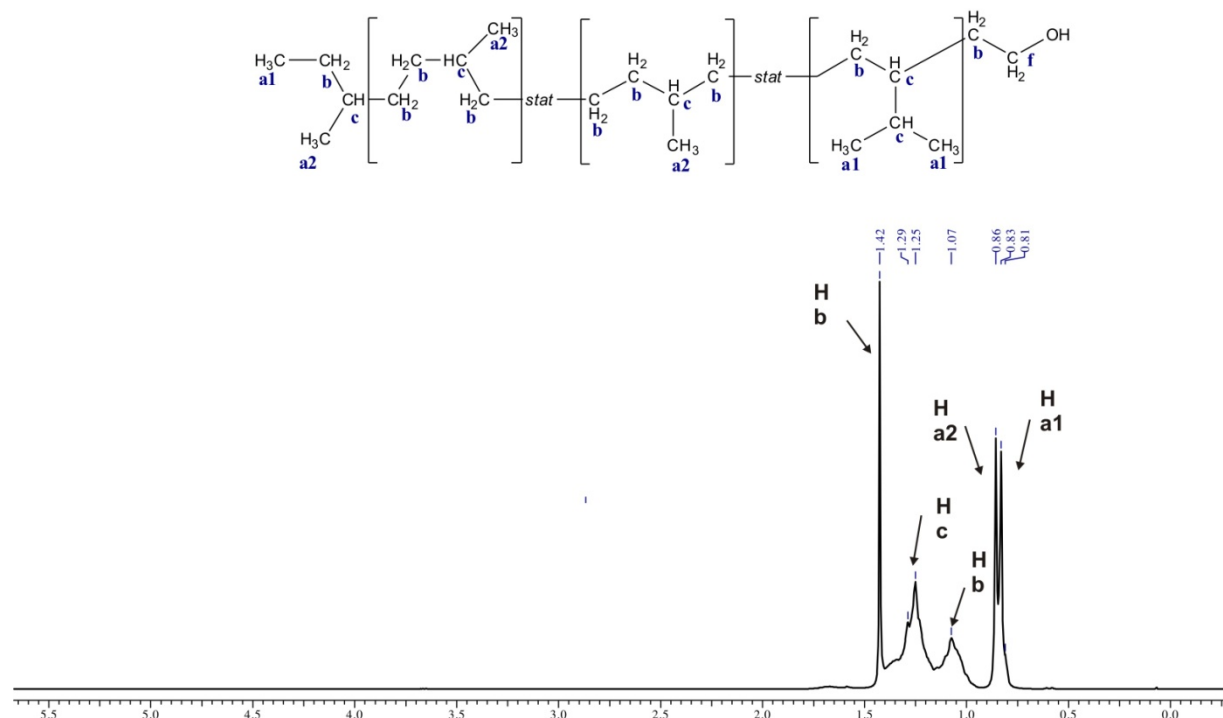


Abb. 4.7: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von PEP-OH

Abb. 4.7 zeigt das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum eines der PEP-OH Polymeren in Chloroform-d. Besonders interessant ist, dass die charakteristischen Signale des PI-Blocks im Vinylbereich bei chemischen Verschiebung von  $\delta = 3,65 \text{ ppm}$ ,  $\delta = 2,35 \text{ ppm}$ ,  $\delta = 4,6 - 4,8 \text{ ppm}$  sowie  $\delta = 5,1 - 5,13 \text{ ppm}$  (entsprechen den Signalen der  $\text{CH}_2$  - bzw.  $\text{CH}$  - Gruppen im Polyisopren (vgl. Abb. 4.5)) verschwunden sind. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 3,65 \text{ ppm}$  (das Signal der PEO-Einheit) ist nicht mehr zu erkennen. Dies ist auf Grund des im Verhältnis zur Polymerkette geringen Anteils der Endgruppe nicht möglich. Eine Bestimmung der Molmasse ist an Hand des  $^1\text{H-NMR}$ - Spektrums ebenso nicht möglich, da das Bezugssignal der sec-Butylgruppe durch die Methylgruppen des PEP-OH überlagert wird. Daher werden die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nur zur Kontrolle der Vollständigkeit der Hydrierung eingesetzt. Die Berechnung von  $M_n(\text{PEP-OH})$  erfolgt ausgehend von dem mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmten Werten für  $M_n(\text{PI-OH})$  der makromonomeren PI-OH. Während der Hydrierung von PI-OH wird jede Wiederholungseinheit jeweils zwei H-Atome addieren. Das Molekulargewicht lässt sich dann wie folgt berechnen:

$$M_n = M_{n,\text{PI-OH}} + P_{n,\text{PI-OH}} \cdot M_{\text{H}_2} \quad (4.11)$$

mit

$M_{n,\text{PI-OH}}$ : zahlenmittleres Molekulargewicht von PI-OH

$P_{n,\text{PI-OH}}$ : Polymerisationsgrad von PI-OH

$M_{\text{H}_2}$ : Molekulargewicht von Wasserstoff  $\text{H}_2$  ( $2,016 \text{ g mol}^{-1}$ )

Da die Molmassen der nach der Hydrierung erhaltenen Polymere nicht mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopisch bestimmt werden konnten, sind in **Tabelle 4.3** lediglich die nach Gleichung (4.11) kalkulierten sowie mittels GPC bestimmten Molmassen  $M_{n,\text{cal}}$  der jeweiligen Polymere zusammengestellt. In **Tabelle 4.3** sind zur besseren Übersicht ferner die aus GPC bestimmten Werte zusammen mit den ermittelten Polydispersitäten aufgeführt.

Tabelle 4.3: Die GPC-Daten von PEP-OH. Die Molmassen und die Polydispersitäten wurden mittels GPC in THF als Elutionsmittel bestimmt. Als Kalibrierungssubstanz werden Polystyrol-Standards zusammen mit PEO-OH-3 verwendet.

|          | Vorläufer | $M_{n,\text{cal}}$ in g/mol | $M_{n,\text{GPC}}$ in g/mol | PDI  |
|----------|-----------|-----------------------------|-----------------------------|------|
| PEP-OH-1 | PI-OH-1   | 4500                        | 4600                        | 1,03 |
| PEP-OH-2 | PI-OH-2   | 5000                        | 5000                        | 1,10 |
| PEP-OH-3 | PI-OH-3   | 10000                       | 10000                       | 1,20 |
| PEP-OH-4 | PI-OH-4   | 15000                       | 15500                       | 1,24 |



#### 4.4.3 Charakterisieren des Polymerisationsgrades für PEP-OH mittels GPC

Die Gelpermeationschromatographie wurde wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben mit Polystyrol-Standards und PEP-OH als Kalibrierungssubstanz durchgeführt. Für die Triple-Detektion wurde durch Vermessen von vier unterschiedlichen Konzentrationen an PEP-OH-3 (0,5 bis 2,0 mg/ml) ein Brechungsindexinkrement von 0,0625 ml/g bestimmt.

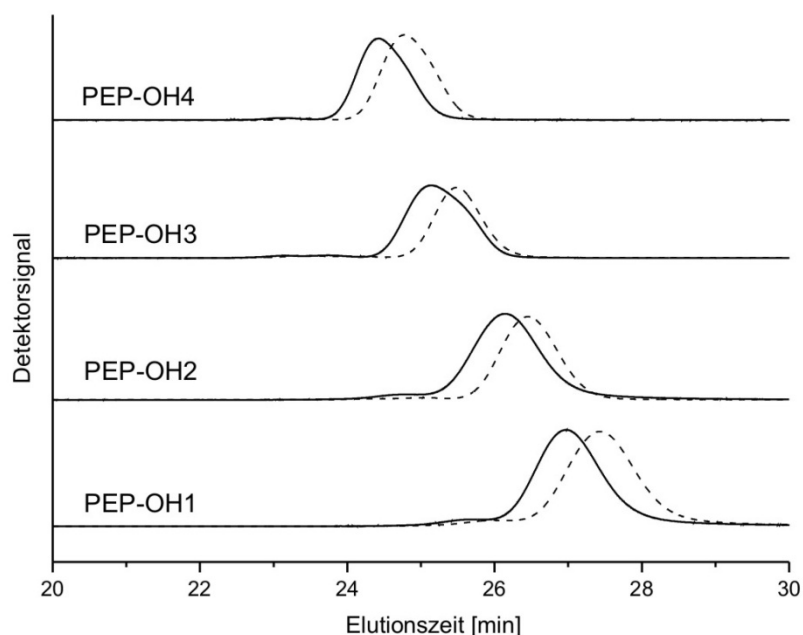


Abb. 4.8: Gelpermeationschromatogramm von PEP-OH (durchgezogene Linie) im Vergleich zu den Vorläufer-Polymeren PI-OH (gepunktete Linie) nach absteigenden Molekulargewicht.

Anhand der GPC-Elutionskurven lässt sich also sehr eindeutig die Hydrierung nachweisen.

Die Molmassen von PEP-OH-Reihe wurden mittels GPC mit THF als Eluent mit Hilfe einer GPC-Anlage mit Triple-Detektion ermittelt. Sie sind fast genauso groß wie die entsprechenden kalkulierten Molmassen  $M_{n,cal}$ , (siehe hierzu auch Tabelle 5.3). Die aus der GPC-Elutionskurve bestimmten Polydispersitäten von hydrierten Polyisoprene befinden sich mit einem Wert von 1 bis 1,24 in einem für die ionische Polymerisation typisch niedrigen Bereich.

## 4.5 Synthese und Charakterisierung von PEP-PEO

Entscheidend für die anionische ringöffnende Polymerisation des Ethylenoxides ist neben dem Gegenion auch die Lage des Gleichgewichtes der Ionenpaare (Abb. 4.9). Das Gleichgewicht des Alkoholates in THF mit Kalium als Gegenion liegt beim Kontaktionenpaar [116][117]. Durch den Einsatz eines Kryptanden soll das Gleichgewicht in Richtung der freien Ionen verschoben werden [118][119][120].

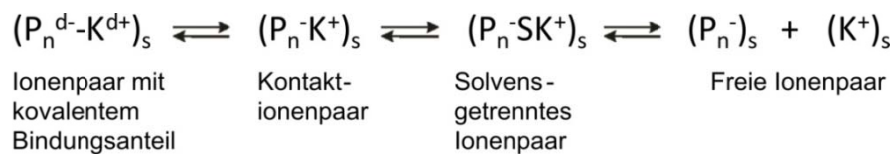


Abb. 4.9: Aktiven Zentren bei der anionischen Polymerisation, die sich durch spektroskopische und kinetische Untersuchungen sowie durch Leitfähigkeitsmessungen nachweisen lassen.

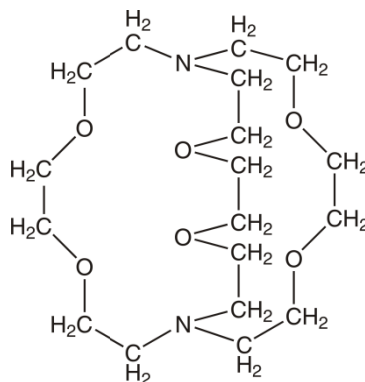


Abb. 4.10: Struktur von Kryptofix® 222. - Dieser Kryptand wird zur Komplexierung von Kaliumionen verwendet.

Als Kryptand wurde Kryptofix® 222 (Abb. 4.10) verwendet. Die Komplexierung des Alkalimetallkations durch Kryptofix® 222 verschiebt das Gleichgewicht auf die Seite der reaktiven freien Anionen [117]. Die Polymerisation des Ethylenoxides wird durch ein Alkoholat initiiert. Dieses wird aus PEP-OH und Naphthylkalium generiert. Das Alkoholat und der Kryptand sollen in äquimolarem Verhältnis in der Reaktionslösung vorliegen. Auf diese Weise kann man sicher sein, dass die Kaliumionen des Alkoholates quantitativ komplexiert sind. Auf den Arbeiten von Peuscher [117] und Reichel [78] aufbauend wird eine dem eingesetzten PEP-OH äquimolare Menge Naphthylkalium bereitet und mit der entsprechenden Menge Kryptofix® 222 versetzt. Die Reaktionslösung verfärbt sich innerhalb von 5 min von dunkel grün nach gelb. Danach wird Ethylenoxid zugetropft und die Polymerisation durchgeführt. Über die

Menge des zugesetzten Monomers kann die Zusammensetzung des Blockcopolymers direkt gesteuert werden.

Die Bestimmung der Zusammensetzungen der jeweiligen Blockcopolymeren ist durch eine quantitative Auswertung der jeweiligen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Blockcopolymeren möglich. Hierzu werden die Signalintensitäten von ausgewählten Peaks mittels Integration bestimmt und aus deren Verhältnissen direkt die jeweiligen Block-Zusammensetzungen berechnet. Am Beispiel des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von BP-4, welches in Abb. 4.11 dargestellt ist, wird dies näher erläutert.

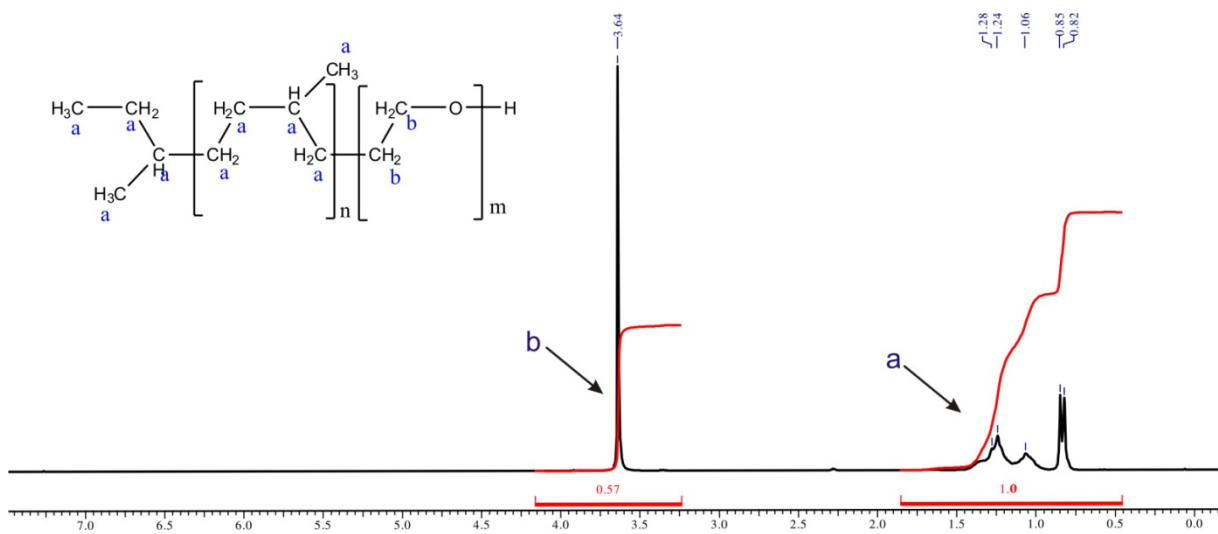


Abb. 4.11:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von BP-4

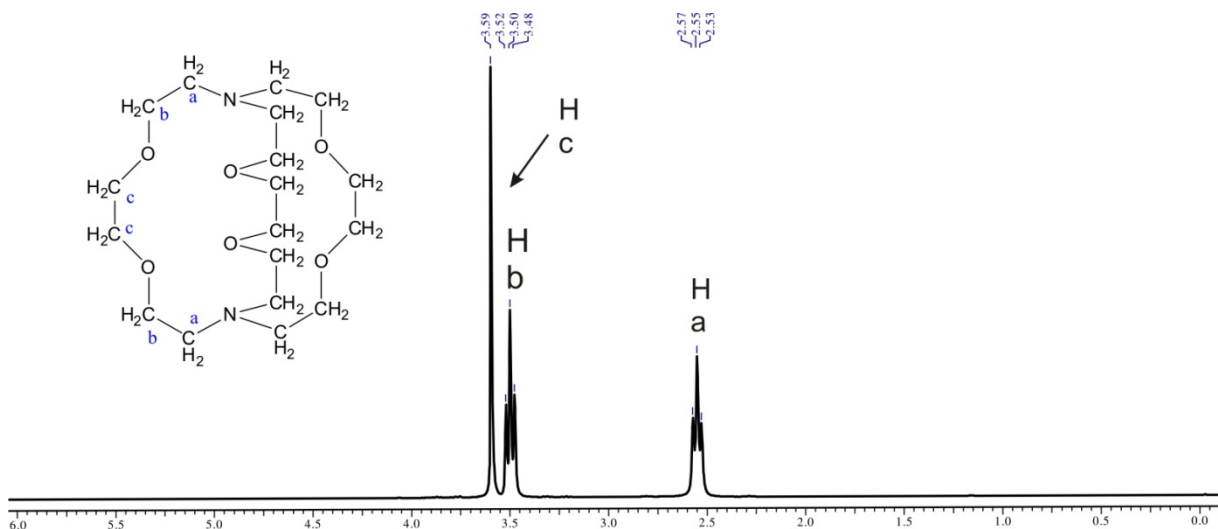


Abb. 4.12:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Kryptofix® 222

Neben den charakteristischen Signalen des PEP-Blockes im Bereich von  $\delta = 0,8 - 6,5$  ppm (siehe dazu Abb. 4.7) ist bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 3,6$  ppm

das Signal der Methylenprotonen des PEO-Blockes zu sehen (Abb. 4.11). Das erhaltene Blockcopolymer lässt sich gut mit Aceton reinigen. Die Signale der Methyleinheiten des Kryptofix® 222 bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 2,57$  ppm sowie  $\delta = 3,57$  ppm und  $3,44$  ppm (Abb. 4.12) und die Signale von Naphthalin bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 7 - 8$  ppm, sind nicht mehr zu erkennen.

Zur Bestimmung der Blockzusammensetzung eignen sich die Signale der Oxyethylenoxy-Einheiten bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 3,6$  ppm und des PEP-Blockes (Abb. 4.11). Die Signalintensitäten dieser Peaks sind sehr genau mittels Integration bestimmbar, wodurch auch eine exakte Berechnung der Blockzusammensetzung garantiert ist. Zur Berechnung der Blockzusammensetzung von BP-s ist also die Kenntnis der Signalintensitäten dieser Peaks völlig ausreichend.

Die Molmassen der in Tabelle 4.4 dargestellten Polymere wurden wie folgt berechnet: Aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Blockcopolymeren wurden die jeweiligen Verhältnisse der Blöcke ermittelt. Da die Molmassen des PEP-Blockes im vorigen Abschnitt bestimmt wurden, konnte so direkt über das Verhältnis der PEP/PEO-Blöcke auch die theoretisch zu erwartende Gesamtmolmasse des Blockcopolymeren berechnet werden.

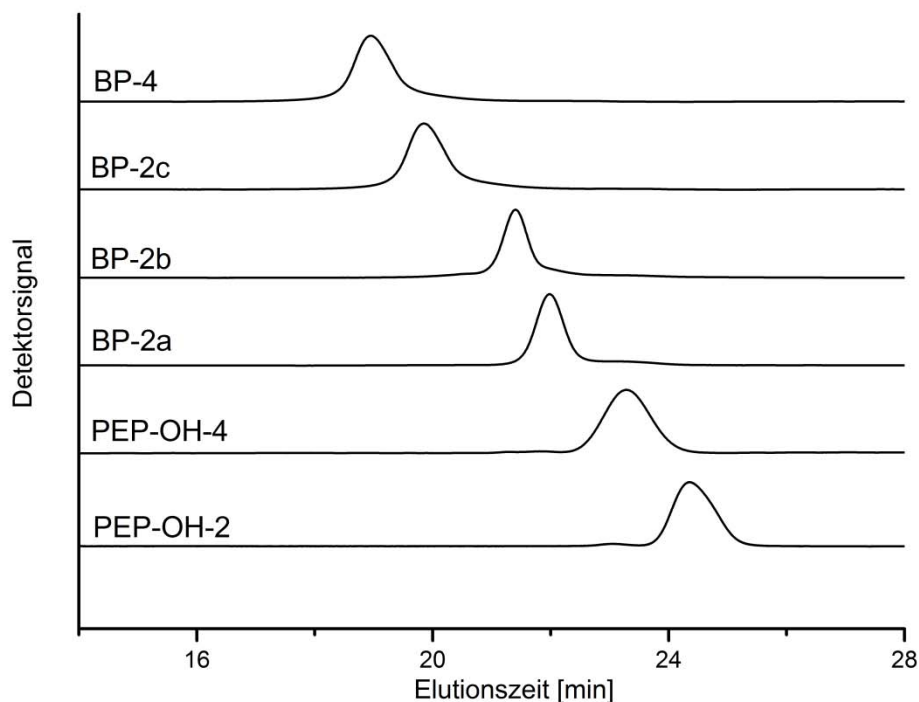


Abb. 4.13: GPC der Blockcopolymeren im Vergleich mit Ausgangsverbindungen PEP-OH-2 und PEP-OH-4 .

In Abb. 4.13 ist das Chromatogramm des PEP-OH-2 als Ausgangsverbindung im Vergleich zu den daraus resultierenden Blockcopolymeren dargestellt. In allen Fällen zeigt sich eine monomodale Verteilung. Die Elutionsvolumina sind kleiner als die des PEP-OH-2, was ein höheres Molekulargewicht bedeutet. Ein Vergleich der GPC-Kurven von PEP-OH-2 und Reaktionsprodukten zeigt also deutlich die Bildung von Blockcopolymeren.

Aufgrund der hervorragenden Löslichkeit der Blockcopolymeren in Chloroform war dieses das Elutionsmittel der Wahl. PEP-OH-2 und PEP-OH-4 sind nach der Reaktion in den Chromatogrammen BP-2a bis BP-2c sowie in BP-4 nicht mehr zu erkennen.

Mittels GPC mit „Triple-Detection“ können bequem für alle chromatographischen Fraktionen absolute Molekulargewichte von Homopolymeren ermittelt werden. Wie allerdings im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, setzt dies die Kenntnis des genauen Wertes des Brechungsindexinkrementes  $dn/dc$  voraus. Im Fall von komplexeren Polymeren, wie Blockcopolymeren, die aus unterschiedlichen chemischen Bestandteilen bestehen, hängt das Brechungsindexinkrement allerdings von der Zusammensetzung ab. Aufgrund der chemischen und strukturellen Unterschiede, welche zwischen PEP-Block und den PEO-Block vorliegen, werden außerdem bei identischen Molmassen verschiedene hydrodynamische Volumina ausgebildet. Aufgrund der verschiedenen Blocklänge ändert sich das hydrodynamische Volumen mit jedem Blocklängen-Verhältnis daher unterschiedlich. Dieses führt dazu, dass die exakte Molmassenbestimmung durch GPC nicht zugänglich ist.

Da die Molmassen der in dieser Arbeit synthetisierten Blockcopolymeren nicht mittels GPC bestimmt werden konnten, sind in Tabelle 4.4 lediglich die aus den NMR-Spektren berechneten Molmassen  $M_n$  der jeweiligen Blöcke sowie die Gesamtmolmasse der einzelnen Blockcopolymeren zusammengestellt.

Tabelle 4.4: Zahlenmittlere Molekulargewichte  $M_n$  der PEP- und PEO-Blöcke sowie Gesamtmolekulargewicht der in dieser Arbeit synthetisierten Blockcopolymere.

| Block-copolymer | PEP-Block     | PEO-Block     | PEP-Block   |      | Ges. Blockcopolymer |
|-----------------|---------------|---------------|-------------|------|---------------------|
|                 | $M_n$ [g/mol] | $M_n$ [g/mol] | $M_{n,GPC}$ | PDI  | $M_n$ [g/mol]       |
| BP-2a           | 5000          | 5000          | 5000        | 1,10 | 10000               |
| BP-2b           | 5000          | 9000          | 5000        | 1,10 | 14000               |
| BP-2c           | 5000          | 20000         | 5000        | 1,10 | 25000               |
| BP-4            | 15000         | 15000         | 15500       | 1,24 | 30000               |
| PEP-OH-2        |               |               | 5000        | 1,10 |                     |
| PEP-OH-4        |               |               | 15500       | 1,24 |                     |

Neben den aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmten Zusammensetzungen sind ferner noch die theoretisch gewünschten Molekulargewichte aufgelistet. Bei allen Blockcopolymeren konnte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den gewünschten und den letztlich erhaltenen Zusammensetzungen festgestellt werden. Dies bedeutet nun auch, dass die gewünschten Block-Zusammensetzungen in entsprechenden Ziel-Blockcopolymeren prinzipiell sehr gut erreichbar sind.

## 4.6 Kritische Mizellenbildungskonzentration (CMC)

Die Mikrophasenseparation in Blends von Blockcopolymeren mit Homopolymeren ist von der Konzentration des Blockcopolymeren abhängig. Bei sehr geringen Blockcopolymer Konzentrationen findet gar keine Mikrophasenseparation mehr statt. Die Konzentration, ab der Aggregation zu beobachten ist, nennt man kritische Mizell - Konzentration (CMC). Oberhalb der CMC werden alle zusätzlichen Blockcopolymerketten in Mizellen eingebaut.

Aufgrund der Unverträglichkeit der insbesondere PEO-Segmente mit PP sollten sich PEP-PEO-Blockcopolymere im Zuge der Scherfließvorgänge infolge des Energieminimierungsprinzips an der PP-Oberfläche anreichern. Dieser verfahrenstechnische Aspekt lässt sich folgendermaßen erklären: In Extrudersystemen, die für die Aufbereitung und Formgebung der Polymerblends zum Einsatz kommen, werden die Polymere in Schneckenkanälen mechanischen

Beanspruchungen ausgesetzt, wodurch die im Unterschuss vorliegende Phase (Blockcopolymer) in kleine Partikel zerteilt wird. Im Extruder erreicht man zunächst einmal eine gleichmäßige Verteilung der Blockcopolymer-Partikel (idealerweise mizellar).

In Abhängigkeit von Temperatur, Haftvermittlerkonzentration und Blocklängenverhältnis können in Mizellenaggregaten innerhalb des Blends verschiedene Phasen mit unterschiedlichen strukturellem Aufbau gebildet werden (siehe dazu Abb. 2.7). Durch die Vergrößerung der Blocklängen, sollte im Vergleich zu dem von Özen verwendeten Haftvermittler die Bildung von aggregierten Mizellen zurückgedrängt werden. Da die Blocklängen für BP-2b und BP-4 oberhalb der kritischen Blocklängen liegen, bilden sich Verschlaufungen sowohl beim PEP- als auch beim PEO-Block aus. Aufgrund der gebildeten Verschlaufungen und besseren Verträglichkeit zwischen PP und BP, ist es möglich die mizellare Verteilung der Blockcopolymer in Blends durch Extrudieren zu erreichen. Hierbei bildet der lösungsmittelaffine Teil des amphipolaren Moleküls die äußere Oberfläche der Aggregatstruktur, während der nicht (oder weniger) affine Teil den Aggregat-Kern bildet. Die Kenntnis der kritischen Mizellenbildungskonzentration (CMC) ist also eine Voraussetzung, um Aussagen über den Zusammenhang zwischen dem molekularen Aufbau des Blends und dessen Aggregat- bzw. Netzbildung machen zu können.

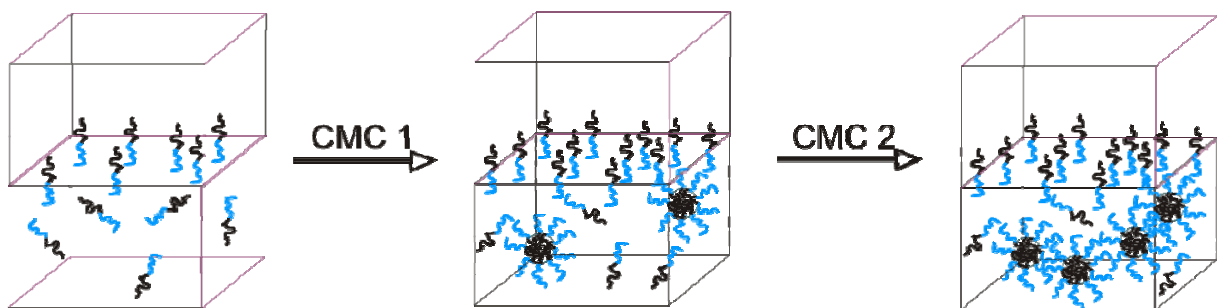


Abb. 4.14: Modelldarstellung der Verteilung von amphiphilen Blockcopolymeren in "Matrix".

Die Blockcopolymerlösungen in z. B. Wasser zeigen folgendes Verhalten: Bei der kritischen Mizellenbildungskonzentration CMC (**c**ritical **m**icelle **c**oncentration), ist die Phasengrenze vollständig belegt. Nach dem Überschreiten dieser Konzentration beginnt die Selbstaggregation der Moleküle, d. h. werden Mizellen gebildet. Die klassische aber indirekte Methode zur Bestimmung der CMC ist die Oberflächenspannungsmessung nach der Ring- oder Willhelmi-Methode, bei denen die Belegung der Wasser/Luft-Grenzfläche mit dem Amphiphil erfasst wird.

Die Willhelmi-Methode bietet die Möglichkeit, die Bildung von Mizellen direkt in der Subphase zu untersuchen und nicht wie bei der Oberflächenspannungsmessung

indirekt über Veränderungen an der Oberfläche. Die fluoreszenzspektroskopische Bestimmung der CMC erfolgt über die Aufnahme von Fluoreszenzemissionsspektren von Pyren als Fluoreszenzfarbstoff in wässrigen Tensidlösungen verschiedener Konzentrationen. Dabei macht man sich zu nutze, dass Pyren eine charakteristische Feinstruktur seines Fluoreszenzspektrums in Lösung besitzt. Zur Quantifizierung des veränderten Fluoreszenzverhaltens wird im Fall des Pyrens das Verhältnis von den zwei charakteristischen Banden  $I_1$  und  $I_3$  bei 373 nm bzw. 384 nm herangezogen (Abb. 4.15). Das Verhältnis  $I_1/I_3$  der beiden Peaks ist stark von der Lösungsmittelpolarität abhängig. So variieren die  $I_1/I_3$ -Werte von 1,9 für Wasser bis zu ungefähr 0,5 für unpolare Lösungsmittel wie Hexan. Das Verhältnis  $I_1/I_3$  stellt somit ein Maß für die Polarität des Mediums dar, welches die Pyrenmoleküle umgibt. Diese Abhängigkeit bildet die Grundlage der von Wilhelm *et al.* entwickelten Methode zur Bestimmung der CMC mittels Fluoreszenz-Spektroskopie [121].

Die in dieser Arbeit synthetisierten Blockcopolymeren wurden hinsichtlich ihres Mizellenbildungsverhaltens in wässriger Lösung untersucht. Hier ist der PEP-Block der Kern von Mizellen. Wie von Kalyanasundaram *et al.* gezeigt wurde, ist die Schwingungsfeinstruktur stark abhängig von der Polarität der Umgebung des Pyrens [122]. Abb. 4.15 zeigt das Fluoreszenzemissionsspektrum von Pyren in Wasser bei zwei verschiedenen Konzentrationen des Blends.

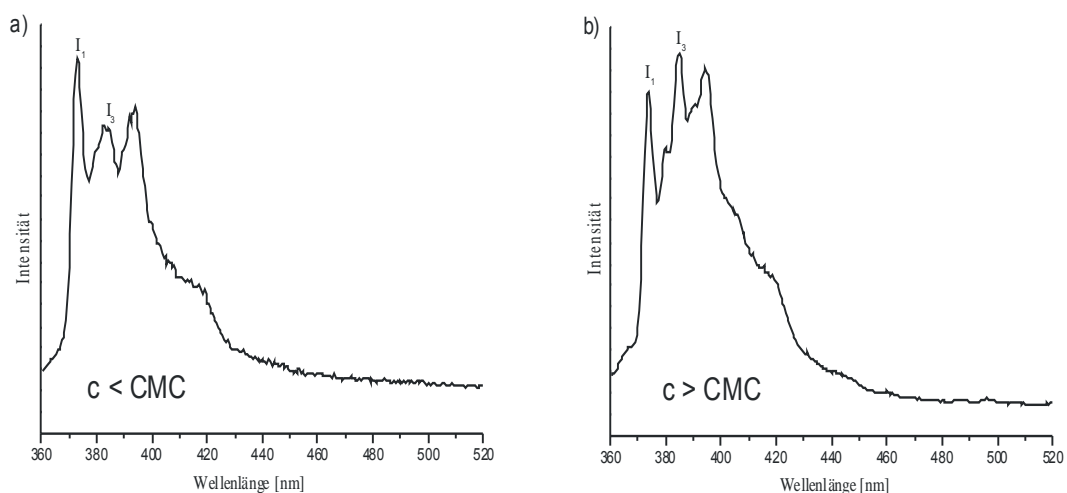


Abb. 4.15: Fluoreszenzspektrum von Pyren a) in hydrophiler Umgebung (wässrige Lösung) und b) in hydrophober Umgebung (eingelagert hier in BP-2b-Micellkern).



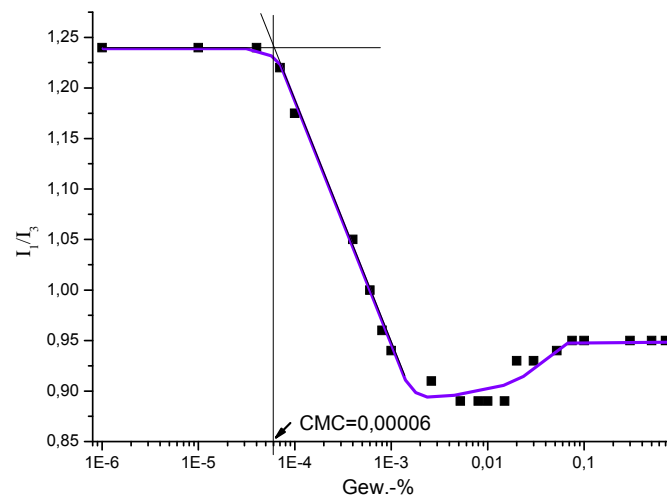


Abb. 4.16: Bestimmung der CMC in wässriger Lösung am Beispiel des Blockcopolymeren BP-2b.

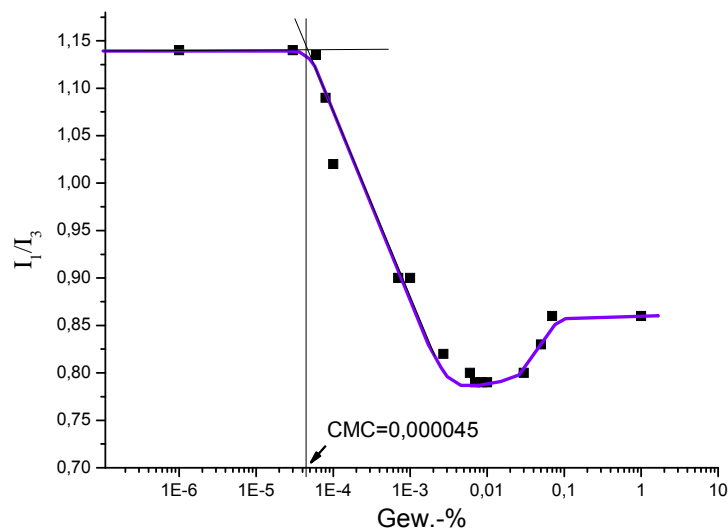


Abb. 4.17: Bestimmung der CMC in wässriger Lösung am Beispiel des Blockcopolymeren BP-4.

Wie man Abb. 4.16 entnehmen kann besitzt das  $I_1/I_3$ -Verhältnis einen Wert von ungefähr 1,24 und nach Überschreiten der CMC wird dieser Wert kleiner, bis er sich auf einem Plateau mit einem Wert von ungefähr 0,95 einpendelt. Zur Auswertung wird zunächst eine sigmoidale Kurve durch alle Messpunkte gelegt. Der Schnittpunkt einer Geraden durch den Wendepunkt dieser Kurve mit einer Horizontalen durch den Bereich geringer Amphiphilkonzentration markiert hierbei die Konzentration, bei welcher erstmals Mizellen gebildet werden, die CMC (Abb. 4.16).

Bestimmt wurden die kritischen Mizellenbildungskonzentrationen der zwei Blockcopolymeren (BP-2b und BP-4). Die so bestimmten kritischen Mizellenbildungskonzentrationen sind in Tabelle 4.5 aufgeführt. PEP-PEO-Blockcopolymeren bilden in wässriger Lösung Mizellen, bei denen die Poly(ethylenoxid)-Blöcke die äußere hydrophile Schale und die Poly(ethylen-alt-propylen)-Blöcke den hydrophoben Kern der Mizelle bilden.

Tabelle 4.5: Kritische Mizellenbildungskonzentrationen (CMC) der untersuchten Blockcopolymeren BP-2b und BP-4 in Wasser.

| Verbindung | $M_n$ (g/Mol)<br>PEP-PEO | CMC [Gew.-%] | CMC [mol/l]         |
|------------|--------------------------|--------------|---------------------|
| BP-2b      | 5000-9000                | 0,00006      | $6,7 \cdot 10^{-9}$ |
| BP-4       | 15000-15000              | 0,000045     | $1,5 \cdot 10^{-9}$ |

Die gefundenen Erkenntnisse können nur zur qualitativen Abschätzung der CMC der PA /PEP-PEO Blends verwendet werden, da die Löslichkeit der Blockcopolymeren BP-2b und BP-4 im letzteren anders ist als im Wasser. Dabei sollte berücksichtigt werden, dass die Löslichkeit zwischen den Blockcopolymeren BP-2b bzw. BP-4 und Wasser durch Wasserstoffbrückenbindungen verbessert werden kann. Ein anderer Aspekt bezieht sich auf den Löslichkeitsparameter  $\delta$ . Wasser ( $\delta=47,8$ ) und PEO ( $\delta=42,9 - 44,1$ ) besitzen nahezu gleiche Löslichkeitsparameter (vergleiche PA ( $\delta=49-57$ ) und PEO), was die Löslichkeit zwischen Wasser und PEO-Block noch mehr begünstigt. Im Vergleich dazu haben PA und PEO weniger ähnliche Löslichkeitsparameter und deshalb ist die Löslichkeit niedriger als zwischen PEO und Wasser.

Die Wahrscheinlichkeit der Mischbarkeit steigt bekanntlich mit der Abnahme des Kettenlängenverhältnisses  $\lambda = V_A/V_{\alpha\beta}$  an, was die gleiche Konsequenz hat wie oben beschrieben. Dies führt zu der oben beschriebenen Verbesserung der Löslichkeit. Somit kann man folgern dass, der PEO-Block sich besser in Wasser als in PA löst.

Aus den obengenannten Gründen wird die CMC in Blends mit PA/BP-2b bzw. PA/BP-4 bei noch niedrigeren BP-Konzentrationen erreicht, als in Wasser.

Zwei wichtige Schlussfolgerungen lassen sich aus den CMC-Bestimmungen ziehen: Erstens ist die CMC in beiden Systemen so niedrig (CMC < 0,5 Gew.-%), dass sie in den praxisrelevanten Konzentrationen von Blends (CMC > 0,5 Gew.-%) zweifellos überschritten ist. Zweitens kann eine Abstufung bezüglich CMC anhand der Länge der hydrophoben Endgruppe aufgestellt werden, denn je länger die Kette, desto früher wird die CMC erreicht.

Aus Tabelle 4.5 lässt sich entnehmen, dass die CMC mit zunehmender Länge der hydrophoben Endgruppe abnimmt.

Aufgrund der amphiphilen Eigenschaften der PEP-PEO-Blockcopolymeren bilden sich beim Einmischen der Blockcopolymeren ins PA zunächst Mizellen aus. In höher konzentrierten Blends tritt dann eine Überlappung bzw. Durchdringung der Mizellen ein. Schließlich kann es zur Ausbildung eines Netzwerkes kommen. Im Falle der PA/BP-2b bzw. PP/BP-4-Blends bildet der mit PA unverträgliche PEP-Block den Kern und der PA affine PEO-Block die Schale der Mizelle.

Um eine inverse PEP-PEO-Mizelle mit PEO-Block als Kern zu bekommen, wurden verschiedene Experimente durchgeführt. Als Fällungsmittel für die in THF gelösten Blockcopolymeren wurde Hexan anstatt Methanol verwendet. Damit sollte erreicht werden, dass schon beim Fällern die inverse Mizellare Struktur gebildet wird, was die Löslichkeit in apolarem Lösungsmittel begünstigt.

Trotz des oben beschriebenen Vorgehens ist es nicht gelungen die Lösungen von den Blockcopolymeren BP-2b und BP-4 in organischen Lösungsmitteln (wie z. B. Cyclohexan, n-Heptan, Isoheptan) herzustellen. Aus diesem Grund konnte keine CMC in apolarem Lösungsmittel bestimmt werden.

## 4.7 Blendaufbereitung

Beim Lösungsmischen werden die Polymere in einem gemeinsamen Lösungsmittel gelöst und liegen auf molekularer Ebene verteilt vor. Die anschließende Entfernung des Lösungsmittels (Verdampfen, Fällern) liefert die Polymermischung. Eine besondere Bedeutung bekommen die Wechselwirkungen, die zwischen dem Lösungsmittel und den einzelnen Polymeren auftreten. Problematisch z. B. bei der großtechnischen Herstellung der Blends ist der Mischungsschritt im organischen Lösungsmittel. Selbst bei weitgehendster Rückgewinnung des Cosolvens stellt dies einen erheblichen Kosten- und Produktionsaufwand dar. Auch mögliche Lösungsmittelrückstände in Blends müssen beachtet werden. Als günstige Alternative bietet sich die Vermischung der Komponenten und der Additive im Extruder an. Aus diesem Grund werden Polymerblends durch Mischen der Polymere in industriellen Anwendungen, zumeist in der Schmelze in Extrudern, hergestellt.

Beim Schmelzmischen werden die Polymere über ihre Glas- bzw. Schmelztemperatur erwärmt und durch Walzen, Kneten oder Extrudieren, d.h. unter dem Einfluss von Scher- und Dehnkräften, vermischt. Rheologische Aspekte der Blendaufbereitung und thermodynamische Wechselwirkungen zwischen den Polymeren stehen im Vordergrund (Kapitel 7.1).

Die Eigenschaften von Polymerblends werden sowohl von den Eigenschaften der Blendpartner als auch wesentlich von der während des Mischprozesses entstehenden Morphologie bestimmt. Um Vergleichbarkeit der Daten von Blends mit

gleicher Mischungsvorgeschichte zu gewährleisten, wurde bei der Blendaufbereitung versucht, die Bedingungen möglichst nahe der Arbeit von Özen [3] anzupassen. Für die Blendaufbereitung wurden selbstsynthetisierte Blockcopolymere als Haftvermittler und Polypropylen des Typs RB501BF (Firma „Borealis“) verwendet.

Von Özen [3] wurden zwei kommerzielle PE-*b*-PEO Copolymere als Haftvermittler verwendet, die nach ihrer Molmasse HV920 und HV2250 bezeichnet werden. Bei HV 2250 und HV 920 liegt die Blocklänge noch unter dem kritischen Molekulargewicht von beiden Blöcken (kritische Molekulargewicht für PE liegt bei 4000 g/mol und für PEO bei 4400 g/mol), so dass keine Verschlaufungen zwischen Phasenvermittler und Polypropylen möglich sind.

Die folgende Tabelle zeigt die Blendzusammensetzungen, die mit entsprechenden Gewichtsanteilen an BP-2b sowie BP-4 mit PP durch Extrudieren hergestellt wurden.

Tabelle 5.6: Zusammensetzung der schmelzecomponierten Blends.

| Blends   | Gewichtsanteile an Blockcopolymeren (Gew.-%) |     |     |     |     |     |      |      |
|----------|--|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| PP/BP-2b | 0,5  | 1,0 | 2,0 | 3,5 | 5,0 | 8,0 | 10,0 | 20,0 |
| PP/BP-4  | 0,5  | 1,0 | 2,0 | 3,5 | 5,0 | 8,0 | 10,0 | 20,0 |

# 5 Thermische Analyse

Die thermischen Kenngrößen eines Polymers, wie Schmelz- und Glasübergangstemperatur ( $T_m$  und  $T_g$ ), müssen nicht nur für seine praktische Anwendung bekannt sein, sondern geben auch wichtige Hinweise für das Verständnis seiner physikalischen Struktur. Bei Polymerblends liefert die thermische Analyse einen Hinweis auf die Mischbarkeit. Bei Blendsystemen oder Blockcopolymeren werden so im makrophasen- bzw. mikrophasenseparierten Zustand für jede Komponente ein Glasübergang bzw. Schmelztemperaturen sichtbar.

Üblicherweise werden bei unbekanntem Proben drei sogenannte Läufe (Heizen, Kühlen, Heizen) aufgenommen: In dem ersten Heizlauf wird die Morphologie der Probe mit unbekannter „thermischer und herstellungstechnischer Vorgeschichte“ des Materials detektiert. Das nachfolgende Abkühlen mit einer bestimmten Kühlrate und das 2. Aufheizen mit der gleichen Heizrate dienen dazu, dass die Proben die gleiche thermische Vorgeschichte besitzen.

Zur Bestimmung der thermischen Umwandlungstemperaturen wurden alle Versuche zwischen  $T = -80\text{ °C}$  bis über dem Schmelzbereich durchgeführt. Die Poly(ethylen-alt-propylen)e wiesen einen relativ breiten Glasübergang und niedrige  $\Delta C_p$ -Werte auf, was dazu führte, dass der Glasübergang sich bei Poly(ethylen-alt-propylen)e beim langsamen Aufheizvorgang sehr schwer detektieren ließ. Um einen Vergleich mit den von Özen hergestellten Blends zu ermöglichen, wurden die gleichen experimentellen Bedingungen gewählt. Die DSC-Messungen erfolgten infolgedessen mit einer Heizrate von  $20\text{ K/min}$ . Es wurden zyklische Messungen mit zwei Heiz- und Abkühl-läufen gefahren. Aus den Heizkurven wurden die Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) und die Schmelztemperaturen ( $T_m$ ) bestimmt. Dabei wurden die Schmelztemperaturen aus den Peakmaxima und die Glasübergangstemperaturen aus den Wendepunkten der Stufen bestimmt.

## 5.1 Blockcopolymere und Vorstufen

Abb. 5.1.1 und Abb. 5.2 zeigen die DSC-Thermogramme des Blockcopolymeren BP-2b und der Vorstufe PEP-2. Im DSC-Experiment für die in dieser Arbeit synthetisierten Blockcopolymeren werden zwei Glasübergangstemperaturen erwartet, bei ca.  $-62\text{ °C}$  für Poly(ethylen-alt-propylen) [123] und zwischen  $-63\text{ °C}$  und  $-23\text{ °C}$  für Polyethylenoxid [124][125][126].

Die Glasübergangstemperatur ist von den Eigenschaften des Polymers sowie von den angewendeten Messbedingungen abhängig. In erster Linie haben die chemische

Struktur, aber auch die Molmasse einen starken Einfluss auf die Glasübergangstemperatur. Oberhalb einer kritischen Molmasse, die für jedes Polymer verschieden ist, bleibt die Glasübergangstemperatur trotz unterschiedlicher Molmasse relativ konstant. Die Bestimmung von Glasübergangstemperaturen erfolgt mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) oder DMA (Dynamisch-mechanische Analyse).

Polyethylenoxid ist ein teilkristallines Polymer. Der kristalline Anteil beträgt ca. 80 Gew.-% [127] [128]. Read und Fauchter et al. [124] bestimmten die Glastemperatur des PEO mit mechanischen Relaxationsuntersuchungen in Abhängigkeit von der Molmasse. Die Abhängigkeit (Glastemperaturmaximum  $T_{g,max} \approx -33^\circ\text{C}$  bei  $M_n \approx 10000 \text{ g/mol}$ ) ist auf die Strukturierung (verschiedenen Kristalltypen der PEO) und der damit verbundenen  $T_g$ -Erhöhung zurückzuführen. Von Suzuki und Wunderlich [125] wird der Glaspunkt  $T_g = -67^\circ\text{C}$  für amorphes PEO angegeben. Enns und Simha [126] zeigen sogar ein Diagramm, wonach der Glaspunkt des PEO in Abhängigkeit von der Molmasse und Bestimmungsmethode zwischen  $T_g \approx -63^\circ\text{C}$  und  $T_g \approx -23^\circ\text{C}$  liegt. Weiterhin ist aufgrund der Teilkristallinität von PEO ein Schmelzpeak zwischen  $T_m \approx 50 - 70^\circ\text{C}$  zu erwarten.

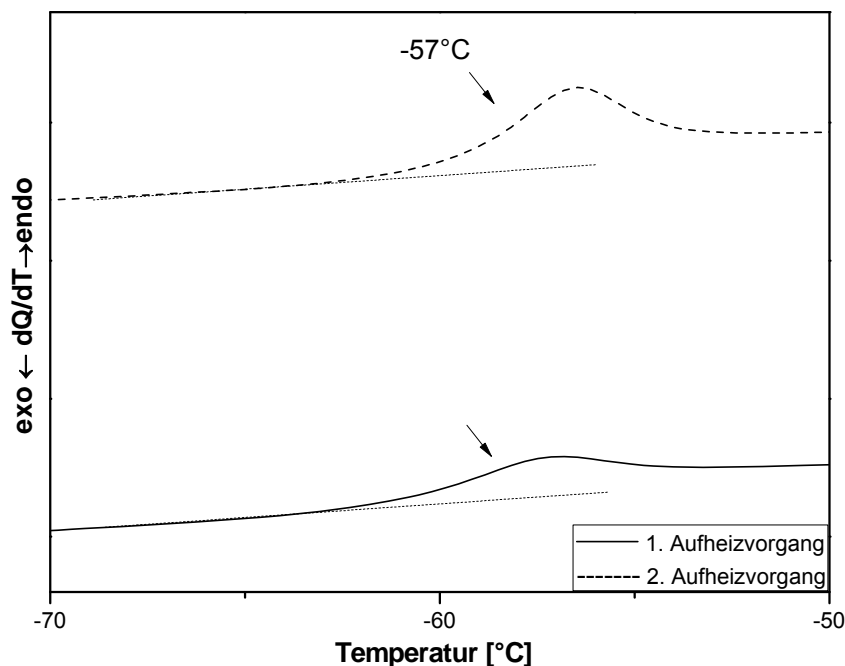


Abb. 5.1: DSC Kurven (1. Heizlauf: durchgezogene Linie, 2. Heizlauf: gestrichelte Linie; Heiz- und Kühlrate = 20 K/min) des hydrierten Polyisoprens PEP-2 ( $M_n = 5000$ ). Gezeigt ist die Glasübergangstemperatur  $T_g$  von PEP-2.

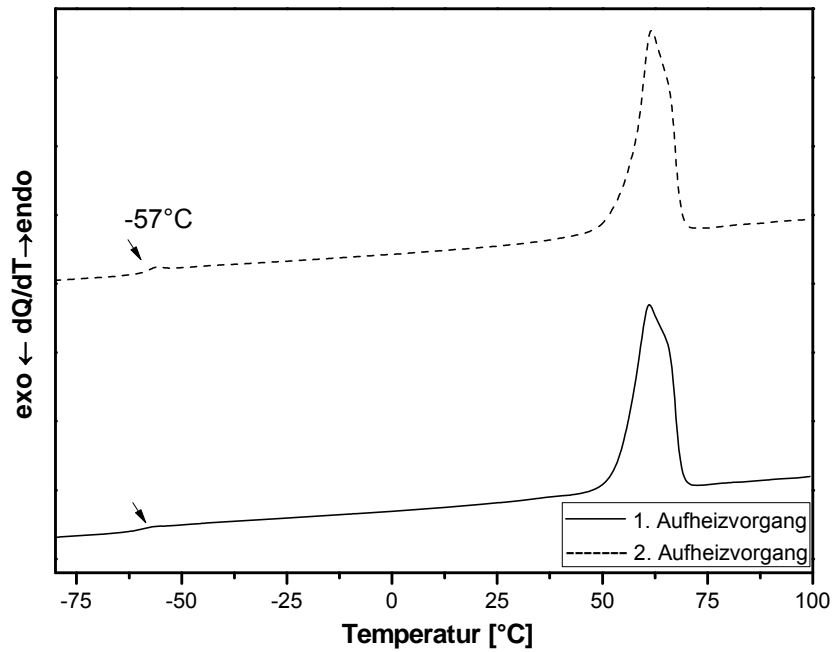


Abb. 5.2: DSC-Thermogramme von BP-2b (PEP-PEO, Block- $M_n = 5000$  bzw.  $9000$ ) (1. Heizlauf: durchgezogene Linie, 2. Heizlauf: gestrichelte Linie; Heiz- und Kühlrate =  $20\text{ K/min}$ ).

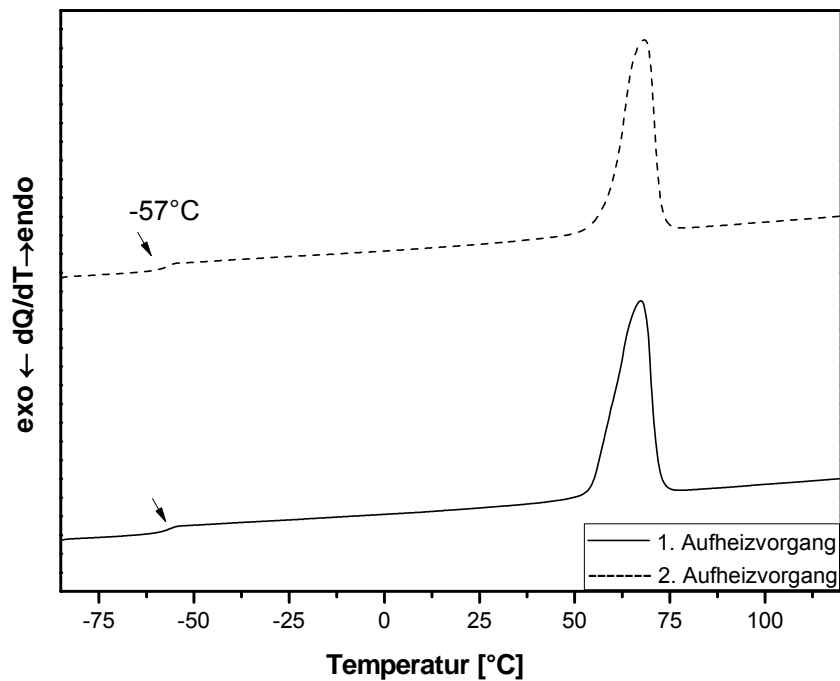


Abb. 5.3: DSC-Thermogramme von BP-4 (PEP-PEO, Block- $M_n =$  jeweils  $15000$ ) (1. Heizlauf: durchgezogene Linie, 2. Heizlauf: gestrichelte Linie; Heiz- und Kühlrate =  $20\text{ K/min}$ ).

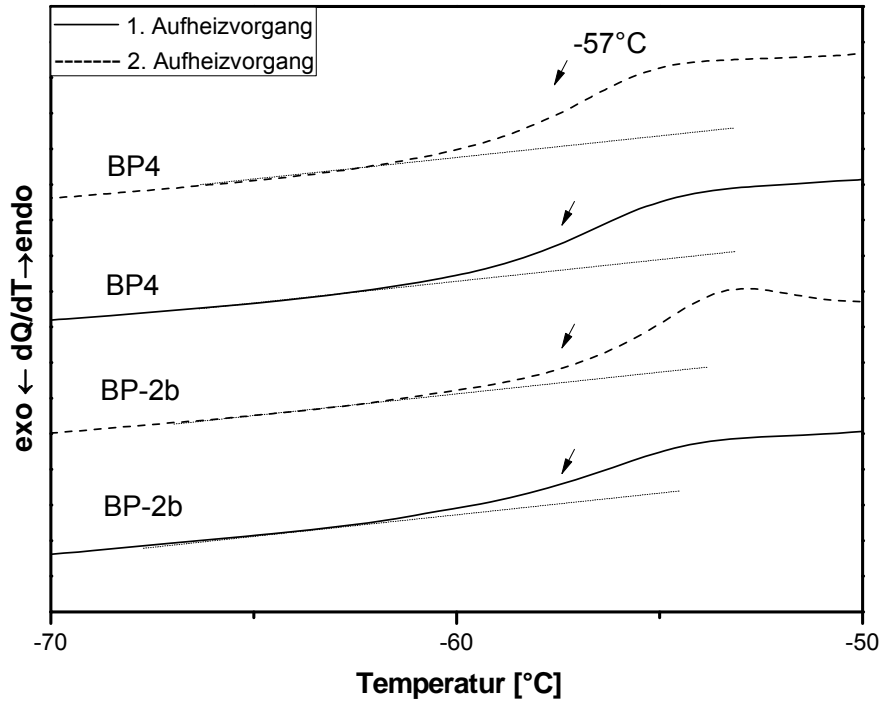


Abb. 5.4: DSC-Thermogramme aus BP-2b und BP-4. Vergrößerter Ausschnitt, um die Glasübergänge besser sichtbar zu machen.

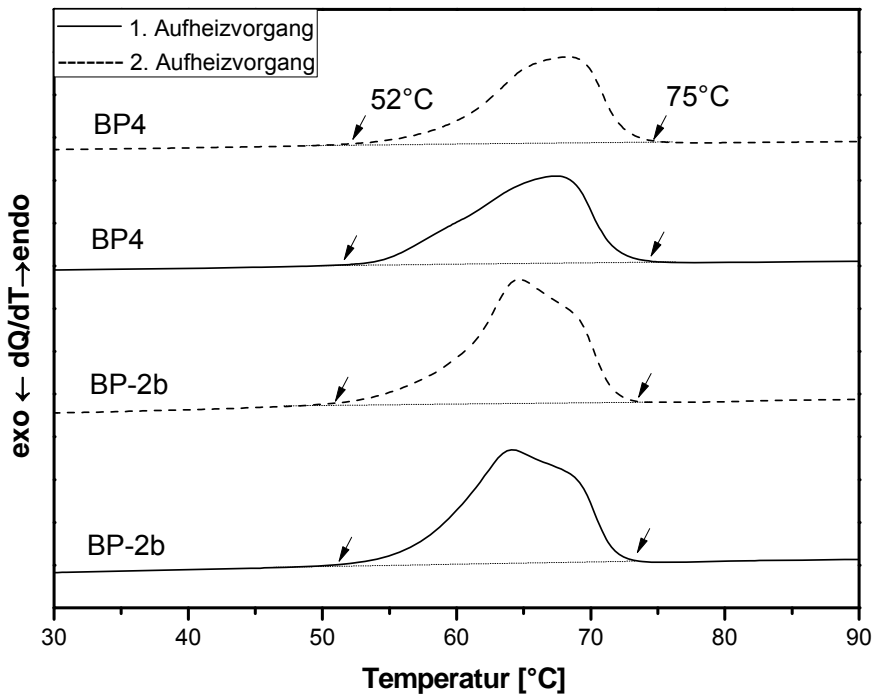


Abb. 5.5: DSC-Thermogramme von BP-2b und BP-4. Vergrößerter Ausschnitt, um die Schmelztemperaturen besser sichtbar zu machen.



PEP-2 zeigt einen ausgeprägten Glasübergang bei ca.  $T_{G,PEP} = -57\text{ °C}$  (Abb. 5.1). Die ermittelte Glasstemperatur von Poly(ethylen-*alt*-propylen) ist in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von  $T_{G,PEP} = -62\text{ °C}$  [123]. Die minimale Abweichung zwischen den ermittelten und in der Literatur angegebenen Glasübergängen hängt mit großer Wahrscheinlichkeit von unterschiedlichen Molekulargewichten ab ( $M_{n,BP-2b} = 5000\text{ g/mol}$ , bzw.  $M_{n,BP-4} = 15000\text{ g/mol}$  und  $M_{n,Literatur} = 70500$ ). Der Literaturwert [129] der Schmelztemperatur liegt für konfigurationsisomerreines Poly(ethylen-*alt*-propylen) bei  $T_{M,PEP} = 25\text{ °C}$ . Das Fehlen des Schmelzpunktes im gegebenen Fall kann auf das Vorhandensein von einer sehr geringen Menge an hydrierten 3,4- und 1,2-Isoprenwiederholungseinheiten zurückzuführen sein. Für den PEP-PEO lassen sich eine Glasstemperatur von ca.  $T_{G,PEP} = -57\text{ °C}$  sowie ein Schmelzpeak zwischen  $T_{m,PEO} \approx 56 - 67\text{ °C}$  bestimmen (Abb. 5.2). Für PEO kann kein Glasübergang gefunden werden. Grund dafür könnte z. B. sein, dass der Glasübergang von PEO und PEP sich überlappen.

In Abb. 5.4 sind die Glasübergänge von BP-2a und BP-4 in einer Ausschnittsvergrößerung im Temperaturbereich von  $-70\text{ °C}$  bis  $-50\text{ °C}$  gezeigt. Die Glasstufen sind je nach Anteil der jeweiligen Komponente im Blockcopolymeren unterschiedlich ausgeprägt. Wenn eine Verschiebung der Glasstemperaturen vorliegt, lässt diese auf eine partielle oder vollständige Durchmischung von Blockcopolymeren schließen. Die Glasübergangstemperaturen von Poly(ethylen-*alt*-propylen) (PEP) in Abb. 5.1 stimmen allerdings sehr gut mit den Glasübergängen von BP-2b und BP-4 in Abb. 5.4 überein. Die Betrachtung der Glasstemperaturen spricht also für eine Mikrophasenseparation zwischen dem PEP-Block und dem PEO-Block.

Die Schmelzpeaks von BP-2a und BP-4 sind in einer Ausschnittsvergrößerung im Temperaturbereich von  $30\text{ °C}$  bis  $90\text{ °C}$  zum Vergleich in Abb. 5.5 gezeigt. Die Lage der Schmelzpeaks der untersuchten Polymere ist nahezu unabhängig von der Zusammensetzung der Blockcopolymeren. Auffallend ist, dass die Blockcopolymeren sich in der Form des Schmelzpeaks kaum voneinander unterscheiden. Nach der Thompson-Gibbs-Gleichung bedeutet dies, dass die Größe der PEO-Lamellen annähernd gleich sind [130].

## 5.2 Polymerblends

Unverträgliche Polymere bilden beim Mischen mehr oder weniger große, aus einem Polymer bestehende Phasen aus, wovon das Eigenschaftsbild geprägt wird. Diese Materialien weisen zum Teil beträchtliche Inhomogenitäten auf, wobei die Eigenschaften beider Polymere (z. B. Glasstemperaturen und Schmelztemperaturen) in der Regel separat nachgewiesen werden können. Zur Beurteilung des

Phasenverhaltens der Blends wurden die Schmelztemperaturen der jeweiligen Polymeren herangezogen, da Polyethylen ein teilkristallines Polymer darstellt und aus der Schmelze zu ca. 80 Gew.-% kristallisiert.

Sind beide Komponenten auf molekularer Ebene mischbar, besitzt der Blend nur eine Glasübergangstemperatur bzw. Schmelztemperatur, die sich in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ändert und zwischen den beiden ursprünglichen Glasübergangstemperaturen bzw. Schmelztemperaturen liegt. Bedingung dafür ist, dass die Glasübergangstemperaturen der Ausgangskomponenten sich deutlich unterscheiden und die Mischung beide Komponenten in ausreichender Menge enthält. Nicht mischbare Blends weisen die Glasübergangstemperaturen der beiden Einzelkomponenten auf.

An dieser Stelle wird auf die DSC-Messergebnisse der extrudierten PP/BP-Blends eingegangen. Der Zusammenhang zwischen Morphologie und thermischen Eigenschaften soll im Folgenden gezeigt und diskutiert werden.

Abb. 5.7 bis Abb. 5.11 zeigen die DSC-Thermogramme der Einzelkomponenten sowie der Blends. Um die Übergänge besser sichtbar zu machen, wird in Abb. 5.8 bis Abb. 5.11 das DSC-Thermogramm des Blockcopolymers weggelassen. Die Aufheizkurven sind in entsprechenden Thermogrammen nach steigendem Blockcopolymer-Gehalt angeordnet. Die Kristallitschmelztemperatur des reinen PP liegt bei ca. 140 °C. Übergänge, die dem PEP-Block zuzuordnen sind, sind in den Blends nicht mehr zu erkennen ( $T_g$  bei -57 °C). Aufgrund der geringen Intensität und des geringen Gewichtsanteils im Blend ist dies auch nicht anders zu erwarten. So können nur Schmelztemperaturen (des PEO-Blocks,  $T_m$  bei 60 °C) als Indizes für die Mischbarkeit verwendet werden.

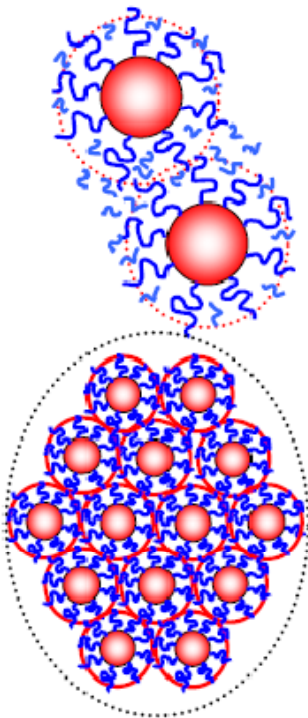
Wie aus den Abb. 5.8 und Abb. 5.9 hervorgeht, zeigen die PP (RB501BF)/BP-Blends ab einem BP-Gehalt von 5 Gew.-% beim ersten Aufheizen jeweils zwei endotherme Schmelzpeaks: Der erste liegt in einem Temperaturintervall von 56-67 °C, welcher dem Schmelzen von PEO-Domänen des Blockcopolymers zuzuordnen ist, der andere zwischen 138-142 °C, der mit dem Schmelzen des Polypropylens korreliert. Beim zweiten Aufheizen der aus der Schmelze abgekühlten Mischung tritt das gleiche Verhalten ein. Aus Abb. 5.10 und Abb. 5.11 lässt sich entnehmen, dass erst ab einem BP-Gehalt von 8 Gew.-% sowohl beim ersten als auch beim zweiten Heizlauf ein PEO-Schmelzpeak zu beobachten ist. Dies bedeutet, dass ab dieser BP-Konzentration ein entmischtes System mit BP-Phase vorliegt, wie auch von Özen [3] festgestellt.

Allerdings zeigten sowohl erste als auch zweite Aufheizkurven der schmelzecomponidierten Blendsysteme, die von Özen untersucht wurden, dass schon ab 2 Gew.-% HV-Gehalt ein PEO-Schmelzpeak zu beobachten war. Der Grund dafür könnte folgender sein.

Die Wahrscheinlichkeit für Mischbarkeit ist umso größer, je ähnlicher die zu mischenden Polymere gebaut sind. Da Poly(ethylen-*alt*-propylen) dem Polypropylen

ähnlicher ist als Polyethylen, sollte die Mischbarkeit von PEP/PP auch besser sein als von PE/PP. Außerdem ist bekannt, dass mit der Molmasse des Matrixpolymers sich dessen Mischbarkeit mit dem entsprechenden Block des Copolymers verändert. Je kürzer die Kette des Matrixpolymers im Vergleich zum Block ist, desto besser ist die Mischbarkeit. Matrixpolymere mit kleinerer Molmasse quellen den Bereich des entsprechenden Blockes auf (wet brush) [131]. Erhöht man das Molekulargewicht, so findet eine kontinuierliche Entmischung von Matrixpolymer- und Blockcopolymerketten statt, bis schließlich kein Matrixpolymer mehr zwischen die Ketten des Blockcopolymers eindringt (dry brush). Dies ist nach theoretischen Vorhersagen der Fall, wenn das Matrixpolymer die Kettenlänge des Blocks erreicht bzw. überschritten hat [79][80].

### wet brush



### dry brush

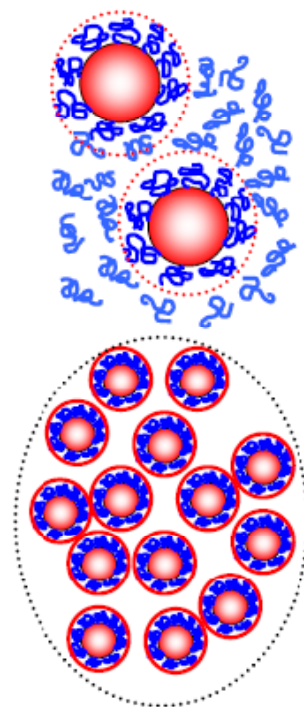


Abb. 5.6: Modellzeichnung für "wet brush" und "dry brush".

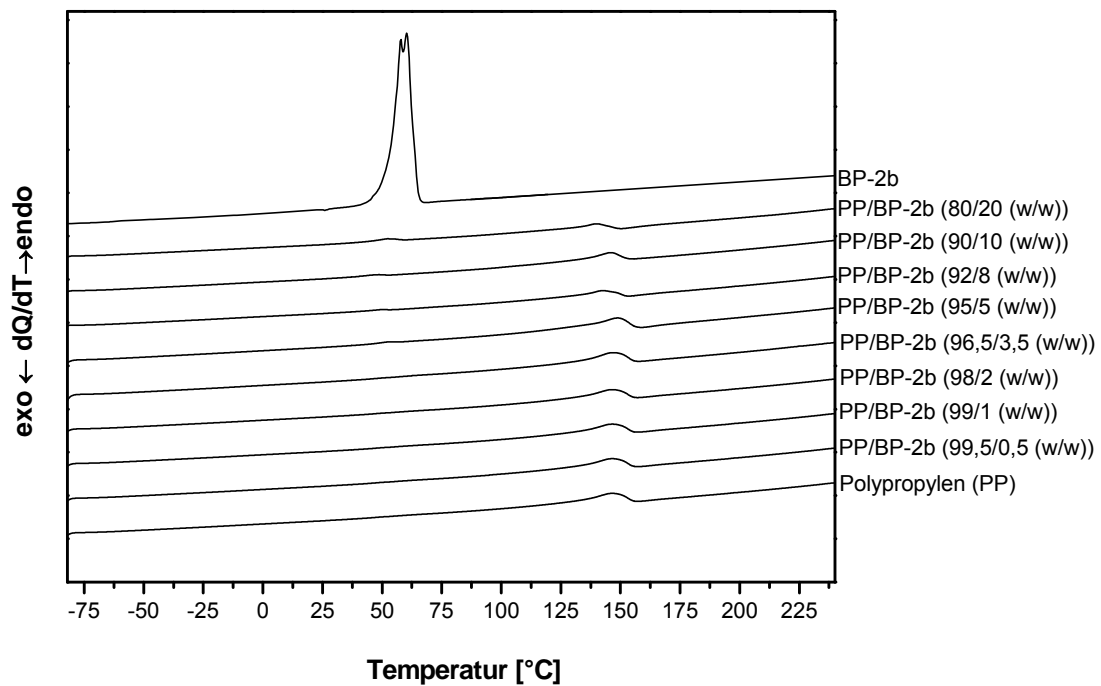


Abb. 5.7: DSC-Thermogramme (1. Heizlauf, Heizrate 20 K/min) der PP/BP-2b-Blends sowie der Einzelkomponenten Polypropylen (PP-Typ RB501BF) und BP-2b.

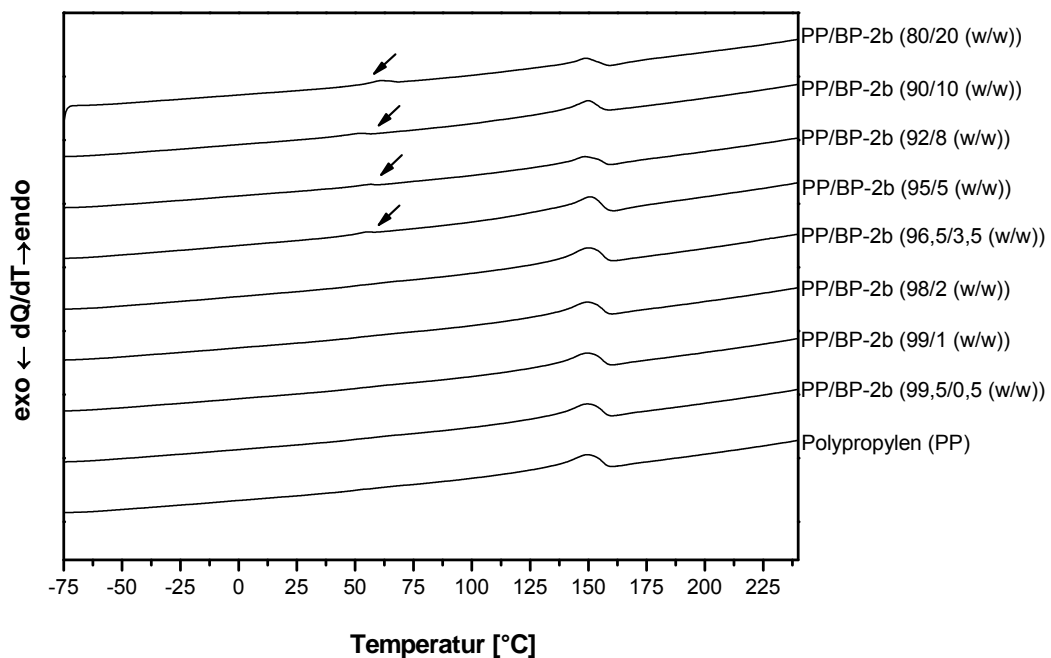


Abb. 5.8: DSC-Thermogramme (1. Heizlauf, Heizrate 20 K/min) der PP/BP-2b-Blends sowie des Polypropylen (PP-Typ RB501BF).

Thermische Analyse

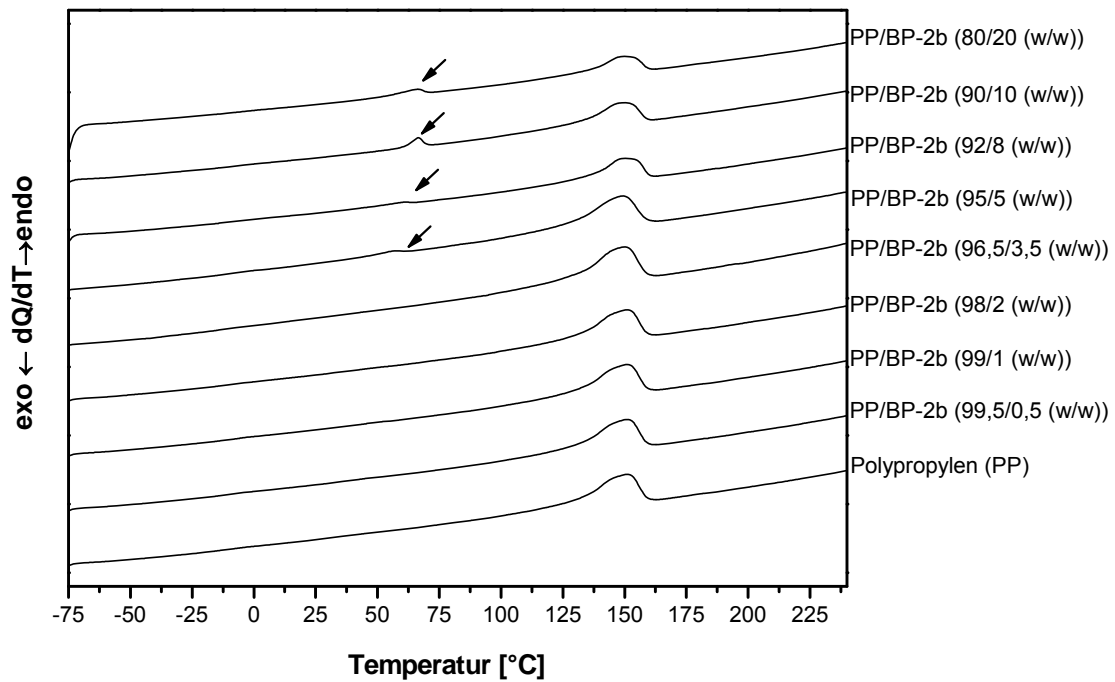


Abb. 5.9: DSC-Thermogramme (2. Heizlauf, Heizrate 20 K/min) der PP/BP-2b-Blends sowie der Einzelkomponenten Polypropylen (PP-Typ RB501BF).

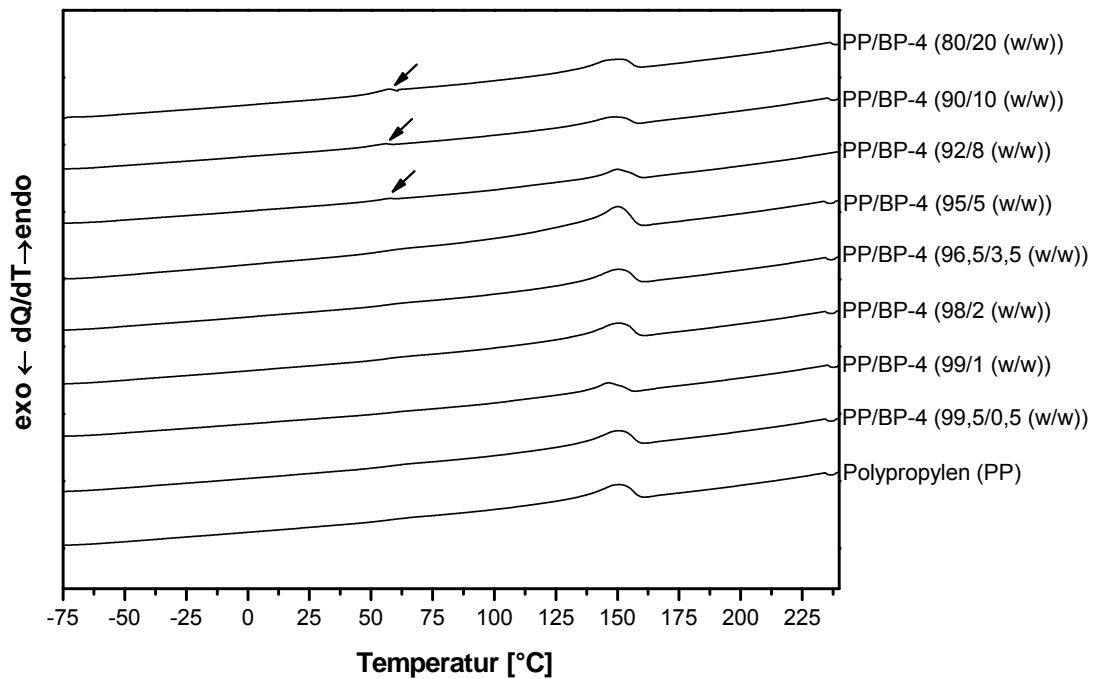


Abb. 5.10: DSC-Thermogramme (1. Heizlauf, Heizrate 20 K/min) der PP/BP-4-Blends sowie der Einzelkomponenten Polypropylen (PP-Typ RB501BF).

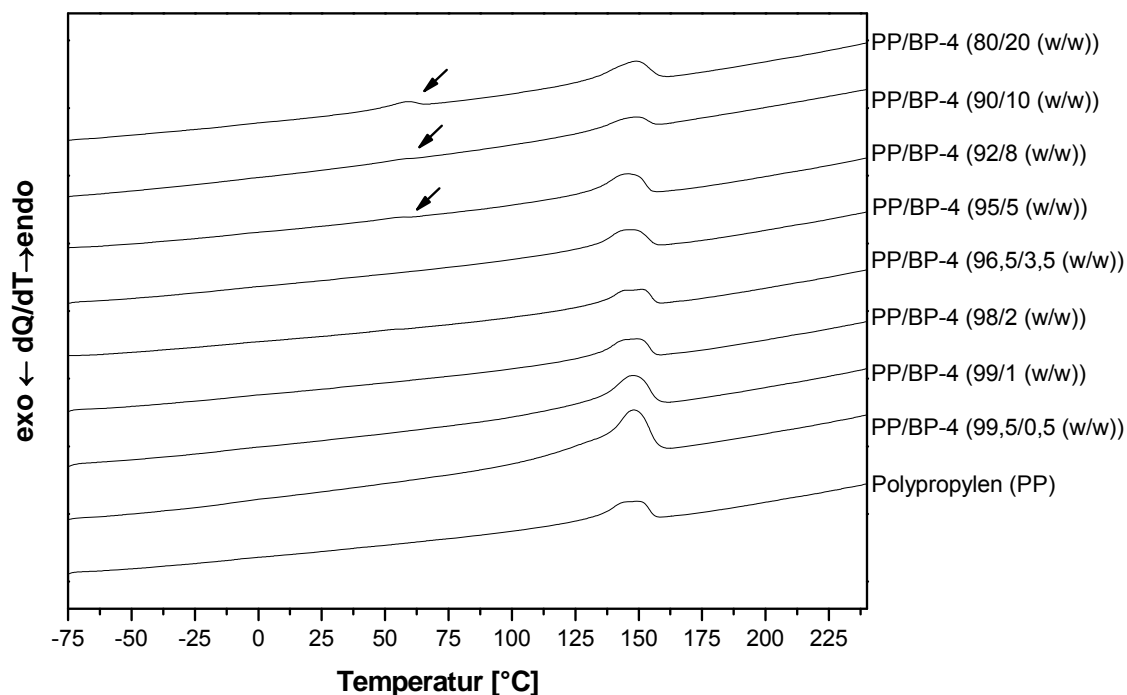


Abb. 5.11: DSC-Thermogramme (2. Heizlauf, Heizrate 20 K/min) der PP/BP-4-Blends sowie der Einzelkomponenten Polypropylen (PP-Typ RB501BF).

Diese Ergebnisse weisen auf die Entmischung der PP/BP-Blends ab einem BP-Gehalt von 5 Gew.-% hin, die im Herstellungsschritt der zweischichtigen Folie für die Phasenvermittlung zwischen PP und PA-Komponenten von größter Bedeutung ist.

Bei den ersten Aufheizvorgängen (siehe Abb. 5.8) erscheint neben dem PP-Schmelzpeak (140 °C) bei ca. 45 °C der BP-Schmelzpeak ab 5 Gew.-% BP-Gehalt. Dieser Peak vergrößert sich mit steigendem BP-Gehalt (Tabelle 4.1). Bei den zweiten Aufheizkurven wird aufgrund der thermischen Vorbehandlung der BP-Peak größer (Abb. 5.9).

Tabelle 5.1: Blockcopolymer-Schmelzenthalpiewerte (2. Aufheizvorgang der PP(RB501BF) / BP-2b- Blends).

| Blendzusammensetzung | Schmelzenthalpiewert von BP-2b (J/g) | Schmelzenthalpiewert von BP-2b (J/g) |
|----------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 96,5/3,5 (w/w)       | 0                                    | 0                                    |
| 95/5 (w/w)           | 6,77                                 | 0                                    |
| 92/8(w/w)            | 11,137                               | 4,785                                |
| 90/10 (w/w)          | 15,146                               | 7,98                                 |
| 80/20(w/w)           | 30,154                               | 25,816                               |

Man beobachtet ein ähnliches Phänomen auch bei den PP/BP-4-Blends (Abb. 5.7 bis einschl. Abb. 5.11,). Die BP-Schmelzendotherme der PP/BP-Blends mit steigendem BP-Gehalt sind ausgeprägter.

Die relative Größe der jeweiligen Schmelzpeaks der verschiedenen PP/BP-Blends ist mit dem Anteil des Blockcopolymer korrelierbar. Zur Veranschaulichung eines möglichen Zusammenhangs zwischen steigendem BP-Gehalt und PP wurden die Schmelzenthalpien des Blockcopolymer zur Schmelzenthalpie des Polypropylen des zweiten Heizlaufs ins Verhältnis gesetzt (siehe Abb. 5.12). Aus der Auftragung dieser Verhältnisse gegen den BP-Gehalt wird ersichtlich, dass bei den schmelzecomponierten PP/BP-2b-Blends sowie bei PP/BP-4-Blends ein linearer Zusammenhang zwischen den genannten Größen besteht. D.h. die Schmelzendothermen sind im ganzen Zusammensetzungsbereich mit der eingewogenen BP-Menge korrelierbar.

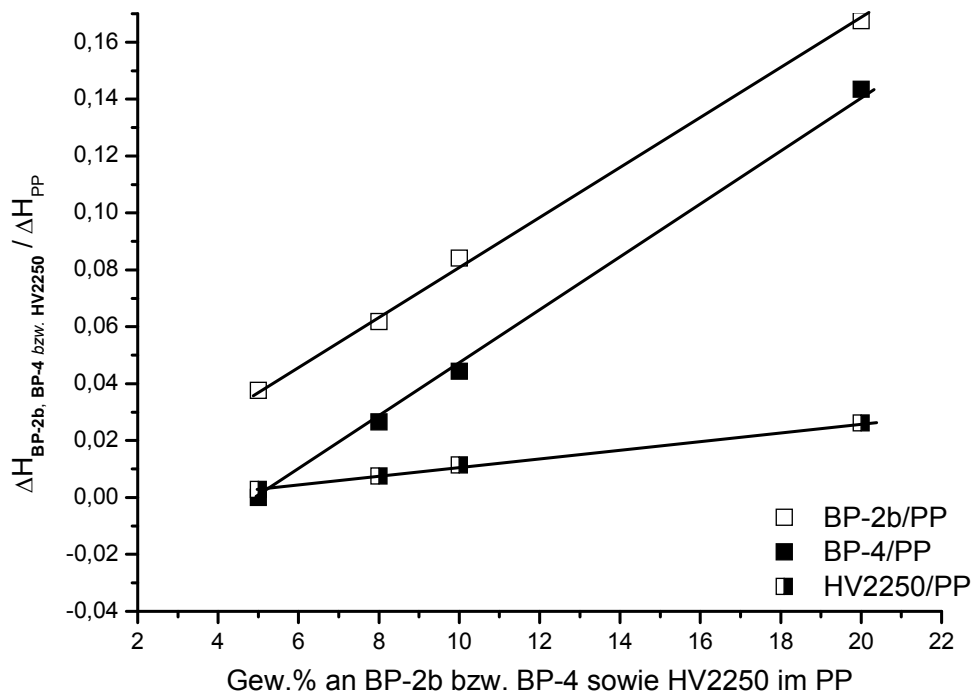


Abb. 5.12: Kalorimetrischer Zusammenhang (2. Aufheizvorgang) aus schmelzecomponierten Blends von Polypropylen (RB501BF) mit BP-2b bzw. BP-4 im Vergleich zu vom Özen untersuchten Blend mit HV2250.

Die unterschiedlichen Blocklängenverhältnisse der Blockcopolymer BP-2b und BP-4 spiegeln sich auch in den Schmelzenthalpien wieder (Abb. 5.12). Bei gleichem Blockcopolymergehalt in PP/BP-2b und PP/BP-4 Blends liegt bei einem höherer PEO-Gehalt in BP-2b auch erhöhte Schmelzenthalpie vor.

Im Vergleich zu den von Özen [3] untersuchten Polymerblends PP/PE-PEO weisen die Schmelzenthalpienwerte deutliche Abweichungen auf. Auf Basis der DSC-Messungen kann davon ausgegangen werden, dass in den von Özen extrudierten PP/HV2250 -Polymerblends sich viel weniger Blockcopolymeren in Bulk befinden, bzw. sich mehr Blockcopolymeren auf der Blendoberfläche befinden. Die Verträglichkeit bzw. die Löslichkeit der von Özen untersuchten Blendsysteme ist viel niedriger als die in dieser Arbeit untersuchten Blends. Aufgrund der Entmischungsvorgänge befinden sich Blockcopolymeren PE-PEO auf Blendoberfläche, hingegen ist die Konzentration im Bulk niedrig.

### **5.3 Thermische Beständigkeit der PP/BP-Blends**

Die absolute Wärmebeständigkeit des im Rahmen dieser Arbeit hergestellten PP/BP-Blends wurden mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse (TGA) gemessen. Mit dieser Methode werden Masseänderungen einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet und damit das thermische Abbauverhalten (Zersetzungstemperatur) des Werkstoffes analysiert.

Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Dauergebrauchstemperatur eines Kunststoffes je nach Beanspruchung weit unter der absoluten Wärmebeständigkeit liegt. Im Extruder zum Beispiel sind hohe Scherkräfte wirksam, welche die Abbaureaktionen beschleunigen können. Außerdem sind die aliphatischen Kohlenwasserstoff-Bindungen leicht oxidierbar und begrenzen die Stabilität der Materialien.

Die Thermogravimetrie wird oft als unerlässlicher Vorversuch zur DSC durchgeführt, um sicherzustellen, dass die Probe im gewünschten Messbereich thermisch stabil ist.

Bei den TGA-Messungen wurde der Gewichtsverlust von allen Blends im Temperaturbereich von 50 °C bis 500 °C (Heizrate 10K/min) aufgezeichnet. Da von Interesse ist, bei welcher Temperatur Zersetzungsprozesse im Blend beginnen, wurde der sogenannte Onset bestimmt. Dazu wurde durch zwei Punkte des Temperaturintervalls, in dem noch kein Massenverlust auftritt, eine Gerade gelegt und die Temperatur ermittelt, ab der alle Messpunkte unterhalb dieser Geraden liegen.

Die Zersetzungstemperatur des reinen Haftvermittlers liegt bei ca. 180 °C und die des reinen PP bei 290 °C (siehe Abb. 5.13). Die Zersetzungstemperatur der Blends liegt dazwischen (ca. 240°C).

In Abb. 5.13 sind thermogravimetrische Analysen verschiedener Blends gegenübergestellt. Aus Abb. 5.13 kann man entnehmen, dass bereits ab einer Temperatur von 240°C eine thermische Zersetzung des Polymerblends auftritt.



## Thermische Analyse

Dieser Wert schränkt den Messbereich für die kommenden rheologischen Messungen nach oben ein (d. h.  $T \leq 240^\circ\text{C}$ ).

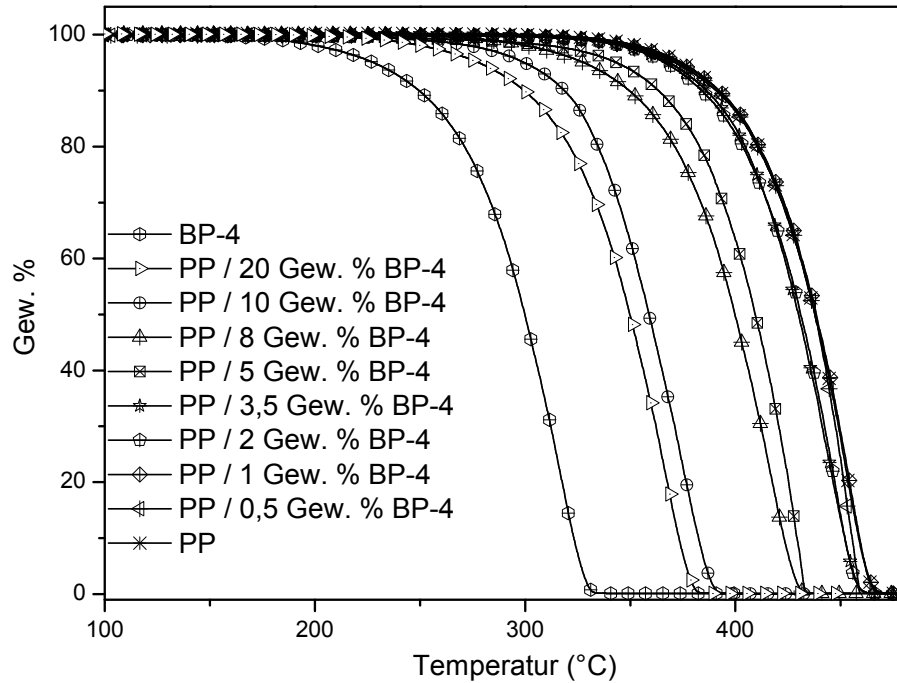


Abb. 5.13: TGA-Messkurven (Heizrate 10 K/min) aus schmelzecomponidierten Blends von Polypropylen (RB501BF) und BP-4.



# 6 IR-spektroskopische Untersuchung der Oberfläche von PP/BP-Blends

Bei der Infrarot(IR)-Spektroskopie werden Molekülschwingungen und -rotationen durch Energieaufnahme von infraroter Strahlung angeregt. Die Anregung erfolgt in diskreten, für funktionelle Gruppen charakteristischen Energiestufen und ermöglicht daher Rückschlüsse auf die Struktur der zu untersuchenden Spezies. Bei PP/BP-Polymerblends dient diese oberflächensensitive Methode zur Bestimmung der Blockcopolymer-Anreicherung an der PP-Oberfläche. Die Zunahme des BP/PP-Bandenverhältnisses aus der FTIR-ATR-Spektroskopie ist ein klarer Hinweis dafür, dass sich das BP an der Blend-Oberfläche befindet und die BP-Anreicherung zur Haftung zwischen PP- und PA-Komponente beiträgt.

Das Messprinzip basiert auf der physikalischen Erscheinung der Lichtreflexion an der Grenzfläche zweier optisch verschieden dichter Medien. Fällt Licht durch ein Medium mit relativ hohem Brechungsindex (ATR-Kristall) unter einem größeren als dem kritischen Einfallswinkel (Grenzwinkel der Totalreflexion) auf die Grenzfläche zu einem Medium mit kleinerem Brechungsindex (Probe), so wird die Strahlung an dieser Grenzfläche fast vollständig reflektiert. Die IR-Spektren werden kontinuierlich mit einer spektralen Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  und 32 Scans pro Spektrum aufgenommen. Für die Auswertung der IR-Spektren wurde die OPUS Software (Version 4.0) verwendet. Die Eindringtiefe liegt bei dieser Methode zwischen 1,7-2,1  $\mu\text{m}$ .

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse aus den FTIR-Spektren des untersuchten Polypropylens und der Blockcopolymeren, sowie der daraus hergestellten Blends diskutiert werden.

Die durch Schmelzextrusion erhaltenen Blends werden mittels FT-IR-Spektroskopie hinsichtlich Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften untersucht. Im Hinblick auf die Bestimmung der Konzentration an Haftvermittler (BP-2b bzw. BP-4) an der Oberfläche von Polypropylen (RB501BF)/Haftvermittler-Mischungen werden zuerst mittels FTIR-Spektroskopie die charakteristischen Schwingungsbanden des jeweiligen Ausgangsmaterials ermittelt. Das Ziel ist die für das jeweilige Ausgangsmaterial charakteristischen Schwingungsbanden zu finden, die unbeeinflusst von Schwingungen der jeweiligen anderen Komponente auftreten.

Im Zuge der Schmelzecompoundierung werden die Blockcopolymer-Partikel in der PP-Matrix gleichmäßig verteilt. Hier handelt es sich lediglich um eine Bulk-

Eigenschaft, die sich mit steigendem Gehalt an Blockcopolymeren in der Zunahme des ATR-Bandenverhältnisses widerspiegelt.

Abb. 6.1 und Abb. 6.2 zeigen die IR-Spektren des verwendeten PP und der Blockcopolymeren BP-2b und BP-4, sowie der daraus hergestellten Blends. Die IR-Bande bei  $1110\text{ cm}^{-1}$  ist charakteristisch für die Ethylenoxidwiederholungseinheit in Blockcopolymeren und entspricht der asymmetrischen COC-Valenzschwingung [132]. Das Polypropylen zeigt in diesem Bereich nur schwach ausgeprägte Bandenstrukturen. Im Bereich von  $1000\text{ cm}^{-1}$  zeigt PP eine für die asymmetrische  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingung charakteristische Bande, deren integrale Bandenintensität zur Normierung der COC-Bande verwendet wird, um die Reproduzierbarkeit und die Quantifizierung der Ergebnisse zu ermöglichen (Abb. 6.3).

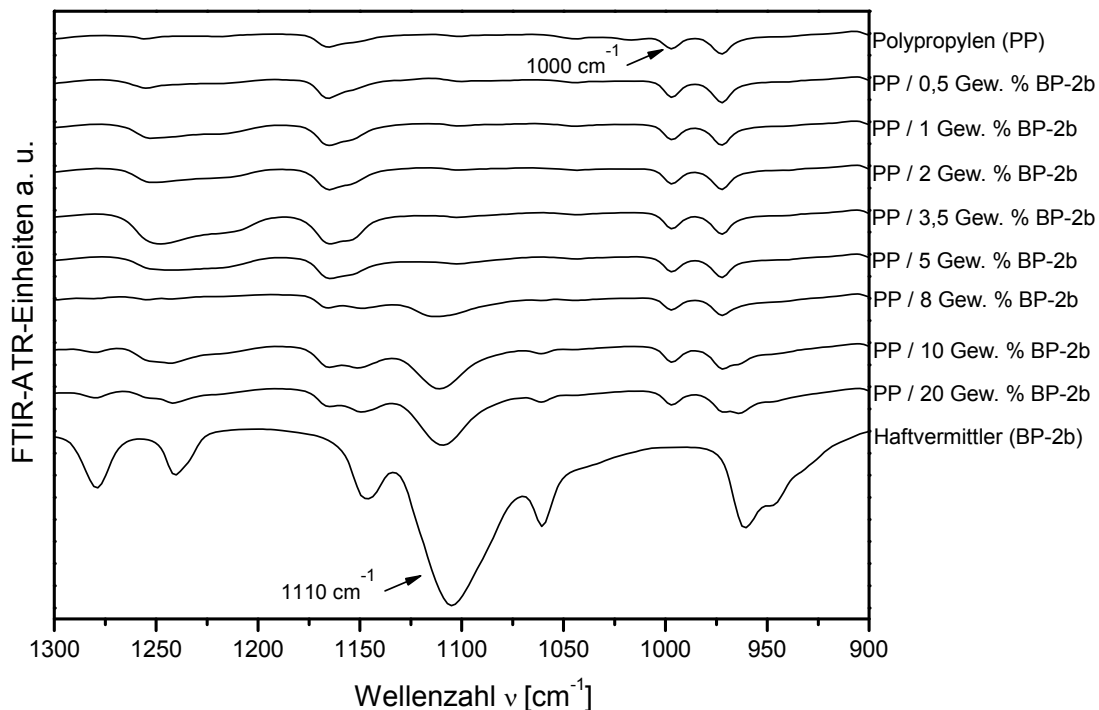


Abb. 6.1: FTIR-ATR-Spektren von Polypropylen (RB501BF), PEP-*b*-PEO Haftvermittler (BP-2b) sowie der extrudierten Blends bestehend aus PP und 0,5 bis 20 Gew.-% an BP-2b im charakteristischen Schwingungsbereich der asymmetrischen  $\text{CH}_2$ -Schwingung ( $1000\text{ cm}^{-1}$ ) in PP sowie der asymmetrischen COC-Schwingung ( $1110\text{ cm}^{-1}$ ) im PEO-Block des Haftvermittlers.

## IR-spektroskopische Untersuchung der Oberfläche von PP/BP-Blends

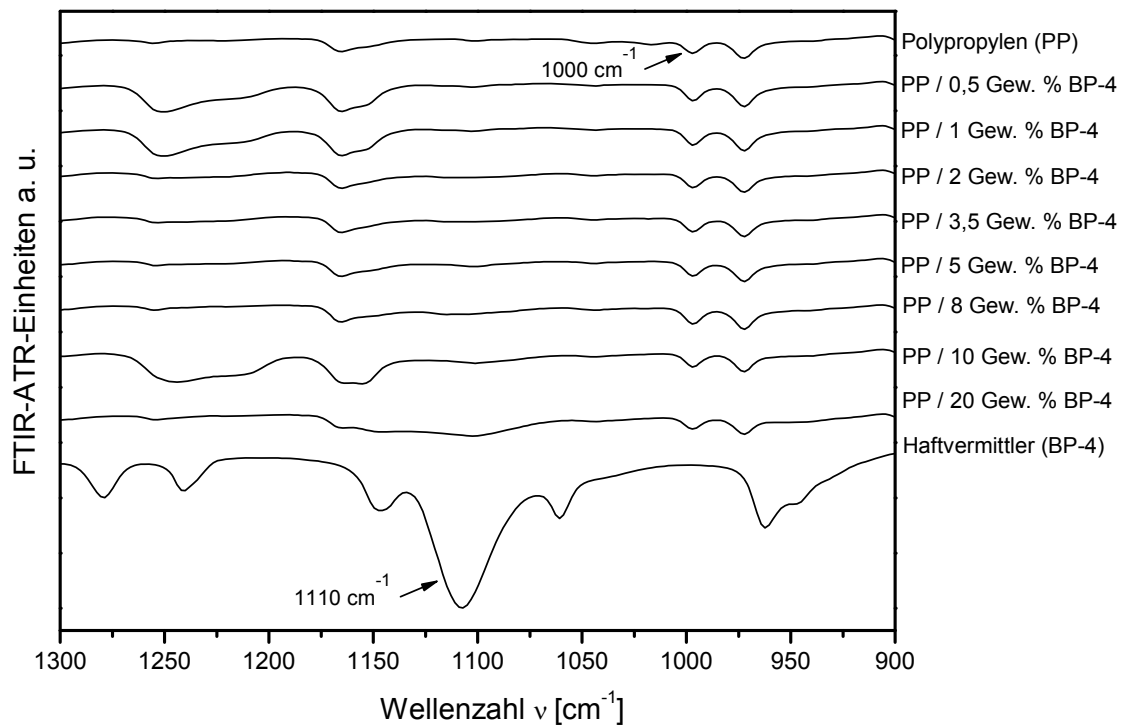


Abb. 6.2: FTIR-ATR-Spektren von Polypropylen (RB501BF), PEP-*b*-PEO Haftvermittler (BP-4) sowie der extrudierten Blends bestehend aus PP und 0,5 bis 20 Gew.-% an BP-4 im charakteristischen Schwingungsbereich der asymmetrischen  $\text{CH}_2$ -Schwingung ( $1000 \text{ cm}^{-1}$ ) in PP sowie der asymmetrischen COC-Schwingung ( $1110 \text{ cm}^{-1}$ ) im PEO-Block des Haftvermittlers.

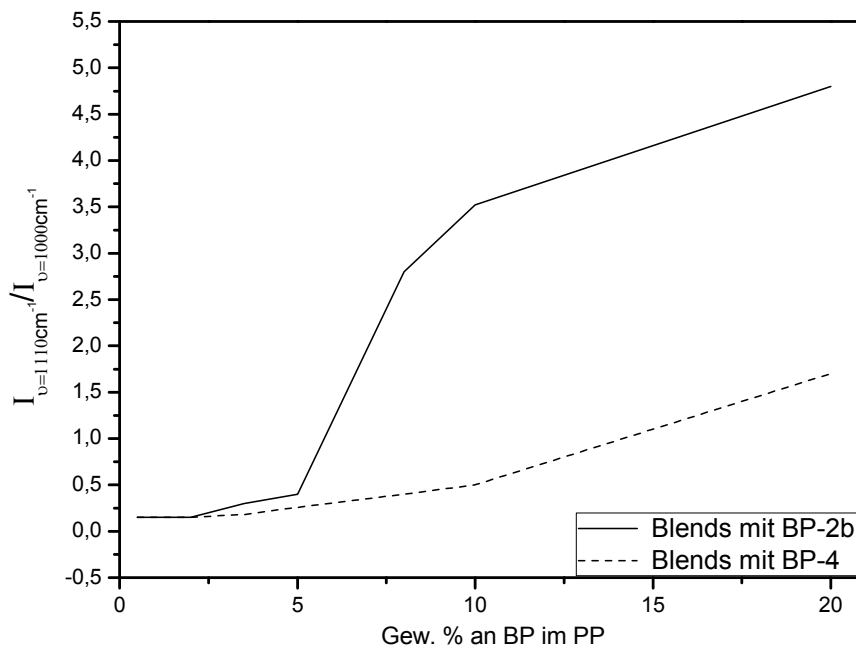


Abb. 6.3: Abhängigkeit der mittels Transmissions-Messungen ermittelten PEP-*b*-PEO Blockcopolymerkonzentration (BP-2b: durchgezogene Linie, BP-4: gestrichelte Linie) für PP/BP-2b- bzw. PP/BP-4 -Mischungen ( $I_{\nu=1105 \text{ cm}^{-1}} / I_{\nu=1000 \text{ cm}^{-1}}$ : Integrales Bandenverhältnis der COC-Schwingung im PEO-Block zur  $\text{CH}_2$ -Referenzbande im PP).

Zur Auswertung der IR-Untersuchungen wurde die COC-Bande im PEO-Block des Haftvermittlers bei  $\nu = 1110 \text{ cm}^{-1}$  herangezogen. In Abb. 6.3 fällt auf, dass die Kurve nicht durch den Ursprung (Punkt (0,0)) geht, da auch reines PP im Bereich von  $1100 \text{ cm}^{-1}$  eine sehr niedrige Absorption zeigt.

Darüber hinaus beobachtet man mit zunehmendem Haftvermittleranteil im Blend ein Anstieg der Bandenintensität der COC-Bande bei  $\nu = 1110 \text{ cm}^{-1}$ . Der Zusatz von Haftvermittler erhöht offensichtlich die Hydrophilie der PP-Oberfläche.

Das ATR-Bandenverhältnis der Haftvermittlerbande ( $\nu = 1110 \text{ cm}^{-1}$ ) zur Polypropylenbande ( $\nu = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) an der Oberfläche der PP/BP-2b-Blends (Abb. 6.3) erfährt einen sprunghaften Anstieg von 0,3 bei 5 Gew.-% HV-Gehalt auf 4,7 bei 20 Gew.-% HV-Gehalt, während das Bandenverhältnis der mit BP-4 hergestellten Blends (Abb. 6.3) in diesem Bereich lediglich eine Anreicherung um 1,5 zeigt.

Unter Berücksichtigung der ATR-Messergebnisse bei den verschiedenen PP/BP-Blends kommt man zu dem Schluss, dass sich bei den PP/BP-2b-Blends im Vergleich zu den PP/BP-4-Blends deutlich mehr Haftvermittler an der Blend-Oberfläche angereichert hat. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass im PP/BP-2b-

Blend weniger Haftvermittler im Feststoff (Bulk) ist, d. h. die PP-Phase ist weniger "verunreinigt". Interessanterweise zeigen aber auch die DSC-Messungen eine höhere Schmelzenthalpie für PP/BP-2b-Blends im Vergleich zu PP/BP-4-Blends (bei gleichem Blockcopolymer Gehalt im Bulk). Dies liegt daran, dass Blockcopolymer BP-2b gegenüber BP-4 um den Faktor 1,3 mehr PEO-Anteil besitzt und bei gleicher Blockcopolymermenge, deutlich mehr PEO-Gruppen im Blend vorhanden sind.

Die Ursache für diesen unterschiedlichen Anstieg könnte darin liegen, dass die BP-2b-Moleküle im Vergleich zu BP-4-Moleküle, wegen deren niedrigeren Molekulargewicht, niedrigere Löslichkeit (siehe dazu auch Kapitel 5) und bessere Beweglichkeit in PP aufweisen und sich auf der Blend-Oberfläche anreichern. Der Grund für den Anstieg könnte außerdem sein, dass Blends bis einschließlich 5 Gew.-% an BP-2b-Anteil im Bulk verteilt vorliegen, während sie bei sich höheren BP-Gehalt aufgrund der stark aggregierten Mizellen hauptsächlich an der Oberfläche befinden.

Das integrale ATR-Bandenverhältnis für das von Özen schmelzecomponierte RB501BF/HV2250-Blend mit 20 Gew. % HV-Gehalt liegt im Bereich von 13 Einheiten (siehe dazu [3], Kapitel 3.2), während das Bandenverhältnis für RB501BF/BP-4-Blend (80/20 (w/w)) bzw. für RB501BF/BP-2b-Blend (80/20 (w/w)) bei max. 1,5 bzw. 4,7 Einheiten liegt (Abb. 6.3).

Die Diffusionsvorgänge spielen offenbar bei der HV-Anreicherung eine bedeutende Rolle. Beim RB501BF/HV2250-Blend ist bekanntlich die Verträglichkeit zwischen der Blendkomponente niedrig. Aus diesem Grund diffundieren die HV-Moleküle zur Oberfläche. Dadurch entsteht ein phasensepariertes System. Der Blend ist HV-Arm, wodurch die Polarität an der Oberfläche steigt. Die gleichen Ergebnisse konnten mit DSC-Messungen bestätigt werden.

Der beobachtete sprunghafte Anstieg der Oberflächenpolarität auf einen Wert von ca. 4,7 bei Blends mit BP-2b und der nahezu konstante Anstieg bei Blends mit BP-4 korreliert gut mit den Ergebnissen der DSC-Messungen. Aus der Auftragung der Schmelzenthalpieverhältnisse  $\Delta H_{BP} / \Delta H_{PP}$  gegen den BP-Gehalt wurde festgestellt (Kapitel 5.2), dass bei den schmelzecomponierten PP/BP-2b-Blends sowie bei PP/BP-4-Blends ein linearer Zusammenhang (mit nahezu gleicher Steigung) zwischen den genannten Größen besteht. Dabei war der PEO-Gehalt bei PP/BP-2b Blends im Vergleich zu PP/BP-4, bei gleichem Blockcopolymerkonzentration, immer höher.

Diese Ergebnisse können folgendermaßen erklärt werden. Der PEO-Gehalt sollte theoretisch, mit steigender Blockcopolymerkonzentration, bei Blends mit BP-2b schneller im Bulk und auf der Oberfläche ansteigen als mit BP-4 (siehe dazu Abb. 6.4 links). Durch DSC-Messungen erhaltene Ergebnisse zeigen aber, dass der PEO-Gehalt (Schmelzenthalpieverhältnisse  $\Delta H_{BP} / \Delta H_{PP}$ ) im Bulk für beide Blendssysteme mit gleicher Rate angereichert wird. Diese Tatsache führt dann dazu, dass die PEO-Konzentration auf der PP/BP-2b-Blendoberfläche sprunghaft ansteigen sollte, was auch der Fall ist (siehe dazu Abb. 6.4 rechts).

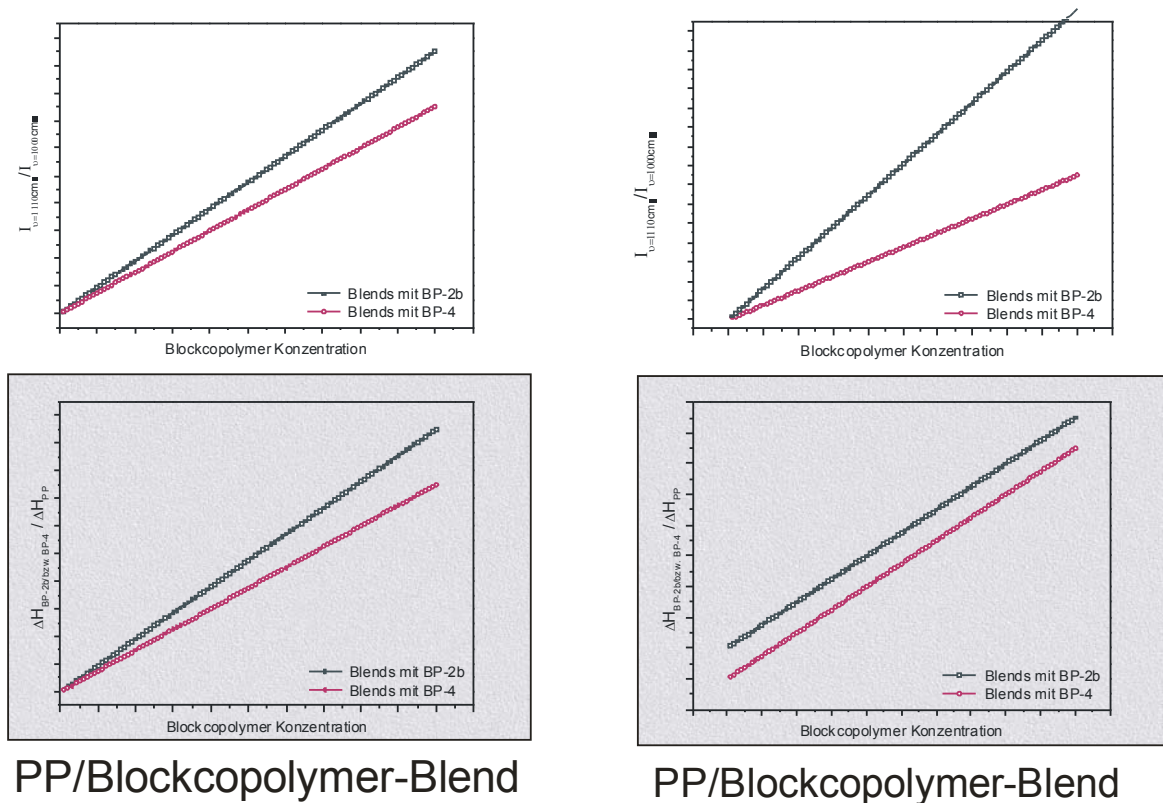


Abb. 6.4: Abhängigkeit des PEO-Gehalts im Bulk und auf der Blendoberfläche (in willkürlichen Einheiten) von den Blockcopolymerkonzentrationen BP-2b und BP-4.

Für Blends mit BP-2b wird bei ca. 10 Gew. % an Blockcopolymerkonzentration eine für die Morphologieänderung kritische Konzentration beobachtet. Dies ist wahrscheinlich auch der Grund dafür, dass der sprunghafte Anstieg der PEO-Kurve nur bis zur diesen Konzentration beobachtet wird (Abb. 6.3). Nach dieser Konzentration reichern sich zwar die Blockcopolymere auf der Blendoberfläche weiter an, aber aufgrund der überlappenden Mizellen und der daraus resultierenden Morphologieänderung der Blockcopolymerphase, wird eine andere lineare Abhängigkeit des ATR-Bandenverhältnisse der Blockcopolymerbande ( $\nu = 1110 \text{ cm}^{-1}$ ) zur Polypropylenbande ( $\nu = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) an der Oberfläche der PP/BP-2b-Blends beobachtet (Abb. 6.3).

Auffällig ist, dass das Integrale Bandenverhältnis der COC-Schwingung im PEO-Block zur  $\text{CH}_2$ -Referenzbande im PP (Abb. 6.3) ab 10 Gew. % an Blockcopolymeranteil, mit gleicher linearer Abhängigkeit für beide Blends ansteigt. Der sprunghafte Anstieg der Kurve für PP/BP-2b Blends findet zwischen 8-10 Gew. Anteil statt, bei der die kritische Konzentration für die Morphologieänderung der Blends erreicht ist (Kapitel 7.2). Konkret bedeutet das, dass sich bei dieser Konzentration die Blockcopolymermizellen überlappen. Dies bewirkt wahrscheinlich auch die Änderung der Oberflächeneigenschaften der PP/BP-2b-Blendsysteme.



# 7 Rheologische Untersuchungen

## 7.1 Grundlagen der Rheologie

Im Allgemeinen dient die Rheologie dazu herauszufinden, wie „hart“ oder „weich“ ein Material ist bzw. ob es eher fest oder flüssig ist [133]. Mit anderen Worten, die Rheologie ist die Wissenschaft des Verformungs- und Fließverhalten von Materie und umfasst das zeitabhängige Deformationsverhalten aller Stoffe einschließlich Festkörper. Die Anwendungsgebiete der Rheologie sind vielfältig und dementsprechend gibt es viele Meßmethoden, wie z. B. die stationäre Scherung, die Dehnrheologie und die oszillatorische Scherung. Die Charakterisierung mit Hilfe der Rheologie findet große Anwendung im Bereich der Polymere, die als viskoelastisch gelten, also weder Feststoffen noch Flüssigkeiten zugeordnet werden können. Ihre rheologischen Eigenschaften sind entscheidend für ihre Verarbeitung und die Eigenschaften der aus ihnen hergestellten Endprodukte.

Mit ihren vielfältigen Möglichkeiten, wie z. B. der stationären und oszillierenden Scherung, lassen sich Materialien auf viele Eigenschaften hin überprüfen. Besonders im rheologisch linearen Bereich, in dem die Antwortfunktion direkt proportional zu der mechanischen Beanspruchung ist, sind viele Polymere eingehend untersucht und für einfache Fälle auch theoretisch verstanden worden.

Bis heute gibt es sehr wenige Daten, die den Einfluss von Phasenvermittlern auf das rheologische Verhalten von Polymerblends quantifizieren, weil geeignete Modellsysteme fehlen. Eine eingehende Untersuchung des Fließverhaltens kann daher zu einem grundlegenden Verständnis der Problematik beitragen.

Die rheologischen Eigenschaften eines Materials sind für Anwendungen von großer Bedeutung. Rheologische Messungen erlauben die Untersuchung der Stabilität und Alterung von Stoffen. Sie lassen aber auch einen Einblick in die molekulare Strukturrheologie von Proben zu. Die Rheologie dient somit auch zur Strukturaufklärung verschiedenster Systeme.

Man unterscheidet bei der rheologischen Charakterisierung zwischen drei Klassen von Körpern:

1. Reinviskose Fluide: sie werden inelastisch deformiert und wandeln die Verformungsenergie vollständig in Wärmeenergie um (Newtonsche und nicht Newtonsche Flüssigkeiten).

2. Ideale Festkörper: Unter Deformation verhalten sie sich vollständig elastisch und geben die zur Verformung aufgewendete Energie bei Entlastung wieder frei (Hooke'scher Festkörper).
3. Viskoelastische Festkörper: Unter Deformation zeigen solche Körper eine Superposition aus elastischem und viskosem Verhalten.

Die zu untersuchenden Bereiche der Rheologie liegen in der Regel außerhalb des Geltungsbereiches einfacher Theorien wie des Newtonschen oder Hooke'schen Gesetzes. Sie stellen die Grenzfälle des möglichen Verhaltens dar. Die meisten realen Substanzen besitzen sowohl elastische, als auch viskose Anteile, und damit auch verschiedenste Formen von Fließ- und Deformationseigenschaften (Abb. 7.1).

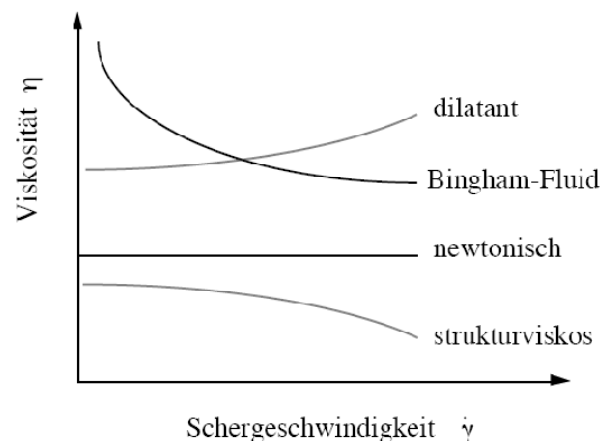
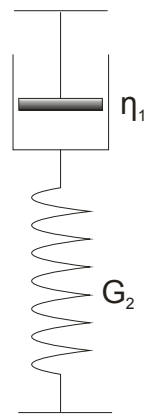


Abb. 7.1: Schematische Auftragung der Viskosität gegen die Schergeschwindigkeit bei verschiedenen Arten möglichen Fließverhaltens.

Es existieren verschiedene Modelle zur Beschreibung des linear-viskoelastischen Verhaltens wie das Voigt-Kelvin- oder das Maxwell Modell (Abb. 7.2) [134]. Zum Verständnis der Materialeigenschaften werden verschiedene Kombinationen aus ideal-elastischer Hooke'scher Feder und ideal-viskosem Newtonschem Dämpfungselement verwendet. Das Maxwell-Modell besteht aus einer in Reihe geschalteten Feder mit der Federkonstanten  $G$  und einem Dämpfungskolben mit einer Flüssigkeit der Viskosität  $\eta$  (siehe dazu Abb. 7.3). Werden beide Elemente parallel angeordnet, wird vom Voigt- Kelvin-Modell gesprochen. Da sich das Maxwell-Modell für sehr lange Deformationszeiten rein viskos verhält, ist es zur Beschreibung von Polymerschmelzen besser geeignet (Abb. 7.2).

Maxwell-Element



Voigt-Kelvin-Element

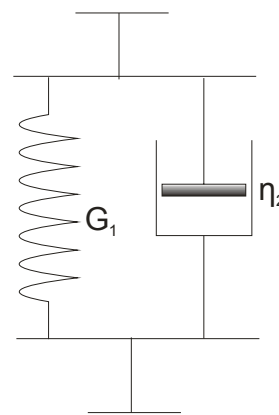


Abb. 7.2: Schematische Darstellung des Maxwell- bzw. Voigt-Kelvin-Elements (siehe Text).

Die Praxis hat gezeigt, dass das gesamte Materialverhalten nicht durch ein einziges Maxwell- oder Voigt-Element beschrieben werden kann. Hier versucht man die Modelle von Newton (Viskosität) und Hook (elastische Feder) so zu kombinieren, dass sie die Eigenschaften realer viskoelastischer Materialien in guter Näherung wiedergeben. Mit derartigen Parallelschaltungen lässt sich ausschließlich das linear-viskoelastische Verhalten modellieren und beschreiben. Die meisten realen Medien zeigen aber nicht lineare-viskoelastisches Verhalten. Die Feder und der Kolben werden dabei in Reihe und in Serie geschaltet und man bestimmt die Schubspannung oder die Dehnung des Gesamtsystems (Abb. 7.3).

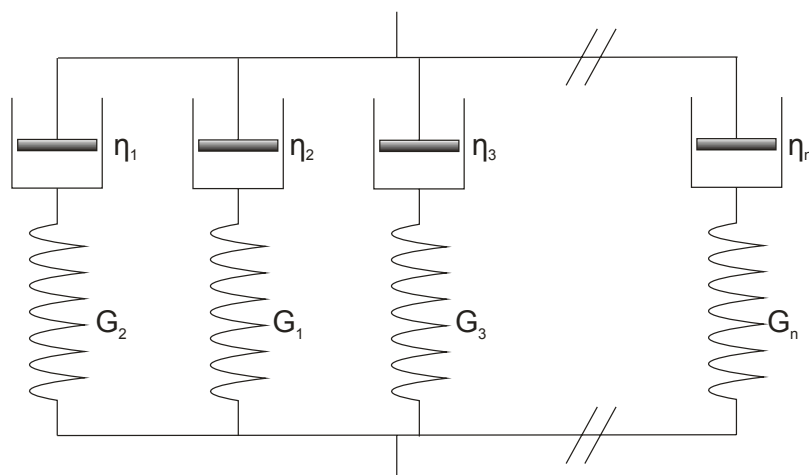


Abb. 7.3: Verallgemeinertes Maxwell-Modell zur Beschreibung realer Fluide. Jedes dieser Elemente ist durch seine Newtonsche Dämpfungviskosität  $\eta_i$  und seinen hookeschen Federmodul  $G_i$  charakterisiert.

Die für die Beschreibung erforderlichen physikalischen Größen werden mit Hilfe eines Zwei-Platten-Modells definiert. Die Deformationen werden durch Kräfte bzw. Spannungen hervorgerufen (siehe

Abb. 7.4). Je nach Beanspruchungsart unterscheidet man zwischen Scherung und Dehnung (siehe Abb. 7.5).

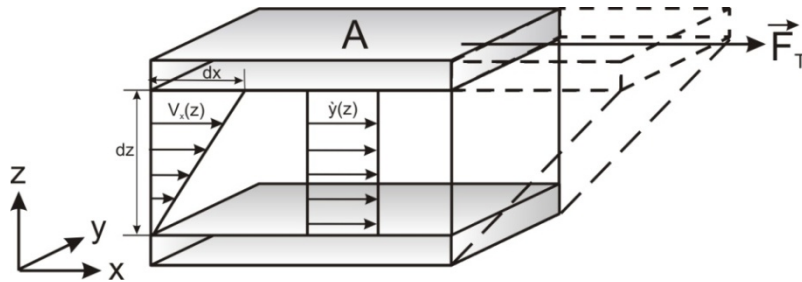


Abb. 7.4: Geschwindigkeitsverteilung  $v_x(z)$  und Schergeschwindigkeitsverteilung  $\dot{\gamma}(z)$  im Scherspalt, bestehend aus zwei parallelen Platten. Die obere Platte mit der Fläche  $A$  wird mit der Kraft  $\vec{F}_T$  um die Strecke  $dx$  in  $x$ -Richtung verschoben.

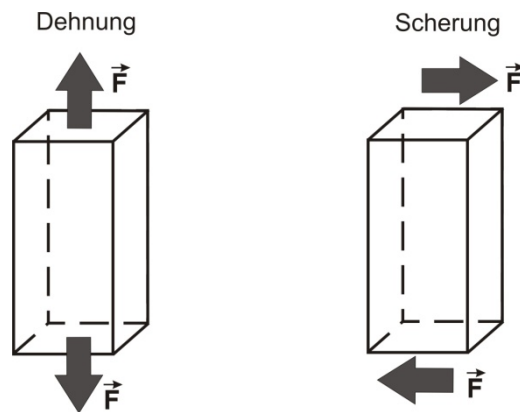


Abb. 7.5: Einwirkung einer Kraft auf einen Körper. Je nach Richtung der Kraft unterscheidet man Dehnung und Scherung.

In

Abb. 7.4 wird eine Platte (untere) fest eingespannt, die andere wird durch die Tangentialkraft  $\vec{F}_t$  geschleppt. Der Plattenabstand beträgt  $dz$  ( $h$ ). Wirken sonst keine Kräfte auf das Volumenelement zwischen den Platten, so entsteht in dem Volumenelement eine über der Höhe  $h$  konstante Schubspannung  $\tau$  [N/m<sup>2</sup>], bzw. [Pa] (Gl. (7.1)):

$$\tau = \frac{F_T}{A} \quad (7.1)$$

Die angelegte Schubspannung bewirkt eine Verformung des Volumenelementes. So wird das Fluid einer gleichbleibenden Scherung  $\gamma$  ausgesetzt und man bekommt nach

Abb. 7.4 den folgenden Ausdruck:

$$\gamma = \frac{dx}{dy} = \tan \alpha \quad (7.2)$$

Haftet die Flüssigkeit zwischen den parallelen Platten in

**Abb. 7.4** an den Platten und die obere Platte bewegt sich durch die Tangentialkraft  $\vec{F}_t$ , so hat sie die Geschwindigkeit  $w_p$ . Für die Geschwindigkeit  $w_x$  der Flüssigkeitselement in x-Richtung gilt dann:

$$w_x = w_p \frac{y}{h} \quad (7.3)$$

Die Schergeschwindigkeit wird ganz allgemein durch den Gradienten der Geschwindigkeit beschrieben:

$$\dot{\gamma} = \frac{dw_x}{dy} = \frac{w_p}{h} = konst \quad (7.4)$$

Mit steigender Schubspannung wächst die Schergeschwindigkeit an. Die Viskositätsquotient  $\tau/\dot{\gamma}$  bleibt bei newtonschen Medien konstant. Die beiden Größen sind miteinander über dynamische Viskosität  $\eta$  verknüpft. Für idealviskose Substanzen (nach Newton) gilt dann:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (7.5)$$

Die Darstellung von  $\tau$  als Funktion von  $\dot{\gamma}$  wird Fließkurve genannt. Die Viskosität ist ein Maß für das Widerstreben einer Substanz gegen einen erzwungenen Ortswechsel ihrer Volumenelemente.

Die meisten Flüssigkeiten, Kunststoffschmelzen eingeschlossen, gehorchen bei mittleren und hohen Schergeschwindigkeiten nicht dem Newtonschen Fließgesetz. Für die Charakterisierung solcher Flüssigkeiten genügt daher nicht mehr eine

einfache Viskositätsangabe, sondern das Fließverhalten wird durch die Fließkurve bzw. durch eine Viskositätsfunktion angegeben.

Für idealelastische Substanzen (nach Hooke) gilt:

$$\tau = G\gamma \quad (7.6)$$

Will man einen viskoelastischen Festkörper mit einem spannungskontrollierten Experiment durch ein Modell beschreiben, so erweist sich eine parallele Schaltung von Kolben und Feder als günstig. Wird nun hier die Summe der anliegenden Spannungen betrachtet, erhält man folgende Differentialgleichung:

$$\tau = G\gamma + \eta\dot{\gamma} \quad (7.7)$$

Der Quotient  $\lambda = \eta/G$  ist eine charakteristische Zeit, nämlich die Retardationszeit.

### 7.1.1 Die Theorie der linearen Viskoelastizität

Der Theorie des linear viskoelastischen Deformationsverhaltens liegt das elementare Postulat zugrunde, dass sich das Material linear verhält, d. h. die Materialfunktionen sind unabhängig von der angelegten Spannung oder Deformation. Dabei müssen die Materialanregungen klein gegenüber einer charakteristischen Größe  $\gamma_{cr}$  sein.  $\gamma_{cr}$  wird als Linearitätsgrenze bezeichnet. Das linear viskoelastische Verhalten kann anschaulich mit dem rheologischen Feder- Dämpfer-Modell nach Burgers (4-Parameter-Modell) dargestellt werden (Abb. 7.3).

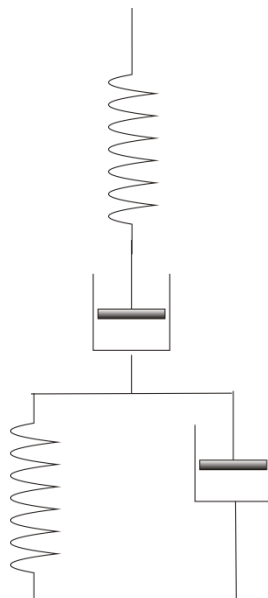


Abb. 7.6: Burgers Modell zur Beschreibung des linear viskoelastischen Verhalten realer Fluide. Jedes dieser Elemente ist durch seine Newtonsche Dämpfungviskosität  $\eta_i$  und seinen hookeschen Federmodul  $G_i$  charakterisiert.

Die allgemeine Differentialgleichung dieses Systems kann man unter der Voraussetzung, dass die Spannung bzw. Kraft im Maxwell-Modell und im Kelvin-Voigt-Modell konstant ist und dass sich die Dehnung bzw. die Dehngeschwindigkeit aus der Summe der einzelnen Elemente (Maxwell-Feder und Maxwell-Dämpfer, sowie Kelvin-Voigt-Modell) zusammensetzt, herleiten. Das obige Postulat lässt sich in allgemeiner Form in dem von Boltzmann aufgestellten Superpositionsprinzip darstellen.

Für den Bereich infinitesimaler Dehnungen lässt sich das Materialverhalten mit der Theorie der linearen Viskoelastizität gut beschreiben. Das Boltzmannsche Superpositionsprinzip besagt, dass die Summe zeitabhängiger Spannungen  $\sigma_1(t)$  und  $\sigma_2(t)$  die Summe der Verformungen  $\varepsilon_1(t)$  und  $\varepsilon_2(t)$  hervorruft (*Menges (1990)*). Dies gilt umgekehrt auch für Dehnungen. Allgemein lassen sich, basierend auf dem Boltzmann–Superpositionsprinzip, folgende konstitutive Gleichungen für linear viskoelastische Materialien angeben:

$$\varepsilon(t) = \int_{-\infty}^t J(t - \dot{t}) \dot{\sigma}(\dot{t}) d\dot{t} \quad (7.8)$$

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t - \dot{t}) \dot{\varepsilon}(\dot{t}) d\dot{t} \quad (7.9)$$

wobei  $\dot{\varepsilon}$  und  $\dot{\sigma}$  die Zeitableitungen der Dehnungs- bzw. Spannungsgeschichte beschreiben. Diese Materialgleichungen besagen, dass die Antwort des Materials eine Funktion der gesamten vorangegangenen Deformationsgeschichte ist. Darin sind  $J(t)$  und  $G(t)$  die viskoelastischen Materialfunktionen, die das Verhalten bei einer plötzlich aufgebrachten, konstanten Spannungen  $\sigma_0$  bzw. konstanten Dehnung  $\varepsilon_0$  beschreiben. Man bezeichnet  $J(t) = \varepsilon(t)/\sigma_0$  als Kriechfunktion und  $G(t) = \sigma(t)/\varepsilon_0$  als Relaxationsfunktion. Mit Hilfe der Modellrheologie ergeben sich Exponentialsummen für die charakteristischen Materialfunktionen, deren Parameter aus Experimenten ermittelt werden müssen.

Aus der Kenntnis der mechanischen Vorgeschichte lässt sich dann der aktuelle Spannungs- bzw. Deformationszustand berechnen und damit die entsprechende Materialfunktion bestimmen.

Um Materialfunktionen wie das Schermodul im Rahmen der linearen Viskoelastizität bestimmen zu können, muss die Deformation so klein sein, dass die Materialfunktionen unabhängig von der Deformation sind. Darunter versteht man, dass die angelegte, äußere Kraft und die Materialantwort in einem festen Verhältnis

zueinander stehen und die somit berechneten Materialfunktionen nicht von der Intensität der äußeren Kraft abhängen.

### 7.1.2 Das dynamische Scherexperiment

Translationsbewegungen sind technisch nur aufwendig realisierbar und beliebig große Deformationen lassen sich überhaupt nicht erreichen. Aus diesem Grund werden die Translationsbewegungen in Rotationsbewegungen in Rotationsrheometern umgewandelt (Abb. 7.6). Mit Rotationsrheometern lassen sich unterschiedliche rheologische Grundversuche realisieren. Die dynamische Belastung von Materialien durch schwingende Deformationen (oder Spannungen) ist zu einer immer häufiger angewandten rheologischen Meßmethode geworden. Im Vergleich zur stationären Scherung ist die oszillatorische Scherbeanspruchung mit kleiner Amplitude eine schonende Prüfmethode, Ruhestrukturen des untersuchten Stoffes werden kaum verändert. Ein weiterer Vorteil dynamischer Messungen ist, dass sich periodische Signale mit großer Genauigkeit messen lassen, da nichtperiodische Störungen leicht durch Filter eliminiert werden können.

Um die dynamischen Materialfunktionen  $G'(\omega)$  und  $G''(\omega)$  in die statischen Funktionen umzurechnen und umgekehrt können sog. Relaxationszeitspektren  $H(\lambda)$  berechnet werden, aus denen alle anderen Größen bestimmt werden können. Der Vorteil der dynamischen Messungen ist, dass sie im eingeschwungenen Zustand stattfinden und deshalb die Materialfunktionen gegenüber statischen Messungen genauer zu bestimmen sind. Der Nachteil der dynamischen Messungen ist, dass sie gerätebedingt eine untere und obere Grenze der Kreisfrequenz haben, so dass lange Relaxationszeiten über 1000 s nur mit statischen Messungen beobachtet werden können. Diese Einschränkung der dynamischen Messungen gilt aber nicht, wenn die Proben sich thermorheologisch einfach verhalten, d. h. das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip (TTS) angewendet werden kann.

Die Zeitabhängigkeit der Viskoelastizität beruht auf unterschiedlichen Relaxationsmechanismen im Polymer, welche auf verschiedenen Zeitskalen ablaufen. Im linearen Bereich der Viskoelastizität herrscht ein einfacher Zusammenhang zwischen der Scheramplitude und der messbaren Spannung des Polymers, wodurch man die Zeitabhängigkeit der Dynamik bestimmen kann.

Im Folgenden betrachtet man das linear viskoelastische Verhalten unter oszillatorischer Scherung. Bei dieser Art von Versuchsführung wird die Probe durch eine sinusförmige Deformation  $\gamma(t)$  mit der Amplitude  $\hat{\gamma}$  und der Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi f$  belastet, Gleichung (7.10) (Abb. 7.6). Die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}(t)$  als zeitliche Ableitung der Deformation  $\gamma(t)$ , schwingt mit der gleichen Frequenz wie die Deformation, aber gegenüber dieser um den Winkel  $+\pi/2$  phasenverschoben Gleichung (7.11):



$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t) \quad \text{für } t = 0 \quad (7.10)$$

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \omega \cdot \cos(\omega t) \quad \text{für } t > 0 \quad (7.11)$$

Ein realer, viskoelastischer Stoff liefert bei hinreichend kleiner Amplitude als Messantwort auf eine oszillatorische Scherbeanspruchung einen ebenfalls sinusförmigen Schubspannungsverlauf  $\tau(t)$ . Dieser Schubspannungsverlauf ist gegenüber der Deformation  $\gamma(t)$  um einen Winkel  $\delta$  phasenverschoben, Gleichung (7.12):

$$\tau(t) = \hat{\tau} \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (7.12)$$

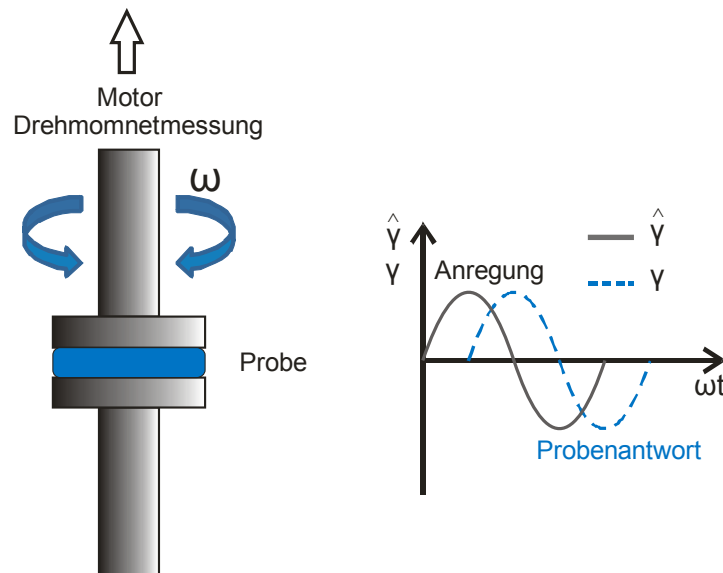


Abb. 7.6: Platte-Platte-Rheometer mit Deformations- und Schergeschwindigkeitsverlauf beim Schwingversuch.

Der Schubspannungsverlauf nach Gleichung (7.12) kann unter Verwendung des komplexen Schubmoduls  $G^*(\omega)$ , in folgender Form dargestellt werden, Gleichung (7.13):

$$\tau(t) = \hat{\gamma} \cdot |G^*(\omega)| \cdot \sin(\omega t + \delta(\omega)) = \hat{\gamma} \cdot |G^*(\omega)| \cdot e^{i\omega t} \quad (7.13)$$

Das hier eingeführte komplexe Modul  $G^*$  ist der Quotient der momentanen Schubspannung und der Scherung:

$$G^*(\omega) = \frac{\hat{\tau}(\omega)}{\hat{\gamma}} \quad (7.14)$$

$$\delta = \arctan \frac{G''}{G'} \quad (7.15)$$

Das Verhältnis der beiden dynamischen Moduli wird als Verlustfaktor bzw. (innere) Dämpfung bezeichnet, Gleichung (7.15).

Das komplexe Schubmodul  $G^*(\omega)$  ist in zwei gesonderte Materialfunktionen, in den Speichermodul  $G'$  und in den Verlustmodul  $G''$  separierbar, Gleichung (7.16):

$$G^* = G' + iG'' \quad (7.16)$$

Diese Größen können aus oszillatorischen Scherexperimenten ermittelt werden. der Speichermodul  $G'$  ist ein Maß für die elastisch in der Probe gespeicherte Energie, der Verlustmodul  $G''$  ein Maß für die in der Probe dissipierten Energie (viskoser Anteil).

Neben den Funktionen des Speichermoduls  $G'$ , des Verlustmoduls  $G''$  sowie des Verlustfaktors  $\tan\delta(\omega)$  wird bei Schwingungsmessungen selten die komplexe Viskosität  $\eta^*(\omega)$ , aber häufig der Betrag der komplexen Viskosität  $|\eta^*(\omega)|$ , betrachtet. Die Zusammenhänge der rheologischen Größen aus dem Schwingversuch lassen sich in der komplexen Zahlenebene darstellen, Abb. 7.7:

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' = \frac{G''}{\omega} - i \cdot \frac{G'}{\omega} \quad (7.17)$$

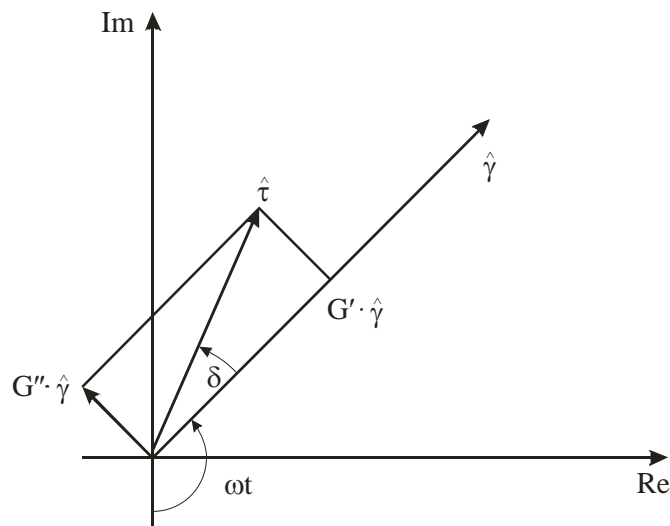


Abb. 7.7: Komplexe Darstellung der rheologischen Größen des Schwingversuches

Für eine festgehaltene Frequenz sind die Modellparameter konstant, und die Schubspannung lässt sich analog zu Gleichung (7.13) berechnen:

$$\tau = G'(\omega) \cdot \hat{\gamma} \cdot \sin\omega t + G''(\omega) \cdot \hat{\gamma} \cdot \cos\omega t \quad (7.18)$$

mit den Abkürzungen:

$$G' = G \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (7.19)$$

$$G'' = G \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (7.20)$$

Der sich ergebende Kurvenverlauf ist in Abb. 7.8 dargestellt

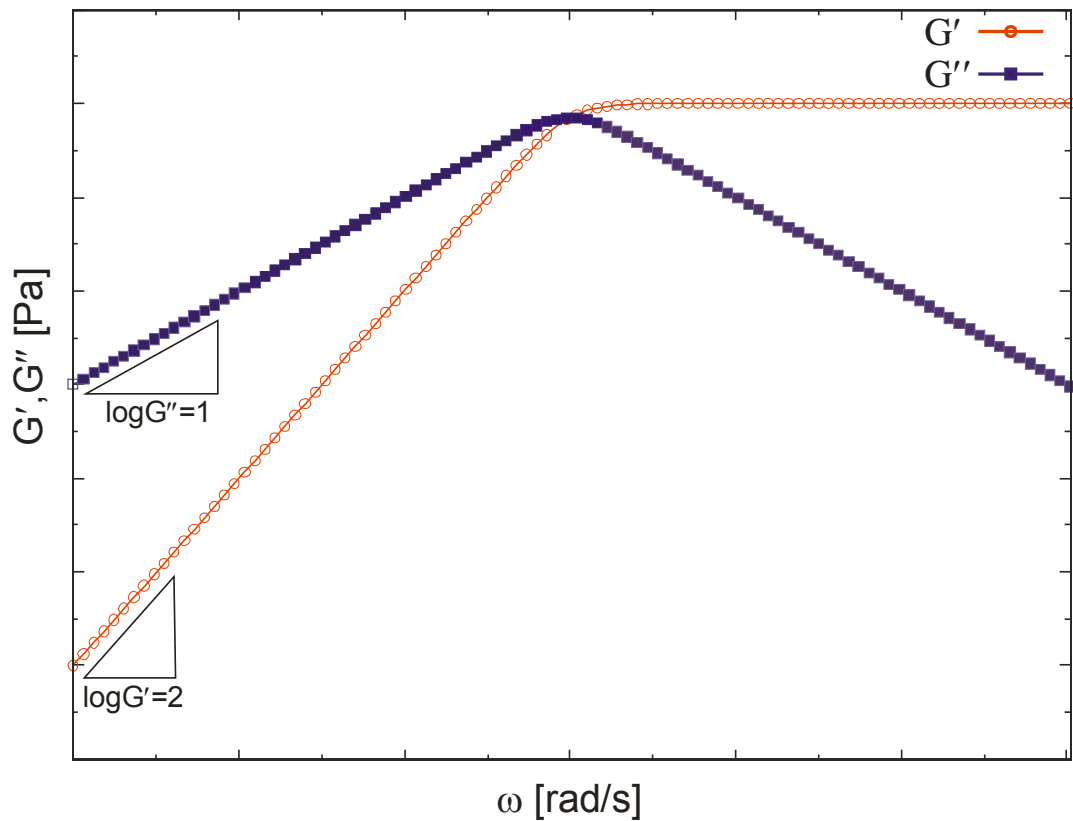


Abb. 7.8: Berechneter frequenzabhängiger Verlauf von Speicher- und Verlustmodul  $G'$  und  $G''$  eines Maxwell-Elements.

Geht man von der einen Maxwell-Mode zu vielen Moden über, so erhält man für den Speicher- und Verlustmodul folgende Linienspektren Darstellung. Dabei stellt die effektive Zugspannung die Summe aller Einzelspannungen dar (Abb. 7.9).

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^N G_i \frac{\omega^2 \lambda_i^2}{1 + \omega^2 \lambda_i^2} \quad (7.21)$$

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^N G_i \frac{\omega \lambda_i}{1 + \omega^2 \lambda_i^2} \quad (7.22)$$

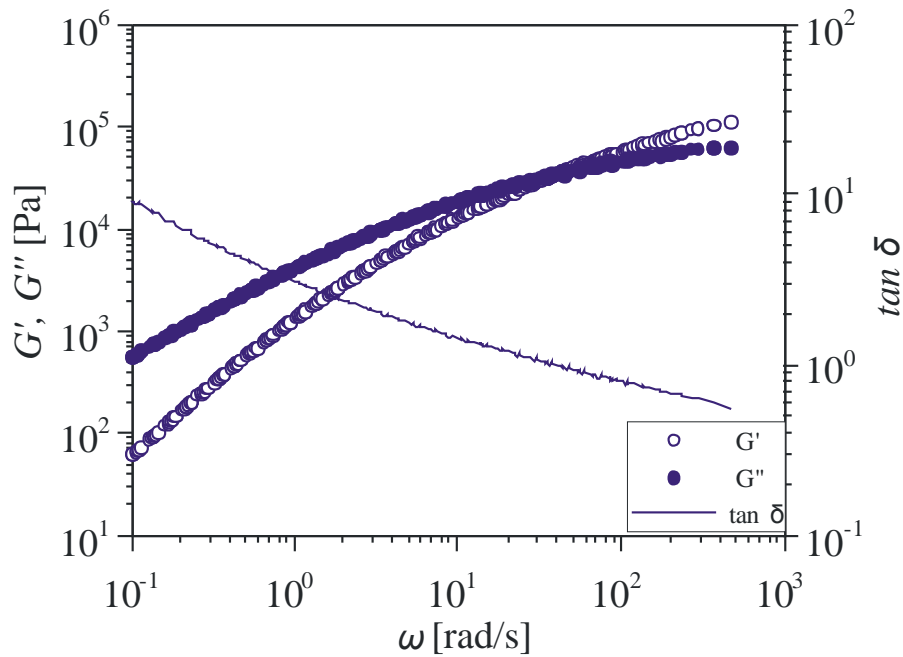


Abb. 7.9: Meßbeispiel: Masterkurve des Blends aus Polypropylen ( RB501BF) und 1 Gew.-% BP-4 (PEP-b-PEO: 15000-b-15000) bei der Referenztemperatur von 190 °C.

Für Polymere mit einem Molekulargewicht über dem kritischen Wert für Verschlaufungen folgt bei kleineren Frequenzen (entsprechend höhere Temperaturen) das Verschlaufungsplateau. Aufgrund von Verschlaufungseffekten können die Polymerketten hier nicht frei relaxieren, wodurch die Elastizität die Polymerdynamik bestimmt. Je höher das Molekulargewicht ist, desto ausgeprägter zeigt sich dieser Effekt.

### 7.1.3 Der Amplitudensweep

Die viskoelastischen Eigenschaften können mittels einer Messung im Oszillationsmodus mit einem Schwingungsrheometer bestimmt werden. Bei diesen Geräten sind je nach Anwendungsfall verschiedene Messprofile möglich. Der Amplitudenbereich, in dem sich ein vorgegebenes System linear-viskoelastisch verhält, muss zunächst experimentell bestimmt werden.

Hierzu wird nach dem Einbau der Probe zuerst der Plattenabstand eingestellt und anschließend ein „time sweep“ zur Überprüfung der Probenhaftung durchgeführt. Dabei wird die Probe einer konstanten oszillatorischen Deformation bei konstanter Temperatur und Frequenz unterzogen. Wenn die gemessenen dynamischen Moduli  $G'$  und  $G''$  einen konstanten Wert annehmen, kann mit den Untersuchungen fortgefahren werden. Danach wird bei einem Amplitudensweep bei einer konstanten Kreisfrequenz die Deformation kontinuierlich erhöht und die resultierende

Schubspannung gemessen. Damit kann die Grenze des linear-viskoelastischen (LVE) Bereiches der Probe festgestellt und die Stabilität der Strukturen ermittelt werden. Zweckmäßigerweise verwendet man hier eine log-log-Darstellung (Abb. 7.10).

Aufgrund der festgestellten Streuung des Messsignales (schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis) zu Beginn des linear-viskoelastischen Bereiches wurden die Messungen kurz vor dem Grenzübergang des Fließbereiches gemessen, womit das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert werden könnte (Abb. 7.11). Außerdem hat man die Möglichkeit alle Materialfunktionen im linearem Bereich im Betracht zu ziehen.

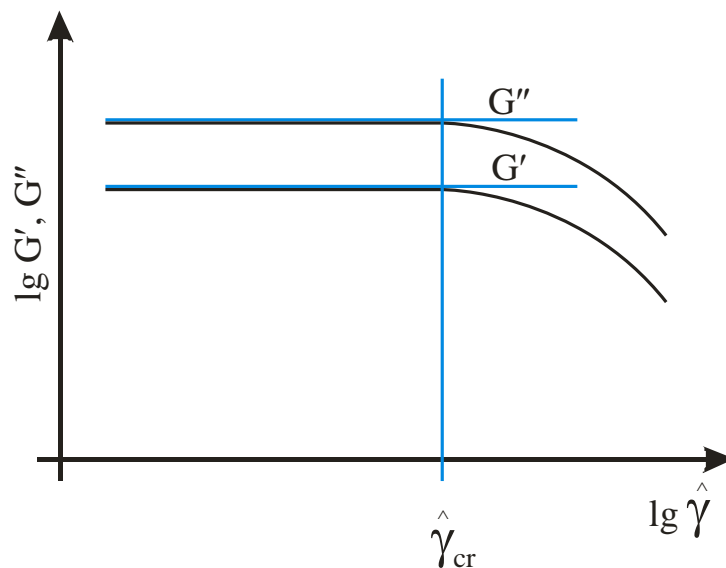


Abb. 7.10: Amplitudenabhängigkeit der Module  $G'$  und  $G''$ . Die Amplitude  $\hat{\gamma}_{cr}$  charakterisiert die Grenze des linear-viskoelastischen Bereiches.

Das nächste Beispiel zeigt die Bestimmung des linear-viskoelastischen Bereiches eines Blends bestehend aus 10 Gew.-% BP-2b und PP RB501BF durch Oszillationsversuche mittels eines Stress-Sweep-Versuches. ( $f=1$  rad/s;  $T = 160$  °C)

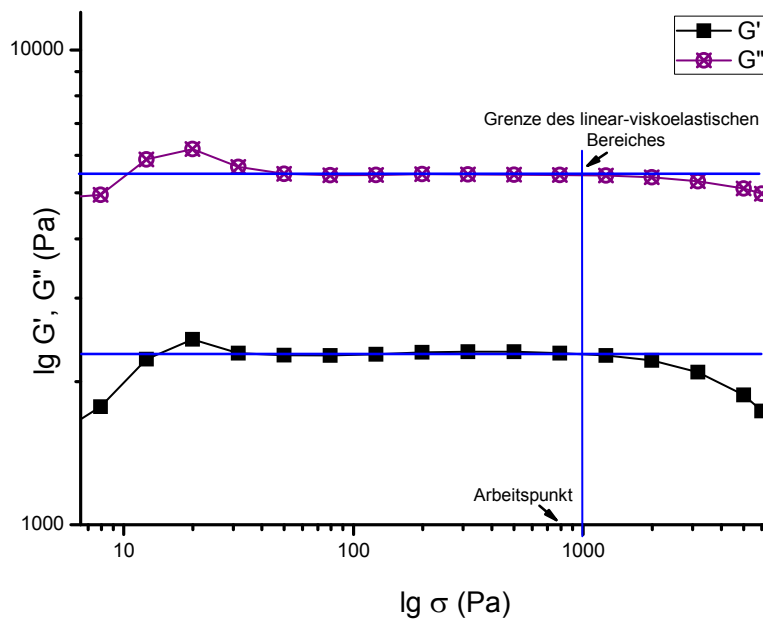


Abb. 7.11: Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften eines Blends bestehend aus 10 Gew.-% BP-2b und PP RB501 BF durch Oszillationsversuche Stress-Sweep-Versuch zur Ermittlung des linear-viskoelastischen Bereiches ( $f=1$  rad/s;  $T = 160$  °C).

Der Speichermodul  $G'$  ist ein Maß für die in der Substanz temporär gespeicherte Deformationsenergie. Diese Energie kann zurückgewonnen werden, wenn die Verformung zurückgenommen wird und charakterisiert somit den elastischen Anteil der Deformation. Der Verlustmodul  $G''$  stellt den Anteil der Energie dar, die irreversibel von der Probe an die Umgebung abgegeben oder als Wärme innerhalb der Probe dissipiert wird. Sie wird zum Fließen der Probe genutzt, und kennzeichnet das viskose Verhalten der Polymerschmelze. Der Verlauf der Moduli über einen bestimmten Deformationsbereich gibt Auskunft über die Grenzen des linear-viskoelastischen Bereiches. Der Wert von z.B.  $G'$  fällt ab einer bestimmten Grenzamplitude der Deformation steil ab (Abb. 7.10), bei noch größeren Deformationen wird die innere Struktur zerstört, bei kleineren bleibt sie stabil.

Beim Strain-Sweep Experiment (Controlled Rate (CR-Mode)) wird die Deformation  $\gamma$  (Strain) vorgegeben und die zeitabhängige Schubspannung  $\tau$ . (Stress) betrachtet. Beim Stress-Sweep Experiment (Controlled Stress (CS-Mode)) wird unter der Schubspannungsvorgabe die Änderung der Deformation  $\gamma$  (Strain) untersucht [135]. Da in dieser Arbeit ein schubspannungsgesteuertes Rotationsrheometer (CS-Mode) zum Einsatz gekommen ist, hat man für die Bestimmung des LVB Stress-Sweep-Versuche durchgeführt.

### 7.1.4 Frequenzabhängigkeit der dynamischen Moduli

Nachdem in sogenannten "time sweeps" und "strain sweeps" bei konstanter Frequenz der linear viskoelastische Bereich der Probe abgegrenzt wurde, werden frequenzabhängige Messungen ("frequency sweeps") zwischen 160 °C und 240 °C und in Frequenzbereich von 100 bis ca.  $10^{-2}$  rad/s durchgeführt, d.h. es werden bei konstanter Deformation isotherme Frequenzläufe gemessen. Im Gegensatz zum Amplitudensweep, bei dem die Frequenz konstant gehalten wird, arbeitet der Frequenzsweep mit einer konstanten Deformation. Bei hohen Frequenzen wird das Kurzzeitverhalten bei schnellen Bewegungen untersucht, bei niedrigen Frequenzen das Langzeitverhalten bei langsamen Bewegungen. Die über die gesamte Versuchszeit konstant gehaltene Deformation muss zunächst aus dem Amplitudensweep bestimmt werden. Die Untersuchungen im Frequenzsweep müssen innerhalb des linear-viskoelastischen Bereichs liegen, um Aussagen über die Ruhestruktur der Probe zu erhalten. Der untersuchte Frequenzbereich erstreckt sich, wie oben erwähnt, von  $\omega = 100 \text{ s}^{-1}$  über vier Dekaden bis  $0,01 \text{ s}^{-1}$ .

### 7.1.5 Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip (TTS)

Zur vollständigen Charakterisierung der viskoelastischen Eigenschaften von Polymeren sind die Messungen über einen sehr großen Zeit- oder Frequenzbereich (ca. 10-20 Dekaden) bzw. Temperaturbereich notwendig. Experimentell zugänglich ist jedoch meist nur ein schmaler Bereich. Mit Hilfe des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip ist es jedoch möglich, den experimentell zugänglichen Bereich zu vergrößern.

Die Methode der Zeit-Temperatur-Superposition geht auf die phänomenologische Beobachtung zurück, dass Relaxations- bzw. Kriechprozesse bei höheren Temperaturen ähnlich denen bei niedrigen Temperaturen und langen Zeiten verlaufen. Die einzelnen Isothermen können dann durch Parallelverschiebung entlang der logarithmischen Zeitachse bei einer Referenztemperatur  $T_0$  zu einer Kurve vereinigt werden. Durch Messung bei höheren Temperaturen kann das Messfenster zu kleinen Frequenzen hin erweitert und die Messzeit deutlich reduziert werden. Bei der Durchführung von Frequenzsweeps werden die Moduli isotherm in nur einem bestimmten Frequenzbereich gemessen. Der experimentell zugängliche Frequenzbereich wird nach oben hin durch die gerätetechnisch größtmögliche Frequenz bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsfaktoren  $\alpha_T$  ist durch die semi-empirische Gleichung nach Williams, Landel und Ferry (WLF-Gleichung) [136] oder Vogel-Fulcher-Gleichung beschrieben :

$$\log \alpha_T = \log \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} = \frac{c_1(T - T_0)}{c_2 + T - T_0} \quad (7.23)$$

$T_0$  ist eine willkürliche Bezugstemperatur,  $c_1$  und  $c_2$  sind materialspezifische Konstanten, die von der Bezugstemperatur abhängen. Man ermittelt sie durch Auftragen von  $(T - T_0)/\log \alpha_T$  gegen  $(T - T_0)$ .

Diese Zeit-Temperatur-Verschiebung gilt in erster Näherung, wenn die Polymerproben thermorheologisch "einfaches" Verhalten zeigen, d. h. alle Relaxationsprozesse zeigen die gleiche Temperaturabhängigkeit. Dazu werden die gemessenen isothermen rheologischen Kurven auf eine Bezugstemperatur  $T_0$  (auch Referenztemperatur genannt) verschoben ("geshifft") und gegen die reduzierte Frequenz  $\omega_R = \alpha_T \omega$  aufgetragen. Die auf diese Weise erweiterte rheologische Messkurve wird als Masterkurve bezeichnet (Abb. 7.9).

Die Gültigkeit der WLF-Gleichung reicht vom Glasübergangsbereich bis zu einer Temperatur, die ungefähr 100 K über dem Glaspunkt liegt.

Aus den einzelnen Isothermen wird hier mit dem Programm LSSHIFT die Masterkurve für eine Referenztemperatur berechnet. Als Referenz wurde dabei willkürlich die Kurve bei  $T_{\text{ref}} = 190 \text{ }^\circ\text{C}$  gewählt. Die restlichen Kurven wurden anschließend parallel zur Frequenzachse verschoben.

WLF-Gleichung gilt vorwiegend für amorphe Thermoplaste. Für Teilkristalline Polymere findet die Arrhenius-Ansatz Verwendung:

$$\log \alpha_T = \frac{E_0}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right] \quad (7.24)$$

### 7.1.6 Temperaturrampen Versuch

Beim Versuch des Mischens zweier unverträglicher Homopolymere führt die energetisch ungünstige Wechselwirkung zwischen A- und B-Segmenten zu einer Entmischung des Systems. Im Falle der Blockcopolymere sind die verschiedenen Homopolymere kovalent miteinander verknüpft, sodass keine makroskopische Entmischung sondern eine Phasenseparation unter Ausbildung spezieller Morphologie erfolgt. Reine Blockcopolymere bilden wegen der Unterschiede in der Verträglichkeit der Blöcke A untereinander im Vergleich zu Blöcken B eine mehrphasige Morphologie auf. Die Studien an Polymer Blends sowie an Blockcopolymeren haben gezeigt, dass zur Erfassung der Mikrophasenseparation bzw. die Entmischungstemperaturen von Blockcopolymeren und Polymerblends rheologischer Messungen geeignet sind [137][138][139]. Während frequenzabhängige Untersuchungen entsprechend Kap. 7.1.4 und 7.1.5 im homogenen Bereich und nahe der kritischen Temperatur früh durchgeführt wurden und gut beschrieben sind, finden die sich anbietenden Temperaturscans über den Phasenseparationspunkt hinweg erst kurze Zeit Beachtung [140]. Dabei beobachtet man die Änderung des Speicher- und Verlustmoduls ( $G'$  und  $G''$ ) in Abhängigkeit von



der Temperatur bei konstanter Frequenz und konstantem Stress. Dabei hängt der Elastizitätsmodul  $G'$  bei Blockcopolymeren auch von der Struktur der Mikrophasenseparation ab. Diese Experimente dienen zur Bestimmung der Entmischungstemperaturen [137][138].

Bates [141][142], Gouinlock, Porter [143] und Han [144][145] haben das frequenzabhängige viskoelastische Verhalten von Blockcopolymeren in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Theoretische Betrachtungen kritischer Temperatur von Fredrickson, Larson und Onuki [146][147][148] zeigten, dass das beschriebene viskoelastische Verhalten gut durch die von Flory-Huggins eingeführte „Mean-Field“-Theorie wiedergegeben wird (Kapitel 2.1).

Ähnliche Studien wurden mit Polymerblends durchgeführt. Mani et al. [139] führte an Polystyrol/Poly(vinyl-methyl-ether-Blends (PS/PVME) parallel zur Aufnahme der dynamischen Moduli Fluoreszenz-Messungen durch und konnte so beweisen, dass die Phasenseparation mit einem deutlichen Anstieg der dynamischen Moduli verbunden ist. Kapnistos et al. [137] konnte zeigen, dass mittels rheometrischer Messungen bestimmte Entmischungstemperaturen von Blends mit den Ergebnissen der Turbidimetrie übereinstimmen. Studien Polyisopren-*b*-Polystyrol (PI-PS) Blockcopolymeren haben gezeigt dass die temperatur- und frequenzabhängige Änderung des Speichermoduls auf Phasenumwandlung zurückzuführen ist [149]. Koppi et al. [150] hat entdeckt, dass bei symmetrischem Poly(ethylenpropylen)-Poly(ethylenethylen) (PEP-PEE) Blockcopolymer in Abhängigkeit von der Temperatur und der angelegten Frequenz zwei unterschiedliche lamellare Orientierungen entstehen können.

Bei Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls, bei der die Winkelgeschwindigkeit und die Spannung konstant gehalten werden und die Temperatur variiert (Temperatur-Rampe, Heizrate: 1K/min) wird, kann die Änderung des Speicher- und Verlustmoduls ( $G'$  und  $G''$ ) mit der Temperatur untersucht werden. Mit diesem Verfahren lässt sich prinzipiell die binodale bzw. spinodale Entmischungstemperatur bestimmen (siehe unten).

Unabhängig von der detaillierten Begründung lassen sich die zusätzlichen elastischen Eigenschaften bei Temperaturerhöhung eindeutig der Phasenseparation zuordnen. Zum besseren Verständnis wird im Folgenden darauf näher eingegangen.

In Schmelzen von Blends steht die Verkettung von Bausteinen zweier inkompatibler Sorten deren Tendenz zur Entmischung gegenüber. Das Hinzufügen eines Blockcopolymeren (An)-(Bn,) zur Homopolymere An oder Bn führt zur Konkurrenz zwischen Mikro- und Makrophasenseparation und kann dazu ausgenutzt werden, letztere zu unterdrücken [151][152]. Dies nennt man „verträglich machen“ oder „Kompatibilisieren“ des Blends

Bei den Temperatur-Rampen-Versuchen spiegelt sich diese Situation aufgrund des Wechselspiels zwischen der Kettenbeweglichkeit und den thermodynamischen Größen je nach Unterschied der Glasübergangstemperatur der eingesetzten

Komponenten in Form einer moderaten bis sprunghaften Änderung der dynamischen Moduli ( $G'$  und  $G''$ ) wieder [137][138]. Der Verlauf des Speichermoduls  $G'$  in Log-Darstellung bis zur Übergangstemperatur ist nahezu linear. Hier spielt der Tg-Unterschied der Blendkomponenten eine große Rolle. Laut Literatur [153][154][155][156] sollte der Tg-Unterschied mindestens 30K betragen, damit eine Änderung der dynamischen Moduli beobachtet wird. Die Tg-Werte der in dieser Arbeit eingesetzten Komponenten erfüllen diese Anforderung. Die Glasübergangstemperatur für Polypropylen liegt bei ca.  $-10^{\circ}\text{C}$  und für BP-2b bzw. BP-4 bei ca.  $-57^{\circ}\text{C}$ . Daraus resultiert ein Unterschied von 50K.

Der Übergangspunkt, bei dem die Änderung des Speichermoduls beobachtet wird, bezeichnet die binodale Entmischungstemperatur (siehe Abb. 7.12). Durch entsprechende Berechnungen erhält man anschließend die spinodale Entmischungstemperatur (7.24) (7.25).

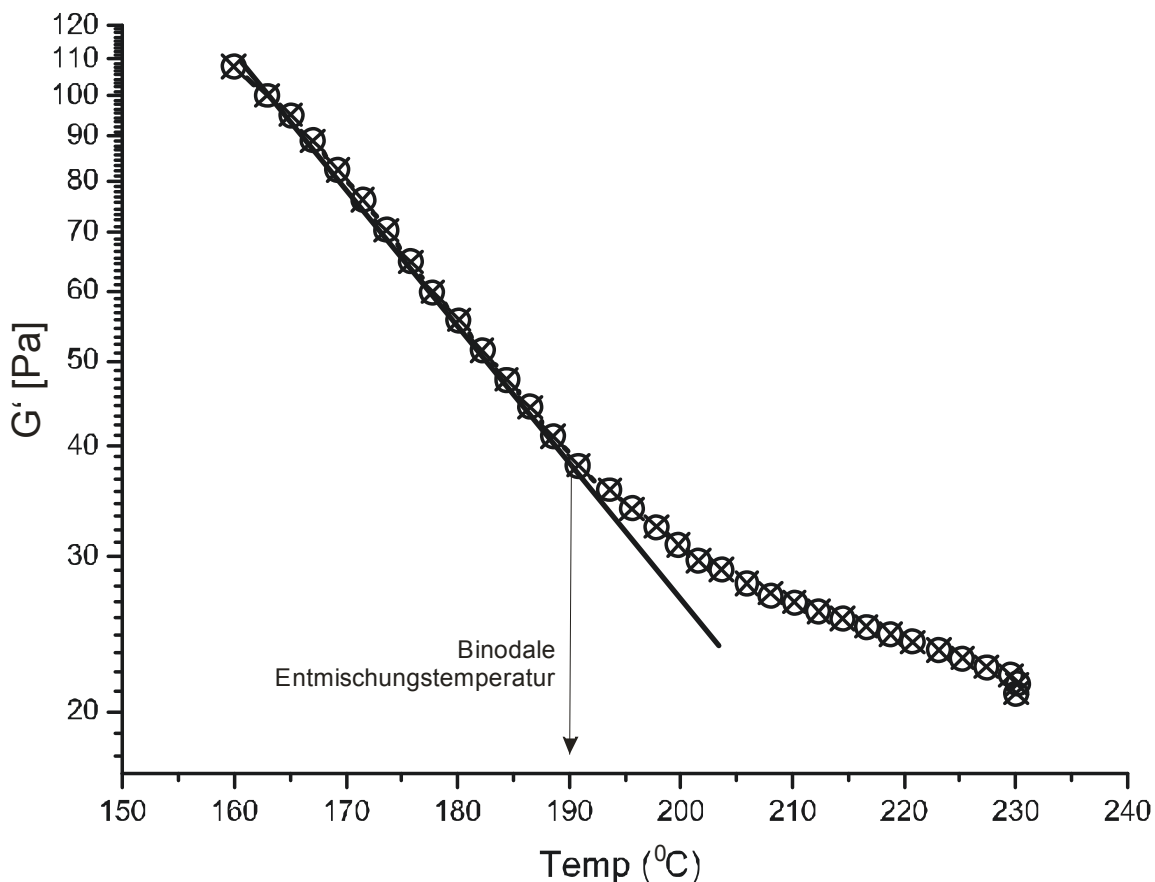


Abb. 7.12: Schematische Darstellung zur Bestimmung der binodalen Entmischungstemperatur. Hier explizit aufgetragen ein Blend mit 20 Gew. % BP-2b.

Die Bestimmung der spinodalen Entmischungstemperaturen basiert auf der Theorie von Aiji und Choplin [36,77]. Nach der Kalkulation der Schubspannung und nach der

Integration über Wellenvektorräume erhält man folgende Ausdrücke für Speicher- und Verlustmodul:

$$G' = \frac{k_B T \omega^2}{15\pi^2} \int_0^{k_c} \frac{k^6 S_0^2(k)}{\omega^2 + 4\bar{\omega}^2(k)} \left[ \frac{\partial S_0^{-1}(k)}{\partial k^2} \right]^2 dk \quad (7.24)$$

$$G'' = \frac{2k_B T \omega}{15\pi^2} \int_0^{k_c} \frac{k^6 S_0^2(k) \bar{\omega}(k)}{\omega^2 + 4\bar{\omega}^2(k)} \left[ \frac{\partial S_0^{-1}(k)}{\partial k^2} \right]^2 dk \quad (7.25)$$

$$\bar{\omega}(k) = k^2 S_0^{-1}(k) \lambda(k) \quad (7.26)$$

Hier ist  $\omega$  die Kreisfrequenz,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur,  $S_0(k)$  der statische Strukturfaktor und  $\lambda(k)$  der Onsager-Koeffizient mit Wellenvektor  $k$ . Die Gleichungen (7.24), (7.25) und (7.26) gelten für die binären Polymer-Blends. Für diese Gleichungen wird der Gennes-Mean-Field Strukturfaktor verwendet [28].

$$\frac{1}{S_0(k)} = \frac{1}{\phi N_1 g_1(k)} + \frac{1}{(1-\phi) N_2 g_2(k)} - 2\chi \quad (7.27)$$

$\phi$  ist der Volumenbruch,  $N_i$  die Anzahl der statistischen Segmente,  $g_i(k)$  die Debye-Funktionen. Für den Onsager-Koeffizient  $\lambda(k)$  vorgeschlagener Ausdruck von Binder [28].

$$\frac{1}{\lambda(k)} = \frac{1}{\phi b_1^2 W_1 g_1(k)} + \frac{1}{(1-\phi) b_2^2 W_2 g_2(k)} \quad (7.28)$$

$$W_i = 3\pi k_B T / \zeta_i \quad (7.29)$$

In Gl. (7.28) ist  $b_i$  die statistische Segmentlänge von  $i$  und  $W_i$  der Reorientierungsgrad mit den monomeren Friktionskoeffizienten  $\zeta_i$ . Die Molmasse erlaubt die Bestimmung der Anzahl der statistischen Segmente  $N_i$ . Die statistische Segmentlänge  $b_i$  und/oder der Trägheitsradius  $R_{gi}$  kann experimentell oder aus der Literatur ermittelt werden. Nur drei Parameter bleiben unbekannt, nämlich die monomeren Friktionskoeffizienten  $\zeta_i$  und der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter  $\chi$ .

Indem die Erweiterung von Debye-Funktionen  $g_i$  in dem ersten Term eingesetzt wird (Gl. (7.27) und (7.28)), erhält man für den statischen Strukturfaktor  $S_0(k)$  und den Onsager- Koeffizient  $\lambda(k)$ :

$$\frac{1}{S_0(k)} = 2(\chi_s - \chi) + \left[ \frac{1}{\phi N_1} \frac{Rg_1^2}{3} + \frac{1}{(1-\phi)N_2} \frac{Rg_2^2}{3} \right] k^2 \quad (7.30)$$

$$\frac{1}{\lambda(k)} = \frac{1}{\phi b_1^2 W_1} + \frac{1}{(1-\phi)b_2^2 W_2} + \left[ \frac{Rg_1^2}{\phi b_1 W_1} + \frac{Rg_2^2}{(1-\phi)b_2 W_2} \right] k^2 \quad (7.31)$$

Hier ist  $\chi_s$  der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter beim spinodalen Punkt ( $S_0^{-1}(0) = 0$ ). Nachdem Einsetzen von  $S_0(k)$  und  $\lambda(k)$  in (7.24) und (7.25) und nach der Integration dieser Gleichungen stellen sich  $G'(\omega)$  und  $G''(\omega)$  wie folgt dar:

$$G'(\omega) = \frac{k_B T \omega^2}{1920\pi} \left[ \frac{1}{3} \left\{ \frac{Rg_1^2}{\phi N_1} + \frac{Rg_2^2}{(1-\phi)N_2} \right\} \right]^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{1}{\phi b_1^2 W_1} + \frac{1}{(1-\phi)b_2^2 W_2} \right]^2 [2(\chi_s - \chi)]^{-\frac{5}{2}} \quad (7.32)$$

$$G''(\omega) = \frac{k_B T \omega}{240\pi} \left[ \frac{1}{3} \left\{ \frac{Rg_1^2}{\phi N_1} + \frac{Rg_2^2}{(1-\phi)N_2} \right\} \right]^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{1}{\phi b_1^2 W_1} + \frac{1}{(1-\phi)b_2^2 W_2} \right]^2 [2(\chi_s - \chi)]^{-\frac{1}{2}} \quad (7.33)$$

Wie man aus der Theorie von Ajji und Choplin entnehmen kann (Gl. (7.30)), ist der Speichermodul  $G'$  proportional zu  $\log T$  und zeigt nahezu lineares Verhalten.

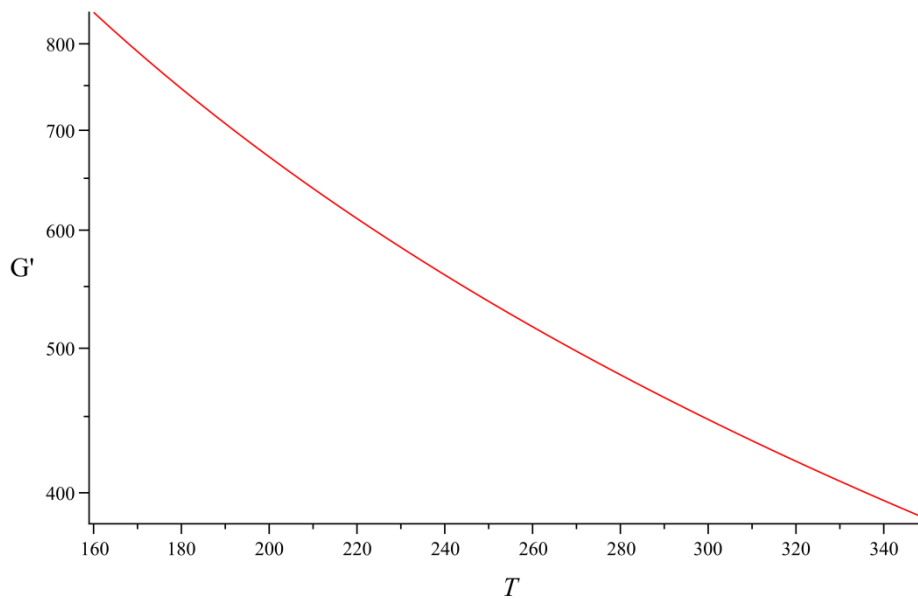


Abb. 7.13: Abhängigkeit des Speichermoduls  $G'$  von Temperatur (in willkürlichen Einheiten).

Man erhält die folgende Gleichung, indem  $G'(\omega)$  und  $[G''(\omega)]^2$  ins Verhältnis gesetzt werden:

$$\frac{G'(\omega)}{[G''(\omega)]^2} = \frac{30\pi}{k_B T} \left\{ \frac{b_1^2}{36\phi} + \frac{b_2^2}{36(1-\phi)} \right\}^{\frac{3}{2}} (\chi_s - \chi)^{-\frac{3}{2}} \quad (7.34)$$

Dadurch sind die monomeren Friktionskoeffizienten  $\zeta_i$  beseitigt und nur ein einziger Parameter, nämlich der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter  $\chi$ , bleibt unbekannt. Der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter  $\chi$  kann in folgender Form dargestellt werden:

$$\chi = A + B/T \quad (7.35)$$

Daraus ergibt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen  $([G''(\omega)]^2 / (G'(\omega) T))^{\frac{2}{3}}$  und  $1/T$ . Nach der Auftragung der Werte nach entsprechenden Berechnungen gibt die  $1/T$  – Achse (x-Achse) die spinodale Entmischungstemperatur an [157].

Der Temperaturbereich für rotationsrheometrische Messungen wurde unter Berücksichtigung der Kristallitschmelztemperaturen und der Zersetzungtemperaturen ausgewählt. Der Verarbeitungsbereich am Rotationsrheometer für RB501BF/BP-2b- bzw. RB501BF/BP-4-Blends erstreckt sich somit von 160°C bis 240°C.

Aufgrund der von Mani et al. [139] und Kapnistos et al. [137] gezeigten Abhängigkeit zwischen Speichermoduländerung und Phasenseparation bei den Temperaturrampen-Versuchen konnte vermutet werden, dass auch bei den PP/BP-Blends die Flüssig-Flüssig-Phasenseparation sich in einer Temperaturrampe bemerkbar macht.

## 7.2 Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen

In diesem Kapitel werden die rheologischen Messergebnisse aller untersuchten Komponenten und Blends vorgestellt. Die genauen Messbedingungen sind im Kapitel 9.2 ausführlich erläutert. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden am Rotationsrheometer der Fa. Rheometrics (Dynamic Stress Rheometer (DSR)) mit Platte-Platte-Geometrie unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt. Ein schematischer Aufbau des Rheometers ist in Abb. 9.1 gegeben. Die Wahl des Durchmessers der Platten ist normalerweise von der Viskosität der Probe abhängig. Damit auch bei hohen Scherstufen  $\gamma$  der Drehmoment-Messbereich des Scherrheometers nicht überschritten wird, wurde eine parallele Platten-Geometrie mit dem Durchmesser von 25 mm verwendet. Für die Temperaturrampen und isothermen Frequenzgänge wurde zuerst der linear viskoelastische Bereich bestimmt.

Der Temperaturbereich für rotationsrheometrische Messungen wurde unter Berücksichtigung der Kristallitschmelztemperaturen und der Zersetzungstemperaturen ausgewählt. Der Verarbeitungsbereich am Rotationsrheometer für RB501BF/BP-Blends erstreckt sich von 160 °C bis 240 °C.

Ferner enthält das Kapitel Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls  $G'$  (Kapitel 7.2.2) und die rheologische Charakterisierung in Form von Masterkurven (Kapitel 7.2.1 und 7.2.2). Alle Masterkurven beziehen sich auf die Referenztemperatur  $T_0 = 190^\circ\text{C}$ .

### 7.2.1 Blockcopolymerer PEP-PEO

Zur Erstellung isothermer Masterkurven werden zuerst die frequenzabhängigen Isothermen gemessen. Durch Anwendung des Zeit-Temperatur-Superpositions-Prinzips können diese Messkurven entlang der Frequenzachse zu einer Kurve (Masterkurve) zusammengeschoben werden. Es wurden Isothermen in einem Bereich von 160 °C bis maximal 240 °C zu einer Masterkurve geschiftet. Dadurch erhält man eine Beschreibung der viskoelastischen Eigenschaften über einen viel

breiteren Frequenzbereich als experimentell zu ermitteln wäre. Die Berechnung von Masterkurven aus den einzelnen Isothermen erfolgte meist mit der RHIOS Software.

Die Eingesetzten Blockcopolymeren besitzen Molmassen oberhalb des jeweiligen "Entanglementmolekulargewichts" ( $M_e$  für PEP liegt bei 1660 g/mol [82] und für PEO 4400 g/mol). Folglich dominieren die elastischen Eigenschaften, in beiden reinen Blockcopolymeren, gegenüber den viskosen.

In den folgenden Abbildungen sind jeweils Speicher- und Verlustmodul bei der Referenztemperatur von 190 °C dargestellt.

In Abb. 7.14 ist die Masterkurve des Speicher- und Verlustmoduls ( $G'$  und  $G''$ ) der PEP-PEO Blockcopolymer BP-2b (PEP:  $M_n = 5000$  g/mol; PEO:  $M_n = 9000$  G/mol) auf unterschiedlichen Achsen aufgetragen. BP-2b zeigt für phasenseparierte Blockcopolymeren typisches Verhalten. Im niederfrequenten Bereich werden, wie aus der Literatur [141][142][143][144][145] bekannt, nicht die Steigung 2 und 1 für  $G'$  und  $G''$  erreicht, sondern nur  $G' \sim \omega^{0,5}$  und  $G'' \sim \omega^{0,5}$ . Aus dem Verhalten der Masterkurve im terminalen Bereich können Rückschlüsse über die gebildete Mikrophase gezogen werden (Abb. 7.17).

Die Nullscherviskosität konnte innerhalb des möglichen Messfensters nicht ermittelt werden. Des Weiteren fächerten die Isothermen von Messung zu Messung auf, weshalb keine richtige Masterkurve erstellt werden konnte.

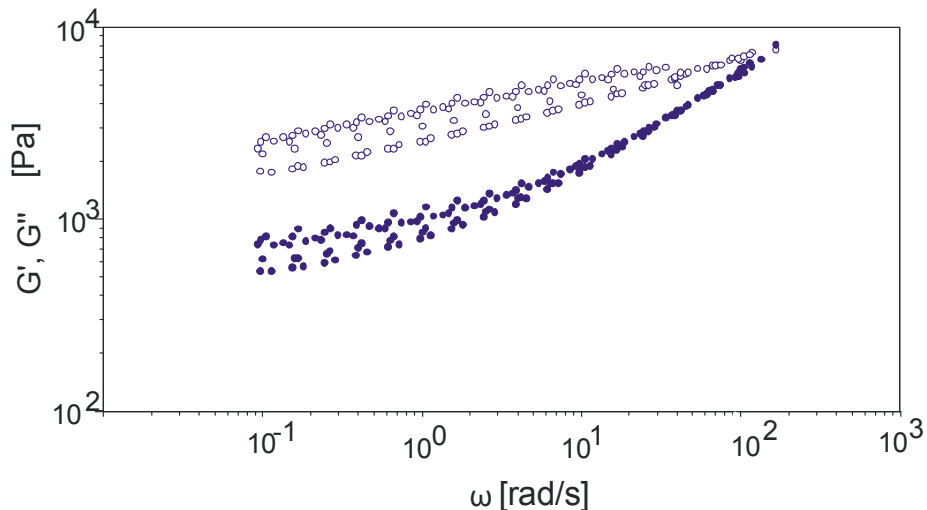


Abb. 7.14: Speichermodul  $G'$  (offene Symbole) und Verlustmodul  $G''$  (gefüllte Symbole) des Phasenvermittlers BP-2b (PEP:  $M_n = 5000$  g/mol; PEO:  $M_n = 9000$  G/mol). Die Masterkurve wurde bei Temperaturen von 160 °C bis 240 °C durch frequenzabhängige Messungen im Bereich von 0,1 rad/s bis 100 rad/s erstellt.

Wie vorausgegangenen rheologischen Studien an Blockcopolymeren bereits gezeigt haben [141][142][143][144][145], ist die Ursache für das Auffächern der Isothermen vermutlich im Einfluss der Scherung auf die Morphologie zu suchen. Teilkristalline Blockcopolymeren tendieren bekanntlich zur Ausbildung lamellarer Strukturen, auch

wenn deren kristalliner Bestandteil nur 12 % beträgt [60]. Außerdem besaßen die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten Systeme alle einen Volumenanteil  $\phi$  von ca. 35 - 50 Vol-%. Auch deswegen sollten die Mikrophasen die angestrebte lamellare Morphologie besitzen [57][158][159] (Kapitel 2.2). Während jeder Messung einer Isothermen werden die Lamellen [62] [150] mehr und mehr orientiert und es tritt die Phasenseparation ein, wodurch die elastischen Eigenschaften der Blockcopolymeren zunehmend in dem Vordergrund treten. Desweiteren erkennt man in diesem Bereich deutlich, dass Elastizitätsmodul  $G'$  gegenüber dem Verlustmodul  $G''$  dominiert, d.h. selbst bei maximal anwendbaren Temperaturen überwiegt ein elastisches Verhalten (siehe **Abb. 7.14**). Aufgrund von Verschlaufungseffekten können die Polymerketten hier nicht frei relaxieren, wodurch die Elastizität die Polymerdynamik bestimmt. Je höher das Molekulargewicht ist, desto ausgeprägter zeigt sich dieser Effekt [160].

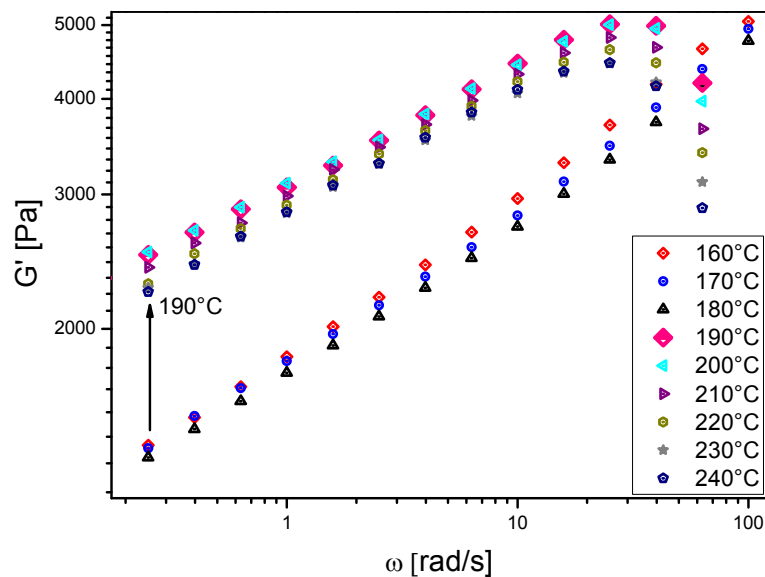


Abb. 7.15: Speichermodul ( $G'$ ) von BP-2b (PEP:  $M_n = 5000$  g/mol; PEO:  $M_n = 9000$  G/mol) in Abhängigkeit der Frequenz bei verschiedene Temperaturen. Die Isothermen wurden von der kleinsten Temperatur hin zur größten gemessen.



In Abb. 7.15 sind die einzelnen Isothermen von BP-2b gezeigt. Um das in Abb. 7.15 durch den Pfeil angedeutete Sprung-Verhalten besser zu erkennen bietet es sich an  $G'$  bei festgehaltener Frequenz  $\omega$  gegen die Temperatur aufzutragen (Abb. 7.16).

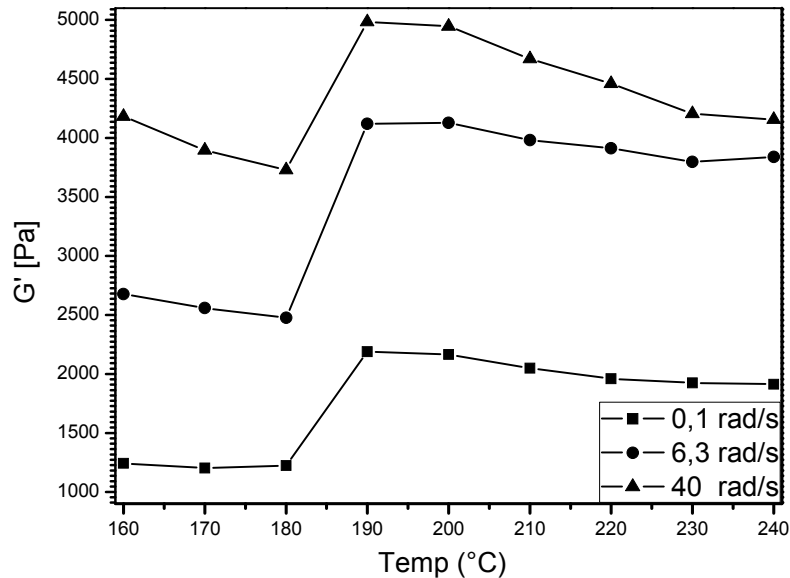


Abb. 7.16: Speichermodul ( $G'$ ) von BP-2b (PEP:  $M_n = 5000$  g/mol; PEO:  $M_n = 9000$  G/mol) in Abhängigkeit der Temperatur bei festgehaltener Frequenz.

Beginnend bei einer Messtemperatur von etwa 160 °C wird für höhere Messtemperaturen zunächst ein gleichmäßiger Abfall des Speichermoduls beobachtet, was die Temperaturabhängigkeit der Speichermodule widerspiegelt (**Abb. 7.16**). Wie deutlich zu erkennen ist, tritt die abrupte Änderung des Speichermoduls bei einer Temperatur von 190 °C ein und erreicht nach allmählichem Abfall ein Plateau.

Sowohl Speicher- als auch Verlustmodul  $G'$  und  $G''$  zeigen eine starke sprunghafte Änderung beim Überschreiten der  $T_{ODT}$ , wie in Abbildung **Abb. 7.15** und **Abb. 7.16** gezeigt wird. Während unterhalb der kritischen  $T_{ODT}$  Temperatur aufgrund der temperaturabhängigen Wechselwirkungen zwischen den Polymerblöcken die Phasenseparation aufgehoben werden kann, findet oberhalb dieser Temperatur eine Segregation in Mikrophasen statt. Das unterschiedliche Verhalten beim Übergang vom geordneten zum ungeordneten Zustand kann durch verschiedene Diffusionsmechanismen erklärt werden. Während in der homogenen Schmelze die Diffusion der Polymerketten analog der von Homopolymeren nach dem Reptationsmodell abläuft, wird bei mikrophasenseparierten Systemen das Fließen der Ketten unterhalb der  $T_{ODT}$  durch eine thermodynamische Barriere verhindert. Auch das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip zur Erstellung isothermer Masterkurven versagt bei Mikrophasenseparation und den damit verbundenen Fluktuationen. Im terminalen Fließbereich der Masterkurve wird die Dynamik des Blockcopolymers durch die Struktur der Mikrophase dominiert. Diese Fluktuationen,

die eine kollektive Antwort vieler Polymerketten sind, treten bei Frequenzen unterhalb der terminalen Frequenz für Einzelketten auf [161][56][142].

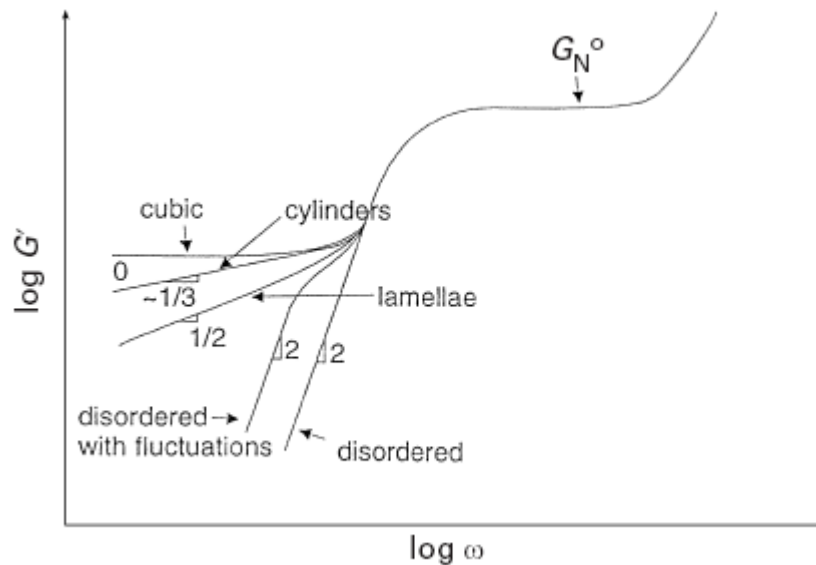


Abb. 7.17: Schematische Darstellung der Masterkurve im linear-viskoelastischen Bereich. Gezeigt wird die Abhängigkeit des Speichermoduls von den verschiedenen Phasen der Blockcopolymeren [162].

Wie im Abschnitt 2.2 bereits diskutiert, hängt die Symmetrie der gebildeten Mikrophasen von dem Volumenanteil  $\phi_A$  (bzw.  $\phi_B = 1 - \phi_A$ ) der beteiligten Monomersorten ab. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten Systeme besaßen alle einen Volumenanteil  $\phi$  von ca. 35 - 50 Vol-%. Daher sollten die Mikrophasen die angestrebte lamellare Morphologie besitzen [57][158][159]. Weiterhin ist zu erwarten, dass die Dicke der Lamellen durch den erhöhten Platzbedarf der Blöcke mit steigendem Molekulargewicht zunimmt [52].

## 7.2.2 Blends aus PP und PEP-PEO

In folgenden Abbildungen sind die experimentellen Masterkurven des Speicher- ( $G'$ ) und Verlustmoduls ( $G''$ ) sowie die daraus berechnete  $\tan \delta$  gegen die reduzierte Frequenz  $\alpha_T \omega$  für die Blendsystem PP/BP-2b und PP/BP-4 bei einer Referenz-Temperatur von 190 °C aufgetragen.

## Rheologische Untersuchungen

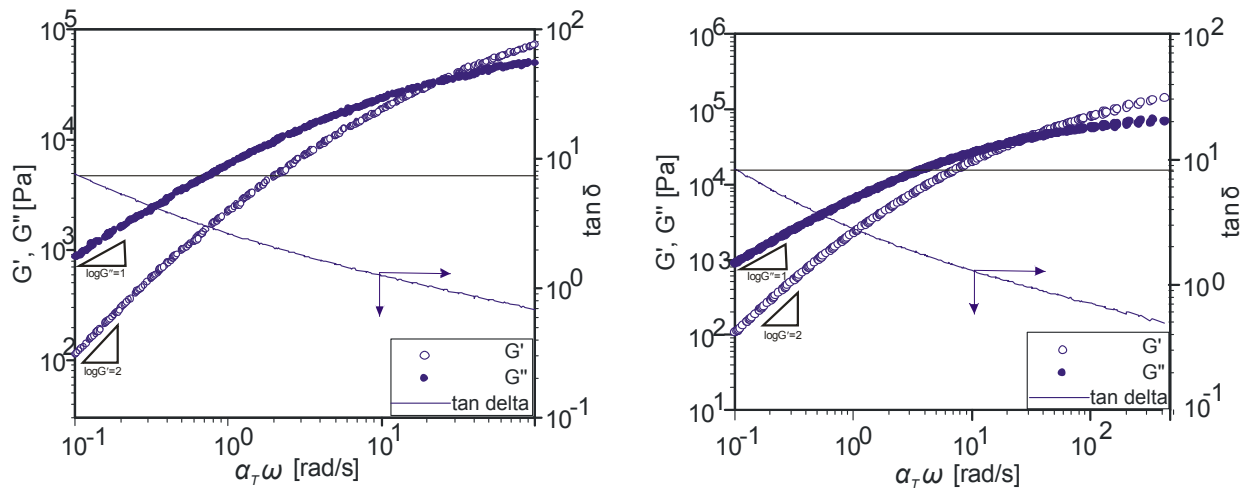


Abb. 7.18: Masterkurve des Blends bestehend aus 0,5 Gew.-% BP-2b(links) bzw. 0,5 Gew.-% BP-4(rechts) nach Shiften der Isothermen entsprechend dem Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip. Die Masterkurve wurde bei Temperaturen von 160 °C bis 240 °C durch frequenzabhängige Messungen im Bereich von 0,1 rad/s bis 100 rad/s erstellt.

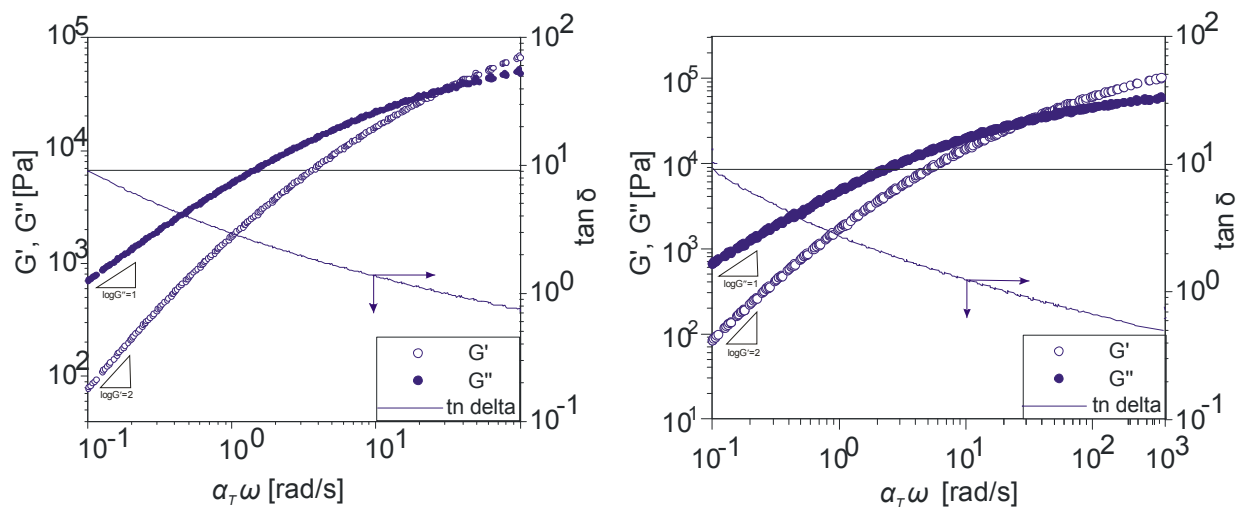


Abb. 7.19: Masterkurve des Blends bestehend aus 1 Gew.-% BP-2b (links) bzw. 1 Gew.-% BP-4 (rechts) nach Shiften der Isothermen entsprechend dem Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip. Die Masterkurve wurde bei Temperaturen von 160 °C bis 240 °C durch frequenzabhängige Messungen im Bereich von 0,1 rad/s bis 100 rad/s erstellt.

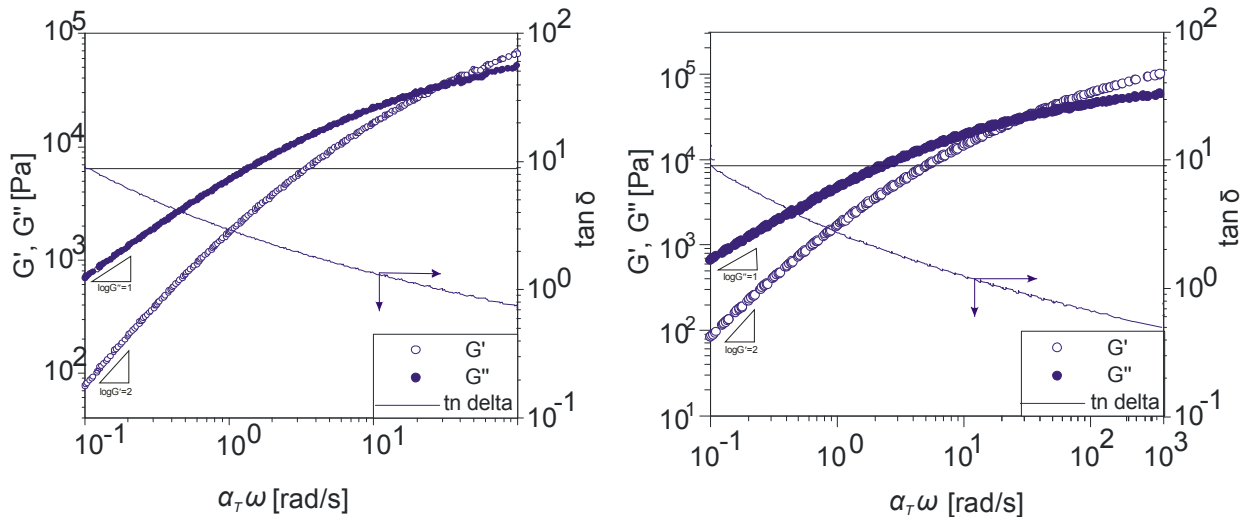


Abb. 7.20: Masterkurve des Blends bestehend aus 2 Gew.-% BP-2b(links) bzw. 2 Gew.-% BP-4(rechts) nach Schiften der Isothermen entsprechend dem Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip. Die Masterkurve wurde bei Temperaturen von 160 °C bis 240 °C durch frequenzabhängige Messungen im Bereich von 0,1 rad/s bis 100 rad/s erstellt.

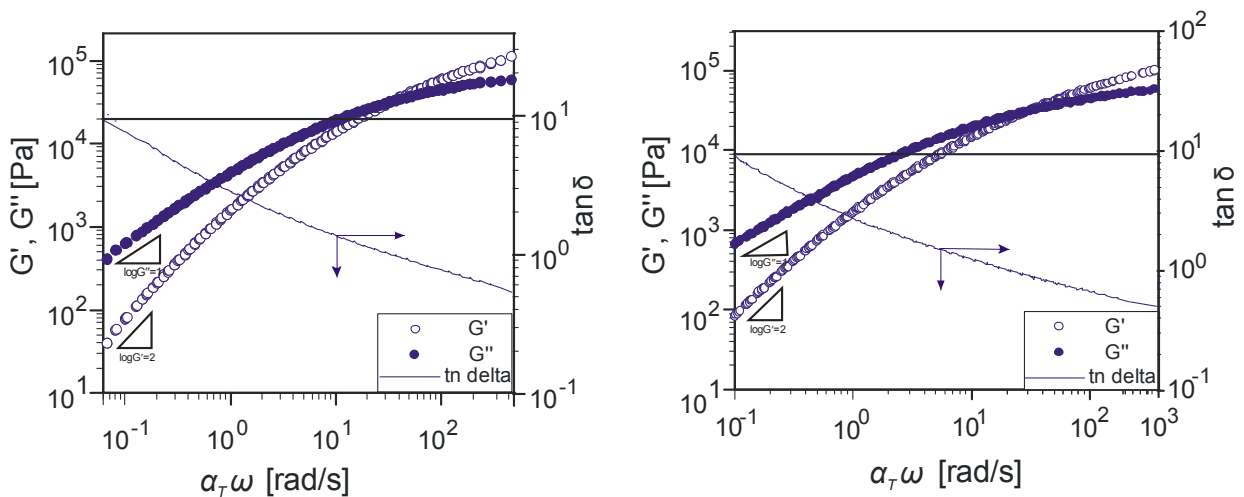


Abb. 7.21: Masterkurve des Blends bestehend aus 3,5 Gew.-% BP-2b(links) bzw. 3,5 Gew.-% BP-4(rechts) nach Schiften der Isothermen entsprechend dem Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip. Die Masterkurve wurde bei Temperaturen von 160 °C bis 240 °C durch frequenzabhängige Messungen im Bereich von 0,1 rad/s bis 100 rad/s erstellt.

## Rheologische Untersuchungen

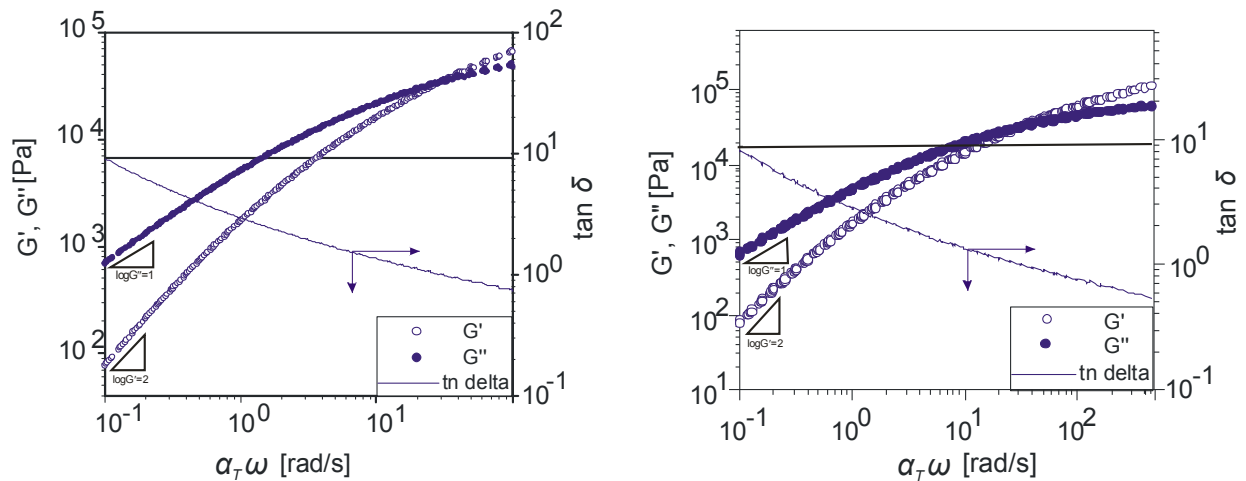


Abb. 7.22: Masterkurve des Blends bestehend aus 5 Gew.-% BP-2b(links) bzw. 5 Gew.-% BP-4(rechts) nach Schiften der Isothermen entsprechend dem Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip. Die Masterkurve wurde bei Temperaturen von 160 °C bis 240 °C durch frequenzabhängige Messungen im Bereich von 0,1 rad/s bis 100 rad/s erstellt.

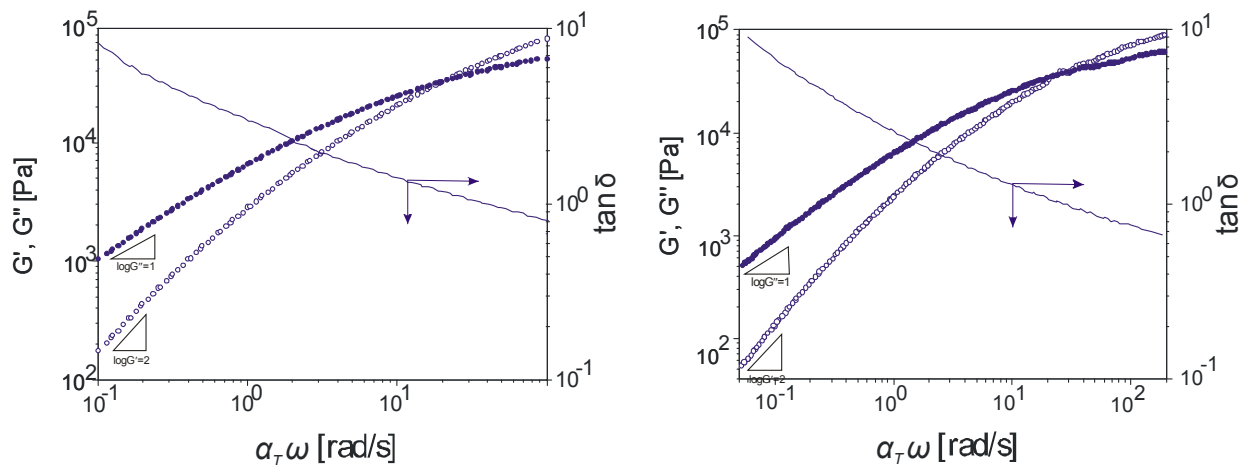


Abb. 7.23: Masterkurve des Blends bestehend aus 8 Gew.-% BP-2b(links) bzw. 8 Gew.-% BP-4(rechts) nach Schiften der Isothermen entsprechend dem Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip. Die Masterkurve wurde bei Temperaturen von 160 °C bis 240 °C durch frequenzabhängige Messungen im Bereich von 0,1 rad/s bis 100 rad/s erstellt.

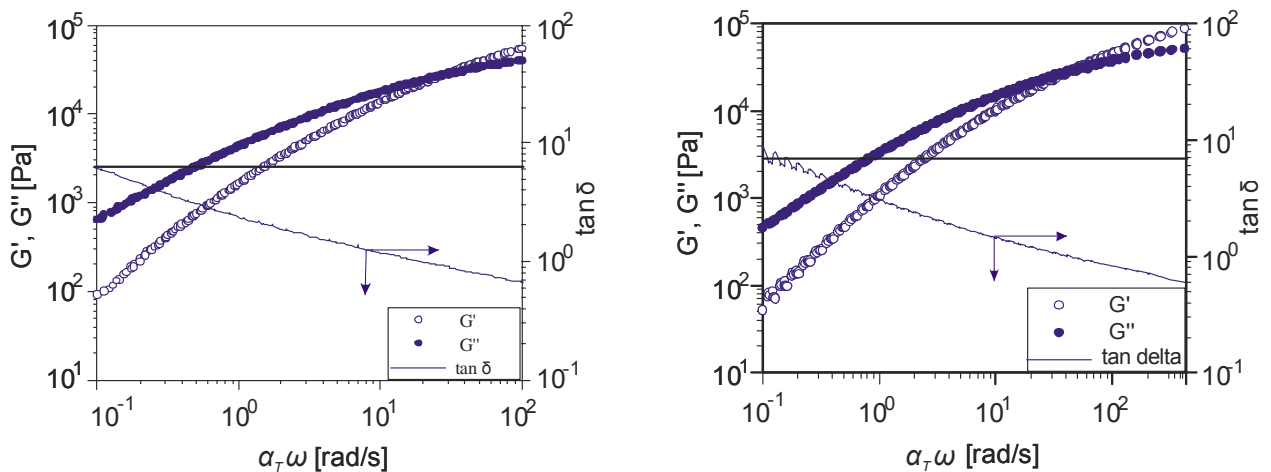


Abb. 7.24: Masterkurve des Blends bestehend aus 10 Gew.-% BP-2b(links) bzw. 10 Gew.-% BP-4(rechts) nach Schiften der Isothermen entsprechend dem Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip. Die Masterkurve wurde bei Temperaturen von 160 °C bis 240 °C durch frequenzabhängige Messungen im Bereich von 0,1 rad/s bis 100 rad/s erstellt.

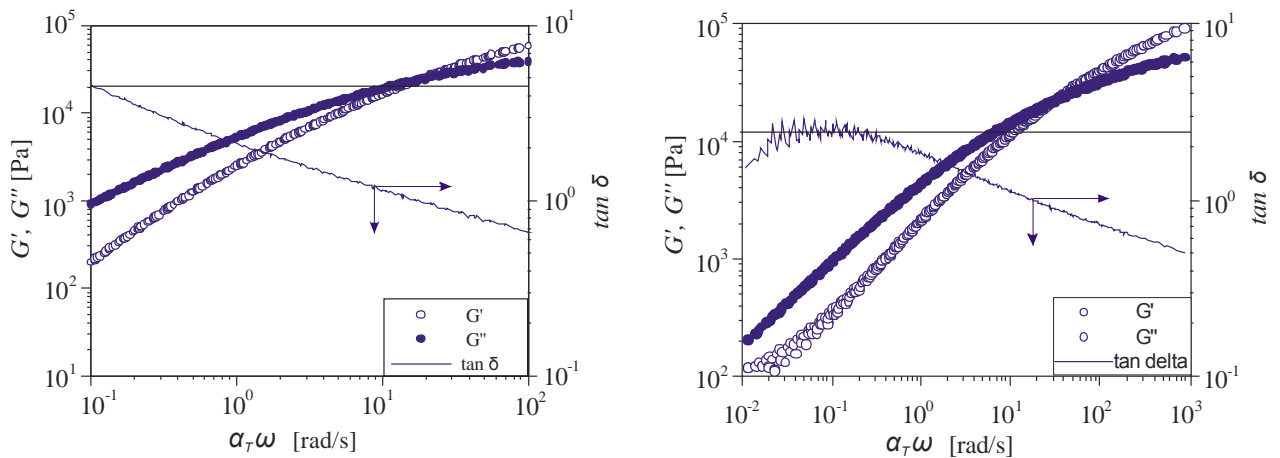


Abb. 7.25: Masterkurve des Blends bestehend aus 20 Gew.-% BP-2b (links) bzw. 20 Gew.-% BP-4 (rechts) nach Schiften der Isothermen entsprechend dem Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip. Die Masterkurve wurde bei Temperaturen von 160 °C bis 240 °C durch frequenzabhängige Messungen im Bereich von 0,1 rad/s bis 100 rad/s erstellt.

## Rheologische Untersuchungen

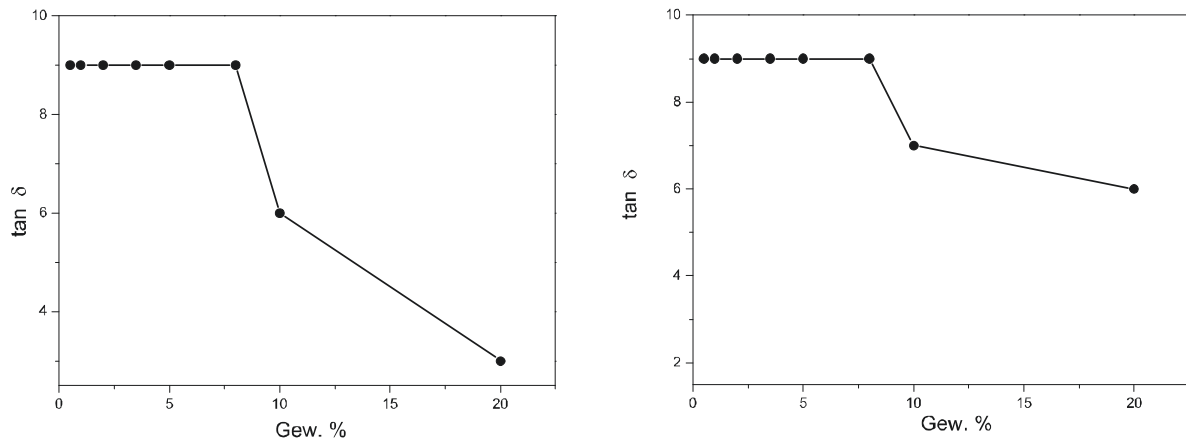


Abb. 7.26: Verhältnis zwischen dem viskosen und dem elastischen Anteil der Messprobe, aufgetragen gegen die Blockcopolymerkonzentration im Blends mit BP-2b (rechts) und mit BP-4 (links).

Die vorangegangenen Frequenztests zeigen Systeme, bei welchen erst bei hohen Frequenzen die elastischen Eigenschaften überwiegen. Beide PP/Blockcopolymer-Blendsysteme zeigen für verschlaufte Systeme typische Masterkurven. Die Steigungen von  $G'$  gehorcht bei niedrigen Frequenzen und niedrigen Blockcopolymerkonzentrationen noch dem Proportionalitätsgesetz. Die Steigungen von  $G''$  weichen bei niedrigen Frequenzen und niedrigen Blockcopolymerkonzentrationen geringfügig von dem Proportionalitätsgesetz ( $G' \sim \omega^2$  und  $G'' \sim \omega^1$ ) ab. Die Steigungen bei niedrigen Frequenzen sind ein wenig kleiner als berechnete  $G''$  Werte (**Abb. 7.27**).

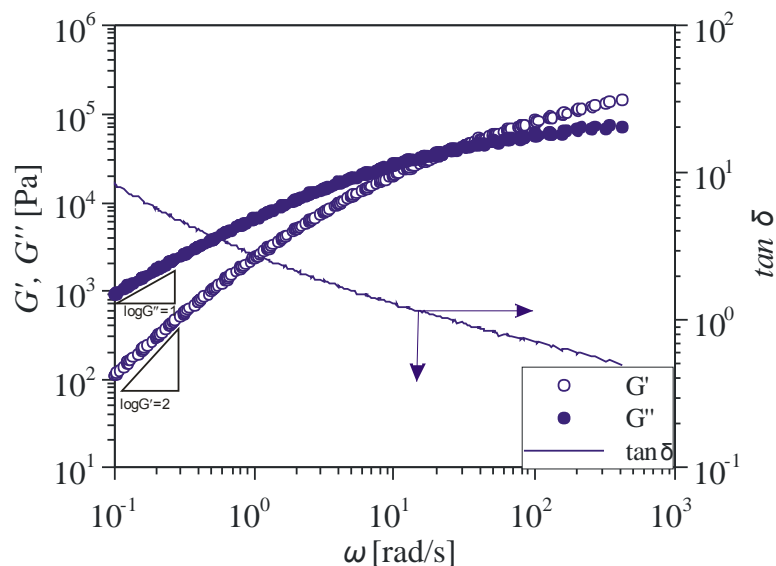


Abb. 7.27: Masterkurve des Blends mit BP-4.

Wie zu Beginn des Kapitels angedeutet wurde, verhalten sich die hochkonzentrierten Proben auch in der Rheologie anders als die übrigen Blends. Abb. 7.26 zeigt das

Verhältnis zwischen dem viskosen und dem elastischen Anteil der Messproben, aufgetragen gegen die Blockcopolymerkonzentration im Blends mit BP-2b (rechts) und mit BP-4 (links). Die Messpunkte wurden aus den entsprechenden Masterkurven der PP/BP-2b-bzw. PP/BP-4 Blends im terminalen Bereich abgelesen (siehe Abb. 7.18 bis Abb. 7.25). Der Vergleich von  $\tan \delta$  bei allen Messungen zeigt deutlich, dass der zugesetzte Haftvermittler bis einschließlich 8 Gew.-% fast keinen Einfluss auf das rheologische Verhalten hat. Erst jenseits von 8 Gew.-% Haftvermittleranteil sind die Änderungen zu beobachten. Das Verhältnis zwischen dem viskosen und dem elastischen Anteil der Messprobe wird kleiner, was gleichbedeutend mit der Erhöhung des Speichermoduls ist (siehe dazu Abb. 7.26). Bemerkenswert ist, dass die Masterkurve (bei kleinen Frequenzen) ab 10 Gew.-% Haftvermittleranteil der des eingesetzten Blockcopolymers BP-2b ähnelt. In diesem direkten Vergleich der Blends mit unterschiedlichen Konzentrationen an BP-2b erkennt man, dass (siehe dazu Abb. 7.28) mit der Erhöhung des Blockcopolymer Gehalts der Blends bei niedrigen Frequenzen das Verhältnis zwischen  $G''$  und  $G'$  kleiner wird. Die Steigung der  $G'$  nimmt ab und ab 10 Gew. % an BP-2b Anteil tritt die Streuung ein. Vergleicht man jedoch die Kurven der Blends mit dem reinen Blockcopolymeren BP-2b, wird es ersichtlich, warum man bei höher konzentrierten PP / BP-2b-Blends einen solchen Prozess sieht.



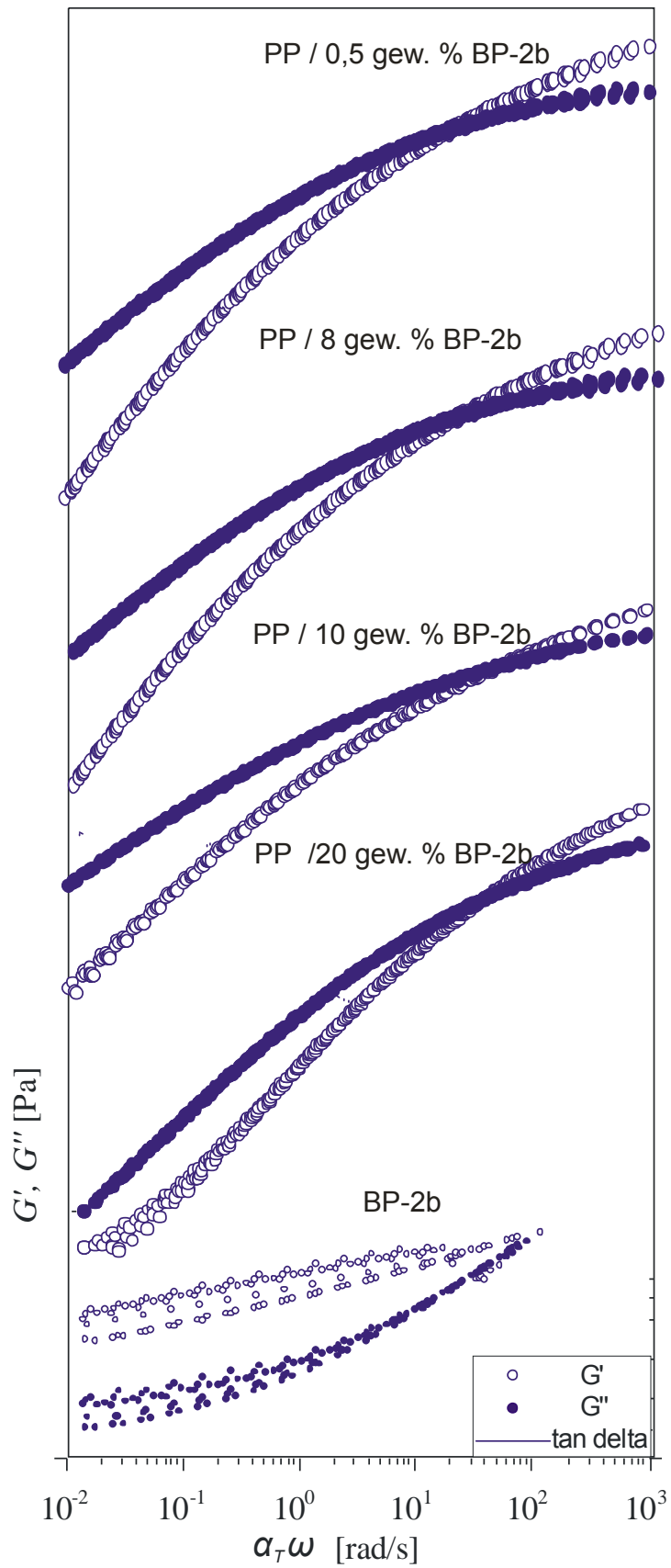


Abb. 7.28: Masterkurve des Blends bestehend aus 0,5 Gew.-% BP-2b und 20 Gew.-% BP-2b im Vergleich zu BP-2b.

Mit der Zugabe von Blockcopolymeren BP-2b zur PP sind für Blends mit 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% an den Masterkurven im Wesentlichen zwei Änderungen zu beobachten.

Wie man Abb. 7.24 (rechts) und Abb. 7.25 (rechts) entnehmen kann, wird in diesen Masterkurven für beide Proben bei kleinen Frequenzen kein Fließbereich beobachtet (Abknicken des Speichermoduls) (siehe dazu auch Abb. 7.28). Stattdessen bildet sich bei diesen Blends ein Plateau aus. Es ist aufgrund des begrenzten Messbereiches nicht möglich festzustellen, ob nicht bei noch kleineren Frequenzen doch ein Fließen beobachtet würde. Die Streuung des Speichermoduls bei niedrigen Frequenzen in diesen Blends weist darauf hin, dass das Blockcopolymer BP-2b nicht mit PP vermischt vorliegt. So lässt sich argumentieren, dass die beobachteten Abweichungen von dem normalen Verhalten einer Schmelze wegen der Auswirkungen der Konzentrationsschwankungen stattfindet. Die geringe Streuung des Speichermoduls bei niedrigen Frequenzen in Blends mit 10 Gew.-% an Haftvermittleranteil deutet darauf hin, dass nur wenige Mizellen überlappen.

Zum Anderen lassen sich die Isothermen ab 10 Gew.-% Haftvermittleranteil bei kleinen Frequenzen nicht superponieren. Das heißt dass die anfangs bestehende Struktur der Probe während der Messung der Isothermen verändert wird und sich deshalb keine Masterkurve bilden lässt. Es ist also eine Änderung der Morphologie anzunehmen.

Die Masterkurven der Blends (0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-%), die durch die Zugabe des Blockcopolymeren BP-4 zu PP hergestellt wurden, zeigen auf den ersten Blick keinen Unterschied im rheologischen Verhalten (siehe dazu Abb. 7.18 bis Abb. 7.25). Trägt man hingegen  $\tan \sigma$  bei festgehaltener Frequenz (hier 0,1 rad/s) gegen die Blockcopolymerkonzentration auf, so sieht man dass ab 8 Gew.-% an Blockcopolymeranteil eine unerwünschte Änderung der Materialeigenschaften eintritt. Dabei spielt die Blocklänge und das Blocklängenverhältnis eine untergeordnete Rolle (siehe Abb. 7.26). Diese Änderung ist bei Blends mit BP-2b stärker ausgeprägt als bei Blends mit BP-4.

Eine Erklärung für ein solches Verhalten könnte die folgende sein. Bei geringen Blockcopolymer-Konzentrationen sind die Abstände zwischen den einzelnen Mizellen so groß, dass die Wechselwirkung zwischen ihnen vernachlässigbar klein ist. Bei steigender Konzentration des Blockcopolymeren in Blends können die Mizellen sich überlappen, was einen großen Einfluss auf ihre Dynamik hat.

Aus den Abbildungen Abb. 7.18 bis Abb. 7.25 lässt sich unter anderem entnehmen, dass die Isothermen der Blends bestehend aus PP und BP-2b, ab 10 Gew.-% an Blockcopolymeranteil sich bei kleinen Frequenzen nicht superponieren lassen. Es tritt ein Streuverhalten auf. Im Vergleich dazu lässt sich bei Blends bestehend aus PP und BP-4 bis einschließlich 20 Gew.-% an Blockcopolymeranteil die Masterkurve problemlos erstellen.

Das lässt sich folgendermaßen erklären. Die Vorversuche an Blends mit PP mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen ( 2 bis 20 Gew.-%) an PEP-2 sowie PEP-4 (hydrophoben Vorstufen der Blockcopolymeren) haben gezeigt, dass Blends mit PEP-2, ab 5 Gew.-% trüb und brüchig werden, was auf Entmischung hindeutet. Im Vergleich dazu bleiben Blends mit PEP-4 auch bis einschließlich 20 Gew.-% elastisch und durchsichtig.

Dies bedeutet wiederum, dass mit steigendem Blockcopolymergehalt im Blend, höhere Blockcopolymeraggregate gebildet werden und aufgrund der Unverträglichkeit zwischen PP und BP-2b Molekülen wird bei der kritischen Temperatur  $T_{ODT}$  die Phasenseparation in der Blockcopolymerphase stattfinden. Hingegen sind BP-4 Mizellen mit der PP-Phase vermischt und aufgequollen. Aus diesem Grund kann bei kritischer Temperatur keine Phasenseparation stattfinden.

Erhöht man die Kettenlänge der Additive, so erreicht man bekanntlich [79][80] eine bessere Verträglichkeit zwischen Matrixpolymeren und Additive. Bei Unverträglichkeit wird eine Entmischung im makroskopischen Teilbereich beobachtet. Die Domänengröße solcher Materialien liegen im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes. Aus diesem Grund sind diese Produkte nicht transparent. Aufgrund der schlechten Adhäsion an der Phasengrenzfläche weisen Polymerblends im Allgemeinen schlechte mechanische Eigenschaften auf.

Bei der Präparation der Probe mit 10 bzw. 20 Gew. % BP-2b bzw. BP4 wurde ein trüber Blend statt der bisher transparenten Mischungen extrudiert. Dies weist bereits auf die Existenz größerer Aggregate hin.

Aufgrund der schlechten Verträglichkeit von BP-2b mit PP sind die gebildeten Mizellen wie kleine Kugeln in den Blends verteilt. Ab 10 Gew.-% an BP-2b ( siehe dazu Kapitel 8) Anteil überlappen sich die Mizellen und da sie mit PP nicht verschlauft sind, können die Lamellen während jeder Messung einer Isothermen ungehindert mehr und mehr orientiert werden und es tritt die Phasenseparation ein (wie bei Blockcopolymeren), wodurch die elastischen Eigenschaften der Blockcopolymeren zunehmend in den Vordergrund treten. Möglicherweise kommt es ähnlich wie bei der Ausbildung eines Perkulationsnetzwerkes erst bei der Entstehung einer kontinuierlichen Blockcopolymer-Phase zum Einsetzen der Phasenseparation und damit zu einem Anstieg des Speichermoduls des Blends (siehe dazu Kapitel 8).

Bei Blends mit BP-4 sind die Mizellen aufgrund besserer Verträglichkeit mit PP gequollen. Ab 10 Gew.-% überlappen sich zwar hier auch die Mizellen, aber Mikrophasenseparation tritt nicht ein, da PEP- Block mit PP Verschlaufungen bildet und aufgequollen ist, was sich durch die Superposition bei niedrigen Frequenzen widerspiegelt [160][162][163][164]).

In Abb. 7.29 und Abb. 7.30 zeigen die Temperaturrampen von PP/BP-2b und PP/BP-4 Blends bei einer Rate von 1 K/min.

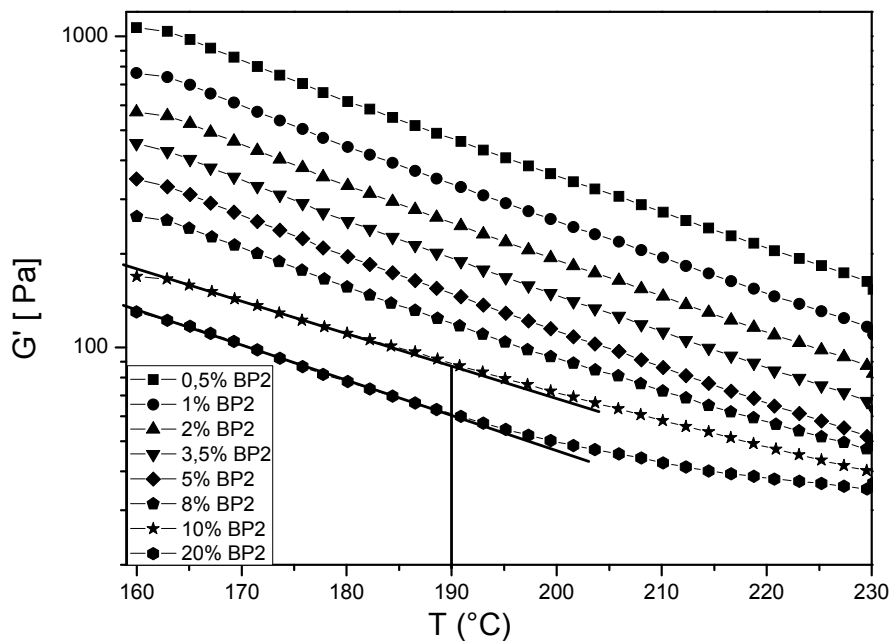


Abb. 7.29: TR-Diagramme vom PP/BP-2b bei  $T = 160\text{-}230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $s = 1000\text{ Pa}$  und  $\omega = 0,1\text{ rad/s}$ . Die Kurven wurden (bis 8 Gew.-% an Haftvermittleranteil) der besseren Übersicht halber vertikal mit einem Faktor 1,3 verschoben.

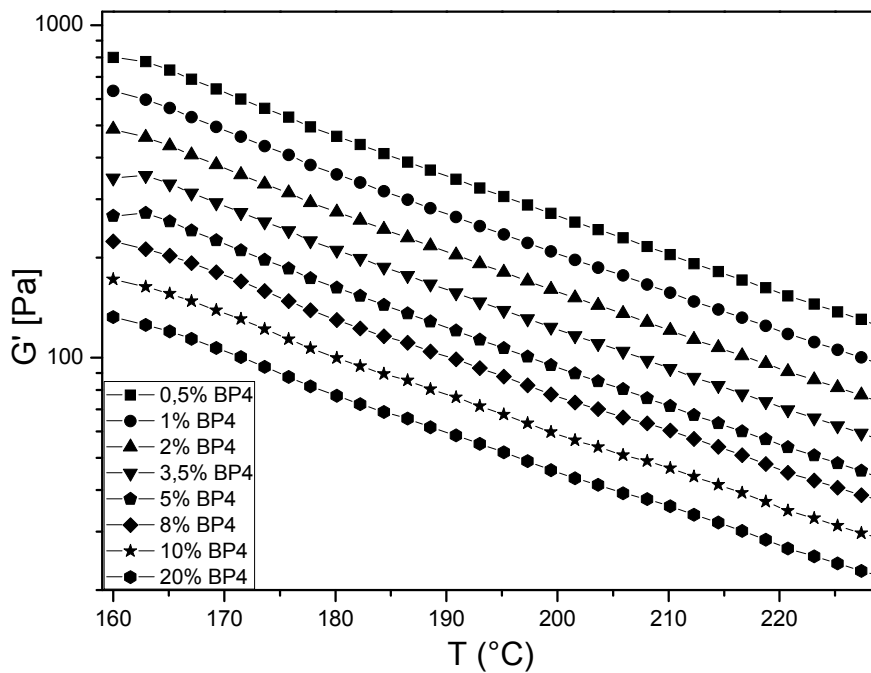


Abb. 7.30: TR-Diagramme vom PP/BP-4 bei  $T = 160\text{-}230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $s = 1000\text{ Pa}$  und  $\omega = 0,1\text{ rad/s}$ . Die Kurven wurden (bis 8 Gew.-% an Haftvermittleranteil) der besseren Übersicht halber vertikal mit einem Faktor 1,3 verschoben.

Es wurde die Abhängigkeit des Speichermoduls  $G'$  von der Temperatur bestimmt. Dazu wurden die Proben bei einer festen Frequenz von 0,1 rad/s mit einer sog. Temperaturrampe bis zu einer Maximaltemperatur von 240 °C erwärmt. Die Heizrate wurde bei jeder Blendzusammensetzung konstant (1K/min) gehalten. In Abb. 7.29 und Abb. 7.30 sind die Temperaturrampen der Blendreihe PP/BP-2b sowie PP/BP-4 dargestellt.

Bei 190°C tritt eine abrupte, starke Änderung des nahezu monoton fallenden linearen Verhalten von  $G'$  und  $G''$  auf. Nach Durchlaufen dieses Bereiches, fallen die Module trotz zunehmender Temperatur weiter mit deutlich verringerter Steigung ab.

Die hergestellten Blends mit BP-2b, die bis einschließlich 8 Gew.-% Blockcopolymer beinhalten, zeigen eine nahezu lineare Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls  $G'$  (siehe Abb. 7.29). Ab 8 Gew.-% Blockcopolymeranteil beobachtet man eine Abweichung vom linearen Verhalten. Interessant ist dabei, dass diese Änderung bei der  $T_c$  von 190 °C eintritt, bei der bereits die Morphologieänderung von Blockcopolymeren gemessen werden konnte (**Abb. 7.16**). Dies bekräftigt die Aussage, dass die Blockcopolymermizellen sich überlappen und mit PP keine oder geringfügige Verschlaufungen ausbilden. Die Diffusion zwischen PP und PEP-Block ist niedrig.

Die mittels Temperatur-Rampen-Versuche gewonnene binodale und spinodale Entmischungstemperatur, für Mischungsverhältnisse (w/w) von 90/10 und 90/20 der Blendreihen mit BP-2b, beträgt ebenfalls 190 °C, was nochmals die Morphologieänderung unterstreicht (Abb. 7.29, Abb. 7.31, **Abb. 7.32**).

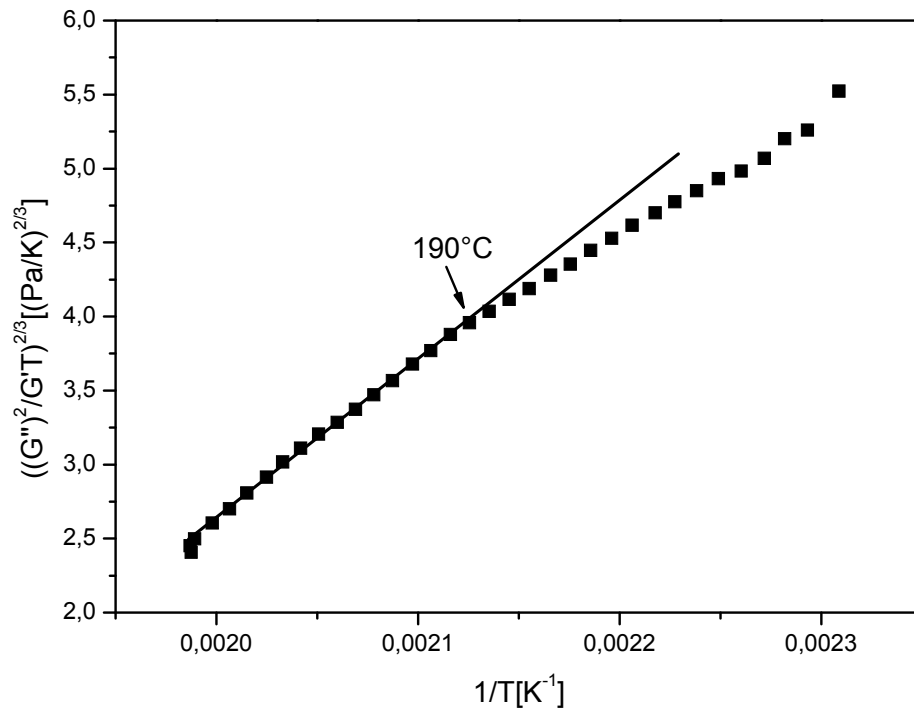


Abb. 7.31: Bestimmung der spinodalen Entmischungstemperatur des schmelzecomponierten PP / BP-2b-Blends (10 Gew. %).

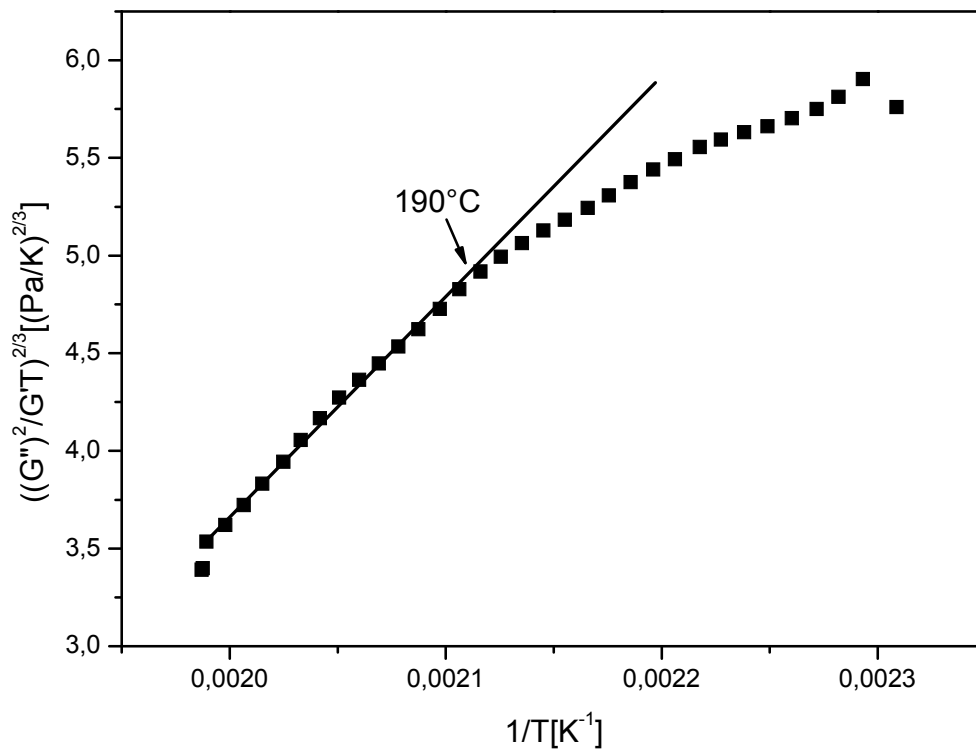


Abb. 7.32: Bestimmung der spinodalen Entmischungstemperatur des schmelzecomponierten PP / BP-2b-Blends (20 Gew. %).

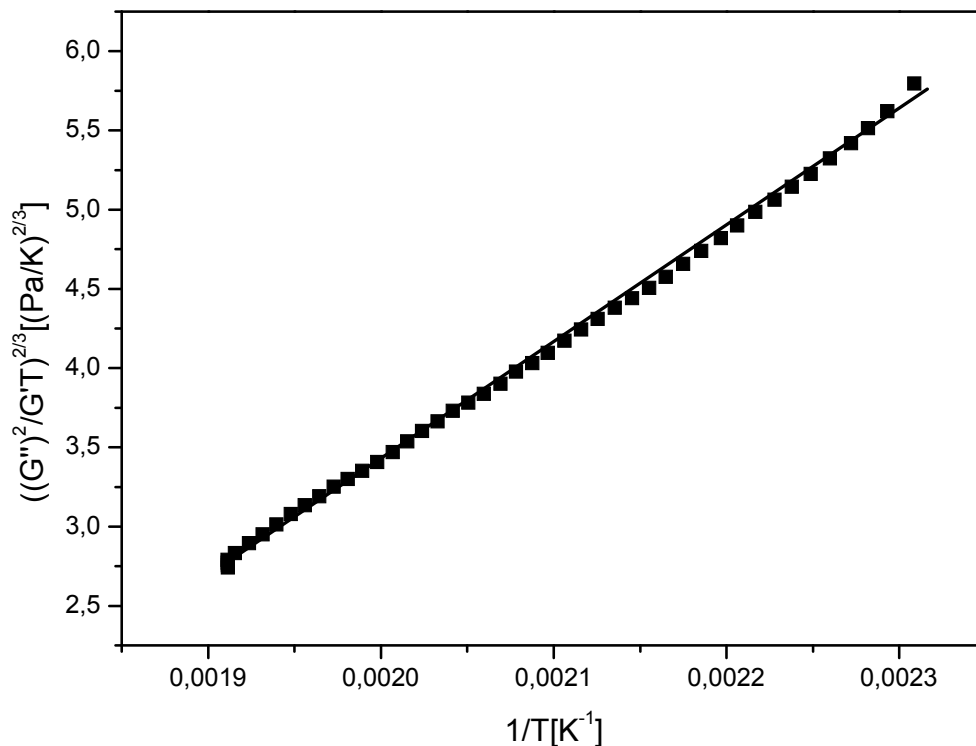


Abb. 7.33: Bestimmung der spinodalen Entmischungstemperatur des schmelzecomponierten PP / BP-4 Blends (20 Gew. %).

Für die Blends mit BP-4 bis einschließlich 20 Gew.-% Blockcopolymer ist, wie Abb. 7.2930 zeigt, eine lineare Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls  $G'$  zu erkennen. Dies deutet wiederum darauf hin dass PEP-Block und PP Block miteinander verhakt sind und eine Änderung der Morphologie kann nicht stattfinden.

Ein Vergleich der Ergebnisse die mit Hilfe der Temperaturrampen-Messungen ermittelt werden konnten, zeigte das gleiche Verhalten wie die frequenzabhängigen Messungen. Somit wurden die durch frequenzabhängige Messungen erhaltenen Ergebnisse mit dem Temperatur-Rampen-Versuch bestätigt.

Der Vergleich der rheologischen Ergebnisse an PP und BP-2b bzw. BP-4 konnte nicht mit dem von Özen untersuchten Blends vollzogen werden, da die Messungen die Messungen im nachlässigen unteren linear-viskoelastischen Bereich durchgeführt wurden (PP und HV2250 bzw. HV950, Abb. 7.34). Im Gegensatz dazu ist bei den hier beschriebenen Experimenten für jedes Mischungsverhältnis, aufgrund der festgestellten Streuung des Messsignales (schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis) zu Beginn des linear-viskoelastischen Bereiches, eine Frequenz kurz vor dem Grenzübergang des Fließbereiches genommen worden (Abb. 7.11), sodass ein Vergleich mit vom Özen untersuchten Blends nicht möglich ist.

Regt man mit der maximal erlaubten Belastung (obere Grenze des linear-viskoelastischen Bereiches), so hat man ein Nutzsignal mit einem besseren Signal-Rausch-Verhältnis.

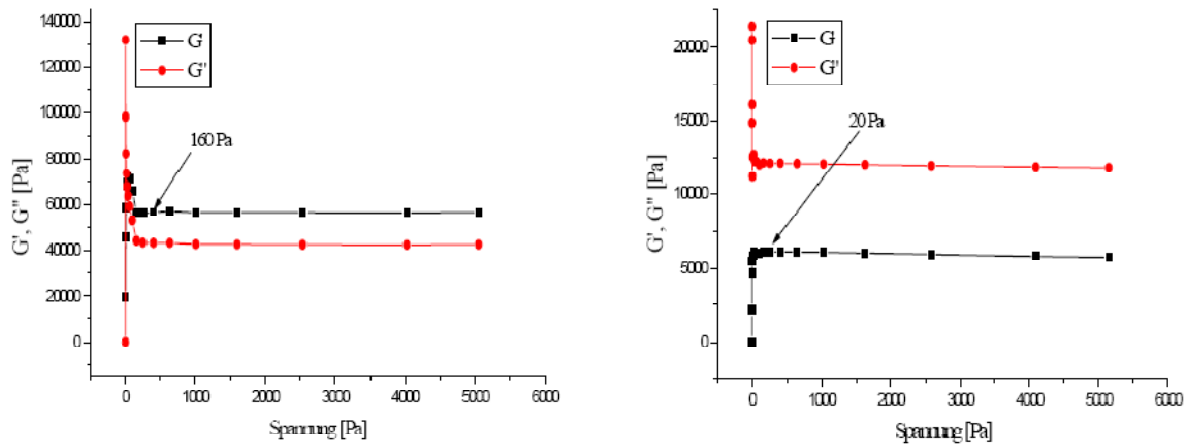


Abb. 7.34: Stress Sweep-Diagramme aus schmelzecomponiertem Blend von Polypropylen(RB501BF) / HV2250-Blends (5 Gew. %). Von Özen als Stresswert für die frequenzabhängigen Messungen verwendete Werte (ein Beispiel) [3]. Man beachte, dass aus den Abbildungen die linear-viskoelastischen Bereiche nicht zu erkennen sind.



## Rheologische Untersuchungen

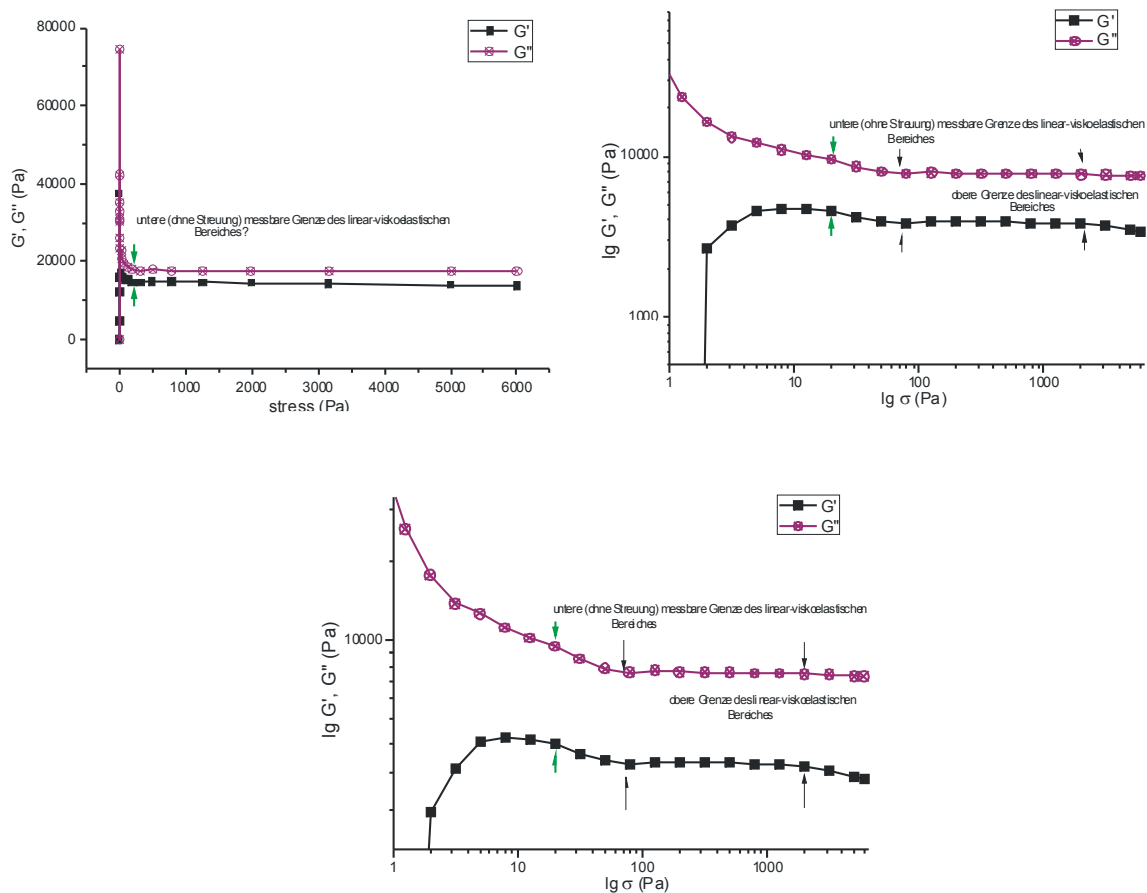


Abb. 7.35: Stress Sweep-Diagramme aus schmelzecomponiertem Blend von Polypropylen(RB501BF) / BP2b-Blends (10 Gew. %)(ein Beispiel). Man beachte, dass die messbare Grenze des linear-viskoelastischen Bereiches nur bei Log-log-Auftragung plausibel beschreibbar ist.

Die bestimmte Messgrenze ist stark von dem verwendeten Messgerät abhängig. Bei der Untersuchung der Proben sollten deshalb gerätetechnische Probleme berücksichtigt werden. Weniger empfindliche Geräte detektieren erst bei höheren Scherraten eine Bewegung hinreichend (Abb. 7.38). Bei von Özen vermessenen Proben ist zu beobachten, dass bei niedrigen Scherraten der Scherwiderstand überproportional oszilliert. Der Grund hierfür ist das Erreichen der Messgrenze des Rheometers bei der angelegten Schubspannung. Dadurch ist die Untersuchung der Probe bei niedrigeren Scherraten sehr ungenau und sollte für weitere Messungen in diesem Bereich nicht verwendet werden (Abb. 7.36). Ein weiteres starkes Indiz auf die Unzulänglichkeit der Messung in diesem Bereich äußert sich zudem, dass  $G'$  und  $G''$  - bei festgehaltener Temperatur, Frequenz und Scherspannung - nicht zeitlich konstant sind (Abb. 7.37).

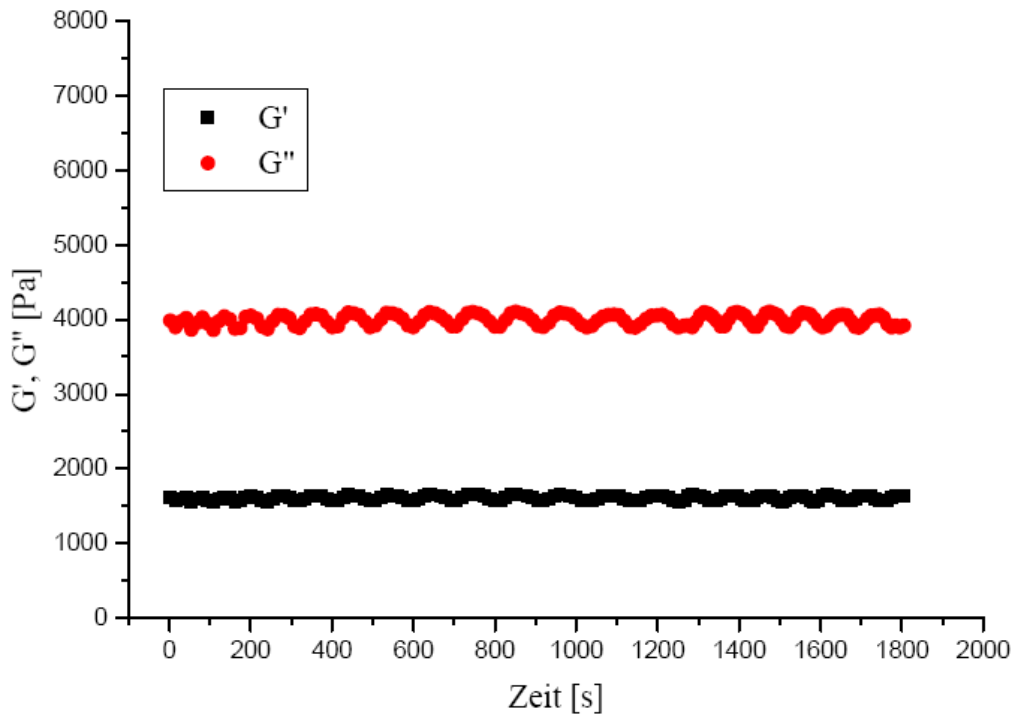


Abb. 7.36: Time Sweep-Diagramm aus schmelzecomponiertem Blend von Polypropylen(RB501BF) / HV2250-Blends (2 Gew. %) am Rotationsrheometer mit Platte-Platte-Geometrie unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre (Frequenz: 16 rad/s, Stress: 100 Pa, Verarbeitungstemperatur: 280<sup>0</sup>C) [3].

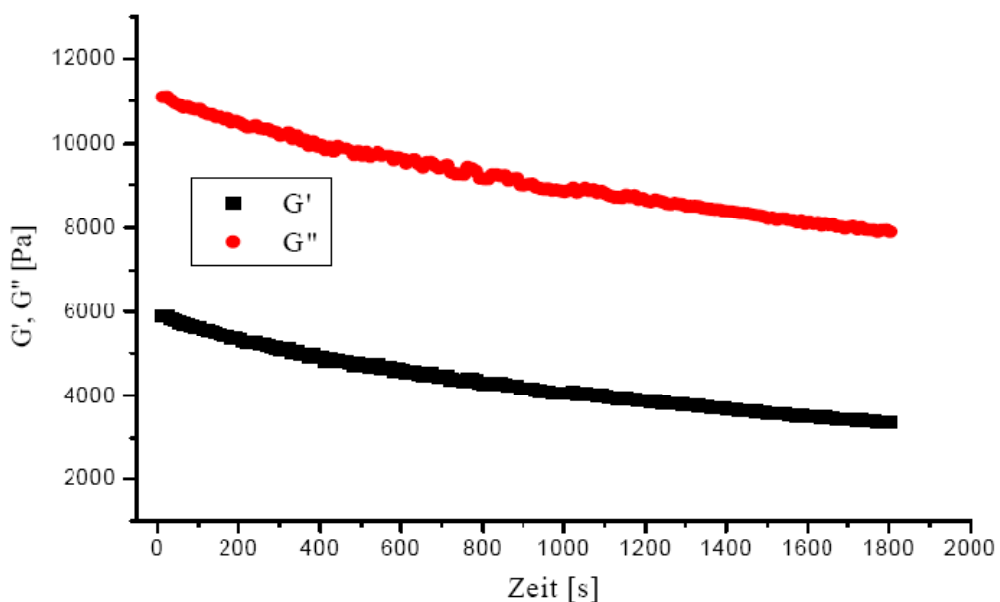


Abb. 7.37: Time Sweep-Diagramm aus schmelzecomponiertem Blend von Polypropylen(RB501BF) / HV2250-Blends (1 Gew. %) am Rotationsrheometer mit Platte-Platte-Geometrie unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre (Frequenz: 16 rad/s, Stress: 100 Pa, Verarbeitungstemperatur: 285<sup>0</sup>C) [3].

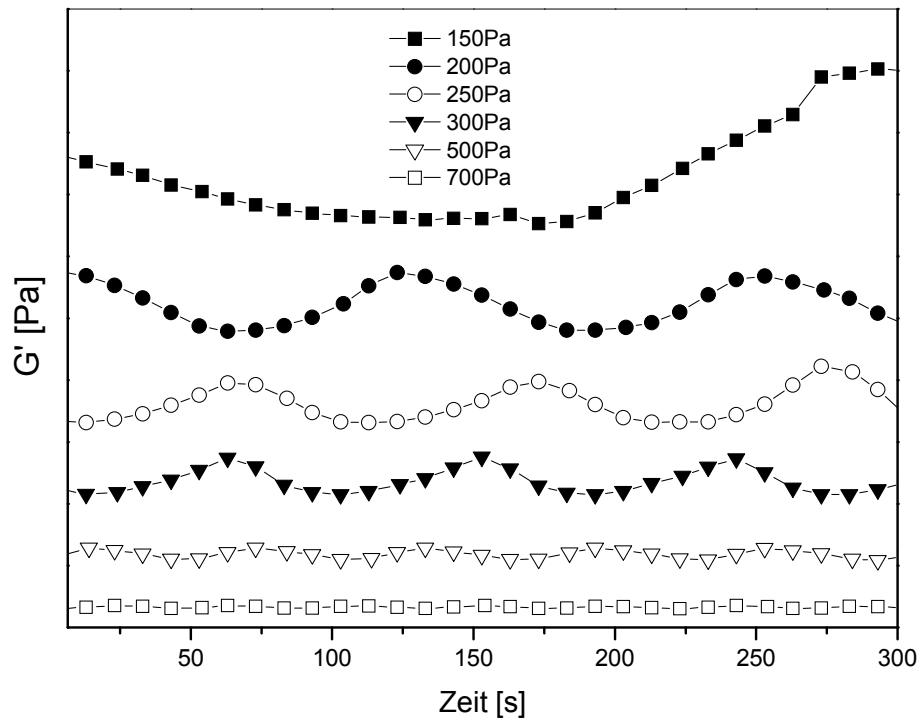


Abb. 7.38: Ein Vergleich der "Time Sweeps" bei unterschiedlichen Amplituden der Scherspannung, aus schmelzecomponiertem Blend von Polypropylen(RB501BF) / HV2250-Blends (1 Gew. %) am Rotationsrheometer mit Platte-Platte-Geometrie unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei konstant gehaltener Frequenz und Verarbeitungstemperatur. Man beachte, dass es erst bei höheren Amplituden möglich ist, die geräteabhängige Modulation zu unterdrücken.

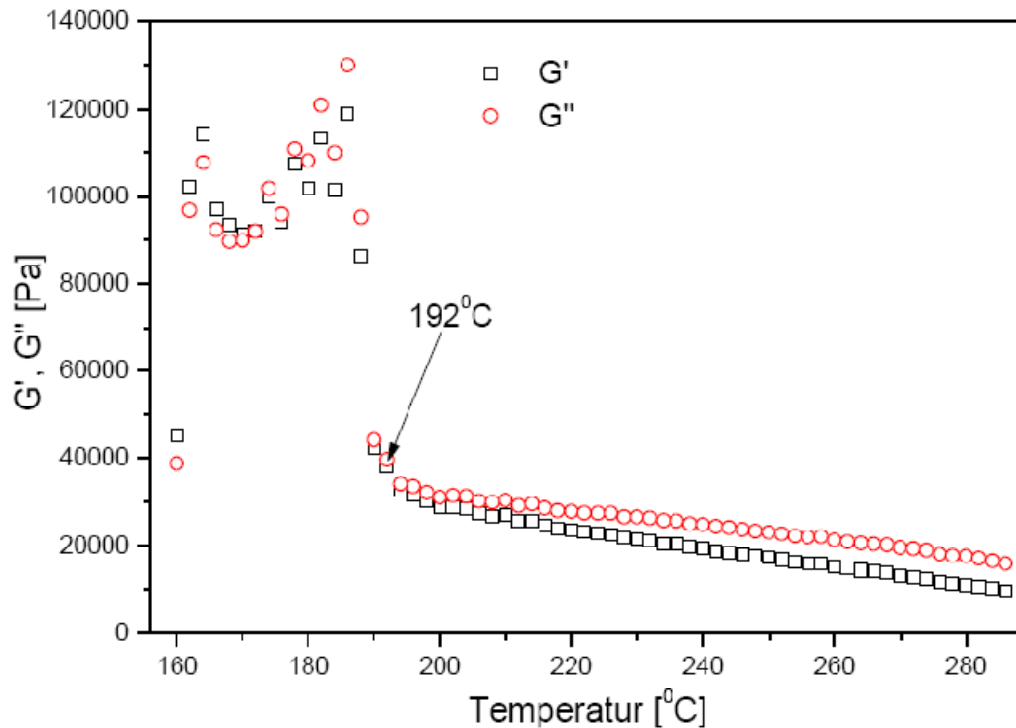


Abb. 7.39: Das von Özen aufgenommene Temperatur Rampen-Diagramm aus schmelzecomponiertem Blend von Polypropylen(RB501BF) / HV2250-Blends (2 Gew. %) am Rotationsrheometer mit Platte-Platte-Geometrie unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre (Frequenz: 16 rad/s, Stress: 100 Pa, Verarbeitungstemperatur: 1600C- 2800C, Heizrate: 10C/min) [3].

Bei der Untersuchung von Proben ist, neben gerätetechnischen Problemen, die temperaturabhängige Scherempfindlichkeit der Blends zu berücksichtigen. Bei erhöhen der Temperatur wird die Viskosität der Blends niedriger und es können bei gleicher Belastung höhere Amplituden erreicht werden. Dadurch wird ermöglicht dass die Messung wieder im gerätetauglichen Bereich stattfindet (Abb. 7.39).

Außerdem werden die Ergebnisse zweckmäßigerweise in halblogarithmischer-Auftragung dargestellt (Abb. 7.29, Abb. 7.30). Özen verwendete hingegen die lineare Auftragung (Abb. 7.39), welche unweigerlich dazu führt, dass die Ergebnisse nicht korrekt ausgewertet wurden [3]. Dieser Fehler hat erheblichen Einfluss auf die von Özen postulierten Phasenübergangstemperaturen. Folglich ist ein aussagefähiger Vergleich der Ergebnisse zwischen seiner und in dieser Arbeit gemessenen Daten nicht möglich.

# 8 Phasenverhalten der PP/BP-Blends als Perkulationsphänomen

Auf der Suche nach möglichen Erklärungen für das Verhalten von PP/BP-Blends zu beschreiben, ist die Frage zu klären, welchen Parametern und Gesetzmäßigkeiten das thermische sowie rheologische Verhalten folgt. Der Anteil an Blockcopolymeren ist, neben dem Polymerisationsgrad und der Verträglichkeit mit Polypropylen, ebenfalls ein einflussreicher Parameter bezüglich des Phasenverhaltens in PP/BP-2b- bzw. PP/BP-4-Polymerblends.

Zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit des Schermoduls wird häufig die klassische Theorie von Flory und Stockmayer [165][166] verwendet. Bei diesem Modell wird von baumartig verzweigten Strukturen (Bethe-Gitter) ausgegangen. Eine realistischere Beschreibung der vorliegenden Struktur ist mit der Perkulationstheorie möglich [167]. Diese Beschreibung basiert auf der Existenz von fraktalen Objekten. Der Anteil der miteinander verbundenen Objekte wird mit  $p$  gekennzeichnet. Unterhalb der Perkulationsschwelle liegen nur einzelne Cluster vor, während sich oberhalb dieser Grenze ein unendliches Netzwerk bildet.

Polymere sind für die Theorie im Allgemeinen eine große Herausforderung, weil ihre Behandlung oft Erweiterungen der klassischen Methoden der Festkörperphysik und der statistischen Physik verlangt. Um den besonderen Eigenschaften von Polymeren Rechnung zu tragen, mussten häufig neue Konzepte entwickelt werden.

Die Perkulationstheorie lässt sich am besten durch ein unendliches quadratisches zweidimensionales Gitter veranschaulichen (vgl. Abb. 8.1). Jedes Feld des unendlichen Gitters wird mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit  $p$  besetzt (grau) bzw. nicht besetzt (weiß). Ab einer gewissen Wahrscheinlichkeit, der kritischen Perkulationsschwelle  $p = p_c$  gibt es das erste Mal einen Pfad, der nur auf kantenverknüpften grauen Feldern, den sogenannten Clustern von der einen im Unendlichen liegenden Seite des Gitters bis zur gegenüberliegenden Seite des Gitters verläuft. Unterhalb dieser Wahrscheinlichkeit  $p < p_c$  sind die zusammenhängenden grauen Felder (Cluster) zu klein, um das gesamte Gitter zu überbrücken und der Pfad von der einen Seite des Gitters zur gegenüberliegenden Seite wird von weißen Feldern unterbrochen. Oberhalb der Perkulationsschwelle  $p > p_c$  nimmt die Größe des Clusters zu, der die eine Seite des Gitters mit der gegenüberliegenden Seite verbindet und es sind mehrere Pfade möglich, ohne weiße Felder überqueren zu müssen [168].

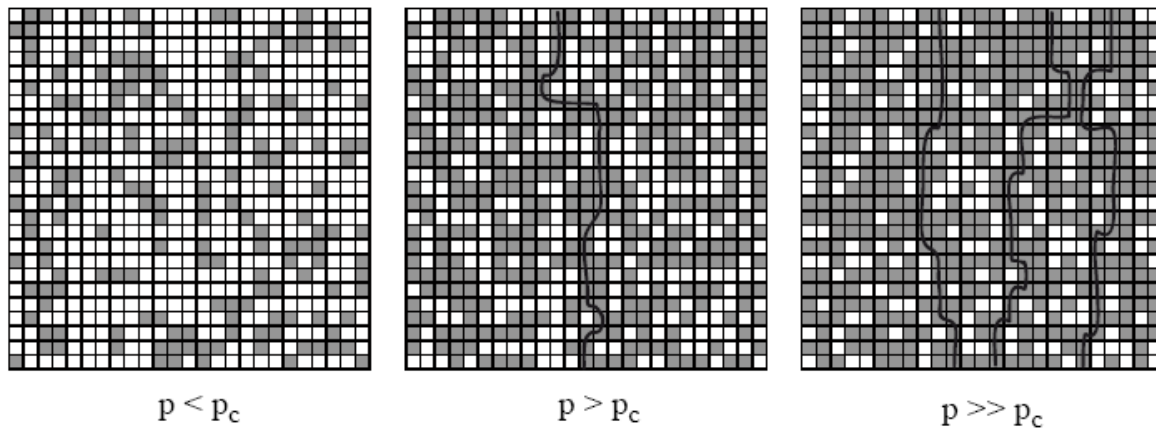


Abb. 8.1: Modellgitter zur Erklärung der Perkolationschwelle: (links) die Wahrscheinlichkeit  $p$  ein graues Feld anzutreffen liegt unterhalb der kritischen Perkolationschwelle  $p_c$  und es sind keine über Kanten verknüpfte zusammenhängende grauen Felder (Cluster) vorhanden, die eine Seite des Gitters mit der gegenüberliegenden Seite verbindet; (Mitte) die kritische Perkolationschwelle ist erreicht  $p > p_c$ , dabei ist zum ersten Mal ein kantenverknüpfter Cluster aus grauen Feldern zu beobachten, der das Gitter durchquert (Linie); (rechts) oberhalb Perkolationschwelle  $p \gg p_c$  wächst die Stärke des unendlichen Clusters weiter an und mehrere Pfade von der einen zur anderen Seite des Gitters sind möglich [168].

Übertragen auf die in dieser Arbeit untersuchten Polymerblends, entsprechen die weißen Felder des Modellgitters dem Polypropylen. Die grauen Felder, entsprechen den Blockcopolymermizellen. Die im Gittermodell beschriebene Wahrscheinlichkeit  $p$ , ein graues Feld anzutreffen, ist im Falle der Polymerblends dem Volumenbruch bzw. der Zahl der Blockcopolymermizellen im Blend, gleichzusetzen. Die Perkolations-theorie behandelt die kritischen Phänomene in der Nähe von  $p_c$ , d.h. knapp unter- bzw. knapp oberhalb von  $p_c$ .

Viele Systeme verhalten sich an einem kritischen Punkt sehr ähnlich. D.h. fast alle Systeme die auf den ersten Blick nicht viel miteinander zu tun haben, lassen sich in Klassen einteilen. Ihr Verhalten am kritischen Punkt wird durch sogenannte kritische Exponenten beschrieben. So hängt beispielsweise  $p_c$  vom betrachteten Gittertyp ab. Über mehrere Konfigurationen gemittelt, kann man so die Perkolations-Wahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Besetzungswahrscheinlichkeit eines Gitterpunktes ermitteln. Man findet eine kritische Besetzungswahrscheinlichkeit  $p_c$ , nämlich den niedrigsten  $p$ -Wert, bei dem ein perkolierender Cluster existiert. Sie ist jedoch abhängig von der Art des Gitters und der Art der Perkolation. Der exakte Wert z. B. für die Perkolationschwelle auf dem Quadratgitter für Stellenperkolation beträgt  $p_c = 0,5927$  [169].

Perkolation kann auch für ein  $d$ -dimensionales Gitter eingeführt werden. Je höher die Dimension ist, umso mehr Verbindungswege gibt es zwischen zwei Plätzen, deshalb wird die Perkolationschwelle  $p_c$  mit zunehmender Dimension abnehmen (siehe dazu

Tabelle 8.1). Auch ist die Perkulationsschwelle für Bond Perkolation kleiner als für site Perkolation, da eine Bindung mehr benachbarte Bindungen besitzt als ein Gitterplatz benachbarte Gitterplätze (z. B. im Quadratischen Gitter 6 statt 4) [170]. Dadurch lässt sich z. B. für Blockcopolymermizellen mit einem Durchmesser im Bereich von weniger hundert Nanometer eine Perkolation in Kunststoffen schon bei sehr geringen Gewichtsanteilen erreichen.

Tabelle 8.1: Kritische Besetzungswahrscheinlichkeit  $p_c$  verschiedener Gittertypen bei site und Bond Perkolation [169].

| Gittertyp                | Site     | Bond    |
|--------------------------|----------|---------|
| Wabengitter              | 0,6962   | 0,65271 |
| Quadratgitter            | 0,592746 | 0,50000 |
| Dreiecksgitter           | 0,500000 | 0,34729 |
| Diamantgitter            | 0,43     | 0,388   |
| einfach kubisches Gitter | 0,3116   | 0,2488  |
| BCC                      | 0,246    | 0,1803  |
| FCC                      | 0,198    | 0,119   |
| hyperkubisch (4d)        | 0,197    | 0,1601  |
| hyperkubisch (5d)        | 0,141    | 0,1182  |
| hyperkubisch (6d)        | 0,107    | 0,0942  |
| hyperkubisch (7d)        | 0,089    | 0,0787  |

Der  $G'(T)$  Verlauf, der an den Verlauf einer Wurzelfunktion erinnert, lässt sich mathematisch durch eine Vielzahl unterschiedlicher Funktionen beschreiben [171], jedoch "lediglich" mathematisch, aber nicht physikalisch sinnvoll.

In Abhängigkeit von der Partikelform und -größe zeigen unterschiedliche Füllstoffe verschiedene Perkulationskonzentrationen. Während kugelförmigen Füllstoffe in Konzentrationen von bis zu 30% zugesetzt werden müssen, um eine kontinuierliche Struktur zu erzeugen, sind für stark anisotrope Füllstoffe wie Schichtsilikate oder Fasern nur wenige Prozente notwendig [167].

Mit Hilfe der Perkulationstheorie lassen sich auch Phasenübergänge in Blendsystemen beschreiben [172]. Weiter kann die Perkulationstheorie zur Erklärung der rheologischen Eigenschaften der in dieser Arbeit besprochenen Polymerblends verwendet werden. Die im Experiment auftretende sprunghafte Änderung des Speichermoduls  $G'$  bei etwa 10 Gew% an Blockcopolymergehalt ist als Perkulationsschwelle zu deuten.

Mittels der Perkulationsgleichungen (8.1) und (8.2) nach Wu und McLachlan [173] kann die Perkulationsschwelle für ein experimentell untersuchtes System durch anpassen der Gleichungsparameter ermittelt werden, wobei zwei Fälle unterschieden werden. Während (8.1) den Kurvenverlauf für Gewichtsanteile an Blockcopolymer  $\phi$

oberhalb der Perkolationsschwelle  $\phi_c$  wiedergibt, beschreibt (8.2) den Kurvenverlauf unterhalb davon. Die von der Perkolation abhängige Größe ist der Elastizitätsmodul  $G'$  bei Phasenumwandlung ( $V$ ). Der maximale Elastizitätsmodul wird durch  $V_{max}$  beschrieben. Dabei ist  $V_0$  der Verlustfaktor mit kleinstem Blockcopolymergehalt, nämlich der der reinen Matrix und ist gleich eins. Die Größen  $s$  und  $t$  sind die Perkolationsexponenten, die das Skalierungsverhalten des Speichermoduls (abhängig von der Dimension des betrachteten perkolierenden Systems) beschreiben [174].

$$V = V_{max} \cdot [(\phi - \phi_c)/(1 - \phi_c)]^t \quad (8.1)$$

$$V = V_0 \cdot [(\phi_c - \phi)/\phi_c]^{-s} \quad (8.2)$$

Da die experimentellen Daten der untersuchten Polymerblends unterhalb der Perkolationsschwelle beginnen, wird der theoretische Kurvenverlauf anhand von (8.2) ermittelt. Die Elastizität resultiert aus den elastischen Kräften zwischen den einzelnen Gitterplätzen. Werden nur Zentralkräfte berücksichtigt, so ergibt sich ein Skalierungsexponent  $-s$  von 2 und kleiner [175][167]. Sobald aber Biegeanteile einfließen, werden auch Exponenten größer als 3 gefunden [167][176].

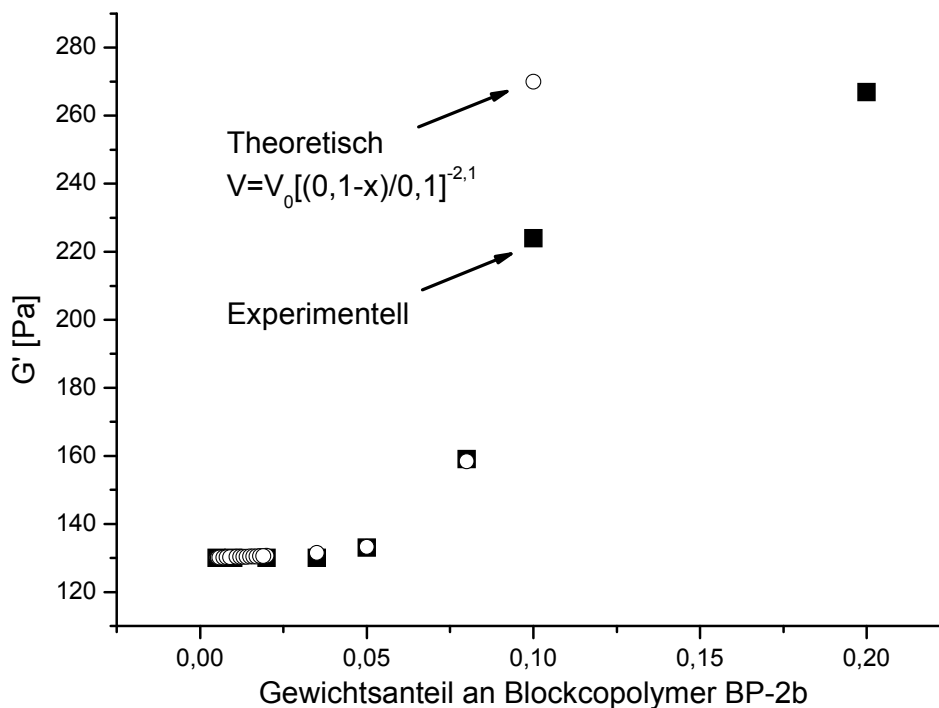


Abb. 8.2: Bestimmung der kritischen Blockcopolymerkonzentration: Auftragung des Speichermoduls  $G'$  gegen die Blockcopolymer-Konzentration für ausgewählte Frequenz und Amplitude. Experimentell sowie theoretisch mittels Gl. (8.2) mit  $p_c =$



0,1 und  $s = 2,1$  ermittelte Werte des Blends PP/BP-2b relativ zum Gewichtsanteil an Blockcopolymeren (gemessen bei  $T=160^{\circ}\text{C}$ ).

Der Anstieg des Speichermoduls mit zunehmendem Blockcopolymeranteil wird in der Abb. 8.2 verdeutlicht. In den Elastizitätsmodulkurven ist besonders der sprunghafte Anstieg des Speichermoduls ab einem bestimmten Gewichtsanteil an Blockcopolymer auffällig. Dieses Phänomen kann auf den Perkulationseffekt zurückgeführt werden. Anhand der Perkulationsgleichung Gl. (8.2) konnte mit den angepassten Gleichungsparametern  $\phi_c = 0,1$  und  $s = 2,1$  der Modulverlauf bis  $p_c$  vom Blend PP/BP-2b theoretisch beschrieben werden (Abb. 8.2). Entsprechend der systemabhängigen Dimension ergibt sich als Perkulationsschwelle ein Blockcopolymergehalt von 10 Gew% an BP-2b.

Der theoretische Kurvenverlauf steigt oberhalb der Perkulationsschwelle jedoch deutlich steiler an als das Experiment. Die für den Perkulationseffekt entscheidende Größe scheint nicht der Gewichtsanteil an Blockcopolymer, sondern vielmehr das probenumspannende aktive Volumen zu sein, welches nicht nur aus dem Blockcopolymer sondern auch aus dem Polypropylen besteht.

Der Gesamtverlauf der Kurve lässt sich jedoch nicht mit der obengenannten Gl. (8.2) erfassen. Mittels der Perkulationsgleichungen nach [169] kann die Perkulationsschwelle für ein experimentell untersuchtes System durch anpassen der Gleichungsparameter komplett erfasst werden. Gl. (8.1) gibt den Kurvenverlauf für Volumenanteile an Blockcopolymer  $p$  oberhalb und unterhalb der Perkulationsschwelle  $p_c$  wieder.

$$G' = A \cdot \text{erf}[B \cdot (p - p_c)] + C \quad (8.3)$$

Das Anpassen an die experimentellen Daten lieferte die Koeffizienten, die in Abb. 8.6 und Abb. 8.7 gezeigt sind.

Dass perkolierte System wird zu einer Stufenfunktion mit Sprung an der Perkulationsschwelle  $p_c$ . Ein solches Verhalten wurde bei Systemen beobachtet, die einen thermischen Phasenübergang zeigten (kritische Temperatur  $T_c$ ) [177].

Da die kritischen Parameter bekannt sind und  $p_c=0,1$  (10 Gew. % BP-2b) beträgt, kann der Gittertyp bei Site und Bond-Perkolation zugeordnet werden (siehe dazu die Tabelle 8.1). Es kommen folgende Gittertypen in Frage:

Tabelle 8.2: Mögliche Gittertypen bei Site und Bond-Perkolation für  $p_c=0,1$ .

| Gittertyp         | Site  | Bond   |
|-------------------|-------|--------|
| FCC               |       | 0,119  |
| hyperkubisch (5d) | 0,141 | 0,1182 |
| hyperkubisch (6d) | 0,107 | 0,0942 |

Unter Einbeziehung der Bond-Perkolation liegt die errechnete Perkolationsschwelle von  $p_c=0,092$  sehr nah an dem Schwellwert von einem 6 dimensional hyperkubischen Gitter.

Insbesondere ist B ein wichtiger und vom Gitter- bzw. Perkulations-Typ unabhängiger Parameter und zeigt die Gittergröße des perkolierenden Systems an (siehe dazu Abb. 8.3, Abb. 8.4 und Abb. 8.5).

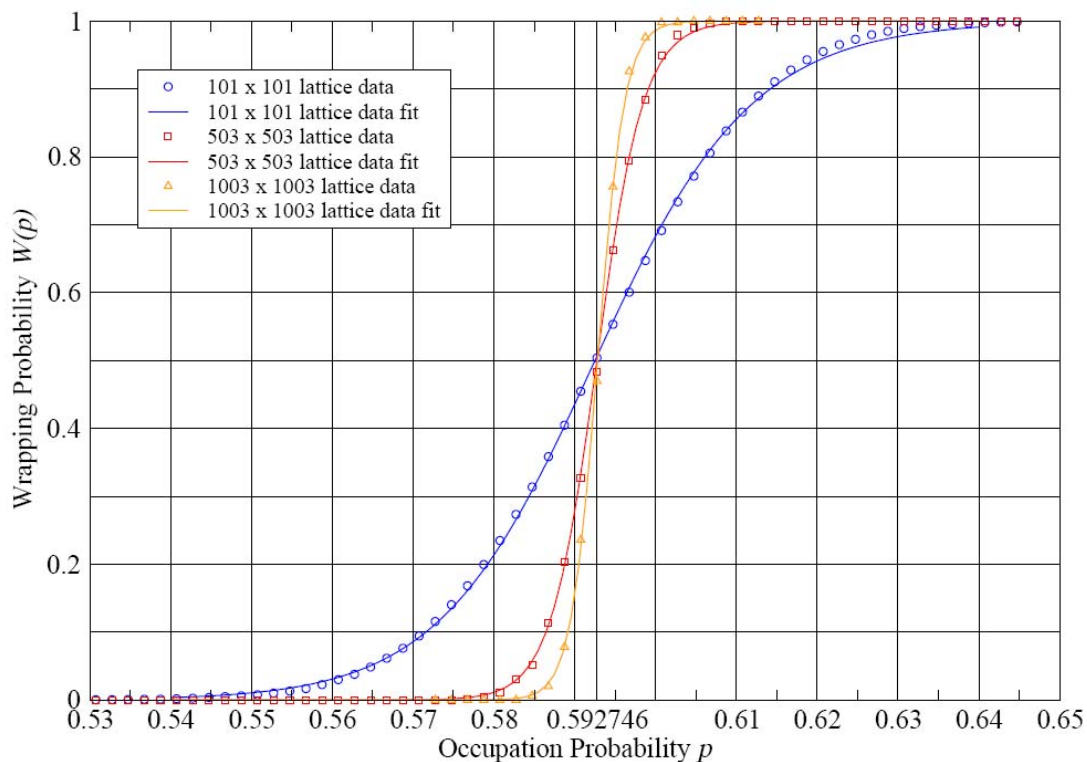


Abb. 8.3: Bei unendlichen Gittergrößen kommt es zu einem scharfen Phasenübergang des Systems (entnommen aus [177]). Bei endlichen Größen, in Abhängigkeit von B, kann die mittlere Gittergröße bestimmt werden.

## Phasenverhalten der PP/BP-Blends als Perkulationsphänomen

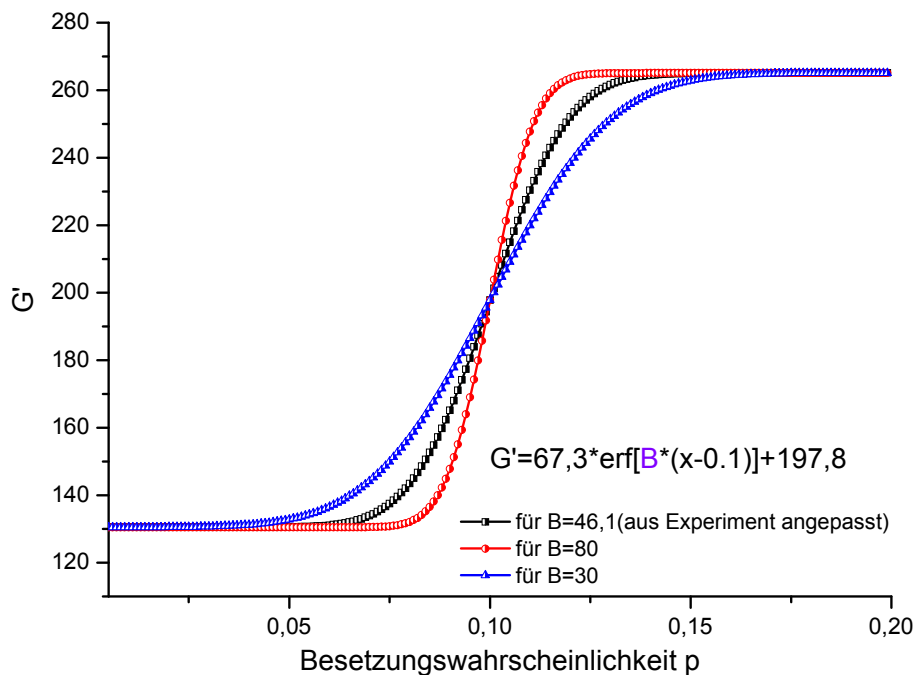


Abb. 8.4: Mit Formel (8.3) theoretisch berechnetes Perkulationsverhalten in Abhängigkeit vom Parameter B.

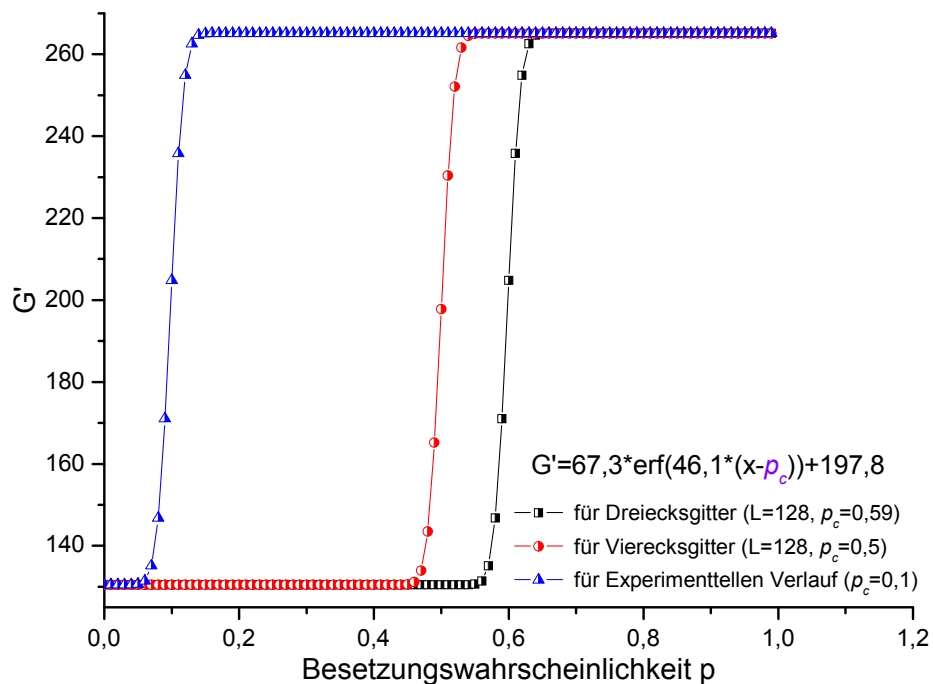


Abb. 8.5: Mit Formel (8.3) theoretisch und durch Simulation berechnetes Perkulationsverhalten in Abhängigkeit vom Parameter  $p_c$ . Simulation der Perkulation für zweidimensionale Gitter, ergab die Gittergröße  $L = 128 \times 128$ .

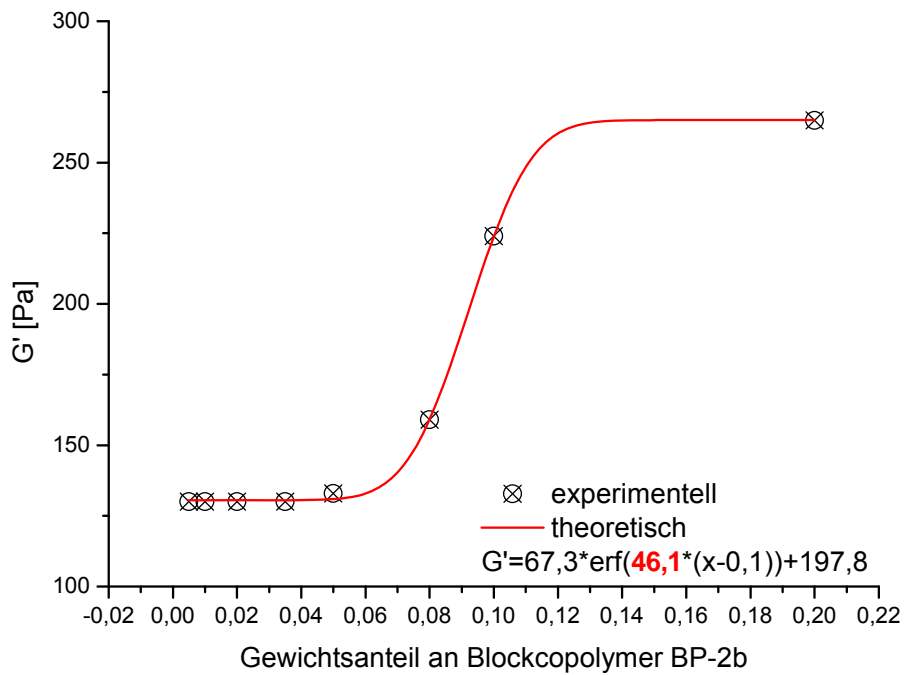


Abb. 8.6: Experimentell sowie theoretisch mittels Gl. (8.3) mit  $B = 46,1$  ermittelte Speichermodule ( $G'$ ) für PP/BP-2b ( $p_c = 0,1$ ) relativ zum Gewichtsanteil an Blockcopolymer.

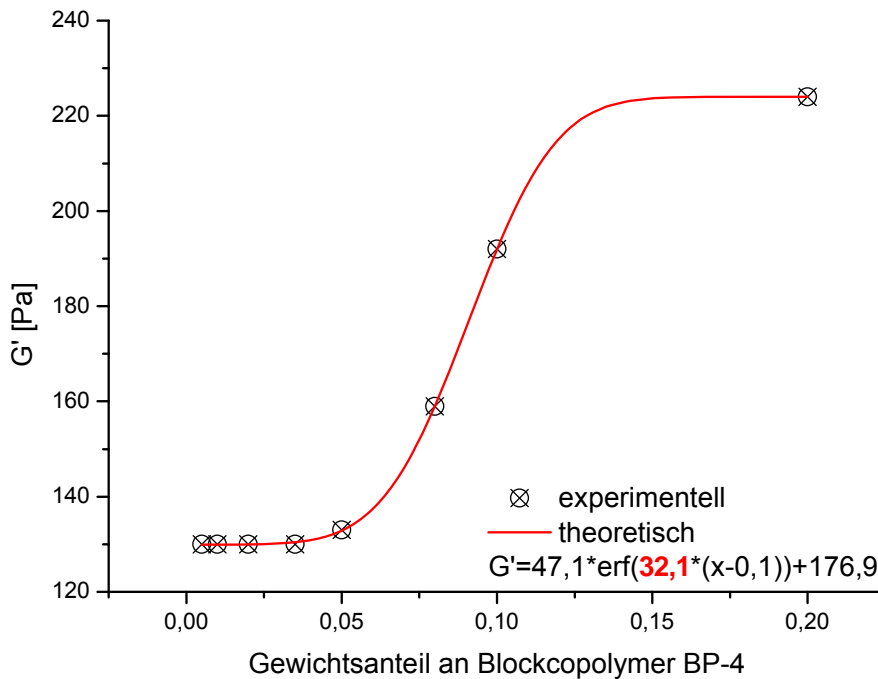


Abb. 8.7: Experimentell sowie theoretisch mittels Gl. (8.3) mit  $B = 32,1$  ermittelte Speichermodule ( $G'$ ) für PP/BP-4 ( $p_c = 0,1$ ) relativ zum Gewichtsanteil an Blockcopolymer.

Anhand der Perkulationsgleichung Gl. (8.3) konnten die Kurvenverläufe von PP/BP-2b und PP/BP-4 mit den angepassten Gleichungsparametern theoretisch beschrieben werden. Die Fitkurven sind in Abb. 8.6 und Abb. 8.7 dargestellt.

Basierend auf der Perkulationstheorie wird nachfolgend ein Aggregationsmodell diskutiert, das das Verhalten in der Nähe des Umwandlungspunktes sowie in weiterer Entfernung dazu plausibel beschreibt.

Der für das Erreichen der Perkulationsgrenze notwendige Gehalt an Blockcopolymeren, im Falle der Blend, mit BP-2b sowie mit BP-4, liegt gemäß der rheologischen Messungen bei ca. 10 Gew.-%. Unterhalb der 10 Gew.-% sind die Blockcopolymermizellen weit voneinander entfernt und bilden keinen zusammenhängenden Cluster, der die gesamte Probe durchzieht. Somit ist der Einfluss auf das rheologische Verhalten der Probe nicht messbar. Deshalb ändert sich das Speichermodul nicht, wie bereits in Kap. 7.2 festgestellt werden konnte.

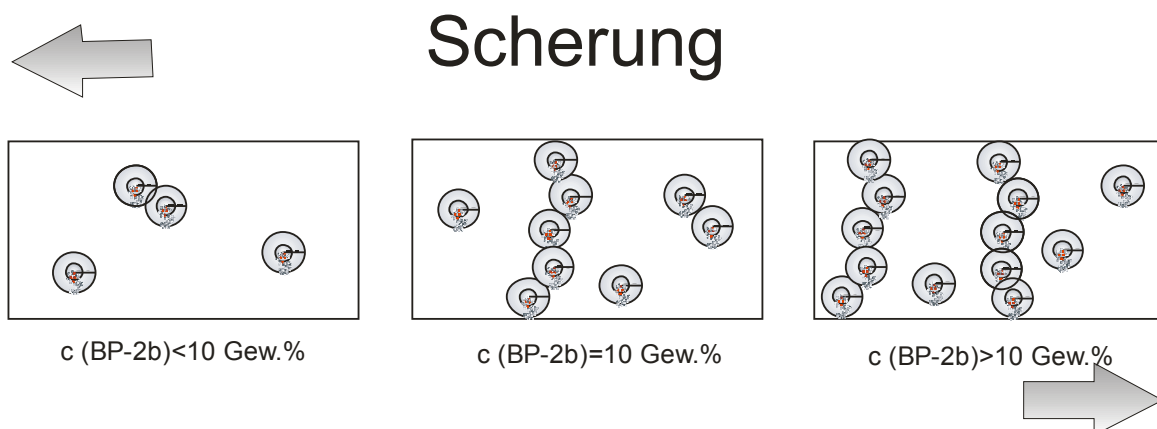


Abb. 8.8: Schematische Darstellung der Polymerblends zur Erklärung der gemessenen Phasenseparation.

Werden die 10 Gew.-% erreicht, so überlappen die Mizellen und bilden einen Cluster, dessen Volumen das eine Ende mit dem gegenüber liegenden Ende der Probe verbindet. Die Blends, bestehend aus den Blockcopolymeren BP-2b und Polypropylen, haben in diesem Fall ein anderes rheologisches Verhalten, als das reine Polypropylen.

In Abhängigkeit von der Größe (Aggregationszahl) der Mizellen kann das System folglich unterschiedlich schnell perkulieren. Selbst durchgeführte Perkulationsrechnungen für zweidimensionale Gittertypen (siehe oben) zeigen für ein PP/BP-2b-Blend, dass die Gittergröße von etwa  $128 \times 128$  beträgt. Dies wiederum entspricht  $v = (128 \cdot 128) \cdot \frac{10}{98+10} = 1517$  Volumeneinheiten an Blockcopolymerphase

die unabhängig vom Gittertyp ist. Für höher dimensionale Gitter kann die Gittergröße ein wenig variieren. Trotz Kenntnis der Gittergröße ist es nicht möglich die Aggregationszahl bzw. die wahre Größe der Volumeneinheit zu bestimmen (genauer siehe unten).

Eine einzelne Simulation ist nicht ergodisch, d.h. es wird nicht der ganze Phasenraum erreicht, sondern nur die Konfigurationen eines Zyklus. Bei der Implementierung auf dem Computer wendet man die Methode der zeitlichen Mittelung der Ergebnisse an. Über mehrere (z. B. 1000) Konfigurationen gemittelt, kann man so die Perkulationswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Besetzungswahrscheinlichkeit eines Gitterpunktes ermitteln. In Abhängigkeit von der Gittergröße findet man eine kritische Besetzungswahrscheinlichkeit  $p_c$ , nämlich den niedrigsten  $p$ -Wert, bei dem ein perkulierender Cluster existiert.

Dies kann auf experimentelle Messungen folgendermaßen übertragen werden. Würde eine einzelne Zelle vermessen, so könnte man kein aussagekräftiges Ergebnis erzielen, da das System entweder perkoliert oder nicht perkoliert. Um das gesamte Ergebnis der rheologischen Messungen zu erklären ist daher eine örtliche Mittelung notwendig. Bildlich kann man es wie folgt darstellen (Abb. 8.9).

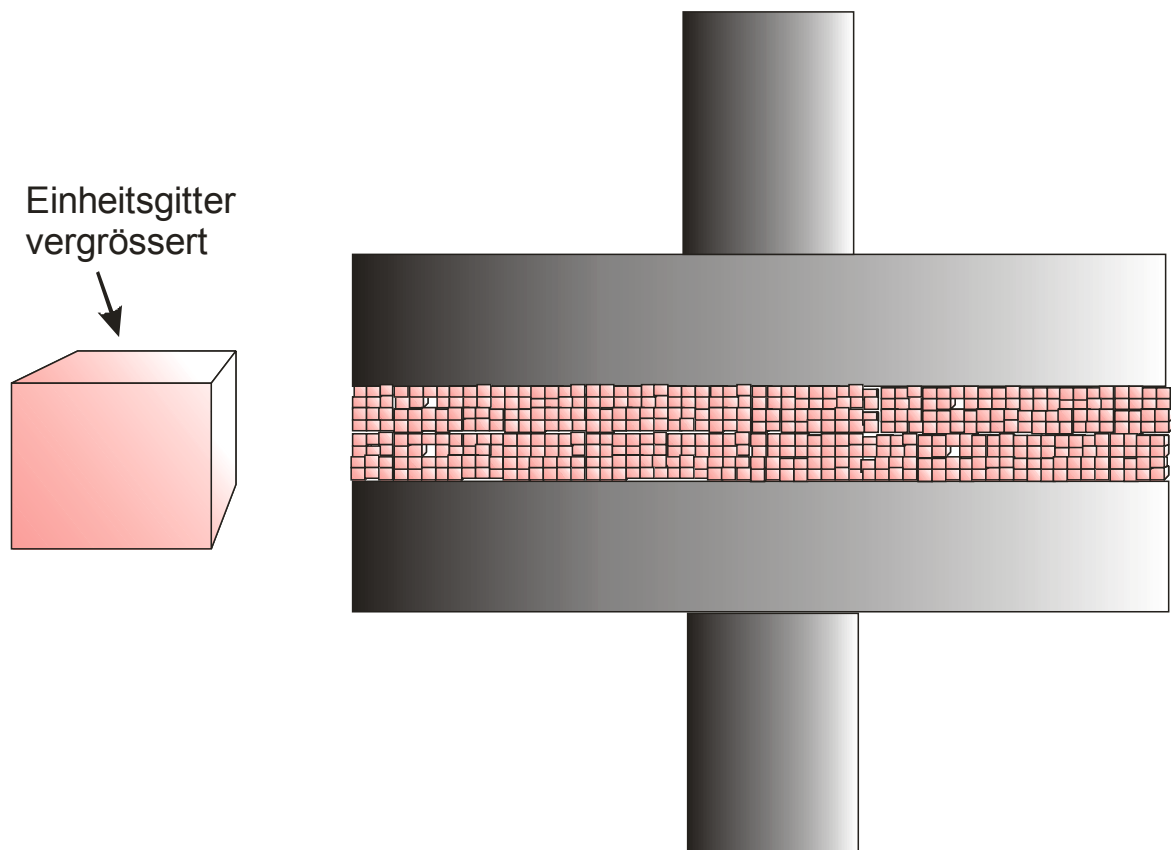


Abb. 8.9: Örtliche Mittelung der Messeergebnisse.

Abb. 8.9 verdeutlicht die örtliche Mittelung anhand einer Probe zwischen Rheometer-Platten. Zusammenfassend lässt sich sagen dass die in dieser Arbeit untersuchten

Systeme Perkolieren und dass das perkolierende Gitter eine endliche Größe besitzt. Die Messungen geben aber keinerlei Hinweise über die wahre Volumengröße der Einheitszelle an. Da das Ergebnis mit sehr großer Genauigkeit durch die Perkulationsgleichung beschrieben werden kann, lässt sich daraus schließen, dass die Einheitszelle sehr klein ist. Daraus lässt sich rückschließen, dass die Blockcopolymere im Blend mizellar verteilt vorliegen sollten (siehe dazu Abb. 8.10).

Unter der Annahme, dass die Blockcopolymere idealerweise mizellar im Blend verteilt vorliegen und bestimmte Aggregationszahl besitzen, lassen sich die Ausdehnung der Einheitszelle sowie die Gittergröße diskutieren. Für einen Blend mit 10 Gew. % an BP-2b sind die ermittelten Werte in nachfolgender Tabelle zusammengefasst (Abb. 8.10,

**Tabelle 8.4** und Tabelle 8.3).

Tabelle 8.3: Bestimmung des Volumens der dreidimensionalen Zelle für 10 Gew. % PP/BP-2b-Blend mit  $L_{128 \times 128} = 1517$  (als Beispiel) Volumeneinheiten in Abhängigkeit von Aggregationszahl der Mizellen.

|   | Aggregationszahl der BP-2b-Mizellen |                       |                       |
|---|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
|   | 10                                  | 100                   | 1000                  |
| $V_{\text{Mizelle bzw. Einheitsgitter}} \text{ (ml)}$ | $2,28 \cdot 10^{-19}$               | $2,28 \cdot 10^{-18}$ | $2,28 \cdot 10^{-17}$ |
| $V_{1517 \text{ BP-2b-Einheitsgittern}} \text{ (ml)}$ | $3,4 \cdot 10^{-16}$                | $3,4 \cdot 10^{-15}$  | $3,4 \cdot 10^{-14}$  |
| $V_{\text{Gesamtgitter}} \text{ (ml)}$                | $3,4 \cdot 10^{-15}$                | $3,4 \cdot 10^{-14}$  | $3,4 \cdot 10^{-13}$  |

Tabelle 8.4: Ermittlung der Volumina bei 100 g Blend PP/BP-2b mit 10 Gew. % an Blockcopolymeranteil.

|                   | $\rho \text{ (g/ml)}$ | $m \text{ (g)}$ | $V \text{ (ml)}$ |
|-------------------|-----------------------|-----------------|------------------|
| PP                | 0,91                  | 90              | 98               |
| PEP [178]         | 0,79                  | 3,5             | 4,4              |
| PEO               | 1,21                  | 6,5             | 5,4              |
| BP-2b (5000-9000) |                       | 10              | 9,9              |

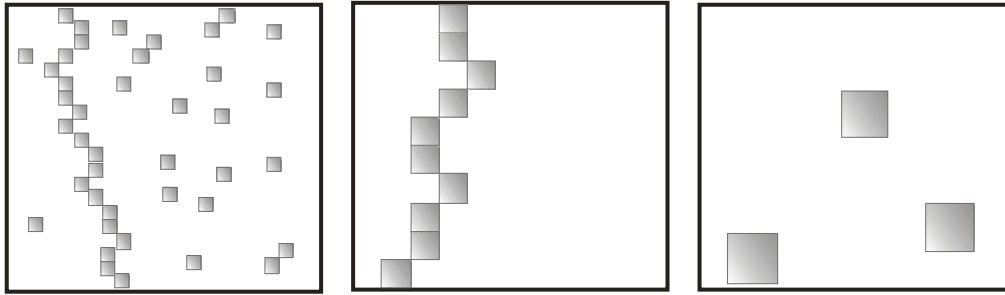


Abb. 8.10: Schematische Darstellung (Volumengerecht) der Polymerblends mit 10 Gew. % BP-2b. Die Blockcopolymermizellen sollten im Blend sehr fein verteilt vorliegen, damit eine Seite des Gitters mit der gegenüberliegenden Seite verbunden werden kann.

Die detektierte Phasenseparation kann auf dem „Pfad“, der durch die überlappenden Mizellen gebildet wird, aufgenommen werden. Als Resultat ist eine sprunghafte Änderung des Speichermoduls  $G'$  zu beobachten. Mit zunehmendem Gewichtsanteil nimmt auch die Stärke des probenumfassenden Clusters zu und die Anzahl der möglichen Wege, auf dem Kräfte von dem einen Ende der Probe zum anderen Ende der Probe weitergeleitet werden können, nimmt zu.

Die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  nimmt mit dem Radius linear zu und erreicht ihren Maximalwert am Plattenrand. Die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  kann in einfacher Weise über die Winkelgeschwindigkeit  $\Omega$  und über den Plattenabstand  $H$  variiert werden. Die zu bestimmende Größen werden alle am Plattenrand berechnet.

Ganz allgemein hängt der Elastizitätsmodul der Blends ab einem bestimmten Füllgrad von den Eigenschaften der Blockcopolymerphase, den Wechselwirkungen zwischen Blendkomponenten, sowie von der Schergeschwindigkeit ab. Für das Speichermodul am Rand der Probe sind dann die Beziehungen verantwortlich, in denen vor allem die Volumenkonzentration und die Größe der Mizellen berücksichtigt werden sollten.

Der beobachtete Effekt korreliert sehr gut mit der in Kap. 7 erläuterten Abhängigkeit des Phasenverhaltens von Blockcopolymergehalt im Blend. Für kleinere Blockcopolymerkonzentrationen ist das Gesamtvolumen des Haftvermittlers gering, daher ist eine hohe Überlappung der Mizellen und somit die Existenz eines perkolierenden Clusters für das untersuchte Systeme nicht relevant.



# 9 Experimenteller Teil

## 9.1 Reagenzien und Lösungsmittel

- Argon (*Air Liquide*)  
Das verwendete Argon wurde über Blaugel und Molekularsieb 4Å getrocknet.
- Cyclohexan (*Acros Organics*)  
Cyclohexan (Siedepunkt 81 °C) wurde unter Argon über dem Calciumhydrid Pulver getrocknet und anschließend über einen Claisen-Kühler abdestilliert.
- Isopren (*2-Methyl-1,3-butadien, stabilisiert mit 4-tert-Butylcatechol; Aldrich*)  
Isopren (Siedepunkt 34 °C) wurde min 24 h unter Argon über fein gepulvertem Calciumhydrid gerührt und anschließend abdestilliert. Das so erhaltene Rohisopren wurde direkt von der Reaktion mit Sec-Butyllithium versetzt und vom lebenden Anion abdestilliert.
- *Kryptofix® 222 (4,7,13,16,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[888]hexacosan; Acros Organics)*  
In einem 100-ml-Schlenkkolben wurde *Kryptofix® 222* eingewogen und über Nacht im Hochvakuum getrocknet.
- Methanol (*technisch*)  
Methanol (Siedepunkt 64,5 °C) wurde über eine Füllkörperkolonne (1,4 m, Glasfüllkörper) destilliert.
- Tetrahydrofuran (*THF; Acros Organics*)  
In einer Umlaufdestille wurde THF (Siedepunkt 65 °C) unter Argonatmosphäre mit einer Natrium-/Kaliumlegierung mindestens 7 d unter Rühren am Rückfluss erhitzt und anschließend über eine Kolonne abdestilliert.
- Ethylenoxid (*Fluka*)  
Ethylenoxid (Siedepunkt 10,45 °C) wurde in einem 100-ml-Schlenkkolben unter Argon über einem Kaliumspiegel einkondensiert, 30 min lang gerührt und in einem Reaktionskolben abdestilliert.

## Weitere Chemikalien ohne Reinigung

- *sec*-Butyllithium ( $1,4 \text{ mol}^{-1}$  in Cyclohexan; Aldrich)
- Calciumhydrid (Aldrich)
- Cellite
- Eisessig (*technisch*)
- Ethanol (*technisch*)
- Kalium (Riedel-de-Haën)
- Naphthalin (*technisch*)
- Palladium (5% auf Calciumcarbonat; Fluka)
- Trockeneis (*technisch*)
- Wasserstoff (Messer Griesheim)

### 9.1.1 Polypropylen

Das in dieser Arbeit als Blendkomponent verwendete PP ist ein kommerziell erhältliches Copolymer der Firma Borealis mit der Typenbezeichnung RB501BF. Das Produkt weist eine Kristallitschmelztemperatur von 140 °C auf.

### 9.1.2 Haftvermittler

Weiter wurden zur Haftvermittlung der PP/HV-Blends folgende Polyethylen-*block*-Poly(ethylenoxid) (PE-*b*-PEO) Copolymere mit unterschiedlichen Molmassen synthetisiert und charakterisiert.

Tabelle 9.1: Strukturparameter der eingesetzten PEP-*b*-PEO-Blockcopolymere

| $\text{H}(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_n(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$ |               |           |                     |           |               |
|---|---------------|-----------|---------------------|-----------|---------------|
| Blockcopolymer  | PEP-Block     |           | Ges. Blockcopolymer |           | PEO-Block     |
|   | $M_n$ [g/mol] | $M_w/M_n$ | $M_n$ [g/mol]       | $M_w/M_n$ | $M_n$ [g/mol] |
| BP-2a   | 5000          | 1,029     | 25000               | 1,024     | 20000         |
| BP-2b   | 5000          | 1,029     | 14000               | 1,164     | 9000          |
| BP-2c   | 5000          | 1,029     | 10000               | 1,197     | 5000          |
| BP-4  | 15000         | 1,123     | 30000               | 1,038     | 15000         |

Aus der Tabelle geht hervor, dass sich die synthetisierten Haftvermittler wesentlich in ihrer Blocklänge unterscheiden.

## 9.2 Methoden und Geräte

### 9.2.1 Gelpermeationschromatographie

Die GPC-Untersuchungen erfolgten mit einem Waters System mit Waters 515 HPLC-Pumpe, RI-Detektor Waters 410 und Photodiodenarray (PDA) Waters 996. Als Säulenmaterial kam vernetztes Polystyrol (Styragel) in vier hintereinander geschalteten Säulen mit Trennbereichen von 500-30000, 5000-600000, 50000-400000, 200000- 4000000 g/mol zum Einsatz. Als Elutionsmittel diente Tetrahydrofuran (Flussrate 1 ml/min) bei 25 °C. Die Eichung erfolgte an Polystyrolstandards, als interner Standard wurde Hexylbenzol verwendet.

### 9.2.2 NMR-Spektroskopie

Die Kernresonanzspektren wurden mit einem Bruker Avance AC 250 (250MHz) gemessen. Als Lösemittel für die Messungen wurde  $\text{CDCl}_3$  verwendet. Die chemische Verschiebung  $\delta$  wurde in ppm angegeben. Die chemischen Verschiebungen sind relativ zu TMS (Tetramethylsilan) als interner Standard angegeben. Für die Signalaufspaltungen wurden folgende Abkürzungen verwendet: Singulett (s), Duplett (d), Triplett (t), Quartett (q), Quintett (qn), Multiplett (m).

### 9.2.3 FTIR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden auf einem FTIR-Gerät der Firma Bruker (IFS 66/S) aufgenommen. Dazu wurden schmelzgepresste Filme der Blends (Schichtdicke  $d = 100 \mu\text{m}$ ) mittels abgeschwächter Totalreflexion an einer Einfachreflexions-Diamant-ATR-Einheit („Golden-Gate“) mit einem Transmissionsbereich  $5000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  vermessen.

### 9.2.4 DSC-Untersuchungen

DSC-Messungen erfolgten mit einem differentiellen Wärmeflusskalorimeter Perkin Elmer Pyris 1 mit Tieftemperatureinheit. Die Messungen erfolgten jeweils an etwa 5

mg des Polymers bzw. Blendsystems, welche in Aluminiumpfännchen vorher verkapselt wurden. Die Kalibrierung erfolgte mit Indium und Wasser. Alle DSC-Messungen wurden mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 K/min durchgeführt.

## 9.2.5 Schmelzpressen

Um schmelzgepresste Filme herzustellen, stand eine hydraulische Weber-Handpresse PW20H mit zwei wassergekühlten Heizplatten zur Verfügung. Zur Filmpräparation wurden die Blends als „Sandwich“ mit 0,6 mm dicker Metallschablone zwischen zwei Teflonfolien bei 170 °C und 20 kN für 3 min gepresst und anschließend innerhalb von 5 Minuten auf 25 °C abgekühlt.

## 9.2.6 Rotationsrheometer

Der prinzipielle Aufbau des Kegel-Platte- und Platte-Platte-Rotationsrheometers geht aus Abb. 9.1 hervor.

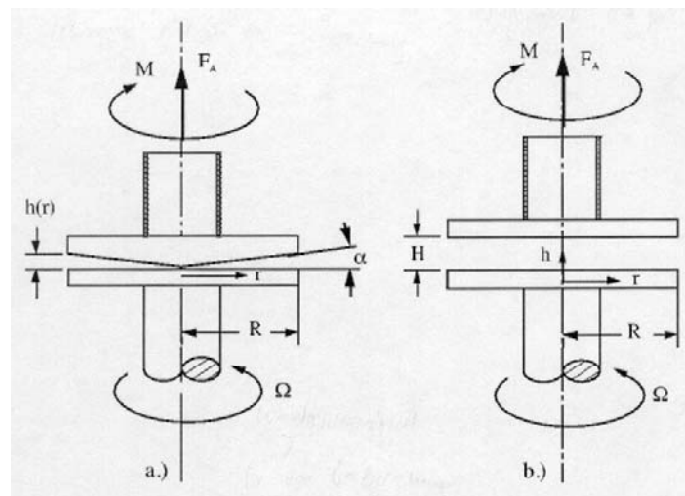


Abb. 9.1: Prinzip des Kegel-Platte – (a) bzw. des Platte-Platte-Rheometers (b) [179][3].

Die Experimente wurden mit einem kommerziellen Rotationsrheometer der Fa. Rheometrics (Dynamic Stress Rheometer (DSR) mit Platte-Platte-Geometrie unter N<sub>2</sub>- Atmosphäre durchgeführt. DSR ist ein schubspannungsgesteuertes Rheometer. Die Proben werden im DSR einer stationären oder zeitabhängigen Beanspruchung unterworfen. Ein Positionssensor am Drehmomentgeber misst die Deformation, d.h. die Winkelauslenkung des Drehmomentgebers. Die Eigenschaften des Materials werden aus der eingestellten Spannung und der erfolgten Deformation bestimmt. Tabelle 10.8 stellt die wesentlichen Eigenschaften sowie die Messbereiche der verwendeten Rheometer dar [179].

| TEIL            | PARAMETER                | SPEZIFIKATION   |
|-----------------|--------------------------|---|
| Drehmomentgeber | Drehmoment (Bereich)     | 0,01 bis 200 g·cm   |
|                 | Rotationsgeschwindigkeit | 0,1 bis 100 rad/sec   |
|                 | Winkelauflösung          | 4,2 $\mu$ rad   |
|                 | Winkelfrequenz           | 1E-5 bis 500 rad/sec  |
| Versuchsumfeld  | Temperaturbereich        | Flüssigkeitsbad: 0°C bis 100°C<br>Elektrisch beheizte Platten: 10°C bis 350°C |
| Geometrie       | Durchmesser              | 25 mm   |
|                 | Messabstand              | 2 mm  |

Tabelle 9.2: Spezifikationen des Rotationsrheometers [179].

Die Herstellung der Proben für rotationsrheometrische Studien geschah wie folgt: Zuerst wurden die vorher extrudierten RB501BF/HV-Blends bei 160°C so schmelzgepresst, dass man zylinderförmige Proben mit einer Dicke von 2 mm erhielt.

## 9.3 Beschreibung der Versuche

### 9.3.1 Synthese und Charakterisierung vom Poly(ethylen-*alt*-propylen)-*b*-oxyethylen

Die nachfolgend beschriebenen Reaktionen wurden, soweit erforderlich, aufgrund der Luftempfindlichkeit der Ionischen Polymerisation in getrockneten Glasapparaturen unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Zur Aufrechterhaltung der Inertgasatmosphäre wurde Schlenktechnik angewendet

#### 9.3.1.1 Darstellung von Naphthylkalium

In einem 100-ml-Schlenkkolben mit einem Glasrührfisch werden trockenes THF(ca. 50 ml), Naphthalin und Kalium (äquimolar zu Naphthalin) gegeben und für 30 min bei

Raumtemperatur gerührt. Das Metall löst sich unter Grünfärbung. Die Lösung wurde unmittelbar vor der Verwendung bereit.

### 9.3.1.2 Synthese von Hydroxyethylpolyisopren PI-OH

Die Apparatur wurde 3-mal nacheinander aufgeheizt und mit Argon geflutet. Es wurden über Calciumhydrid getrocknetes Isopren und Cyclohexan im Reaktionskolben mittels Einwegspritze hineingegeben. Unter starkem Rühren wurde sec-Butyllithium bei Raumtemperatur zügig zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde ca. 7 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde über Kaliumspiegel getrocknetes Ethylenoxid zum Reaktionsgemisch getropft. Der Ansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Polymerisation wurde durch Zugabe eines Gemisches aus Methanol und Eisessig (1:1) beendet. Die Lösungsmittel wurde mittels Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt über Nacht im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein farbloses, hochviskoses Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (250,13 MHz;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 5,1 (m,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ), 4,7 (m,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ), 3,6 (m,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2,0 (b,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2$  und  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_2)=\text{C}(\text{CH}_3)$ ), 1,6 (m,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$  und  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_2)-\text{CH}_3=\text{CH}_2$ ), 1,3 (m,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_2)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ), 0,9 (m,  $-\text{CH}_3$  vom Initiator) ppm.

|         | Ansatz<br>$n_{\text{Isopren}}$<br>in<br>mmol | Ansatz<br>$n_{\text{sec-Buli}}$<br>in<br>mmol | $P_{n,theor}$ | $M_{n,theor}$<br>in<br>g/mol | $P_{n,NMR}$ | $M_{n,NMR}$<br>in g/mol | Gehalt<br>3,4-PI<br>in % | Ausbeute          |
|---------|--|---|---------------|------------------------------|-------------|-------------------------|--------------------------|-------------------|
| PI-OH-1 | 429  | 7,3   | 59            | 4000                         | 59          | 4000                    | 3,1                      | 34,3 g<br>(98 %)  |
| PI-OH-2 | 495  | 7,5   | 66            | 4500                         | 66          | 4700                    | 3,0                      | 32,7 g<br>(95 %)  |
| PI-OH-3 | 429  | 3,25  | 132           | 9000                         | 126         | 8600                    | 2,7                      | 30,35 g<br>(97 %) |
| PI-OH-4 | 377  | 1,83  | 206           | 14000                        | 206         | 14000                   | 2,7                      | 30,13 g<br>(98 %) |

### 9.3.1.3 Darstellung von Hydroxyethylpoly(ethylen-alt-propylen) PEP-OH

## Experimenteller Teil

In einem Hydrierautoklaven bestehend aus 1-L-Glasdruckgefäß mit dem Glasheizmantel (Laborrührautoklav BEP 280, Firma Büchi) wurden PI-OH, 500 ml Cyclohexan und Palladium Katalysator (5 % Pd auf CaCO<sub>3</sub>) vorgelegt. Das Glasgefäß wurde mit einem Deckel versehen und festgeschraubt. Das Reaktionsgemisch wurde unter rühren auf 70 °C erwärmt und der Autoklav mit Wasserstoff befüllt (6 bar). Das Reaktionsgemisch wurde bei dieser Temperatur über Nacht gerührt. Anschließend wurde der Wasserstoffdruck abgelassen. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite befüllte Glasfritte filtriert und somit der Katalysator entfernt. Das Lösungsmittel wurde mittels Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt über Nacht im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein farbloses, hochviskoses Produkt erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (250,13 MHz; CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 3,65 (m, -CH<sub>2</sub>-OH), 1,25 (m, CR<sub>3</sub>H und CR<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 0,8 (d, CRH<sub>3</sub>) ppm.

|          | Vorläufer | PI-OH | Pd/CaCO <sub>3</sub> | Auswaage |
|----------|-----------|-------|----------------------|----------|
| PEP-OH-1 | PI-OH-1   | 30 g  | 28,2 g               | 30,8 g   |
| PEP-OH-2 | PI-OH-2   | 25 g  | 23,5 g               | 25,7 g   |
| PEP-OH-3 | PI-OH-3   | 25 g  | 23,5 g               | 25,7 g   |
| PEP-OH-4 | PI-OH-4   | 25 g  | 23,5 g               | 25,7 g   |





# 10 Zusammenfassung

Um Polypropylen (PP) / Polyamid (PA)-Mehrschichtfolien mit verbesserten mechanischen, optischen und permeationstechnischen Eigenschaften ohne Verwendung von speziellen Haftvermittlerschichten herzustellen, wurden Diblockcopolymere eingesetzt. Diese können dem PP und/oder PA in einem Zweischnellenextruder als Additiv zugemischt werden.

Bei diesem Konzept wird versucht, die Grenzflächenspannung an der PP/PA-Grenzfläche herabzusetzen und dadurch nach der Zusammenführung der einzelnen Schichten eine Verbundhaftung zu erzielen. Da die Blendmorphologie die Eigenschaften der Materialien entscheidend beeinflusst, sollten zuerst das Phasenverhalten der PP / HV Blends sowie die Anreicherung der Blockcopolymere an der PP-Oberfläche untersucht werden.

Die Versuche, kommerziell erhältliches Diblockcopolymer PE-PEO als Haftvermittler einzusetzen, waren aufgrund der geringen Mischbarkeit des Polyethylen-Blocks mit dem PP, nur bedingt erfolgreich [3]. Ein Polymerblock, der dem Polypropylen strukturell ähnlich ist, sollte die Mischbarkeit verbessern. Weiter sollte berücksichtigt werden, dass die Wahrscheinlichkeit der Mischbarkeit mit der Abnahme des Kettenlängenverhältnisses  $\lambda = V_A/V_{\alpha\beta}$  ansteigt. Da die Verschlaufungen die Verträglichkeit zwischen Matrix-Polymeren und Blockcopolymeren zusätzlich positiv beeinflussen, kam die Idee auf, Blockcopolymere oberhalb dieses Molekulargewichtes einzusetzen. Um zu einem besseren Verständnis zu gelangen, sollte an dem Blendsystem PEP-PEO / PP durch geschickte Wahl der Blendzusammensetzung sowie der Blockcopolymerlänge eine Quantifizierung der Eigenschaften der Blends ermöglicht werden.

Aus der Literatur ist bekannt [180], dass das für Verschlaufungen notwendige kritische Molekulargewicht für PP bei 7000 g/mol, für PE bei 4000 g/mol, für Polyisopren bei 5000 g/mol, für PEP bei 1660 g/mol [82], und für PEO bei 4400 g/mol liegt. Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse wurden die Blockcopolymere BP-2a und BP-4 für die Blendaufbereitung verwendet.

Ziel dieser Arbeit war es, das thermische Verhalten, das Phasenverhalten sowie die Oberflächeneigenschaften von Blends, bestehend aus PP und Blockcopolymeren Poly((ethylen-*alt*-propylen)-*b*-oxyethylen) (PEP-PEO), mit unterschiedlichen Blocklängenverhältnissen zu untersuchen.

Zu diesem Zweck wurden amphiphile Blockcopolymere PEP-PEO als Modelladditive mit definiertem Molekulargewicht und Blocklängenverhältnis des Poly(oxyethylen)- und C2-verzweigten Polyethylenblocks hergestellt und charakterisiert.

Die Synthese des Blockcopolymeres Poly((ethylen-alt-propylen)-b-oxyethylen) erfolgte durch anionische Polymerisation von Isopren und Ethylenoxid. Die Synthese stellte eine dreistufige Reaktion dar. Im ersten Schritt wurde Isopren polymerisiert. Danach wurde der Isoprenblock hydriert und im letzten Schritt wurde der Ethylenoxidblock aufgebaut. So hat man die Möglichkeit, die sequenzielle Analytik betreiben zu können und dazu noch die Verträglichkeit von PEP-Blöcken unterschiedlichen Molmassen mit Polypropylen zu prüfen. Die Versuche zur Bestimmung der Verträglichkeit von PP und PEP haben gezeigt, dass PEP mit  $M_n=5000$  nur bedingt in Polypropylen löslich ist. Hingegen zeigt PEP mit  $M_n=15000$  uneingeschränkte Löslichkeit mit Polypropylen. PP/PEP( $M_n=5000$ )-Blends waren ab 8 Gew. % an Blockcopolymeranteil brüchig und trüb. Blends bestehend aus PP und PEP( $M_n=15000$  g/mol) waren hingegen bis einschliesslich 20 Gew % an BP-Anteil durchsichtig und elastisch.

Die so hergestellten Produkte wurden mittels  $^1\text{H-NMR}$  und Gelpermeationschromatographie (GPC) charakterisiert. Es wurden Blockcopolymerer mit folgenden Molekulargewichten synthetisiert:

| $\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_n(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$ |               |           |                     |           |               |
|---|---------------|-----------|---------------------|-----------|---------------|
| Blockcopolymer  | PEP-Block     |           | Ges. Blockcopolymer |           | PEO-Block     |
|   | $M_n$ [g/mol] | $M_w/M_n$ | $M_n$ [g/mol]       | $M_w/M_n$ | $M_n$ [g/mol] |
| BP-2a   | 5000          | 1,029     | 25000               | 1,024     | 20000         |
| BP-2b   | 5000          | 1,029     | 14000               | 1,164     | 9000          |
| BP-2c   | 5000          | 1,029     | 10000               | 1,197     | 5000          |
| BP-4  | 15000         | 1,123     | 30000               | 1,038     | 15000         |

Im Rahmen der im Folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden unterschiedliche Parameter variiert. Das untersuchte System besteht aus Polypropylen und Blockcopolymeren mit zwei unterschiedlichen Molmassen sowie Blocklängenverhältnisse.

Diesbezüglich wurden PP mit unterschiedlichen Masseanteilen an Haftvermittler (BP-2b bzw. BP-4) (1 bis einschl. 20 Gew.-%) vermischt und anschließend schmelzcompoundiert. Also wurden in Analogie zu dem von Özen untersuchten Blendsysteme mit Polyethylen/Polyethylenoxid-Blockcopolymeren, mit Polypropylen besser verträgliche Poly(ethylen-alt-propylen)/Polyethylenoxid-Blockcopolymeren mit unterschiedlichen Molmassen oberhalb des für Verschlaufungen notwendigen kritischen Molekulargewichts verwendet.

Da Bulk- und Oberflächeneigenschaften im engen Zusammenhang stehen, wurden die PP/BP-Blends hinsichtlich dieser Eigenschaften charakterisiert. Für Bulkeigenschaften wurde das Mischungsverhalten der Blends mittels Wärmeflusskalorimetrie (DSC) untersucht. Für die Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften kamen oberflächensensitive Methoden wie IR-

## Zusammenfassung

Spektroskopie mit ATR-Technik und Benetzungsanalyse zum Einsatz. Außerdem wurden wärme­flußkalorimetrische (DSC) und schmelzrheologische Studien für die Bestimmung des Phasenverhaltens der Systeme unter dynamischen Bedingungen eingesetzt.

Die unterschiedlichen Blocklängenverhältnisse der Blockcopolymeren BP-2b und BP-4 spiegeln sich auch in den Schmelzenthalpiewerten wieder, so zeigte sich, dass bei gleichem Blockcopolymergehalt in PP/BP-2b und PP/BP-4 Blends ein höherer PEO-Gehalt in BP-2b höhere Schmelzenthalpiewerte zur Folge hatte.

Im Vergleich zu den von Özen [3] untersuchten Polymerblends PP/PE-PEO wurden, auf der Basis der DSC-Messungen, in den Schmelzenthalpiewerten merkliche Unterschiede festgestellt. Die DSC-Messungen der PP/BP-2b und PP/BP-4 Blends zeigten gegenüber der von Özen extrudierten Polymerblends, bestehend aus Polypropylen (RB501BF) und PE-b-PEO-Haftvermittler (HV2250), deutlich höhere Schmelzenthalpiewerte. Die Verträglichkeit bzw. Löslichkeit der von ihm untersuchten Blendsysteme war viel niedriger als in dieser Arbeit untersuchten Blends. Aufgrund der Entmischungsvorgänge befanden sich die Blockcopolymeren PE-PEO auf der Blendoberfläche und im Bulk war die Konzentration niedriger.

Die durch Schmelzextrusion erhaltenen Blends wurden mittels FT-IR-Spektroskopie hinsichtlich Oberflächen- und Grenzflächenbeschaffenheit untersucht. Die FTIR-Spektroskopie bestätigte die durch DSC-Messungen erhaltene Ergebnisse.

Mit zunehmendem Haftvermittleranteil im Blend wurde ein Anstieg der Bandenintensität der COC-Bande bei  $\nu = 1110 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Der Zusatz von Haftvermittler erhöht offensichtlich die Hydrophilie der PP-Oberfläche.

Unter Berücksichtigung der ATR-Messergebnisse bei den verschiedenen PP/BP-Blends kommt man zu dem Schluss, dass sich bei PP/BP-2b-Blends im Vergleich zu den PP/BP-4-Blends deutlich mehr Haftvermittler an der Blend-Oberfläche angereichert hat.

Das Blockcopolymer BP-2b besitzt einen um Faktor 1,23 höheren PEO-Gehalt als BP-4. Aus diesem Grund steigt der PEO-Gehalt auf der Oberfläche mit steigender Blockcopolymerkonzentration für Blends mit BP-2b schneller als für Blends mit BP-4, wenn der PEO-Gehalt im Blend für beide Blendsysteme linear ansteigt. Das integrale ATR-Bandenverhältnis für das von Özen schmelzecomponierte RB501BF/HV2250-Blend mit 20 Gew. % HV-Gehalt liegt im Bereich von 13 Einheiten (siehe dazu [3], Kapitel 3.2), während das Bandenverhältnis für RB501BF/BP-4-Blend (80/20 (w/w)) bzw. für RB501BF/BP-2b-Blend (80/20 (w/w)) bei max. 1,5 bzw. 4,7 Einheiten liegt (Abb. 6.3).

Für Blends mit BP-2b wurde bei ca. 10 Gew. % an Blockcopolymerkonzentration eine für die Morphologieänderung kritische Konzentration beobachtet. Dies ist wahrscheinlich auch der Grund dafür, dass der sprunghafte Anstieg der PEO-Kurve nur bis zu dieser Konzentration beobachtet wurde. Nach dieser Konzentration

reicherten sich zwar die Blockcopolymere auf der Blendoberfläche weiter an, aber aufgrund der überlappenden Mizellen und der daraus resultierenden Morphologieänderung der Blockcopolymerphase, wurde eine andere lineare Abhängigkeit der ATR-Bandenverhältnisse der Blockcopolymerbande ( $\nu = 1110 \text{ cm}^{-1}$ ) zur Polypropylenbande ( $\nu = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) an der Oberfläche der PP/BP-2b-Blends beobachtet (Abb. 6.3).

Blends wurden mittels temperatur-, frequenz- und zeitabhängigen rheologischen Tests untersucht. In Temperaturrampen als auch mit sogenanntem dynamical „*frequency sweep*“ äußerte sich die binodale bzw. spinodale Entmischungstemperatur.

Für das Erstellen einer Masterkurve wurden frequenzabhängige Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Um eine effizientere Darstellung dieser Daten zu gewährleisten, wurden die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Elastizitätsmodule auf eine Referenzfrequenz bei einer gewählten Referenztemperatur umgerechnet und daraus eine Masterkurve erstellt, die den gesamten Bereich der mechanischen Eigenschaften über viele Dekaden der Frequenz abdeckt.

Um die Oberflächeneigenschaften sowie rheologische Eigenschaften der Komposite zu untersuchen, wurden die Blends von PP mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Haftvermittler (14000 bzw. 30000 g/mol) (1 bis einschl. 20 Gew.-%) extrudiert und verpresst.

Aus den Temperatur-Rampen-Experimenten hat Özen für verschiedene Blendzusammensetzungen unterschiedliche binodale Entmischungstemperaturen gemessen. Im Gegensatz dazu wurden bei den in dieser Arbeit untersuchte Blends mit BP-2b bis einschließlich 8 Gew.-% Blockcopolymer, eine lineare Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls  $G'$  festgestellt. Erst Ab 8 Gew.-% Blockcopolymeranteil wurde die Abweichung von linearem Verhalten des Speichermoduls beobachtet, was gleichbedeutend mit Phasenseparation (binodale Entmischung) ist. Dies tritt bei ca.  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  ein, da wo Blockcopolymer seine Morphologie sprunghaft ändert, was darauf hindeutet, dass die Blockcopolymermizellen sich überlappen und mit PP keine oder geringfügige Verschlaufungen ausbildet. Die Diffusion zwischen PP und PEP-Block ist dementsprechend niedrig. Für die Blends mit BP-4 bis einschließlich 20 Gew.-% Blockcopolymer wurde eine lineare Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls  $G'$  beobachtet, es wurde also keine binodale Entmischung sichtbar. Dies deutete wiederum darauf hin, dass PEP-Block und PP miteinander verschlauft vorliegen und eine Änderung der Morphologie von Blockcopolymermizellen nicht stattfinden kann.

Trägt man hingegen  $\tan \delta$  (das Verhältnis zwischen dem viskosen und dem elastischen Anteil der Messproben, aufgetragen gegen die Blockcopolymerkonzentration in Blends mit BP-2b und mit BP-4) bei festgehaltener Frequenz (hier  $0,1 \text{ rad/s}$ ) gegen die Blockcopolymerkonzentration auf, so sieht man,

## Zusammenfassung

dass ab 8 Gew.-% an Blockcopolymeranteil eine Änderung der Materialeigenschaften eintritt, was unerwünscht ist. Dabei spielt die Blocklänge und das Blocklängenverhältnis eine untergeordnete Rolle. Der Vergleich von  $\tan \delta$  aller Messungen zeigt deutlich, dass der zugesetzte Haftvermittler bis einschließlich 8 Gew.-% fast keinen Einfluss auf das rheologische Verhalten hat. Erst jenseits von 8 Gew.-% Haftvermittleranteil sind die Änderungen zu beobachten. Das Verhältnis zwischen dem viskosen und dem elastischen Anteil der Messprobe wird kleiner, was gleichbedeutend mit der Erhöhung des Speichermoduls ist.

Ein Vergleich der Ergebnisse aus Temperaturrampen-Versuchen mit frequenzabhängigen Messungen zeigte gleiches Verhalten in Phasenseparation. Somit konnten die bei Frequenzgängen erhaltenen Ergebnisse durch Temperatur-Rampen-Versuche bestätigt werden.

Polymerblends zählen nicht unbedingt zu den thermorheologisch einfachen Materialien. Daher wurde die Gültigkeit des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips für die verschiedenen Blendsysteme besonders untersucht. Zur Überprüfung eignen sich dabei temperaturinvariante Auftragungen der Materialfunktionen wie z. B. der in dieser Arbeit verwendete Han-Plot.

Die rheologischen Untersuchungen wurden an Blends durchgeführt, bei denen zwischen 0,5 und 20,0 Gew.-% Diblockcopolymer zugesetzt wurden.

Am Beispiel des Blendsystems PP/PEP-PEO ist die Gültigkeit des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips exemplarisch für die untersuchten Blends in dieser Arbeit untersucht worden. Die Analyse zeigt, dass das Modellblendsystem PP/BP-2b das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip mit zunehmendem Diblockcopolymergehalt immer weniger erfüllt.

Während für das Blendsystem PP/BP-2b bis zu hohen Konzentrationen der Diblockcopolymer eine reine Kugel-Morphologie von PEP-Phase in PP vermutet wird, werden bei den Blendsystemen PP/BP-4, auch bei sehr hohen Konzentrationen der Diblockcopolymer, stabile Morphologien beobachtet. Diese sind durch das Überlappen bzw. Verhacken von Mizellen der Diblockcopolymer BP-4 (teilweise erst bei höheren Diblockcopolymerkonzentrationen) mit PP zu erkennen.

Die Interpretation der Messergebnisse lässt sich auf Grundlage der Perkolationstheorie erklären. Beim Auftragen des Speichermoduls gegenüber dem Gewichtsanteil an Blockcopolymer resultierte eine Kurve, die sich mit Hilfe der error Funktion komplett wiedergeben ließ. Dieses Ergebnis lässt den Schluss zu, dass bei den untersuchten Polymerblends die beobachtete Änderung des Speichermoduls als Perkolationseffekt zu deuten ist und der Verlauf der Kurve den Perkulationsgesetzmäßigkeiten folgt. Der beobachtete Effekt korreliert sehr gut mit den in Kap. 7 erläuterten Abhängigkeiten des Phasenverhaltens von Blockcopolymergehalt im Blend. Für kleinere Blockcopolymerkonzentrationen ist das Gesamtvolumen des Haftvermittlers gering, daher ist eine hohe Überlappung der

Mizellen und somit die Existenz eines perkolierenden Clusters für das untersuchte Systeme nicht relevant.

Einen genaueren Aufschluss darüber, welche Mikrophasenstruktur vorliegt, liefern die Röntgen- und Neutronenstreuungs, sowie Lichtstreuungs Untersuchungen orientierter Proben der Blockcopolymeren. Es wäre daher hilfreich, die in dieser Arbeit festgehaltenen Ergebnisse auch bildlich mit oben genannten Methoden genauer darzustellen.

# 11 Summary and Outlook

The aim of this work was to produce polypropylene (PP) / polyamide (PA)-multilayer films with improved mechanical, optical and permeations properties without the use of special bonding layers but diblock copolymers. These can be added to the PP and / or PA as an additive in a twin-screw extruder.

In this concept, it will be attempted to lower the surface tension of the PP / PA interface, and after mixing the individual layers, to achieve the adhesion. Since the blend morphology influences the properties of materials behavior, the phase behavior of the PP / HV blends as well as the enrichment of the block copolymer in the PP surface was first investigated.

The experiments to use commercially available PE-PEO diblock copolymer as a bonding agent had an only limited success [3] due to the low miscibility of polyethylene-block with the PP. A polymer block that is structurally similar to polypropylene should improve the miscibility. Furthermore, it should also be considered that the probability of miscibility increases with the decrease of the chain length ratio  $\lambda = v_a / V_{\alpha\beta}$ . Since the entanglement influences to the compatibility between the matrix polymers and copolymers positively, the idea arises to use block-copolymers above this molecular weight. To get a better understanding, the choice of blend composition and block copolymer length were varied to analyze the properties of the blends system PEP-PEO/ PP.

From the literature it is well known [180] that the necessary critical molecular weight for entanglement lies for PP at 7000 g / mol for PE at 4000 g / mol, for polyisoprene at 5000 g / mol, for PEP at 1660 g / mol [82] and for PEO at 4400 g / mol. Therefore the block copolymers 2a-BP and BP-4 were used for the blend preparation.

The aim of this study was to investigate the thermal and phase behavior as well as the surface properties of blends consisting of PP and block copolymers poly ((ethylene-alt-propylene)-b-oxyethylene) (PEO-PEP) with different block length ratios.

For this purpose, amphiphilic block copolymers PEO-PEP model additives with defined molecular weights and block length ratios of the poly(oxyethylen) - and C2-branched polyethylene were synthesized and characterized.

The synthesis of the block copolymer poly ((ethylene-alt-propylene)-b-oxyethylene) was made by anionic polymerization of isoprene and ethylene oxide. The synthesis consists of a three-step reaction. In the first step isoprene was polymerized. There the isoprene was hydrogenated and in the last step the ethylene oxide was built. These procedures enable the sequential analysis and the examination of the compatibility of PEP-block with different molecular masses with PP. The tests for

determining the compatibility of PP and PEP have shown that PEP with  $M_n = 5000$  is poor soluble in polypropylene. In contrast, PEP with  $M_n = 15000$  shows unlimited solubility within polypropylene. PP / PEP ( $M_n = 5000$ ) blends were from 8 weight percent up amount of block copolymer brittle and dull. However Blends consisting of PP and PEP ( $M_n = 15000$  g / mol) were transparent and elastic up to 20 wt% of blockcopolymeres.

The resulting products were characterized by  $^1\text{H-NMR}$  and gel permeation chromatography (GPC).

Block copolymers were synthesized with the following molecular weights:

| <b><math>\text{H}(\text{CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_n(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}</math></b> |               |           |                     |           |               |
|---|---------------|-----------|---------------------|-----------|---------------|
| Blockcopolymer  | PEP-Block     |           | Ges. Blockcopolymer |           | PEO-Block     |
|   | $M_n$ [g/mol] | $M_w/M_n$ | $M_n$ [g/mol]       | $M_w/M_n$ | $M_n$ [g/mol] |
| BP-2a   | 5000          | 1,029     | 25000               | 1,024     | 20000         |
| BP-2b   | 5000          | 1,029     | 14000               | 1,164     | 9000          |
| BP-2c   | 5000          | 1,029     | 10000               | 1,197     | 5000          |
| BP-4  | 15000         | 1,123     | 30000               | 1,038     | 15000         |

In the range of the investigations different parameters were varied. The studied systems were made of polypropylene and copolymers with two different molecular weights and block length ratios.

Therefore PP with different mass fractions of adhesion promoter (BP-2b and BP-4) (1 to 20 wt - %) was mixed and then melt compounded. In comparison to the blend system studied by Özen with polyethylene / polyethylene-polypropylene block copolymers, more compatible poly (ethylene-alt-propylene) / polyethylene oxide block copolymers with different molecular weights above the critical entanglement molecular weight were used.

Since bulk and surface properties are closely related, the PP / BP blends were characterized with respect to these properties. Concerning the bulk properties, the mixing behavior of the blends was analyzed by using differential scanning calorimetry (DSC). To characterize the surface properties, surface-sensitive methods such as IR spectroscopy with ATR technology and wetting analysis were used. Moreover DSC and rheological techniques were used to determinate the phase behavior of the systems under dynamic conditions.

The different block length ratios of the block copolymers 2b-BP and BP-4 were also reflected in the melting enthalpies. It turned out that with the same amount of block



copolymer in PP/BP-2b PP/BP-4 blends and a higher content of PEO-BP-2b melting enthalpy values grew.

Compared to the polymer blends of PP / PE-PEO studied by Ozen of [3], noticeable differences could be observed in the values of the melting enthalpy based on DSC measurements. The DSC measurements of blends PP/BP-4 and PP/BP-2b showed in contrast to the extruded polymer blends of Özen, consisting Polypropylene (RB501BF) and PE-b-PEO (HV2250), significantly higher melting enthalpies. The compatibility or solubility of the blend systems studied by him was much lower than in this work investigated blends. Because of the separation processes, the block copolymers PE-PEO were on the blend surface and the bulk concentration was lower.

The blends obtained by melt extrusion were investigated by FT-IR spectroscopy with regard to surface and interfacial properties. The results obtained by DSC measurements could be confirmed with this method.

With an increasing proportion of adhesive in the blend, an increase in band intensity of the COC band at  $\nu = 1110 \text{ cm}^{-1}$  was observed. The addition of coupling agent apparently increases the hydrophilicity of the PP surface.

Considering the results of the FT-IR-measurements of the various PP / BP blends, it can be concluded that at the blend surface significantly more adhesive has been enriched on the PP/BP-2b-Blends than on the PP/BP-4-Blends.

The block copolymer BP-2b has a factor of 1.23 higher PEO content as BP-4. For this reason, the PEO content rises to the surface more rapidly with increasing block copolymer concentration for blends with BP-2b than for blends with BP-4, as the PEO content increases linearly in the blends. The integral ratio of the FT-IR-signal melt compounded RB501BF/HV2250-Blend with 20% HV content from Özen is about 13 units (see [3], Chapter 3.2), while the signal ratio for RB501BF/BP-4- Blend (80/20 (w / w)) or for RB501BF/BP-2b-Blend (80/20 (w / w)) lies max. 1.5 - 4.7 units (Fig. 6.3).

For blends with BP-2b and approximately 10% of block copolymer concentration one could observe a critical concentration where a morphology change occurs. This is probably the reason for the sudden increase in the PEO-curve which could only be observed up to this concentration. Above this concentration, the block copolymers enriched themselves on the blend surface, but due to the overlapping of micelles and the resulting morphology change of the block copolymer share, a different linear dependence of the IR-band ratios of the blockcopolymer signal ( $\nu = 1110 \text{ cm}^{-1}$ ) to the polypropylene signal ( $\nu = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) was observed at the surface of PP/BP-2b-Blends (Fig. 6.3).

The Blends were examined by means of temperature-, frequency-and time-dependent rheological tests. On a temperature ramps as well as with so-called dynamical "frequency sweep" the binodal and spinodal demixing temperatures were observed.

To create a master curve frequency-dependent, measurements were performed at different temperatures. To ensure an effective representation of these data, the elastic moduli measured at different temperatures was calculated to a reference frequency at a fixed reference temperature. This new master curve covers the entire range of mechanical properties over many decades of frequency.

To investigate the surface characteristics and rheological properties of the composites, the blends made of PP with different proportions by weight of adhesion promoter (14000 and 30000 g / mol) (1 to 20 wt - %) were extruded and pressed.

From the temperature-ramp experiments Özen found conclude different binodal demixing temperatures for different blend compositions. In contrast, the investigated blends in this work with BP-2b up to 8 wt -% block copolymer, linear temperature dependence of the storage modulus  $G'$  was determined. Only from 8 wt -% on, of block copolymer, the deviation from linear behavior of the storage modules was observed, which is equivalent to phase separation (binodal demixing). This occurs at about 190 ° C, when the block copolymer changes its morphology dramatically, suggesting that the block copolymer micelles overlap and PP forms no or minor entanglements. The diffusion between PP and PEP-block is therefore low. For the blends with BP-4 up to and including 20 wt -% block copolymer, a linear temperature dependence of the storage modulus  $G'$  was observed, a binodal demixing was not so visible. This in turn pointed out that PEP blocks and PP block were intercrossing, while prevents a change in the morphology of block copolymer micelles.

By plotting the  $\tan \delta$  (the ratio between the viscous and elastic component of the measured samples, plotted against the block copolymer concentration in blends with BP and BP-2b-4) at a fixed frequency (here 0.1 rad / s), one can see an undesired change in material properties when increasing the block copolymer over 8 wt -%. Surprisingly the block length and block length ratio plays a subordinate role. The comparison of  $\tan \delta$  from all the measurements clearly show that the added coupling agent up to and including 8 wt -% has almost no influence on the rheological behavior. Only above 8 wt -% adhesion promoter the changes could be observed. The ratio between the viscous and elastic component of the sample becomes smaller, which is equivalent to the increase of the storage modules.

A comparison of the results from temperature ramp experiments with frequency-dependent measurements showed the same behavior in phase separation. With meant that, the results obtained in frequency responses caused by temperature-ramp experiment were confirmed.

Polymer blends are not necessarily the most thermorheological simple materials. Therefore, the validity of the time-temperature superposition principle for the various blend systems has been particularly studied. For review, temperature-invariant plots of the material features, such as the Han plot used in this work are appropriate.

The rheological tests were performed on blends, in which 0.5 to 20.0 wt -% diblockcopolymer were added.

## Summary and Outlook

The validity of the time-temperature superposition principle was tested on the example of blend system PP / PEP-PEO as representative example for the blends studied in this work. The analysis shows that the model blend system PP/BP-2b meets the time-temperature superposition principle with growing amount of the diblockcopolymer less and less.

While a pure ball morphologie of PEP-Phase in PP is assumed for the blend system PP/BP-2b up to high concentrations of the diblock copolymere, stable morphologies for the PP/BP-4 blend systems even at very high concentration of diblock copolymers could be observed. These are identified by the overlapping or chipping of the diblock micelles BP-4 (partially only at higher diblock copolymer concentrations) with PP.

The interpretation of the results can be explained on basis of percolation theory. When the storage modulus has plotted against the weight of block copolymer a curve resulted that could be reproduced entirely using the error function. This result suggests that in the investigated polymer blends, the observed change in the storage modulus can be interpreted as percolation effect and follows the law of the percolation theory. The observed effect correlates very well with those described in section 7 of the dependency of the phase behavior from the blockcopolymercontent in the blend. For smaller block copolymer concentrations the total volume of the bonding agent is low, so a high overlap of the micelles and thus the existence of a percolating cluster are not relevant for the systems investigated.

More precise information about the present micro-phase structure would, provide X-ray and neutron scattering as well as light scattering studies of oriented samples of block copolymers. It would therefore be helpful to confirm the results of this work by means of pictures taken with the above named methods.



# 12 Literaturverzeichnis

1. <http://www.makro.ch.tum.de/de/component/content/article/35>.
2. **Menges G., Haberstroh E., Michaeli W., Schmachtenberg E.** *Werkstoffkunde, Kunststoffe*, München, Wien, Hanser (2002).
3. **Özen, I.** *Dissertation*, Universität Stuttgart (2006).
4. **Dutschk V.** *Dissertation*, Universität Dresden (2000).
5. **Habenicht, G.** *Kleben, Grundlagen, Technologie, Anwendungen*, 2. Auflage, Springer Verlag (1990).
6. **Immergut, E.H. Brandrup J.** *Polymer Handbook*, 3rd Ed., Wiley and Sons, b New York (1989).
7. **Diedrichs A.** *Dissertation*, Universität Oldenburg (2010)
8. **ASTM D 1867 und DIN 53530**, Prüfung organischer Werkstoffe-Trennversuch an haftend verbundenen Gewebelagen.
9. **Paul, D. R. und Barlow, J. W.** *Macromol. Sci Rev. Macromol. Chem.* 18(1), (1980), 109.
10. **Utracki, L. A.** *Polymer Alloys and Blends*. New York : Hanser, (1990).
11. **Wendorff, J. H.** *Kunststofftechnik; Aufbereiten von Polymerblends*. Düsseldorf : VDI Verlag, (1989).
12. **Grulke, E. A.** *Polymer Handbook V; Physical Constants of some Important*. s.l. : Wiley & Sons, VII / 519 ff (1989).
13. **Roe R.-J., Rigby D.** *Advances in Polymer Science.* 82, (1987), 103.
14. **Jacobs, U.** *Dissertation*, Freiburg im Breisgau (2001).
15. **Fayt, R., Jérôme, R. und Teyssié, P. J.** *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 20, (1982), 2209.
16. **Leibler, L., Orland, H. und Wheeler, J. C. J.** *J. Chem. Phys.* 79, (1983), 3550.
17. **Löwenhaupt, B. und Hellmann, G. P.** *Colloid Polym. Sci.* 268, (1990), 885-894.
18. **Wippler, C.** *Polymer Bull.* 25, (1991), 357.
19. **Tanaka, H., Hasegawa, H. und Hashimoto, T.** *Macromolecules*, 24, (1991), 240-251.
20. **Winey, K. I., Thomas, E. L. und Fetters, L. J.** *Macromolecules*, 25, (1992), 422-428.
21. **Löwenhaupt, B., et al.** *Macromolecules*, 27, (1994), 908-916.
22. **Tucker, P. S., Barlow, J. W. und Paul, D. R.** *Macromolecules*, 21, (1988), 1678-1685.

23. **Akiyama, M. und Jamieson, A. M.** *Polymer*, 33(17), (1992), 3582-3592.
24. **Siqueira, D. F. und Nunes, S. P.** *Polymer*. 35(3), (1994), 490-495.
25. **Noolandi, J. und Hong, K. M.** *Macromolecules*, (1982), 15, 482.
26. **Leibler, L.** *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 16, (1988), 1.
27. **Inoue, T., Soen T., Hashimoti T., Kawai H.** *Macromolecules*, 3, (1970), 87.
28. **de Gennes, P. G.** *Scaling concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press. (1979).
29. **Gohr, K.** *Dissertation*, (2002).
30. **Leibler L., Pincus P.A.** *Macromolecules*, 17, (1984), 2922.
31. **Leibler, L., Orland, H. & Wheeler, J. C. J.** *J. Chem. Phys.* 79, 3550–3557 (1983).
32. **Steinmann, S.** *Dissertation*, (2002).
33. **Won H. J., Seung H. K.** *Macromolecules*, (1996), 29, 7204-7211.
34. **Mark, H.F und Gaylord, N. G.** *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 10, (1969), 694.
35. **Bohn, L., Kolloid-Z. Z.** *Colloid and Polymer Science*, 55, (1967), 213.
36. **Molau, G. E.** *Polymer Letters*, 3, (1965), 1007.
37. **Kollinsky, F., Markert G.** *Mkromolekulare Chemie*, 121, (1969), 117.
38. **Small, P. A.** *Journal Applied Chemistry*, 3, (1953), 71.
39. **Elias, H.-G.** *Makromoleküle*. Basel, Heidelberg, New York : Hüthing and Wepf Verlag, (1990).
40. **Hildebrand, H., Scott, R. L.** *Regular Solutions*. Prentice-Hall, (1962).
41. **Tompa, H.** *Polymer Solutions*. Butterworths, (1956).
42. **Gee R. H. et. al.** Ultrafast Crystallization of Polar Polymer Melts. *J. Chem. Phys.*, 118, (2003), 3827.
43. **Meier D. J. J.** *J. Polym. Sci., Pnrt C.*, 26, (1969), 81.
44. **Löwenhaupt B. R.** *Dissertation*, (1990).
45. **Bates F. S. Fredrickson G. H.** *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 41, (1990), 525.
46. **Goldacker T.** *Dissertation*, (1999).
47. **Staudinger Ulrike.** *Dissertation*, (2007).
48. **Tepe T., et al.** *Macromolecules*, 28, (1995), 3008.
49. **Gupta V.K., et al.** *Macromolecules*, 28, (1995), 4464.

50. **Macosko C.W.** *Rheology: Principles, Measurement, and Applications*. (1994), VCH.
51. **Malkin A.Y.** *Rheol. Acta*, 34, (1995), 27.
52. **Langela Marc.** *Dissertation*, (2001).
53. **Araki T., Tankong U. Shibayama M.** *Block and graft copolymers*. New York, 5, (1998), 121.
54. **Khandpur A. K., Förster S., Bates F. S.** *Macromolecules*, 28, (1995), 8796.
55. **Leibler L.** *Macromolecules*, 13, (1980), 1602.
56. **Fredrickson G. H., Helfand E.** *J. Chem. Phys.*, 87, (1987), 697.
57. **Matsen M.W. und Bates F.S.** *Macromolecules*, 29, (1996), 1091.
58. **Matsen M. W., Bates F. S.** *J. Chem. Phys.*, 106, (1997), 2436.
59. **Kloninger C.** *Dissertation*, (2004).
60. **Rangaranjan R., Register R. A., Fetters L. J.** *Macromolecules*, 26, (1993), 4640.
61. **Nojima S., Kato K., Yamamoto S., Ashida T.** *Macromolecules*, 25, (1992), 2237.
62. **Jakob T.** *Dissertation*, (2000), Bayreuth.
63. **Floudas G., Ulrich R., Wiesner U., Chu B.** *Europhys. Lett.*, 50, (2000), 182.
64. **Larson R. G.** *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford University. (1999).
65. **deGennes P. G.** *J. Chem. Phys.*, 55, (1971), 572–579.
66. **Doi M., Edwards S. F.** *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 74, (1978), 1789–1801.
67. **Doolittle A. K.** *J.appl.Phys.*, 22, (1951), 1471.
68. **Rouse P. E.** *J. chem. Phys.*, 21, (1953), 1272.
69. **Doi M., Edwards S. F.** „*The Theory of Polymer Dynamics*“. Clarendon Press, (1986).
70. **Voyutskii S.S.** *Autohesion and Adhesion of High Polymers*. Wiley Interscience, New York, (1963).
71. **Marco Maciej.** *Dissertation*, (2003).
72. **Wool R.P.** *Polmyer Interfaces – Structure and Strength*. Hanser München, Wien, New York, (1995).
73. **Paul D.R. und Newman S.** *Polymer Blends, Vol. 1*. Academic Press, New York, (1978).
74. **Olabisi O., Robeson L.M. und Shaw M.T.** *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, New York, (1979).
75. **Suess M., Kressler J., Kammer W.** *Polymer*, 28, (1987), 957.
76. **Yuen H.K., Kinsinger J.B.** *Macromolecules*, 7, (1974), 329.

77. **Deain R. D., Sansone M. F.** *Polymerblends of Polyethylenes and Polypropylenes: Composition and practical properties.* Cornell University Press, (1998).
78. **Reichel, O.** *Diplomarbeit*, (2006).
79. **Martin I.J., Wang Z. - G.** *J.Phys.Chem.*, 99, (1995), 2834.
80. **Shull K.R.** *Macromol*, 29, (1996), 2659.
81. **Karger-Kocsis J.** *Polypropylene Structure, Blends and Composites* Volume 1.
82. **Polis D. L. und Winey K. I.** *Macromolecules*, 31,(1998), 3617.
83. **Karger-Kocsis J.** *Polypropylene Structure, Blends and Composites.* Structure and Morphology. Bd. 1.
84. **Diem H. E., Tucker H., Gibbs C. F.** *Rubber Chem. Technol.* 34, (1961), 191-199.
85. **Riess G., Hurtrez G., Bahadur P.** *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2. Aufl. (1985), Viley and Sons: New York, Vol. 2, S. 324.
86. **Hadjichristidis N., Pispas S., Floudas G. A.** *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications.* s.l.: Wiley-VCH, (2003). 1. Aufl..
87. **Matyjaszewski K., Xia J.** *Chem. Rev.*, Bde. 101, (2001), 2921.
88. **Curran D. P.,.** *Synthesis*. 489, (1988).
89. **Wang J. S., Matyjaszewski K.** *J. Am. Chem. Soc.*, 117, (1995), 5614.
90. **Greszta D., Mardare D., Matjaszewski K.** *Macromolecules*, 27, (1994), 638.
91. **Kotani Y., Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M.** *Macromolecules*, 29, (1996), 6979.
92. **Qiu J., Matjaszewski K.** *Acta Polym.*, 48, (1997), 169.
93. **Matyjaszewski, K.** *American Chemical Society*, 768, (2000), Washington, DC.
94. **Schrock R. R.** *Ringt-Opening Polymerization Mechanism, Catalysis, Structure, Utility.* Carl Hanser verlag: Munich, Vienna, New York, Barcelona, (1993), s. 129.
95. **Elias H. G.** *Makromoleküle, Vol. 2.* s.l. : Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York, (1992).
96. **Webster O. W.** *Science*, 251, (1991), 887.
97. **Keoshkerian B., Georges M. K., Boils-Boissiers D.** *Macromolecules*, 28, (1995), 6381.
98. **Georges M. K., Veregin R. P. N., Kazmaier P. M., Hamer G. K.,.** *Trends Polym. Sci.* 2. (1995), 66.
99. **Allgaier J., Poppe, A., Willner, L., Richter, D.** *Macromolekules*, 39, (1997), 1582.
100. **Ekizoglou N., Hdjichristidis, N.** *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 39, (2001), 1199,
101. **Förster S., Krämer, E.** *Macromolecules*, 32, (1999), 2783,.



102. Quirk R. P., Mathers R. T., Wesdemiotis, C., Arnould, M. A. *Macromolecules*, 35, (2002), 2912.
103. Eßwein B., Möller, M. *Angew. Chem.*, 108, (1996), 703.
104. Floudas G., Vazaiou B., Schipper F., Ulrich R., Wiesner U., Latrou H., Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 34, (2001), 2947.
105. Hruska Z., Hurtrez G., Walter S., Riess G. *Polymer*, 33, (1992), 2447.
106. Ziegler K., Dislich H., *Chem. Ber.*, 90, (1957), 1107.
107. Floudas G., Ulrich R., Wiesner U. *J. Phys. Chem.*, 110, (1999), 653.
108. Hillmyer M. A., Bates F. S. *Macromolecules*, 29, (1996), 6994.
109. Schmalz H., Knoll A., Müller A. J., Abetz V. *Macromolecules*, 35, (2002), 10004.
110. Arndt K. F., Müller G. *Polymercharakterisierung*. München, Wien : Carl Hanser Verlag, (1996).
111. Haney M., Clarke P. *Principles of Triple Detection GPC/SEC*, Viscotek.
112. Mango L.A., Lenz R.W. *Die Makromolekulare Chemie*, 13, (1973), 167.
113. Harwood H. J., Russel D.B., Verthe J.A., Zymonas J., *Makromol Chem.*, 163, (1973), 1.
114. Luo Y. *J. Appl. Polym. Sci.*, 56, (1995), 721.
115. Bouchal K., Ilavsky M., Zurkova E. *Angew. Makromol. Chem.*, 165, (1989), 165.
116. Elias H. G. *Makromoleküle*. Basel, Heidelberg, New York : Hüthig & Wepf, (1990). Bd. 1: Struktur-Synthese-Eigenschaften.
117. Peuscher M. *Diplomarbeit*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg : s.n., (1978).
118. Dietrich B., Lehn J. M., Sauvage J. P. *Tetrahedron Lett.*, Bde. 34, (1969), 2885.
119. Sigwalt, P. Boileau S. J. *Polym. Chem. Sci. Polym. Symp.*, 62, (1978), 51.
120. Deffieux A., Boileau S. *Polymer*, Bde. 18, (1977), 1047.
121. Wilhelm M., Zhao C.L., Wang Y., Xu R., Winnik M.A. *Macromolecules*, 24, (1991), 1033.
122. Kalyanasundaram K., Thomas J.K. *J. Am. Soc.*, 99, (1977), 2039.
123. Gotro J. T. und Graessley W. W. *Macromolecules*, 17, (1984), 2767.
124. Read B. E. *Polymer* 3, (1962), 529-542.
125. Suzuki H., Wunderlich B. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 23, (1985), 1671-1679.
126. Enns J. B., Simha R. *J. Macromol. Sci. -Phys.*, 13, (1977), 25-47.
127. Unger R. *Dissertation*, (1990).

128. **Bailay F. E., Koleske J. V.,** *Poly(ethylene oxide)*. Academic Press. New York, (1976).
129. **Miller R. L.** *Polymer Handbook*. 4th ed.; **Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A.; J.,** (1999).
130. **Thomson. W.** *Trans. R. Soc.,* Edinburgh 16, (1849), 575.
131. **Grest G. S.** *J.chem.Phys.,* 105, (1997), 5532.
132. **Borsdorf R., Scholz M.** *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. (1974), Akademie-Verlag, Berlin.
133. **Larson R. G.** *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford University. (1999).
134. **Lechner M.D., Gehrke K. und Nordmeier E.H.** *Makromolekulare Chemie*, (1993), Birkhäuser Verlag, Basel.
135. Cambridge Polymer Group Application Notes 3, Small Amplitude Oscillatory.
136. **Ferry J. D.** *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3. Ed. New York, J. Wiley & Sons, (1980).
137. **Kapnistos M., et al.** *Macromolecules*, 29, (1996), 7155.
138. **Zhao R., Macosko C. W.** *J. Rheol.,* 46, (2002), 145.
139. **Mani S., Malone M. F. und Winter H. H.** *J. Rheol.,* 36, (1992), 1625.
140. **Fuchs K.** *Dissertation*, (2001).
141. **Bates F. S.** *Macromolecules*, 17, (1984), 2607.
142. **Rosedale J. H., Bates F. S.** *Macromolecules*, 23, (1990), 2329.
143. **Gouinlock E., Porter R. S.** *Polym. Eng. Sci.,* 17, (1997), 534.
144. **Kim J., Han C. D.** *Macromolecules*, 22, (1989), 383.
145. **Kim J., Han C. D.** *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 26, (1988), 677.
146. **Flory P.J.** *Principles of Polymer Chemistry*, (1979), Cornell University Press, Ithaca.
147. **Helfand E., Wasserman Z.R.** *Macromolecules*, 9, (1976), 879.
148. **Leibler L.** *Macromolecules*, 13, (1980), 1602.
149. **Langela M.** *Dissertation*, (2001).
150. **Koppi K. A., Tirrell M., Bates F. S., Almdal K., Colby R. J.** *J. Phys.,* 2, (1992), 1941.
151. **Brand T.** *Dessertation*, (2000).
152. **Roe R.-J., Rigby D.** *Advances in Polymer Science*, 82, (1987), 103.
153. **Roovers J., Toporowski P.M.** *Macromolecules*, 25, (1992), 3454-3461.
154. **Roovers J., Toporowski P.M.,** *Macromolecules*, (1992), 25, 1096-1102.

155. **Pathak J.A., Colby R.H., Floudas G., Jerome R.** *Macromolecules*, 32, (1999), 2553-2561.
156. **Colby R.H.** *Polymer*, 30, (1989), 1275-1278.
157. **Inoue T., Soen T., Hashimoti T., Kawai H.** *Macromolecules*, 3, (1970), 87.
158. **Khandpur A.K., et al.** *Macromolecules*, 28, (1995), 8796.
159. **Herman D.S., et al.** *Macromolecules*, 20, (1987), 2940.
160. **Gleinser W.** *Dissertation*, (1993).
161. **Stangler S.** *Dissertation*, (2002).
162. **Watanabe H., Kotaka T.** *Macromolecules*, 16, (1983), 769.
163. **Watanabe H., Kotaka T.** *Macromolecules*, 17, (1984), 342.
164. **Henning Winter H., Scott D.B., Gronski W., Okamoto S., Hashimoto T.** *Macromolecules* 26, (1993), 7236-7244
165. **Flory P. J.** *J. Am. Chem. Soc.*, 63, (1941), 3083.
166. **Stockmayer W. H.** *J. Chem. Phys.*, 11, (1943), 45 .
167. **Fräßdorf W.** *Dissertation*, (2003).
168. **Eggert Christoph.** *Dissertation*, Universität Stuttgart (2009).
169. [http://www.ica1.uni-stuttgart.de/Courses\\_and\\_Lectures/Simulationsmethoden/skript.pdf](http://www.ica1.uni-stuttgart.de/Courses_and_Lectures/Simulationsmethoden/skript.pdf).
170. **Schwabel.** *Statistische Mechanik*. 3 Auflage, SpringerVerlag.
171. **Venohr H.** *Dissertation*, Universität Duisburg (1999).
172. **Lechtenfeld M.** *Dissertation*, Universität Duisburg (2001).
173. **Wu J. und McLachlan D. S.** *Physical Review*, 56, (1997), 1236.
174. **Wörner, geb. Besombes S.** *Dissertation*, Universität Stuttgart (2010).
175. **Feng S., Sen P. N.** *Phys. Rev. Lett.* (1984), 52 (3), 216.
176. **Arabi S., Sahimi M.** *Phys. Rev. Lett.* (1990), 65 (6), 725.
177. **Tränkle B.** *Dissertation*, (2006).
178. **1. Scott C. Schmidt.** *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40, ( 2002) 2364-2376.
179. **Bedienungsanleitung der Fa Rheometrics für DSR-Rotationsrheometer.**
180. **Karger-Kocsis, J.** *Polypropylene Structure, Blends and Composites*, Volume 1, Structure and Morphology.

181. **Grulke E. A.** *Polymer Handbook V; Physical Constants of some Important*. s.l. : Wiley & Sons, (1989). VII / 519 ff.
182. **Elias H. G.** *Makromoleküle*, Bd. 2 Technologie. New York, Basel, Heidelberg : Hüthig und Wepf, (1991).
183. **Richter D., Monkenbusch M., Arbe A., Colmenero J.** *Adv. Polym. Sci.*, 174, (2005), 1–221.
184. **Rustal C.** *Dissertation*, (2009).
185. **Stellbrink J., Lonetti B., Rother G., Willner L., Richter D.** *J. Phys.: Condens Matter* , 20, (2008), 404206.