

Beeinflussung der Zwischenhaftung bei PP/PA-Schichtverbunden durch grenzflächenaktive Additive

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

Vorgelegt von

İlhan ÖZEN

Aus İzmir / Türkei

Hauptberichter : Prof. Dr. rer. nat. habil. C. D. Eisenbach

Mitberichter: Prof. Dr. Ing. H.-G. Fritz

Tag der mündlichen Prüfung: 31/01/2006

Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart

2006

Bismillahirrahmanirrahim

*Gewidmet
meiner Frau und meinem Sohn*

Vorwort

Mein Dank gilt an erster Stelle Herrn Prof. Dr. C. D. Eisenbach für die Betreuung dieser Arbeit und zahlreiche Anregungen und Diskussionen.

Danken möchte ich auch Herrn Prof. Dr. Ing. H.-G. Fritz für die Übernahme des Mitberichts und die Möglichkeit, die erforderlichen Arbeiten an seinem Institut (Institut für Kunststofftechnologie (IKT)) durchführen zu können.

Herrn Prof. Dr. B. A. Wolf und Herrn Prof. Dr. J. Noolandi sei für die freundliche Unterstützung gedankt.

Herrn Dr. Klaus Dirnberger danke ich für zahlreiche fachliche Diskussionen.

Frau Dipl. Ing. Claude Rustal möchte ich für die fruchtbare und angenehme Zusammenarbeit, Aufbereitung der Materialien und fachliche Diskussionen, mit der sie mein Wissen im Bereich Aufbereitung und Rheologie der Polymeren bereichert und dadurch diese Arbeit mit ermöglicht hat. Herrn Dipl. Ing. Michael Cretu sei für Simulation und Anregungen gedankt.

Mitarbeitern des IKT, insbesondere Frau Steffi Müller und Herrn Manfred Simmet möchte ich für Hilfestellungen bezüglich der Kapillarrheometrie und Auswertung der Daten danken.

Mitarbeitern des Forschungsinstituts für Pigmente und Lacke e.V. (FPL), insbesondere Herrn Tobias Kuntz sei für die Hilfestellung bezüglich der Kontaktwinkelmessungen gedankt.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Angewandte Makromolekulare Chemie Dr. M.J. Mack, Dr. A. Bayer, Dr. Y. Zou, C. Rost-Schmidt und M. Burcea gilt ein besonderer Dank für das freundschaftliche Arbeitsklima.

Für moralische Unterstützung und Hilfestellungen seien meiner Schwester, ihrer Familie, Herrn Osman N. Alpay und seiner Familie herzlich gedankt.

Danken möchte ich auch meiner Frau, die immer zur Seite steht und mich unterstützt.

Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) möchte ich für die Gewährung eines Stipendiums danken.

Stuttgart, November 2005

İlhan ÖZEN

Inhaltsverzeichnis	VII
Abstract (Deutsch)	X
Abstract (Englisch)	XI
1. Einleitung	1
1.1. Aufgabenstellung und Zielsetzung	2
1.2. Kurzbeschreibung der verwendeten Materialien	8
2. Theoretische Grundlagen	11
2.1. Thermodynamik der Entmischung in Polymerblends	11
2.2. Löslichkeitsparameterkonzept	15
2.3. Blockcopolymerere	19
2.3.1. Mikrophasenseparation in Blockcopolymeren	21
2.3.2. Phasenvermittlungsmechanismus der Blockcopolymeren	22
2.4. Rheologische Aspekte der Blendaufbereitung	25
2.5. Aspekte der Adhäsion	28
2.5.1. Adhäsionstheorien	30
2.5.2. Benetzung, Adhäsion und Haftung	31
3. Modellstudien zur substratgetriebenen Haftvermittler-Anreicherung an PP/HV-Blends durch Filmgießen aus der Lösung	35
3.1. Thermische Charakterisierung von PP/HV-Blends durch Filmgießen aus der Lösung	36
3.2. IR-spektroskopische Charakterisierung und Benetzungsverhalten von PP/HV-Blends durch Filmgießen aus der Lösung	47
4. Herstellung der PP/HV-Blends durch Schmelzecompoundierung mittels Doppelschneckenextruder	59
4.1. Thermische Charakterisierung von PP/HV-Blends aus der Schmelzecompoundierung	59
4.2. IR-spektroskopische Charakterisierung und Benetzungsverhalten von PP/HV-Blends aus der Schmelzecompoundierung	67
5. Thermische Beständigkeit der PP/HV-Blends	73
6. Rotationsrheometrische Studien zur Erstellung des Phasendiagramms von PP/HV-Blends	77

7. Modellstudien zur scherinduzierten Haftvermittler-Anreicherung an PP/HV-Blends mittels Kapillarrheometer	105
7.1. Analyse der eindimensionalen, stationären Scherströmung in Flachschlitzkapillaren	105
7.2. IR-spektroskopische Charakterisierung und Benetzungsverhalten der PP/HV-Blends	113
7.3. Beschreibung des Fließverhaltens von Kunststoffschmelzen	117
7.3.1. Temperaturverschiebung	119
7.3.2. Approximationsergebnisse	120
8. Verbundhaftung von PP/PA-Laminaten mit PE/PEO-Haftvermittler als integralen Bestandteil	125
8.1. Verbundhaftung der Zweischichtlamine und Dreischichtfolien	126
9. Aufbereitung alternativer Haftvermittler unter Verwendung von MAH-modifizierten Polypropylenen	129
10. Experimenteller Teil	139
10.1. Ausgangsmaterialien	139
10.1.1. Polypropylene	139
10.1.2. Polyamide	140
10.1.3. Haftvermittler	141
10.1.4. Materialauswahl für die Coextrusionsversuche	142
10.2. Beschreibung der Versuche	143
10.2.1. Filmgießen aus der Lösung	143
10.2.2. Polymeranaloge Umsetzung von PP-g-MAH und PEO bzw. PEGMME	143
10.2.2.1. Synthese der Modellverbindung von Bernsteinsäureanhydrid (BSA) und Triethylenglykolmonomethylether (TEGMME)	143
10.2.2.2. Synthese des Pfcopolymers in der Schmelze (Labormess-Knetter)	145
10.2.2.3. Synthese des Pfcopolymers in Lösung	145

10.3. Methoden und Geräte	146
10.3.1. Labormess-Kneter	146
10.3.2. Extrusionsanlage	147
10.3.3. Coextrusionsanlage	148
10.3.4. Kapillarrheometer	152
10.3.5. Rotationsrheometer	154
10.3.6. Plattenpresse	156
10.3.7. Hochleistungslaminierpresse	156
10.3.8. Kontaktwinkelmessgerät	157
10.3.9. DSC-Gerät	157
10.3.10. TGA-Gerät	157
10.3.11. NMR-Spektroskopie	158
10.3.12. FTIR-Spektroskopie	158
11. Zusammenfassung und Ausblick	159
12. Summary and Outlook	165
13. Literaturverzeichnis	169
14. Anhang	175
14.1. Liste der wichtigsten Symbole	175
14.2. Liste der verwendeten Reagenzien und Lösungsmittel	178
14.3. Ermittlung der Stoffdaten von PP/HV-Blends (RB501BF/2 Gew. % HV2250 als Beispiel)	179
14.4. Ermittlung der Carreau-Parameter	187
15. Tabellarischer Lebenslauf	195

Abstract

Das Ziel dieser Arbeit ist die Generierung einer coextrudierten, mechanisch stabilen Dreischichtfolie bestehend aus Polypropylen (PP) /Polyamid (PA) / Polypropylen (PP) ohne konventionelle Haftvermittlerschicht. Zur Verbesserung der Haftung zwischen Polypropylen (PP) und Polyamid (PA)-Schichten wurden kommerziell erhältliche amphiphile Polyethylen (PE)-Polyethylenoxid (PEO)-Blockcopolymere zugesetzt. Diese können dem PP und/oder PA in einem Zweisechneckenextruder als integrales Additiv zugemischt werden.

Die durch Schmelzextrusion oder Filmgießen aus Lösung erhaltenen Blends werden mittels FT-IR-Spektroskopie hinsichtlich Oberflächen- und Grenzflächenbeschaffenheit untersucht. In Abhängigkeit von den Mischungsbedingungen wurde eine Anreicherung des PE-b-PEO an der Polymeroberfläche bzw. auch der Phasengrenze PP/PA ermittelt. Diese Befunde wurden durch Benetzbarkeitsmessungen mit H₂O bestätigt. Untersuchungen mittels Wärmeflußkalorimetrie (DSC) und schmelzrheologische Studien (Rotations- und Kapillarrheometer) ergaben Einblicke in das Phasenverhalten der Systeme unter statischen und auch dynamischen Bedingungen. Die Verbundfestigkeit von aus PP / PE-b-PEO Blends generierten Folien mittels Heizpressverfahren hergestellten PP/PA-Verbunden wurde ermittelt und mit den Mischungsergebnissen korreliert.

In einer zweiten Variante der Phasenvermittlung wurde hydroxyterminiertes Polyethylenoxid (PEO) mit Maleinsäureanhydrid-gepfropftem PP (PP-g-MAH) compoundingiert und dessen Anwendbarkeit als Haftvermittler untersucht.

Stichwörter: Polypropylen, Polyamid, Maleinsäureanhydrid gepfropftes Polypropylen Blockcopolymer, Haftvermittler, Phasenverhalten, Phasenseparation, Haftung, Rheologie, Rotationsrheometer, Kapillarrheometer, Schmelzecompounding, Extrusion, Coextrusion

Abstract

The aim of the study is the generation of a mechanically stable three-layer coextruded film consisting of polypropylene (PP) / polyamide (PA) / polypropylene (PP) without a conventional tie-layer. The improvement of the interfacial adhesion between polypropylene (PP) and polyamide (PA) layers has been investigated by means of addition of commercially available amphiphile polyethylene(PE)-polyethyleneoxide(PEO) block copolymers. These block copolymers were added to the PP and/or PA polymer in a twin screw extruder as integral additive.

The blends obtained from melt blending and solvent casting were analysed by FTIR spectroscopy with regard to surface and interface constitution. Depending on and varying with the conditions of mixing an enrichment of the PE-b-PEO block copolymers at the polymer surface, i.e., the PP/PA interface was observed. These findings were complemented by wettability measurements with H₂O. Differential scanning calorimetry (DSC) and melt rheological studies (rotational and capillary rheometer) gave informations about the phase behavior of the systems under static as well as dynamic conditions. The peel strengths of PP/PA laminates as obtained by hot press technique from PP/PE-b-PEO blend films were measured and correlated with the miscibility data.

In a second variant of the compatibilizing concept hydroxyl terminated polyoxyethylene (PEO) was compounded with maleic acid anhydride grafted PP (PP-g-MAA) and its applicability as compatibilizer was investigated.

Keywords: Polypropylene, polyamide, maleic acid anhydride grafted polypropylene, block copolymer, compatibilizer, phase behavior, phase separation, adhesion, rheology, rotational rheometer, capillary rheometer, melt compounding, extrusion, coextrusion

1. Einleitung

Der Einsatz von Kunststoffen im täglichen Leben und in der Technik ist über viele Jahrzehnte hinweg immer selbstverständlicher und attraktiver geworden. Dies liegt u.a. daran, dass sich diese Werkstoffe modifizieren und an die Einsatzanforderungen anpassen lassen, in der Regel leicht verarbeit- und verformbar sind und zudem ausgezeichnete mechanische, chemische und isolierende Eigenschaften besitzen.

Für viele Anwendungen werden Materialeigenschaften gefordert, die sich am besten und preisgünstigsten durch Materialverbunde oder Polymerblends erzielen lassen. Deshalb zeichnen sich Verbundfolien und Polymerblends durch überdurchschnittliche Zuwachsraten aus. Blends aus billigen Massenkunststoffen haben gegenüber Spezialkunststoffen den Vorteil geringerer Herstellungskosten und sind somit als Ersatzwerkstoff konkurrenzfähiger und ökonomisch interessanter. Ende der Achtziger Jahre lag die jährliche Wachstumsrate der Kunststoffindustrie bei 2-4 %, die der Polymerblends bei 9-11 % und die der anwendungstechnisch maßgeschneiderten Verbundwerkstoffe bei 13-17 % [1,2]. Aus diesen Zahlen wird ersichtlich, dass sich die Produkte der Kunststoffindustrie zu immer komplexeren Materialverbundsystemen entwickeln.

Durch die Kombination der Eigenschaften der einzelnen Polymere im Verbund können z.B. attraktive Barriereigenschaften sowohl gegen flüssige Medien als auch gegen Gase und Aromen erzielt werden. Verbundfolien aus Polyolefinen und Polyamiden werden i.a. durch Coextrusion hergestellt. Zwischen diesen thermodynamisch unverträglichen Einzelschichten werden dünne Haftvermittlerlagen, sogenannte „Tie-layers“, eingebracht, die eine ausreichende Schichtenhaftung gewährleisten.

1.1. Aufgabenstellung und Zielsetzung

In Rahmen dieser Arbeit wurde der Frage nachgegangen, ob bzw. wie Polypropylen (PP) / Polyamid (PA)-Mehrschichtfolien mit verbesserten mechanischen, optischen und permeationstechnischen Eigenschaften ohne Verwendung von speziellen Haftvermittlerschichten hergestellt werden können. Dies sollte durch eine Kopplung zwischen den einzelnen Materialschichten über Nebenvalenzkräfte (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen) bzw. kovalente Bindungen nach einer vorausgegangenen Werkstofffunktionalisierung und/oder -modifizierung der PP- und PA-Basismaterialien, oder durch Zusatz einen sog. Haftvermittler (HV) zu einem der Schichtmaterialien versucht werden, so dass auf die Coextrusion zusätzlicher Haftvermittlerschichten verzichtet werden kann.

Angestrebt wird ein dreischichtiges Coextrudat mit einem PP-Homopolymer als Außen- bzw. Trägerschicht, einem PP-Randomtyp als Innenschicht mit jeweils einer Schichtdicke von 50 μm , sowie einer Polyamid 6-, Copolyamid 6-6,6- oder Polyamid 12-Barriereschicht mit einer Schichtdicke von 100 μm . Der angestrebter Folienaufbau ist in **Abbildung 1.1** schematisch dargestellt ist.

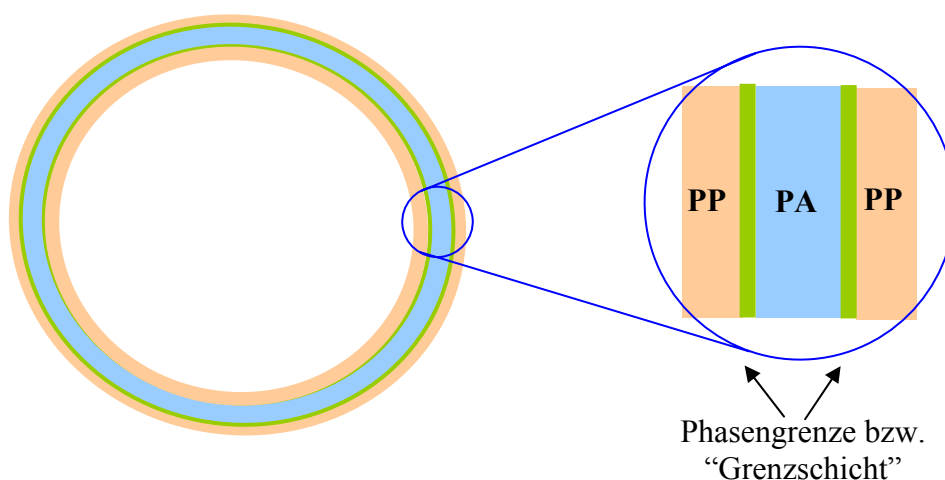


Abbildung 1.1. Schematische Darstellung der coextrudierten Dreischichtfolie aus PP und PA

Da das PP/PA-Polymerpaar thermodynamisch unverträglich ist, kommt bei der Coextrusion dieser Werkstoffe an den Grenzflächen keine Haftung zustande. Eine Haftvermittlung zwischen den einzelnen Schichten des Mehrschichtverbundes kann durch den Einsatz von nieder- oder hochmolekularen Haftvermittlern (HV) erzielt werden. Da 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 starken Wechselwirkungen ausbilden. Letztgenannte Variante wird in dieser Arbeit unter Verwendung eines kommerziell erhältlichen 2-Blockcopolymers bestehend aus Polyethylen (PE) und Polyethylenoxid (PEO) verfolgt.

Wie oben schon angesprochen, wird der Haftvermittler üblicherweise in einem separaten Verfahrensschritt als „Kleberschicht“ zwischen die Träger- und Barrierschichten coextrudiert. Durch diese Methode entstehen mindestens fünfschichtige Folienverbunde. Derartige Produkte erfordern aber zum einen einen hohen anlagentechnischen Aufwand und zum anderen stellen die Grenzflächen zwischen Haftvermittler-, Träger- bzw. Barrierschichten Schwachstellen dar.

Um diese Nachteile zu vermeiden, wurde in dieser Arbeit der Haftvermittler in einer Variante einem der beiden Basismaterialien (PP) beigemischt. Diese Polymer/HV-Mischung wird anschließend mit der anderen Polymer-Komponente (PA) zusammengeführt. Das Polyethylen/Polyethylenoxid Blockcopolymer (PE-b-PEO) kann aber nur dann als Haftvermittler wirken, wenn es an die Grenzfläche diffundiert bzw. dort angereichert ist.

Die Haftvermittlung basiert auf der Herabsetzung der Grenzflächenspannung zwischen der PP- und PA-Schicht durch den HV. In diesem Zusammenhang sind die Oberflächenenergiwerte der eingesetzten Materialien von großer Bedeutung. Wie aus der **Tabelle 1.1** hervorgeht, haben PP und PA unterschiedliche Oberflächenenergiwerte. Beim Einmischen von 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.

Aufgrund der amphiphilen Eigenschaften der PE/PEO-Blockcopolymeren bilden sich beim Einmischen des HV ins PP und/oder PA zunächst Mizellen aus. Im Falle der PP/HV-Blends bildet der mit PP unverträgliche PEO-Block den Kern und der PP-affine PE-Block die Schale der Mizelle. Im Falle der PA/HV-Blends besteht der Mizellenkern aus dem PA unverträglichen PE-Block und die Schale aus dem PA-affinen PEO-Block. Wie in **Kapitel 2.3.2** ausführlich besprochen, findet aus thermodynamischen Gründen eine Anreicherung des Haftvermittlers an der Polymeroberfläche statt. An dieser Stelle sei für die detaillierten Untersuchungen des Blockcopolymeren als Haftvermittler in Polymerblends verwiesen (**Kapitel 2.3.2**).

Tabelle 1.1. Oberflächenenergiewerte der Materialien [3,4]

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

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

Werkstoff	Oberflächenenergiewerte bei 20°C [mJ/m ²]
PP ³	29
PA ³	49-57
PE ⁴	33,7
PEO ⁴	42,9* - 44,1 ⁺

Ein anderer Aspekt im Zusammenhang mit Haftvermittlung bezieht sich auf den Löslichkeitsparameter δ . PP und PA besitzen unterschiedliche Löslichkeitsparameter, die in **Tabelle 1.2** aufgeführt sind. Im Hinblick auf die δ -Werte erkennt man hier, dass

das PP/PE-Polymerpaar und das PA/PEO-Polymerpaar untereinander ähnliche Werte aufweisen. Diese zeigen, dass durch die Verwendung vom PE/PEO-Blockcopolymeren als HV die große Differenz der Löslichkeitsparameter δ an der Grenzfläche zwischen PP und PA halbwegs ausgeglichen werden kann. Da der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ proportional dem Quadrat des Löslichkeitsparameterunterschieds ist, hat das ähnliche Konsequenzen für die χ -Parameter. Auch dieser Aspekt trägt zur Verträglichkeit der PP- und PA-Materialien erheblich bei (siehe **Kapitel 2.2**).

Tabelle 1.2. Löslichkeitsparameter δ und Wechselwirkungsparameter χ der Materialien [4]

Einheit	
δ [(J/cm ³) ^{1/2}]	χ [-]
$\delta_{PP} = 16,5$	
$\delta_{PA} = 21,5$	$\chi_{PP/PA} = 25$
$\delta_{PE} = 17$	$\chi_{PP/PE} = 0,25$
$\delta_{PEO} = 24$	$\chi_{PA/PEO} = 6,25$

Im Rahmen des Formgebungsschrittes tragen rheologisch/kinetische Effekte zur Anreicherung des Haftvermittlers wesentlich bei, die der thermodynamischen Entmischung überlagert sind. Aufgrund der Unverträglichkeit der insbesondere PEO-Segmente mit PP sollten sich PE/PEO-Blockcopolymeren im Zuge der Scherfließvorgänge infolge vom Energieminimierungsprinzip an der PP-Oberfläche anreichern.

Dieser verfahrenstechnischer 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 (HV) in kleine Partikel zerteilt wird (siehe **Kapitel 2.4**). Im Extruder erreicht man zunächst einmal eine gleichmäßige Verteilung der HV-Partikel (idealerweise mizellar) und im angekoppelten Extrusionswerkzeug findet aufgrund der Scherfließvorgänge in

Verbindung mit den Viskositätsunterschieden zwischen dem hochpolymeren PP und dem vergleichsweise niedermolekularen HV eine HV-Anreicherung an der PP-Oberfläche statt.

Unter Berücksichtigung dieser Aspekte wird bei der Zusammenführung der PP- und PA-Schichten erwartet, dass der PEO-Block mit der in Kontakt gebrachten zweiten Polymerschicht (PA) Wechselwirkungen eingehen kann, während der PE-Block des Haftvermittlers im PP verankert vorliegt. Zwischen PP und PE-Block treten van der Waals Wechselwirkungen auf, während zwischen Amidgruppen des PA und PEO-Ethergruppen des Blockcopolymeren Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden. Diese Wechselwirkungen der jeweiligen Blöcke des HV mit den entsprechenden Polymeren sollen zwischen PP- und PA-Schicht für eine gute Haftfestigkeit sorgen, wie dies in **Abbildung 1.2** schematisch dargestellt ist.

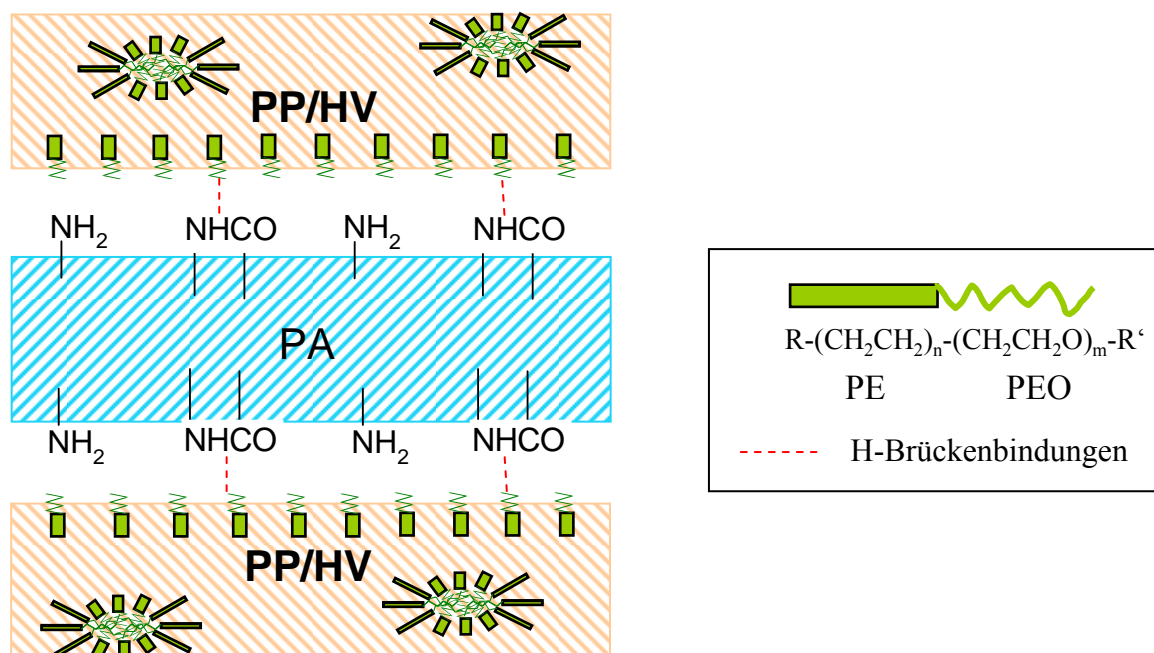


Abbildung 1.2. Haftvermittlung über amphiphile blockcopolymeren Compatibilizer in einem Dreischichtverbund aus Polypropylen (PP) und Polyamid (PA)

Anhand von Modellstudien soll zunächst der Einfluss der 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. Anschließend sollen diese Zusammenhänge auf PP/PA-Schichtverbunde übertragen und die Anreicherung des Haftvermittlers an der PP/PA-Grenzfläche ermittelt werden.

Als analytische Methoden zur Oberflächen- und Grenzflächencharakterisierung soll zum einen die FT-IR-Spektroskopie mit einer ATR-Einheit eingesetzt werden, um den Nachweis der Oberflächenmodifizierung durch eine Phasenseparierung des Systems Polymer/HV zu erbringen; zum anderen sollen Benetzbarkeitsmessungen durchgeführt werden. Ergänzend zu diesen Oberflächenanalysen sollen die Polymer/HV-Mischungen (Bulkmaterialien) mittels Wärmeflusskalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry (DSC)) hinsichtlich des Phasenverhaltens untersucht werden; das Mischungsverhalten soll ferner durch rheologische Untersuchungen ermittelt werden. Abschließend soll die Verbundfestigkeit von PP/PA-Schichtverbunde bestimmt und mit den Mischungsergebnissen korreliert werden.

In einer zweiten Variante der Phasenvermittlung wird hydroxyterminiertes Polyethylenoxid (PEO) mit Maleinsäureanhydrid-gepfropftem PP (PP-g-MAH) schmelzecompondiert; dabei entstehen PEO-Pfropfäste (Reaktion der OH-Endgruppen des PEO mit Bernsteinsäureanhydridgruppen des PP-g-MAH). Ein solches Produkt eröffnet prinzipiell die Möglichkeit sowohl der kovalenten Anbindung der Schichten über die Reaktion der verbliebenen MAH- bzw. Bernsteinsäureanhydrid-Pfropfgruppen des PP-g-MAH mit den Aminoendgruppen des PA als auch der PP/PA-Compatibilisierung über PEO-Pfropfäste auszunutzen. Die Tatsache, dass sogar Mischungen von zwei chemisch gleichen Polymeren, aber unterschiedlicher Molmasse, Entmischungserscheinungen hervorrufen, lässt erwarten, dass nicht zu hochmolekulare PP-g-MAH zum Zwecke einer gesteuerten Phasenseparation geeignet sind. Die als HV zu dienende Komponente (PP-g-MAH-co-PEO) reichert sich im Extrusionswerkzeug infolge der Scherfließvorgänge auf der PP-Oberfläche an und ermöglicht dann eine Phasenbindung zwischen PP und PA.

Um die Reaktion zwischen PEO und PP-g-MAH nachweisen zu können, kommt hier als analytische Methode die FT-IR-Spektroskopie zum Einsatz. Zur Oberflächencharakterisierung der PP/PP-g-MAH-co-PEO-Mischungen sollen neben IR-spektroskopischen Messungen auch Kontaktwinkelmessungen durchgeführt werden. Darüber hinaus soll das Phasenverhalten dieser Mischungen mittels DSC untersucht werden.

Zur Veranschaulichung der o.g. Reaktion der PEO-Alkoholendgruppen mit Bernsteinsäureanhydridpfropfgruppen der PP-g-MAH werden Modellreaktionen mit niedermolekularen Komponenten (Triethylenglykolmonomethylether und Bernsteinsäureanhydrid) durchgeführt und die Modellverbindung NMR- und IR-spektroskopisch charakterisiert. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie geben Aufschluss darüber, ob die Modellverbindung von Edukten und Nebenprodukten isoliert erhalten ist. Und IR-spektroskopische Messungen dienen zur Zuordnung der IR-Banden und dadurch zum Nachweis der Reaktion.

1.2. Kurzbeschreibung der verwendeten Materialien

Für die Untersuchungen kamen insgesamt vier Polypropylentypen zum Einsatz, nämlich zwei isotaktische Homopolymere (HD601CF und HB205TF) für die Außenschicht, sowie zwei Randomcopolymere (RD208CF und RB501BF) für die Schlauchinnenschicht. Homopolymere haben eine Kristallitschmelztemperatur von ca. 165°C , während PP-Copolymertypen eine Kristallitschmelztemperatur von ca. 140°C aufweisen.

Zur Synthese alternativer Haftvermittler mit PEO-Pfropfästen wurden RB501BF-g-MAH (Pfropfungsgrad 1 %) und Exxelor PO 1020 (Pfropfungsgrad 0,5-1 %) eingesetzt.

Als PA-Komponente für Barrierschicht wurden PA6 ($T_m = 220^\circ\text{C}$), Copolyamid 6-6,6 ($T_m = 196^\circ\text{C}$) und PA12 ($T_m = 178^\circ\text{C}$) ausgewählt.

Als Haftvermittler fanden zwei kommerzielle Polyethylen-block-Poly(ethylenoxid) (PE-b-PEO) Copolymere Verwendung, die nach ihrer Molmasse HV920 und HV2250 bezeichnet werden. Die beiden HV-Typen besitzen 16 Ethylenwiederholungseinheiten. Allerdings weist HV920 ca. 10 Ethylenoxidwiederholungseinheiten auf, während HV2250 ca. 40 EO-Wiederholungseinheiten beinhaltet.

Für detaillierte Information über Ausgangskomponenten sei an dieser Stelle auf das **Kapitel 10.1** verwiesen.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Thermodynamik der Entmischung in Polymerblends

Eine vollständige Mischbarkeit von unterschiedlichen Polymertypen zu Polymerblends ist nur dann gegeben, wenn die freie Mischungsenergie für die jeweilige Zusammensetzung ΔG_m negativ ist. Für die freie Mischungsenergie gilt folgende Gleichung

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

in der ΔH_m für die Mischungsenthalpie, T für Temperatur und ΔS_m für die Mischungsentropie stehen. Phasenseparation tritt dann auf, wenn ΔG_m positiv wird, d.h. $\Delta H_m > T \Delta S_m$ wird [5].

Zwei verschiedene Polymere sind in der Regel nicht miteinander mischbar, da der Entropieterm deutlich kleiner ist als der Enthalpieterm, wodurch die freie Mischungsenthalpie ΔG_m positiv wird.

Für Polymere kann die Mischbarkeit näherungsweise durch die Flory-Huggins-Theorie beschrieben werden. Die Entwicklung der Flory-Huggins-Theorie erfolgte entsprechend dem Konzept der streng linearen Lösung, das von sphärischen Molekülen gleicher Größe ausgeht. Die wesentlichen 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. Flory und Huggins legten als Modell ein starres Gitter mit der Koordinationszahl z zugrunde und berechneten die Zahl der Besetzungsmöglichkeiten mit N_1 Molekülen der Segmentzahl r_1 und N_2 Molekülen der Segmentzahl r_2 . Nach Übergang zu Volumenbrüchen φ

$$\varphi_i = \frac{r_i N_i}{r_1 N_1 + r_2 N_2} = \frac{r_i N_i}{N_g} \quad (2.2)$$

erhält man für die kombinatorische Mischungsentropie folgenden Ausdruck:

$$\Delta S_{comb} = -k_B N_g \left[\frac{\varphi_1}{r_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{r_2} \ln \varphi_2 \right] \quad (2.3)$$

N_g ist die Zahl der Gitterplätze, die nach dem Modell auch der Gesamtzahl der Segmente entspricht, und k_B die Boltzmannkonstante [6].

Zur Bestimmung der Mischungsenthalpie ΔH_m wird die Mischung als eine chemische Reaktion angenommen. Man betrachtet die Wechselwirkungsenergien ε_{12} zwischen Kettenbausteinen der Komponente 1 und Kettenbausteinen der Komponente 2 und jeweils untereinander (ε_{11} und ε_{22}). Die Änderung der Energie bei einer Mischung von beiden Komponenten ergibt sich dann wie folgt [7]:

$$\Delta \varepsilon_{12} = 0.5(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) - \varepsilon_{12} \quad (2.4)$$

Das Modell berücksichtigt also nur Paarwechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn mit der Energie ε_{ij} . Die Anzahl der verfügbaren Gitterplätze neben einem Polymer beträgt $z-2$. Entspricht $r_1 N_1$ der Gesamtzahl der Monomere von Komponente 1 und ist die Wahrscheinlichkeit, ein Monomer der Sorte 2 auf einem Gitterplatz vorzufinden gleich der Konzentration φ_2 , ergibt sich für die Mischungsenthalpie

$$\Delta H_m = r_1 N_1 \varphi_2 (z-2) \Delta \varepsilon_{12} \quad (2.5)$$

Mit

$$\chi \equiv \frac{(z-2) \Delta \varepsilon_{12}}{k_B T} \quad (2.6)$$

wird ein dimensionsloser Wechselwirkungsparameter – der sogenannte Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter – definiert.

Demnach kann die Mischungsenthalpie ΔH_m mit Wechselwirkungsparameter χ folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\Delta H_m = r_1 N_1 \chi k_B T \varphi_2 \quad (2.7)$$

oder mit **Gl. 2.2**

$$\Delta H_m = N_g \chi k_B T \varphi_1 \varphi_2 \quad (2.8)$$

Betrachtet man molare Größen, so erhält man molare Mischungsenthalpie ΔH_m^m

$$\Delta H_m^m = \frac{\Delta H_m}{n_g}; \quad n_g = \frac{N_g}{N_A}, \quad R = k_B N_A \quad (2.9)$$

$$\Delta H_m^m = \chi RT \varphi_1 \varphi_2 \quad (2.10)$$

Hier ist R die universielle Gaskonstante und N_A die Avogadro-Zahl. Nach Flory-Huggins ergibt sich mit **Gl. 2.3** und **Gl. 2.8** für die freie Mischungsenthalpie

$$\Delta G_m = k_B T N_g \left[\frac{\varphi_1}{r_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{r_2} \ln \varphi_2 + \chi \varphi_1 \varphi_2 \right] \quad (2.11)$$

Bei der Flory-Huggins-Theorie handelt es sich um eine „Mean-Field Theorie“, nach der nur Mittelwerte der verschiedenen Wechselwirkungen betrachtet werden. Mit anderen Worten wird das komplexe System aus verschlauften, wechselwirkenden Molekülen durch unabhängige Ketten in ihren ungestörten Knäueldimensionen beschrieben, die sich in einem gleichförmigen, mittleren Molekularfeld bewegen. Wie

erläutert, stammen die einzigen Beiträge zur freien Mischungsenthalpie entsprechend **Gl. 2.11** nur von der kombinatorischen Mischungsentropie und der Kontaktenergie der verschiedenen Komponenten. Im Grenzfall großer Molekulargewichte spielt die kombinatorische Mischungsentropie überhaupt keine Rolle mehr und die gesamte Thermodynamik reduziert sich auf eine Betrachtung des χ -Parameters. Andere entropische Mischungseffekte, die durchaus nennenswerte Beiträge haben können, wie beispielsweise veränderte Knäuelkonformationen, werden in dem einfachen Ansatz dagegen vernachlässigt. Um dies zu berücksichtigen, wird der enthalpische χ -Parameter χ_H formal um einen zusätzlichen entropischen Wert erweitert [8]:

$$\begin{aligned}\chi &= \chi_S + \chi_H \\ \chi &= a + \frac{b}{T}\end{aligned}\tag{2.12}$$

Dieser verallgemeinerte χ -Parameter beschreibt nun also eine Änderung der freien Energie. Nach **Gl. 2.12** ist der enthalpische Anteil umgekehrt proportional zu Temperatur, der entropische Term muss deshalb temperaturunabhängig sein. χ_S ist positiv, womit eine negative Exzessentropie ΔS^E verbunden ist. Empirisch ergeben sich weitere Abhängigkeiten von χ , wie z.B. eine Konzentrationsabhängigkeit.

Mit grundlegenden thermodynamischen Beziehungen kann χ in seine Anteile zerlegt werden. Der entropische Anteil beträgt demnach

$$\chi_S = \frac{\partial}{\partial T}(\chi T) = \chi + T \frac{\partial \chi}{\partial T}\tag{2.13}$$

Der Vergleich mit **Gl. 2.12** ergibt für den enthalpischen Anteil

$$\chi_H = -T \frac{\partial \chi}{\partial T}\tag{2.14}$$

Die Flory-Huggins-Theorie in der vorgestellten Form erlaubt nur die Vorhersage jeweils einer Art von Phasenübergang. Nach **Gl. 2.12** nimmt ein positiver χ_H -Beitrag (endotherme Mischungsenthalpie) beim Aufheizen ab und das System entmischt beim Abkühlen (engl. upper critical solution temperature, UCST). Andererseits wird das für Polymere typische Auftreten einer oberen Mischungslücke (LCST-Verhalten; siehe **Abbildung 2.1**) bei negativem χ_H vorhergesagt. Experimentell werden bei Polymerlösungen und -mischungen häufig beide Phänomene gleichzeitig beobachtet, was mit der einfachen Theorie nicht beschrieben werden kann. Zwar gab es Versuche, den χ -Parameter durch halbempirische Korrekturen zu erweitern, dies ermöglichte jedoch nur die Beschreibung, nicht aber die Vorhersage des Mischungsverhaltens.

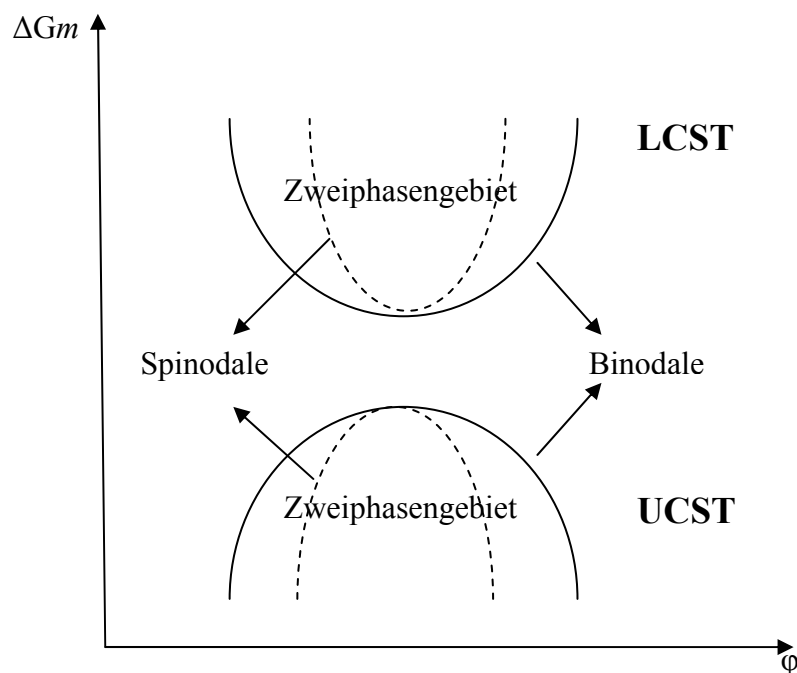


Abbildung 2.1. Phasendiagramm der Polymerblends für ein System mit LCST (lower critical solution temperature) oder mit UCST (upper critical solution temperature)

2.2. Das Löslichkeitsparameterkonzept

Ein halbempirisches Konzept zur Vorhersage der Verträglichkeit von Mischungskomponenten wurde von Hildebrand und Schulz auf der Grundlage der Flory-Huggins-Theorie vorgeschlagen [9]. Es basiert vereinfacht gesagt auf dem

Prinzip „Gleiches löst Gleiches“. Zunächst werden die Verdampfungsenthalpien der reinen Komponenten betrachtet. Um ein Molekül der Komponente i von der flüssigen zur Gasphase zu überführen, muss die Energie $z\varepsilon_{ii}$ aufgewendet werden. Bezieht man die molare Verdampfungsenergie ΔE_i^{vap} auf das Molvolumen V_{mi} , erhält man eine Wechselwirkungsenergie pro Volumen, die Kohäsionsenergiedichte e_i

$$e_i = \frac{\Delta E_i^{vap}}{V_{mi}} = \frac{N_A z \varepsilon_{ii}}{2V_{mi}} \quad (2.15)$$

Als Löslichkeitsparameter δ_i ist die Wurzel aus der Kohäsionsenergiedichte definiert:

$$\delta_i = \left(\frac{N_A z \varepsilon_{ii}}{2V_{mi}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.16)$$

Über die Löslichkeitsparameter δ sind also die Wechselwirkungsenergien der Homokontakte bestimmt. Um aber die Mischungsenthalpie bzw. den χ -Parameter berechnen zu können, muss auch die Wechselwirkungsenergie der Heterokontakte bekannt sein. Damit man nicht auf experimentelle Mischungsdaten angewiesen ist, greift man auf die Berthelot-Beziehung zurück:

$$\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_{11} \varepsilon_{22}} \quad (2.17)$$

Sie gilt für unpolare Spezies, deren Wechselwirkungen durch intermolekulare Dispersionskräfte dominant sind. Spezifische anziehende Wechselwirkungen werden in der Berthelot-Beziehung und damit auch im ursprünglichen Löslichkeitsparameterkonzept nicht erfasst.

Für $\Delta\varepsilon_{12}$ erhält man unter der Annahme, dass die Molvolumina der Komponenten $V_{m1} = V_{m2} = V_0 = N_A v_0$ gleich sind:

$$\begin{aligned}
\Delta\varepsilon_{12} &= 0.5(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) - \varepsilon_{12} \\
\Delta\varepsilon_{12} &= 0.5\left(\sqrt{\varepsilon_{11}} - \sqrt{\varepsilon_{22}}\right)^2 \\
\Delta\varepsilon_{12} &= \frac{V_0}{N_A z}(\delta_1 - \delta_2)^2
\end{aligned} \tag{2.18}$$

V_0 ist Gesamtvolumen und v_0 Referenzvolumen. Ersetzt man **Gl. 2.6** $z-2$ durch z , da es sich zunächst um kleine Moleküle handelt, ergibt sich der χ -Parameter zu

$$\chi = \frac{V_0}{RT}(\delta_1 - \delta_2)^2 \tag{2.19}$$

χ -Wechselwirkungsparameter ist nach diesem Ansatz immer positiv und hat eine inverse Temperaturabhängigkeit, entsprechend dem enthalpischen Term in der Flory-Huggins-Theorie [6].

Setzt man Wechselwirkungsparameter χ in **Gl. 2.10**, erhält man für die molare Mischungsenthalpie ΔH_m^m folgenden Ausdruck:

$$\Delta H_m^m = V_0(\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1 \varphi_2 \tag{2.20}$$

Anhand von **Gl. 2.20** ist erkennbar, dass in den meisten Fällen $\Delta H_m > 0$ wird (endothermer Prozeß). Lediglich im Fall $\delta_1 = \delta_2$ ergibt sich beim Mischen eine Enthalpieänderung von Null und damit gemäß der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (**Gl. 2.1**) unabhängig von der Entropieänderung ΔS_m ein negativer Wert von ΔG_m . Daraus resultiert eine von der Blendzusammensetzung unabhängige Phasenverträglichkeit und somit ein homogenes Blendsystem [10].

In **Abbildung 2.2** beobachtet man die Änderung der Verträglichkeit und damit zusammenhängend der Haftung in Abhängigkeit von dem Löslichkeitsparameter [11]. Eine Abhilfe besteht darin, der Mischung Blockcopolymere hinzuzufügen, deren Blöcke jeweils die Struktur der Mischungspartner aufweisen [12]. Die Erwartung ist,

dass diese Modifikatoren in die Grenzflächen wandern und jeweils mit den chemisch zugeordneten Phasen wechselwirken und Verschlaufungen bilden (siehe **Abbildung 2.3**). Auch hier kann man natürlich Blöcke verwenden, die nicht chemisch identisch mit den Komponenten sind, sondern mit diesen spezifische Wechselwirkungen auszubilden vermögen [13].

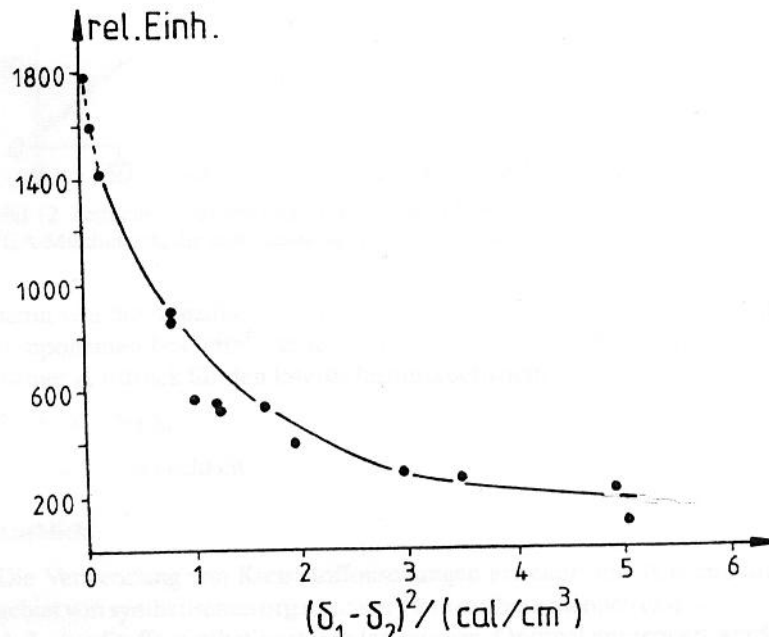


Abbildung 2.2. Abhängigkeit der Haftung von zwei chemisch unterschiedlichen Polymeren (in willkürlichen Einheiten) von der Differenz der Löslichkeitsparameter und damit von der Verträglichkeit [13]

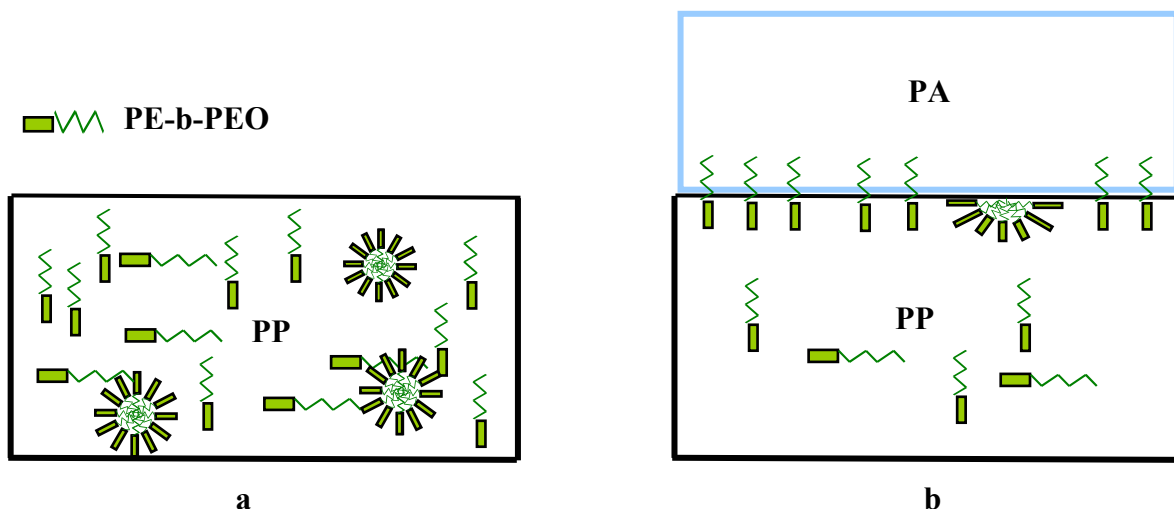


Abbildung 2.3. *Modelldarstellung der PP/HV-Mischungen*
 a. *Vor der Zusammenführung der PP- und PA-Schichten*
 b. *Nach der Zusammenführung der PP- und PA-Schichten*

2.3. Blockcopolymerer

Blockcopolymerer zeichnen sich in ihrer chemischen Struktur dadurch aus, dass mindestens zwei verschiedene Monomerbausteine sequentiell miteinander verknüpft sind. Das einfachste Sequenzmuster entspricht einem A/B-Diblockcopolymeren, in dem ein Kettenende des A-Blockes kovalent mit einem Kettenende des B-Blockes verbunden ist (vgl. **Abbildung 2.4**). Die Anbindung weiterer Blöcke führt über ein A/B/A-Triblockcopolymer zu $(A)_n$ -b- $(B)_m$ -Multiblock oder Segmentcopolymeren [14]. Des Weiteren sind kompliziertere Architekturen wie sternförmige Blockcopolymerer und die Beteiligung weiterer Monomerbausteine C möglich.

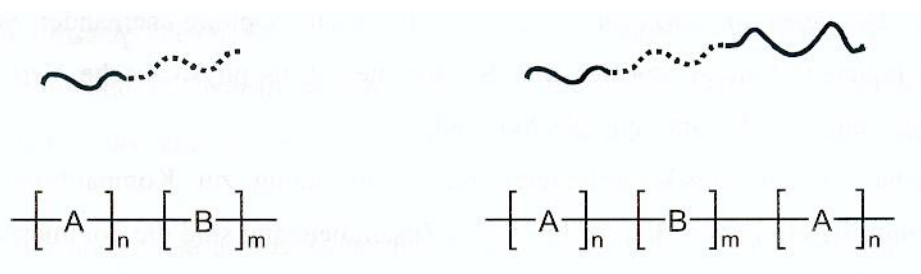


Abbildung 2.4. *Lineares AB-Diblockcopolymer und lineares ABA-Triblockcopolymer* [14]

In Abhängigkeit von den resultierenden Volumenverhältnissen (mittlere Blocklängen und mittlere Molekulargewicht des Blockcopolymeren), der Unverträglichkeit der einzelnen Polymerblöcke und der Temperatur sind verschiedene morphologische Strukturen möglich (Siehe **Abbildung 2.5**). Im Gleichgewichtszustand wird immer der Morphologietyp ausgebildet, bei dem die freie Energie des mikrophasenseparierten Zustandes ein Minimum annimmt [15]

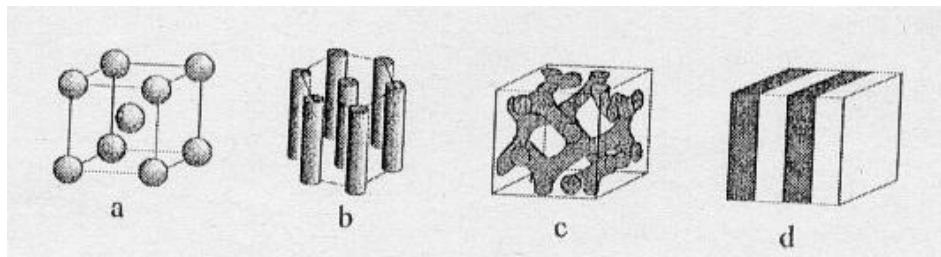


Abbildung 2.5. Gleichgewichtsmorphologien bei AB-Diblockcopolymeren mit zunehmendem Volumenanteil der Komponente A. Die A-Phase ist grau, die B-Phase ist weiß.
*a. Kubisch innenzentrierte (bcc) Kugeln,
 b. Hexagonal angeordnete Zylinder,
 c. Doppelter Gyroidgitter,
 d. Lamellen aus A und B.*

Amphiphile Blockcopolymeren bestehen aus hydrophilen und hydrophoben Blöcken. Hinsichtlich des prinzipiellen Aufbaus besitzen sie damit eine recht hohe Ähnlichkeit mit niedermolekularen Tensiden. Dies spiegelt sich auch in ihren Eigenschaften wider. Amphiphile Blockcopolymeren aggregieren zu mizellaren Strukturen. Dies erfordert eine Mindestkonzentration ähnlich der kritischen Mizellkonzentration (CMC) an Tensidmolekülen in einer Lösung [16,17].

Die amphiphilen Eigenschaften von Blockcopolymeren in Lösung stehen in Analogie zu den niedermolekularen Tensiden und bilden die Grundlage für viele Anwendungen [18]. Allgemein werden amphiphile Blockcopolymeren zur Stabilisierung kolloidaler Dispersionen und als tensidische Komponente in der Emulsionspolymerisation eingesetzt. Darüber hinaus dienen sie dazu, inkompatible Phasen miteinander verträglich zu machen [19].

2.3.1. Mikrophasenseparation in Blockcopolymeren

Für die Phasenseparation von Blockcopolymeren gelten prinzipiell dieselben thermodynamischen Betrachtungen wie für Polymerblends. Der Unterschied liegt lediglich in der kovalenten Verknüpfung der einzelnen Polymerblöcke. Somit kommt es anstatt der Makrophasenseparation zu einer Mikrophasenseparation [7]. Die Anwesenheit eines teilkristallinen Blocks erhöht die Komplexität der Mikrophasenseparation. Man findet bei diesen Polymeren ein Wechselspiel zwischen Kristallisation und Mikrophasenseparation. Allgemein tendieren die teilkristallinen Blockcopolymeren zur Ausbildung lamellarer Strukturen selbst in Strukturen, deren kristalliner Bestandteil nur 12 % ausmacht. Die Lage der kristallinen Lamellen zur Phasengrenze wird in der Literatur uneinheitlich beschrieben. Es gibt die Möglichkeit einer senkrechten und einer parallelen Orientierung der kristallinen Lamellen zur Phasengrenze, wie es in **Abbildung 2.6** gezeigt ist [7].

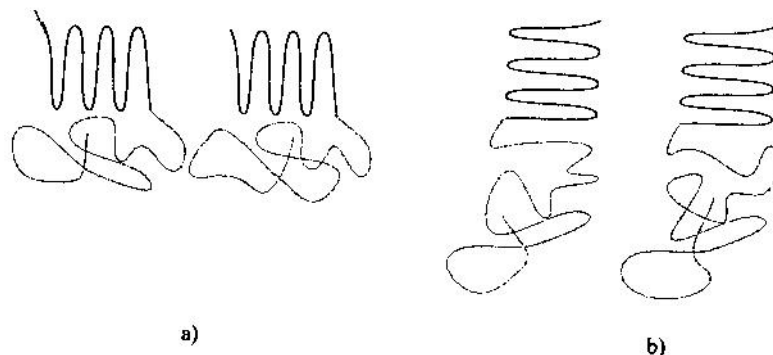


Abbildung 2.6. Schematische Darstellung der kristallinen Lamellen in Diblockcopolymeren mit Kettenfaltung a) senkrecht zur Phasengrenze b) parallel zur Phasengrenze [7]

Eine Folge der Mikrophasenseparation in Blockcopolymeren ist die Ausbildung von Mikrodomänen der jeweiligen Blöcke, die in der Größenordnung der Trägheitsradien der Polymere liegen. Konsequenz dieser Mikrophasenseparation sind dreidimensionale Strukturen. Entscheidend für die Bildung der Domänen ist die Balance dreier physikalischer Faktoren. In Zweiblockcopolymeren mit den Komponenten A und B führen die ungünstigen, abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den einzelnen

Komponenten zur Ausbildung geordneter Domänen und haben zur Folge, dass das Verhältnis zwischen Grenzfläche und Volumen möglichst klein gehalten und damit ein möglichst kleiner Durchmischungsbereich (Zwischenphase, Interphase) realisiert wird. Diesem enthalpischen Effekt wirken zwei entropische Effekte entgegen. Zum einen bewirkt die Streckung bzw. die Stauchung der Polymerblöcke in der jeweiligen Phase einen Verlust an konformativer Entropie. Zum anderen bewirkt die Lokalisierung der A/B-Verknüpfungen in AB-Zweiblockcopolymeren an den A/B-Phasengrenzflächen einen zusätzlichen Verlust der Entropie. Erst dieses Wechselspiel zwischen den gegenläufig wirkenden enthalpischen und entropischen Effekten führt im Gleichgewicht zur Ausbildung einer thermodynamisch stabilen, mikrophasenseparierten Struktur [7].

2.3.2. Phasenvermittlungsmechanismus der Blockcopolymeren

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 [20]. Dies nennt man sowohl „verträglich machen“, „Compatibilisieren“ des Blends als auch „Verlangsamen bzw. Retardieren“ der Phasenseparation, wobei der physikalische Hintergrund die Herabsetzung der Oberflächenenergie zwischen den Phasen ist [21]. Das Blockcopolymer segregiert an die Phasengrenzen der Domänen und sorgt für eine stärkere Phasenankopplung aneinander. Deshalb finden Blockcopolymerer breite Anwendung zur Compatibilisierung von Blends [15].

Der Effekt des Blockcopolymeren als Phasenvermittler beruht auf der „statistischen Mechanik im Gleichgewichtszustand“ [22,23]. 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 [22]. Allerdings lässt sich erwarten, dass aufgrund der Mischungsenthalpie und –entropie des Blockcopolymeren eine mizellare Struktur entsteht [24,25] (siehe **Abbildung 2.7**). Dabei bildet der mit

der jeweiligen Matrix weniger verträgliche Block den Mizellkern und der mit der Matrix verträgliche Block weist nach außen zur Matrix.

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 der Mitte von **Abbildung 2.8** schematisch dargestellt. Die Lokalisierung der Blöcke in der Grenzphase reduziert nicht nur die Kontakte zwischen ungleichartigen Segmente von Blockcopolymeren und Homopolymeren sondern verdrängt Homopolymermoleküle von der Grenzfläche. [22]. Dies bedeutet eine Verringerung der Grenzflächenspannung zwischen den beiden Polymerphasen.

Aufgrund gegenseitig wirkender enthalpischer und entropischer Effekte beobachtet man eine Konkurrenz zwischen der Lokalisierung des Blockcopolymeren in der Grenzfläche und der Mizellenbildung (vgl. Situationen in **Abbildung 2.8** links und rechts). Die Summe dieser Effekte führt zur Reduzierung der freien Mischungsenthalpie und bei nicht zu hohen Blockcopolymerkonzentrationen zur bevorzugten Lokalisierung des Blockcopolymeren an der Polymeroberfläche [22,26].

Die freie Mischungsenthalpie ist eng mit der Grenzflächenspannung verbunden. Durch eine Herabsetzung der Grenzflächenspannung werden die beiden Homopolymere miteinander verträglich gemacht (vgl **Abbildung 2.8** Mitte). Eine besonders günstige Situation läge vor, wenn das Blockcopolymer die Grenzflächenspannung auf Null reduzierte. Allerdings ist die Abnahme der Grenzflächenspannung durch die Mizellenbildung und/oder Sättigung der Grenzfläche limitiert [27,28].

Die oben zitierten Betrachtungen gelten streng genommen nur für Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht [30]. Allerdings ist es zu berücksichtigen, dass das thermodynamische Gleichgewicht unter realen Arbeitsbedingungen nicht erreicht wird.

Aus diesem Grund ist es von großer Bedeutung, die Auswirkung der Zugabe von Blockcopolymeren auf die Dynamik der Phasenseparation zu untersuchen [29].

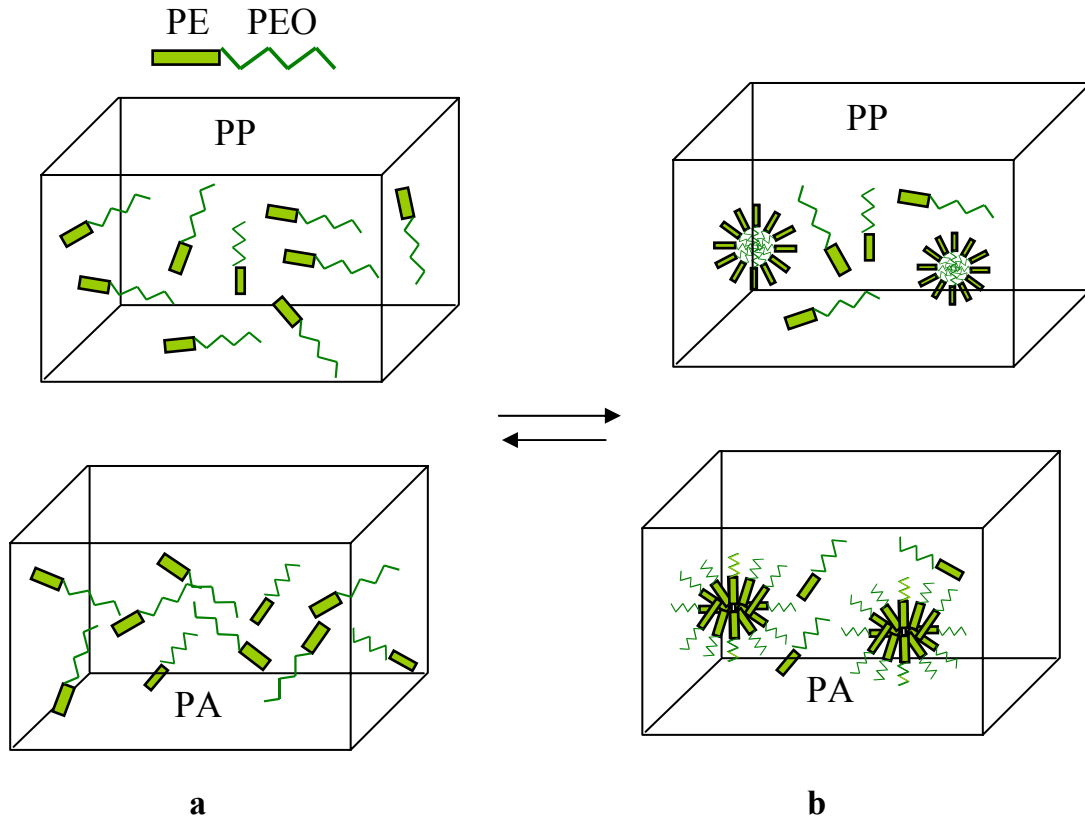


Abbildung 2.7. Schematische Darstellung der Haftvermittler-Verteilung im Matrixpolymer PP und PA
 a. Statistische Verteilung
 b. Mizellen-Ausbildung

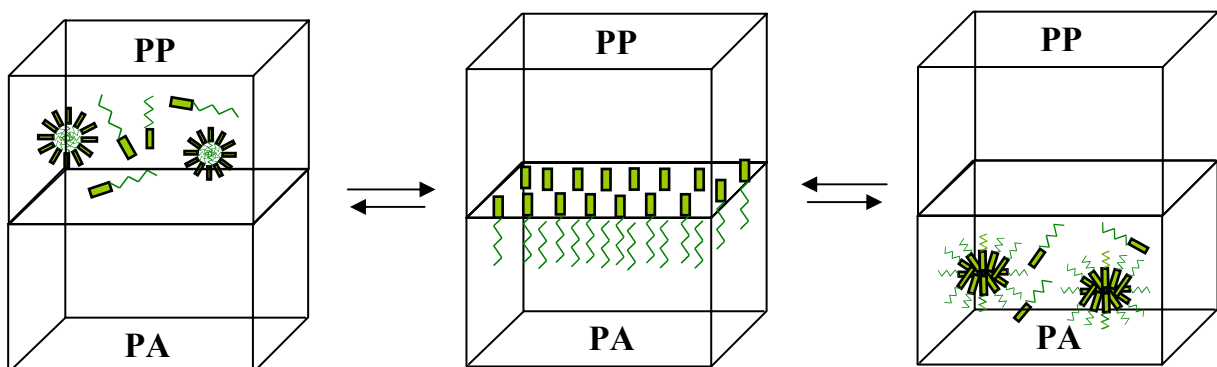


Abbildung 2.8. Das Gleichgewicht der Haftvermittler-Anreicherung an der Grenzfläche

2.4. Rheologische Aspekte der Blendaufbereitung

Zur industriellen Produktion der Polymerblends verwendet man u.a. Extrudermaschinen. Der Grund hierfür ist u.a. darin zu sehen, dass kein neuer Herstellungsprozess mit der anschließenden Aufbereitung für eine neue polymerisierbare Verbindung notwendig ist, sondern lediglich ein Mischaggregat (wie z.B. der Doppelschneckenextruder) erforderlich ist, um ein anwendungstechnisch optimiertes Polymerblend herzustellen [31].

Bei der Aufbereitung, Herstellung und Formgebung der Polymerblends nutzt man deren Deformations- und Fließeigenschaften aus. Polymere Werkstoffe in Granulat- oder Pulverform werden in Extrudermaschinen geschmolzen und Deformationsbeanspruchungen ausgesetzt. Bei der Deformationsbeanspruchung eines Materials kann nach **Abbildung 2.9** zwischen den drei Grundbeanspruchungen unterschieden werden. Zug- und Druckbeanspruchungen wirken senkrecht auf die Oberfläche einer Probe bzw. eines Volumenelementes. Dagegen wirkt eine Schubspannung quer zur Oberflächennormalen. Die Größe der Beanspruchung wird durch die Spannung τ_{ij} , d.h. die auf die Wirkfläche A_j bezogene Kraft F_i , beschrieben. Die Indizes bezeichnen jeweils die Raumrichtungen der Kraft (i) bzw. der Oberflächennormalen (j). Entsprechend bezeichnen Spannungen mit gleichen Indizes Druck- bzw. Zugbelastungen, während ungleiche Indizes auf eine Schubspannung hindeuten.

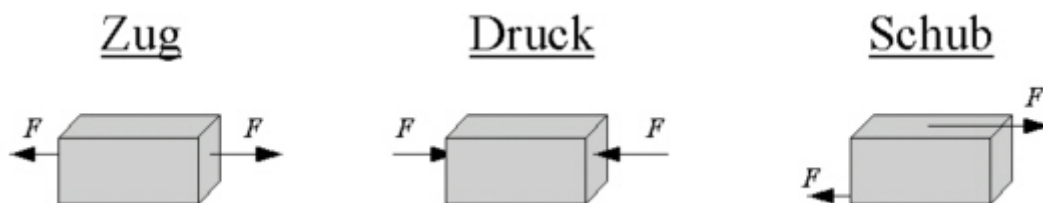


Abbildung 2.9. Grundlegende Deformationsbeanspruchungen [32]

Die Untersuchungen über die Art und Weise, wie die Polymere deformieren und der Deformation (Viskosität) widerstehen, sind für die Optimierung der Verarbeitungsprozesse von polymeren Werkstoffen von enorm großer Bedeutung.

Das Wort Rheologie leitet sich aus dem griechischen Wort rheos = fließen ab. Damit ist Rheologie als die Wissenschaft vom Fließen zu verstehen. Fließen ist eine fortwährende Deformation eines Materials unter Einwirkung äußerer Kräfte [32]. Ursprünglich war die Rheologie die Wissenschaft vom Fließverhalten von Flüssigkeiten und Gasen, umfasst aber mittlerweile das zeitabhängige Deformations- und Fließverhalten aller Stoffe einschließlich Festkörper [6].

Nachdem die theoretischen Grundlagen und genaue, einfach zu handhabende Rheometer verfügbar waren, konnte sich die Rheologie in den letzten Jahren zu einer Charakterisierungsmethode für immer komplexere Polymersysteme entwickeln. So ist es mittlerweile möglich, aus rheologischen Untersuchungen bei linearen Homopolymeren das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung [33], bei unmischbaren Polymerblends die Verteilung und Größe der verschiedenen Phasen (Morphologie) und Grenzflächen in Mehrphasensystemen und die Grenzflächenspannung zu bestimmen [34]. Darüber hinaus dienen die Messdaten aus rheologischen Untersuchungen zur Erstellung des Phasendiagramms [35,36] sowie zur Bestimmung der Phasenseparation [37] und dadurch zur Optimierung der Verarbeitungsprozesse.

Im Hinblick auf die Aufbereitungs- bzw. Verarbeitungstemperaturen, bei denen die Blends im Schmelzzustand vorliegen, ist es zweckmäßig, die Schmelztypen kurz zu erläutern. Dabei unterscheidet man zwischen quasi homogenen und mehrphasigen Schmelzen. Bei den quasi homogenen Schmelzen handelt es sich um Blends aus Komponenten mit dem gleichen chemischen Aufbau der Monomereinheit, aber unterschiedlicher mittlerer Molmasse und/oder unterschiedlicher Molmassenverteilung. Solche Mischungen sind in der Regel einphasig.

Beim Einmischen einer niedermolekularen Polymers (z.B. PE) in ein Basispolymer (z.B. PP) kann trotz des unterschiedlichen chemischen Aufbaus sich ein einphasiges System ausbilden. In der Literatur [38] ist zwar beschrieben, dass PP und PE aufgrund des unterschiedlichen chemischen Aufbaus und der unterschiedlichen Kristallinität miteinander nicht mischbar sind, insbesondere wenn die Molmasse der beiden Polymere groß ist. Jedoch könnte man für den Fall, dass eine der beiden Komponenten (z.B. PE) niedermolekular ist, eine homogene Mischung aus PP/PE erhalten.

Blends aus unterschiedlich aufgebauten Makromolekülen sind dagegen nur ausnahmsweise noch einphasig. Weitaus öfters bilden sich bei Blends aus unverträglichen Polymeren verschiedene Phasen aus (siehe **Gl. 2.1** in **Kapitel 2.1**). Sind beide Komponenten unverträglich, liegen zwei Phasen vor. In der Mischung von zwei teilverträglichen Polymeren sind die Einzelphasen vielmehr selbst homogene Mischungen, in denen jeweils eine Komponente überwiegt [39]. Falls eine der beiden Komponenten nur in geringer Konzentration vorhanden ist, liegt sie meistens in Form von kleinen Tröpfchen in der anderen Komponente verteilt vor. Ein solches System kann als Emulsion aufgefasst werden [31].

Beim Mischen von Polymerschmelzen muss zwischen distributivem und dispersivem Mischen unterschieden werden (siehe **Abbildung 2.10**).

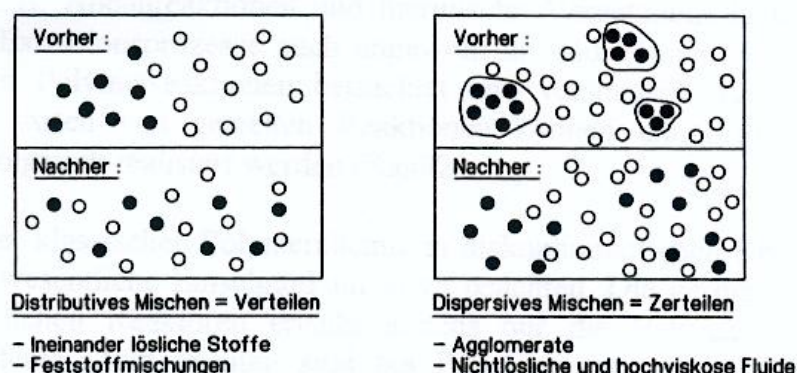


Abbildung 2.10. *Distributives und dispersives Mischen* [40]

Beim distributiven Mischen (Verteilen) finden Platzwechselfvorgänge aufgrund von Umlagerungen der durch Scherung und Dehnung ausgeformten Partikel statt. Man

erzielt also eine mehr oder weniger gute Verteilung. Eine solche Betrachtung war bisher nur für die Mischungen von verträglichen flüssigen Komponenten von Bedeutung. Im Bereich der Kunststoffe gilt dies vor allem für die Aufbereitung von mehrphasigen Polymerblends [40].

Zur Beschreibung des Verteilvorgangs während des Extrusionsprozesses eignet sich die Scherdeformation γ [41,42]. Zweckmäßigerweise betrachtet man dabei die gemittelte Scherdeformation γ , welche sich durch Multiplikation der mittleren Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ mit der mittleren Verweilzeit $t_s(\gamma)$ in einzelnen Schneckenabschnitten ergibt (**Gl. 2.21**):

$$\gamma = \dot{\gamma} \cdot t_s(\gamma) \quad (2.21)$$

Unter dispersivem Mischen wird das Zerteilen von Partikeln oder Agglomeraten verstanden. Diese werden in einem Schubspannungsfeld der sie umgebenden Schmelze in ihrer Größe reduziert. Dabei werden viskose Partikel zuerst gedehnt, bis sie schließlich spontan in mehrere kleine Partikel zerfallen [40] (Tropfendehnung – Fluidfadenbildung – Fadenzerfall zu kleinen Tropfen). Der Zerteilerfolg ist eine Funktion der Schubspannung und der ihrer Einwirkzeit auf die zu zerteilenden Partikel. Erst wenn die disperse Phase des Blends in hinreichend kleine Domäne zerteilt ist, vergrößert sich die Grenzfläche in ausreichendem Maße [41,43].

2.5. Aspekte der Adhäsion

Eine Voraussetzung bei der Entwicklung von Verbundwerkstoffen ist die Haftung zwischen den Phasen des Verbundes. Nur so gelingt es, die Eigenschaften gegenüber den einzelnen Werkstoffpartnern in gewünschter Weise zu verbessern. Aus diesem Grund ist das Thema Haftung ein Schwerpunkt in der Verbundwerkstoffforschung.

Die Adhäsion (Haftung) ist die wichtigste Eigenschaft von coextrudierten Mehrschichtverbunden. Dieser Begriff umschreibt einen komplexen Vorgang an der

Phasengrenze der beteiligten Partner [44]. Unter Haftung versteht man das aus zwischenmolekularen Wechselwirkungen resultierende Phänomen, das als Widerstand gegenüber einer trennenden Beanspruchung des Verbundes auftritt. Die Adhäsion $\vec{\sigma}_H$ als quantitative Größe wird definiert als Quotient aus der in der Grenzflächenschicht zur Überwindung der Haftung erforderlichen inneren Kraft \vec{F}_i und der beim Bruch gebildeten wahren Oberfläche A_w :

$$\vec{\sigma}_H = \frac{\vec{F}_i}{A_w} \quad (2.22)$$

Diese Größe entzieht sich der direkten Bestimmbarkeit. Da ferner eine Vielzahl von Faktoren berücksichtigt werden muss, wird sehr oft die experimentell bestimmte Festigkeit angegeben, die als Verbundfestigkeit $\vec{\sigma}_v$ bezeichnet wird. Dieser Wert ist gleich der äußeren Kraft \vec{F}_a , die pro Einheit der geometrischen Oberfläche A_g aufgebracht werden muss, um den Verbund an der Phasengrenze zu lösen.

$$\vec{\sigma}_v = \frac{\vec{F}_a}{A_g} \quad (2.23)$$

Diese Definition steht im weiteren Sinne für die Haftfestigkeit. Die zur Haftung führenden Mechanismen zwischen flüssigen und festen bzw. zwischen festen Phasen werden unter dem Begriff Adhäsion zusammengefasst. Adhäsion wird als Zustand einer sich zwischen zwei im Kontakt tretenden kondensierten Phasen ausgebildeten Grenzschicht definiert [45].

Für eine gute Haftung müssen die folgenden Grundvoraussetzungen erfüllt sein [46]:

- Guter Kontakt zwischen den Körpern,
- keine Grenzschichten,
- Vermeidung von Spannungskonzentrationen, die zur Enthftung führen können.

Diese Forderungen sind mit einer großen Zahl von Faktoren korreliert, welche die Mechanismen der Adhäsion bestimmen. Diese Faktoren sind in verschiedenen Modellen und Theorien zusammengefasst [47].

2.5.1. Adhäsionstheorien

Haftungsphänomene wurden und werden in vielen industriellen Anwendungsfällen empirisch behandelt. Dies liegt zum Teil in den zahlreichen chemischen, physikalischen und mechanischen Faktoren begründet, welche die Festigkeit eines Verbundes wirken bestimmen. Die Suche nach der Ursache des Phänomens Haftung hat zur Entwicklung von verschiedenen Theorien zur Erklärung der Vorgänge in Grenzflächen geführt. Aus dieser Tatsache heraus lässt sich bereits ableiten, dass keines der vorhandenen Modelle allein zur vollständigen Erklärung der Adhäsion imstande ist [48].

Nachfolgend wird auf vier Adhäsionsmodelle näher eingegangen, die zur Interpretation der Adhäsion an der Phasengrenze herangezogen werden. Sie sind in **Abbildung 2.11** schematisch veranschaulicht.

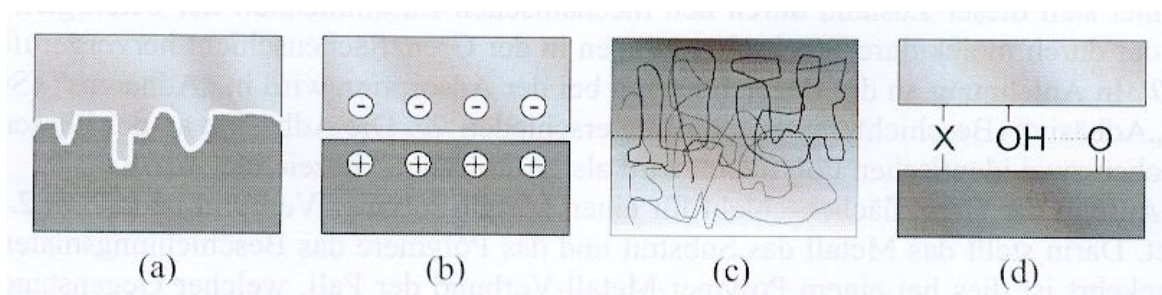


Abbildung 2.11. Schematische Darstellung der Adhäsionsmechanismen:
(a) mechanische Verankerung; (b) elektrostatische Theorie;
(c) Diffusionstheorie; (d) Adsorptionstheorie [49]

Ausgangspunkt für die einzelnen Modellansätze ist die Definition der Adhäsion als diejenige Kraft, die aufgebracht werden muss, um zwei innig miteinander verbundene Körper zu trennen.

Die mechanische Formschlusstheorie beschreibt das Eindringen des Adhäsivs in die Oberflächenporen, die durch Aufrauhen der Oberfläche geschaffen wurden.

Die elektrostatische Theorie basiert auf einem Ladungstransfer an den Grenzflächen mit der Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht als dessen Konsequenz.

Die Diffusionstheorie betrachtet die Interdiffusion und Verhakungen polymerer Makromoleküle als wichtigstes Element der Wechselwirkung der Grenzflächen [45].

Das Adsorptions- oder thermodynamische Modell ist heutzutage die am meisten angewandte Hypothese zur Erklärung von Adhäsionsphänomenen. Sie beruht auf einer grenzflächenenergetischen Betrachtung, die sich über Oberflächenspannungen von Fluiden und Festkörpern sowie über Benetzungsphänomene definiert [50-57].

2.5.2. Benetzung, Adhäsion und Haftung

Ober- und Grenzflächenphänomene spielen bei vielen technischen Prozessen eine bedeutende Rolle, z.B. bei der Coextrusion, beim Verkleben, beim Lackieren oder beim Mehrkomponentenspritzgießen. Oberflächenspannungen bestimmen dabei die adhäsive Haftung und die Benetzung.

Unter einer Oberfläche versteht man die sichtbare Fläche einer Flüssigkeit oder eines Festkörpers, die an ein undefiniertes Gas z.B. die Umgebungsluft grenzt. Der Begriff Grenzfläche bezeichnet die Fläche zwischen zwei festen oder flüssigen bzw. festen gegen flüssige Phasen.

Kommen zwei Medien in Kontakt bildet sich eine Grenzfläche aus. Diese ist dadurch gekennzeichnet, dass in der Kontaktfläche die Oberflächen der Substrate als freie Oberflächen verschwinden und eine Grenzfläche entsteht. Die Größe dieser verbleibenden Wirkung wird durch die Grenzflächenspannung bestimmt. Die Grenzflächenspannung kann nicht auf direktem Wege gemessen werden.

Ursache für die Oberflächenspannung sind Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen (siehe **Abbildung 2.12**). Im Inneren ist die resultierende Kraft im Mittel Null und das Molekül befindet sich im Gleichgewicht. Wenn ein Molekül an der Flüssigkeitsoberfläche betrachtet wird, fehlt ein Teil der Wechselwirkungen mit anderen Molekülen. Es findet eine Wechselwirkung mit den Molekülen des z.B. darüberliegenden Gases statt. Als resultierende Kraft wirkt auf das Molekül an der Oberfläche eine nach innen, senkrecht zur Oberfläche gerichtete Kraft. Daher bilden Flüssigkeiten Formen, die durch die kleinstmögliche Oberfläche charakterisiert sind z.B. Tropfen [58].

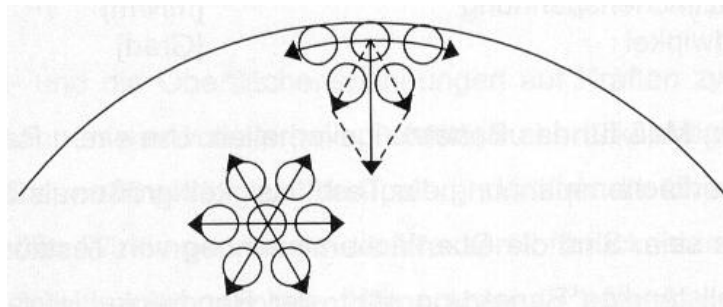


Abbildung 2.12. Entstehung der Oberflächenspannung [58]

Um die Moleküle aus dem Inneren der Flüssigkeit an die Oberfläche zu bringen, muss gegen die Resultierende der Molekülkräfte Arbeit geleistet werden. Die Größe der Arbeit (ΔW) bezogen auf die dabei gebildete Fläche (ΔA) ist die Oberflächenspannung γ . Die zu leistende Arbeit entspricht einer Energie, daher spricht man auch von einer Oberflächenenergie. Beide Ausdrücke, die Oberflächenspannung und die Oberflächenenergie, sind gleichbedeutend. Die Dimension ist mN/m ($1 \text{ mN/m} = 1 \text{ mJ/m}^2 = 1 \text{ dyn/cm} = 1 \text{ erg/cm}^2$)

$$\gamma = \frac{\Delta W}{\Delta A} \quad (2.24)$$

Zur Messung der Oberflächenspannung verwendet man verschiedene Verfahren. Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten oder Polymerschmelzen kann direkt

gemessen werden. Oberflächenspannungen von Festkörpern lassen sich nur indirekt messen. Dabei wird bei allen Methoden der Winkel einer mit der Festkörperoberfläche in Kontakt gebrachten Testflüssigkeit, deren Oberflächenspannung bekannt ist, bestimmt. Häufig handelt sich um einen Tropfen. Der Winkel, den die an die Tropfenoberfläche geneigte Tangente mit der Festkörperoberfläche bildet, wird als Randwinkel Θ , Kontaktwinkel oder Benetzungswinkel bezeichnet [58]. Die Grenzflächenspannung wird durch die Gleichung von Young beschrieben (**Abbildung 2.13**) [59]:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos \Theta \quad (2.25)$$

mit	γ_{SV}	Festkörperoberflächenspannung [mN/m]
	γ_{LV}	Flüssigkeitsoberflächenspannung [mN/m]
	γ_{SL}	Grenzflächenspannung [mN/m]
	Θ	Randwinkel [Grad]

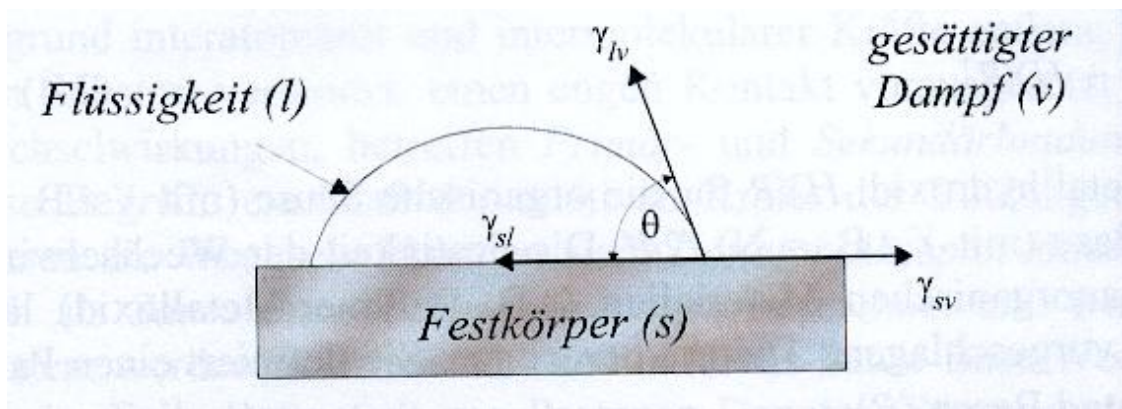


Abbildung 2.13. Flüssigkeitstropfen auf einer Festkörperoberfläche im Gleichgewicht [59]

Der Randwinkel ist ein Maß für das Benetzungsverhalten und die Wechselwirkungen zwischen Substrat-Flüssigkeit.

3. Modellstudien zur substratgetriebenen Haftvermittler-Anreicherung an PP/HV-Blends durch Filmgießen aus der Lösung

Kenntnisse über die Grenzflächeneigenschaften sind für heterogene Polymersysteme von besonderem Interesse, da (1) die Grenzflächenspannung ein Maß für die Nichtverträglichkeit der jeweiligen Komponente darstellt; (2) die Grenzflächenvolumen in nichtmischbaren Systemen unter bestimmten Umständen einen nichtvernachlässigbaren Anteil besitzt; und (3) die Grenzfläche die Endeigenschaften bei der Applikation des Materials mitbestimmt [60-62]. Im Falle nichtmischbarer Polymersysteme kommt der Phasengrenze eine besondere Bedeutung zu. In diesem Zusammenhang ist das Mischungsverhalten ein weiterer wichtiger Aspekt, der mitberücksichtigt werden soll.

Mischungsverhalten zeigt die Mischbarkeit der unterschiedlichen Polymerkomponenten unter stationären Bedingungen. Zeitgleich liefert das Mischungsverhalten Hinweise darüber, ob das System bestehend aus unterschiedlichen Komponenten unter Einwirkung äußerer Kräfte gezielt zur Phasenänderung geführt werden könnte. Im Klartext stehen die Oberflächen- und Bulkeigenschaften im engen Zusammenhang, deren einzelne und gemeinsame Aspekte im Detail untersucht werden sollen.

Im Zusammenhang mit der Herstellung von Polypropylen (PP) / Polyamid (PA)-Laminaten, deren Zwischenschichthaftung 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. Diesbezüglich wurden 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.

3.1. Thermische Charakterisierung von PP/HV-Blends durch Filmgießen aus der Lösung

Die Polymere werden im Zuge der Verarbeitung thermischen und mechanischen Beanspruchungen unterworfen. Aus diesem Grund ist es für die Verarbeitung von praktischer Bedeutung, das thermische Phasenverhalten der Polymere zu untersuchen. Durch wärmeflusskalorimetrische (DSC) Messungen kann man das Mischungs- bzw. Phasenverhalten der Blends beurteilen.

In dieser Stelle wird zunächst auf die DSC-Messergebnisse der auf Teflon- und Glas-Oberflächen filmgegossenen PP/HV-Blends eingegangen. Durch thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde sichergestellt, dass die Filme lösungsmittelfrei sind.

Die beim ersten Aufheizen erhaltenen DSC-Kurven (1. Heizlauf) zeigen die Phasenübergänge für ein binäres System bestehend aus PP und Haftvermittler, welches aus Lösung durch Filmgießen und langsames Abdampfen des Lösungsmittels (o-Dichlorbenzol) hergestellt wurde. Demgegenüber zeigt das Thermogramm des 2. Heizlaufes das aus der Schmelze durch Abkühlen erhaltene System und die dabei stattfindende Entmischung der beiden Komponenten. Um die Messergebnisse der durch Filmgießen und Schmelzecom-poundierung hergestellten Blends einander gegenüberzustellen, soll die thermische und herstellungstechnische Vorgeschichte ausgeschaltet und nur die 2. Heizläufe in die Diskussion einbezogen werden. Aus diesem Grunde wurden die filmgegossenen PP/HV-Blends von -10°C auf 160°C aufgeheizt und anschließend eine Minute bei dieser Temperatur gehalten. Aus den Heizkurven wurden über das Phasenverhalten der Blends unter stationären Bedingungen Aussagen getroffen. Dabei wurden die Kristallitschmelztemperaturen aus den endothermen Peakmaxima bestimmt. Bei jeder Abbildung sind oben die DSC-Messkurven des reinen Haftvermittlers und des reinen Polypropylens wiedergegeben, welche als Vergleichsbasis dienen. Die Aufheizkurven sind in entsprechenden Thermogrammen nach steigendem Haftvermittler-Gehalt angeordnet.

Bei der Betrachtung des DSC-Thermogramms von reinem HV 920 in **Abbildung 3.1** Kurve 1 fällt auf, dass ein endothermer Schmelzpeak im Bereich von 30-40⁰C und ein zweiter im Bereich von 85-95⁰C auftreten. Der erste Schmelzpeak (30-40⁰C) wird dem PEO-Block und der zweite Schmelzpeak (85-95⁰C) dem PE-Block des Haftvermittlers zugeordnet. Der auf den PE-Block zurückgeführte Schmelzendothem bei (85-95⁰C) zeigt einen Doppelpeak. Das liegt daran, dass der PE-Anteil im PE/PEO-Blockcopolymeren unterschiedliche Kristallitlamellendicken aufweisen. Die Kristallitschmelztemperatur des reinen PP liegt bei ca. 140⁰C.

Wie aus den **Abbildungen 3.1** und **3.2** (Kurve 3 bis einschl. 7) hervorgeht, zeigen die PP (RB501BF)/HV920-Blends, welche durch Filmgießen auf Teflon-Oberflächen hergestellt wurden, sowohl beim ersten als auch beim zweiten Aufheizprozess unabhängig von der Blendzusammensetzung nur einen Schmelzpeak bei ca. 140⁰C. Auffallend ist, dass allein bei der 80/20-Mischung (w/w) bei 90-95⁰C eine kleine Schulter auftritt, die dem Aufschmelzen des PE aus dem Haftvermittler zugeordnet wird. Dies bedeutet, dass zumindest bei dieser HV-Konzentration ein entmischtes System mit HV-Phase vorliegt.

Die durch Filmgießen auf eine Glas-Oberfläche hergestellten Blends zeigen ein ähnliches Phasenverhalten (vgl. **Abbildung 3.3** und **3.4**).

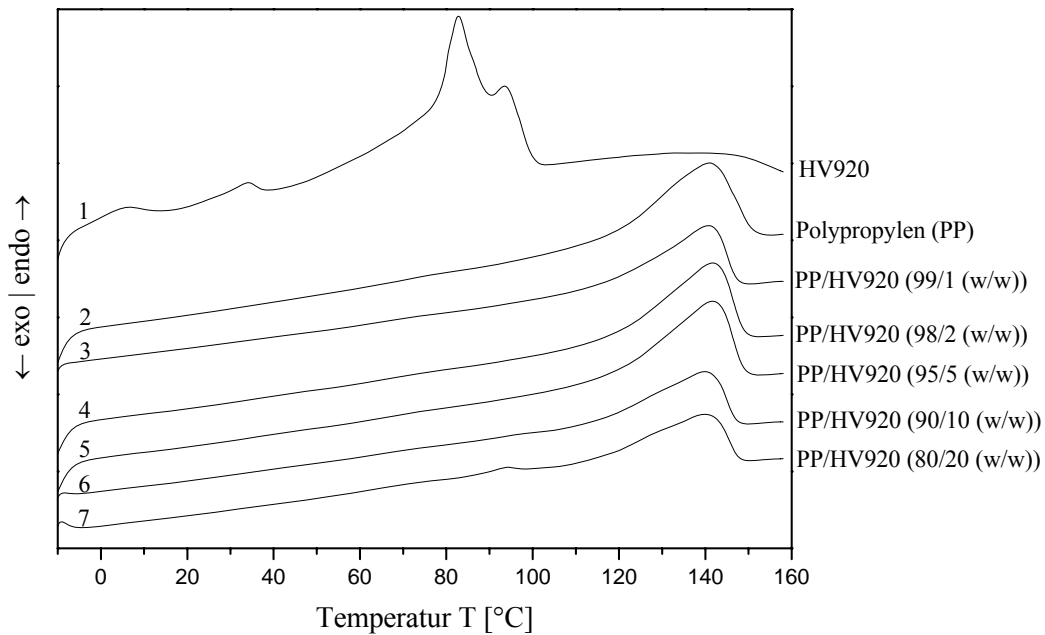


Abbildung 3.1. DSC-Thermogramme (1. Heizlauf, Heizrate 20 K/min) von auf Teflon-Oberflächen filmgegossenen Blends aus Polypropylen (RB501BF) und PE-b-PEO Haftvermittler (HV 920). Zum Vergleich die Thermogramme von PP und HV 920

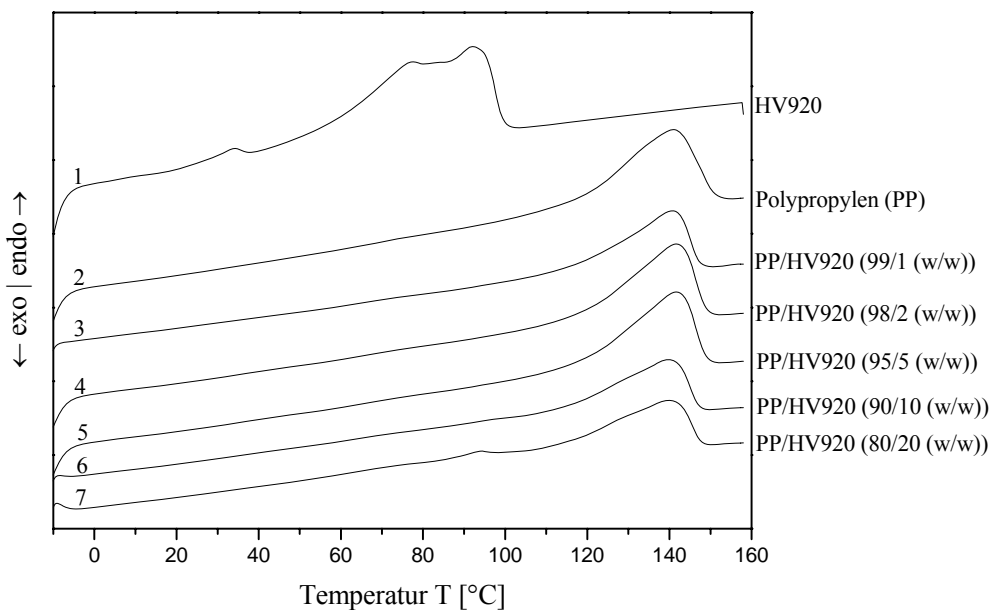


Abbildung 3.2. DSC-Thermogramme (2. Heizlauf, Heizrate 20 K/min) von auf Teflon-Oberflächen filmgegossenen Blends aus Polypropylen (RB501BF) und PE-b-PEO Haftvermittler (HV 920). Zum Vergleich die Thermogramme von PP und HV 920

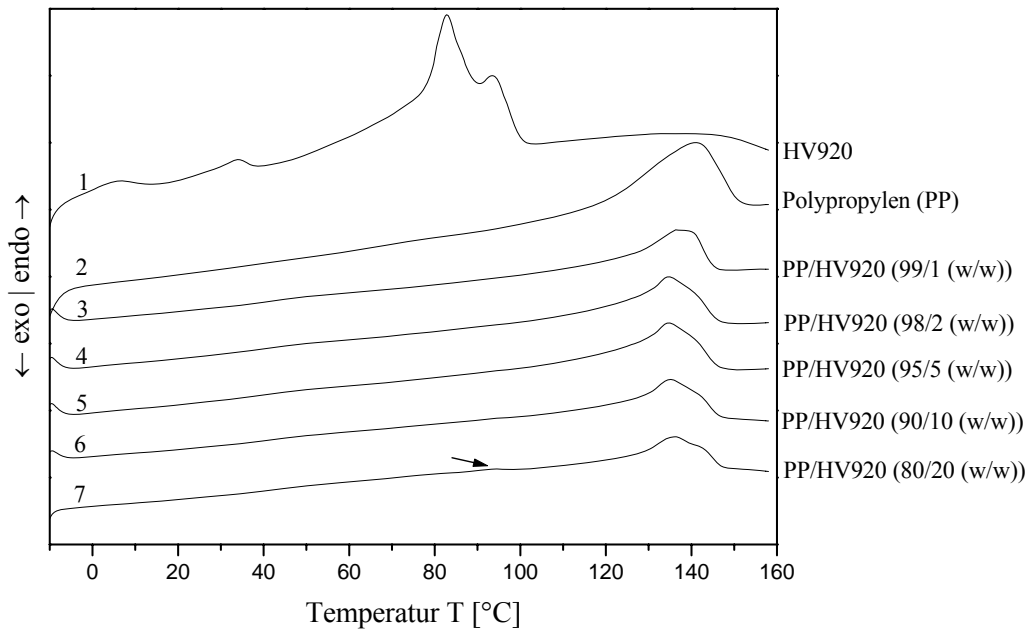


Abbildung 3.3. DSC-Thermogramme (1. Heizlauf, Heizrate 20 K/min) von auf Glas-Oberflächen filmgegossenen Blends aus Polypropylen (RB501BF) und PE-b-PEO Haftvermittler (HV 920). Zum Vergleich die Thermogramme von PP und HV 920

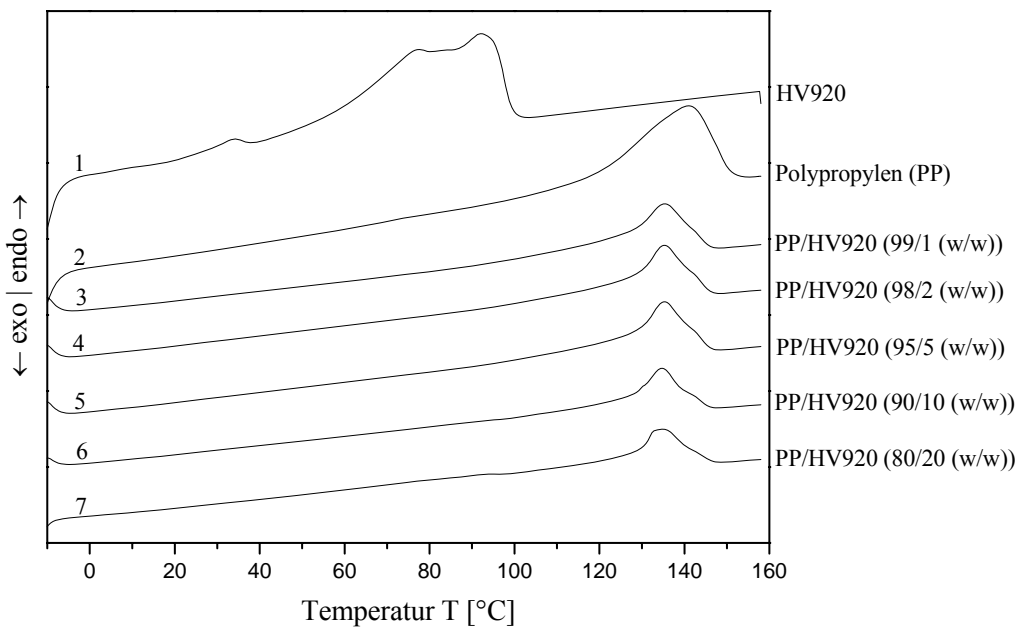


Abbildung 3.4. DSC-Thermogramme (2. Heizlauf, Heizrate 20 K/min) von auf Glas-Oberflächen filmgegossenen Blends aus Polypropylen (RB501BF) und PE-b-PEO Haftvermittler (HV 920). Zum Vergleich die Thermogramme von PP und HV 920

Wie aus den **Abbildungen 3.5** und **3.6** (jeweils Kurve 1) hervorgeht, weist der reine hochmolekulare Haftvermittler HV 2250 zwei Schmelzpeaks auf: ein stark ausgeprägter Endotherm zwischen 50 und 60⁰C und ein schwach sichtbarer Endotherm zwischen 80-90⁰C. Ersterer (50-60⁰C) ist auf den PEO-Block und der zweite Schmelzpeak (80-90⁰C) auf den PE-Block des Haftvermittlers zurückzuführen. Der PE-Anteil im HV920 und HV2250 ist gleich (jeweils 16 Ethylen-Wiederholungseinheiten). Der einzige Unterschied liegt darin, dass HV2250 aus 40 EO-Wiederholungseinheiten besteht, während im HV920 nur 10 EO-Wiederholungseinheiten vorliegen. Das führt zum unterschiedlichen Schmelzverhalten des jeweiligen Haftvermittlers (vgl. **Abbildung 3.1**, Kurve 1 für HV920 und **Abbildung 3.5**, Kurve 1 für HV2250). HV920 zeigt einen ausgeprägten Schmelzendothem im Bereich von 80-95⁰C, der aus dem PE-Anteil hervorgerufen wird, während im HV2250 auf den PEO-Anteil zurückzuführenden Schmelzendothem sich bemerkbar macht, der im Bereich von 50-60⁰C zu beobachten ist.

RD208CF/HV2250-Blends, welche durch Filmgießen auf Teflon-Oberflächen entstanden, weisen sowohl beim ersten (**Abbildung 3.5**, Kurve 3 bis einschl. 7) als auch beim zweiten Aufheizvorgang (**Abbildung 3.6**, Kurve 3 bis einschl. 7) nur einen auf PP beruhenden Schmelzpeak bei ca. 140⁰C auf. Hier erkennt man, dass unabhängig von der Blendzusammensetzung kein HV-Peak erscheint.

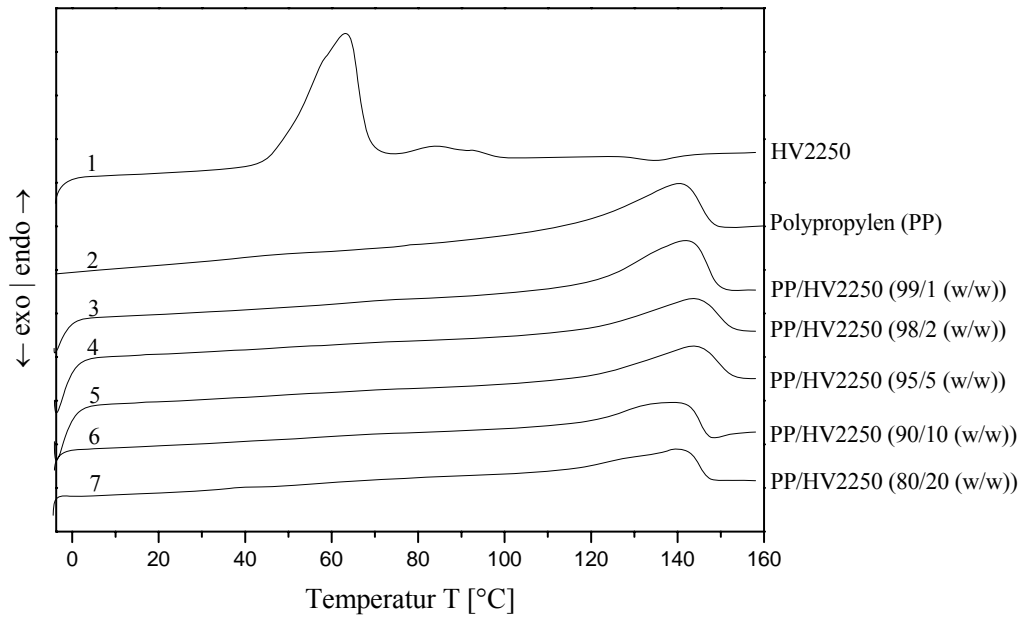


Abbildung 3.5. DSC-Thermogramme (1. Heizlauf, Heizrate 20 K/min) von auf Teflon-Oberflächen filmgegossenen Blends aus Polypropylen (RD208CF) und PE-b-PEO Haftvermittler (HV 2250). Zum Vergleich die Thermogramme von PP und HV 2250

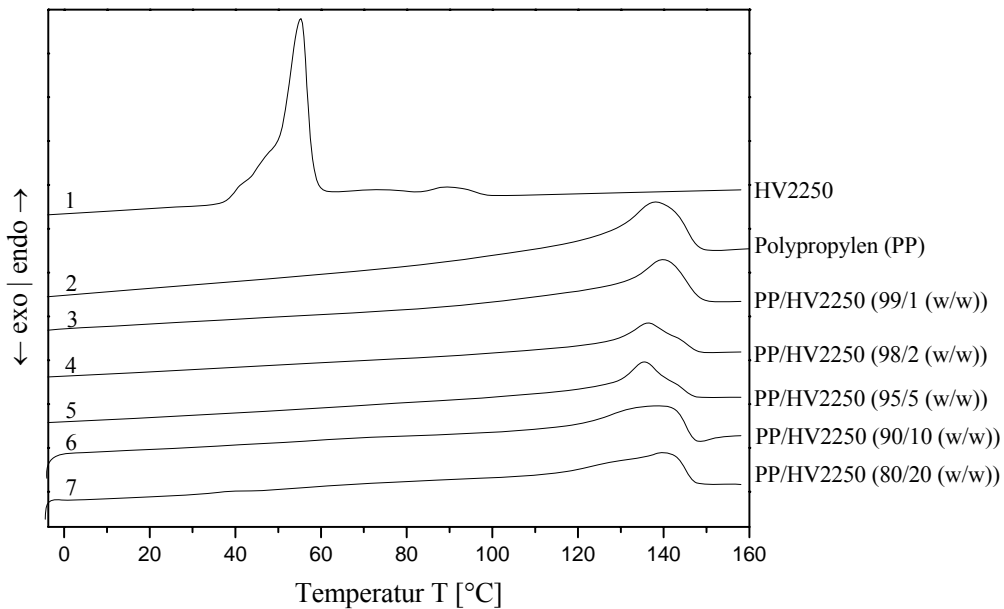


Abbildung 3.6. DSC-Thermogramme (2. Heizlauf, Heizrate 20 K/min) von auf Teflon-Oberflächen filmgegossenen Blends aus Polypropylen (RD208CF) und PE-b-PEO Haftvermittler (HV 2250). Zum Vergleich die Thermogramme von PP und HV 2250

RD208CF/HV2250-Blends, welche durch Filmgießen auf Glas-Oberflächen hergestellt wurden, zeigen dagegen ein anderes Schmelzverhalten. Wie aus der **Abbildung 3.7** Kurve 5 zu erkennen ist, zeigen diese Blends ab einem HV-Gehalt von 5 Gew. % beim ersten Aufheizen jeweils zwei endotherme Schmelzpeaks: Der erste liegt in einem Temperaturintervall von 56-63⁰C, welcher dem Schmelzen von HV-Domänen zuzuordnen ist, der andere zwischen 138-142⁰C, der mit dem Schmelzen des Polypropylens korreliert. Beim zweiten Aufheizen der aus der Schmelze abgekühlten Mischung tritt der HV-Schmelzpeak nur noch bei der hochkonzentrierten Probe (20 Gew. % HV) auf (**Abbildung 3.8**, Kurve 7).

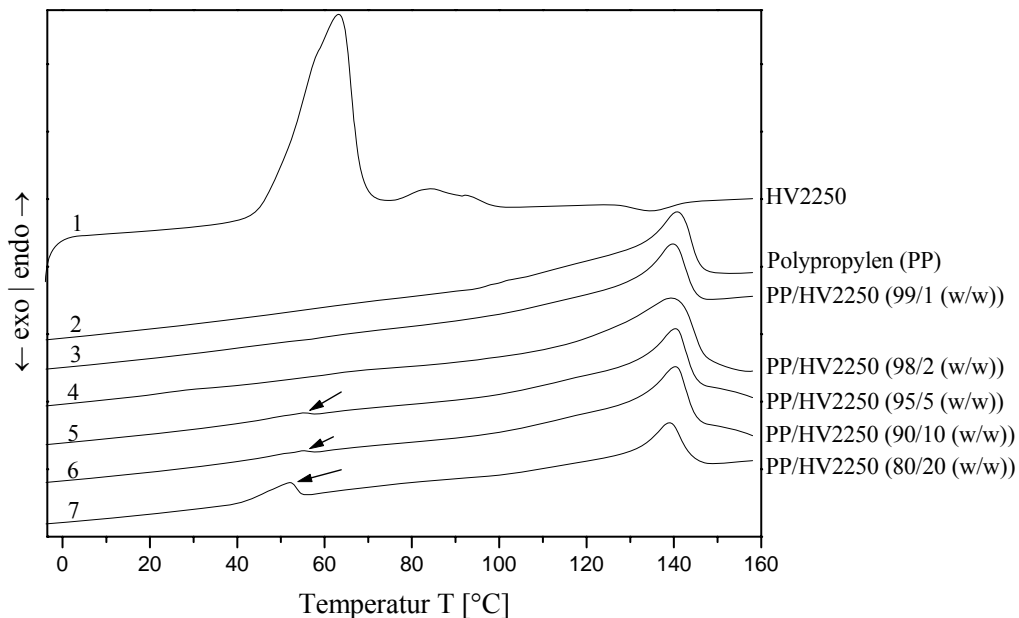


Abbildung 3.7. DSC-Thermogramme (1. Heizlauf, Heizrate 20 K/min) von auf Glas-Oberflächen filmgegossenen Blends aus Polypropylen (RD208CF) und PE-b-PEO Haftvermittler (HV 2250). Zum Vergleich die Thermogramme von PP und HV 2250

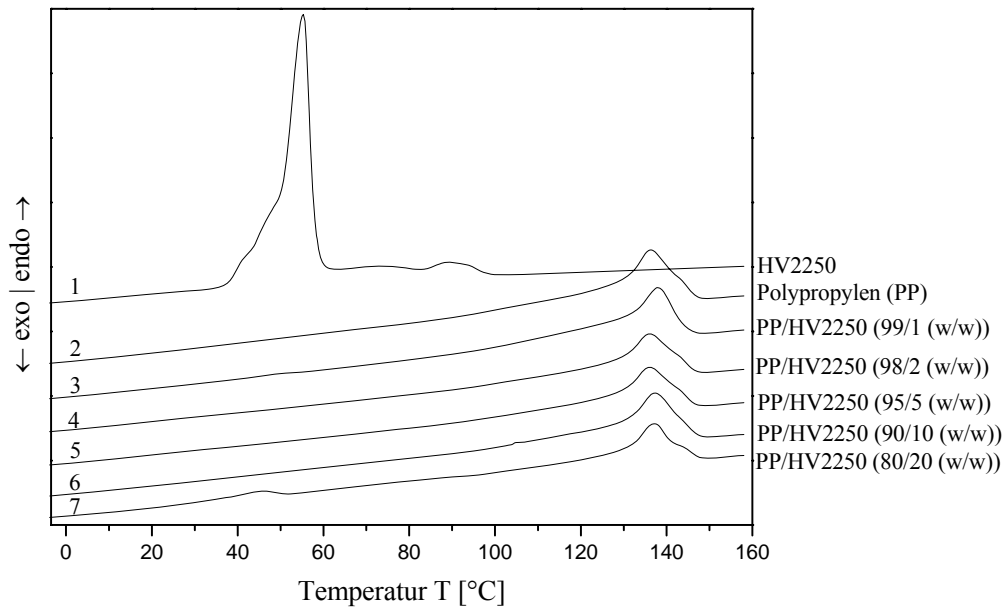


Abbildung 3.8. DSC-Thermogramme (2. Heizlauf, Heizrate 20 K/min) von auf Glas-Oberflächen filmgegossenen Blends aus Polypropylen (RD208CF) und PE-b-PEO Haftvermittler (HV 2250). Zum Vergleich die Thermogramme von PP und HV 2250

Die mit einem anderen PP-Typ (RB501BF), der eine höhere Schmelzviskosität im Vergleich zu RD208CF aufweist und dadurch für die Coextrusion besser geeignet sein sollte, hergestellten Blends zeigen, wie aus den **Abbildungen 3.9, 3.10, 3.11** und **3.12** zu erkennen ist, ähnliche Ergebnisse. Der einzige Unterschied liegt lediglich darin, dass bei auf Teflon-Oberfläche filmgegossenen Proben ab 5 Gew. % HV-Gehalt eine Schulter bei 60-70⁰C zu beobachten ist (**Abbildung 3.9**, Kurve 5 bis einschl. 7).

Wie aus der **Abbildung 3.11** Kurve 5 hervorgeht, weisen die Filme, welche auf Glas-Oberflächen vergossen wurden, ab 5 Gew. % HV- Gehalt den HV-Schmelzpeak im Bereich von 50-60⁰C auf. Beim zweiten Aufheizen zeigt nur das Mischungsverhältnis 80/20 (w/w) den HV-Schmelzendothem (**Abbildung 3.12**, Kurve 7).

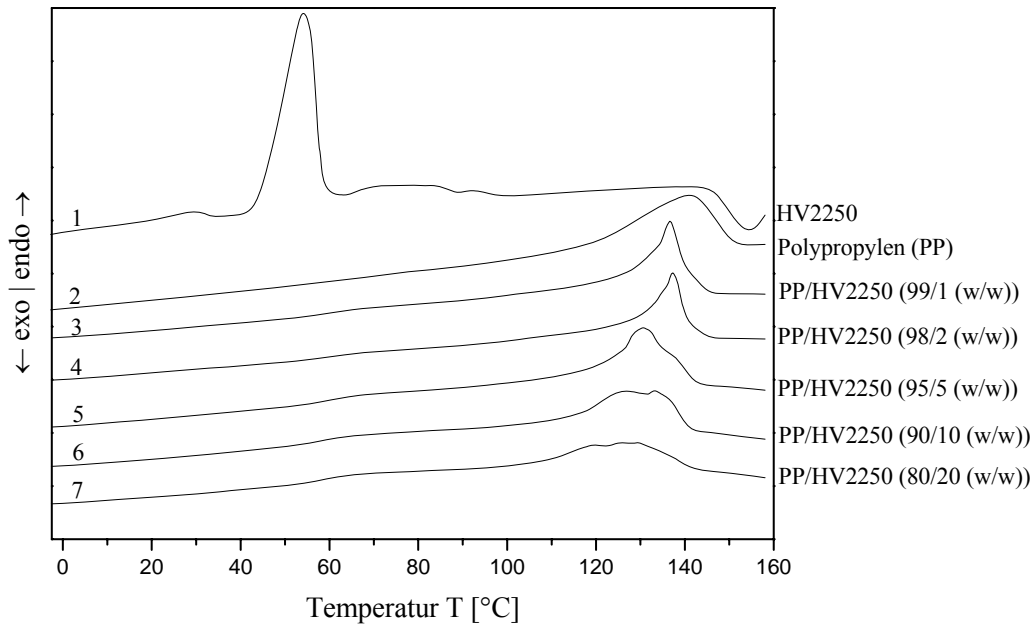


Abbildung 3.9. DSC-Thermogramme (1. Heizlauf, Heizrate 20 K/min) von auf Teflon-Oberflächen filmgegossenen Blends aus Polypropylen (RB501BF) und PE-b-PEO Haftvermittler (HV 2250). Zum Vergleich die Thermogramme von PP und HV 2250

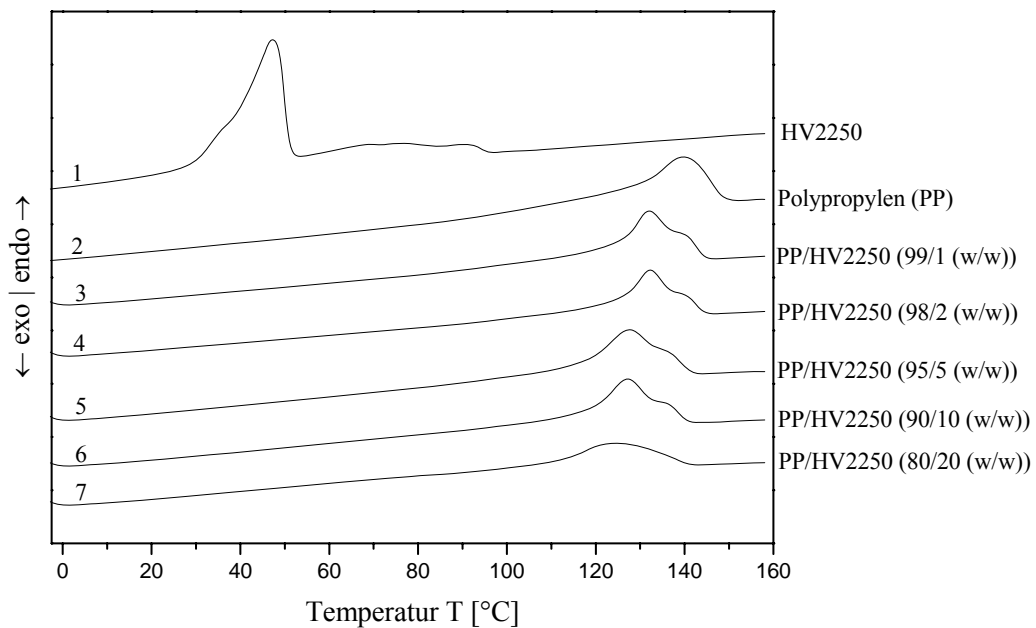


Abbildung 3.10. DSC-Thermogramme (2. Heizlauf, Heizrate 20 K/min) von auf Teflon-Oberflächen filmgegossenen Blends aus Polypropylen (RB501BF) und PE-b-PEO Haftvermittler (HV 2250). Zum Vergleich die Thermogramme von PP und HV 2250

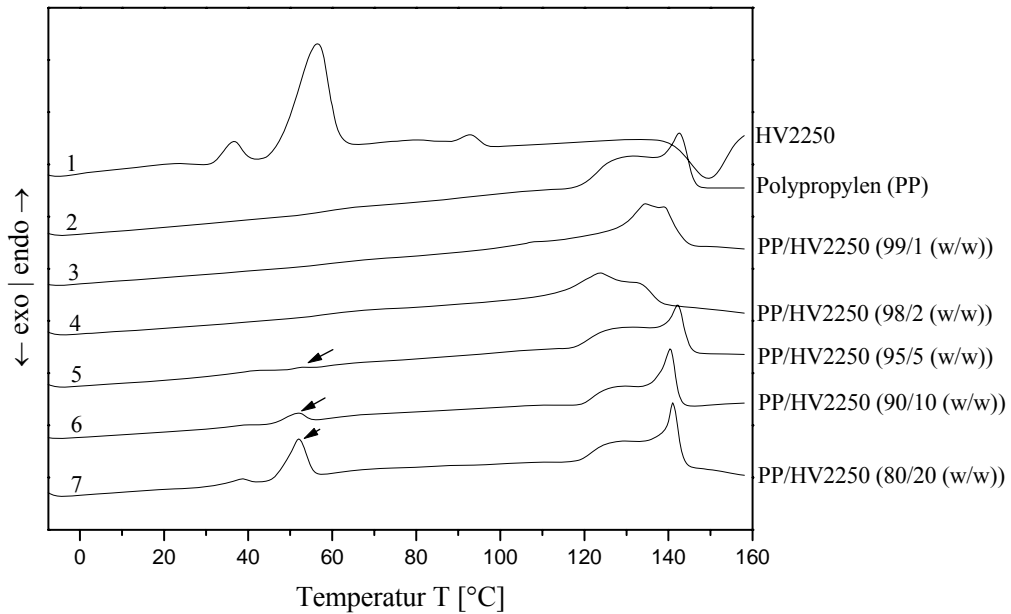


Abbildung 3.11. DSC-Thermogramme (1. Heizlauf, Heizrate 20 K/min) von auf Glas-Oberflächen filmgegossenen Blends aus Polypropylen (RB501BF) und PE-b-PEO Haftvermittler (HV 2250). Zum Vergleich die Thermogramme von PP und HV 2250

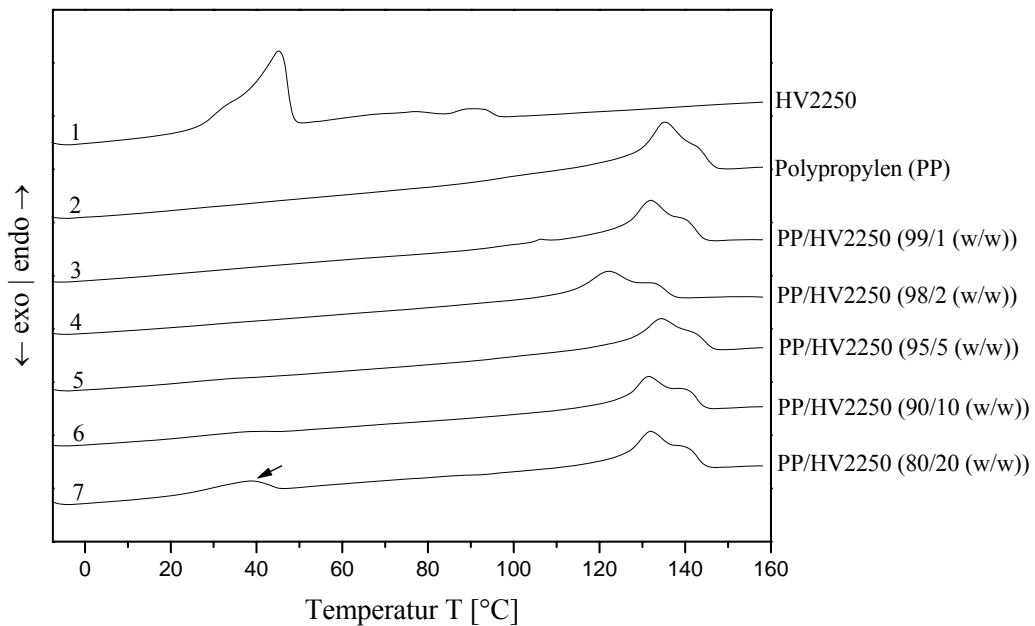


Abbildung 3.12. DSC-Thermogramme (2. Heizlauf, Heizrate 20 K/min) von auf Glas-Oberflächen filmgegossenen Blends aus Polypropylen (RB501BF) und PE-b-PEO Haftvermittler (HV 2250). Zum Vergleich die Thermogramme von PP und HV 2250

Die PP/HV920-Blends, welche durch Filmgießen aus der Lösung hergestellt wurden, sind unabhängig vom Substrat (Teflon oder Glas) erst ab 80/20-Mischungsverhältnis (w/w) durch Nichtmischbarkeit gekennzeichnet. Die mit HV2250 aufbereiteten Blends zeigen jedoch abhängig vom Substrat, mit dem die PP/HV-Blends in Kontakt kommen, ein anderes Phasenverhalten. Die auf Teflon-Oberfläche filmgegossenen Proben weisen eine Mischbarkeit bis einschließlich 80/20-Blendzusammensetzung (w/w) auf, während bei PP/HV2250-Blends auf Glas-Oberfläche ab 5 Gew. % HV-Gehalt unmischbare Strukturen zu erkennen sind.

Im Allgemeinen kann man sagen, dass die zweiten Heizläufe der Blends im Vergleich zu den ersten kleinere HV-Schmelzpeaks aufweisen. Der Grund hierfür ist, dass durch die thermische Behandlung während eines jeden Heiz- und Kühlzykluses die Blends verändert werden. Nach dem ersten Aufheizen verkleinern sich die HV-Schmelzpeaks aufgrund von Cokristallisation der Blendkomponenten. Darüber hinaus spielen die Temperungseffekte beim mehrfachen Heizen und Kühlen eine merkliche Rolle.

Bei den mit HV920 hergestellten Blends zeigt nur das Mischungsverhältnis 80/20 (w/w) in **Abbildung 3.1** bis einschl. **3.4** jeweils Kurve 7 einen schwach sichtbaren Peak im Bereich von 80-90°C, der von den PE-Blöcken des HV hervorgerufen wird. Bei den mit HV2250 hergestellten Blends registriert man allerdings unabhängig vom Substrat (Teflon- oder Glas-Oberfläche) keinen Schmelzpeak bei 80-90°C. Der reine HV920 zeigt einen deutlich ausgeprägten Schmelzendothem bei 80-90°C, wie in **Abbildung 3.1** Kurve 1 zu sehen ist. Mit der Zunahme des Haftvermittler-Gehalts in Blends macht sich dieser Peak ab 20 Gew. % HV-Gehalt bemerkbar. Selbst bei reinem HV2250 (**Abbildung 3.5**, Kurve 1) ist im gleichen Temperaturintervall (80-90°C) nur ein schwach sichtbarer Peak zu erkennen. Aus diesem Grund beobachtet man bei PP/HV2250-Blends diesen Peak nicht.

Diese Ergebnisse weisen auf die Entmischung der PP/HV-Blends hin, die im Herstellungsschritt der dreischichtigen Folie für die Phasenvermittlung zwischen PP- und PA-Komponenten von größter Bedeutung ist.

3.2. IR-spektroskopische Charakterisierung und Benetzungsverhalten von PP/HV-Blends durch Filmgießen aus der Lösung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der IR-Spektroskopie und die Benetzungsanalyse der PP/HV-Blends diskutiert, welche durch Filmgießen aus der Lösung entstanden sind. Die aus Lösung gegossenen Filme wurden von dem jeweiligen Substrat abgehoben; anschließend wurden sowohl die beim Filmgießen mit dem Substrat (Teflon oder Glas) gebildete Oberfläche als auch die zur Luft-Umgebung gebildete Oberfläche untersucht.

Bei den IR-spektroskopischen Untersuchungen wurde eine oberflächensensitive Technik, die sogenannte „ATR-Technik“ eingesetzt. 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 [63]. Die Eindringtiefe liegt bei dieser Methode zwischen 1,7-2,1 μm . Ergänzend wurde mittels Kontaktwinkelmessung die Benetzungsanalyse durchgeführt.

Die Wirkkräfte zwischen den Molekülen eines Stoffes werden ganz allgemein als Kohäsionskräfte bezeichnet. Zwischen den Molekülen zweier sich berührender Medien existieren gleichfalls molekulare Wechselwirkungen, die man als Adhäsionskräfte bezeichnet. Wird ein Flüssigkeitstropfen auf eine Polymeroberfläche aufgesetzt, so differenziert man, abhängig von dem Verhältnis von Adhäsions- zu Kohäsionskräften, zwischen einer benetzenden und einer nicht benetzenden Flüssigkeit. Bei einem benetzenden Fluid sind die Adhäsionskräfte größer als die Kohäsionskräfte und umgekehrt.

Die beiden oberflächensensitiven Methoden dienen zur Bestimmung der HV-Anreicherung an der PP-Oberfläche. Die Zunahme des HV/PP-Bandenverhältnisses aus der FTIR-ATR-Spektroskopie bzw. die Abnahme der Kontaktwinkelmesswerte sind klare Hinweise dafür, dass sich der HV an der Polymer-Oberfläche befindet und die HV-Anreicherung zur Haftung zwischen PP- und PA-Komponente beiträgt.

Im Hinblick auf die Bestimmung der Konzentration an Haftvermittler (HV2250 bzw. HV920) an der Oberfläche von Polypropylen (RB501BF)/Haftvermittler-Mischungen wurden zunächst mit der ATR-Technik IR-Untersuchungen an den Ausgangsmaterialien durchgeführt, um die für das jeweilige Ausgangsmaterial charakteristischen Schwingungsbanden zu finden, die unbeeinflusst von Schwingung der jeweiligen anderen Komponente auftreten. **Abbildung 3.13** zeigt das mittels ATR-Technik erfasste IR-Spektrum von PP sowie von HV2250. Während man für den HV2250 bei $\nu = 1105 \text{ cm}^{-1}$ eine für die Ethylenoxidwiederholungseinheit im PE-b-PEO charakteristische asymmetrische COC-Valenzschwingungen beobachtet, zeigt das PP in diesem Bereich eine nur schwach ausgeprägte Bandenstruktur. Da die ATR-Messergebnisse vom Brechungsverhältnis Probe/Kristall, vom Anpressdruck des Kristalls und von der Eindringtiefe abhängen, benötigt man zur Quantifizierung und bezüglich der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse eine Referenzbande. Dazu dient die charakteristische PP-Bande. Zu diesem Zweck wird die integrale Bandenintensität der COC-Bande vom PE/PEO-Blockcopolymeren bei 1105 cm^{-1} auf die für PP charakteristische Bande bei $\nu = 1000 \text{ cm}^{-1}$ (asymmetrische CH_2 -Valenzschwingung) normiert.

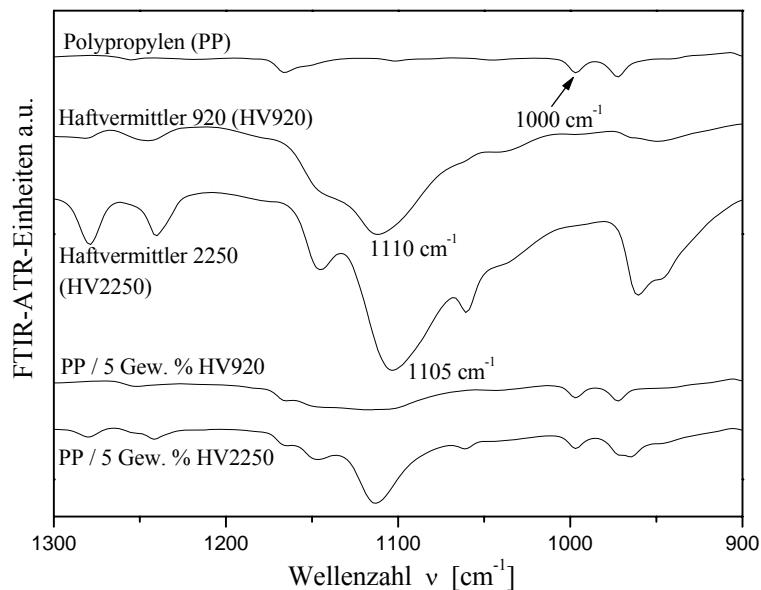


Abbildung 3.13. FTIR-ATR-Spektren von Polypropylen (RB501BF), PE-b-PEO Haftvermittler (HV 920 bzw. 2250) sowie einer filmgegossenen PP-Probe mit 5 Gew.% HV 920 bzw. 2250 im charakteristischen Schwingungsbereich der asymmetrischen CH_2 -Schwingung (1000 cm^{-1}) im PP sowie der asymmetrischen COC-Schwingung ($1105\text{-}1110 \text{ cm}^{-1}$) im PEO-Block des Haftvermittlers

Bevor auf die Ergebnisse näher eingegangen wird, muss sichergestellt sein, dass die IR-spektroskopische Analyse quantitativ aussagekräftige Ergebnisse liefert. Zu diesem Zweck wurden exemplarisch bei RB501BF/HV2250-Blends in Form von $100 \mu\text{m}$ dicken Filmen über Transmissionsmessungen die Haftvermittleranteile bestimmt (**Abbildung 3.14**). Der streng lineare Zusammenhang macht deutlich, dass die Messungen zur Auswertung verwendet werden können. Bei dieser Abbildung fällt auf, dass die Gerade nicht durch den Ursprung (Punkt $(0,0)$) geht, da auch reines PP im Bereich von 1100 cm^{-1} eine niedrige Absorption zeigt.

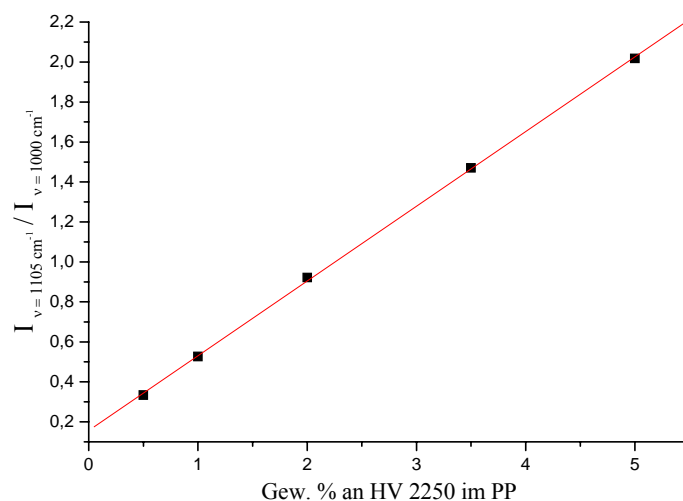


Abbildung 3.14. *Abhängigkeit der mittels Transmissions-Messungen ermittelten PE-b-PEO Haftvermittlerkonzentration (HV2250) für Polypropylen (RB501BF)/HV2250-Mischungen ($I_{\nu=1105 \text{ cm}^{-1}}/I_{\nu=1000 \text{ cm}^{-1}}$: Integrales Bandenverhältnis der COC-Schwingung im PEO-Block zur CH_2 -Referenzbande im PP)*

Die **Abbildungen 3.15 und 3.16** zeigen die Ergebnisse der Kontaktwinkeluntersuchungen sowie der FTIR-Spektroskopie unter Verwendung der oberflächensensitiven, abgeschwächten Totalreflexionstechnik (Einfachreflexions-ATR) für die beiden Oberflächen der Filme: Oberfläche des Kontakts mit dem Substrat (Glas oder Teflon) sowie der Grenzfläche zur Luft. Zur Auswertung der IR-Untersuchungen wurde die COC-Bande im PEO-Block des Haftvermittlers bei $\nu = 1105 \text{ cm}^{-1}$ herangezogen.

Die ATR-Ergebnisse der auf Teflon-Oberfläche filmgegossenen RB501BF/HV920-Blends (**Abbildung 3.15**) sind unabhängig vom HV-Gehalt nahezu konstant, während die Kontaktwinkelmesswerte mit steigendem HV-Gehalt leicht aber deutlich abnehmen. Die Kontaktwinkelmessergebnisse zeigen, dass die Oberflächen mit zunehmendem HV-Gehalt polarer werden. Der Unterschied zwischen den Kontakwinkel- und FTIR-ATR-Ergebnissen hängt damit zusammen, dass die Benetzungsanalyse im Vergleich zur FTIR-ATR-Spektroskopie die sensitivere Methode darstellt, um an der Oberfläche Polaritätsunterschiede zu detektieren, da bei

der Benetzungsanalyse die Eindringtiefe 5\AA beträgt und dadurch eine genauere Charakterisierung der Oberfläche gewährleistet wird.

Sowohl die Kontaktwinkelmessungen als auch die ATR-Untersuchungen der auf Glas-Oberfläche gegossenen PP (RB501BF)/HV920-Filme zeigen deutlich eine Anreicherung des Haftvermittlers an der Grenzfläche Polymerfilm/Glas über den gesamten Zusammensetzungsbereich (vgl. **Abbildung 3.16**), während der Kontaktwinkel im Falle der Polymerfilm/Luft-Grenzfläche innerhalb der Schwankungsbreite konstant bleibt und dem des reinen Polypropylens ($\Theta = 95^\circ$) entspricht. Darüber hinaus beobachtet man mit zunehmendem Haftvermittleranteil im Blend eine stetige Erniedrigung des Kontaktwinkels Θ von 85° (1 Gew. %) auf 40° bei 20 Gew. % HV920, was sich auch im Anstieg der Bandenintensität der COC-Bande bei $\nu = 1105\text{ cm}^{-1}$ widerspiegelt. Der Zusatz von Haftvermittler erhöht offensichtlich die Hydrophilie der PP-Oberfläche.

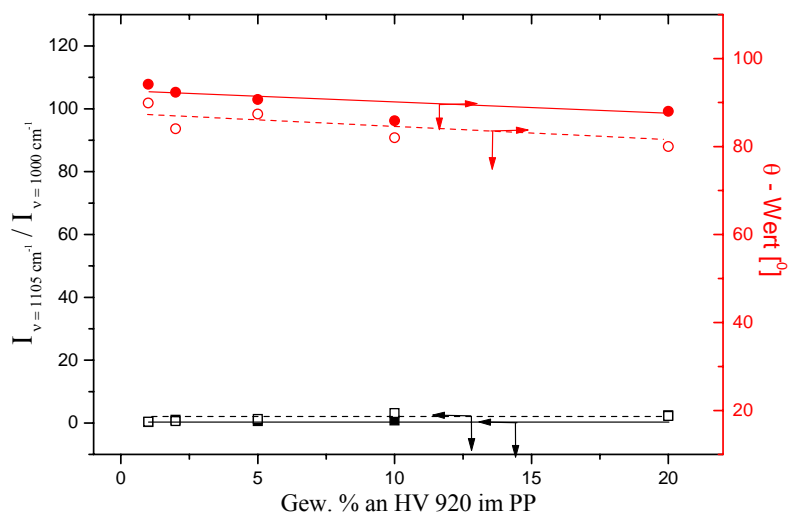


Abbildung 3.15. Abhängigkeit des Kontaktwinkels Θ sowie der mittels ATR-Messungen ermittelten oberflächennahen PE-b-PEO Haftvermittleranteile (HV920) (normiert auf die CH_2 -Valenzschwingung im PP bei $\nu: 1000\text{ cm}^{-1}$) für die aus Dichlorbenzol bei 135°C auf Teflonoberflächen verfilmten Polypropylen (RB501BF)/HV920-Mischungen (■,●: Polymerfilm/Teflon-Grenzfläche; □,○: Polymerfilm/Luft-Grenzfläche; ○,●: Kontaktwinkel-messung; □,■: ATR-Messung)

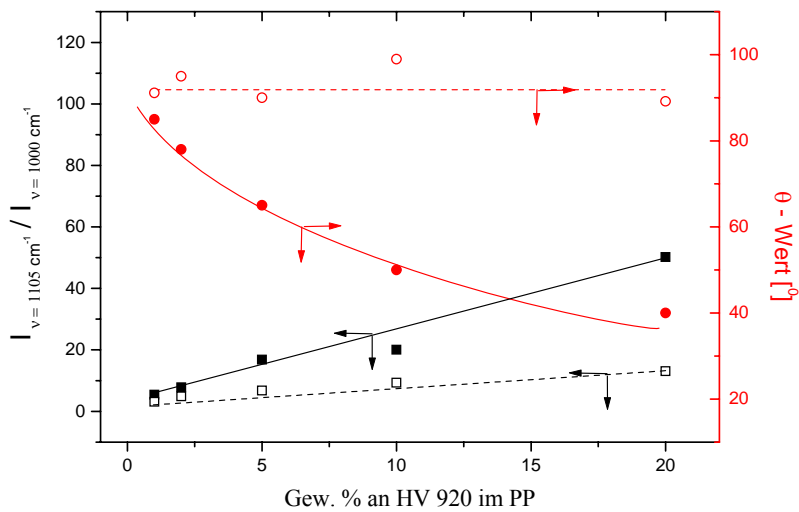


Abbildung 3.16. *Abhängigkeit des Kontaktwinkels Θ sowie der mittels ATR-Messungen ermittelten oberflächennahen PE-b-PEO Haftvermittleranteile (HV 920) (normiert auf die CH_2 -Valenzschwingung im PP bei $\nu: 1000 \text{ cm}^{-1}$) für die aus Dichlorbenzol bei 135°C auf Glasoberflächen verfilmten Polypropylen (RB501BF)/HV920-Mischungen (■,●: Polymerfilm/Glas-Grenzfläche; □,○: Polymerfilm/Luft-Grenzfläche; ○,●: Kontaktwinkelmessung; □,■: ATR-Messung)*

Die RB501BF/HV2250-Blends, welche durch Filmgießen auf einer Teflon-Oberfläche hergestellt wurden, liefern annähernd gleiche Ergebnisse, wie die der Blends mit dem Haftvermittler HV920 (vgl. Abbildung 3.15 und 3.17). Demgegenüber zeigen die ATR- und Kontaktwinkelmessergebnisse der auf Glas-Oberflächen hergestellten PP/HV2250-Blends im Vergleich zu PP/HV920-Blends deutliche Unterschiede, auf die hier näher eingegangen werden soll.

Das ATR-Bandenverhältnis der Haftvermittlerbande ($\nu = 1105 \text{ cm}^{-1}$) zur Polypropylenbande ($\nu = 1000 \text{ cm}^{-1}$) an der Polymer-/Luft-Grenzfläche beim PP/HV920-Blends (Abbildung 3.16) steigt stetig von 3 bei 1 Gew. % HV-Gehalt bis 13 Einheiten bei 20 Gew. % HV-Gehalt an, während das Bandenverhältnis der mit HV2250 hergestellten Blends (Abbildung 3.18) in diesem Bereich lediglich eine Anreicherung um 3 Einheiten zeigt. Demgegenüber zeigen sowohl PP/HV920- als auch PP/HV2250-Blends unabhängig von der Haftvermittlerkonzentration einen konstanten Kontaktwinkelmesswert Θ von 90° .

Bei den HV/PP-Bandenverhältnissen der auf Glas-Oberfläche hergestellten Blends mit dem Haftvermittler HV920 (**Abbildung 3.16**) beobachtet man eine Änderung des Verhältnisses von 5 bei einem 99/1-Mischungsverhältnis (w/w) auf 50 bei einer 80/20-Blendzusammensetzung (w/w), die Werte des integralen ATR-Bandenverhältnisses der mit HV2250 hergestellten Blends (**Abbildung 3.18**) zeigen innerhalb des gleichen Blendzusammensetzungsbereichs eine Änderung um 120. Dementsprechend nehmen die Kontaktwinkelmesswerte Θ bei PP/HV920-Blends von 85° auf 40° und bei PP/HV2250-Blends von 75° auf 15° ab.

Unter Berücksichtigung der ATR-Messergebnissen an der Luft-Grenzfläche und der Kontaktwinkelmessergebnisse an der Glas-Oberfläche bei den verschiedenen PP/HV-Blends kommt man zu dem Schluss, dass sich bei PP/HV920-Blends im Vergleich zu den PP/HV2250-Blends deutlich mehr Haftvermittler an der Luft-Grenzfläche angereichert hat. Andererseits findet man aber auch, dass der Haftvermittler HV920 im Vergleich zu den Proben mit dem Haftvermittler HV2250 eine geringere Selektivität zum Glas-Substrat aufweist.

Hinsichtlich der ATR-Ergebnisse der Glas-Oberfläche zeigen sowohl PP/HV920- als auch PP/HV2250-Blends einen ähnlichen Verlauf. Der einzige Unterschied zwischen diesen Blends besteht darin, dass die mit HV2250 aufbereiteten Blends ab 10 Gew. % HV-Gehalt einen überproportionalen Anstieg des ATR-Bandenverhältnisses von 20 (90/10-Mischungsverhältnis) auf 120 (80/20-Mischungsverhältnis (w/w)) aufweist (**Abbildung 3.18**). Die Ursache für diesen überproportionalen Anstieg könnte darin liegen, dass die HV-Moleküle bis einschließlich 10 Gew. % HV-Anteil im Bulk verteilt vorliegen, während sie bei höheren HV-Gehalten sich aufgrund der stark aggregierten Mizellen hauptsächlich an der Oberfläche befinden.

Die Kontaktwinkelmessergebnisse an der Teflon-Oberfläche der filmgegossenen PP/HV920- bzw. HV2250-Blends haben gezeigt, dass die Oberfläche mit steigendem Gehalt an HV polarer wird. Ergänzend zu diesem Ergebnis haben die wärmeflusskalorimetrischen Untersuchungen gezeigt, dass die PP/HV920- bzw.

HV2250-Blends ab einem Mischungsverhältnis 80/20 (w/w) Phasenseparation aufweisen.

Entsprechend den Ergebnissen der Oberflächenanalyse beobachtet man bei PP/HV920- bzw. HV2250-Blends ab 1 Gew. % HV-Gehalt eine HV-Anreicherung an der Glas-Oberfläche, wobei auch bei den mit HV920 hergestellten Blends eine HV-Anreicherung an der Luft-Grenzfläche zu erwarten ist. Während man bei den mit HV920 hergestellten Blends ab 20 Gew. % HV-Gehalt Entmischung beobachtet, zeigen die mit HV2250 hergestellten Blends bereits ab 5 Gew. % HV-Gehalt Phasenseparation.

Bei der HV-Anreicherung an der Oberfläche spielen die Grenzflächeneigenschaften der eingesetzten Blockcopolymeren sowie die Diffusionsvorgänge eine große Rolle.

PE-b-PEO Copolymeren sind aufgrund der sehr unterschiedlichen Polaritäten der einzelnen Blöcke oberflächenaktive Materialien. Das ist der Hauptgrund der Anreicherung dieser Materialien an der Oberfläche. Das Haftvermittlungskonzept basiert damit im Grunde auf der Herabsetzung der Grenzflächenspannung zwischen PP und PA. Dadurch erreicht man die Verträglichkeit von PP- und PA-Basismaterialien. In diesem Zusammenhang sind die Oberflächenenergiewerte der eingesetzten Materialien von großer Bedeutung (**Tabelle 3.1**). Sind die Oberflächenenergiewerte der Substratskontaktfläche und des Haftvermittlers annähernd gleich, so reichern sich die Haftvermittler-Moleküle, wie ATR- und Kontaktwinkelmessergebnisse bestätigen, bevorzugt auf diesem Substrat an. Die polare Glasoberfläche bei den Filmgießversuchen entspricht der Modell-Oberfläche der PA-Komponente, die nach der Schichtzusammenführung mit der PP-Schicht in Berührung kommt. Wie aus der ATR- und Kontaktwinkelmessergebnissen ableitbar, ist zu erwarten, dass sich die PE/PEO-Blockcopolymeren im Zuge von Diffusionsvorgängen nach der Zusammenführung der PP- und PA-Schicht auf der PP-Oberfläche anreichern werden, da einerseits die Oberflächenenergiewerte der PEO-Segmente und des Polyamids

ähnlich sind und andererseits die Molmasse des eingesetzten Blockcopolymers relativ niedrig ist.

Tabelle 3.1. Oberflächenenergiewerte der Materialien [3,4,64,65]

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

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

Werkstoff	Oberflächenenergiewerte bei 20°C [mJ/m ²]
PP ³	29
PA ³	49-57
PE ⁴	33,7
PEO ⁴	42,9* - 44,1 ⁺
Glas ^{64,65}	55
Teflon (PTFE) ^{64,65}	19-22

Wie oben angesprochen, reichert sich der Haftvermittler beim Filmgießen auf der polaren Glas-Oberfläche bevorzugt an der Kontaktfläche zur polaren Komponente d.h. dem Glas an. Dabei spielt allerdings die Viskosität des ternären Systems Polymer (PP), Haftvermittler und Lösungsmittel eine wichtige Rolle. Da man beim Filmgießen im Lösungsmittel o-Dichlorbenzol arbeitet, haben die HV-Moleküle aufgrund der sehr niedrigen Viskosität die Möglichkeit an die Grenzfläche zu diffundieren. Durch das Zusammenspiel dieser beiden Aspekte wird ein phasensepariertes System erzeugt.

HV2250 besteht aus 40 EO-Wiederholungseinheiten, während im HV920 nur 10 EO-Wiederholungseinheiten vorliegen. Aufgrund der höheren Anzahl PEO-Segmente des Haftvermittlers mit der Molmasse 2250 g/mol reichern sich mehr HV-Moleküle an der polaren Glas-Oberfläche an.

Bei den auf Teflon-Oberflächen gegossenen Filmen erkennt man keine nennenswerte Anreicherung des Haftvermittlers an der Kontaktfläche zum Teflon, obwohl die Filme laut der Kontaktwinkelmesswerte polarer werden. Das ist auf den Kontaktflächen-Effekt zurückzuführen. Im Falle des Filmgießens auf Teflon-Oberfläche hat man die

Oberfläche zum Teflon sowie die Grenzfläche zur Luft. Unter Berücksichtigung der Oberflächenenergiwerte in **Tabelle 3.1** erkennt man, dass sich die Teflon-Oberfläche und die Grenzfläche zur Luft hinsichtlich der Affinität zum HV-Molekül ähnlich verhalten. Aus diesem Grund beobachtet man bei den auf Teflon-Oberflächen filmgegossenen PP/HV-Blends kein phasensepariertes System.

Die Ergebnisse der FTIR-ATR- und Randwinkelmessungen der PP/HV-Blends, welche durch Filmgießen auf Glas-Oberflächen generiert wurden, deuten darauf hin, dass eine substratgetriebene bzw. kontaktfächeninduzierte Anreicherung des Haftvermittlers nach der Zusammenführung der PP- und PA-Schichten erfolgt und dadurch die Zwischenphase für die Haftung begünstigt werden könnte.

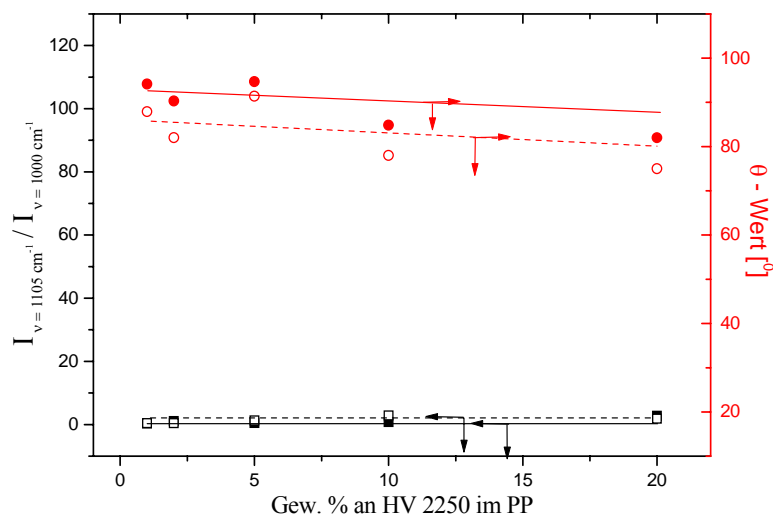


Abbildung 3.17. Abhängigkeit des Kontaktwinkels sowie der über ATR-Messungen ermittelten oberflächennahen PE-b-PEO Haftvermittleranteile (HV 2250) (normiert auf die CH_2 -Valenzschwingung im PP bei $\nu: 1000 \text{ cm}^{-1}$) für die aus Dichlorbenzol bei 135°C auf Teflonoberflächen verfilmten Polypropylen (RB501BF)/HV2250 - Mischungen (■, ●: Polymerfilm/Teflon-Grenzfläche; □, ○: Polymerfilm/Luft-Grenzfläche; ○, ●: Kontaktwinkelmessung; □, ■: ATR-Messung)

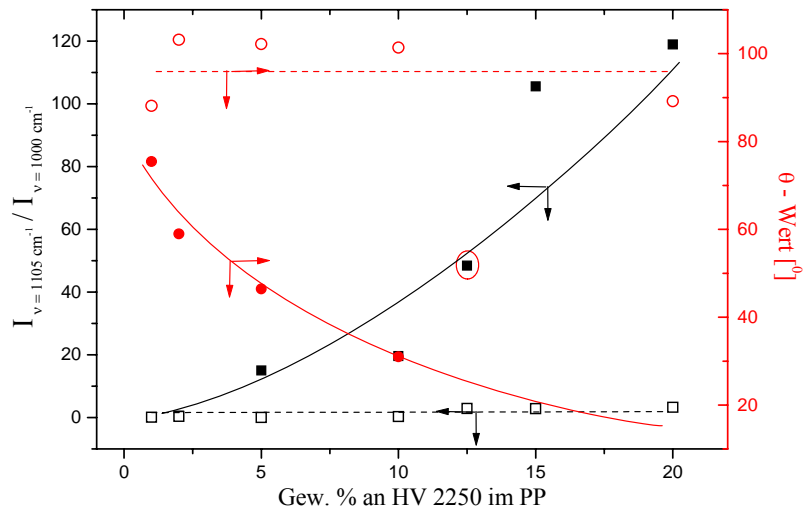


Abbildung 3.18. Abhängigkeit des Kontaktwinkels sowie der über ATR-Messungen ermittelten oberflächennahen PE-b-PEO Haftvermittleranteile (HV 2250) (normiert auf die CH_2 -Valenzschwingung im PP bei $\nu: 1000 \text{ cm}^{-1}$) für die aus Dichlorbenzol bei 135°C auf Glasoberflächen verfilmten Polypropylen (RB501BF)/HV2250-Mischungen (■, ●: Polymerfilm/Glas-Grenzfläche; □, ○: Polymerfilm/Luft-Grenzfläche; ○, ●: Kontaktwinkel-messung; □, ■: ATR-Messung)

4. Herstellung der PP/HV-Blends durch Schmelzecompoundierung mittels Doppelschneckenextruder

Die Herstellung der PP-RB501BF/HV-Blends in Granulatform durch Schmelzecompoundierung erfolgte mit Hilfe eines gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruders, Typ ZSK 25-L/D = 40. Die eingestellte Schneckendrehzahl betrug $n = 100 \text{ min}^{-1}$, die vorgegebene Zylindertemperatur 160°C . So aufbereitete Blends kamen anschließend bei der Generierung der Dreischichtfolie mittels Coextrusion zum Einsatz.

4.1. Thermische Charakterisierung von PP/HV-Blends aus der Schmelzecompoundierung

Die erste Aufheizkurve ist charakteristisch für die Ausbildung der Morphologie aus der Schmelze des binären Systems. Zweite Aufheizkurve dient zur Beurteilung der Messergebnisse der durch über unterschiedliche Verfahren hergestellten Blends wie z.B. Filmgießen aus der Lösung und Schmelzecompoundierung.

Zur Auslöschung der thermischen Vorgeschichte wurden bei den DSC-Messungen die schmelzecompoundierten PP/HV-Blends von -10°C auf 200°C aufgeheizt und anschließend eine Minute lang auf dieser Temperatur gehalten.

Zunächst sollen die Blends näher beleuchtet werden, die mit dem HV920 aufbereitet wurden. Zur Beurteilung der reinen Materialien sei auf das **Kapitel 3.1** verwiesen. Bei den ersten Aufheizvorgängen (siehe **Abbildung 4.1**, Kurve 4) erscheint neben dem PP-Schmelzpeak (140°C) bei ca. 45°C der HV-Schmelzpeak ab 2 Gew. % HV-Gehalt. Dieser Peak vergrößert sich mit steigendem HV-Gehalt (**Tabelle 4.1**). Bei den zweiten Aufheizkurven wird aufgrund der thermischen Vorbehandlung der HV-Peak kleiner (**Abbildung 4.2**, Kurve 4 bis einschl. 7).

Tabelle 4.1. HV-Schmelzenthalpienwerte (1. Aufheizvorgang der PP(RB501BF)/HV920-Blends aus Schmelzecompondierung

Blendzusammensetzung	Schmelzenthalpienwert von HV920 (J/g)
99/1 (w/w)	0
98/2 (w/w)	0,444
95/5 (w/w)	0,674
90/10 (w/w)	2,035
80/20 (w/w)	4,711

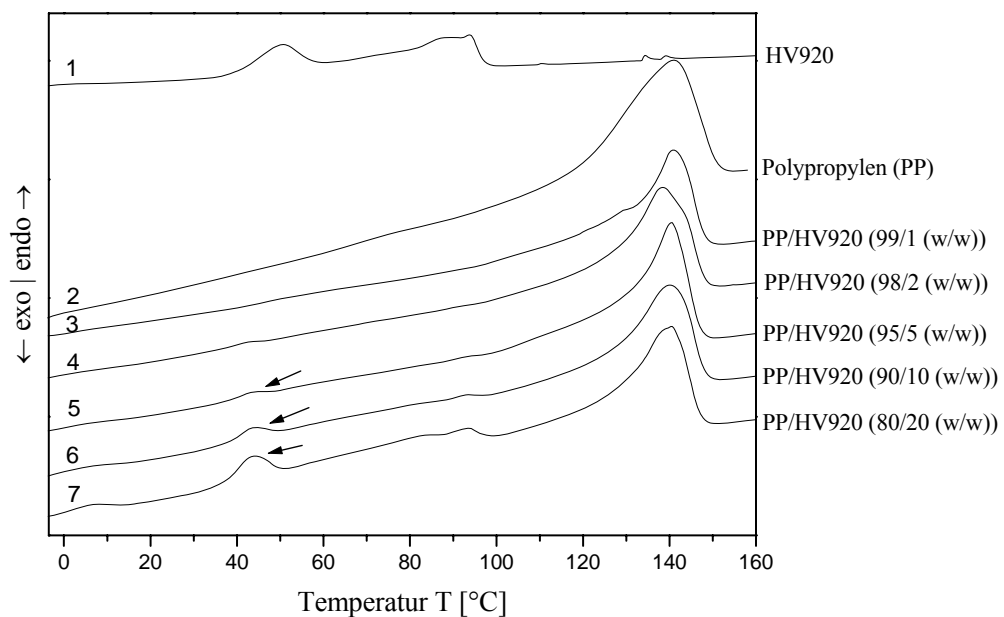


Abbildung 4.1. DSC-Thermogramme (1. Aufheizvorgang, Heizrate 20 K/min) aus schmelzecompondierten Blends von Polypropylen (RB501BF) mit PE-b-PEO Haftvermittler (HV920). Zum Vergleich die Thermogramme von PP und HV920

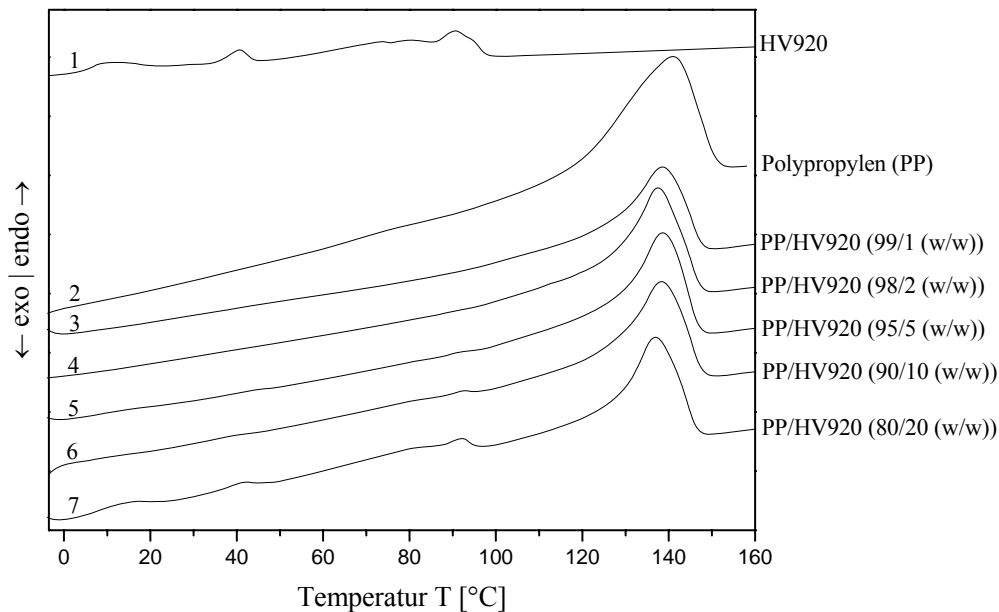


Abbildung 4.2. DSC-Thermogramme (2. Aufheizvorgang, Heizrate 20 K/min) aus schmelzecompondierten Blends von Polypropylen (RB501BF) mit PE-b-PEO Haftvermittler (HV 920). Zum Vergleich die Thermogramme von PP und HV920

Unabhängig vom eingesetzten PP-Typ (niederviskoser Random-Typ RD208CF oder hochviskoser Homopolymer-Typ RB501BF) beobachtet man das gleiche Phänomen auch bei den PP/HV-Blends mit dem Haftvermittler HV 2250 (**Abbildungen 4.3** bis einschl. **4.6**, jeweils Kurve 4 bis einschl. 7). Der einzige Unterschied in Bezug auf die eingesetzten PP-Typen besteht darin, dass die HV-Schmelzendotherme der PP/HV-Blends mit RB501BF als Matrixpolymer mit steigendem HV-Gehalt ausgeprägter sind. Die Ursache dafür kann darin liegen, dass der Molmassenunterschied zwischen dem PP (RB501BF) und dem HV sehr groß ist. Dies kann zu einer Vergrößerung der HV-Schmelzendotherme führen.

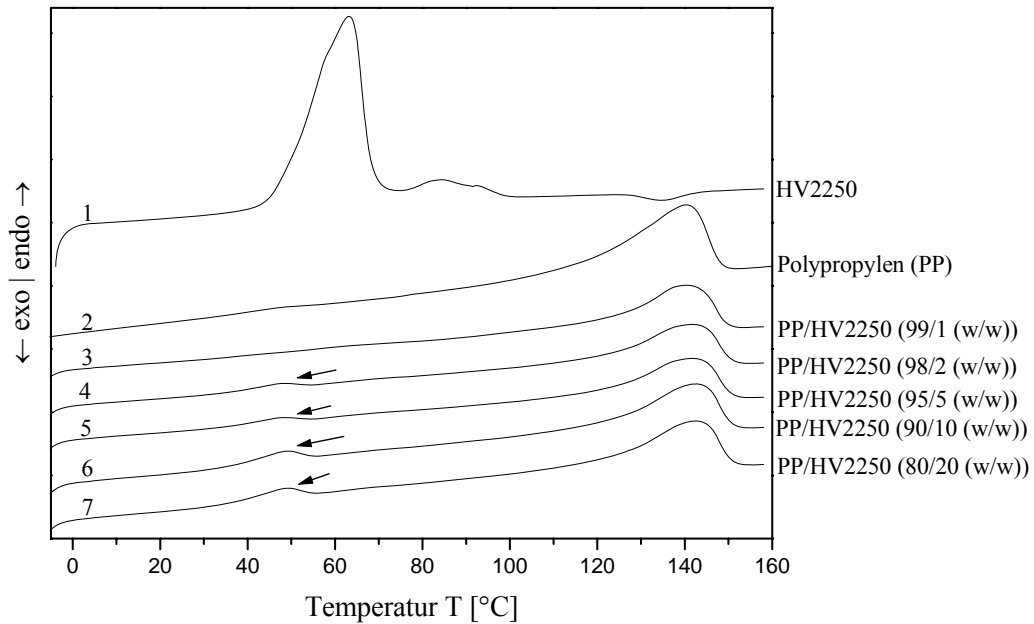


Abbildung 4.3. DSC-Thermogramme (1. Aufheizvorgang, Heizrate 20 K/min) aus schmelzecomponidierten Blends von Polypropylen (RD208CF) mit PE-b-PEO Haftvermittler (HV2250). Zum Vergleich die Thermogramme von PP und HV2250

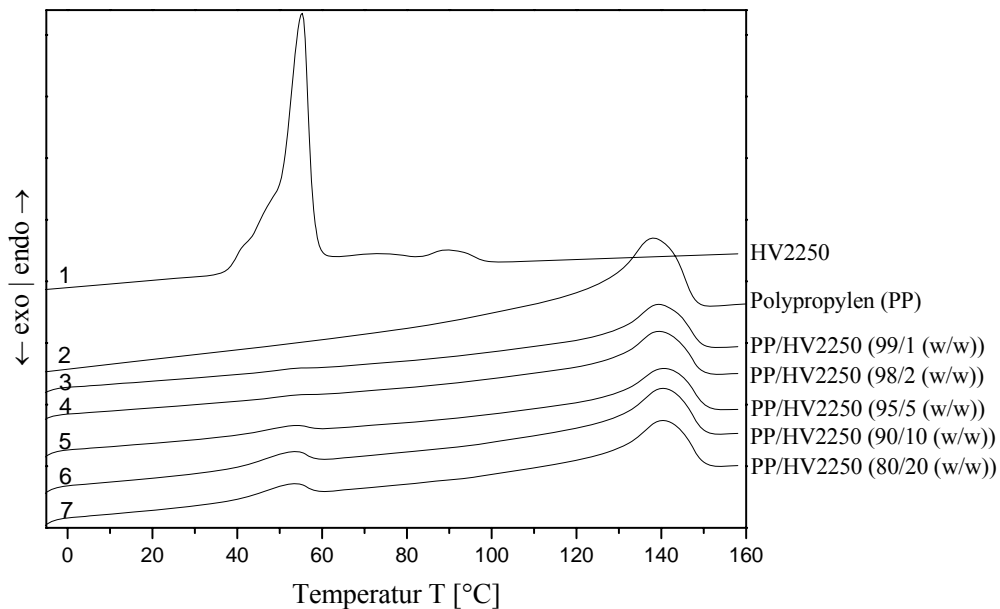


Abbildung 4.4. DSC-Thermogramme (2. Aufheizvorgang, Heizrate 20 K/min) aus schmelzecomponidierten Blends von Polypropylen (RD208CF) mit PE-b-PEO Haftvermittler (HV2250). Zum Vergleich die Thermogramme von PP und HV2250

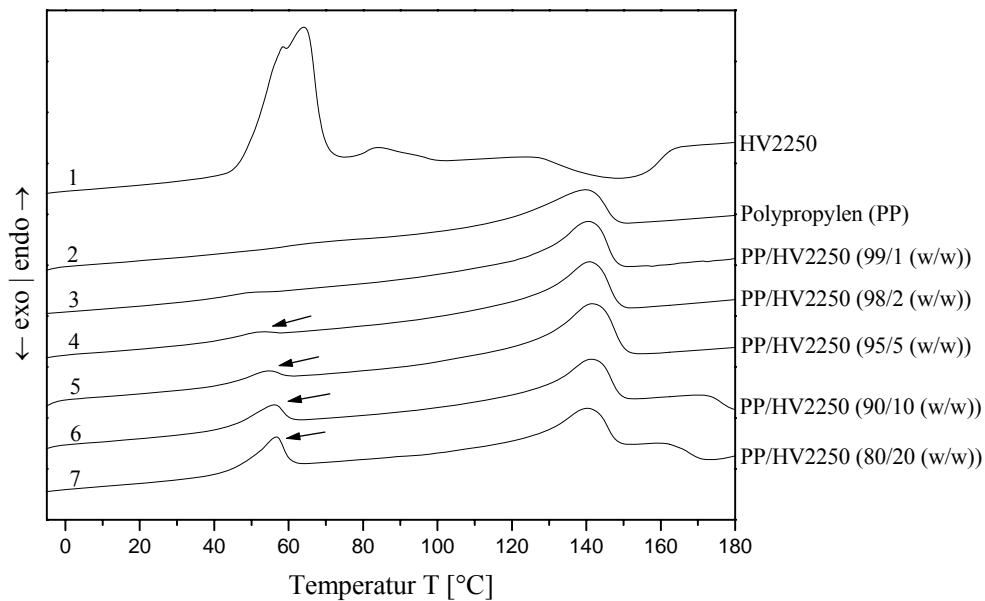


Abbildung 4.5. DSC-Thermogramme (1. Aufheizvorgang, Heizrate 20 K/min) aus schmelzecomponidierten Blends von Polypropylen (RB501BF) mit PE-b-PEO Haftvermittler (HV2250). Zum Vergleich die Thermogramme von PP und HV2250

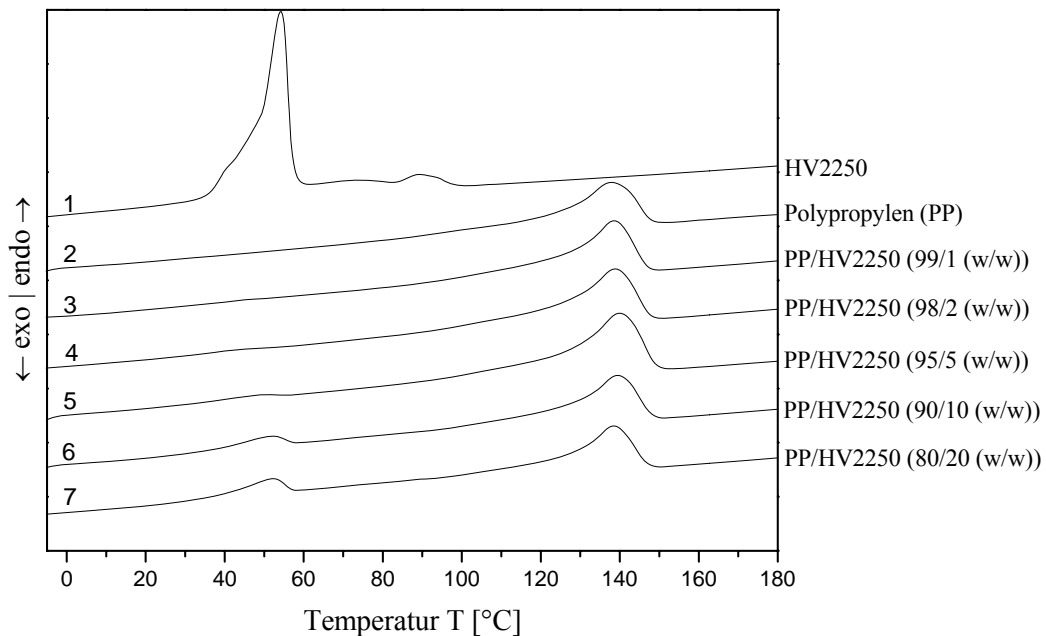


Abbildung 4.6. DSC-Thermogramme (2. Aufheizvorgang, Heizrate 20 K/min) aus schmelzecomponidierten Blends von Polypropylen (RB501BF) mit PE-b-PEO Haftvermittler (HV2250). Zum Vergleich die Thermogramme von PP und HV2250

Die relative Größe der jeweiligen Schmelzpeaks der verschiedenen PP/HV-Blends ist mit dem Anteil des Haftvermittlers korrelierbar. Zur Veranschaulichung eines möglichen Zusammenhangs zwischen steigendem HV-Gehalt und PP wurden die Schmelzenthalpien des Haftvermittlers zur Schmelzenthalpie des Polypropylens des ersten Heizlaufs ins Verhältnis gesetzt (siehe **Abbildung 4.7**). Aus der Auftragung dieser Verhältnisse gegen den HV-Gehalt wird ersichtlich, dass bei den schmelzecomponierten PP/HV2250-Blends ein linearer Zusammenhang zwischen den genannten Größen besteht. D.h. die Schmelzendothermen sind im ganzen Zusammensetzungsbereich mit der eingewogenen HV-Menge korrelierbar.

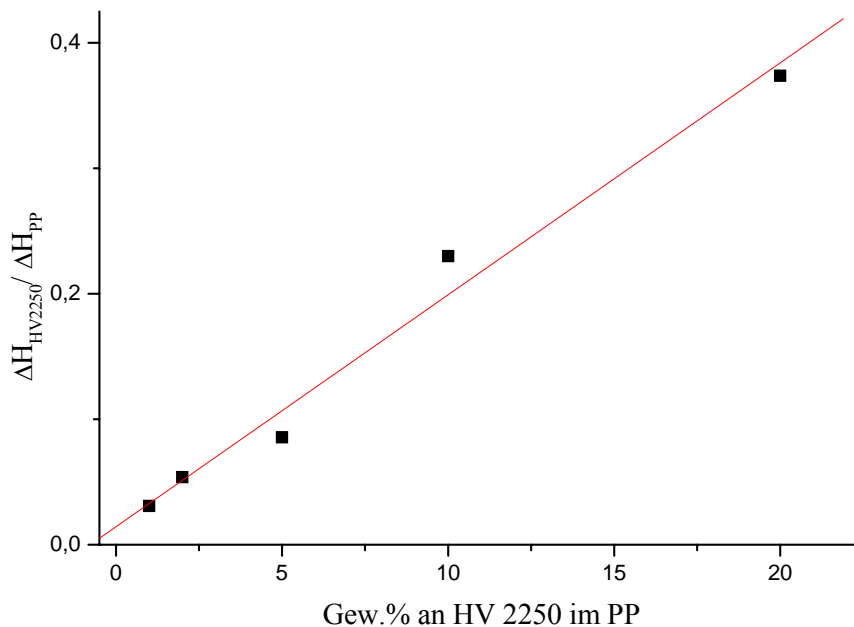


Abbildung 4.7. Kalorimetrischer Zusammenhang (1. Aufheizvorgang) aus schmelzecomponierten Blends von Polypropylen (RB501BF) mit PE-b-PEO Haftvermittler (HV2250)

Aus diesen Untersuchungen ist zu schließen, dass der 2. Aufheizvorgang der Blends im Vergleich zu den ersten kleinere HV-Schmelzpeaks zeigt, wie es bei den filmgegossenen Blends der Fall ist. Der Grund hierfür ist, dass durch die thermische Behandlung während eines jeden Heiz- und Kühlzykluses die Blends verändert werden. Nach dem ersten Aufheizen verkleinern sich die HV-Schmelzendothermen aufgrund von Cokristallisation der Blendkomponenten. Darüber hinaus spielen die

Temperungseffekte beim mehrfachen Heizen und Kühlen eine Rolle. Die PP/HV-Blends weisen ab 2 Gew. % HV-Gehalt eine Nichtmischbarkeit auf.

Für die schmelzecomponierten Blends kann man zusammenfassend sagen, dass sowohl die ersten als auch die zweiten Aufheizvorgänge der Blends mit HV2250 im Vergleich zu denen der mit HV920 aufbereiteten Blends ausgeprägtere HV-Schmelzpeaks (50-60°C) aufweisen. Aufgrund der längeren PEO-Segmente im HV2250 ist die Unverträglichkeit zwischen HV2250 und PP größer als zwischen HV920 und PP. Aus diesem Grund braucht man mehr Energie, den HV2250 zum Schmelzen zu bringen und es verursacht ausgeprägtere Schmelzendothemerme, wie es in Blends mit HV2250 der Fall ist.

Um verfahrensbedingte Unterschiede im Phasenverhalten herauszuarbeiten, werden die ersten Aufheizvorgänge der durch Filmgießen aus Lösung hergestellten und schmelzecomponierten Blends einander gegenübergestellt. Zur Beurteilung der Ergebnisse bezüglich der Reproduzierbarkeit sollen im nächsten Schritt die zweiten Aufheizkurven miteinander verglichen werden.

Die beim ersten Aufheizen erhaltenen DSC-Kurven (1.Heizlauf) der PP/HV920-Blends, welche durch Filmgießen hergestellt wurden, haben unabhängig von der Substratkontaktfläche (Teflon- und Glas-Oberfläche) erst ab 20 Gew. % HV-Gehalt einen Schmelzpeak (80-95°C) gezeigt, der dem PE-Anteil im HV zugeordnet wird (**Abbildung 3.1**, Kurve 7), während die ersten Aufheizkurven der Blends aus der Schmelzecomponierung schon ab 95/5-Mischungsverhältnis (w/w) neben PE-Schmelzpeak vom HV auch einen Schmelzpeak im Bereich von 50-60°C aufweisen, der auf den PEO-Anteil des HV zurückzuführen ist (**Abbildung 4.1**, Kurve 5 bis einschl. 7). Was bei den ersten Aufheizkurven der PP/HV920-Blends aus der Schmelzecomponierung zusätzlich auffallend ist, dass die 98/2-Blendzusammensetzung (w/w) den auf PEO-Anteil zurückgeführten Schmelzpeak (**Abbildung 4.1**, Kurve 4) zeigt, wobei der PE-Schmelzpeak vom HV bei 80-95°C noch nicht erkennbar ist.

Ein Vergleich der zweiten Aufheizvorgänge der auf Teflon- bzw. Glas-Oberflächen filmgegossenen und schmelzcompoundierten Blends mit HV920 zeigt dasselbe Ergebnis, wie der Vergleich der ersten Aufheizvorgänge (**Abbildung 3.2, 3.4 und 4.2**).

Bei den ersten Aufheizvorgängen der RD208CF/HV2250-Blends, welche durch Filmgießen aus der Lösung auf Teflon-Oberflächen hergestellt wurden, hat man nur auf PP beruhenden Schmelzpeak beobachtet (**Abbildung 3.5**), wobei die ersten Aufheizvorgänge der RB501BF/HV2250-Blends auf Teflon-Oberflächen ab 5 Gew. % HV-Gehalt eine Schulter im Bereich von 60-70°C gezeigt haben (**Abbildung 3.5**), die darauf hinweist, dass ab diesem HV-Gehalt ein phasensepariertes System vorliegt. Die auf Glas-Oberflächen gegossenen Proben (sowohl RD208CF/- als auch RB501BF/HV2250-Blends) haben bei den ersten Aufheizvorgängen ab 95/5-Mischungsverhältnis (w/w) den HV-Schmelzpeak (50-60°C) gezeigt (**Abbildung 3.7 und 3.11**, jeweils Kurve 5 bis einschl. 7). Bei den ersten Aufheizvorgängen der schmelzcompoundierten PP(RD208CF bzw. RB501BF)/HV2250-Blends ist der HV-Peak bei 50-60°C ab 2 Gew. % HV-Gehalt beobachtbar (**Abbildung 4.3 und 4.5**, jeweils Kurve 4).

Bei den zweiten Aufheizvorgängen der PP(RD208CF bzw. RB501BF)/HV2250-Blends, welche auf Teflon-Oberflächen gegossen sind, beobachtet man keinen HV-Peak (50-60°C). Die zweiten Aufheizvorgänge der PP(RD208CF bzw. RB501BF)/HV2250-Filme, welche durch Filmgießen aus der Lösung auf Glas-Oberflächen hergestellt wurden, haben im Gegensatz zu den ersten Aufheizläufen (ab 5 Gew. % HV-Gehalt) erst ab 20 Gew. % HV-Gehalt den HV-Schmelzpeak gezeigt (**Abbildung 3.8 und 3.12**, jeweils Kurve 7). Die schmelzcompoundierten PP(RD208CF bzw. RB501BF)/HV2250-Blends (2. Aufheizkurven) zeigen dasselbe Ergebnis wie die ersten Aufheizkurven (**Abbildung 4.4 und 4.6**).

Grundsätzlich lässt sich sagen, dass das unterschiedliche Phasenverhalten bei dem ersten Aufheizvorgang auf die unterschiedlichen Herstellungsbedingungen zurückzuführen ist. Bei dem zweiten Aufheizvorgang erwartet man allerdings gleiches

oder zumindest ähnliches Phasenverhalten, da die verfahrensbedingte thermische Vorgeschichte durch das zweite Aufheizen ausgeschaltet ist.

Sowohl erste als auch zweite Aufheizkurven der schmelzecomponierten PP(RD208CF bzw. RB501BF) / HV (920 bzw. 2250 g/mol)-Blends zeigen ausgeprägtere HV-Schmelzpeaks im Vergleich zu den Aufheizkurven der filmgegossenen PP/HV-Blends. Diese Beobachtung zeigt, dass das Aufheizen auf 160°C und dort Tempern für 1 Minute nicht ausreicht, um Morphologie-Unterschiede zwischen der aus Lösung gegossenen und durch Schmelzecomponierung erhaltenen Proben zu eliminieren.

Es ist genauso der Fall bei der Auswertung PP/HV-Blends, welche durch Filmgießen aus der Lösung auf Teflon- bzw. Glas-Oberflächen generiert wurden. Auch hier wäre es zu erwarten gewesen, dass die zweiten Aufheizkurven ähnliches Phasenverhalten zeigen.

4.2. IR-spektroskopische Charakterisierung und Benetzungsverhalten von PP/HV-Blends aus der Schmelzecomponierung

Die für die Folien-Coextrusion eingesetzten PP/HV-Blends wurden auch mit Hilfe der FTIR-ATR-Spektroskopie und Benetzungsanalyse charakterisiert. Da die durch Schmelzecomponierung hergestellten Blends in Granulatform anfielen, wurden sie zur Oberflächencharakterisierung zu Folien verpresst. Um einen möglichen Einfluss der Kontaktfläche zu untersuchen, wurden die PP/HV-Blends zwischen Teflon-/Teflonfolie bzw. Glasscheibe /Teflonfolie verpresst.

Wie aus der **Abbildung 4.8** hervorgeht, zeigen die ATR-Ergebnisse der schmelzecomponierten und zwischen Teflonfolien schmelzgepressten RB501BF/HV2250-Blends mit steigendem Gehalt an Haftvermittler geringfügigen Anstieg des ATR-Bandenverhältnisses COC/CH₂ von 2 (1 Gew. % HV-Gehalt) bis 9 (20 Gew. % HV-Gehalt) Einheiten. Dementsprechend nehmen die

Kontaktwinkelmesswerte Θ von 85-100° (1 Gew. % HV-Gehalt) auf 65-75° (20 Gew. % HV-Gehalt) ab. In **Abbildung 4.8** erkennt man ferner, dass die Kontaktwinkelmesswerte bis zu 5 Gew. % HV-Gehalt jeweils von 105° (1 Gew. % HV-Gehalt) auf 83° (5 Gew. % HV-Gehalt) (vgl. Kurve \circ ; - - -) und von 85° (1 Gew. % HV-Gehalt) auf 68° (5 Gew. % HV-Gehalt) (vgl. Kurve \bullet ; —) abnehmen, während diese Werte ab 5 Gew. % HV-Gehalt nahezu konstant bleiben. Dies deutet darauf hin, dass die Oberfläche der PP/HV-Blends bis zu 5 Gew. % HV-Gehalt mit den HV-Molekülen gesättigt wird und ab diesem HV-Gehalt keine HV-Moleküle in die Grenzfläche gelangen können.

Das ATR-Bandenverhältnis der RB501BF/HV2250-Blends aus Schmelzcompounding, die zwischen Glasscheibe/Teflonfolie schmelzgepresst wurden, zeigt, wie in **Abbildung 4.9** zu sehen ist, gleichfalls einen geringfügigen Anstieg von 2 (1 Gew. % HV-Gehalt) bis 9 (20 Gew. % HV-Gehalt) Einheiten. Die Kontaktwinkelmesswerte von der Glas-Oberfläche nehmen von 87° bei 1 Gew. % HV-Gehalt auf 61° bei 20 Gew. % HV-Gehalt (vgl. Kurve \bullet ; —) ab, während die Θ -Werte von der Teflon-Oberfläche unabhängig von der Blendzusammensetzung nahezu konstant bleiben (vgl. Kurve \circ ; - - -).

Aufgrund der manuell eingefügten Kurve scheint die Neigung der Kontaktwinkelmessergebnisse von der Glas-Oberfläche im Vergleich zur Neigung von der Teflon-Oberfläche steiler zu sein (vgl. **Abbildung 4.8** und **4.9**, jeweils Kurve \bullet ; —). Allerdings erkennt man keinen deutlichen Unterschied zwischen diesen Messergebnissen, wenn man die Änderung der Kontaktwinkelwerte über den gesamten Zusammensetzungsbereich berücksichtigt ($\Theta = 85^\circ$ auf Teflon-Oberfläche und $\Theta = 87^\circ$ auf Glas-Oberfläche bei 1 Gew. % HV-Gehalt, $\Theta = 65^\circ$ auf Teflon-Oberfläche und $\Theta = 61^\circ$ auf Glas-Oberfläche bei 20 Gew. % HV-Gehalt).

Im Zuge der Schmelzcompounding werden die HV-Partikel in der PP-Matrix gleichmäßig verteilt. Hier handelt es sich lediglich um eine Bulk-Eigenschaft, die sich

mit steigendem Gehalt an HV in der Zunahme des ATR-Bandenverhältnisses bzw. in der Abnahme der Kontaktwinkelmesswerte widerspiegelt. Demzufolge werden die Oberflächen polarer. Im Gegensatz dazu findet im Falle des Filmgießens aus der Lösung eine Anreicherung des Haftvermittlers statt. Dieser Aspekt lässt sich dadurch erklären, dass man die ATR- und Kontaktwinkelmessergebnisse der aus der Lösung vergossenen und der schmelzecomponierten Blends einander gegenüberstellt.

Das integrale ATR-Bandenverhältnis des auf Glas-Oberfläche filmgegossenen RB501BF/HV2250-Blends mit 20 Gew. % HV-Gehalt liegt im Bereich von 120 Einheiten (siehe **Kapitel 3.2**), während das Bandenverhältnis für das schmelzecomponierte RB501BF/HV2250-Blend (80/20 (w/w)) unabhängig von Kontaktflächen, zwischen denen der Blend schmelzgepresst wurde, bei 13 Einheiten liegt (**Abbildung 4.8** und **4.9**). Kontaktwinkelmesswerte haben bestätigende Ergebnisse geliefert ($\Theta = 15^\circ$ für filmgegossene Probe auf Glas-Oberfläche und $\Theta = 60-65^\circ$ für schmelzecomponierte Probe im 80/20- Mischungsverhältnis (w/w)).

Die Diffusionsvorgänge spielen offenbar bei der HV-Anreicherung eine bedeutende Rolle. Beim Filmgießen ist die Viskosität aufgrund des Lösungsmittels niedrig. Aus diesem Grund haben die HV-Moleküle je nach Kontaktfläche die Möglichkeit in die Grenzfläche zu diffundieren. Dabei spielen die Grenzflächeneffekte eine bedeutende Rolle. Wie in **Kapitel 3.2** angesprochen, sammelt sich der HV bevorzugt an der Kontaktfläche zur polaren Komponente, wenn die Filme auf polare Glas-Oberfläche gegossen werden. Dadurch erreicht man ein phasensepariertes System.

Bei der Aufbereitung der Blends aus der Schmelzecomponierung ist die Viskosität des Systems hoch, da man ohne Lösungsmittel arbeitet. Darüber hinaus sind hier keine (polare) Kontaktfläche und sogar keine Oberfläche vorhanden, wo die Anreicherung stattfinden kann. Aus diesen Gründen erhält man durch Schmelzecomponierung nur eine homogene Verteilung der HV-Partikel, d.h. einen Zweiphasenwerkstoff.

Es ist zwischen Teflonfolien bzw. Glasscheibe/Teflonfolie bezüglich der ATR- und Kontaktwinkelmessergebnisse keinen nennenswerten Unterschied zu beobachten, was darauf hindeutet, dass die Kontaktfläche allein keinen Einfluss auf die HV-Anreicherung ausübt.

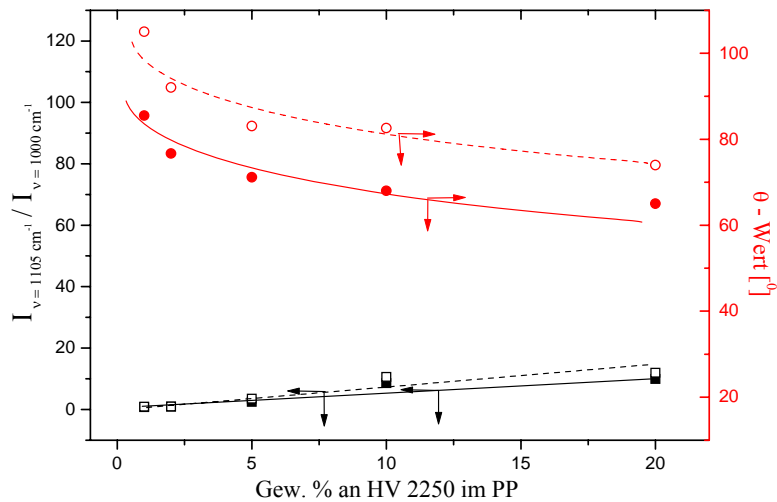


Abbildung 4.8. *Abhängigkeit des Kontaktwinkels sowie der über ATR-Messungen ermittelten oberflächennahen PE-b-PEO Haftvermittleranteile (HV2250) (normiert auf die CH₂-Valenzschwingung im PP bei ν : 1000 cm⁻¹) für die schmelzecomponidierten und zwischen Teflon-/Teflonfolien verpressten Polypropylen (RB501BF) / HV2250-Mischungen (■,●: Polymerfilm/Teflon-Grenzfläche; □,○: Polymerfilm/Teflon-Grenzfläche; ○,●: Kontaktwinkelmessung; □,■: ATR-Messung)*

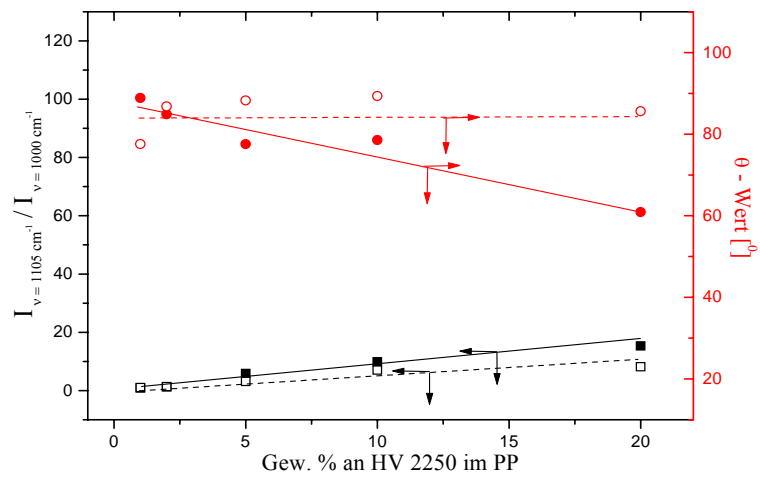


Abbildung 4.9. *Abhängigkeit des Kontaktwinkels sowie der über ATR-Messungen ermittelten oberflächennahen PE-b-PEO Haftvermittleranteile (HV2250) (normiert auf die CH₂-Valenzschwingung im PP bei ν : 1000 cm⁻¹) für die schmelzecomponidierten und zwischen Glasscheibe/Teflonfolie verpressten Polypropylen (RB501BF) / HV 2250-Mischungen (■,●: Polymerfilm/Glas-Grenzfläche; □,○: Polymerfilm/Luft-Grenzfläche; ○,●: Kontaktwinkelmessung; □,■: ATR-Messung)*

5. Thermische Beständigkeit der PP/HV-Blends

Da im Rahmen dieser Arbeit durch Schmelzecompoundierung generierten PP/HV-Blends bei hohen Massetemperaturen verarbeitet werden, war es erforderlich, diese Blends auch hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) zu untersuchen. Ferner beurteilt man die durch Filmgießen aus der Lösung hergestellten Blends, inwieweit sie lösungsmittelfrei getrocknet sind (hier nicht abgebildet). Hierbei wird der Massenverlust der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur beim Aufheizen unter definierten Bedingungen (Heizrate, Atmosphäre, Spülrate) registriert. Durch Auswertung der TGA-Kurven erhält man Informationen darüber, ab welcher Temperatur und in welchem Ausmaß Abbaureaktionen unter Massenverlust ablaufen. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass unter Verarbeitungsbedingungen der Extruder ohne Stickstoffabdeckung betrieben wurde und zudem im Extruder hohe Scherkräfte wirksam sind, welche die Abbaureaktionen beschleunigen können.

Bei den TGA-Messungen wurde mit allen Blends der Temperaturbereich von 50⁰C bis 550⁰C mit einer Heizrate von 10K/min durchfahren. In der Literatur [66,67] sind verschiedene Punkte eines TGA-Thermogramms definiert. Da von Interesse ist, bei welcher Temperatur Zersetzungsprozesse im Blend beginnen, wurde der sogenannte Onset bestimmt. Hierzu wurde durch zwei Punkte des Temperaturintervalls, in dem noch kein Massenverlust auftritt, eine Gerade gelegt und die Temperatur bestimmt, ab der alle Messpunkte unterhalb dieser Geraden liegen (**Abbildung 5.1**). Diese Temperatur bezeichnet man den Beginn der Abbaureaktionen. Die Zersetzungstemperatur des reinen Haftvermittlers liegt bei ca.180⁰C und die des reinen PP bei 290⁰C (siehe **Abbildung 5.2**). Zersetzungstemperatur der Blends liegt dazwischen. Nach der Auftragung der Zersetzungstemperatur gegen die Haftvermittlerkonzentration im Blend erkennt man, dass die Onset-Temperaturen mit steigendem Gehalt an Haftvermittler zu niedrigeren Temperaturwerten hin verschoben sind (**Abbildung 5.3**).

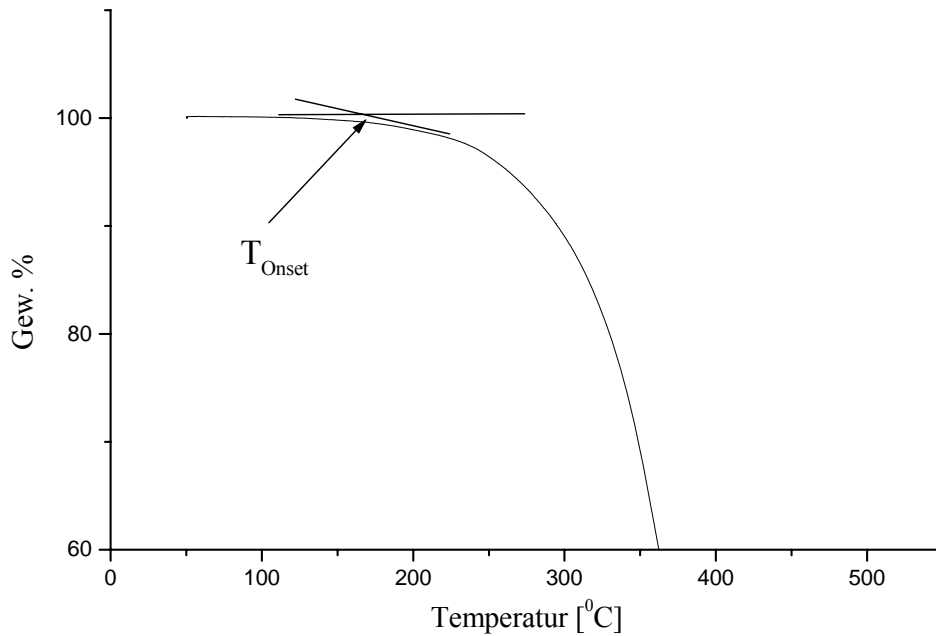


Abbildung 5.1. Bestimmung der Zersetzungstemperatur mittels TGA

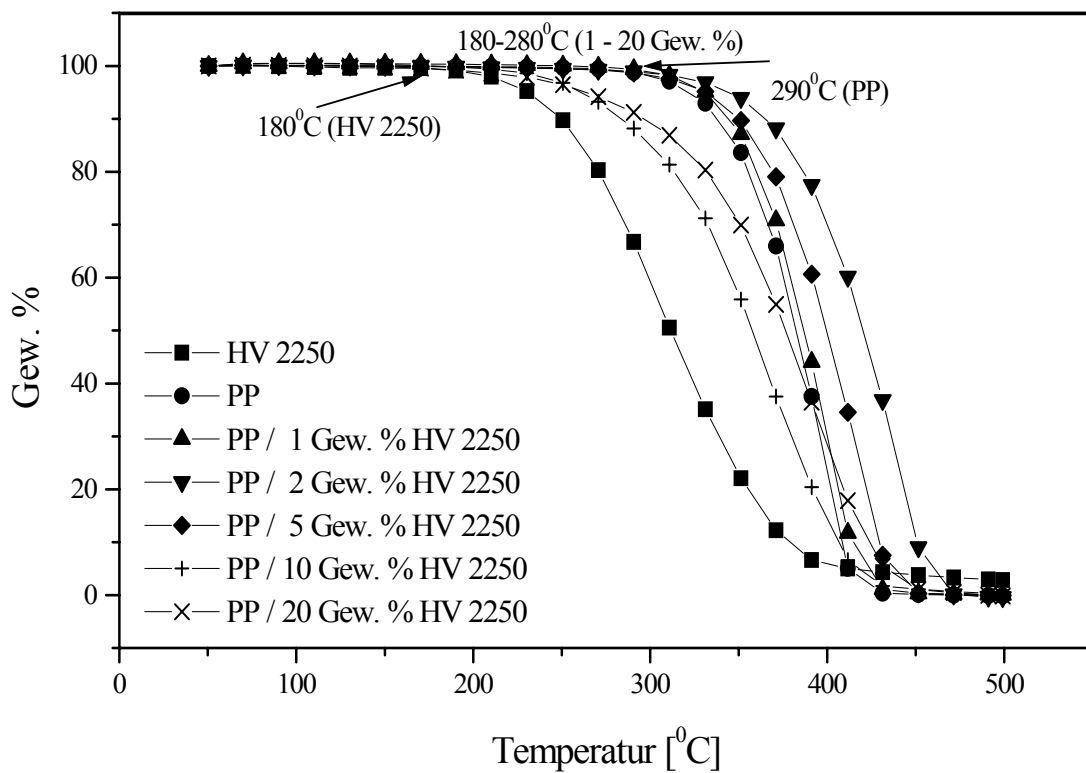


Abbildung 5.2. TGA-Messkurven (Heizrata 10 K/min) aus schmelzecomponentierten Blends von Polypropylen (RB501BF) und HV 2250

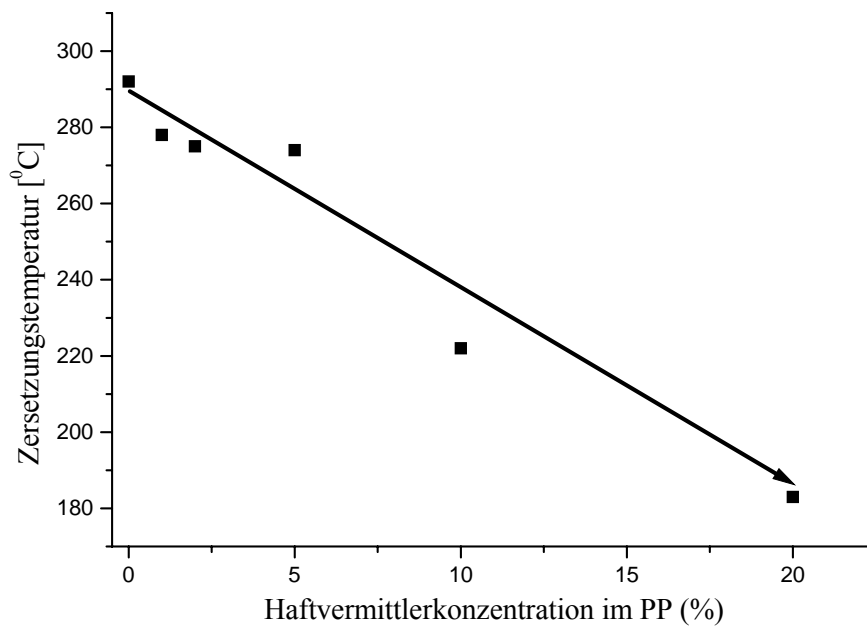


Abbildung 5.3. Verlauf der Zersetzungstemperaturen der Blends von Polypropylen (RB501BF) und HV 2250 aus Schmelzecompondierung mit steigendem Gehalt an Haftvermittler

6. Rotationsrheometrische Studien zur Erstellung des Phasendiagramms von PP/HV-Blends

Die Aufbereitung der PP/HV-Blends im Extruder für die Coextrusion erfolgte je nach PP-Typ entweder bei 160°C (PP von Typen RD208CF und RB501BF) oder bei 180°C (PP von Typen HD601CF und HB205TF). Da die Verarbeitungstemperatur des Polyamids hoch ist (T_m : 178°C (PA12), 196°C (PA6/6.6) und 220°C (PA6)), sollte man bei der Schichtenzusammenführung (Folien-Coextrusion) über 200°C arbeiten. Um das thermorheologische sowie thermodynamische Verhalten der PP/HV-Blends in einem weiten Temperaturbereich zu untersuchen, wurden rotationsrheometrische Untersuchungen durchgeführt. Durch diese Messungen wurde das thermorheologische Phasendiagramm der PP (RB501BF)/HV2250-Blends erstellt.

Bei der Beurteilung der Polymerblends spielen die thermodynamischen Eigenschaften eine große Rolle. Über die thermodynamischen Eigenschaften können Aussagen darüber gemacht werden, ob durch eine Vermischung ein- oder mehrphasige d.h., homogene oder heterogene Blends entstehen, was die Material- und Verarbeitungseigenschaften beeinflusst (siehe **Kapitel 2.1**). Wie in **Kapitel 2.4** ausführlich behandelt, kommt der Rheologie der Blends auf dem Gebiet der Polymerverarbeitung eine enorm große Bedeutung zu, um Verarbeitungsprozesse zu optimieren. Daher ist es wichtig, zwischen der rheologischen und der thermodynamischen Grundlage eine Verknüpfung herzustellen.

An dieser Stelle wird die Oszillationsrheometrie kurz vorgestellt, die für die Messungen zur Verwendung kommt. Die dynamische Belastung von Materialien durch oszillatorische bzw. schwingende Deformationen (oder Spannungen) ist zu einer immer häufiger angewandten rheologischen Meßmethode geworden, um viskose und elastische Eigenschaften eines Materials zu ermitteln. Im Vergleich zur stationären Scherung ist die oszillatorische Scherbeanspruchung mit kleiner Amplitude eine schonende Prüfmethode. Dabei werden die Ruhestrukturen des untersuchten Stoffes

kaum verändert. Für oszillatorische Messungen kommen Rotationsrheometer (Kegel-Platte- und Platte-Platte-Anordnung) zum Einsatz [68].

Bei der oszillatorischen Scherung wird die Probe durch eine sinusförmige Deformation $\gamma(t)$ mit der Amplitude $\hat{\gamma}$ und der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ belastet (Gl. 6.1). Hier ist s die Auslenkung und h der Plattenabstand. Die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}(t)$ (siehe Gl. 6.3), als zeitliche Ableitung der Deformation $\gamma(t)$, schwingt mit der gleichen Frequenz wie die Deformation, aber gegenüber dieser um den Winkel $+\pi/2$ phasenverschoben. v zeigt hier die Geschwindigkeit, mit der die Platte gezogen wird [68].

$$\gamma(t) = \frac{s(t)}{h} = \hat{\gamma} \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (6.1)$$

$$\hat{\gamma} = \frac{S_{\max}}{h} \quad (6.2)$$

$$\dot{\gamma}(t) = \frac{v}{h} = \frac{d\gamma}{dt} = \omega \cdot \hat{\gamma} \cdot \cos(\omega \cdot t) = \omega \cdot \hat{\gamma} \cdot \sin(\omega \cdot t + \pi/2) \quad (6.3)$$

Ein realer, viskoelastischer Stoff liefert als Messantwort auf eine oszillatorische Scherbeanspruchung einen ebenfalls sinusförmigen Schubspannungsverlauf $\tau(t)$. Die Gleichung für den Schubspannungsverlauf kann mit der Phasenverschiebung auch wie folgt formuliert werden:

$$\tau(t) = |G^*(\omega)| \cdot \hat{\gamma} \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad (6.4)$$

Der komplexe Schubmodul $G^*(\omega)$ ist in zwei gesonderte Materialfunktionen, den Speichermodul $G'(\omega)$ und den Verlustmodul $G''(\omega)$ separierbar, die aus oszillatorischen Scherexperimenten ermittelt werden können. Der Speichermodul G' ist ein Maß für die reversibel von der Substanz gespeicherte und rückgewinnbare Deformationsenergie. Er charakterisiert damit die elastischen Eigenschaften einer Substanz. Der Verlustmodul G'' stellt ein Maß für die irreversibel von der Substanz an

die Umgebung abgegebene und damit verlorene Energie dar. Er charakterisiert somit die viskosen Eigenschaften [69].

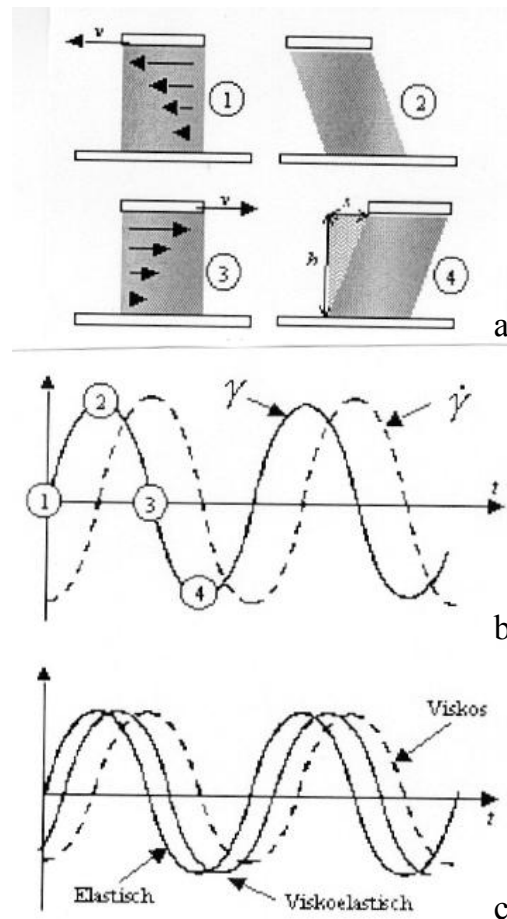


Abbildung 6.1. Schematische Darstellung der rheologischen Messung mit oszillierender Beanspruchung (a), Deformations- und Schergeschwindigkeitsverlauf beim Oszillationsversuch (b) und Deformationsverlauf für Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften (c)[69]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die oszillatorischen Messungen im Bereich des linear-viskoelastischen Verhaltens durchgeführt. Zur Bestimmung des linear-viskoelastischen Bereichs (LVB) wird entweder Strain- bzw. Amplituden-Sweep oder Stress-Sweep Experimente durchgeführt. Beim Strain-Sweep Experiment (CR-Mode) wird die Deformation γ (Strain) vorgegeben und die zeitabhängige Schubspannung τ (Stress) betrachtet. Beim Stress-Sweep Experiment (CS-Mode) wird unter der Schubspannungsvorgabe die Änderung der Deformation γ (Strain) untersucht [70]. Da in dieser Arbeit ein schubspannungsgesteuertes Rotationsrheometer (CS-Mode) zum

Einsatz gekommen ist, hat man für die Bestimmung des LVB Stress-Sweep-Versuche durchgeführt.

Rheologische Messungen erfordern immer eine bestimmte Zeit. Dabei wird üblicherweise vorausgesetzt, dass sich das untersuchte System hinsichtlich seiner Morphologie und chemischen Struktur nicht verändert. Aus diesem Grund misst man zur Beurteilung der Stabilität der Blends die dynamischen Moduli G' und G'' in Abhängigkeit von der Zeit bei konstanter Frequenz und konstantem Stress (Time-Sweep) [71].

Bei den Temperatur-Rampen-Versuchen beobachtet man die Änderung des Speicher- und Verlustmoduls (G' und G'') in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanter Frequenz und konstantem Stress, indem die Temperatur mit einer bestimmten Heizrate erhöht wird. Diese Experimente dienen zur Bestimmung der Entmischungstemperaturen [35,36]. Zum besseren Verständnis wird im Folgenden darauf näher eingegangen.

Im Allgemeinen werden die binodalen und spinodalen Entmischungstemperaturen von Polymersystemen oder -lösungen über Turbidimetrie oder Lichtstreuung bestimmt. Aus der Literatur [35,36] geht hervor, dass die Entmischungstemperaturen von Blends auch mittels rheometrischer Messungen bestimmbar sind und diese Ergebnisse mit denen der Turbidimetrie übereinstimmen.

Die zur Auswertung herangezogene Änderung der Moduli G' und G'' ist zwar deutlich, aber nicht so sprunghaft wie die bei Entmischung einsetzende Trübung bei turbidimetrischen Messungen. Die Gründe dafür sind, dass

- die optischen Messtechniken eine höhere Empfindlichkeit hinsichtlich der strukturellen Änderungen aufweisen und

- bei UCST-Verhalten aufweisenden Systemen zwei Faktoren miteinander konkurrieren. Aus diesem Grund beobachtet man keine schlagartige Änderung.

Wie oben angesprochen, bestimmt man die binodale Entmischungstemperaturen durch Temperatur-Rampen-Messungen am Rotationsrheometer. In Blend-Systemen stehen die Kettenbeweglichkeit und die thermodynamischen Größen in Konkurrenz. Mit steigender Temperatur wird beim UCST-Verhalten aufweisenden Blend-System die Kettenbeweglichkeit wirksam. Im Übergangsbereich vom zwei- zum einphasigen Blend wird die Kettenbeweglichkeit dann dominant. 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'') wider [35,36]. Hier spielt der T_g -Unterschied der Blendkomponenten eine große Rolle. Laut Literatur [72-76] sollte der T_g -Unterschied mindestens 30K betragen, damit eine Änderung der dynamischen Moduli beobachtet wird. Die T_g -Werte der eingesetzten Komponenten wurden mit der **Gl. 6.1** ermittelt. In PP/HV2250-Blends beträgt der Unterschied der Glasübergangstemperaturen ca. 50K.

$$T_g = \frac{2}{3} T_m (K) \quad (6.1)$$

Der Übergangspunkt, bei dem die Änderung des Speichermoduls beobachtet wird, bezeichnet die binodale Entmischungstemperatur (**Abbildung 6.2**). Durch entsprechende Berechnungen erhält man anschließend die spinodale Entmischungstemperatur (siehe **Gl. 6.12** und **6.13**).

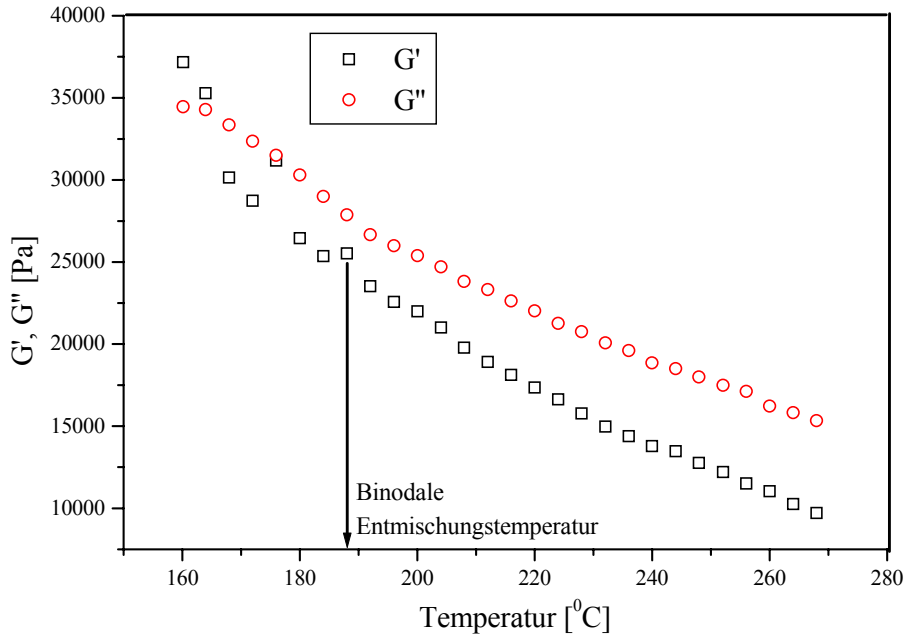


Abbildung 6.2. Schematische Darstellung der Bestimmung der binodalen Entmischungstemperatur

Die Bestimmung der spinodalen Entmischungstemperaturen basiert auf der Theorie von Aji und Choplin [36,77]. Nach der Kalkulation der Schubspannung und nach der Integration über Wellenvektorräume erhält man folgende Ausdrücke für Speicher- und Verlustmodul:

$$G'(\omega) = \frac{k_B T \omega^2}{15\pi^2} \int_0^{k_c} \frac{k^6 S_0^2(k)}{\omega^2 + 4\bar{\omega}^2(k)} \left[\frac{\partial S_0^{-1}(k)}{\partial k^2} \right]^2 dk \quad (6.2)$$

$$G''(\omega) = \frac{k_B T \omega}{15\pi^2} \int_0^{k_c} \frac{k^6 S_0^2(k) \bar{\omega}(k)}{\omega^2 + 4\bar{\omega}^2(k)} \left[\frac{\partial S_0^{-1}(k)}{\partial k^2} \right]^2 dk \quad (6.3)$$

$$\bar{\omega}(k) = k^2 S_0^{-1}(k) \lambda(k) \quad (6.4)$$

Hier ist ω Kreisfrequenz, k_B Boltzmann-Konstante, T Temperatur, $S_0(k)$ der statische Strukturfaktor und $\lambda(k)$ der Onsager-Koeffizient mit Wellenvektor k . **Gleichungen 6.2, 6.3 und 6.4** werden für die binären Polymer-Blends eingesetzt, indem man de Gennes Mean-Field Strukturfaktor verwendet [78]:

$$\frac{1}{S_0(k)} = \frac{1}{\phi N_1 g_1(k)} + \frac{1}{(1-\phi) N_2 g_2(k)} - 2\chi \quad (6.5)$$

ϕ 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 [25]:

$$\frac{1}{\lambda(k)} = \frac{1}{\phi b_1^2 W_1 g_1(k)} + \frac{1}{(1-\phi) b_2^2 W_2 g_2(k)} \quad (6.6)$$

$$W_i = 3\pi k_B T / \zeta_i \quad (6.7)$$

In **Gl. 6.6** ist b_i die statistische Segmentlänge von i und W_i derer Reorientierungsgrad mit den monomeren Friktionskoeffizienten ζ_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 ζ_i und der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ .

Indem die Erweiterung von Debye-Funktionen g_i in dem ersten Term eingesetzt wird (**Gl. 6.5** und **6.6**), erhält man für den statischen Strukturfaktor $S_0(k)$ und den Onsager-Koeffizient $\lambda(k)$:

$$\frac{1}{S_0(k)} = 2(\chi_s - \chi) + \left[\frac{1}{\phi N_1} \frac{R g_1^2}{3} + \frac{1}{(1-\phi) N_2} \frac{R g_2^2}{3} \right] k^2 \quad (6.8)$$

$$\frac{1}{\lambda(k)} = \frac{1}{\phi b_1^2 W_1} + \frac{1}{(1-\phi) b_2^2 W_2} + \left[\frac{R g_1^2}{\phi b_1 W_1} + \frac{R g_2^2}{(1-\phi) b_2 W_2} \right] k^2 \quad (6.9)$$

Hier ist χ_s der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter beim spinodalen Punkt ($S_0^{-1}(0)=0$). Nachdem Einsetzen von $S_0(k)$ und $\lambda(k)$ in **Gl. 6.2** und **6.3** und nach der Integration dieser Gleichungen werden $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ wie folgt:

$$G'(\omega) = \frac{k_B T \omega^2}{1920\pi} \left[\frac{1}{3} \left\{ \frac{Rg_1^2}{\phi N_1} + \frac{Rg_2^2}{(1-\phi)N_2} \right\} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{1}{\phi b_1^2 W_1} + \frac{1}{(1-\phi)b_2^2 W_2} \right]^2 [2(\chi_s - \chi)]^{\frac{5}{2}} \quad (6.10)$$

$$G''(\omega) = \frac{k_B T \omega}{240\pi} \left[\frac{1}{3} \left\{ \frac{Rg_1^2}{\phi N_1} + \frac{Rg_2^2}{(1-\phi)N_2} \right\} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{1}{\phi b_1^2 W_1} + \frac{1}{(1-\phi)b_2^2 W_2} \right]^2 [2(\chi_s - \chi)]^{\frac{1}{2}} \quad (6.11)$$

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

$$\frac{G'(\omega)}{[G''(\omega)]^2} = \frac{30\pi}{k_B T} \left\{ \frac{b_1^2}{36\phi} + \frac{b_2^2}{36(1-\phi)} \right\}^{\frac{3}{2}} (\chi_s - \chi)^{\frac{3}{2}} \quad (6.12)$$

Dadurch sind die monomeren Friktionskoeffizienten ζ_i beseitigt und nur ein einziger Parameter, nämlich der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ , bleibt unbekannt.

Der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ kann in folgender Form dargestellt werden:

$$\chi = A + B/T \quad (6.13)$$

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 [25].

Der Temperaturbereich für rotationsrheometrische Messungen wurde unter Berücksichtigung der Kristallitschmelztemperaturen und der Zersetzungstemperaturen ausgewählt (**Tabelle 6.1**). Der Verarbeitungsbereich am Rotationsrheometer für

RB501BF/HV2250-Blends erstreckt sich von 160°C bis 290°C je nach Blendzusammensetzung.

Tabelle 6.1. Zersetzungstemperaturen der PP(RB501BF) / HV 2250 Blends aus Schmelzecompoundierung

Eingesetzte Polymerblends	Zersetzungstemperatur [°C]
PP/HV2250 (99,5/0,5 (w/w))	313
PP/HV2250 (99/1 (w/w))	310
PP/HV2250 (98/2 (w/w))	305
PP/HV2250 (96,5/3,5 (w/w))	295
PP/HV2250 (95/5 (w/w))	291
PP/HV2250 (90/10 (w/w))	273
PP/HV2250 (80/20 (w/w))	261

Zwischen 0,1 bis 6000 Pa und von 0,1 bis 22 rad/s wurden Stress-Sweep-Versuche durchgeführt. Dabei wurde einmal mit der Anfangs- und einmal mit der Endtemperatur gearbeitet (z.B. für eine Blendzusammensetzung von 99,5/0,5 (w/w) bei 160°C und bei 290°C). Für weitere Messungen kann man prinzipiell den Spannungswert nehmen, bei dem keine Änderung der dynamischen Moduli beobachtet wird, um im linear viskoelastischen Bereich zu arbeiten. Für die Messungen wurde der Spannungswert genommen, der mit der Anfangstemperatur erhalten wurde.

Bei konstanter Frequenz und konstanter Spannung wurden Time-Sweep-Versuche durchgeführt, die standardmäßig 30 Minuten dauern, um die Stabilität des Blends zu beurteilen.

Wenn das Material bei der Endtemperatur stabil ist, sollte es logischerweise auch bei niedrigeren Verarbeitungstemperaturen stabil sein. Aus diesem Grund wurde die Messung lediglich bei der Endtemperatur durchgeführt. Tritt keine drastische Änderung der Moduli G' , G'' auf, so kann das Material als stabil angesehen werden.

Die Temperatur-Rampen-Versuche wurden von der Anfangs- bis Endtemperatur durchgeführt, mit denen man die Entmischungstemperaturen bestimmt. Die Heizrate wurde bei jeder Blendzusammensetzung konstant ($1^\circ\text{K}/\text{min}$) gehalten.

In der Literatur [36] ist beschrieben, dass man für jede Blendzusammensetzung dieselbe Frequenz verwenden kann. Im Gegensatz dazu ist bei den hier beschriebenen Experimenten für jedes Mischungsverhältnis eine andere Frequenz genommen worden, bei der erst die Änderung der dynamischen Moduli beobachtet werden konnte. Die Ursache hierfür lässt sich wie folgt erklären: Aufgrund der amphiphilen Eigenschaften der Blockcopolymeren bilden sich oberhalb einer Schwellenkonzentration (cmc) Mizellen aus (**Kapitel 2.3**). Es ist bekannt, dass sich die Eigenschaften und die Morphologie der Mizellen je nach Konzentration stark ändern. Unter Berücksichtigung dieser Überlegungen kann man davon ausgehen, dass der Haftvermittler mit steigendem Gehalt in der PP-Matrix nicht nur in Form von Mizellen sondern auch als Vesikel vorliegt [79].

Ein anderer Aspekt, der in diesem Zusammenhang berücksichtigt werden soll, ist, dass die Frequenz f und Wellenlänge λ nach **Gl. 6.14** umgekehrt proportional sind. Bei RB501BF/HV2250-Blends mit niedrigem Gehalt an Haftvermittler detektiert man wahrscheinlich einzelne Mizellen. Da der Mizellendurchmesser klein ist, braucht man höhere Frequenzwerte. Mit steigendem Gehalt an Haftvermittler können sich auch Vesikel bilden, deren Durchmesser natürlich deutlich größer ist als der Mizellendurchmesser (vgl. **Abbildung 6.3**). Demzufolge braucht man niedrigere Frequenzwerte.

$$\nu = f \cdot \lambda \quad (6.14)$$

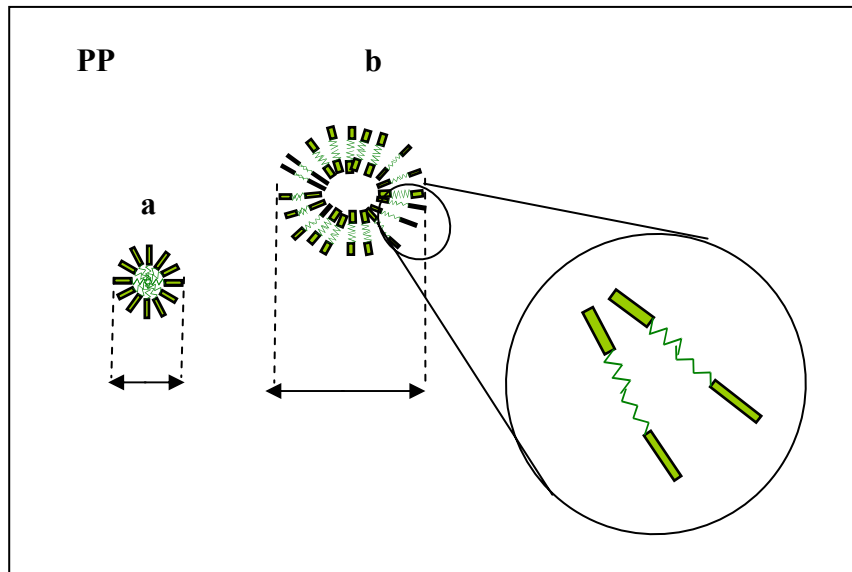


Abbildung 6.3. Mizellenverteilung des Haftvermittlers in der PP-Matrix
a. einzelne Mizelle, b. Vesikel

Aus den Stress-Sweep-Versuchen wurden für Blends mit 0,5 Gew. % an HV den Stresswert von 160 Pa (**Abbildung 6.4**) mit 1 Gew. % (**Abbildung 6.8**), 2 Gew. % (**Abbildung 6.12**), 3,5 Gew. % (**Abbildung 6.16**), 5 Gew. % (**Abbildung 6.20**), 10 Gew. % (**Abbildung 6.24**) HV-Gehalt jeweils den Stresswert 100 Pa und für Blends mit 20 Gew. % (**Abbildung 6.28**) 40 Pa erhalten.

Die Abbildungen **6.5**, **6.9**, **6.13**, **6.17**, **6.21**, **6.25** und **6.29** zeigen, dass die RB501BF/HV2250-Blends (0,5 bis einschl. 20 Gew. %) im jeweiligen Verarbeitungsbereich stabil sind.

Aus den Temperatur-Rampen-Experimenten sind die jeweiligen binodalen Entmischungstemperaturen zu entnehmen. Die Entmischungstemperatur beträgt 214°C für 99,5/0,5-Mischungsverhältnis (w/w) (**Abbildung 6.6**), 214°C für 99/1-Mischungsverhältnis (w/w) (**Abbildung 6.10**), 192°C für 98/2-Mischungsverhältnis (w/w) (**Abbildung 6.14**), 196°C für 96,5/3,5-Mischungsverhältnis (w/w) (**Abbildung 6.18**), 194°C für 95/5-Mischungsverhältnis (w/w) (**Abbildung 6.22**), 200°C für 90/10-Mischungsverhältnis (w/w) (**Abbildung 6.26**) und 176°C für 80/20-Mischungsverhältnis (w/w) (**Abbildung 6.30**).

Nach der Auftragung von $\left(\frac{[G''(\omega)]^2}{(G'(\omega)T)}\right)^{\frac{2}{3}}$ gegen $1/T$ hat man folgende spinodalen Entmischungstemperaturen ermittelt: 212°C für 0,5 Gew. % HV-Gehalt (**Abbildung 6.7**), 214°C für 1 Gew. % HV-Gehalt (**Abbildung 6.11**), 190°C für 2 Gew. % HV-Gehalt (**Abbildung 6.15**), 196°C für 3,5 Gew. % HV-Gehalt (**Abbildung 6.19**), 192°C für 5 Gew. % HV-Gehalt (**Abbildung 6.23**), 186°C für 10 Gew. % HV-Gehalt (**Abbildung 6.27**) und 176°C für 20 Gew. % HV-Gehalt (**Abbildung 6.31**).

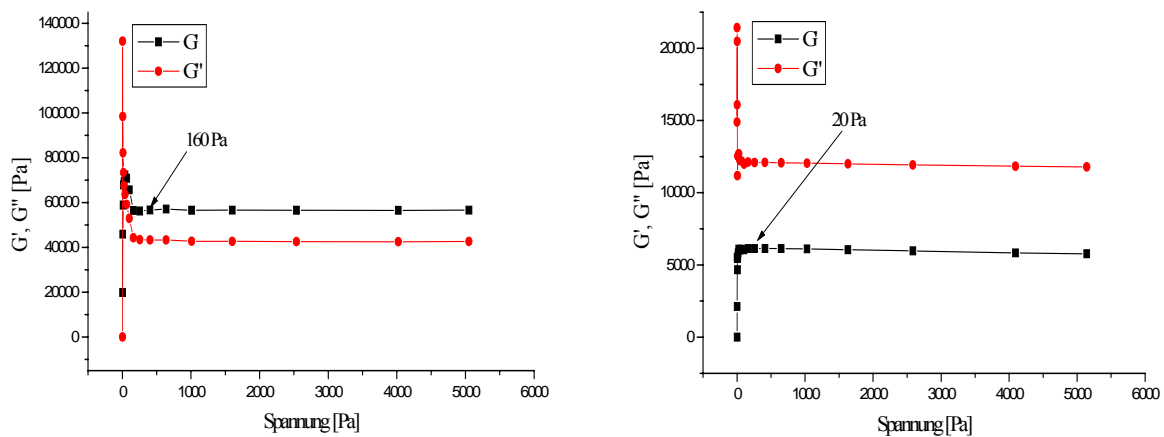


Abbildung 6.4. Stress Sweep-Diagramme aus schmelzecomponiertem Blend von Polypropylen(RB501BF) / HV 2250-Blends (0,5 Gew. %) am Rotationsrheometer mit Platte-Platte-Geometrie unter N_2 -Atmosphäre (Frequenz: 22 rad/s, Verarbeitungstemperatur: 160°C(links) und 290°C(rechts))

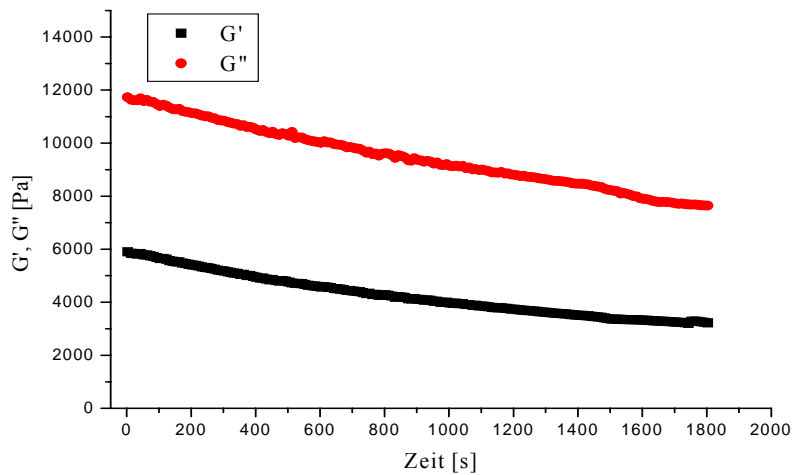


Abbildung 6.5. Time Sweep-Diagramm aus schmelzecomponiertem Blend von Polypropylen(RB501BF) / HV 2250-Blends (0,5 Gew. %) am Rotationsrheometer mit Platte-Platte-Geometrie unter N_2 -Atmosphäre (Frequenz: 22 rad/s, Stress : 160 Pa, Verarbeitungstemperatur : $290^{\circ}C$)

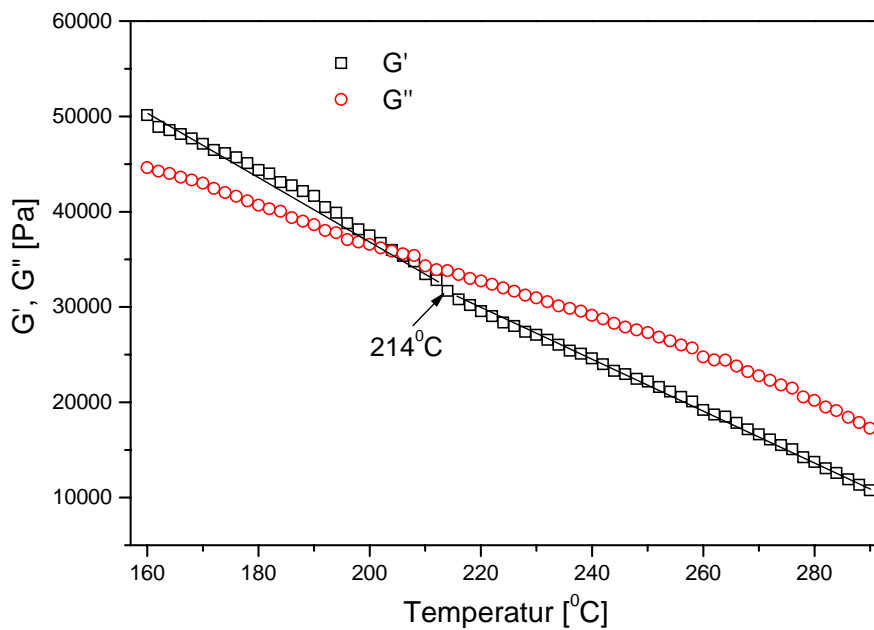


Abbildung 6.6. Temperatur Rampen- Diagramm aus schmelzecomponiertem Blend von Polypropylen(RB501BF) / HV 2250-Blends (0,5 Gew. %) am Rotationsrheometer mit Platte-Platte-Geometrie unter N_2 -Atmosphäre (Frequenz: 22 rad/s, Stress: 160 Pa, Verarbeitungstemperatur: $160^{\circ}C$ - $290^{\circ}C$, Heizrate: $1^{\circ}C/min$)

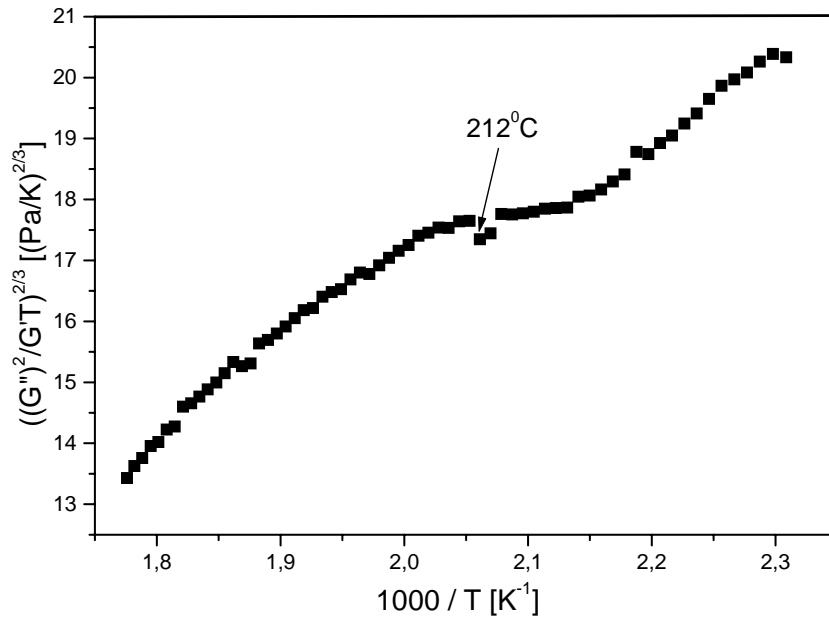


Abbildung 6.7. Bestimmung der spinodalen Entmischungstemperatur des schmelzecomponidierten Blends von Polypropylen (RB501BF)/HV2250-Blends (0,5 Gew. %)

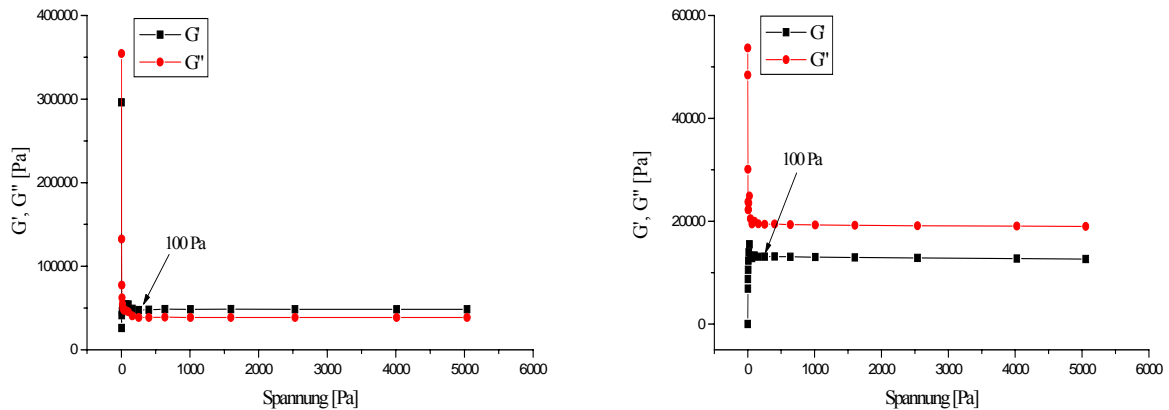


Abbildung 6.8. Stress Sweep-Diagramme aus schmelzecomponidiertem Blend von Polypropylen (RB501BF) / HV2250-Blends (1 Gew. %) am Rotationsrheometer mit Platte-Platte-Geometrie unter N_2 -Atmosphäre (Frequenz: 16 rad/s, Verarbeitungstemperatur: $160^{\circ}C$ (links) und $285^{\circ}C$ (rechts))

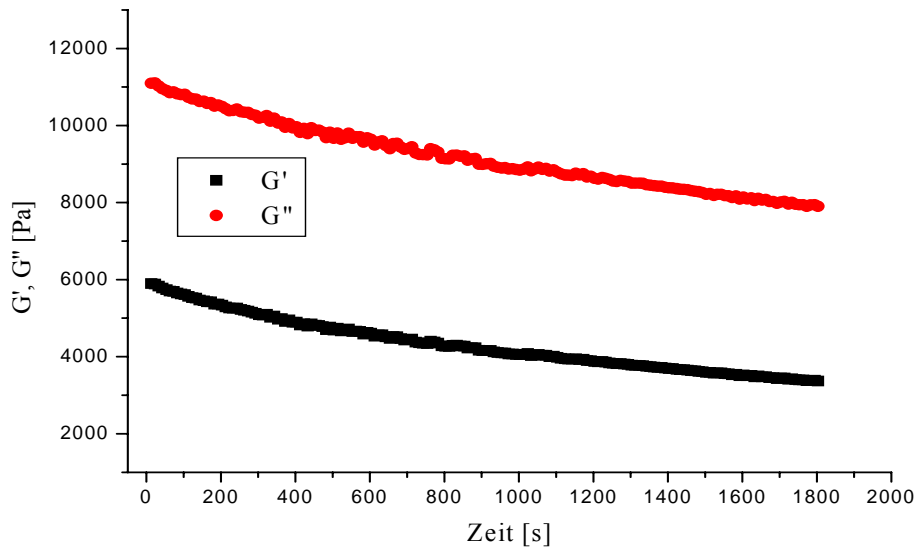


Abbildung 6.9. Time Sweep-Diagramm aus schmelzecomponiertem Blend von Polypropylen(RB501BF) / HV2250-Blends (1 Gew. %) am Rotationsrheometer mit Platte-Platte-Geometrie unter N_2 -Atmosphäre (Frequenz: 16 rad/s, Stress: 100 Pa, Verarbeitungstemperatur: $285^{\circ}C$)

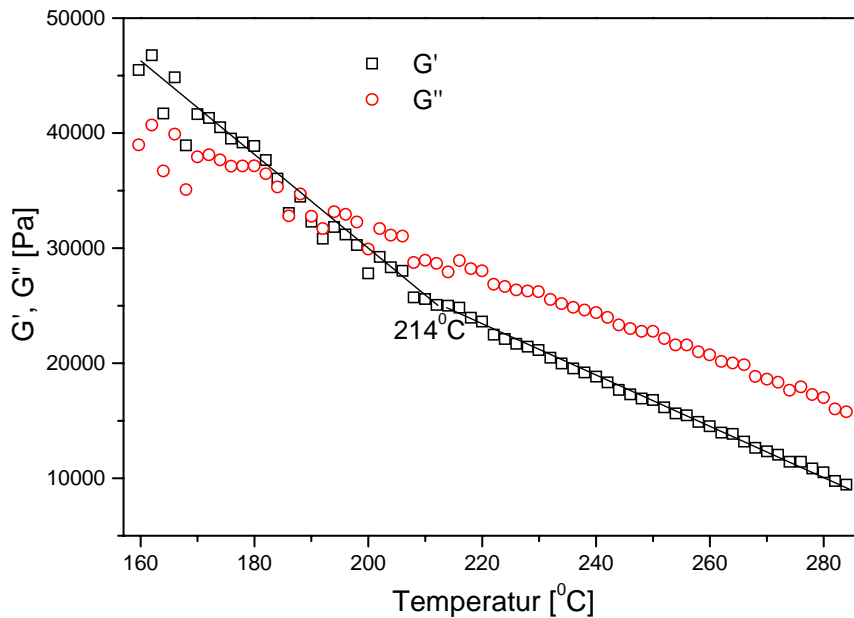


Abbildung 6.10. Temperatur Rampen-Diagramm aus schmelzecomponiertem Blend von Polypropylen(RB501BF) / HV2250-Blends (1 Gew. %) am Rotationsrheometer mit Platte-Platte-Geometrie unter N_2 -Atmosphäre (Frequenz: 16 rad/s, Stress: 100 Pa, Verarbeitungstemperatur: $160^{\circ}C$ - $285^{\circ}C$, Heizrate: $1^{\circ}C/min$)

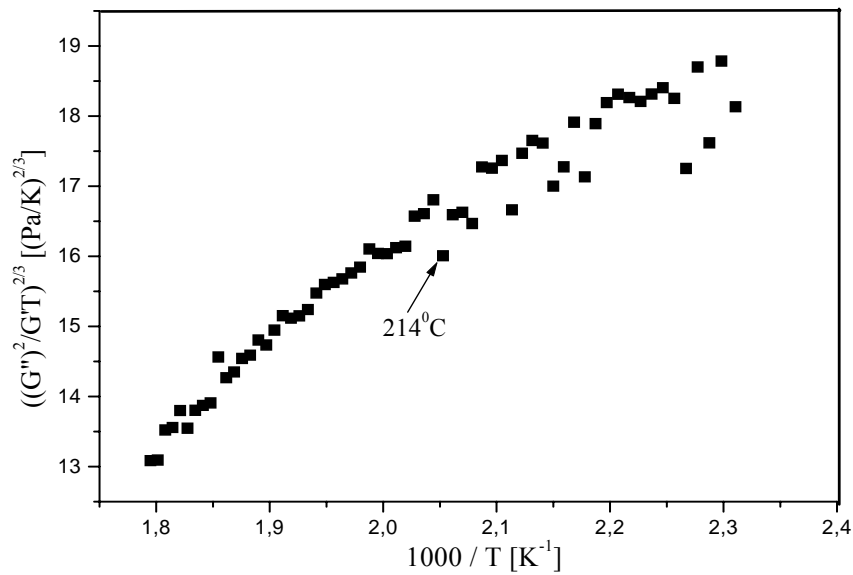


Abbildung 6.11. Bestimmung der spinodalen Entmischungstemperatur des schmelzecomponidierten Blends von Polypropylen (RB501BF) / HV2250-Blends (1 Gew. %)

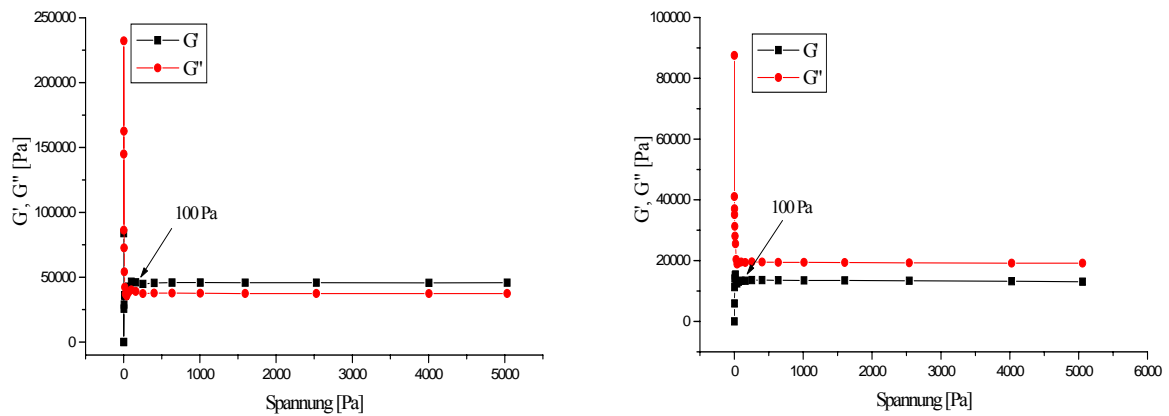


Abbildung 6.12. Stress Sweep-Diagramme aus schmelzecomponidiertem Blend von Polypropylen(RB501BF) / HV2250-Blends (2 Gew. %) am Rotationsrheometer mit Platte-Platte-Geometrie unter N_2 -Atmosphäre (Frequenz: 16 rad/s, Verarbeitungstemperatur: 160°C (links) und 280°C (rechts))

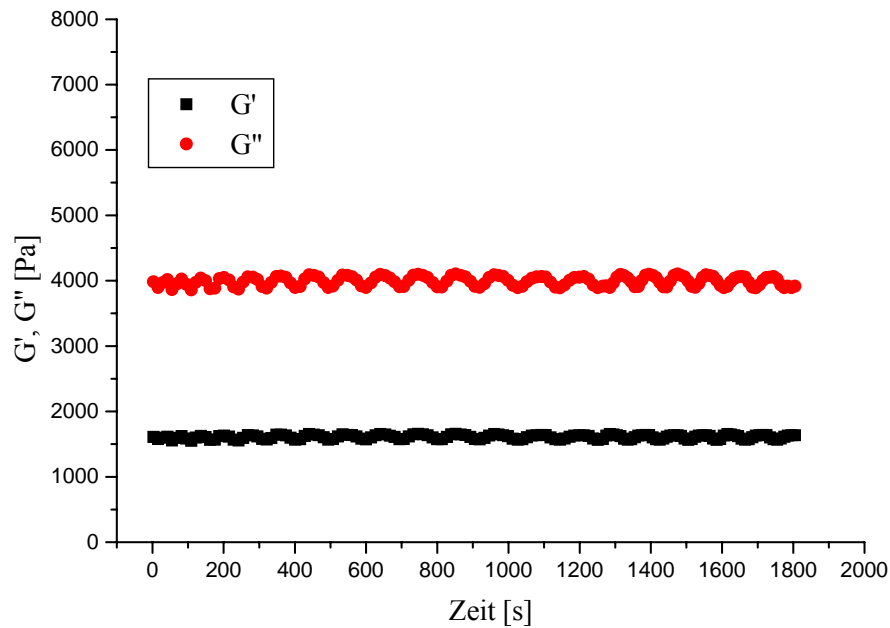


Abbildung 6.13. Time Sweep-Diagramm aus schmelzecomponiertem Blend von Polypropylen(RB501BF) / HV2250-Blends (2 Gew. %) am Rotationsrheometer mit Platte-Platte-Geometrie unter N_2 -Atmosphäre (Frequenz: 16 rad/s, Stress: 100 Pa, Verarbeitungstemperatur: $280^{\circ}C$)

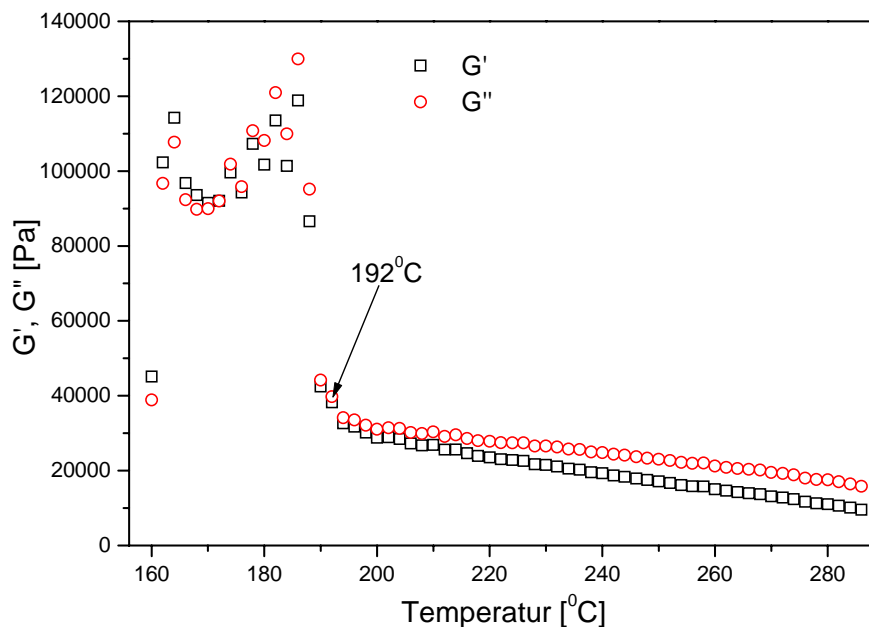


Abbildung 6.14. Temperatur Rampen-Diagramm aus schmelzecomponiertem Blend von Polypropylen(RB501BF) / HV2250-Blends (2 Gew. %) am Rotationsrheometer mit Platte-Platte-Geometrie unter N_2 -Atmosphäre (Frequenz: 16 rad/s, Stress: 100 Pa, Verarbeitungstemperatur: $160^{\circ}C$ - $280^{\circ}C$, Heizrate: $1^{\circ}C/min$)

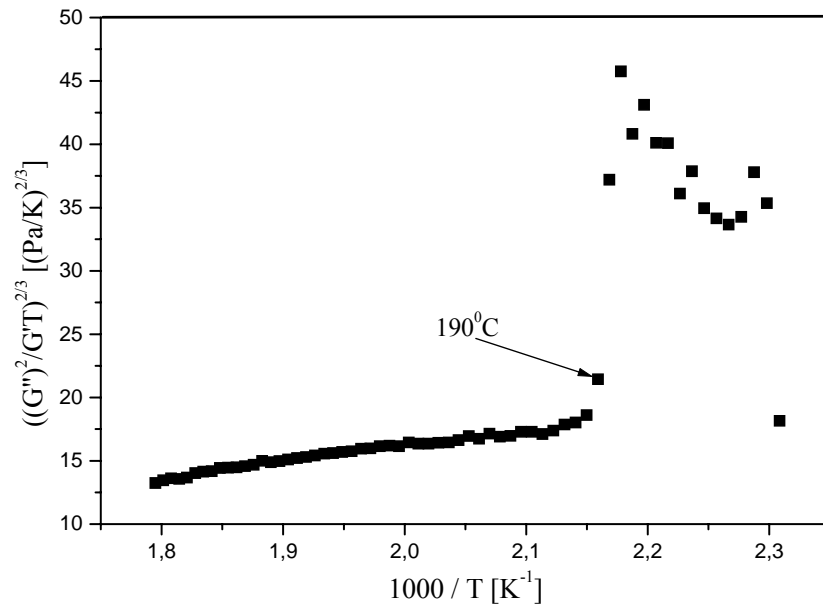


Abbildung 6.15. Bestimmung der spinodalen Entmischungstemperatur des schmelzecomponidierten Blends von Polypropylen (RB501BF) / HV2250-Blends (2 Gew. %)

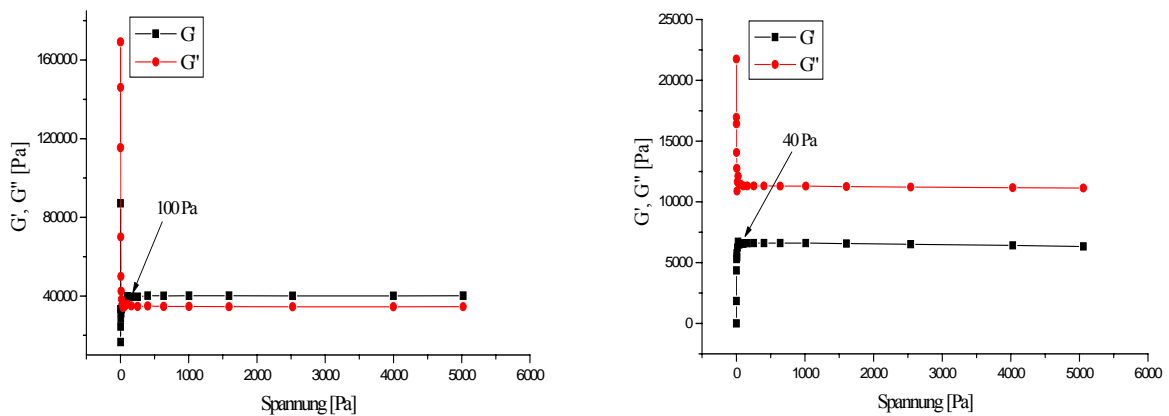


Abbildung 6.16. Stress Sweep-Diagramme aus schmelzecomponidiertem Blend von Polypropylen (RB501BF) / HV2250-Blends (3,5 Gew. %) am Rotationsrheometer mit Platte-Platte-Geometrie unter N_2 -Atmosphäre (Frequenz: 13 rad/s, Verarbeitungstemperatur: 160°C (links) und 275°C (rechts))

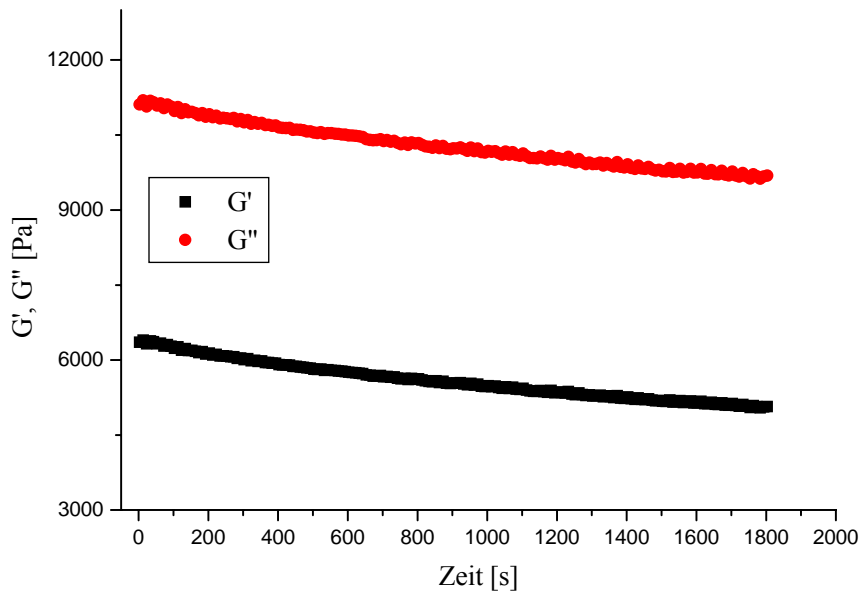


Abbildung 6.17. Time Sweep-Diagramm aus schmelzecomponiertem Blend von Polypropylen(RB501BF) / HV2250-Blends (3,5 Gew. %) am Rotationsrheometer mit Platte-Platte-Geometrie unter N_2 -Atmosphäre (Frequenz: 13 rad/s, Stress: 100 Pa, Verarbeitungstemperatur: $275^{\circ}C$)

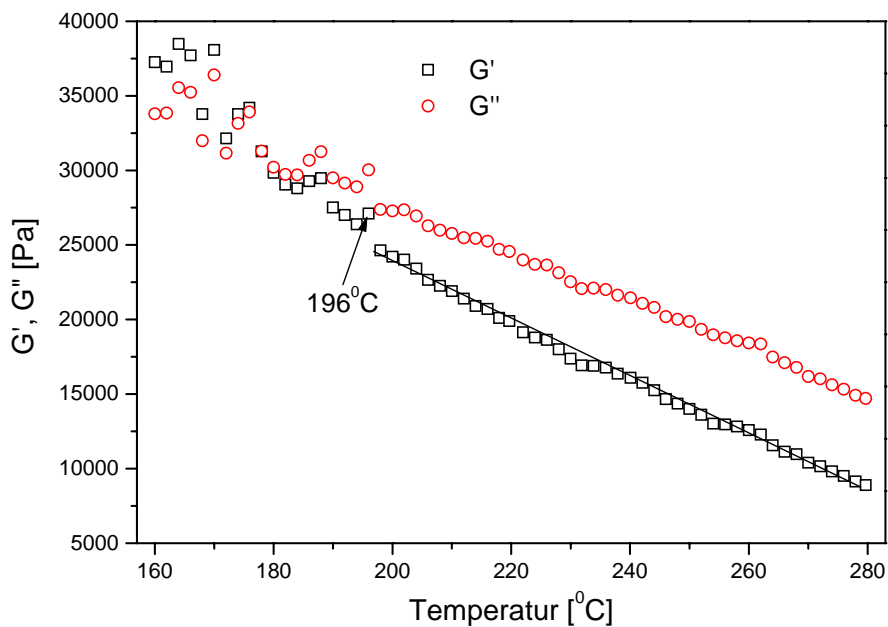


Abbildung 6.18. Temperatur Rampen-Diagramm aus schmelzecomponiertem Blend von Polypropylen(RB501BF) / HV2250-Blends (3,5 Gew. %) am Rotationsrheometer mit Platte-Platte-Geometrie unter N_2 -Atmosphäre (Frequenz: 13 rad/s, Stress: 100 Pa, Verarbeitungstemperatur: $160^{\circ}C$ - $275^{\circ}C$, Heizrate: $1^{\circ}C/min$)

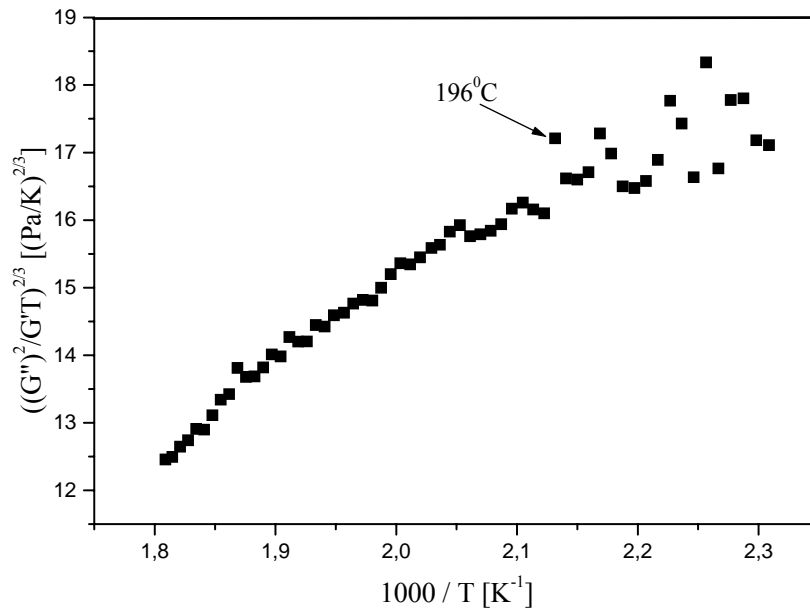


Abbildung 6.19. Bestimmung der spinodalen Entmischungstemperatur des schmelzecomponidierten Blends von Polypropylen (RB501BF) / HV2250-Blends (3,5 Gew. %)

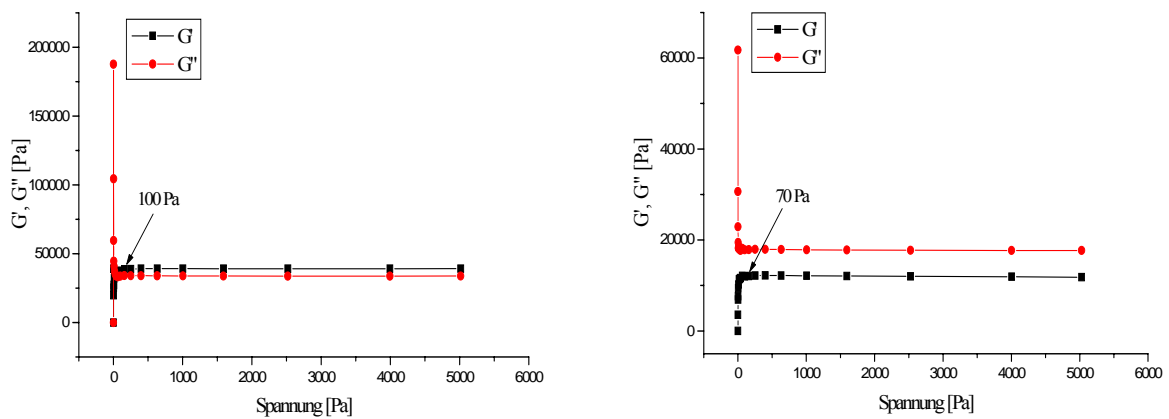


Abbildung 6.20. Stress Sweep-Diagramme aus schmelzecomponidiertem Blend von Polypropylen(RB501BF) / HV2250-Blends (5 Gew. %) am Rotationsrheometer mit Platte-Platte-Geometrie unter N_2 -Atmosphäre (Frequenz: 11 rad/s, Verarbeitungstemperatur: $160^{\circ}C$ (links) und $270^{\circ}C$ (rechts))

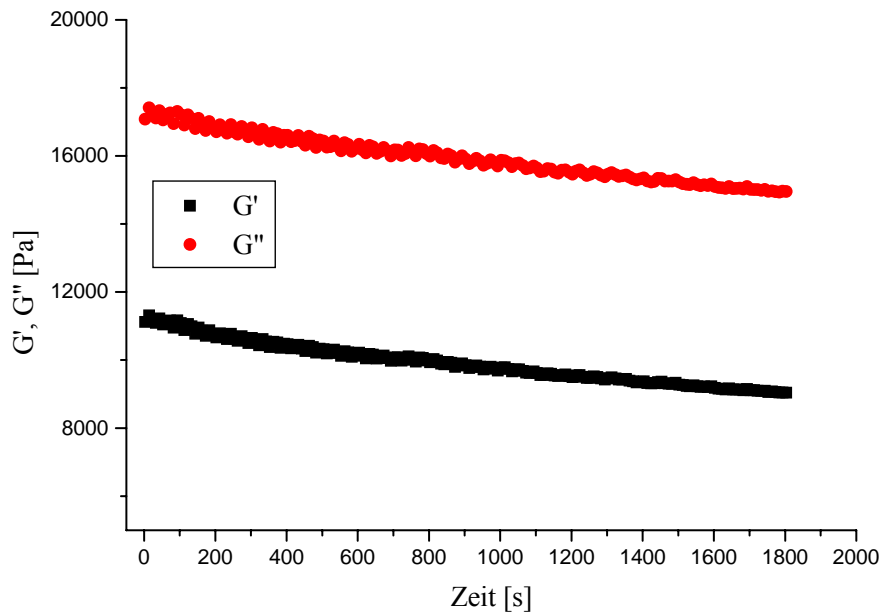


Abbildung 6.21. Time Sweep-Diagramm aus schmelzecomponiertem Blend von Polypropylen(RB501BF) / HV2250-Blends (5 Gew. %) am Rotationsrheometer mit Platte-Platte-Geometrie unter N_2 -Atmosphäre (Frequenz: 11 rad/s, Stress: 100 Pa, Verarbeitungstemperatur: $270^\circ C$)

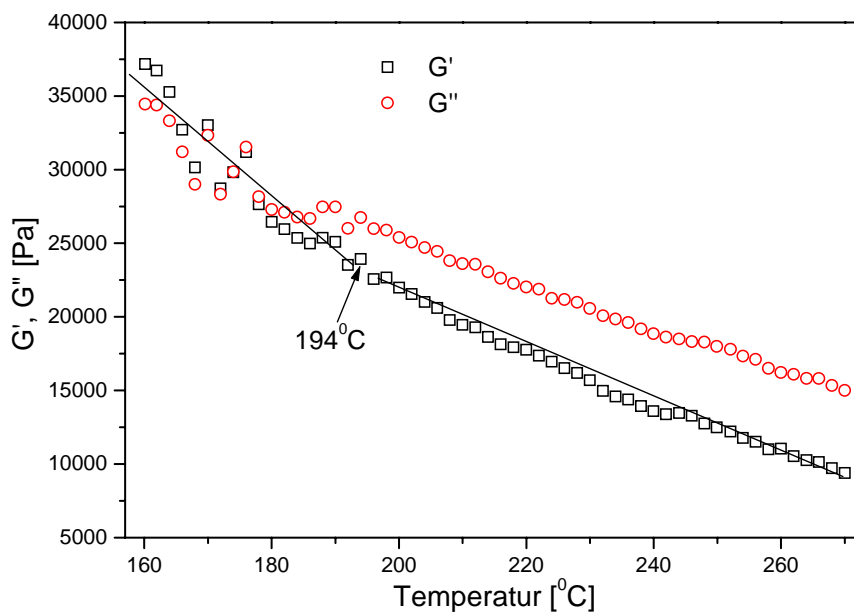


Abbildung 6.22. Temperatur Rampen-Diagramm aus schmelzecomponiertem Blend von Polypropylen(RB501BF) / HV2250-Blends (5 Gew. %) am Rotationsrheometer mit Platte-Platte-Geometrie unter N_2 -Atmosphäre (Frequenz: 11 rad/s, Stress: 100 Pa, Verarbeitungstemperatur: $160^\circ C$ - $270^\circ C$, Heizrate: $1^\circ C/min$)

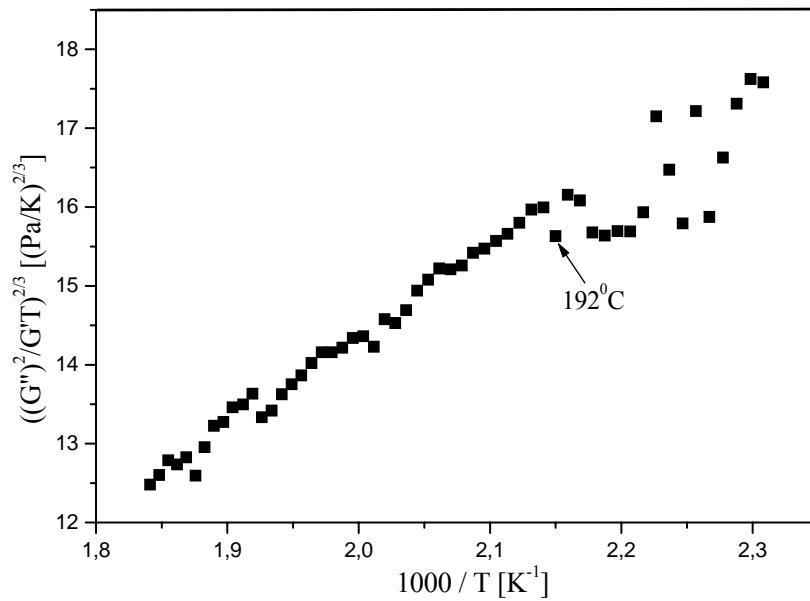


Abbildung 6.23. Bestimmung der spinodalen Entmischungstemperatur des schmelzecomponierten Blends von Polypropylen (RB501BF) / HV2250-Blends (5 Gew. %)

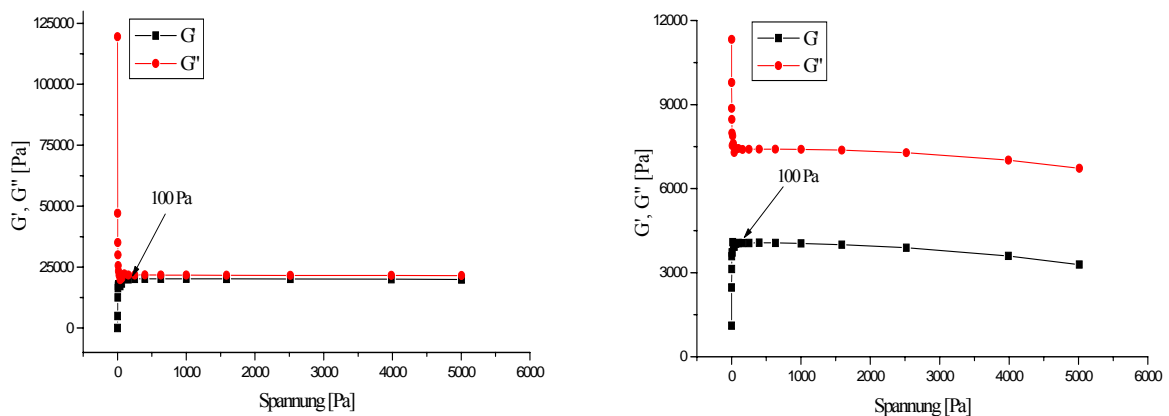


Abbildung 6.24. Stress Sweep-Diagramme aus schmelzecomponiertem Blend von Polypropylen(RB501BF) / HV2250-Blends (10 Gew. %) am Rotationsrheometer mit Platte-Platte-Geometrie unter N_2 -Atmosphäre (Frequenz: 5 rad/s, Verarbeitungstemperatur: $160^\circ C$ (links) und $250^\circ C$ (rechts))

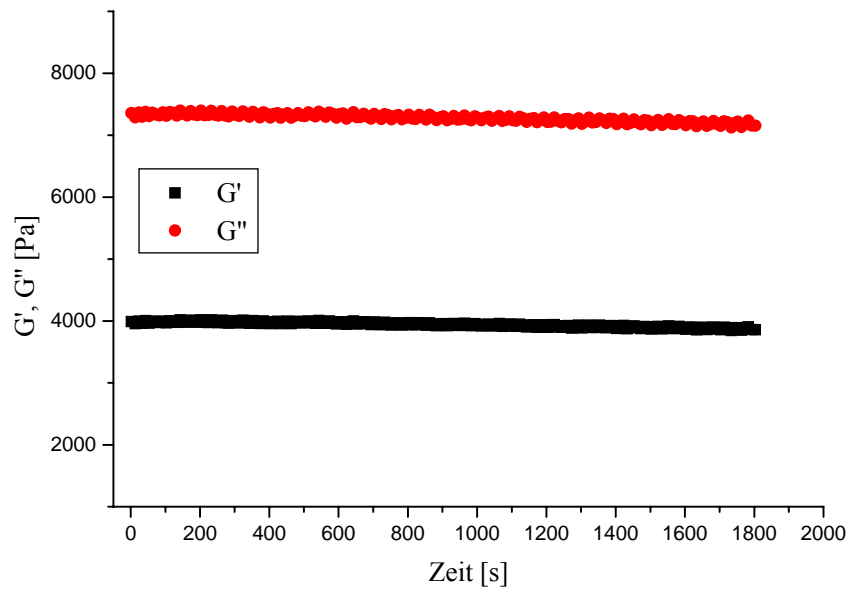


Abbildung 6.25. Time Sweep-Diagramm aus schmelzecomponiertem Blend von Polypropylen(RB501BF) / HV2250-Blends (10 Gew. %) am Rotationsrheometer mit Platte-Platte-Geometrie unter N_2 -Atmosphäre (Frequenz: 5 rad/s, Stress: 100 Pa, Verarbeitungstemperatur: $250^{\circ}C$)

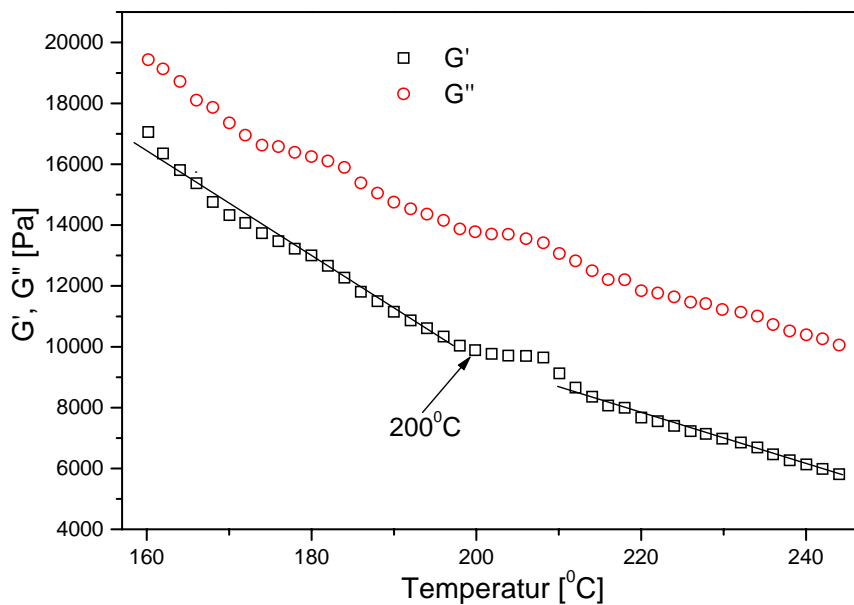


Abbildung 6.26. Temperatur Rampen-Diagramm aus schmelzecomponiertem Blend von Polypropylen(RB501BF) / HV2250-Blends (10 Gew. %) am Rotationsrheometer mit Platte-Platte-Geometrie unter N_2 -Atmosphäre (Frequenz: 5 rad/s, Stress: 100 Pa, Verarbeitungstemperatur: $160^{\circ}C$ - $250^{\circ}C$, Heizrate: $1^{\circ}C/min$)

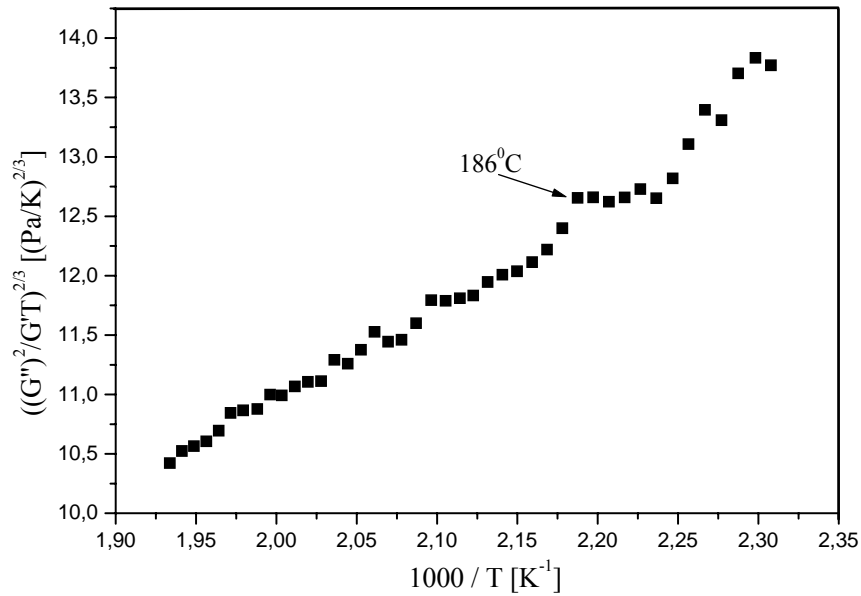


Abbildung 6.27. Bestimmung der spinodalen Entmischungstemperatur des schmelzecomponidierten Blends von Polypropylen (RB501BF) / HV2250-Blends (10 Gew. %)

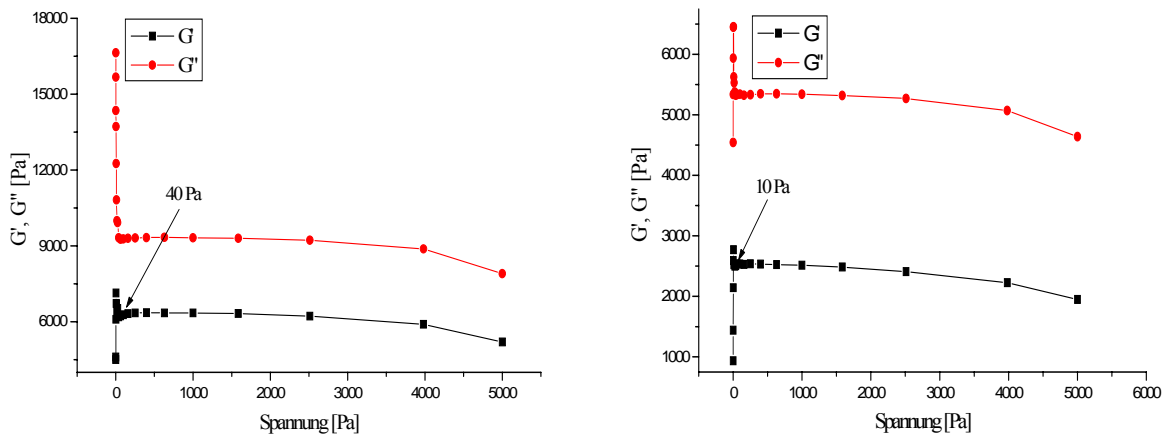


Abbildung 6.28. Stress Sweep-Diagramme aus schmelzecomponidiertem Blend von Polypropylen(RB501BF) / HV2250-Blends (20 Gew. %) am Rotationsrheometer mit Platte-Platte-Geometrie unter N_2 -Atmosphäre (Frequenz: 1,5 rad/s, Verarbeitungstemperatur: 160°C (links) und 225°C (rechts))

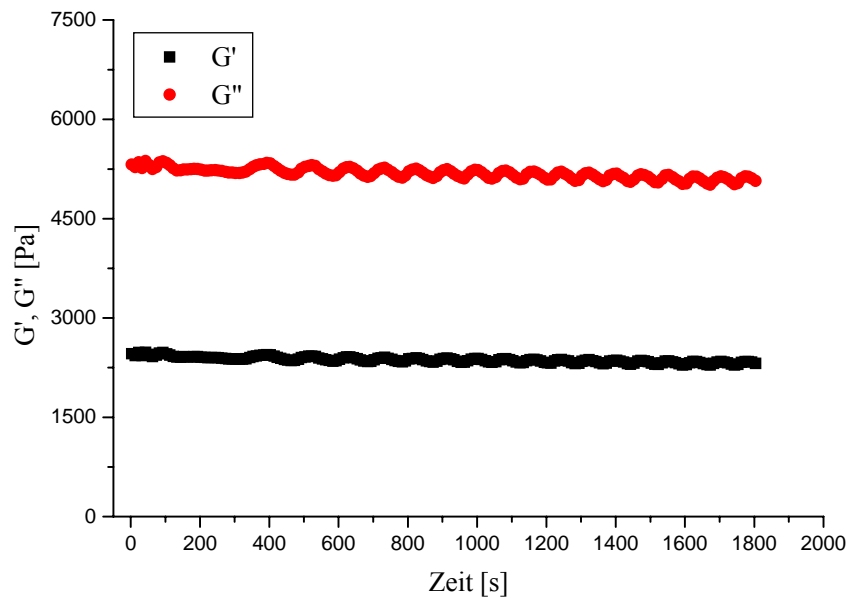


Abbildung 6.29. Time Sweep-Diagramm aus schmelzecomponiertem Blend von Polypropylen(RB501BF) / HV2250-Blends (20 Gew. %) am Rotationsrheometer mit Platte-Platte-Geometrie unter N_2 -Atmosphäre (Frequenz: 1,5 rad/s, Stress: 40 Pa, Verarbeitungstemperatur: 225⁰C)

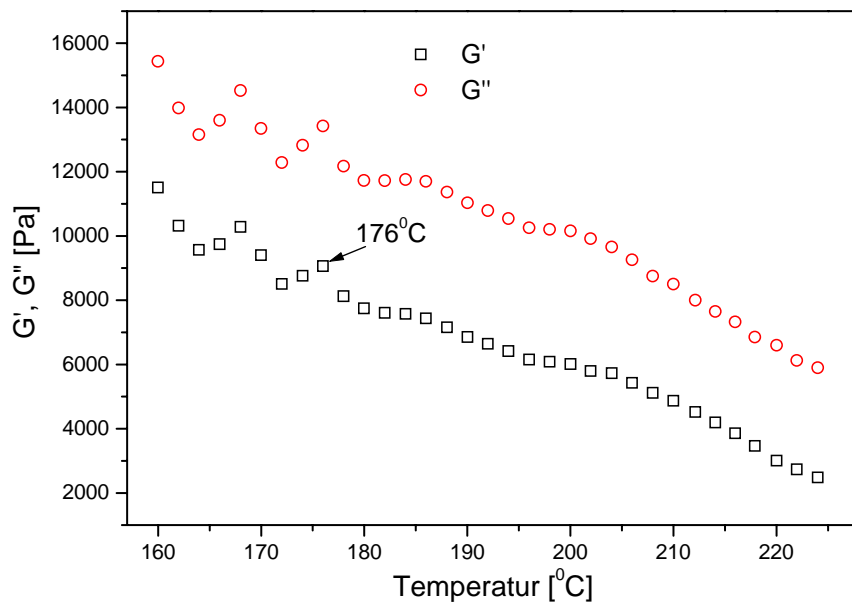


Abbildung 6.30. Temperatur Rampen-Diagramm aus schmelzecomponiertem Blend von Polypropylen(RB501BF) / HV2250-Blends (20 Gew. %) am Rotationsrheometer mit Platte-Platte-Geometrie unter N_2 -Atmosphäre (Frequenz: 1,5 rad/s, Stress: 40 Pa, Verarbeitungstemperatur: 160⁰C-225⁰C, Heizrate: 1⁰C/min)

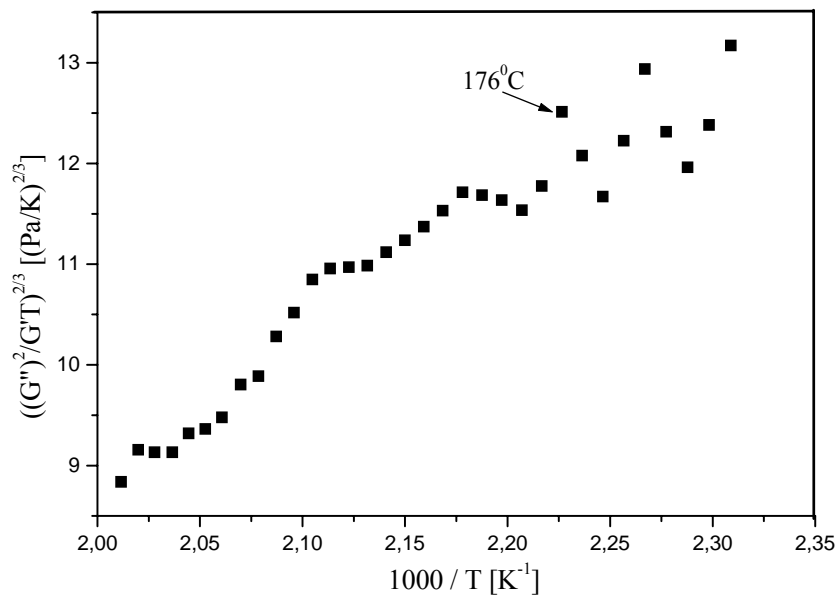


Abbildung 6.31. Bestimmung der spinodalen Entmischungstemperatur des schmelzecomponierten Blends von Polypropylen (RB501BF) / HV2250-Blends (20 Gew. %)

Nach Auftragung der mittels Temperatur-Rampen-Versuchen gewonnenen binodalen und spinodalen Entmischungstemperaturen gegen den HV-Gehalt erhält man das thermorheologische Phasendiagramm, wie in **Abbildung 6.32** zu sehen ist. Hierbei handelt 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 verschiebt, was eine höhere UCST bedeutet. Dies bedeutet, dass das PP/HV-System auch bei Arbeitstemperaturen der Coextrusionsanlage bis zu 250°C entmischt vorliegt.

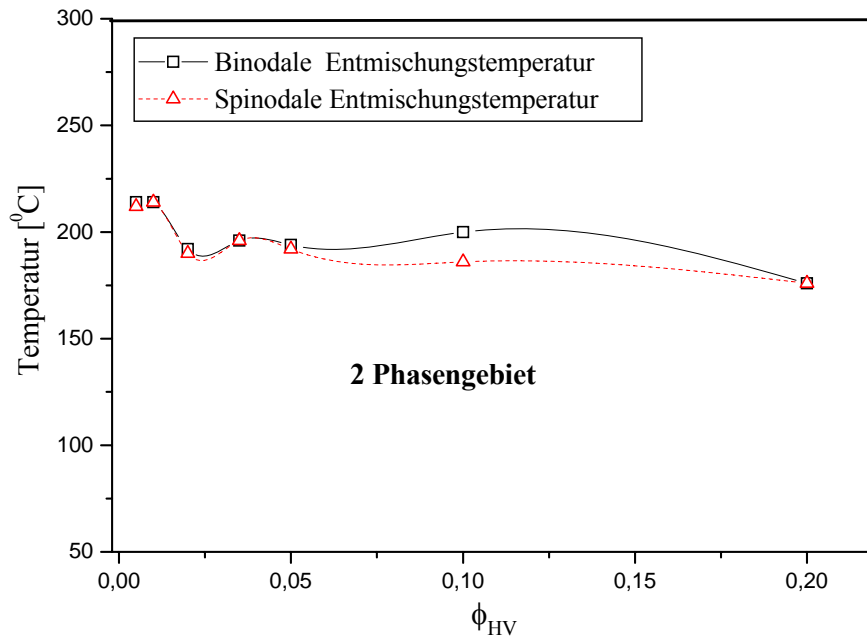


Abbildung 6.32. *Phasendiagramm aus schmelzecomponierten Blends von Polypropylen(RB501BF) / HV 2250-Blends*

7. Modellstudien zur scherinduzierten Haftvermittler-Anreicherung an PP/HV-Blends mittels Kapillarrheometer

7.1. Analyse der eindimensionalen, stationären Scherströmung in Flachsitzkapillaren

Zum Studium der Phasenseparierung in einfachen, stationären Scherströmungen und zur Berechnung der Carreau-Parameter (siehe **Kapitel 7.3**) für das Simulationsprogramm wurden im Kapillarrheometer unterschiedlich lange Flachsitzkapillaren verwendet (Geometriedaten siehe **Kapitel 10.4.4**). Dabei wurde das zuvor im Extruder bei 160°C aufbereitete RB501BF/HV2250-Blend in einem beheizten Zylinder aufgeschmolzen und dann mit Hilfe eines Stempels durch eine Kapillare gedrückt. Dabei fließt ein Volumenstrom \dot{V} , der nach folgender Formel berechnet wird:

$$\dot{V} = \frac{\pi \cdot D^2 \cdot V_{st}}{4} \quad (7.1)$$

Hier ist D der Durchmesser des Vorlagekanals und V_{st} die Stempelgeschwindigkeit. Soll eine Viskosität ermittelt werden, dann müssen die Schubspannung τ und die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ an einem Ort bekannt sein. Hier wird der Ort mit der maximalen Scherspannung, die Wand, gewählt. Entsprechend heißen die beiden zu ermittelnden Größen Wandschubspannung τ_w und Wandschergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_w$. Für die Viskosität η gilt dann:

$$\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} \quad (7.2)$$

Die Wandschubspannung τ_w ergibt sich aus der mit Druckaufnehmern gemessenen Druckdifferenz Δp :

$$\tau_w = \frac{h}{2} \cdot \frac{\Delta p}{b} \quad (7.3)$$

h ist die Schlitzhöhe und b die Schlitzbreite der Kapillare. Hier wird die Druckdifferenz Δp in der Düse gemessen. Dadurch entfällt die Durchführung der aufwändigen und Fehler verursachenden Bagley-Korrektur.

Die Schergeschwindigkeit kann bei einer Newtonschen Flüssigkeit nach folgender Formel berechnet werden:

$$\dot{\gamma}_w = 1,5\pi \cdot \frac{D^2}{b \cdot h^2} \cdot V_{st} \quad (7.4)$$

Bei einer Nicht-Newtonschen Flüssigkeit ist die Beziehung von Schergeschwindigkeit und Volumenstrom zunächst nicht bekannt. Mit der obigen Gleichung kann zunächst eine scheinbare Schergeschwindigkeit ermittelt werden. Danach muss eine Korrektur erfolgen, die das Nicht-Newtonsche Verhalten berücksichtigt und als Weissenberg-Rabinowitsch Korrektur bezeichnet wird. Dazu werden verschiedene Messpunkte von Druckverlust und Volumenstrom in doppelt-logarithmischer Darstellung aufgetragen (siehe **Abbildung 7.1**). Aus der Darstellung wird der sich ergebende Anstieg:

$$n = \frac{d \ln \Delta p}{d \ln \dot{V}} \quad (7.5)$$

in Nähe des Messpunktes ermittelt. Die korrigierte Schergeschwindigkeit ergibt sich dann [80]:

$$\dot{\gamma}_{korr} = \frac{1}{4} \dot{\gamma}_w \left[3 + \frac{1}{n} \right] \quad (7.6)$$

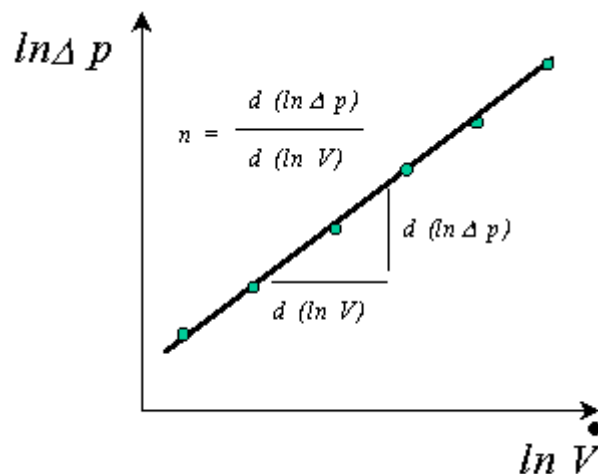


Abbildung 7.1. Auftragung der verschiedenen Messpunkte von Druckverlust Δp und Volumenstrom \dot{V} in doppelt-logarithmischer Darstellung [80]

Durch die Installation von vier Druckaufnehmern entlang der Messkapillare ($L_1' = 30$ mm, $L_2' = 75$ mm, $L_3' = 120$ mm und $L_4' = 165$ mm) wurden für die drei Düsenabschnitte A, B und C (siehe **Abbildung 7.2**) jeweils die Druckgradienten und dadurch die ortsabhängigen Schubspannungen sowie die daraus resultierenden abschnittsweise unterschiedlichen scheinbaren Scherviskositäten ermittelt.

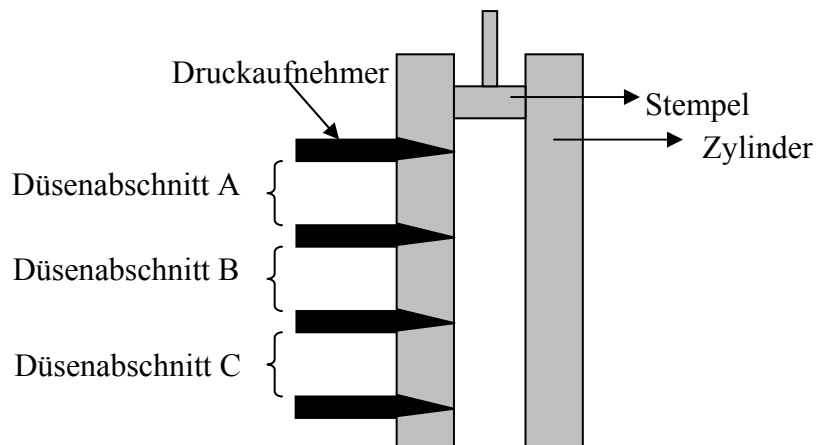


Abbildung 7.2. Hochdruck-Kapillarrheometer

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Auswertung der kapillarrheometrischen Messdaten das Auswerteprogramm FLIESS verwendet. Im Rahmen dieser Auswertung wurden die Viskositätsfunktionen ermittelt.

In **Abbildungen 7.3** und **7.4** sind für reines PP der Typen RD208CF und RB501BF sowie für zwei Blends, welche aus den genannten PP-Typen und jeweils 5 Gew. % der Haftvermittlervarianten HV 920 und HV 2250 aufbereitet wurden, die gemessenen axialen Druckverläufe längs der Flachschritzkapillare mit einer Länge von 180 mm sowie die daraus abgeleiteten Größen Viskosität als Funktion der scheinbaren Schergeschwindigkeit dargestellt.

Der nahezu lineare Druckabfall entlang der Flachschritzkapillare zeigt einen für die Messungen typischen Verlauf, wie in **Abbildungen 7.3a, b, c** und **7.4 a, b, c** zu sehen ist. Die Druckverläufe der PP/HV-Blends (**Abbildung 7.3b** und **c**) zeigen im Vergleich zu dem reinen Polypropylen ein anderes Verhalten (**Abbildung 7.3a**). Der Druckverlauf ändert sich je nach realisierter Stempelgeschwindigkeit. Das zeigt sich insbesondere beim Druckverlauf der RD208CF/HV2250-Blends (**Abbildung 7.3c**). Der Druckverlauf dieser Blends beginnt mit dem Wert von ca. 120 bar bei 5 mm/s Stempelgeschwindigkeit, während das mit 6,7 mm/s Stempelgeschwindigkeit verarbeitete Blend zu Beginn einen Wert von ca. 350 bar besitzt.

Mit gemessenen Druckwerten je nach Stempelgeschwindigkeit berechnet man zuerst die Schubspannung (siehe **Gl. 7.3**). Mit Hilfe der Stempelgeschwindigkeit wird die erzeugte scheinbare Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_a$ berechnet. Letztendlich ermittelt man die Viskositätswerte als Quotient von $\tau / \dot{\gamma}_a$.

Nach der Auftragung der Viskositätswerte (y-Achse) gegen die Schergeschwindigkeitswerte (x-Achse) gewinnt man die Viskositätsfunktion, die in **Abbildung 7.3a1, b1** und **c1** dargestellt ist. Hier erkennt man in Abhängigkeit von den Druckverläufen die Änderungen der Viskositätsfunktion durch den Zusatz vom Haftvermittler. Für beide Blendrezepturen (**Abbildung 7.3b1** und **c1**) erkennt man im Schergeschwindigkeitsbereich von $900s^{-1} \leq \dot{\gamma}_a \leq 1300s^{-1}$ einen Anstieg bei der Viskosität. Einen bemerkenswerten Anstieg der scheinbaren Viskosität von 40 Pa.s auf 70 Pa.s beobachtet man bei RD208CF/HV2250-Blends (**Abbildung 7.3c1**), der auf die

Änderung der Druckverläufe abhängig von der Stempelgeschwindigkeit zurückzuführen ist.

Insgesamt weisen die beiden Blends in allen drei Düsenabschnitten deutlich niedrigere scheinbare Viskositäten als das Basismaterial (RD208CF) auf.

Der höhermolekulare Haftvermittler HV 2250 bewirkt im Vergleich zum HV 920 eine ausgeprägtere Absenkung der scheinbaren Viskosität. Dies kann auf den Gleiteffekt der HV-Moleküle zurückgeführt werden. Wie vorher angesprochen, werden für die Berechnungen die Werte an der Wand herangezogen. Aufgrund der größeren PEO-Anteils im HV2250 ist der Gleiteffekt an der Kapillarenwand größer als bei Blends mit HV920, was zur Herabsetzung der Viskosität führt.

Für PP/HV920 bzw. 2250-Blends (95/5 (w/w)), welche als Matrix den hochviskosen PP-Randomtyp RB501BF enthalten, ergeben sich qualitativ ähnliche Zusammenhänge (**Abbildung 7.4a1, b1 und c1**). Im Vergleich zu den RD208CF/HV-Rezepturen stellt sich als wesentlicher Unterschied ein deutlich höheres Scherviskositätsniveau ($1.000 \leq \eta \leq 10.000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) ein. Aufgrund der hohen Viskosität des Polypropylens konnte man bei diesen Blends keine größere Stempelgeschwindigkeit realisieren. Aus diesem Grund konnte nicht beobachtet werden, was für eine Viskositätsfunktion diese Blends bei höheren Schergeschwindigkeiten ($>1000 \text{ s}^{-1}$) aufweisen. Folglich ist bei RB501BF/HV-Blends (920 bzw. 2250 g/mol) kein deutlicher Viskositätsanstieg detektierbar.

Aus der Literatur [39] ist bekannt, dass Fließvorgänge die Mischbarkeit der Polymerblends im großen Maßstab beeinflussen. Je nach Blendsystem findet durch Fließvorgänge entweder eine Homogenisierung oder eine Entmischung statt, die sich mittels rheologischer Messungen detektieren lässt. Wie in **Kapitel 6.1** erwähnt, beobachtet man eine Zunahme bei den dynamischen Moduli ab einer bestimmten Temperatur, was mit der viskoelastischen Phasenseparation erklärt wird. Darüber hinaus ist die komplexe Viskosität η^* nach **Gl. 7.7** dem komplexen Modul G^*

proportional [68]. Unter Berücksichtigung dieser Aspekte ist es logisch, dass die Zunahme der Viskosität als Ursache für die Phasenseparation angesehen wird. Außerdem geht aus der Literatur [37] hervor, dass der Anstieg der Viskosität mit der Phasenseparation in engem Zusammenhang steht. Daher ist die Viskositätszunahme bei höheren Schergeschwindigkeitswerten als ein Hinweis für die Phasenseparation zu deuten.

$$\eta^* = \frac{|G^*|}{\omega} \quad (7.7)$$

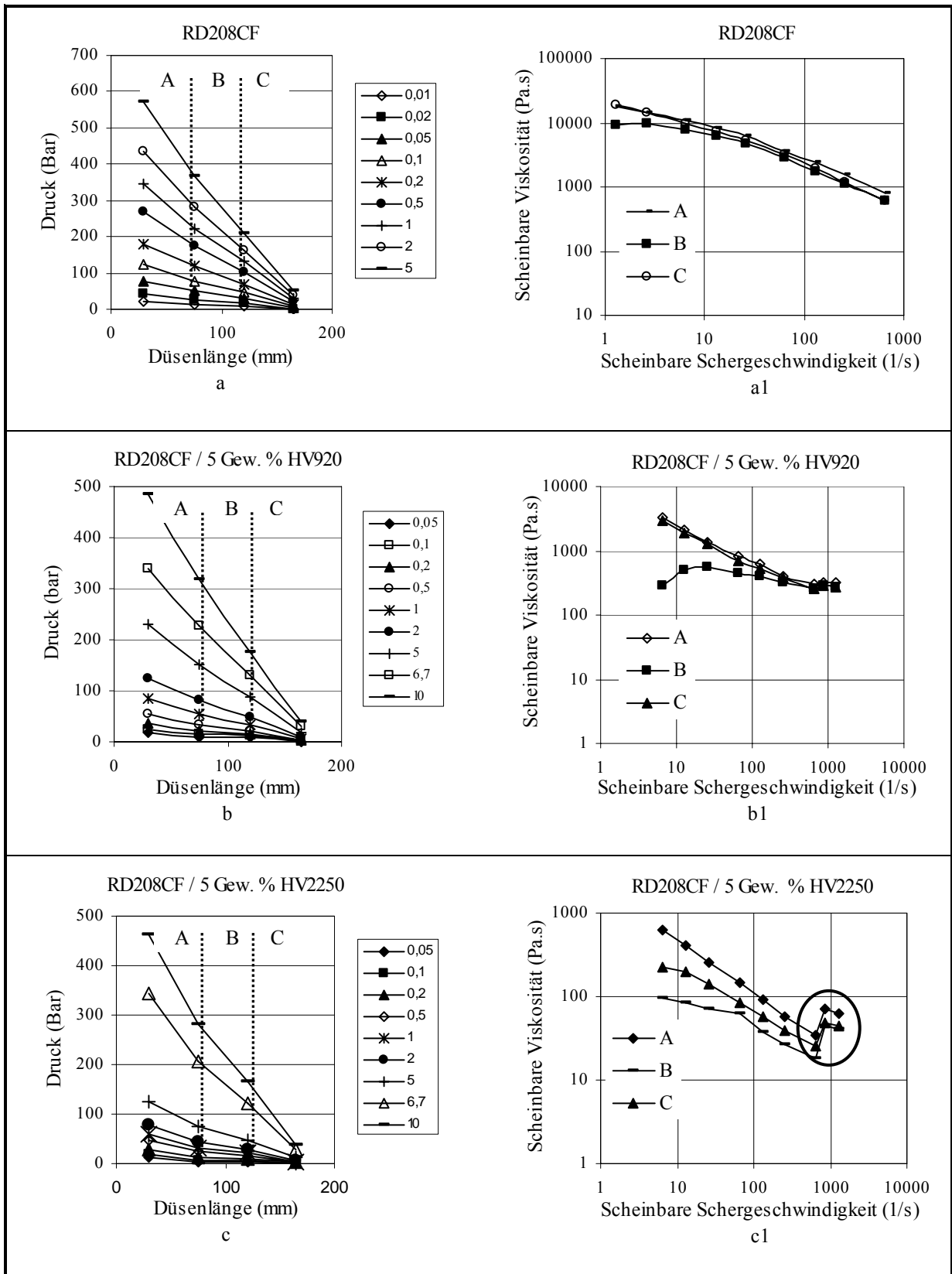


Abbildung 7.3. Druckverläufe längs der Flachsitzkapillare und daraus ermittelte scheinbare Scherviskositätsfunktionen (Material: RD208CF, RD208CF/HV920-Blend (5 Gew. %) sowie Blend RD208CF/HV2250-Blend (5 Gew. %); Testtemperatur: 160°C)

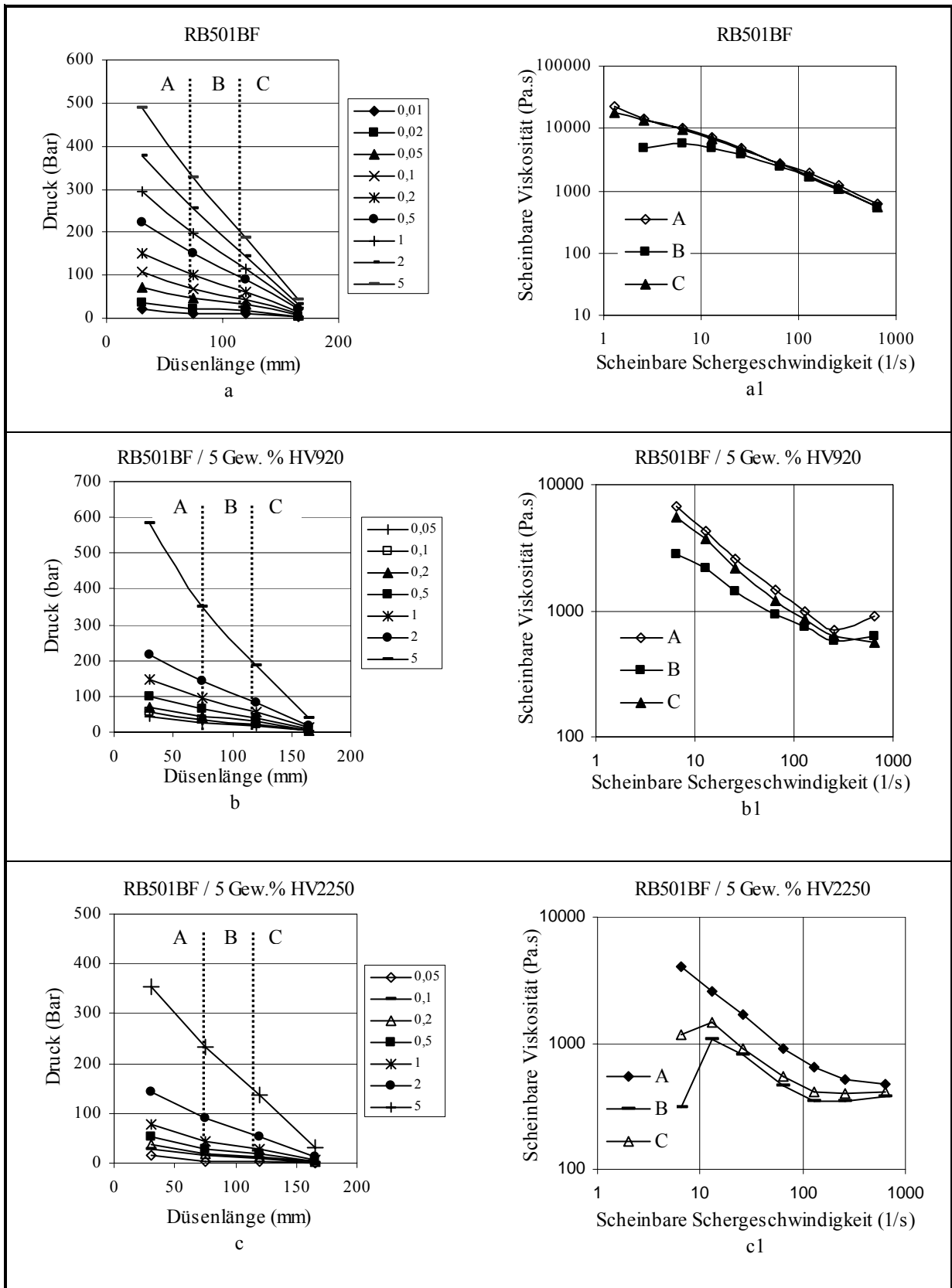


Abbildung 7.4. Druckverläufe längs der Flachsitzkapillare und daraus ermittelte scheinbare Scherviskositätsfunktionen (Material: RB501BF, RB501BF/HV920-Blend (5 Gew. %) sowie Blend RB501BF/HV2250-Blend (5 Gew. %); Testtemperatur: 160°C)

7.2. IR-spektroskopische Charakterisierung und Benetzungsverhalten der PP/HV-Blends

Um den Einfluss der Schergeschwindigkeit auf die Anreicherung des Haftvermittlers zu untersuchen, wurden die PP/HV-Blends, die zuvor im Extruder aufbereitet wurden, am Kapillarrheometer mit unterschiedlich langen Flachschritzkapillaren zu PP/HV-Bandextrudate verstrangt. Diese Proben wurden sowohl vor als auch nach der Verarbeitung im Kapillarrheometer mittels oberflächensensitiver Methoden wie FTIR-ATR-Spektroskopie und Benetzungsanalyse charakterisiert.

Je nach Kapillarenlänge (Düsenlänge) ergeben sich unterschiedliche Verweilzeitverteilungen der PP/HV-Blends. D.h. die Blendkomponenten werden bei diesen Untersuchungen unterschiedlich lang mechanischen Beanspruchungen unterzogen. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, die Auswirkung unterschiedlicher Scherkräfte und Schergeschwindigkeit zu beobachten, indem man die Stempelgeschwindigkeit ändert. Nach dem Energieminimierungsprinzip sollten sich die HV-Moleküle mit zunehmender Verweilzeit und höheren Schergeschwindigkeiten vermehrt an der PP-Strangoberfläche anreichern.

In **Abbildung 7.5** sind die ATR-Ergebnisse der im Extruder Typ ZSK 30-L/D = 40 mit unterschiedlicher Schneckendrehzahl (40 bzw. 100 min^{-1}) hergestellten Blends zu sehen. Hier beobachtet man unabhängig von der Probenform (Granulat oder verpresster Film) eine geringfügige Erhöhung des HV/PP-Bandenverhältnisses, die auf die Anreicherung des Haftvermittlers an der PP-Oberfläche hindeutet. Die Erhöhung der Schneckendrehzahl hat im gewissen Umfang zur HV-Anreicherung beigetragen.

Bevor auf die Messergebnisse der im Kapillarrheometer hergestellten PP/HV-Bandextrudate näher eingegangen wird, soll betont werden, dass sowohl ATR- als auch Kontaktwinkelmessungen mehr oder weniger streuende Ergebnisse geliefert haben. Dies deutet auf die ungleichmäßige Verteilung des Haftvermittlers in der PP-Matrix hin. Trotzdem können folgende Aussagen getroffen werden.

Die gemessenen Kontaktwinkel sowie die mittels FTIR-ATR-Spektroskopie ermittelten Haftvermittlerkonzentrationen an der Oberfläche von PP/HV-Bandextrudaten, welche mit unterschiedlichen Stempelgeschwindigkeiten hergestellt wurden, sind in **Abbildung 7.6** aufgetragen. Die ATR-Bandenverhältnisse der RB501BF/HV2250-Bandextrudate, welche mit einer Düsenlänge von $L = 44$ mm hergestellt wurden, zeigen einen Wert von 2 bis 4 Einheiten mit steigender Schergeschwindigkeit (Kurve ■; —), während die Randwinkelmesswerte unabhängig von der Schergeschwindigkeit konstant ($\Theta = 83^\circ$) bleiben (Kurve □; ---). Dieses Ergebnis zeigt sich auch bei RB501BF/HV2250-Bandextrudaten, die mit Düsenlängen von $L = 66$ mm und $L = 100$ mm hergestellt wurden. Das COC/CH₂-Bandenverhältnis der mit Düsenlänge von $L = 66$ mm hergestellten Bandextrudate ändert sich je nach Schergeschwindigkeit von 2 bis 6 Einheiten (Kurve ●; ---), wobei die Kontaktwinkelmesswerte bei $\Theta = 80^\circ$ konstant bleiben (Kurve ○; ---). Die Werte vom ATR-Bandenverhältnis der mit $L = 100$ mm Düsenlänge verarbeiteten Bandextrudate nehmen mit steigender Schergeschwindigkeit von 3 bis ca. 7 Einheiten zu (Kurve ▲; —), während die Kontaktwinkelmesswerte fast konstant ($\Theta = 69^\circ - 74^\circ$) bleiben (Kurve △; ---).

Die stärkste HV-Anreicherung an der PP-Oberfläche in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit erzielt man bei den RB501BF/HV2250-Bandextrudaten, die mit der längsten Düse ($L = 180$ mm) hergestellt wurden (**Abbildung 7.6**). Nur hier erkennt man, dass höhere Schergeschwindigkeitswerte zur Herabsetzung des Kontaktwinkels führen (z.B. von 80° auf 60°) (Kurve ▽; ---). Das HV/PP-Bandenverhältnis zeigt trotz größerer Streuung der Einzelwerte eine Zunahme von 19 bis 51 Einheiten (Kurve ▼; —). D.h. der Haftvermittler reichert sich mit steigender Schergeschwindigkeit an der PP-Oberfläche. Bei näherer Betrachtung der **Abbildung 7.6** erkennt man trotz niedriger Schergeschwindigkeit die starke Anreicherung bei Bandextrudaten mit der längsten Düse ($L = 180$ mm).

Wie in **Kapitel 2.4** erwähnt, ist die Scherdeformation γ und damit gleichzeitig die Phasenseparation von der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ und der Verweilzeit $t_s(\dot{\gamma})$ abhängig

(siehe **Gl. 7.8**). Die Erhöhung der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ führt zu einer größeren Scherdeformation γ und dadurch zu einer HV-Anreicherung, die mit Phasenseparation im direkten Zusammenhang steht. Darüber hinaus wächst mit der Düsenlänge die Verweilzeit $t_s(y)$. Damit kommt es bei langen Düsen schon bei niedriger Schergeschwindigkeit zur HV-Anreicherung.

$$\gamma = \dot{\gamma} \cdot t_s(y) \quad (7.8)$$

Wie in **Kapitel 4.2** angesprochen, werden die HV-Moleküle in der PP-Matrix im Zuge der Schmelzecompoundierung gleichmäßig verteilt. Aus diesem Grund zeigen die durch Schmelzecompoundierung im Extruder hergestellten PP/HV-Blends einen geringen Anteil an Haftvermittler auf der PP-Oberfläche. Erst durch die Scherung in Flachschritzkapillaren findet die HV-Anreicherung statt. Es ist ein klarer Nachweis dafür, dass die Scherdeformationsvorgänge bei der Phasenseparation eine enorm große Rolle spielen. Aufgrund dieser Schervorgänge, die auch beim Formgebungsschritt der dreischichtigen Coextrusionsfolie im Extrusionswerkzeug auftreten, ist zu erwarten, dass sie wesentlich zur Phasenseparation und dadurch zur Haftungsverbesserung zwischen PP- und PA-Schicht beitragen.

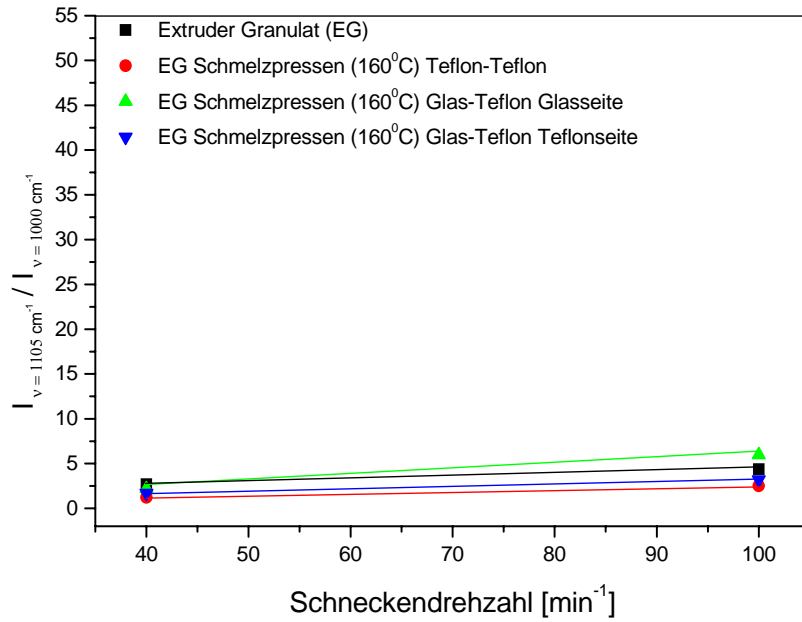


Abbildung 7.5. FTIR-ATR-Ergebnisse der schmelzcompoundingierten Blends vom Polypropylen (RB501BF) und HV 2250 (5 Gew. %) mit Schneckendrehzahlen 40 und 100 min⁻¹

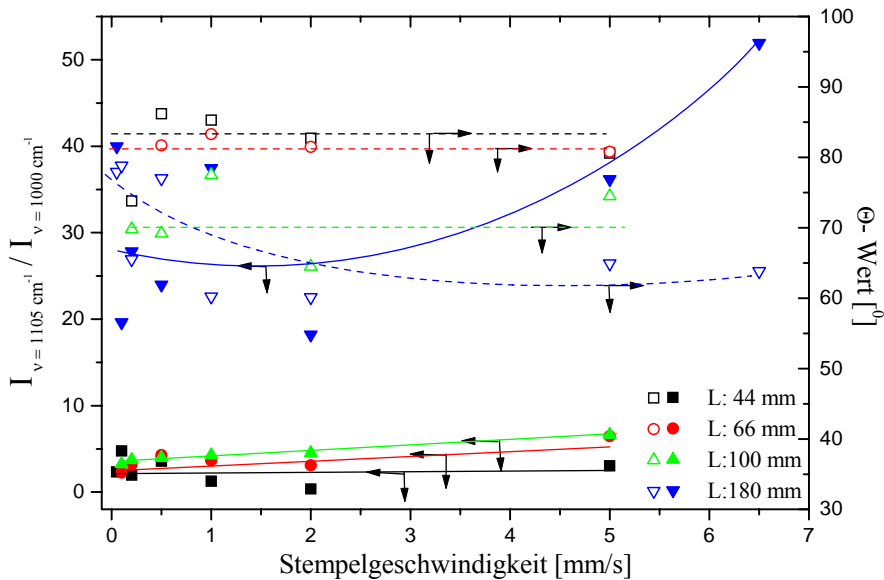


Abbildung 7.6. Die aus ATR-Messungen ermittelte relative Konzentration an Haftvermittler bzw. der Kontaktwinkel in Abhängigkeit von der Stempelgeschwindigkeit (mm/s) im Kapillarrheometer mit unterschiedlicher Düsenlänge (L : 44, 66, 100 und 180 mm) für Blends aus Polypropylen (RB501BF) und Haftvermittler PE-b-PEO (HV 2250; 5 Gew. %)((□; ---),(○;---),(△;---), (▽; ---): Kontaktwinkelmessung; ((■; ---),(●; ---),(▲; ---),(▼; ---): ATR-Messung)

7.3. Beschreibung des Fließverhaltens von Kunststoffschmelzen

Damit die Blends die gewünschten Endprodukteigenschaften aufweisen, ist ein stoff- und prozesstechnisch optimales Compoundierverfahren erforderlich. Bedingt durch die Komplexität der Strömungsvorgänge in solchen Aggregate erfolgt die Auslegung von Schneckenmaschinen sowie der Folgeeinrichtungen zur Herstellung von Polymerblends, nach wie vor mehrheitlich auf der Basis von experimentellen Untersuchungen sowie durch Trial and Error. Um die Anzahl der Laborversuche und damit die Entwicklungszeiten und –kosten zu minimieren, ist eine Modellierung des Blendaufbereitungsprozesses erforderlich. Da jedoch bislang eine exakte mathematische Beschreibung der komplexen Strömungsvorgänge in Doppelschneckenextruder nicht möglich ist, sind zunächst die Grundlagen für die Beschreibung des Prozessverhaltens auf der Basis vereinfachender Modelle zu erarbeiten.

Zur Beschreibung von Strömungsvorgängen bei der Kunststoffaufbereitung werden die rheologischen Stoffwertfunktionen der polymeren Ausgangskomponenten benötigt. Zusätzliche Einflussgrößen wie Temperatur und Druck werden über Verschiebungsfaktoren berücksichtigt [81-83].

Der Carreau-Ansatz, der dem verwendeten Approximationsprogramm in der vorliegenden Arbeit zugrunde liegt, lautet wie folgt:

$$\tau = \frac{A \cdot |\dot{\gamma}|}{(1 + B \cdot |\dot{\gamma}|)^c} \quad (7.9)$$

$$\eta = \frac{A}{(1 + B \cdot |\dot{\gamma}|)^c} \quad (7.10)$$

Zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität wird ein aus dem Boltzmann'schen Zeit/Temperaturprinzip abgeleiteter Verschiebungsfaktor a_T eingeführt:

$$\eta = \frac{a_T \cdot A}{(1 + B \cdot a_T \cdot |\dot{\gamma}|)^C} \quad (7.11)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Carreau-Ansatz gemäß **Gl. 7.11** verwendet. In **Gl. 7.9 – 7.11** beschreibt A die Nullviskosität, B die sogenannte reziproke Übergangsschergeschwindigkeit und C die Steigung der Viskositätskurve im strukturviskosen Bereich. Dieses Modell hat gegenüber dem Potenzansatz den Vorteil, dass es das tatsächliche Stoffverhalten innerhalb eines breiteren Schergeschwindigkeitsbereichs richtig wiedergibt und dass es auch für $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ sinnvolle Viskositätswerte liefert. Dieses Modell liegt heute den meisten machtgängigen Simulationsmodellen zugrunde [81].

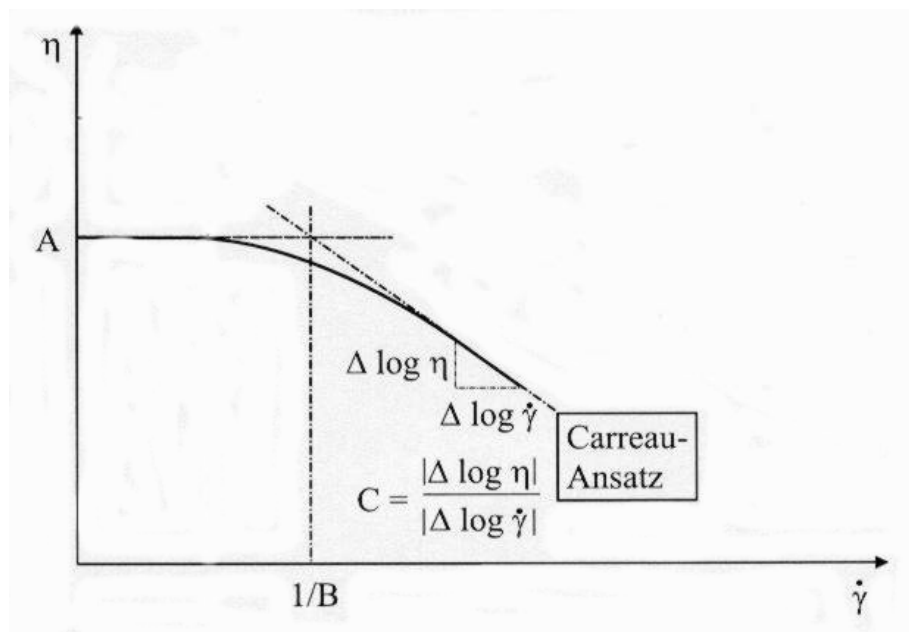


Abbildung. 7.7. Carreau-Ansatz: Interpretation der Konstanten A , B und C [81]

7.3.1. Temperaturverschiebung

Die Anwendung des Temperaturverschiebungsprinzips ermöglicht die Berechnung der Fließkurven und scherviskosen Funktionen für jede beliebige Verarbeitungstemperatur [81, 82, 84, 85]. Zur Approximation der Temperaturshiftungsfunktion $a_T(T)$ stehen zwei Ansätze zur Verfügung: Der Arrhenius-Ansatz, formuliert in **Gl. 7.12**, beschreibt die Funktion $a_T(T)$ für teilkristalline Kunststoffe und die WLF-Gleichung beschreibt die $a_T(T)$ für amorphe Polymere (**Gl. 7.13**) [86]:

$$a_T(T) = \exp\left[\frac{E_0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (7.12)$$

$$a_T(T) = \exp\left[\frac{-c_1(T - T_0)}{c_2 + (T - T_0)}\right] \quad (7.13)$$

Bei teilkristallinen Polymeren, bei denen die Verarbeitungstemperaturen teilweise um mehr als zweihundert Kelvin über der Glastemperatur T_g liegen, ist die Temperaturshiftfunktion durch einen exponentiellen Verlauf gekennzeichnet. Der einzige materialspezifische Parameter ist die Aktivierungsenergie E_0 , T_0 ist die Bezugs- bzw. Referenztemperatur. Für die Temperaturen T und T_0 sind Absolutwerte einzusetzen. Daneben tritt die Gaskonstante R auf.

Bei amorphen Polymeren, deren Verarbeitungstemperatur i.a. einen deutlich kleineren Abstand zu der Glastemperatur aufweist, kann die Temperaturshiftfunktion genauer mit der WLF-Gleichung approximiert werden, welche zwei materialspezifische Parameter $c_1\{l\}$ und $c_2\{k\}$ enthält [87].

7.3.2. Approximationsergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Auswertung der kapillarrheometrischen Messdaten das Auswerteprogramm FLIESS verwendet. Im Rahmen dieser Untersuchung werden die Fließkurven und Viskositätsfunktionen ermittelt sowie die die Carreau-Parameter bestimmt.

Zur Beschreibung von Schmelzeströmungen wurde hier auf ein Rechenverfahren, die sogenannte „Methode der Finiten Elemente“, zurückgegriffen, die auch in der Industrie häufig Verwendung findet. Dieses numerische Verfahren ist zur Lösung der Kontinuitätsgleichung des Impulssatzes für die Fälle zwei- und dreidimensionaler Strömung einsetzbar. Die Finite-Elemente-Methode erlaubt die Berücksichtigung aller relevanten Randbedingungen [88-91].

Die in dieser Arbeit für die Approximation der Strömungsvorgänge im Extrusionswerkzeug verwendeten Carreau-Parameter sind in **Tabelle 7.1** zusammengestellt (siehe **Anhang 14.2**).

Tabelle 7.1. Berechnete Carreau-Parameter für RB501BF/HV2250 (98/2 (w/w)), HB205TF/HV2250 (98/2 (w/w)) und für PA 12 aus kapillarrheometrischen Studien ($L = 180 \text{ mm}$)(Verarbeitungstemperatur: $220 \text{ }^\circ\text{C}$)

Material	Carreau-Parameter		
	A (Pa*s)	B (s)	C (-)
RB501BF/HV2250 (98/2 (w/w))	8.921E+03	0.6193E+00	0.5717E+00
PA 12	6.979E+03	0.1338E+00	0.6195E+00
HB205TF/HV2250 (98/2 (w/w))	1.072E+04	0.6370E+00	0.5807E+00

Als Extrusionswerkzeug wurde ein neuentwickeltes Dreischicht-Scheibenwendelverteilersystem eingesetzt, dessen Verteilerscheiben durch Isolierplatten thermisch voneinander getrennt sind. Und als Ausformwerkzeug kamen zwei unterschiedliche Düsenversionen zum Einsatz (**Abbildung 7.8a** und **b**).

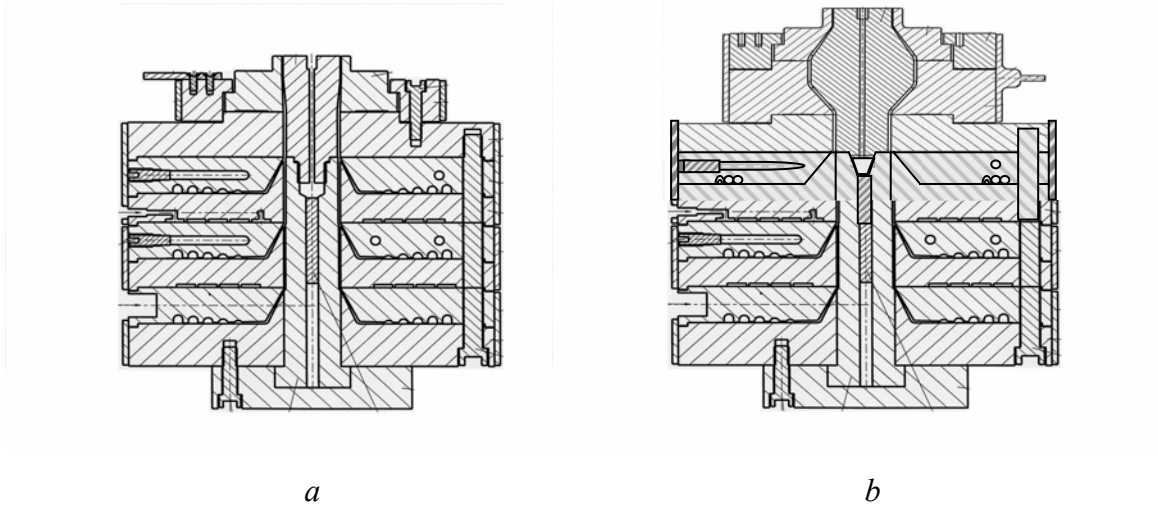


Abbildung 7.8. Düse/Dorn-System auf dem benutzten Extrusionswerkzeug
a. Konventioneller Düsenaustritt
b. Neuer Düsenaustritt (mit einer berechneten mittlere Verweilzeit im Ausformwerkzeug von ca. 55 sec)

Für die ersten Coextrusionsversuche wurde die Düsenversion A (**Abbildung 7.8a**) verwendet. Zur Erhöhung der Masseverweilzeit nach der Schichtenzusammenführung wurde ein alternatives Düse/Dorn-System (Düsenversion B) (**Abbildung 7.8b**) konzipiert. Hier wurde die Düsenversion B simuliert.

Indem das Extrusionswerkzeug in diskrete Volumen aufgeteilt wurde, konnte die mittlere Verweilzeit berechnet werden, wie in der **Abbildung 7.9** zu sehen ist. Die Verweilzeit zwischen Ausformwerkzeugeintritt und –austritt beträgt ca. 55 Sekunden.

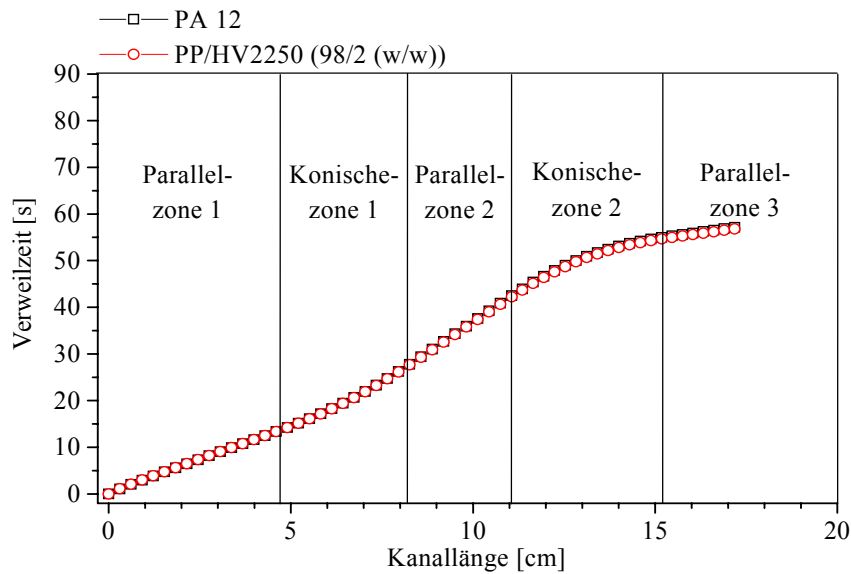


Abbildung 7.9. Verweilzeitverlauf entlang des benutzten Extrusionswerkzeugs (Düsenversion B)

In **Abbildung 7.10** ist der Spaltweitenverlauf des benutzten Extrusionswerkzeugs und in **Abbildung 7.11** dementsprechend der erzeugte Wandschergeschwindigkeitsverlauf entlang des Extrusionswerkzeugs zu sehen. Wie aus der **Abbildung 7.11** hervorgeht, weist die Schergeschwindigkeit in den ersten drei Zonen des Extrusionswerkzeugs Werte kleiner als 10 s^{-1} auf und erreicht kurz vor dem Düsenaustritt einen maximalen Wert von 80 s^{-1} . In der Literatur [92] ist bekannt, dass zwischen dem Spaltweitenverlauf und erzeugtem Schergeschwindigkeitsverlauf einen engen Zusammenhang besteht, wie in **Abbildungen 7.12** und **7.13** zu sehen ist. Die Verengung der Spaltweite führt zur Erhöhung der Schergeschwindigkeit.

Die berechnete mittlere Verweilzeit von 55 Sekunden im Extrusionswerkzeug ist für die HV-Anreicherung bzw. für die Haftung zwischen PP- und PA-Schichten anscheinend nicht ausreichend oder die erzeugte Schergeschwindigkeit für die HV-Anreicherung in der Grenzschicht war nicht hoch genug.

Der Einfluss dieser beiden Aspekte soll im Detail untersucht werden, indem man den Aufbau des Extrusionswerkzeugs ändert (Siehe **Kapitel 11**).

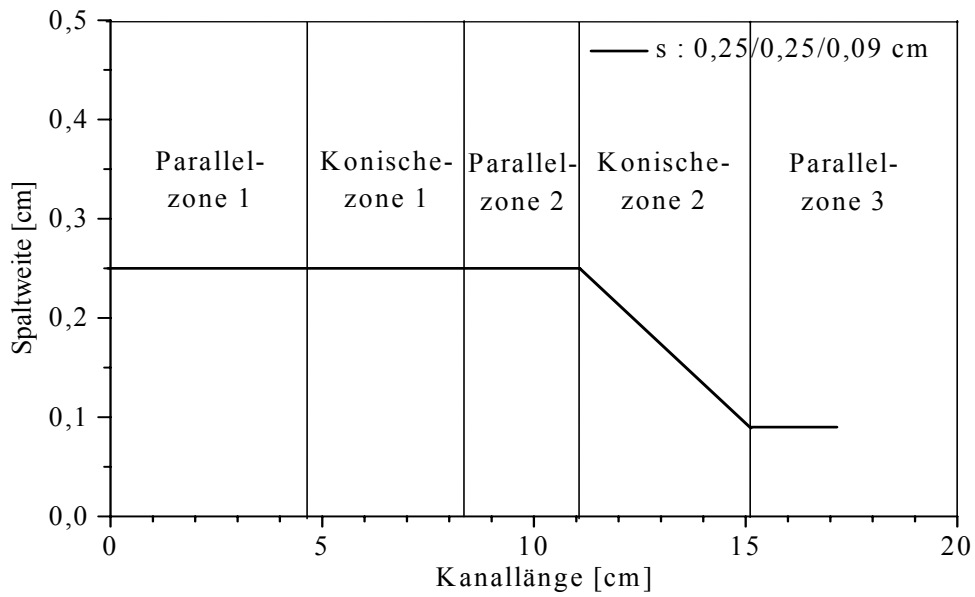


Abbildung 7.10. Spaltweitenverlauf entlang des benutzten Extrusionswerkzeugs (Düsenversion B)

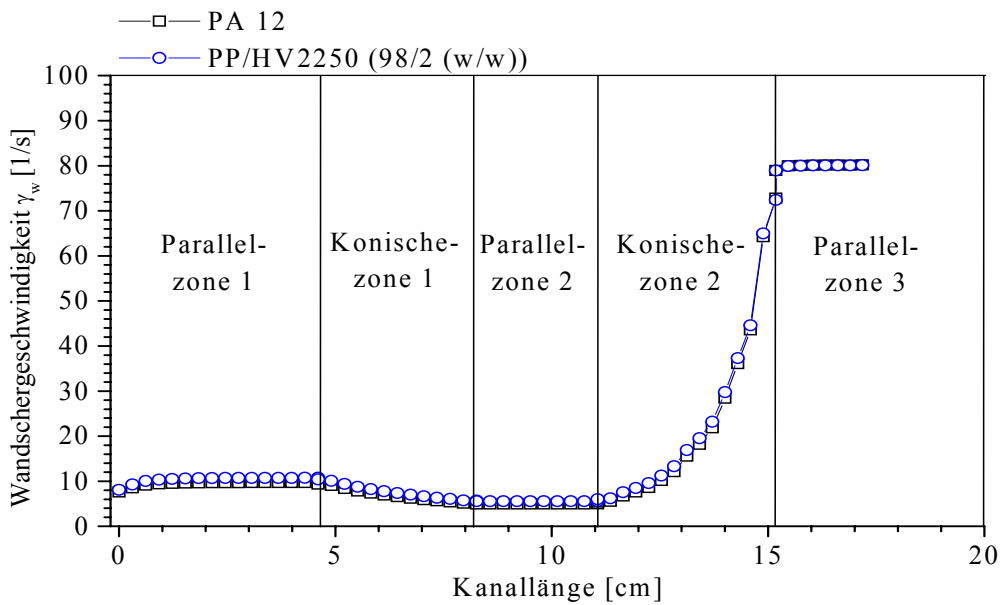


Abbildung 7.11. Schergeschwindigkeitsverlauf entlang des eingesetzten Extrusionswerkzeugs (Düsenversion B)

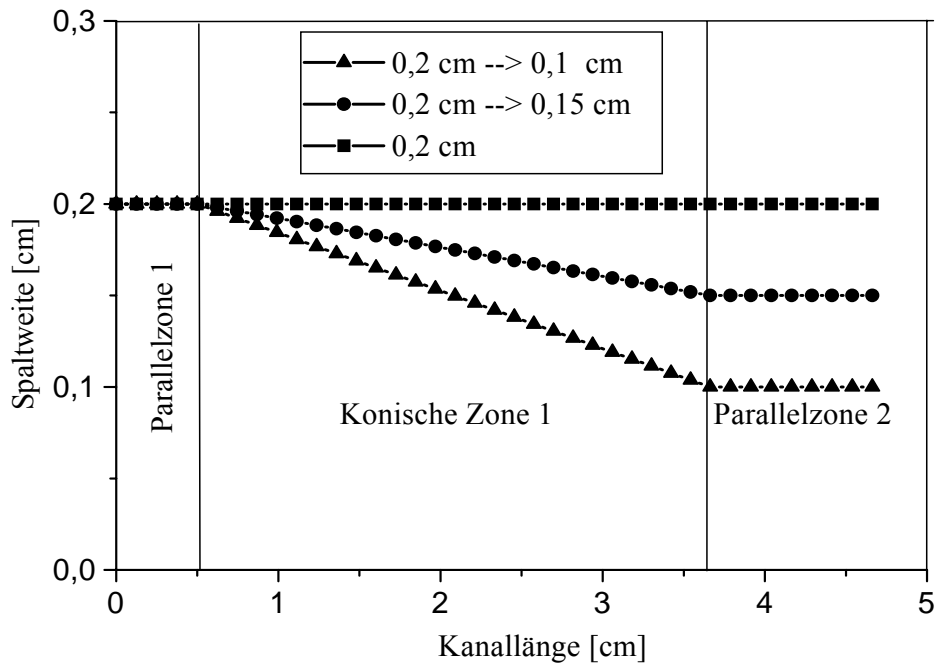


Abbildung 7.12. Spaltweitenverlauf eines Extrusionswerkzeugs [92]

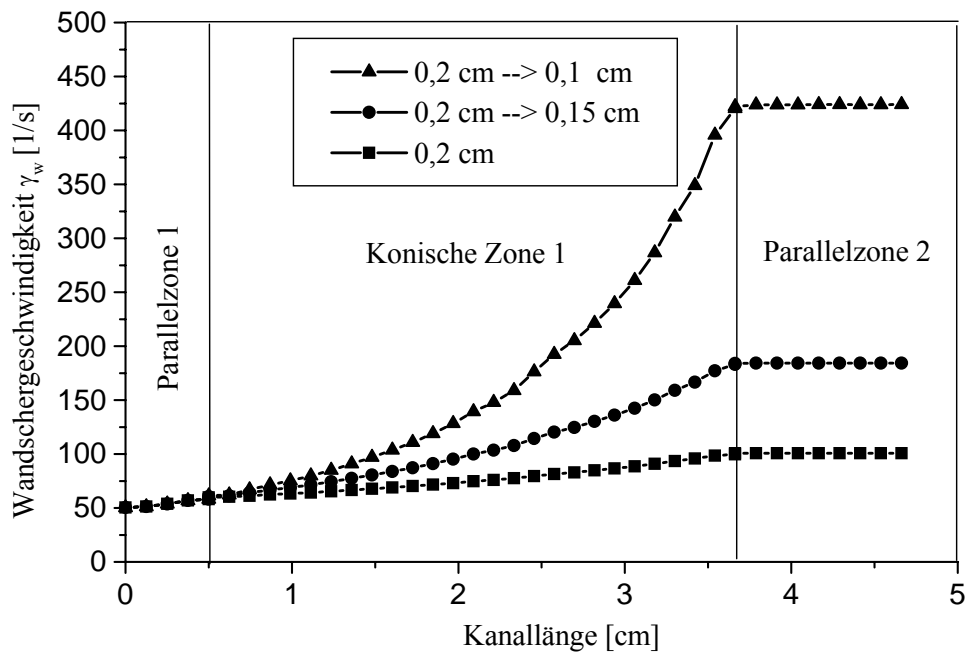


Abbildung 7.13. Erzeugter Schergeschwindigkeitsverlauf [92]

8. Verbundhaftung von PP/PA-Laminaten mit PE/PEO-Haftvermittler als integralen Bestandteil

Wie in **Kapitel 1.1** angesprochen, spielt der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ , der mit dem Hildebrandt'schen Löslichkeitsparameter δ im direkten Zusammenhang steht, bei der thermodynamischen Mischbarkeit der Polymerblends eine große Rolle. Als Faustregel gilt, dass zwei Polymere miteinander mischbar sind, wenn sie gleiche oder ähnliche Löslichkeitsparameter aufweisen.

Betrachtet man die δ -Werte und auch die χ -Werte der Matrixpolymeren PP, PA und die der einzelnen Blöcken des Haftvermittlers in **Tabelle 8.1**, so erkennt man, dass PP und dem Haftvermittler zugehöriger PE-Block miteinander verträglich sind.

Im Hinblick auf diesen Aspekt wird bei der Zusammenführung der PP- und PA-Schichten erwartet, dass der PEO-Block mit der in Kontakt gebrachten zweiten PA-Schicht Wechselwirkungen eingehen kann, während PE-Block des Haftvermittlers im PP verankert vorliegt. Zwischen PP und PE-Block treten van der Waals Wechselwirkungen auf, während zwischen Amidgruppen des PA und PEO-Ethergruppen des Blockcopolymeren Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden. Diese Wechselwirkungen sollen zwischen PP- und PA-Schicht für eine gute Haftfestigkeit sorgen.

Tabelle 8.1. Löslichkeitsparameter δ und Wechselwirkungsparameter χ der Materialien [4]

Einheit	
δ [(J/cm ³) ^{1/2}]	χ [-]
$\delta_{PP} = 16,5$	
$\delta_{PA} = 21,5$	$\chi_{PP/PA} = 25$
$\delta_{PE} = 17$	$\chi_{PP/PE} = 0,25$
$\delta_{PEO} = 24$	$\chi_{PA/PEO} = 6,25$

Weder Zweischichtlamine noch Dreischichtfolien haben allerdings beim Schälversuch eine Haftungsverbesserung gezeigt, als dass man quantitativ auswerten kann. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse nur qualitativ interpretiert worden.

8.1. Verbundhaftung der Zweischichtlamine und Dreischichtfolien

Die Untersuchung der Adhäsion ist aus zwei Gründen problematisch. Zum einen handelt es sich bei der Adhäsionsarbeit um eine durch verschiedenste Effekte hervorgerufene Haftung. Zum anderen lässt sich die Adhäsionskraft nicht isoliert messen, sondern immer nur beeinflusst durch die Bulkeigenschaften der untersuchten Proben [93].

Unter Anwendung verschiedener in der Literatur und in Normen beschriebenen Prüfverfahren [94,95] wurde versucht, die Haftfestigkeit von PP-HV/PA bzw. PP/PA-HV-Verbunden zu quantifizieren. Hierzu zählten Schälversuch (T-Peel-Test) und Stirnabrisstest.

PP/HV- und PA/HV-Blends wurden zuerst in einem Einstufenprozess mittels einer Breitschlitzdüse und einem Kühl-/Kalibrierwalzwerk zu Flachfolien ausgeformt. Mit derartigen Vorprodukten praktizierte man unter Einbeziehung von haftvermittlerfreien Folienmustern Heißpress- bzw. Siegelversuche. Ferner wurden die extrudierten PP/HV-Blends (vgl. **Kapitel 4**) verpresst, zuvor in Filmform überführt und anschließend mit PA-Komponenten schmelzgepresst. Ergänzend wurden auch Versuche unternommen, die den Kapillarrheometerstudien entstammenden Bandextrudate, welche Haftvermittler enthalten, mit unmodifizierten Thermoplastfolien zu verpressen. Zum Vergleich wurden reines PP und reines PA unter entsprechenden Temperaturen gleichfalls zusammengebracht.

Trotz einer breit angelegten Variation der Presszeit (1, 5 bzw. 15 Minuten), der Presstemperatur (je nach PA-Typ 180, 210 und 230⁰C) und des Pressdrucks (30 bzw. 50 bar) konnten, wie aus **Tabelle 8.2** hervorgeht, im Rahmen dieser Untersuchungen

keine zufrieden stellenden Verbundfestigkeiten erzielt werden. Aufgrund der widersprüchlichen Werte des Stirnabrisstests wurden diese Ergebnisse hier nicht aufgeführt. Dies mag wahrscheinlich daran liegen, dass das Polyamid eine starke Haftung gegen Metall aufweist und daher die Probenkörper schon vor dem Test beschädigt sind. Ferner erweist sich hier die Einhaltung des einachsigen Spannungszustands als problematisch. Da die komplette Probe beim Verschmelzen unter Anpressdruck aufgeschmolzen wird, ist die zu vermessene Grenzfläche nicht mehr plan. Daher ist die Spannungsverteilung an der Grenzfläche nicht einachsig. Die bei der Präparation nicht zu vermeidenden Überlappungen verursachen eine zusätzliche Kraftkomponente, die im Gegensatz zu den Adhäsionskräften an der Grenzfläche, die schlagartig versagen, auch nach dem Versagen noch besteht.

Bei den Coextrusionsversuchen, die mit den PP/HV2250-Blends (1, 2 und 5 Gew. % HV2250-Gehalt) und mit der PA 12-Komponente durchgeführt worden sind, hat man gleichfalls keine zufrieden stellenden Ergebnisse erhalten. Aufgrund der makroskopischen Entmischung bei einem HV2250-Gehalt von 5 Gew. % konnte man das Extrudat auf der Coextrusionsanlage überhaupt nicht aufblasen.

Tabelle 8.2. Ergebnisse aus Heißpress- bzw. Siegelversuchen mit extrudierten Flachfolien und Kapillarrheometer-Bandextrudaten, wobei jeweils eine Folienschicht einen Haftvermittler enthält

Extrudierte, heißgepresste Folien	Qualitative Beurteilung
PA6 – RD208CF/5 Gew. % HV920	Keine Haftung*
PA6-6,6 – RD208CF/5 Gew. % HV920	Keine Haftung*
PA6-6,6 - RD208CF/15 Gew. % HV920	Keine Haftung*
PA6 – RD208CF/5 Gew. % HV2250	Keine Haftung*
PA6 /5 Gew. % HV920 - RD208CF	Keine Haftung*
PA12 – RB501BF/2 Gew. % HV920 ($n_s = 100 \text{ min}^{-1}$)	Delaminierung - kleine haftenden Flächen
PA12 – RB501BF/2 Gew. % HV920 ($n_s = 200 \text{ min}^{-1}$)	Delaminierung - kleine haftenden Flächen
PA12 – RB501BF/5 Gew. % HV920 ($n_s = 100 \text{ min}^{-1}$)	Delaminierung - kleine haftenden Flächen
PA12/5 Gew. % HV920 - RB501BF	Kein einheitliches Siegelbild; viele kleine Haftflächen
PA12/5 Gew. % HV920 - RB501BF/5 Gew. % HV920 ($n_s = 100 \text{ min}^{-1}$)	Kein einheitliches Siegelbild; viele kleine Haftflächen
Extrudierte, heißgepresste Granulate	Qualitative Beurteilung
PA6-6,6 - RB501BF/2 Gew. % HV2250	Delaminierung
PA6-6,6 - RB501BF/5 Gew. % HV2250	Delaminierung
PA 12 - RB501BF/2 Gew. % HV2250	Delaminierung
PA 12 – RB501BF/5 Gew. % HV2250	Delaminierung
Heißgepresste Kapillarrheometer-Bandextrudate	Qualitative Beurteilung
PA6-6,6 – RB501BF/5 Gew. % HV2250 ($\dot{\gamma} = 258,5 \text{ s}^{-1}$)	Inhomogenes Siegelbild
PA6-6,6 – RB501BF/5 Gew. % HV2250 ($\dot{\gamma} = 646,4 \text{ s}^{-1}$)	Inhomogenes Siegelbild
PA12 - RB501BF/5Gew. % HV920 ($\dot{\gamma} = 65 \text{ s}^{-1}$)	Inhomogenes Siegelbild
PA12 - RB501BF/5Gew. % HV2250 ($\dot{\gamma} = 65 \text{ s}^{-1}$)	Inhomogenes Siegelbild
PA12/5Gew. % HV920 - RB501BF ($\dot{\gamma} = 65 \text{ s}^{-1}$)	Inhomogenes Siegelbild
PA12/5 Gew. % HV2250 - RB501BF ($\dot{\gamma} = 65 \text{ s}^{-1}$)	Inhomogenes Siegelbild

* Die zu messende Kraft ist zu gering, so dass man die Lamine auf der Zug-Prüfmaschine testen kann.

9. Aufbereitung alternativer Haftvermittler unter Verwendung von MAH-modifizierten Polypropylenen

Als eine weitere Variante der Phasenvermittlung wurde die Reaktivextrusion vom hydroxyterminierten Polyethylenoxid (PEO) mit Maleinsäureanhydrid gepfropftem Polypropylen (PP-g-MAH) untersucht, um das MAH-gepfropfte PP mit zusätzlichen PEO-Pfropfästen zu versehen. Ein derartiges System erlaubt nicht nur die Ausnutzung der kovalenten Anbindung der Schichten über die Reaktion der MAH-Pfropfgruppen mit den Aminoendgruppen des Polyamids, sondern auch noch die PP-PA-Compatibilisierung über PEO-Pfropflinge als Phasenvermittler. An dieser Stelle soll das Ziel die Aufbereitung der PP/PP-g-MAH-co-PEO-Blends mittels eines gleichsinnig drehenden, dichtkämmenden Doppelschneckenextruders näher beschrieben werden.

Um die bei der Umsetzung von PP-g-MAH und Polyethylenoxid (PEO) bzw. hydroxyl terminierten Polyethylenglykolmonomethylether (PEGMME) auftretenden IR-Banden zuordnen zu können, wurde zuerst eine Modellverbindung aus Bernsteinsäureanhydrid (BSA) und Triethylenglykolmonomethylether (TEGMME) synthetisiert (siehe **Abbildung 9.1**).

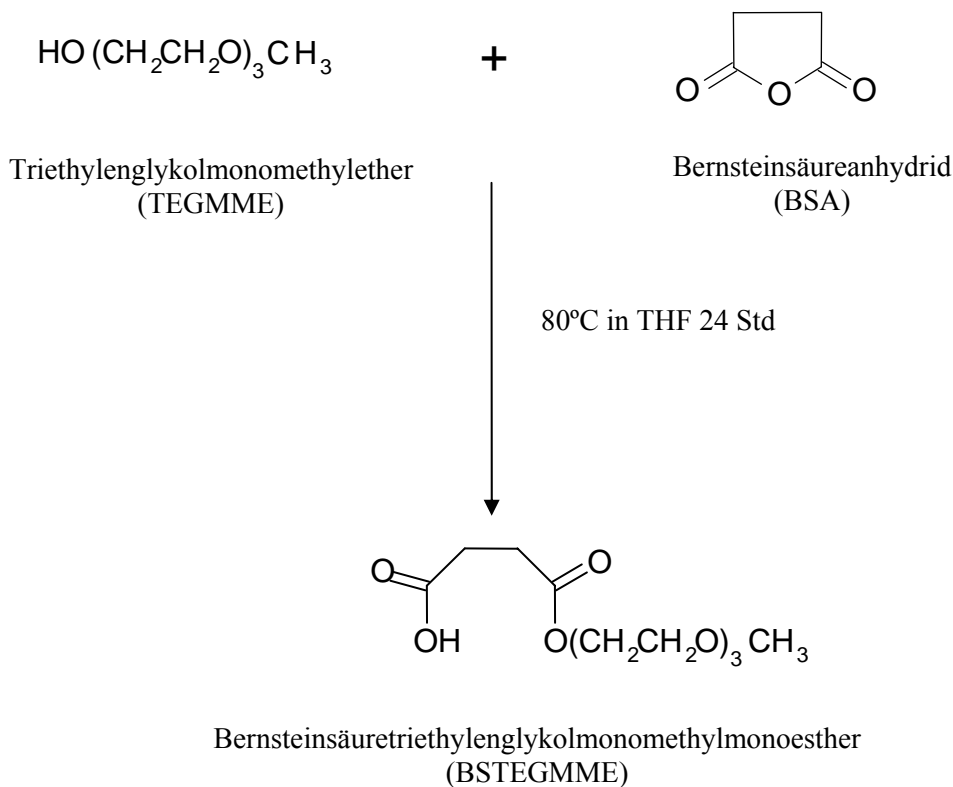


Abbildung 9.1. *Synthese der Modellverbindung von Bernsteinsäuretriethylglykolmonomethylmonoester (BSTEMME) aus Bernsteinsäureanhydrid (BSA) und Triethylglykolmonomethylether (TEGMME)*

Abbildung 9.2 zeigt die Ausschnitte aus den Transmissionsspektren von BSA, MAH, TEGMME und BSTEMME. Die Schwingungsbande bei 1788 cm^{-1} im IR-Spektrum von BSA ist der symmetrischen und die bei 1866 cm^{-1} der asymmetrischen Valenzschwingung der Carbonylbande zuzuordnen. Diese charakteristischen Schwingungen sind bei MAH zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben und liegen bei 1781 cm^{-1} und bei 1850 cm^{-1} [96]. TEGMME zeigt die asymmetrische charakteristische COC-Valenzschwingung bei 1105 cm^{-1} , die von Oxyethylenwiederholungseinheit hervorgerufen wird [97]. Die Esterbande von Bernsteinsäuretriethylglykolmonomethylmonoester zeigt sich bei 1736 cm^{-1} . Bei 1712 cm^{-1} treten eine ausgeprägte Schulter und bei 1105 cm^{-1} die charakteristische COC-Bande auf [97,98].

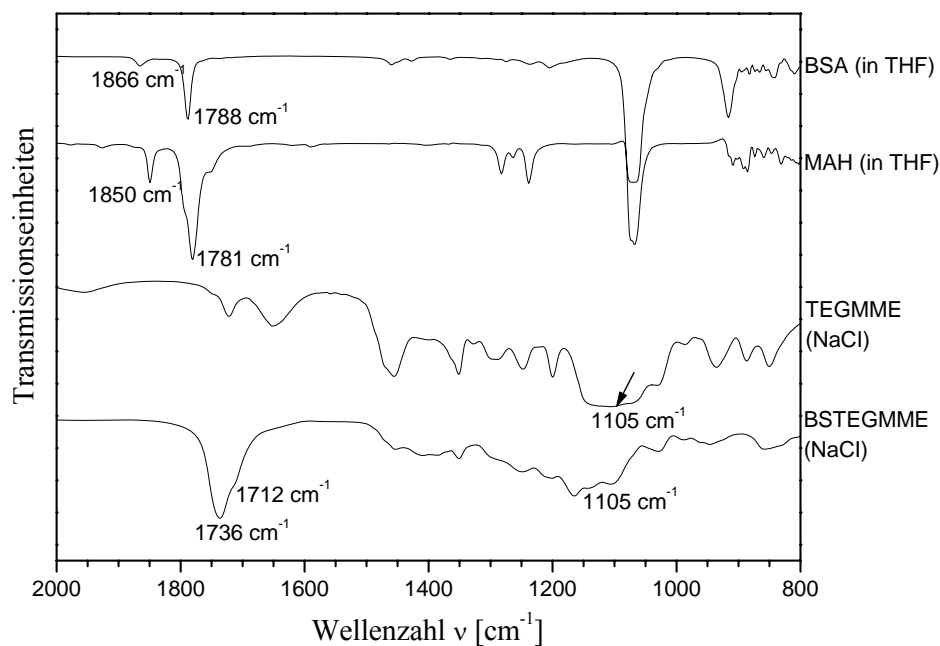


Abbildung 9.2. Transmissionsspektren von Bernsteinsäureanhydrid (BSA), Maleinsäureanhydrid (MAH), Triethylenglykolmonomethylether (TEGMME) sowie Bernsteinsäuretriethylenglykolmonomethylester (BSTEGMME)

Um Aussagen über die Banden von BSTEGMME machen zu können, wurden eine Reihe ergänzender FTIR-ATR-Messungen durchgeführt. Sowohl von reiner Bernsteinsäure als auch von der Bernsteinsäure/BSTEGMME-Mischung wurden FTIR-ATR-Spektren aufgenommen und in **Abbildung 9.3** wiedergegeben.

In der **Abbildung 9.3** ist oben das ATR-Spektrum von BSTEGMME und darunter sind der Reihe nach die Spektren der Mischungen mit zunehmendem Anteil an Bernsteinsäure von 10 bis einschließlich 50 Gew. % aufgeführt. Auf den ersten Blick ist zu erkennen, dass sich die Bande bei 1736 cm^{-1} insgesamt verbreitert. Bei näherer Betrachtung der Spektren-Ausschnitte ist zu erkennen, dass die Bande bei 1736 cm^{-1} , die der Ester-Bande zugeordnet ist, sich zu kleineren Wellenzahlen hin verschiebt und sich die Bande bei 1712 cm^{-1} mit steigendem Gehalt an Bernsteinsäure vergrößert. Aus der Literatur [99-101] geht hervor, dass die Carbonsäuregruppen der Bernsteinsäure im Bereich von 1710-1720 cm^{-1} auftreten, woraus zu schließen ist, dass die

Vergrößerung der Bande bei 1712 cm^{-1} auf Bernsteinsäure zurückzuführen ist und der Carbonsäuregruppe zugeordnet werden kann. Laut Literaturangaben [98] werden bei 1728 cm^{-1} zwischen Wasserstoff der freien Carbonsäure und Ethersauerstoff des Polyethylenoxids H-Brückenbindungen aufgebaut. D.h. die Banden überlagern sich im Bereich von 1728 cm^{-1} und 1736 cm^{-1} . Daher konnte man die Bande der H-Brückenbindung nicht feststellen. Die Verschiebung der Ester-C=O-Bande zu kleineren Wellenzahlen könnte dadurch erklärt werden, dass es sich bei den aufgenommenen Spektren um Mischungen handelt und daher zwischen Bernsteinsäure und BSTEGMME Wechselwirkungen auftreten, die zur Verschiebung der Esterbande führen können.

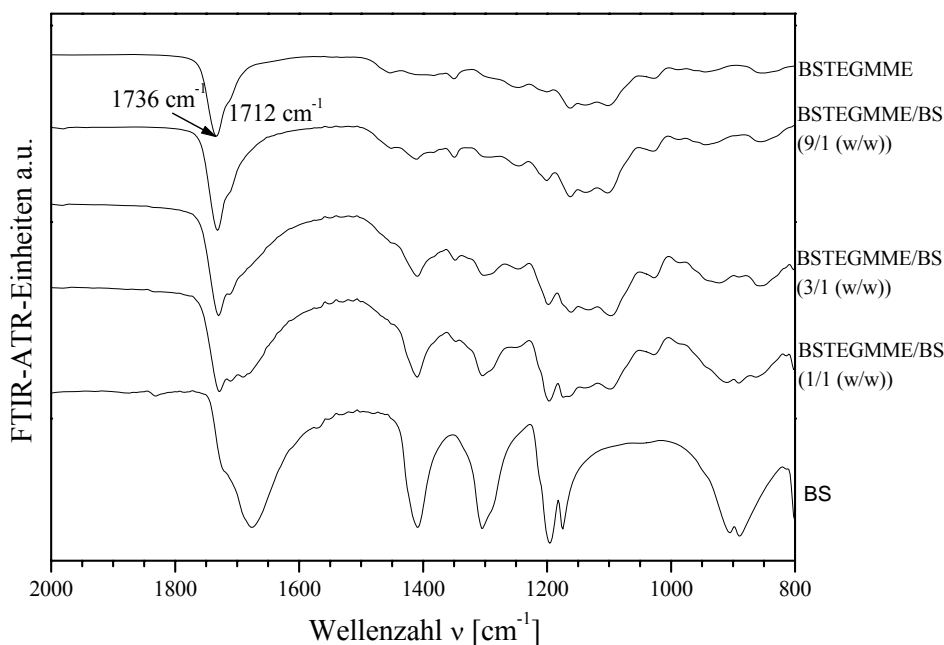


Abbildung 9.3. FTIR-ATR-Spektren von Bernsteinsäure (BS) und BSTEGMME (sowohl in reiner als auch in gemischter Form (9/1, 3/1, sowie 1/1 Verhältnis))

Zusammenfassend ist zur Bandenzuordnung zu sagen, dass beim Produkt BSTEGMME zwei ausgeprägte Banden zu erkennen sind, die bei 1736 cm^{-1} der Estergruppe und jene bei 1712 cm^{-1} , die der freien Carbonsäuregruppe zugeordnet werden.

Die Synthese von Pfropfcopolymeren aus Polypropylenen und Polyethern durch Umsetzung vom hydroxyterminierten Polyethylenoxid (PEO) mit PP-g-MAH wurde untersucht (**Abbildung 9.4**). Zur Beurteilung der Umsetzung von PP-g-MAH mit PEO bzw. PEGMME wurde die Reaktion zunächst in Lösung durchgeführt. Anschließend wurden Pfropfcopolymeren bestehend aus PP-g-MAH und PEO bzw. PEGMME in der Schmelze hergestellt.

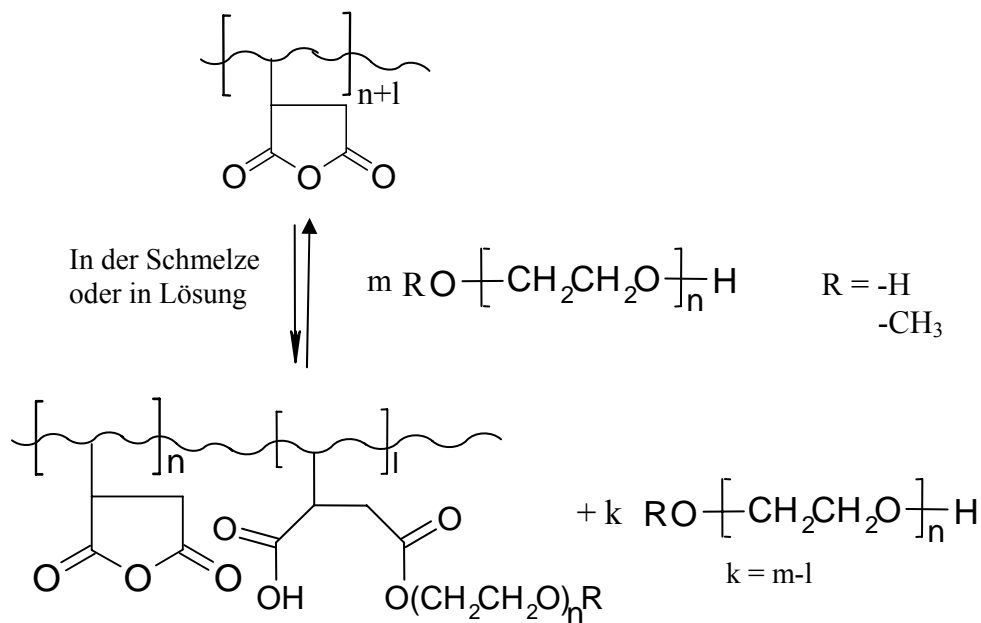


Abbildung 9.4. Herstellung von Pfropfcopolymeren aus PP-g-MAH und PEO bzw. PEGMME in der Schmelze oder in Lösung

In **Abbildung 9.5** sind die Transmissionsspektren von schmelzecomponierten und in der Lösung synthetisierten Pfropfcopolymeren wiedergegeben. Um die Bandenänderung nach der Umsetzung zu beobachten, ist als oberster Graph dieser Abbildung das Transmissionsspektrum des reinen PP-g-MAH gezeigt.

Wie bereits erwähnt, tritt die asymmetrische Valenzschwingung der Carbonylbande bei 1781 cm^{-1} auf; die Bande bei 1715 cm^{-1} kommt von der freien Carbonsäuregruppe (**Abbildung 9.5**, Kurve 1). Die Vergrößerung der Esterbande und die Verkleinerung der Carbonsäurebande beim PP-g-MAH lassen sich dadurch erklären, dass nach der Umfällung und Trocknung die freien Carbonsäuregruppen in Anhydridgruppen umgewandelt wurden (Kurve 2). Die Ausschnitte der IR-Transmissionsspektren der

Modellpolymere, die durch 3 bzw. 10 Minuten lange Compoundierung erhalten wurden, zeigen neben Carbonylschwingung bei 1781 cm^{-1} die Schwingungsbanden bei 1719 cm^{-1} und 1105 cm^{-1} (Kurve 3 und 5). Aus der Modellsynthese ist bekannt, dass die Bande bei 1719 cm^{-1} durch die freie Carbonsäuregruppe hervorgerufen wird, während die Bande bei 1105 cm^{-1} auf die COC-Valenzschwingungen zurückzuführen ist. Nach der fraktionierten Umfällung des durch Reaktivextrusion erhaltenen Produktes ist zu erkennen, dass im interessierten Bereich eine verbreiterte Bande entstanden ist (Kurve 4 und 6). Aus diesen Spektren kann man weiterhin noch das Verschwinden der Bande bei 1105 cm^{-1} erkennen. Die zu erwartende Carbonylschwingung der Esterbande bei 1736 cm^{-1} war aber nicht zu detektieren. Erst nach einer Compoundierzeit von 30 Minuten konnte man die Esterbande bei 1735 cm^{-1} erkennen (Kurve 7 und 8).

Es wäre zu erwarten gewesen, dass die Anhydrid C=O-Banden (bei 1850 cm^{-1} und 1781 cm^{-1}) im Reaktionsgemisch allmählich verschwinden, während gleichzeitig durch die Bildung des Monoesters zunächst eine Ester C=O-Bande bei $1735\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$ und ihre zugehörige charakteristische C-O-Bande bei 1105 cm^{-1} sowie eine Säure-C=O-Bande bei 1748 cm^{-1} und ihre Progressionsbanden bei $1180\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ erscheinen [102].

Nach der fraktionierten Umfällung ist sowohl bei der dreiminütigen als auch bei der 10 minütigen Compoundierung eine breite Bande entstanden (**Abbildung 9.5**, Kurve 4 und 6). Bei näherer Betrachtung sind zwei Banden bei 1781 cm^{-1} und bei 1719 cm^{-1} zu erkennen. Da einerseits die charakteristische COC-Bande bei 1105 cm^{-1} verschwunden, andererseits aber keine Esterbande bei 1735 cm^{-1} zu sehen ist, kann man davon ausgehen, dass die Reaktion nicht erwartungsgemäß verlaufen ist. Trotz der Verkleinerung der Banden nach der fraktionierten Umfällung sind die entsprechenden Banden immer noch vorhanden, woraus zu schließen ist, dass die Reaktion in der Schmelze erst nach einer 30 minütigen Compoundierzeit abgeschlossen ist (Kurve 8).

Das IR-Spektrum der Verbindung aus der Lösung weist eine breite Bande auf, die nicht erlaubt, Aussagen zu treffen, wie in **Abbildung 9.5**, Kurve 9 zu sehen ist. Allerdings lässt sich eine breite Bande im Bereich von 1105 cm^{-1} erkennen, die darauf hinweist, dass die Reaktion stattgefunden hat, aber aufgrund der Bandenüberlagerung nicht quantifiziert werden kann.

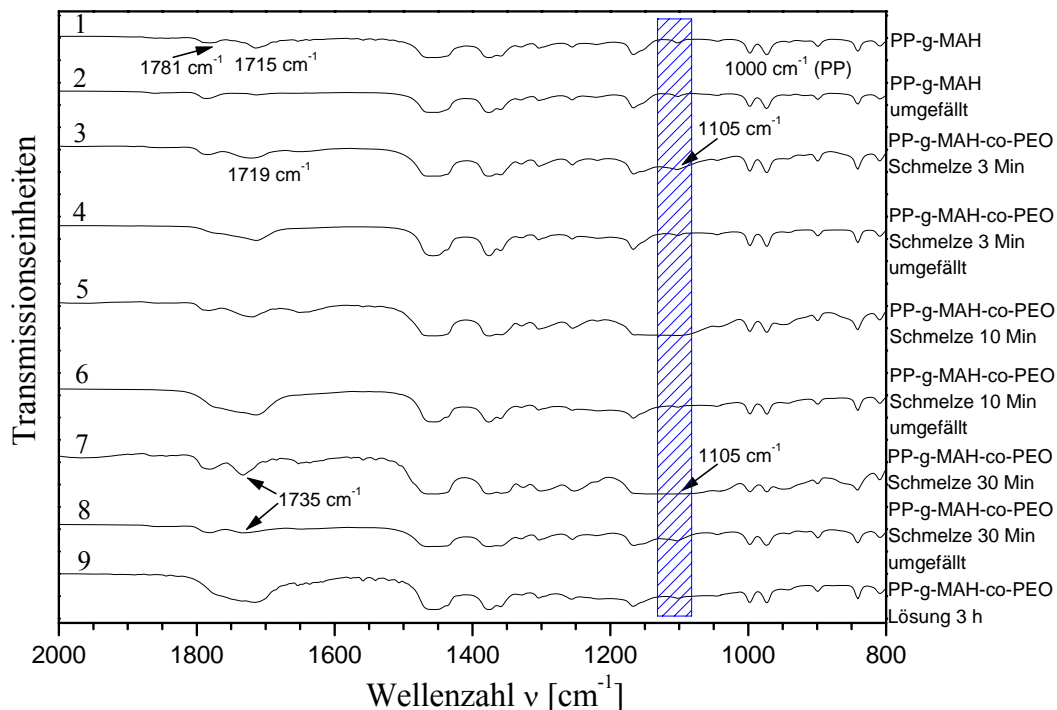


Abbildung 9.5. *Transmissionsspektren vom PP-g-MAH sowie compoundierten (3, 10 bzw. 30 min) und in o -Dichlorbenzol bei 135°C (3 Stunden) synthetisierten PP-g-MAH-co-PEO aus RB-g-MAH I und PEO 2000 g/mol (Zusätzlich wurden compoundierte Verbindungen zur Beseitigung des unreaktierten PEO-Anteils bei 135°C in o -Dichlorbenzol gelöst und anschließend in Aceton und Wasser umgefällt)*

Zur näheren Untersuchung und zur Bestätigung der vorstehenden Erklärung wurden weitere Versuche mit einem kommerziell erhältlichen PP-g-MAH durchgeführt. Da PP-g-MAH-Typen prinzipiell bifunktionell sind, besteht beim Einsatz vom hydroxyterminierten Polyethylenoxid immer die Gefahr, dass die zweite OH-Gruppe des Polyethers mit Carboxylgruppen (von bereits geöffnetem MAH) (vgl. **Abbildung 9.4**) oder MAH-Pfropfgruppen des MAH-gepfropften Polypropylens reagieren kann.

Das kann zur inter- und/oder intramolekularen Vernetzung führen. Um dies zu vermeiden, müsste eine OH-Gruppe des OH-terminierten Polyethers verestert oder verethert sein. Ausgehend von dieser Erkenntnis wurde ergänzend zu den bisherigen Studien auch Polyethylenglykolmonomethylether-Komponente (2000 g/mol Molmasse) verwendet. Da die Reaktion zwischen Hydroxylgruppen des PEO und MAH-Pfropfgruppen in der Schmelze erst nach 30 Minuten nachweisbar ist (vgl. **Abbildung 9.5**, Kurve 7 und 8), wurde hier mit dieser Compoundierzeit gearbeitet.

In **Abbildung 9.6** sind die IR-Transmissionsspektren sowohl von reinem PP-g-MAH (Exxelor PO 1020) als auch von compoundierten sowie in der Lösung synthetisierten Pfropfcopolymeren gezeigt. Wie aus der Abbildung hervorgeht, stimmen die Banden des kommerziell erhältlichen PP-g-MAH mit denen des selbst hergestellten PP-g-MAH überein (Kurve 1). Die Verkleinerung der freien Carbonsäurebande bei 1714 cm^{-1} ist wiederum dadurch zu erklären, dass diese Gruppen nach der Umfällung und Trocknung teilweise in Anhydridgruppen umgewandelt haben (Kurve 2).

Bei der Auswertung der Transmissionsspektren der in der Schmelze sowohl mit PEO als auch mit PEGMME compoundierten Modellsysteme lassen sich die Banden bei 1781 cm^{-1} , 1734 cm^{-1} und 1105 cm^{-1} beobachten, welche wiederum zeigen, dass die Kopplungsreaktion stattgefunden hat (**Abbildung 9.6**, Kurve 3 und 5). Der deutlichen Verkleinerung der COC-Valenzschwingung liegt die Entfernung des nicht umgesetzten Polyethylenoxids nach der fraktionierten Umfällung zugrunde (Kurve 4 und 6). Was dabei auffallend ist, dass die Esterbande bei dem Modellsystem, das mit PEGMME hergestellt wurde, kleiner ist als das mit PEO präpariertem System (Kurve 6). Es wäre zu erwarten gewesen, dass die Reaktion mit PEGMME bessere Ergebnisse liefert.

Bemerkenswert ist die Bandenform des Pfropfcopolymeren, das in der Lösung mit PP-g-MAH und PEO umgesetzt wurde (Kurve 7). Das Spektrum der Verbindung aus der Lösung weist wie bei der Reaktion mit RB-g-MAH1 und PEO eine breite Bande auf. Bei genauer Betrachtung erkennt man eine breite Bande im Bereich von 1105 cm^{-1} .

D.h. die Reaktion des Pfropfcopolymeren mit PP-g-MAH und PEO hat in der Lösung stattgefunden. Bei der Umsetzung vom PP-g-MAH und PEGMME beobachtet man wiederum die entsprechenden Carbonyl- (1781 cm^{-1}), Ester-C=O- (1736 cm^{-1}) und COC-Schwingungen (1105 cm^{-1}), wie in **Abbildung 9.6**, Kurve 8 zu erkennen ist.

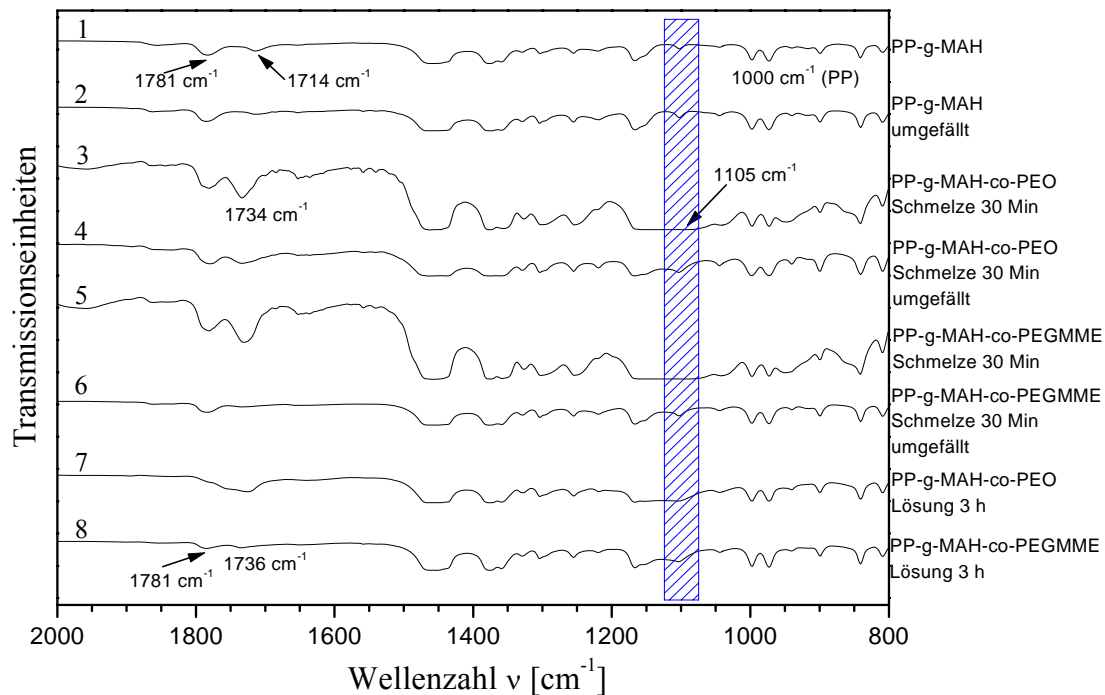


Abbildung 9.6. *Transmissionsspektren vom PP-g-MAH sowie compoundierten (30 min) und in o-Dichlorbenzol bei 135°C (3 Stunden) synthetisierten PP-g-MAH-co-PEO aus Exxelor PO 1020 und PEO bzw. PEGMME 2000 g/mol (Zusätzlich wurden compoundierte Verbindungen zur Beseitigung des unreaktierten PEO-Anteils bei 135°C in o-Dichlorbenzol gelöst und anschließend in Aceton und Wasser umgefällt)*

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Umsetzung zwischen PP-g-MAH und PEO bzw. PEGMME sowohl in der Schmelze (erst nach 30 Minuten) als auch in der Lösung realisierbar ist.

Die Umsetzung der MAH-Gruppen zu Estergruppen konnte in mengenmäßig großen Maßstäben und zwar innerhalb kürzester Verarbeitungszeit nicht durchgeführt werden.

Daher ist es für die dreischichtige Coextrudat-Herstellung uninteressant. Deswegen wurde auf weitere Charakterisierungsmethoden verzichtet.

10. Experimenteller Teil

10.1. Ausgangsmaterialien

10.1.1. Polypropylene

Für die experimentellen Untersuchungen wurden insgesamt vier Polypropylentypen der Fa. Borealis ausgewählt, nämlich zwei isotaktische Homopolymere mit den Bezeichnungen HD601CF und HB205TF für die Außenschicht, sowie zwei Copolymer mit den Bezeichnungen RD208CF und RB501BF für die Schlauchinnenschicht.

Die Typen HD601CF und HB205TF bzw. RD208CF und RB501BF unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Grundviskositäten. Bei den Produkten HB205TF und RB501BF handelt es sich um hochviskose Materialien, die sich für das Folienblasverfahren im besonderen Maße eignen.

In **Tabelle 10.1** sind die wichtigsten Werkstoffparameter dieser vier PP-Typen zusammengestellt. Man entnimmt daraus, dass die Polypropylen-Copolymer Typen eine Kristallitschmelztemperatur von ca. 140°C aufweisen, während die Polypropylen-Homopolymer Typen einen T_m -Wert von ca. 165°C besitzen. Diese Kristallitschmelztemperaturunterschiede sind auf den unterschiedlichen Ethylengehalt bei den Polypropylen-Copolymer Typen zurückzuführen [103]. Diese Diskrepanz im thermischen Verhalten ist unter dem Aspekt der späteren Konvektionierung (Verschweißen der Mehrschichtfolie mit spritzgegossenen Komponenten) der Mehrschichtfolien besonders wichtig.

Tabelle 10.1. *Eigenschaften der ausgewählten Polypropylen-Typen, [103]*

Polypropylentyp	MFI _{230°C/2,16 kg} (g/10min)	Dichte (g/cm ³)	Kristallit- schmelztemperatur (°C)	Zugfestigkeit (MPa)		E-Modul (MPa)
				Längs	Quer	
Random Copolymer (7,5 mol% Ethylen) RD208CF	7,1	0,9 – 0,91	138 – 142	30 – 50	25 – 45	350 – 450
Random Copolymer RB501BF	2,3	–	142 – 148	150	160	1100 – 1300
Isotaktisches Homopolymer HD601CF	8,3	0,9 – 0,91	162 – 166	30 – 50	25 – 45	650 – 750
Isotaktisches Homopolymer HB501TF	1,4	0,905	162 – 165	29	27	1100 – 1000

Ferner sind zur Synthese alternativer Haftvermittler (siehe Kapitel 10) mit PEO-Pfropfästen ein am IKT (Institut für Kunststofftechnologie) hergestelltes, MAH gepropftes PP sowie ein kommerzielles PP-g-MAH (Exxelor PO 1020) der Fa. Exxon zum Einsatz gekommen, deren Eigenschaften in **Tabelle 10.2** aufgelistet sind.

Tabelle 10.2. *Eigenschaften der ausgewählten PP-g-MAH-Typen, [104]*

PP-g-MAH-Typ	Pfropfungsgrad (%)	MFI _{230°C/2,16 kg} (g/10min)	Kristallitschmelztemperatur (°C)
RB501BF-g-MAH	1	446	140
Exxelor PO 1020	0,5-1	430	160

10.1.2. Polyamide

Für die Sauerstoffbarriereschicht (Schlauchmittelschicht) wurden folgende PA-Typen ausgewählt und in die Experimentalstudien einbezogen:

- Polyamid 6 (PA6), Typ B 100 ZP (Fa. Honeywell)
- Copolyamid 6-6,6 (PA6-6,6), Typ CA 95 ZP (Fa. Honeywell)

- Polyamid 12 (PA12), Typ Grilamid L 25 (Fa. EMS-Chemie).

Alle drei PA-Typen weisen eine mittlere bis hohe Grundviskosität auf und sind damit für die Extrusion von Blas- und Flachfolien geeignet. Die niedrigen Kristallit-schmelztemperaturen der Typen PA6-6,6 und PA 12 ermöglichen die Realisierung reduzierter Verarbeitungstemperaturen. Das Polyamid 12 zeichnet sich ferner durch eine deutlich geringere Wasseraufnahme im Vergleich zu PA6 und PA6-6,6 aus [105].

Tabelle 10.3. *Eigenschaften der ausgewählten Polyamide* [105]

Polyamid- typ	MFI _{235°C/1 kg} (g/10min)	Dichte (g/cm ³)	Kristallit- schmelz- temp. (°C)	Gasdurchlässigkeit (cm ³ /24h*m ²)			Wasser- aufnahme (%) (Sättigung)	Gleichge- wichtsfeuchte (%) 23°C/50% r.F.
				O ₂	N ₂	CO ₂		
PA 6 (B100ZP)	3	1,13	220	2,6	0,9	4,7	9,5	2,5
PA 6/6.6 (CA95ZP)	3	1,13	196	2,4	0,5	7,3	9	2,5
PA12 (Grilamid L 25)	–	1,01	178	350	–	1500	1,5	0,7

10.1.3. Haftvermittler

Für die Herstellung der PP/HV- und PA/HV-Blends fanden als Polymermatrices die in den **Tabellen 10.1** und **10.3** zusammengestellten Thermoplaste Verwendung. Als Haftvermittler wurden zwei kommerzielle Polyethylen-block-Poly(ethylenoxid) (PE-b-PEO) Copolymere mit unterschiedlichen Molmassen ($M_n = 920$ g/mol bzw. 2250 g/mol) ausgewählt, die sich in ihrem hydrophil/hydrophob-Verhältnis unterscheiden (vgl. **Tabelle 10.4**)

Tabelle 10.4. *Strukturparameter der eingesetzten PE-b-PEO-Blockcopolymere* [106]

	$H(CH_2CH_2)_n(OCH_2CH_2)_mOH$		
	Molmasse M_n (g/mol)	n	m
HV920	920	16	10
HV2250	2250	16	40

Aus der **Tabelle 10.4** geht hervor, dass sich die Haftvermittler-Typen ausschließlich in ihren Ethylenoxid-Anteilen voneinander unterscheiden. Der niedermolekulare Typ weist ca. 10 Ethylenoxid-Einheiten auf, während der hochmolekulare Typ ca. 40 Ethylenoxid-Einheiten beinhaltet.

Zur Überprüfung der Herstellerangaben hinsichtlich der molekularen Zusammensetzung wurden die beiden Blockcopolymere mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bei 80°C in Perchlorbutadien / Tetrachlorethan vermessen. Durch einen Vergleich der Signalintensitäten bei $\delta = 3,53$ ppm und $\delta = 1,21$ ppm konnte das molare hydrophil (PEO) / hydrophob (PE)-Verhältnis zu 0,67 (Herstellerangabe 0,66) für 920 g/mol und 2,25 (Herstellerangabe 2,45) für 2250 g/mol errechnet werden. Das durch NMR-spektroskopische Messungen ermittelte hydrophil/hydrophob-Verhältnis der Blockcopolymeren stimmen innerhalb der Meßfehler mit den Herstellerangaben überein.

10.1.4. Materialauswahl für die Coextrusionsversuche

Für die kapillarrheometrischen Modellstudien sowie für das Heißpressen entsprechender PP/PA-Folienverbunde wurden die PP-Basistypen RD208CF (Randomtyp) und HD601CF (Homopolymer) eingesetzt. Diese vorab auf einem Zweischnckenextruder, Typ ZSK 30-L/D = 40, aufbereiteten PP/PE-b-PEO Blends konnten aufgrund ihrer niedrigen Grundviskosität nicht zu Dreischichtfolien ausgeformt werden. Aus diesem Grund wurde auf die höhermolekularen PP-Typen RB501BF (Randomtyp) und HB501TF (Homopolymer) als Ausgangsmaterialien zurückgegriffen.

10.2. Beschreibung der Versuche

10.2.1. Filmgießen aus der Lösung

Lösungen aus PP mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Haftvermittler (920 bzw. 2250 g/mol) (1 bis einschl. 20 Gew. %) wurden in o-Dichlorbenzol bei 135⁰C gelöst und auf Glas- bzw. Teflon-Oberflächen bei einer Temperatur von 135⁰C verfilmt. Das Lösungsmittel wurde in einem Vakuumtrockenschrank VT 6060M der Fa. Heraeus zuerst bei 135⁰C 1 Stunde lang und anschließend bei 40⁰C 4 Tage lang abgedampft. Durch TGA-Messungen wurde sichergestellt, dass die Filme lösungsmittelfrei sind.

10.2.2. Polymeranaloge Umsetzung von PP-g-MAH mit PEO bzw. PEGMME

10.2.2.1. Synthese der Modellverbindung von Bernsteinsäureanhydrid (BSA) und Triethylenglykolmonomethylether (TEGMME)

Bernsteinsäureanhydrid (BSA) und Triethylenglykolmonomethylether (TEGMME) wurden in stöchiometrischen Mengen abgewogen. Zu der Reaktionsmischung wurde $1,365 \cdot 10^{-3}$ mol 4-Dimethylaminopyridin (4-DMAP) und als Lösungsmittel Tetrahydrofuran (100 ml) zugesetzt [107]. Der Ansatz wurde 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Zur Isolierung des Modellsystems wurde die Verbindung mit 100 ml 0,1 M NaOH und 200 ml Essigsäureethylester (EE) versetzt und ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde 3 mal mit 0,1 M NaOH extrahiert. Die wäßrige Phase, in der sich das reine Produkt befindet, wurde anschließend mit 0,1 N HCl neutralisiert (pH-Kontrolle) und anschließend mit 150 ml Essigsäureethylester versetzt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und bei 30⁰C zur Trockene einrotiert. Das so erhaltene Produkt wurde am Hochvakuumtrockenschrank getrocknet (Ausbeute: 9,154 g (34,7 %)).

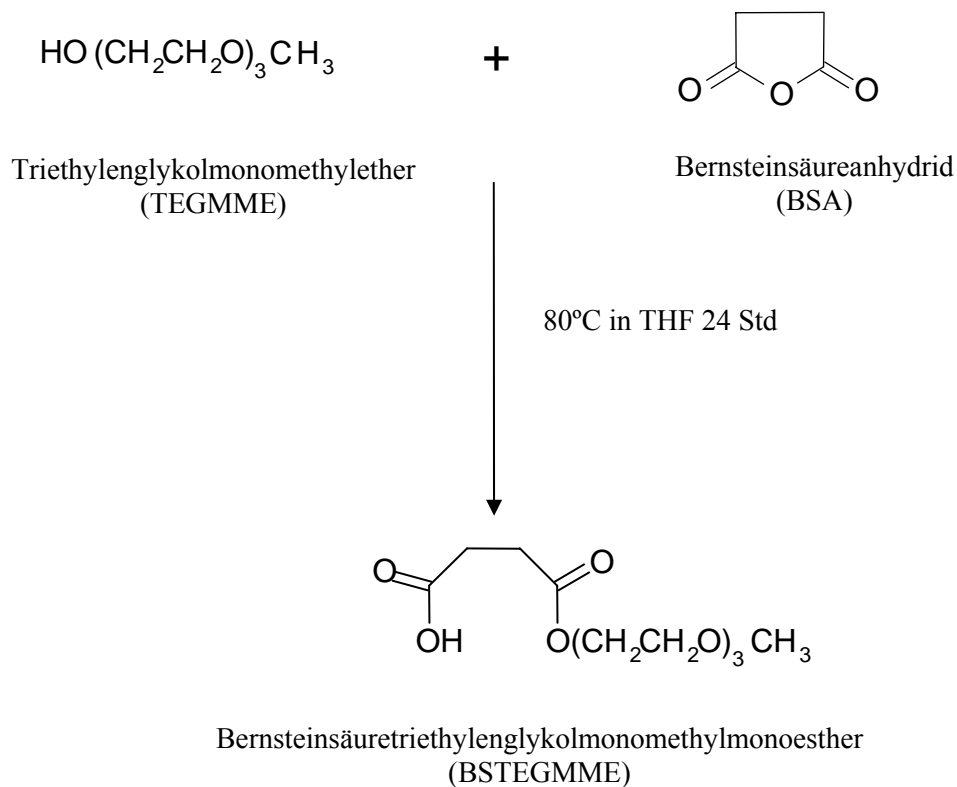


Abbildung 10.1. *Synthese der Modellverbindung von Bernsteinsäuretriethylglykolmonomethylmonoester (BSTEMMME) aus Bernsteinsäureanhydrid (BSA) und Triethylglykolmonomethylether (TEGMME)*

$^1\text{H-NMR}$ vom BSA (CDCl_3):

2,8 – 2,9 ppm (4H von $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)

$^1\text{H-NMR}$ vom TEGMME (CDCl_3):

2,6 – 2,8 ppm (H von $-\text{OH}$)

3,3 - 3,4 ppm (3H von $-\text{CH}_3$)

3,5 – 3,8 ppm (12H von $-\text{CH}_2-$)

$^1\text{H-NMR}$ vom BSTEMMME (CDCl_3):

2,6 – 2,7 ppm (4H von $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)

3,35 – 3,4 ppm (3H von $-\text{CH}_3$)

3,5 – 3,6 ppm (2H von $-\text{CH}_2-$ benachbart zu $-\text{CH}_3$)

3,6 – 3,75	ppm (8H von -CH ₂ -)
4,2 – 4,3	ppm (2H von -CH ₂ - benachbart zu -C=O)

¹³C-NMR vom BSTEGMME (CDCl₃):

29 – 30	ppm (-CH ₂ - von BSA)
59 – 60	ppm (-CH ₃)
64 – 65	ppm (-CH ₂ - benachbart zu -COO-)
69 – 70	ppm (-CH ₂ - benachbart zu -OCH ₃)
71 – 72	ppm (-CH ₂ -)
72 – 73	ppm (-CH ₂ - benachbart zu -COOCH ₂ -)
173	ppm (-C=O)
177	ppm(-COOH)

10.2.2.2. Synthese des Pfropfcopolymeren in der Schmelze (Labormess-Kneter)

Das für die Reaktion im Extruder hergestellte Maleinsäureanhydrid gepfropfte Polypropylen (PP-g-MAH) (vgl. **Kapitel 11.4.2**) wurde vor der Umwandlung durch Umfällen aus o-Dichlorbenzol in Aceton (v/v) (1/10) bei Raumtemperatur von nicht umgesetzten Pfropfungsreagentien wie z.B. Maleinsäureanhydrid (MAH) und Styrol gereinigt. Das PP-g-MAH und Polyethylenoxid (PEO) ($\overline{M}_n = 2000 \text{ g/mol}$) bzw. Polyethylenglykolmonomethylether (PEGMME) ($\overline{M}_n = 2000 \text{ g/mol}$) wurden im Verhältnis 1/1 (w/w) im Kneter bei 160°C für 3, 10 und 30 Minuten compoundiert. Die erhaltenen Produkte wurden in o-Dichlorbenzol bei 135°C gelöst und in Aceton bei Raumtemperatur gefällt und anschließend bei 60°C 4 Tage lang getrocknet.

10.2.2.3. Synthese des Pfropfcopolymeren in Lösung

Das gereinigte PP-g-MAH (vgl. Kapitel 11.3.2.2) wurde mit PEO bzw. PEGMME 2000 g/mol im Verhältnis 1/10 (w/w) in o-Dichlorbenzol suspendiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 135°C erwärmt und unter N₂-Atmosphäre 3 Stunden

bei dieser Temperatur gerührt [97]. Nach der Reaktion wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt, über eine Glasfritte abgesaugt, mehrmals mit Aceton nachgewaschen und anschließend mit Wasser gespült. Das erhaltene Produkt wurde im Hochvakuumtrockenschrank 4 Tage bei 60°C getrocknet (Ausbeute: mit PEO 1,14 g (57 %), mit PEGMME 1,26 g (63 %)).

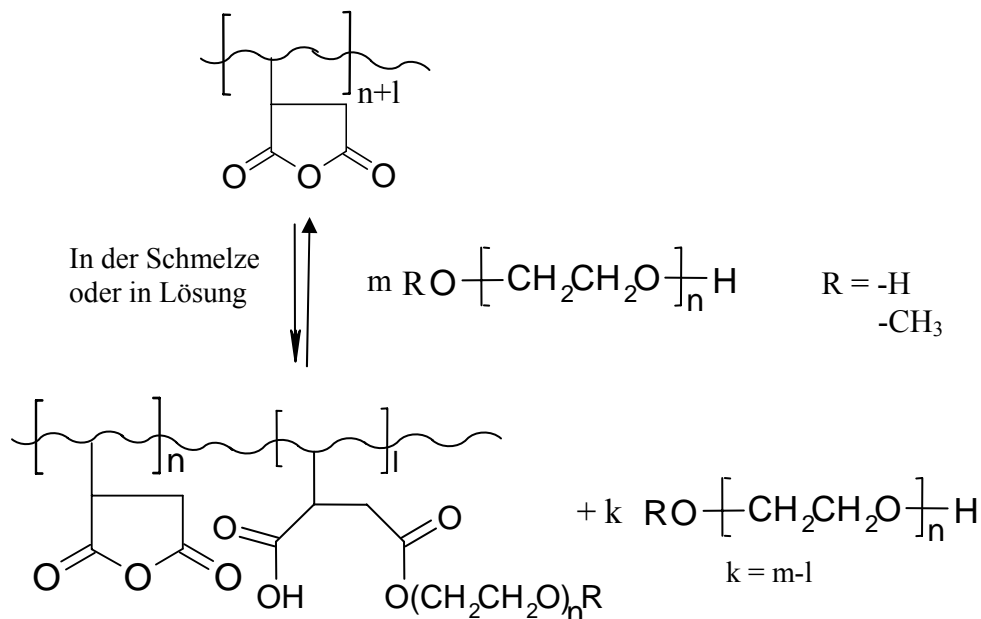


Abbildung 10.2. Herstellung von Pfropfcopolymeren aus PP-g-MAH und PEO bzw. PEGMME in der Schmelze oder in Lösung

10.3. Methoden und Geräte

10.3.1. Labormess-Knetter

Eine Schmelzecompoundierung kann mit Hilfe eines Laborknetters mit relativ geringem Aufwand an Material und Energie in kleinen Maßstab durchgeführt werden. Daher wurden die Grundlagenstudien zur Blendcompoundierung von PP und PE-b-PEO und PP-g-MAH und Polyethylenoxid (PEO) bzw. Polyethylenglykolmonomethylether (PEGMME) zunächst mittels eines Laborknetters, Typ Haake-Rheocord, durchgeführt. Der Rheocord hat ein Knetvolumen von 60cm³ und ein maximales Drehmoment von 200 Nm. Der Drehzahlbereich liegt zwischen 5 und 200 U/min [108].

Hier werden die Materialien in die Knetkammer eingefüllt, welche anschließend mit einem gewichtsbelasteten Füllkolben verschlossen wird. Letzterer verhindert ein Austreten des Plastifikats und bewirkt damit gleichzeitig eine homogene Durchmischung der Schmelze unter Einwirkung der beiden gegenläufigen Knetschaufeln.

Die Versuchsparameter für die Laborknetertests sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 10.5. *Versuchsparameter für die Laborknetertests*

Materialtyp	Temperatur (°C)	Kneterdrehzahl (min ⁻¹)	Reaktionsdauer (min)
PP/HV-Blends (95/5 (w/w))	160	40, 70 bzw. 100	3, 5, 10 bzw. 30
RB501BF-g-MAH/PEO bzw. PEGMME	160	60	3, 10 bzw. 30
Exxelor PO 1020/PEO bzw. PEGMME	180	60	30

10.3.2. Extrusionsanlage

Der dichtkämmende Gleichdrall-Doppelschneckenextruder Typ ZSK 30-L/D = 40 der Fa. Coperion Werner & Pfleiderer kam für die Aufbereitung der PP/HV-Blends zum Einsatz. **Abbildung 10.3** zeigt für die Herstellung der PP/HV-Blends verwirklichte Schneckengeometrie. Die Schneckendrehzahl wurde mit $n_s = 100 \text{ min}^{-1}$ konstant gehalten, der Durchsatz mit 2 bzw. 4 kg/h gravimetrisch dosiert vorgegeben. Die bei diesen Compoundiersuchen generierten Blends wurden alternativ mittels einer angebauten Breitschlitzdüse mit Kleiderbügelverteiler zu Flachfolien ausgeformt.

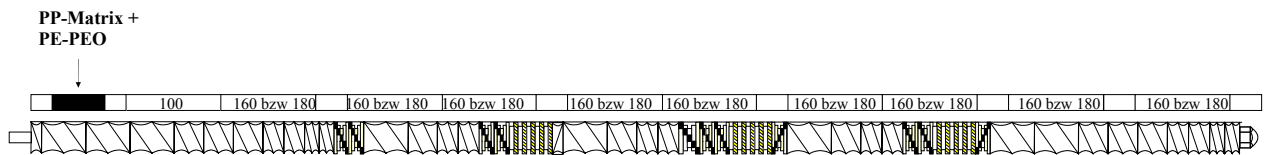


Abbildung 10.3. Realisierte Schneckenengeometrie und vorgegebene Zylindertemperaturprofile für die Generierung von PP/HV-Blends

Zur Pfröpfungsreaktion des PP mit MAH wurde PP-Granulat aufgrund des geringen Durchsatzes von $\dot{V} = 2,0 \text{ kg/h}$ und den daraus resultierenden minimalen Additivmengen zunächst gemahlen. Auf das resultierende PP-Pulver zog man die in Flüssigform vorliegenden Rezepturkomponenten MAH und DHBP auf und dosierte das gecoatete Zwischenprodukt gravimetrisch in den Zweischnuckenextruder. Spaltprodukte aus dem Peroxidzerfall sowie nichtgekoppeltes MAH wurden in der Entgasungszone des Extruders aus der Schmelze extrahiert und über Stickstoffkaltfallen abgefangen. **Abbildung 10.4** zeigt den bei diesen Experimentalstudien unverändert belassenen Schneckenaufbau sowie das vorgegebene axiale Zylindertemperaturprogramm. Die Schneckendrehzahl wurde mit $n_s = 100 \text{ min}^{-1}$ konstant gehalten.

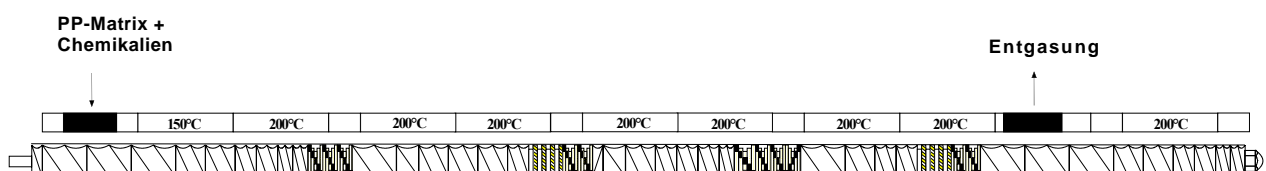


Abbildung 10.4. Schneckenengeometrie und Zylindertemperaturprogramm für die PP-Pfröpfungsstudien

Für die Pfröpfungsreaktion wurde als MAH/DHBP - Verhältnis 5,5 angesetzt und ohne Styrol gearbeitet.

10.3.3. Coextrusionsanlage

In vielen Einsatzfällen müssen Verpackungsfolien zusätzlich zu den mechanischen Eigenschaften vielfältige Anforderungen hinsichtlich Feuchtigkeits-, Aroma- und

Gasdichte erfüllen, die sich mit einem einzigen Rohstoff nicht erreichen lassen. Daher wurde in den siebziger Jahren die Coextrusion artfremder Polymerwerkstoffe entwickelt. Eine zwischen die beiden Trägerschichten extrudierte Haftschrift ergibt hier die notwendige Verbundhaftung.

Die Coextrusionstechnik ermöglicht, mehrschichtige Folienverbunde in einem Arbeitsgang herzustellen. Dabei unterscheidet man zwischen Schlauch- und Breitschlitzfoliencoextrusion. In beiden Fällen werden die unterschiedlichen Kunststoffe in separaten Extrudern aufgeschmolzen und in einem Coextrusionswerkzeug (Radialwendelverteiler) zu einem Mehrschichtverbund zusammengeführt. Auf diese Weise lassen sich Vorteile unterschiedlicher Kunststoffe in einer Folie kombinieren [109].

Die Hauptaufgabe eines Radialwendelverteilers besteht in der gleichmäßigen Verteilung der von der Plastifiziereinheit angelieferten Schmelze in einen kreiszylindrischen Ringspalt, um Halbzeuge mit kreisringförmigem Querschnitt (Schlauchfolien, Rohre, etc.) zu extrudieren. In **Abbildung 10.5** ist der Aufbau eines Radialwendelverteilers schematisch dargestellt. **Abbildung 10.6** zeigt den Querschnitt derartiges Schmelzeverteilersystems. Aufgrund der scheibenförmigen Gestaltung können mehrere Verteilersysteme zu einem Coextrusionswerkzeug übereinander gestapelt werden. Dieser modulare Aufbau bietet die Möglichkeit kompakte Werkzeugsysteme zu bauen, woraus ein hoher Grad an Flexibilität hinsichtlich der Anzahl und Anordnung der Schichten resultiert, da einzelne Verteilerscheiben leicht ausgewechselt werden können. Auf diese Weise ist es möglich, vorhandene Werkzeuge zu modifizieren und an neue Anforderungen (z.B. neue Materialkombinationen) anzupassen [92]. An das Wendelverteilerwerkzeug schließt sich das Ausformwerkzeug angekoppelt, in dem die einzelnen Schmelzströme zu einem Mehrschichtverbund zusammengeführt werden (**Abbildung 10.8**). Je nach Aufbau des Ausformwerkzeugs ändern sich die dort auftretenden Drücke und die resultierenden Verweilzeiten der Schichten nach der Zusammenführung.

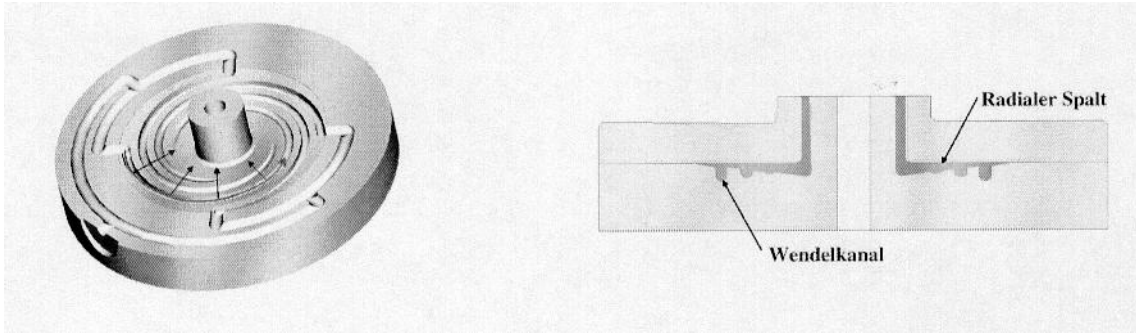


Abbildung 10.5. Radialwendelverteilersystem **Abbildung 10.6.** Querschnitt des Radialwendelverteilers [92]

Die Coextrusionsversuche zur Herstellung dreischichtiger Blasfolien wurden unter Verwendung einer umgebauten Schlauchfolienblasanlage der Fa. Collin GmbH durchgeführt. Installiert waren drei als Nutbuchsenextruder ausgeführte Einschneckenpressen mit folgenden Spezifikationen:

- o Innenschicht (PP-Random-Copolymer): $D = 35 - L/D = 25$ (Fa. Extrudex);
- o Mittelschicht (Polyamid): $D = 30 - L/D = 25$ (Fa. Collin);
- o Außenschicht (PP-Homopolymer): $D = 20 - L/D = 25$ (IKT-Eigenbau).

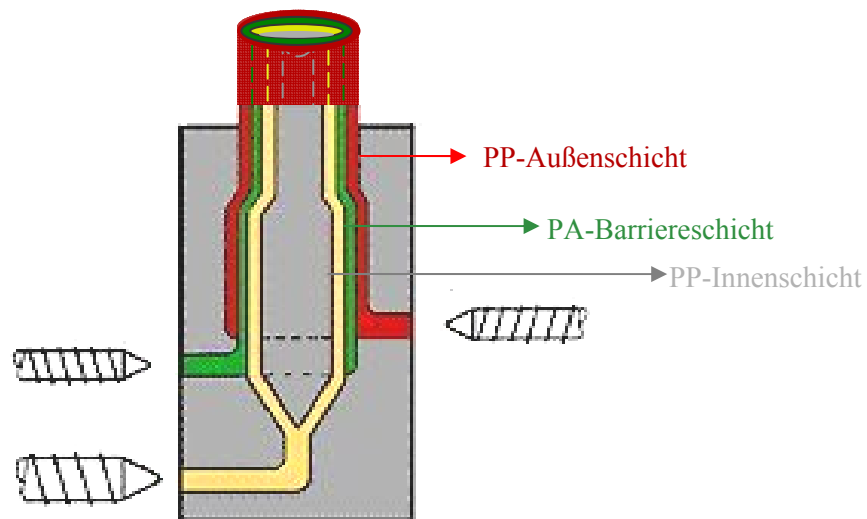


Abbildung 10.7. Schematische Darstellung der Dreischichtfolien-Coextrusion

Als Coextrusionswerkzeug wurde ein neuentwickeltes Dreischicht-Scheibenwendelverteilersystem eingesetzt, dessen Verteilerscheiben durch Isolierplatten thermisch

voneinander getrennt sind. Als Ausformwerkzeug kamen zwei unterschiedliche Düsenversionen zum Einsatz (**Abbildung 10.8a** und **b**).

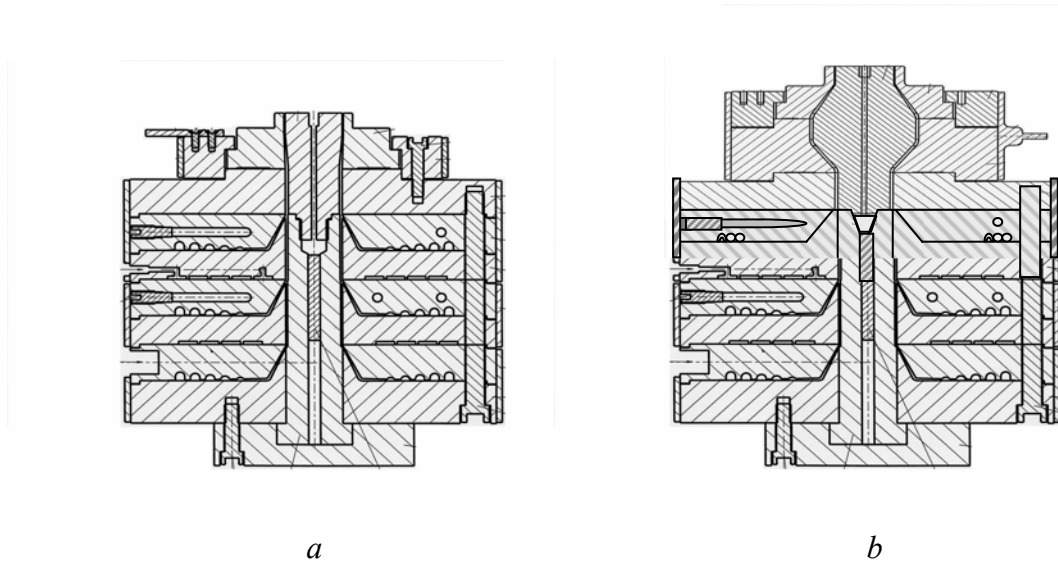


Abbildung 10.8. *Düse/Dorn-System auf dem benutzten Coextrusionswerkzeug*
a. *Konventioneller Düsenaustritt*
b. *Neuer Düsenaustritt (mit einer berechneten mittlere Zeit in der Düse von ca. 55 sec)*

Für die ersten Coextrusionsversuche wurde die Düsenversion A (**Abbildung 10.8a**) verwendet. Hierzu wurden die zuvor im Doppelschneckenextruder bei 160⁰C bzw. 180⁰C aufbereiteten RB501BF/HV2250 (95/5(w/w))- und HB205TF/HV2250 (95/5 (w/w))-Blends und PA6-6,6 zusammengeführt. Die Extrudertemperatur betrug für die PP/HV-Blends 180⁰C, für das PA 6-6,6 230⁰C und für das Ausformwerkzeugs 230⁰C. Zur Erhöhung der Masseverweilzeit im Werkzeug nach der Schichtenzusammenführung wurde ein alternatives Düse/Dorn-System (Düsenversion B) (**Abbildung 10.8b**) konzipiert. In diesem Falle wurden RB501BF/HV2250 (99/1 bzw. 98/2 (w/w))- und HB205TF/HV2250 (99/1 bzw. 98/2 (w/w))-Blends und die PA12-Komponente coextrudiert. Bei allen Extrudern wurde die Zylindertemperatur auf 210⁰C und die Ausformwerkzeugtemperatur auf 220⁰C eingestellt.

10.3.4. Kapillarrheometer

Wie schon der Name Kapillarrheometer besagt, durchströmt bei diesem System die Kunststoffschmelze eine Kapillare mit kreis-, kreisring- oder schlitzförmigem Querschnitt [71]. Für die Bestimmung von Scherviskositätsdaten werden üblicherweise Hochdruck-Kapillarrheometer eingesetzt. Dabei wird das Material in einem beheizten Zylinder (Innendurchmesser typischerweise zwischen 10 und 20 mm) aufgeschmolzen und dann mit Hilfe eines Stempels durch eine Kapillare gepresst. Die Stempelgeschwindigkeit v bestimmt direkt den Volumenstrom \dot{V} , mit dem die Verbindung mit Geometrieparameter die scheinbare Wandschergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{a,w}$ berechnet werden kann.

Vor den Kapillaren wird der sich einstellende Extrusionsdruck p_E mit einem Druckaufnehmer gemessen und in die entsprechende scheinbare Wandschubspannung $\tau_{a,w}$ umgerechnet. Die Drücke können Werte von über 1000 bar erreichen. Deshalb spricht man vom Hochdruck-Kapillarrheometer zur Unterscheidung von Kapillarrheometern, wie sie für die Viskositätsmessungen von Lösungen oder anderen niederviskosen Flüssigkeiten eingesetzt werden (z.B. Ubbelohde-Viskosimeter) [87]. Die durch Dissipation entstehende Wärme tritt mit der strömenden Schmelze aus der Kapillare. Deshalb können mit Kapillarrheometern Viskositäten bis zu sehr hohen Schergeschwindigkeiten gemessen werden. Der Messbereich handelsüblicher Hochdruckkapillarrheometer beträgt für die Schergeschwindigkeit: $1 \text{ s}^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 10^5 \text{ s}^{-1}$ [71].

Anstelle von Kreiskapillaren werden häufig auch Flachschritzkapillaren eingesetzt. Diese ermöglichen den direkten Einbau von Druckaufnehmern in die Düse. Dadurch entfällt die Durchführung der aufwändigen und Fehler verursachenden Bagley-Korrektur, so dass lediglich noch die Weissenberg/Rabinowitsch-Korrektur zur Verwertung der scheinbaren Wandschergeschwindigkeit in eine wahre praktiziert werden muss [87].

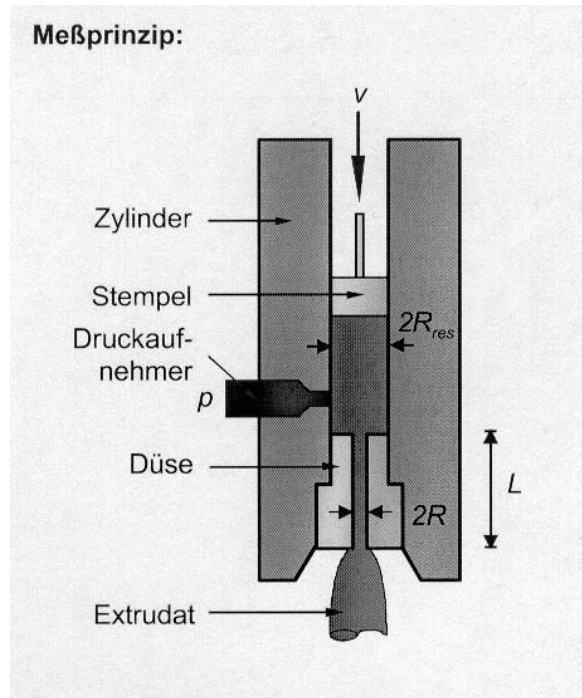


Abbildung 10.9. Hochdruck-Kapillarrheometer [87]

Am Kapillarrheometer wurde mit unterschiedlich langen Flachsitzkapillaren gearbeitet, deren Geometriedaten in **Tabelle 10.6** aufgelistet sind.

Tabelle 10.6. Geometriedaten der eingesetzten Flachsitzkapillaren

Flachsitzkapillare	Gesamtlänge L (mm)	Spalthöhe h (mm)	Spaltbreite b (mm)	Vorlagekanal Durchmesser D (mm)
1	44	0,855	12	20
2	66	1,2	18	20
3	100	0,5	8	20
4	180	0,9	18	20

Sehr kleine h/b -Verhältnisse stellen sicher, dass die Seitenwandungen der Flachsitzkapillaren den Strömungsvorgang nicht nennenswert beeinflussen. Die insgesamt vier Druckaufnehmer sind bei den Axialpositionen (gemessen ab Düsen-einlauf) ($L_1' = 30$ mm, $L_2' = 75$ mm, $L_3' = 120$ mm und $L_4' = 165$ mm) installiert. Sie

wurden vor jeder Messserie mittels einer Druckwaage kalibriert. Die realisierten Versuchsparemeter sind in **Tabelle 10.7** zusammengefasst.

Tabelle 10.7. Die bei den kapillarrheometrischen Studien realisierten Kolben- und scheinbaren Schergeschwindigkeiten

Stempelgeschwindigkeit V_{St} (mm/s)	Scheinbare Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_a$ (1/s)
0,01	1,29
0,02	2,59
0,05	6,46
0,1	12,93
0,2	25,86
0,5	64,64
1	129,28
2	258,57
5	646,42
6,7	866,2
10	1292,84
20	2585,67
40	5171,35

10.3.5. Rotationsrheometer

Der prinzipielle Aufbau des Kegel-Platte- und Platte-Platte-Rotationsrheometers geht aus **Abbildung 10.10** hervor.

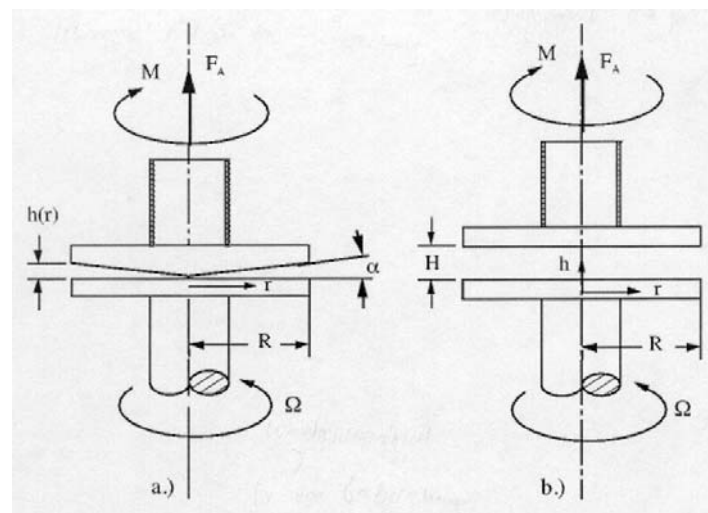


Abbildung 10.10. Prinzip des Kegel-Platte – (a) bzw. des Platte-Platte-Rheometers (b) [110]

Die Experimente wurden mit einem kommerziellen Rotationsrheometer der Fa. Rheometrics (Dynamic Stress Rheometer (DSR) mit Platte-Platte-Geometrie unter N₂-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 [110].

Tabelle 10.8. *Spezifikationen des Rotationsrheometers, [110]*

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

Die Herstellung der Proben für rotationsrheometrische Studien geschach 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.

Für die Bestimmung der Obergrenze der Verarbeitungstemperatur dienten die Zersetzungstemperaturen der PP/HV-Blends, die von TGA-Messungen ermittelt wurden (**Tabelle 10.9**).

Tabelle 10.9. Zersetzungstemperaturen der PP(RB501BF) / HV 2250 Blends aus Schmelzecomoundierung

Eingesetzte Polymerblends	Zersetzungstemperatur [°C]
PP/HV2250 (99,5/0,5 (w/w))	313
PP/HV2250 (99/1 (w/w))	310
PP/HV2250 (98/2 (w/w))	305
PP/HV2250 (96,5/3,5 (w/w))	295
PP/HV2250 (95/5 (w/w))	291
PP/HV2250 (90/10 (w/w))	273
PP/HV2250 (80/20 (w/w))	261

10.3.6. Plattenpresse

Um schmelzgepresste Filme herzustellen, stand eine hydraulische Collin-Handpresse PW20H mit zwei wasserkühlbaren Heizplatten zur Verfügung. Zur Filmpräparation wurden die Blends zwischen Teflonfolien je nach Material bei unterschiedlichen Temperaturen und differenten Presszeiten verpresst.

10.3.7. Hochleistungslaminierpresse

Die PP/PA-Folienverbunde wurden mittels einer Heiz-/Kühl-Hochleistungslaminierpresse, Typ P 300-P der Fa. Collin GmbH generiert. Durch den Einsatz eines derartigen Werkzeugs konnte eine hohe Reproduzierbarkeit der Laminat-Herstellbedingungen sichergestellt werden. Die Herstellung der zweischichtigen Lamine erfolgte je nach PA-Typ bei 190, 210 oder 230⁰C mit einer Presszeit von 15 Minuten und mit einem Druck von 30 bar.

Die Herstellung der Probenkörper für den Stirnabrißtest geschach wie folgt: Zunächst wurden von PP/HV-Blends und PA 12 durch Spritzgießen Probenkörper hergestellt. Anschließend wurden sie in der Mitte geschnitten und auf eine Stahlplatte gelegt, so

dass sie jeweils zur Hälfte aus PP/HV-Blend und PA bestehen. Dann wurden sie bei 190°C 15 Minuten lang mit einem Druck von 30 bar miteinander gepresst.

10.3.8. Kontakwinkelmessgerät

Kontakt- oder Randwinkel bestimmt man durch Aufbringen eines Flüssigkeitstropfens auf eine glatte, ebene Substratoberfläche. Kontaktwinkelmessungen wurden an einem Gerät (Dataphysics OCA 20) der Fa. Krüss nach der Methode des liegenden Tropfens (Sessile Drop Methode) mit Wasser (Tropfengröße: 4 µl) als Benetzungsmittel durchgeführt.

10.3.9. DSC-Gerät

DSC-Messungen erfolgten mit einem differentiellen Wärmeflusskalorimeter Perkin Elmer Pyris 1 mit Tieftemperatureinheit. Die Kalibrierung erfolgte mit Indium und Wasser. Die Messungen erfolgten jeweils an etwa 5 mg des betreffenden Polymers bzw. Blendsystems, welche in Aluminiumpfännchen vorher verkapselt wurden. Alle DSC-Messungen wurden mit einer Heiz- und Kühlrate von 20 K/min durchgeführt und sind auf eine Substanzmenge von 1 mg normiert.

10.3.10. TGA-Gerät

TGA-Messungen wurden mit einer Perkin Elmer Pyris TGA 7 unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Kalibriert wurde mit den Curie-Temperaturen von Alumel (163°C), Nickel (354°C) und „Perkalloy“ (596°C). Je ca. 5 mg der Proben wurden in Platintiegel eingewogen und in einer Stickstoffatmosphäre von 50°C bis 550°C mit Heizrate von 10K/min aufgeheizt.

10.3.11. NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Avance DPX 250 (250 MHz) Spektrometer aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind relativ zu TMS (Tetramethylsilan) als internen Standard angegeben. Das verwendete deuterierte Lösungsmittel ist bei den einzelnen Ergebnissen aufgeführt.

10.3.12. FTIR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden auf einem FTIR-Gerät der Firma Bruker (IFS 66/S) aufgenommen. Dazu wurden schmelzgepresste Filme der Blends (Schichtdicke $d = 100 \mu\text{m}$) neben der üblichen Transmissionsspektroskopie auch mittels abgeschwächter Totalreflexion an einer Einfachreflexions-Diamant-ATR-Einheit („Golden-Gate“) mit einem Transmissionsbereich $5000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ vermessen. Bei den aufgenommenen IR-Spektren ist jeweils die Absorption A oder die Transmission T gegen die Wellenzahl in cm^{-1} aufgetragen.

11. Zusammenfassung und Ausblick

In Rahmen dieser Arbeit wurde der Frage nachgegangen, ob bzw. wie Polypropylen (PP) / Polyamid (PA)-Mehrschichtfolien mit verbesserten mechanischen, optischen und permeationstechnischen Eigenschaften ohne Verwendung von speziellen Haftvermittlerschichten hergestellt werden können. Zu diesem Zweck wurden Blockcopolymere bestehend aus Polyethylen und Polyethylenoxid als Haftvermittler verwendet. Bei diesem Konzept versucht man, durch den Einsatz des Polyethylen/Polyethylenoxid-Blockcopolymeren die Grenzflächenspannung an der PP/PA-Grenzfläche herabzusetzen und dadurch nach der Zusammenführung der einzelnen Schichten für eine Verbundhaftung zu sorgen.

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.

Aus den DSC-, FTIR-ATR- und Kontaktwinkelergebnissen der PP/HV-Blends, welche durch Filmgießen aus der Lösung auf Teflon- bzw. Glas-Oberflächen hergestellt wurden, kann man folgende Aussagen treffen: Hier reichern sich die Haftvermittler-Moleküle bevorzugt auf der hochenergetischen Substrat-Oberfläche an. Diese Ergebnisse deuten auf eine substratgetriebene bzw. kontaktflächeninduzierte Anreicherung des Haftvermittlers nach der Zusammenführung der PP- und PA-Schichten hin, welche die Zwischenphase für die Haftung begünstigen kann.

Aus den Ergebnissen der Schmelzecompoundierung ist abzuleiten, dass die Strömungsvorgänge einen großen Beitrag zur HV-Anreicherung leisten. Im Zuge der Schmelzecompoundierung werden die HV-Partikel in der PP-Matrix gleichmäßig verteilt. Hier handelt es sich lediglich um eine Bulkeigenschaft. Demzufolge werden

die Oberflächen polarer. Die Bedeutung der Strömungsvorgänge zeigt sich besonders bei den kapillarrheometrischen Modellstudien. Erst durch die Scherung in Flachschriltzkapillaren findet die HV-Anreicherung statt. Es ist ein klarer Nachweis dafür, dass die Scherdeformationsvorgänge bei der Phasenseparation eine enorm große Rolle spielen. Aufgrund dieser Schervorgänge, die auch beim Formgebungsschritt der dreischichtigen Coextrusionsfolie im Extrusionswerkzeug auftreten, ist zu erwarten, dass sie wesentlich zur Phasenseparation und dadurch zur Haftungsverbesserung zwischen PP- und PA-Schicht beitragen.

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. Laut DSC-Ergebnisse kann man grundsätzlich sagen, dass mit steigendem Gehalt an Haftvermittler Phasenseparation beobachtet wird. 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. Diese Beobachtung ist ein klarer Nachweis dafür, dass das Aufheizen auf 160°C und dort Tempern für 1 Minute nicht ausreicht, um Morphologie-Unterschiede zwischen der aus Lösung gegossenen und durch Schmelzecompoundierung erhaltenen Proben zu eliminieren.

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 der größeren PEO-Anteils des Haftvermittlers mit der Molmasse 2250 g/mol reichern sich mehr HV-Moleküle an der polaren Glas-Oberfläche an.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Eigenschaften der Blends sich je nach Herstellungsbedingung ändern. Unter Einwirkung von Scherdeformationsvorgängen im Zuge der Schmelzecompoundierung und des anschließenden Formgebungsschrittes

entstehen phasenseparierte Systeme. Aufgrund der Grenzflächeneffekte und der Diffusionsvorgängen beim Filmgießen auf Glas-Oberflächen weisen PP/HV-Blends eine Phasenseparation auf, während man im Falle des Filmgießens auf Teflon-Oberfläche einen homogenen Blend findet.

Durch rotationsrheometrische Untersuchungen ist es gelungen, das Phasendiagramm für PP/HV-Blends zu erstellen. Hierbei handelt 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 auch bei Arbeitstemperaturen der Coextrusionsanlage bis zu 250°C entmischt vorliegt.

Zur Beschreibung von mehrschichtigen, nicht-isothermen Schmelzeströmungen in Radialwendelverteilerwerkzeugen wurde auf die Methode der Finiten Elemente (FEM) zurückgegriffen. Ausgangspunkte sind die Erhaltungssätze und Kontinuitätsgleichung, die im Verband mittels FEM gelöst werden.

In Literatur [92] ist beschrieben, dass zwischen dem Spaltweitenverlauf und erzeugtem Wandschergeschwindigkeitsverlauf ein enger Zusammenhang besteht. Die Verengung der Spaltweite führt zur Erhöhung der Wandschergeschwindigkeit. Um über den Einfluss der Strömungsvorgänge bezüglich der Haftung genauere Aussagen treffen zu können, soll das Extrusionswerkzeug optimal ausgelegt werden, indem man sowohl die Kanallänge als auch den Spaltweitenverlauf des Ausformwerkzeugs variiert. Die Umsetzung dieser Überlegung in die Praxis hängt in erster Linie mit den Eigenschaften des einzusetzenden Materials zusammen. Daher ist es äußerst wichtig, unter Berücksichtigung der Materialeigenschaften und ausgehend von den Simulations- und Approximationsstudien grundlegende Machbarkeitsstudien durchzuführen.

Durch verschiedene in der Literatur oder in ASTM Normen beschriebene Prüfverfahren wurde versucht, die Haftfestigkeit von PP-HV/PA bzw. PP/PA-HV-Verbunden zu quantifizieren. Hierzu zählten Schälversuch (T-Peel-Test) und Stirnabrisstest.

Trotz einer breit angelegten Variation der Presszeit, der Presstemperatur und des Pressdrucks konnten im Rahmen dieser Untersuchungen keine zufrieden stellenden Verbundfestigkeiten erzielt werden. 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 man gleichfalls keine zufrieden stellenden Ergebnisse erhalten.

In der Literatur ist bekannt [111], dass das für Verschlaufungen notwendige kritische Molekulargewicht für PP bei 7000 g/mol, für PE bei 4000 g/mol, für PEO 4400 g/mol und für PA 6,6-6 bei 4000-5000 g/mol liegt. Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse wäre es vorteilhaft, ein Blockcopolymer mit längeren Blöcken zu synthetisieren, da zu erwarten ist, dass die längeren Blöcke im Haftvermittler zu deutlichen Unterschieden im Phasenverhalten führen. Die Anreicherung des Haftvermittlers in der Grenzfläche und die Compatibilisierung zwischen PP und PA sollen so begünstigt werden.

Der Versuch zur Herstellung des Pfropfcopolymeren mit PP-g-MAH und PEO bzw. PEGMME beinhaltet viele Nachteile. Angesichts der gewonnenen Erkenntnisse lässt sich feststellen, dass die Reaktion zwischen PP-g-MAH und PEO bzw. PEGMME sehr langsam verläuft. Ferner handelt es sich hierbei um eine Gleichgewichtsreaktion, die jederzeit in Richtung Edukte gehen kann. Nach der Umsetzung findet eine Ringöffnung statt, die intra- bzw. intermolekulare Wechselwirkungen verursacht. Diese Wechselwirkungen spiegeln sich in aneinander nahe liegenden Banden im IR-Spektrum wider, die die IR-spektroskopische Charakterisierung zusätzlich erschweren. Hinzu kommt, dass der Anteil an MAH im RB-g-MAH1 und Exxelor PO 1020 bzw.

die bei der Umsetzung gebildete Menge an Ester/Säure zu niedrig ist, um eine quantitative Signalauswertung durchzuführen.

Unter Berücksichtigung der erzielten Resultate könnte die Umsetzung von PP-g-MAH mit entsprechenden Aminkomponenten eine Alternative darstellen. In diesem Zusammenhang kämen Poly(oxyethylen-oxypropylen)diamin- und/oder Poly(oxyethylen-oxypropylen)monoamin-Komponenten zum Einsatz, welche unter dem Namen Jeffamine kommerziell erhältlich sind. Aus der Literatur [112] ist bekannt, dass die Reaktion zwischen Anhydrid- und Amin-Komponenten sehr schnell und irreversibel verläuft. Das ist besonders für die Herstellung im Extruder vorteilhaft.

12. Summary and Outlook

In the framework of this work it was attempted to generate PP/PA multilayer films with improved mechanical, optical and permeation-technical characteristics without employing additional compatibilizer tie-layers. To this end, block copolymers consisting of polyethylene and polyethylene oxide were used. By the employment of the PE/PEO block copolymers it was aimed to reduce the interfacial surface tension of the polypropylene and the polyamide interface and thus to attain an adhesion after the colamination process of the individual layers.

Since there is a close relationship between bulk and surface properties, the PP/compatibilizer blends were characterized regarding these characteristics. For bulk properties the mixture behavior of the blends was examined by means of differential scanning calorimetry (DSC). For the characterisation of the surface properties surface sensitive methods such as IR spectroscopy with ATR technology and wetting analysis were employed.

From the DSC, FTIR-ATR and contact angle measurements the following conclusions can be met: Here the compatibilizer molecules enrich preferentially at the high-energy substrate surface. These results point out a substrate-driven, i.e. contact area-induced enrichment of the compatibilizer after colamination process of the PP and PA layers, which could favour the intermediate phase.

From the results of the melt compounding it can be concluded that flow processes make a great contribution to the enrichment. In the course of melt compounding the compatibilizer particles are distributed homogeneously in the PP matrix. Here it concerns only a bulk property. As a result, surfaces become more polar. Particularly, the capillary rheometer studies indicate the importance of the flow processes. The compatibilizer enrichment takes place only by shearing in the flat slit capillaries. This is a clear proof that the shear deformation processes play an enormously big role on the phase separation. Due to these shear processes, which arise also during production

of three-layered coextrusion foil, it is to be expected that they contribute substantially to the phase separation and thus to the adhesion improvement between PP and PA layer.

The DSC investigations showed that the PP/compatibilizer blends exhibit, depending upon production conditions, another mixture behavior (solvent casting on teflon and/or glass surface and melt compounding). According to DSC results it can be said that phase separation has been observed with increasing amount of compatibilizer. Both first and second heat scans of the PP (RD208CF and/or RB501BF)/compatibilizer (920 and/or 2250 g/mole) blends from melt compounding show more pronounced compatibilizer melt peaks in comparison to the heat scans of PP/compatibilizer blends from solvent casting. This observation is a clear proof that heating to 160°C and annealing at this temperature for 1 minute was not sufficient enough to eliminate morphology differences between samples from solvent casting and melt compounding.

According to the FTIR-ATR and contact angle measurements, the PE/PEO block copolymer with high molecular weight shows more selectivity to the glass substrate. This is associated with the block length of the polar portion: compatibilizer HV2250 consists of 40 ethylene oxide repetition units, while in the HV920 only 10 ethylene oxide repetition units are present. Due to the larger PEO portion of the compatibilizer with 2250 g/mole molecular weight, more compatibilizer molecules are enriched at the polar glass surface.

To recap, it can be said that the properties of the blends change depending upon the manufacturing conditions. Because of the shear deformation processes during melt blending, phase separated systems are generated. Due to the interfacial effects and diffusion processes at solvent casting on the glass substrate the PP/compatibilizer blends show a phase separated system, while they show a homogeneous blend in the case of solvent casting on the teflon surface.

By means of the rotational rheometer experiments it was succeeded in providing the phase diagram for the PP/compatibilizer blends, concerning an UCST behavior exhibiting system. This diagram shows, however, only the situation under steady state conditions. Because of the shear stresses during extrusion, it is assumed that phase diagram curve would shift to elevated temperatures. This means that the blends will be phase separated at working temperatures up to 250°C during colamination process.

For the description of the multilayer, non-isotherm melt flows in stacked-type spiral dies the finite element method (FEM) was employed. Starting points are the conservation equation and the continuity equation, which are solved by means of FEM.

In the literature [92] it is evident that there is a close relationship between the gap width and the produced shear rate gradient. The narrowing of the gap width leads to the higher shear rates. In order to make more exact statements on the influence of the flow processes regarding the compatibilizer enrichment, the extrusion tool should be optimally constructed by varying the channel length and the gap width of blown film die. The ease of putting these considerations into practice is connected primarily with the characteristics of the material which will be used. Therefore it is extremely important to make fundamental feasibility studies on the basis of simulation and approximation studies with consideration of the material properties.

By means of different test methods described in the literature or those according to ASTM standards, it was attempted to quantify the peel strength of the PP-compatibilizer/PA and/or PP/PA-compatibilizer laminates. For this purpose, the peeling test (T-Peel test) and the front outline test were valid.

Despite a broad variation of the bonding parameters such as bonding time, bonding temperature and bonding pressure, no satisfying peel strength values could be obtained. Also the coextrusion experiments carried out with 1, 2 and 5 wt.- % HV2250 have delivered no satisfying results.

In the literature [111] it's obvious that the necessary critical molecular weight for the entanglements between polymers is for PP 7000 g/mole, for PE 4000 g/mole, for PEO 4400 g/mole and for PA 6,6-6 4000-5000 g/mole. In view of these facts, it would be advantageous to synthesize a block copolymer with longer blocks so that the longer blocks would lead to remarkable differences with respect to miscibility behavior. The compatibilizer enrichment at the interface and the compatibilisation between PP and PA should be favored in this way.

The attempt for the generation of the graft copolymers with PP-g-MAH and PEO or PEGMME bears many disadvantages in itself. From model studies it is clear that the reaction between PP-g-MAH and PEO or PEGMME is very slow; furthermore, it must be taken into account that this is an equilibrium reaction. Besides, the functional groups originating from the MAH could lead to a ring opening and to further intramolecular or intermolecular interactions. These interactions would cause additional bands in the IR spectrum that makes the IR spectroscopic characterisation even more difficult. In addition, the portion of MAH in the RB-g-MAH1 and Exxelor PO 1020 or the quantity of ester/acid formed during the conversion of MAH moieties is too low in order to produce a useful signal, although the carbonyl stretching band can clearly be observed.

In view of the obtained results the reaction of the PP-g-MAH with appropriate amine components could represent an alternative solution. In this context poly(oxyethylene-oxypropylene)diamine or poly(oxyethylene-oxypropylene)monoamine component could be used, which are commercially available under the name of Jeffamine. From the literature [112] it is well known precedent that the reaction between anhydride and amine components proceeds very fast and is irreversible. This is particularly attractive for the production of these polymer blends in extruders.

12. Literaturverzeichnis

- [1] Utracki L.A. "Polymer Alloys and Blends, Thermodynamics and Rheology", Carl Hanser Verlag, München 1989
- [2] Galli P., Danesi S., Simonazzi T., *Polymer Engineering and Science*, **24** (1984), 544
- [3] Habenicht G., "Kleben, Grundlagen, Technologie, Anwendungen", 2. Auflage, Springer Verlag, 1990
- [4] Immergut E.H., Brandrup J, Polymer Handbook, 3rd Ed., Wiley and Sons, New York 1989
- [5] Meier D.J., *Journal of Polymer Science, Part C* **26** (1969), 81
- [6] Fuchs K., Dissertation, Freiburg 2001
- [7] Jakob T., Dissertation, Bayreuth 2000
- [8] Guggenheim, E. A. *Dis. Faraday Soc.* **15** (1953), 24
- [9] Hildebrand, J. H., Scott, R. L. *Regular Solutions*, Prentice-Hall 1962.
- [10] Heindl M., Dissertation, Erlangen 2005
- [11] Berger W., Kammer H.-W., *Chimia* **38**(1984), 391
- [12] Ceresa R.J., Block and Graft Copolymers London, Butterworth 1962
- [13] Aufbereiten von Polymerblends, Tagung Baden-Baden, VDI-Verlag Düsseldorf 1989
- [14] Morton M., Anionic Polymerisation: Principles and Practice; Academic Press New York 1983
- [15] Brand T., Dissertation, Mainz 2000
- [16] Kobayashi S., Uyama H., Ihara E., Saegusa T., *Macromolecules* **23** (1990), 1586
- [17] Tuzar Z., Kratochvil P., *Adv. Colloid Interface Sci.* **6** (1976), 201
- [18] Hamley I.W., The Physics of Block Copolymers 1st Edition Oxford University Press Inc., New York 1998
- [19] Lieske A., Dissertation, Berlin 1997

- [20] R.-J. Roe, D. Rigby; *Advances in Polymer Science* **82** (1987), 103
- [21] Gaillard P., Ossenbach-Suater M., Riess G., *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1**(1980), 771
- [22] Noolandi, J.; Hong, K. M. *Macromolecules* **15** (1982), 482
- [23] Leibler, L. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **16** (1988), 1
- [24] Inoue, T., Soen T., Hashimoti T., Kawai H., *Macromolecules* **3** (1970), 87
- [25] deGennes P. G., *Scaling concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, 1979
- [26] Plawky U., Dissertation, Duisburg 1997
- [27] Sanchez I. C., *Physics of Polymer Surfaces and Interfaces*, Butterworth-Heinemann, USA, 1992
- [28] Broseta D., Fredrickson G. H., Helfand E. und Leibler L., *Macromolecules* **23** (1990), 132
- [29] Won H. J., Seung H. K., *Macromolecules* **29** (1996), 7204-7211
- [30] Semenov A. N., *Macromolecules* **25** (1992), 4967- 4977
- [31] Laun H.M., Schuch H., *Rheologische Aspekte der Blendaufbereitung in: Aufbereiten von Polymerblends*, Tagung Baden-Baden, VDI-Verlag Düsseldorf 1989
- [32] Mattke Ct., *Rheologiekurs*, <http://www.rheologe.de/>
- [33] Braun H., Eckstein A., Fuchs K., Friedrich Chr., *Appl. Rheol.*, **3** (1996), 116
- [34] Riemann R.-E., Cantow H.-J., Friedrich Chr., *Polymer Bull.* **36** (1996), 637
- [35] Zhao R., Macosko C. W., *J. Rheol.* **46** (2002), 145
- [36] Kapnistos M., Hinrichs A., Vlassopoulos D., Anastasiadis S. H., Stammer A., Wolf B. A., *Macromolecules* **29** (1996), 7155
- [37] Takahashi Y. et.al., *Macromolecules* **27**(1994), 6476-6481
- [38] Deain R. D., Sansone M. F., „Polymerblends of Polyethylenes and Polypropylenes:Composition and practical properties“, Cornell University Press 1998
- [39] Katsaros J.D., Malone M.F., Winter H.H., *Polymer Bulletin* **16** (1986), 83

- [40] Pahl M., Mischen von ineinander nichtlöslichen Flüssigkeiten, in: Aufbereiten von Polymerblends, VDI Verlag, Düsseldorf 1989, S.77-104
- [41] Werner H., Dissertation, München 1976
- [42] Michaeli W., Burghaus U., Bartilla T., Prozessanalyse und Auslegung von Gleichdralldoppelschneckenextrudern zur Polymerisation, Abschlußbericht zum AiF Forschungsvorhaben, Nr. 7019, IKV, Aachen 1990
- [43] Heidemeyer P., Dissertation, Aachen 1990
- [44] Lee L.H.(Ed.), Fundamentals of Adhesion, Plenum press, New York 1991, 1
- [45] Maile F.J., Dissertation, Stuttgart 2000
- [46] Groening P., Collaud Coen M., in Congress Papers / European Coating Show 1999 ISBN 3-8770-550-6 (1999); 5
- [47] Crimmmann P., Dissertation, Halle 2003
- [48] C. Bischof, W. Possart, Adhäsion – Theoretische und experimentelle Grundlagen, Akademie Verlag, Berlin 1983
- [49] Nihlstrand A., Dissertation, Chalmers University of Technology Göteborg 1996
- [50] Bischof C., Bauer A., Possart W., Kapelle R., Schulze R.D., *Acta Polymerica* **40** (1989); 214
- [51] Bischof C., *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik* **24**(1993), 33
- [52] Packham D.E., Handbook of Adhesion Longman Scientific & Technical, Harlow – Essex, UK 1992
- [53] Bletsch S., Dissertation, Aachen 1995
- [54] A.J. Kinloch; „*Adhesion and Adhesive*“; Chapman and Hall, London (1987); 56
- [55] Schultz J., Nardin M., in: Handbook of Adhesive Technology (A. Pizzi, K.L. Mittal); Marcel Dekker, Inc., New York (1994); 19
- [56] Schultz J., Nardin M., in Adhesion Promotion Technique (K.L. Mittal, A. Pizzi); Marcel Dekker, Inc., New York (1999); 1
- [57] Adams R.D., Comyn J., Wake W.C., Structural Adhesive Joints in Engineering Chapman and Hall, London (1997); 169

- [58] Oberflächenspannungen von Kunststoffen Messmethoden am LKT, Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Universität Erlangen Nürnberg
- [59] Young T., 1805
- [60] Nolaandi J., *Polym. Eng. Sci.*, **24** (1984), 70
- [61] Sanchez I.C., *Polym. Eng. Sci.*, **24**(1984), 79
- [62] Helfand E., „Polymer Compatibility and Incompatibility: Principles and Practices: Polymer Interfaces (Hrg.: K. Solc)“, MMI Press Symposium Series, Harwood Academic Publishers New York 1982
- [63] www.winklmaier.de/ian/Praktikum/IR-pdf
- [64] Wu S., *Journal of Macro. Sci. –Reviews in Macro. Chem.* **C10** (1974), 1-73
- [65] Wu S., „Polymer Interface and Adhesion“, Marcel Dekker, New York 1982
- [66] Schneider J.M., Dissertation, München 1995
- [67] Arnold jr. C., *Journal of Polymer Sci. Macro. Rev.* **14**(1997), 265
- [68] Hochstein B., Dissertation, Karlsruhe 1997
- [69] Mattke Ct., Rheologiekurs 3, <http://homepages.compuserve.de/ctmattke/kurs3.html>
- [70] Cambridge Polymer Group Application Notes 3, Small Amplitude Oscillatory Shear Rheometry
- [71] Pahl M., Gleißle W., Laun H.M., *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*, VDI Verlag, Düsseldorf 1995
- [72] Roovers J., Toporowski P.M, *Macromolecules* **25**(1992), 3454-3461
- [73] Roovers J., Toporowski P.M., *Macromolecules* **25**(1992), 1096-1102
- [74] Pathak J.A., Colby R.H., Floudas G., Jerome R., *Macromolecules* **32**(1999), 2553-2561
- [75] Colby R.H., *Polymer* **30**(1989), 1275-1278
- [76] Zetsche A., Fischer E. W., *Acta Polym.* **45**(1994), 168-175
- [77] Ajji A., Choplin L., *Macromolecules* **24**(1991), 5221-5223

- [78] Binder, K. J. *Chem. Phys.* 79 (1983), 6387
- [79] Noolandi J., Privatmitteilung
- [80] Mattke Ct., Rheologiekurs 2, <http://homepages.compuserve.de/ctmattke/kurs2.html>
- [81] Menges G., *Werkstoffkunde Kunststoffe*, Carl Hanser Verlag München Wien 1990
- [82] Schümmer P., *Rheologie I*, Umdruck zur Vorlesung an der RWTH Aachen 1988
- [83] Michaeli W., *Extrusionswerkzeuge für Kunststoffe und Kautschuk*, Carl Hanser Verlag München Wien 1991
- [84] Michaeli W., *Kunststoffverarbeitung I+II* Umdruck zur Vorlesung an der RWTH Aachen 1995
- [85] Menges G., *Einführung in die Kunststoffverarbeitung*, Carl Hanser Verlag München Wien 1979
- [86] Williams M.L., Landel R.F., Ferry J.D., *Journal of American Chem. Soc.* 77(1955), 20, 3701-3707
- [87] Waßner E., *VDI Praktikum:Werkzeugauslegung mit Excel*, Paderborn Rheologische Grundlagen für die Auslegung von Extrusionswerkzeugen Elastogran GmbH, Polymerphysik KF/P , Lemförde, 2003
- [88] Zienkiewicz O.C., *Methode der finiten Elemente*, Carl Hanser Verlag München Wien 2. Auflage 1984
- [89] Chung T.J., *Finite Elemente in der Strömungsmechanik* Carl Hanser Verlag München Wien 1982
- [90] Altenbach J., Sachaov A.S., *Die Methode der finiten Elemente in der Festkörpermechanik*, Carl Hanser Verlag 1982
- [91] Bathe K.-J., *Finite-Elemente-Methoden: Matrizen und lineare Algebra, die Methode der finiten Elemente, Lösung von Gleichgewichtsbedingungen und Bewegungsgleichungen* Springer Verlag Berlin Heidelberg 1986
- [92] Cretu M., *Tagungsbuch 18. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium* 2003
- [93] Griffith A.A., *Phil. Trans.*, **221**(1920), 163

- [94] ASTM D 1867 und DIN 53530, Prüfung organischer Werkstoffe-Trennversuch an haftend verbundenen Gewebelagen
- [95] ISO 4624, Paints and varnishes – Pull off test of adhesion, International Organisation for Standardization 1978
- [96] B. DE Roover et al. *J. of Polymer Sci. Part A Polym. Chem.* **33** (1995), 829
- [97] Oh S.J., Jung J.C., Zin W.-C., *Journal of Colloid and Interface Sci.* **238** (2001), 3-47
- [98] Derand H., Wesslen B., *Journal of Polymer Science Part A: Polmer Chemistry* **33** (1995), 571-579
- [99] Sclavons M., Franquinet P., Carlier V., Verfaille G., Fallais I., Legras R., Laurent M., Thyron F.C., *Polymer* **41**(2000), 1989-1999
- [100] Sclavons M., Carlier V., De Roover B., Franquinet P., Devaux J., Legras R., *Journal of Applied Polymer Science* **62**(1996), 1205-1210
- [101] Rim P.B., K.M. O'Connor, *Journal of Appl. Polymer Sci.* **32**(1986), 4679-4688
- [102] Johlke H., Diplomarbeit, Stuttgart 1993
- [103] Prospekte der Fa Borealis
- [104] Prospekte der Fa Exxon
- [105] Prospekte der Fa Honeywell
- [106] Prospekte der Fa Sigma-Aldrich
- [107] Hu G. H., Lindt J. T., *J. of Poly. Sci. Part A Poly. Chem.* **31** (1993), 691-700
- [108] Bedienungsanleitung der Fa Haake für Labormess-Kneter
- [109] Polyethylen Folien, Firmenprospekt von Basell
- [110] Bedienungsanleitung der Fa Rheometrics für DSR-Rotationsrheometer
- [111] Karger-Kocsis J., *Polypropylene Structure, Blends and Composites Volume 1 Structure and Morphology*
- [112] Orr C.A., Cernohous J.J., Guegan P., Hirao A., Jeon H.K., Macosko C.W., *Polymer* **42**(2001), 8171-8178

14. Anhang

14.1. Liste der wichtigsten Symbole

$a_{(T)}$	[-]	<i>Verschiebungsfaktor</i>
b	[mm]	<i>Schlitzbreite</i>
c	[g/mol]	<i>Konzentration</i>
c_1	[K]	<i>WLF-Parameter</i>
c_2	[-]	<i>WLF-Parameter</i>
d	[mm]	<i>Dicke</i>
f	[rad/s]	<i>Frequenz</i>
h	[mm]	<i>Schlitzhöhe</i>
k_B	[J/K]	<i>Boltzmann Konstante ($1,38 \cdot 10^{23}$ J/K)</i>
m, n	[-]	<i>Fließexponent</i>
n_s	[min ⁻¹]	<i>Drehzahl</i>
p	[bar]	<i>isotroper Druck</i>
$p', \Delta p$	[bar]	<i>Druckgradient</i>
p_E	[bar]	<i>Extrusionsdruck</i>
$r_{1,2}$	[-]	<i>Segmentzahl</i>
$t_{(y)}$	[s]	<i>Verweilzeit</i>
v	[m/s]	<i>Geschwindigkeit</i>
w	[-]	<i>Gewichtungsfaktor</i>
w_{ij}	[-]	<i>Wechselwirkungsenergie eines Molekülkontakts ij</i>
z	[-]	<i>Koordinationszahl</i>
A	[Pa*s]	<i>Carreau-Parameter</i>
A, A_w	[cm ²]	<i>Fläche</i>
A_g	[cm ²]	<i>Geometrische Oberfläche</i>
B	[s]	<i>Carreau-Parameter</i>
C	[-]	<i>Carreau-Parameter</i>
D	[mm]	<i>Durchmesser</i>
E_0	[J/mol]	<i>Aktivierungsenergie</i>
F	[N]	<i>Kraft</i>
\vec{F}_a	[N]	<i>Äußere Kraft</i>
\vec{F}_i	[N]	<i>Innere Kraft</i>
F_s	[N]	<i>Schälkraft</i>
G'	[Pa]	<i>Speichermodul</i>
G''	[Pa]	<i>Verlustmodul</i>
\dot{G}, \dot{V}	[kg/h]	<i>Volumenstrom</i>
G_m	[kJ/mol]	<i>Gibbssche freie Mischungsenthalpie</i>
G^*	[Pa]	<i>Komplexer Schubmodul</i>
H_m	[J/g*K]	<i>Mischungsenthalpie</i>
H_m^m	[J/g*K]	<i>Mischungsenthalpie</i>
L	[mm]	<i>Schneckenlänge, Kanallänge</i>
LVB	[-]	<i>Linear viskoelastischer Bereich</i>
\bar{M}_n	[g/mol]	<i>Zahlenmittlere Molmasse</i>
N	[-]	<i>Polymerisationsgrad</i>

N_A	[mol ⁻¹]	Avogadro Konstante (6,023*10 ²³ mol ⁻¹)
N_g	[-]	Zahl der Gitterplätze
$N_{1,2}$	[-]	Zahl der Bewegungsmöglichkeiten
R	[J/mol*K]	Universielle Gaskonstante (8,314 J/mol*K)
S_m	[J/mol*K]	Mischungsentropie
S_{Komb}	[J/mol*K]	Kombinatorische Mischungsentropie
T	[K;°C]	Temperatur
T_0	[K;°C]	Referenztemperatur
T_g	[K;°C]	Glasübergangstemperatur
T_m	[K;°C]	Kristallitschmelztemperatur
T_s	[K;°C]	Spinodaltemperatur
V	[-]	Molvolumen
V_{st}	[mm/s]	Stempelgeschwindigkeit

Griechische Symbole

γ	[-]	Scherung
γ_{LV}	[mJ/m ²]	Oberflächenenergie flüssig/gasförmig
γ_{SL}	[mJ/m ²]	Oberflächenenergie fest/flüssig
γ_{SV}	[mJ/m ²]	Oberflächenenergie fest/gasförmig
$\dot{\gamma}$	[s ⁻¹]	Schergeschwindigkeit
$\dot{\gamma}_a$	[s ⁻¹]	Scheinbare Schergeschwindigkeit
$\dot{\gamma}_{korr}$	[s ⁻¹]	Korrigierte Schergeschwindigkeit
$\dot{\gamma}_w$	[s ⁻¹]	Wandschergeschwindigkeit
$\hat{\gamma}$	[-]	Amplitude
$\delta_{1,2}$	[(J/cm ³) ^{1/2}]	Löslichkeitsparameter
ϵ	[mol ⁻¹ *cm ⁻¹]	Extinktionskoeffizient
ϵ_{ij}	[-]	Wechselwirkungsenergie eines Molekülkontakts ij
η	[Pa*s]	Viskosität
η_0	[Pa*s]	Nullviskosität
η_a	[Pa*s]	Scheinbare Viskosität
η^*	[Pa*s]	Komplexe Viskosität
Θ	[°]	Rand(Kontakt)winkel
λ	[cm]	Wellenlänge
π	[°]	Phasenwinkel
$\bar{\sigma}_H$	[MPa]	Adhäsionsfestigkeit
σ_v	[MPa]	Verbundfestigkeit
τ	[Pa]	Schubspannung
τ_w	[Pa]	Wandschubspannung
ν	[cm ⁻¹]	Wellenzahl
$\varphi, \Phi_{1,2}$	[-]	Volumenbruch
$\chi_{1,2}$	[-]	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter
ω	[rad/s]	Winkelgeschwindigkeit
Δ	[-]	Differenz

Abkürzungen

h/b-Verhältnis	<i>Spalthöhe/Spaltbreite-Verhältnis der Flachschritzkapillare</i>
ATR	<i>Abgeschwächte Totalreflexion (engl: Attenuated Total Reflection)</i>
BS	<i>Bernsteinsäure</i>
BSA	<i>Bernsteinsäureanhydrid</i>
BSTEGMME	<i>Bernsteinsäuretriethylenglykolmonomethylmonoester</i>
B100ZP	<i>Polyamid 6</i>
CA95ZP	<i>Polyamid 6/6.6</i>
CDCl ₃	<i>Deuteriertes Chloroform</i>
CMC	<i>Kritische Mizellkonzentration (engl: critical micelle concentration)</i>
DSC	<i>Differential-Abtast-Kalorimeter (engl: Differential Scanning Calorimetry)</i>
DHBP	<i>2,5-Dimethylhexan-2,5-di-<i>t</i>-butylperoxid</i>
DSR	<i>Dynamic Stress Rheometer</i>
4-DMAP	<i>4-Dimethylaminopyridin</i>
Exxelor PO1020	<i>Maleinsäureanhydrid (0,5-1 phr) gefropftes Polypropylen</i>
FEM	<i>Methode der finiten Elemente</i>
FTIR-Spektroskopie	<i>Fouriertransform Infrarot Spektroskopie (engl: Fourier Transform Infrared Spectroscopy)</i>
Gew. %	<i>Gewichtsprozent</i>
Grilamid L25	<i>Polyamid 12</i>
HD601CF	<i>Isotaktisches Homopolymer Polypropylen (niederviskos)</i>
HB205TF	<i>Isotaktisches Homopolymer Polypropylen (hochviskos)</i>
HV	<i>Haftvermittler</i>
HV 920	<i>Haftvermittler 920 g/mol Molmasse</i>
HV 2250	<i>Haftvermittler 2250 g/mol Molmasse</i>
I _v :1105 cm ⁻¹	<i>Integrationswert für PE-<i>b</i>-PEO Copolymer</i>
I _v :1000 cm ⁻¹	<i>Integrationswert für Polypropylen</i>
LCST	<i>Obere Mischungslücke (engl: low critical solution temperature)</i>
L/D-Verhältnis	<i>Kanallänge/Durchmesser-Verhältnis des Extruders</i>
MAH	<i>Maleinsäureanhydrid</i>
NMR-Spektroskopie	<i>Kernresonanz-Spektroskopie (engl: nuclear magnetic resonance spectroscopy)</i>
PA	<i>Polyamid</i>
PE	<i>Polyethylen</i>
PEGMME	<i>Polyethyleneglykollmonomethylether</i>
PEO	<i>Polyethylenoxid</i>
PE- <i>b</i> -PEO	<i>Polyethylen/Polyethylenoxid Blockcopolymer</i>
PP	<i>Polypropylen</i>
PP- <i>g</i> -MAH	<i>Maleinsäureanhydrid gefropftes Polypropylen</i>
PP- <i>g</i> -MAH-co-PEO	<i>mit Polyethylenoxid modifiziertes Maleinsäureanhydrid gefropftes Polypropylen</i>
PTFE	<i>Polytetrafluorethylen</i>
RD208CF	<i>Random Copolymer Polypropylen (niederviskos)</i>
RB501BF	<i>Random Copolymer Polypropylen (hochviskos)</i>
RB- <i>g</i> -MAH1	<i>Maleinsäureanhydrid (1 phr) gefropftes Random Copolymer Polypropylen (RB501BF)</i>
TEGMME	<i>Triethylenglykollmonomethylether</i>
TGA	<i>Thermogravimetrische Analyse (engl: thermogravimetric analysis)</i>

THF	<i>Tetrahydrofuran</i>
TMS	<i>Tetramethylsilan</i>
UCST	<i>Untere Mischungslücke (engl: upper critical solution temperature)</i>
WLF	<i>Williams-Landel-Ferry</i>

14.2. Liste der verwendeten Reagenzien und Lösungsmittel

Die unten genannten Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

97 % Perchlorbutadien

99,5 % Tetrachlorethan d₂

99 % 1,2 – Dichlorbenzol (technisch)

Chloroform (technisch)

Toluol (technisch)

Aceton (technisch)

Methanol (technisch)

Tetrahydrofuran (technisch)

99,8 % CDCl₃

0,1 N NaOH

Essigsäureethylester (technisch)

37 % HCl (technisch)

MgSO₄ getrocknet

2,5-Dimethylhexan-2,5-di-t-butylperoxid (DHBP) (Degussa)

Maleinsäureanhydrid 99 % (technisch) (Fluka)

Polyethylenglykol 2000 g/mol (Sigma-Aldrich)

Polyethyleneglykolmonomethylether 2000 g/mol (Sigma-Aldrich)

Bernsteinsäure 99 % (Sigma-Aldrich)

Bernsteinsäureanhydrid 99 % (Sigma-Aldrich)

Triethylglykolmonomethylether 95 % (Sigma-Aldrich)

4-Dimethylaminopyridin (4-DMAP) 99 % (Sigma-Aldrich)

14.3. Ermittlung der Stoffdaten von PP/HV-Blends (RB501BF/2 Gew. % HV2250 als Beispiel)

Hier wurden die Stoffdaten nach Fliess Fließkurvenauswerteprogramm berechnet und dann in Simulationsprogramm Simflow eingesetzt.

```

text,all,sname,RB 2% HV 2250,.
geo,all,vorl,20.0,.
geo,all,schlitz,18.0,0.9,180.0,.
lang,all,rmpv,5,-10.0,30.0,75.0,120.0,165.0,.
kald,1,606407,040602,190.0,1000.0,.
kald,2,412419,171104,200.0,700.0,.      bei 0 bar - 0.30 mv neu kal. 17.11.04
kald,3,595861,171104,200.0,500.0,.      bei 0 bar - 0.17 mv neu kal. 17.11.04
kald,4,601110,171104,200.0,350.0,.      bei 0 bar - 0.04 mv neu kal. 17.11.04
,kald,5,139575,171104,200.0,200.0,.      bei 0 bar - 0.30 mv neu kal. 17.11.04
kalappx,1,51.005,-30.053,0.000,0.000,.
kalappx,2,35.52,-9.23,1.23,0.61,.
kalappx,3,25.64,1.97,6821622.0,82.48,.
kalappx,4,17.92,-0.747,0.000,0.000,.
,kalappx,5,10.301,-2.199,20.24,10.41,.
BERECHNUNG,1,bisschein,QP,.
QP,1,4,mm,0.02,1,1.35,2,1.31,3,0.89,4,0.72,.5,0.43,.
QP,1,4,mm,0.05,1,1.65,2,1.67,3,1.18,4,0.91,.5,0.46,.
QP,1,4,mm,0.10,1,1.55,2,1.52,3,1.05,4,0.80,.5,0.46,.
QP,1,4,mm,0.20,1,2.17,2,2.16,3,1.60,4,1.15,.5,0.55,.
QP,1,4,mm,0.50,1,2.67,2,2.75,3,2.05,4,1.55,.5,0.70,.
QP,1,4,mm,1.00,1,3.50,2,3.60,3,2.85,4,2.20,.5,1.00,.
QP,1,4,mm,2.00,1,5.55,2,5.90,3,5.05,4,4.00,.5,1.90,.
QP,1,4,mm,2.65,1,13.70,2,14.00,3,13.40,4,9.50,.5,4.0,.
TEMP,1,160.0,.
BERECHNUNG,2,bisschein,QP,.
QP,2,4,mm,0.026,1,1.25,2,1.26,3,0.88,4,0.80,.5,0.51,.
QP,2,4,mm,0.065,1,1.16,2,1.46,3,1.03,4,0.91,.5,0.54,.
QP,2,4,mm,0.13,1,1.28,2,1.60,3,1.10,4,0.89,.5,0.49,.
QP,2,4,mm,0.26,1,1.95,2,2.02,3,1.50,4,1.20,.5,0.60,.
QP,2,4,mm,0.60,1,2.47,2,2.55,3,1.98,4,1.57,.5,0.72,.
QP,2,4,mm,1.30,1,3.05,2,3.11,3,2.50,4,1.98,.5,0.95,.
QP,2,4,mm,2.60,1,4.85,2,5.10,3,4.45,4,3.70,.5,1.70,.
QP,2,4,mm,6.50,1,11.50,2,12.60,3,11.00,4,8.50,.5,3.60,.
Temp,2,185.0,.
BERECHNUNG,3,bisschein,QP,.
QP,3,4,mm,0.02,1,0.88,2,1.09,3,0.71,4,0.69,.5,0.52,.
QP,3,4,mm,0.05,1,1.32,2,1.33,3,0.92,4,0.85,.5,0.57,.
QP,3,4,mm,0.10,1,1.50,2,1.53,3,1.08,4,0.96,.5,0.60,.
QP,3,4,mm,0.20,1,1.76,2,1.80,3,1.31,4,1.12,.5,0.64,.
QP,3,4,mm,0.50,1,2.20,2,2.30,3,1.70,4,1.38,.5,0.72,.
,QP,3,5,mm,1.00,1,2.70,2,3.70,3,2.18,4,1.75,.5,0.85,.
QP,3,4,mm,2.00,1,3.25,2,3.32,3,2.68,4,2.18,.5,1.07,.
QP,3,4,mm,5.00,1,5.34,2,5.60,3,5.00,4,4.20,.5,1.98,.
QP,3,4,mm,10.0,1,9.40,2,9.80,3,9.50,4,7.00,.5,3.00,.
QP,3,4,mm,13.0,1,12.60,2,13.40,3,12.70,4,9.10,.5,3.99,.
Temp,3,210.0,.
shift,temp,185.0,.
plot,1,druck,.
plot,2,druck,.
plot,3,druck,.
plot,schein,.
plot,pein,.
plot,dek,eta,1,4,.
plot,dek,etas,1,4,.
plot,dek,gamma,0,4,.      setzt Skalierung fest
plot,dek,gammas,0,4,.
plot,wahr,.

```

```
plot, master, .
plot, sname, RB 2% HV 2250, .
output, gross, .
```

```
*****
RB501BF / 2 Gew. % HV2250 (L:180 mm)
*****
```

Temperatur T = 160. Grad C

6.12.2004

Nur Berechnung bis scheinbare Kurve

Eingelesene geometrische Daten :
Rechnung 1

Flachschlitz : Schlitzbreite = 18.0000 mm
 Spaltweite = .9000 mm
 Gesamtlaenge = 180.0000 mm
 Stempelflaeche = 314.1592 mm**2
 Durchmesser Vorlagekanal = 20.0000 mm
 Messp. Vorlagekanal LVD = -10.0000 mm

Druckmesspunkte (Abstand vom Einlauf) :

Punkt L1 = 30.0000 mm
 Punkt L2 = 75.0000 mm
 Punkt L3 = 120.0000 mm
 Punkt L4 = 165.0000 mm

Eingelesene Messdaten :
Berechnung 1

NP	Temp.	Mess-	v	Da	pvD	DA	P1	DA	P2	DA	P3	DA	P4	
(C)	art	v	(MV)	o.	(BAR)	(MV)	o.	(BAR)	(MV)	o.	(BAR)	(MV)	o.	(BAR)
1	160.00	0	.2000E-01	1	1.350	2	1.310	3	.890	4	.720	0	.000	
2	160.00	0	.5000E-01	1	1.650	2	1.670	3	1.180	4	.910	0	.000	
3	160.00	0	.1000E+00	1	1.550	2	1.520	3	1.050	4	.800	0	.000	
4	160.00	0	.2000E+00	1	2.170	2	2.160	3	1.600	4	1.150	0	.000	
5	160.00	0	.5000E+00	1	2.670	2	2.750	3	2.050	4	1.550	0	.000	
6	160.00	0	.1000E+01	1	3.500	2	3.600	3	2.850	4	2.200	0	.000	
7	160.00	0	.2000E+01	1	5.550	2	5.900	3	5.050	4	4.000	0	.000	
8	160.00	0	.2650E+01	1	13.700	2	14.000	3	13.400	4	9.500	0	.000	

Eingelesene Druckaufnehmerdaten :
Berechnung 1

DRUCKAUFNEHMER 1	I	DRUCKAUFNEHMER 2	I	DRUCKAUFNEHMER 3	I	DRUCKAUFNEHMER 4	I								
PUNKT	DRUCK	SPANN.	I	PUNKT	DRUCK	SPANN.	I								
(at)	(mV)	I	(at)	(mV)	I	(at)	(mV)								
1	.000E+0	.000E+0	I	1	.000E+0	.000E+0	I	1	.000E+0	.000E+0	I	1	.000E+0	.000E+0	I

Druckaufn.	Sernr.	Kaldat	Temper.	Steigung	Y-Abschn.	Appx Par c	Appx Par d	Messber.
			(C)	(at/mV)	(at)	(at)	(1/mV)	(at)
1	606407	40602	190.000	51.005	-30.053	.000	.000	1000.000
2	412419	171104	200.000	35.520	-9.230	1.230	.610	700.000
3	595861	171104	200.000	25.640	1.970	*****	82.480	500.000
4	601110	171104	200.000	17.920	-.747	.000	.000	350.000

 RB501BF / 2 Gew. % HV2250 (L:180 mm)

Temperatur T = 160. Grad C

6.12.2004

Nur Berechnung bis scheinbare Kurve

Umgerechnete Messdaten :
 Berechnung 1

NP	Temp. (C)	v (mm/s)	pvD (Pa)	p0 (Pa)	dp (Pa/mm)
1	160.00	.2000E-01	.380535E+07	.441870E+07	-.267968E+05
2	160.00	.5000E-01	.530591E+07	.597029E+07	-.371390E+05
3	160.00	.1000E+00	.480572E+07	.534353E+07	-.334349E+05
4	160.00	.2000E+00	.790689E+07	.811585E+07	-.515425E+05
5	160.00	.5000E+00	.104078E+08	.105506E+08	-.666756E+05
6	160.00	.1000E+01	.145594E+08	.141149E+08	-.869830E+05
7	160.00	.2000E+01	.248133E+08	.237359E+08	-.140967E+06
8	160.00	.2650E+01	.655786E+08	.588229E+08	-.347108E+06

NP	P1 (Pa)	FP1 (%)	P2 (Pa)	FP2 (%)	P3 (Pa)	FP3 (%)	P4 (Pa)	FP4 (%)
1	.3604E+07	-.31	.2431E+07	.92	.1192E+07	-.92	.0000E+00	.00
2	.4868E+07	.25	.3160E+07	-.77	.1526E+07	.81	.0000E+00	.00
3	.4342E+07	.03	.2833E+07	-.09	.1333E+07	.10	.0000E+00	.00
4	.6587E+07	.26	.4216E+07	-.80	.1948E+07	.88	.0000E+00	.00
5	.8651E+07	1.18	.5348E+07	-3.64	.2651E+07	3.97	.0000E+00	.00
6	.1162E+08	1.01	.7359E+07	-3.05	.3793E+07	3.15	.0000E+00	.00
7	.1964E+08	.70	.1289E+08	-2.07	.6956E+07	2.00	.0000E+00	.00
8	.4786E+08	-1.13	.3389E+08	3.34	.1662E+08	-3.19	.0000E+00	.00

mrF (%)	Sumrelfq
.71	.177712E-03
.61	.132658E-03
.07	.184635E-05
.64	.147293E-03
2.93	.303920E-02
2.41	.202918E-02
1.59	.875850E-03
2.56	.226684E-02

 RB501BF / 2 Gew. % HV2250 (L:180 mm)

Temperatur T = 160. Grad C

6.12.2004

Nur Berechnung bis scheinbare Kurve

Scheinbare Daten :
 Berechnung 1

NP	Temp. (C)	Q (mm*3/sec)	Gams (1/sec)	Taus (Pa)	Etas (Pa*s)	PEIN (Pa)
1	160.00	.628318E+01	.258567E+01	.120586E+05	.466361E+04	-.613351E+06
2	160.00	.157080E+02	.646418E+01	.167125E+05	.258541E+04	-.664374E+06
3	160.00	.314159E+02	.129284E+02	.150457E+05	.116378E+04	-.537808E+06
4	160.00	.628318E+02	.258567E+02	.231941E+05	.897025E+03	-.208961E+06
5	160.00	.157080E+03	.646418E+02	.300040E+05	.464158E+03	-.142787E+06
6	160.00	.314159E+03	.129284E+03	.391423E+05	.302763E+03	.444468E+06
7	160.00	.628318E+03	.258567E+03	.634350E+05	.245333E+03	.107731E+07
8	160.00	.832522E+03	.342602E+03	.156199E+06	.455919E+03	.675566E+07

 RB501BF / 2 Gew. % HV2250 (L:180 mm)

scheinbare Fließkurve
 T = 160. Grad C
 Duesengeometrie
 Flachsitz : Breite = 18.0000 mm, Spaltweite = .9000 mm
 ++++++

D (1/s)	Tau (Pa)	Eta (Pa*s)	dpein (Pa)
.259E+01	.121E+05	.466E+04	-.613E+06
.646E+01	.167E+05	.259E+04	-.664E+06
.129E+02	.150E+05	.116E+04	-.538E+06
.259E+02	.232E+05	.897E+03	-.209E+06
.646E+02	.300E+05	.464E+03	-.143E+06
.129E+03	.391E+05	.303E+03	.444E+06
.259E+03	.634E+05	.245E+03	.108E+07
.343E+03	.156E+06	.456E+03	.676E+07

 RB501BF / 2 Gew. % HV2250 (L:180 mm)

Temperatur T = 185. Grad C 6.12.2004

Nur Berechnung bis scheinbare Kurve

Eingelesene geometrische Daten :
 Rechnung 2

Flachsitz : Schlitzbreite = 18.0000 mm
 Spaltweite = .9000 mm
 Gesamtlänge = 180.0000 mm
 Stempelfläche = 314.1592 mm*2
 Durchmesser Vorlagekanal = 20.0000 mm
 Messp. Vorlagekanal LVD = -10.0000 mm

Druckmesspunkte (Abstand vom Einlauf) :

Punkt L1 = 30.0000 mm
 Punkt L2 = 75.0000 mm
 Punkt L3 = 120.0000 mm
 Punkt L4 = 165.0000 mm

Eingelesene Messdaten :

Berechnung 2

NP	Temp.	Mess-	v	Da	pvD	DA	P1	DA	P2	DA	P3	DA	P4	
(C)	art	v	(MV)°.	(BAR)	(MV)°.	(BAR)	(MV)°.	(BAR)	(MV)°.	(BAR)	(MV)°.	(BAR)	(MV)°.	(BAR)
1	185.00	0	.2600E-01	1	1.250	2	1.260	3	.880	4	.800	0	.000	
2	185.00	0	.6500E-01	1	1.160	2	1.460	3	1.030	4	.910	0	.000	
3	185.00	0	.1300E+00	1	1.280	2	1.600	3	1.100	4	.890	0	.000	
4	185.00	0	.2600E+00	1	1.950	2	2.020	3	1.500	4	1.200	0	.000	
5	185.00	0	.6000E+00	1	2.470	2	2.550	3	1.980	4	1.570	0	.000	
6	185.00	0	.1300E+01	1	3.050	2	3.110	3	2.500	4	1.980	0	.000	
7	185.00	0	.2600E+01	1	4.850	2	5.100	3	4.450	4	3.700	0	.000	
8	185.00	0	.6500E+01	1	11.500	2	12.600	3	11.000	4	8.500	0	.000	

Eingelesene Druckaufnehmerdaten :
 Berechnung 2

DRUCKAUFNEHMER	1	I	DRUCKAUFNEHMER	2	I	DRUCKAUFNEHMER	3	I	DRUCKAUFNEHMER	4	I
PUNKT	DRUCK	SPANN.	PUNKT	DRUCK	SPANN.	PUNKT	DRUCK	SPANN.	PUNKT	DRUCK	SPANN.
	(at)	(mV)		(at)	(mV)		(at)	(mV)		(at)	(mV)
1	.000E+0	.000E+0	1	.000E+0	.000E+0	1	.000E+0	.000E+0	1	.000E+0	.000E+0

Druckaufn.	Sernr.	Kaldat	Temper.	Steigung	Y-Abschn.	Appx Par c	Appx Par d	Messber.
			(C)	(at/mV)	(at)	(at)	(1/mV)	(at)
1	606407	40602	190.000	51.005	-30.053	.000	.000	1000.000
2	412419	171104	200.000	35.520	-9.230	1.230	.610	700.000
3	595861	171104	200.000	25.640	1.970	*****	82.480	500.000
4	601110	171104	200.000	17.920	-.747	.000	.000	350.000

 RB501BF / 2 Gew. % HV2250 (L:180 mm)

Temperatur T = 185. Grad C

6.12.2004

Nur Berechnung bis scheinbare Kurve

Umgerechnete Messdaten :
 Berechnung 2

NP	Temp.	v	pvD	p0	dp
	(C)	(mm/s)	(Pa)	(Pa)	(Pa/mm)
1	185.00	.2600E-01	.330516E+07	.413487E+07	-.232809E+05
2	185.00	.6500E-01	.285499E+07	.498421E+07	-.289451E+05
3	185.00	.1300E+00	.345522E+07	.563412E+07	-.347991E+05
4	185.00	.2600E+00	.680648E+07	.741580E+07	-.451157E+05
5	185.00	.6000E+00	.940746E+07	.965819E+07	-.585119E+05
6	185.00	.1300E+01	.123085E+08	.120181E+08	-.722621E+05
7	185.00	.2600E+01	.213119E+08	.202431E+08	-.115839E+06
8	185.00	.6500E+01	.545744E+08	.520006E+08	-.312449E+06

NP	P1	FP1	P2	FP2	P3	FP3	P4	FP4
	(Pa)	(%)	(Pa)	(%)	(Pa)	(%)	(Pa)	(%)
1	.3428E+07	-.25	.2406E+07	.72	.1333E+07	-.64	.0000E+00	.00
2	.4131E+07	.37	.2783E+07	-1.08	.1526E+07	1.00	.0000E+00	.00
3	.4623E+07	.71	.2959E+07	-2.15	.1491E+07	2.23	.0000E+00	.00
4	.6096E+07	.56	.3965E+07	-1.67	.2036E+07	1.68	.0000E+00	.00
5	.7952E+07	.62	.5172E+07	-1.86	.2686E+07	1.86	.0000E+00	.00
6	.9910E+07	.61	.6479E+07	-1.81	.3406E+07	1.78	.0000E+00	.00
7	.1685E+08	.52	.1138E+08	-1.50	.6429E+07	1.36	.0000E+00	.00
8	.4298E+08	.84	.2785E+08	-2.50	.1486E+08	2.46	.0000E+00	.00

mrF	Sumrelfq
(%)	
.53	.978445E-04
.82	.229742E-03
1.70	.101276E-02
1.30	.591853E-03
1.45	.730290E-03
1.40	.680403E-03
1.12	.436077E-03
1.94	.130429E-02

 RB501BF / 2 Gew. % HV2250 (L:180 mm)

Temperatur T = 185. Grad C 6.12.2004

Nur Berechnung bis scheinbare Kurve

Scheinbare Daten :
 Berechnung 2

NP	Temp. (C)	Q (mm ³ /sec)	Gams (1/sec)	Taus (Pa)	Etas (Pa*s)	PEIN (Pa)
1	185.00	.816814E+01	.336137E+01	.104764E+05	.311670E+04	-.829711E+06
2	185.00	.204203E+02	.840344E+01	.130253E+05	.155000E+04	-.212922E+07
3	185.00	.408407E+02	.168069E+02	.156596E+05	.931738E+03	-.217890E+07
4	185.00	.816814E+02	.336137E+02	.203021E+05	.603981E+03	-.609322E+06
5	185.00	.188496E+03	.775702E+02	.263303E+05	.339439E+03	-.250732E+06
6	185.00	.408407E+03	.168069E+03	.325179E+05	.193480E+03	.290413E+06
7	185.00	.816814E+03	.336137E+03	.521273E+05	.155077E+03	.106880E+07
8	185.00	.204204E+04	.840344E+03	.140602E+06	.167315E+03	.257385E+07

 RB501BF / 2 Gew. % HV2250 (L:180 mm)

scheinbare Fließkurve

T = 185. Grad C

Duesengeometrie

Flachschlitz : Breite = 18.0000 mm, Spaltweite = .9000 mm

+++++

D (1/s)	Tau (Pa)	Eta (Pa*s)	dpein (Pa)
.336E+01	.105E+05	.312E+04	-.830E+06
.840E+01	.130E+05	.155E+04	-.213E+07
.168E+02	.157E+05	.932E+03	-.218E+07
.336E+02	.203E+05	.604E+03	-.609E+06
.776E+02	.263E+05	.339E+03	-.251E+06
.168E+03	.325E+05	.193E+03	.290E+06
.336E+03	.521E+05	.155E+03	.107E+07
.840E+03	.141E+06	.167E+03	.257E+07

 RB501BF / 2 Gew. % HV2250 (L:180 mm)

Temperatur T = 210. Grad C 6.12.2004

Nur Berechnung bis scheinbare Kurve

Eingelesene geometrische Daten :
 Rechnung 3

Flachschlitz : Schlitzbreite = 18.0000 mm
 Spaltweite = .9000 mm
 Gesamtlaenge = 180.0000 mm
 Stempelflaeche = 314.1592 mm**2
 Durchmesser Vorlagekanal = 20.0000 mm
 Messp. Vorlagekanal LVD = -10.0000 mm

Druckmesspunkte (Abstand vom Einlauf) :

Punkt L1 = 30.0000 mm
 Punkt L2 = 75.0000 mm
 Punkt L3 = 120.0000 mm
 Punkt L4 = 165.0000 mm

Eingelesene Messdaten :

Berechnung 3

NP	Temp. (C)	Messart v	v	Da	pvD (MV)o. (BAR)	DA (MV)o. (BAR)	P1	DA (MV)o. (BAR)	P2	DA (MV)o. (BAR)	P3	DA (MV)o. (BAR)	P4	DA (MV)o. (BAR)
1	210.00	0	.2000E-01	1	.880	2	1.090	3	.710	4	.690	0	.000	
2	210.00	0	.5000E-01	1	1.320	2	1.330	3	.920	4	.850	0	.000	
3	210.00	0	.1000E+00	1	1.500	2	1.530	3	1.080	4	.960	0	.000	
4	210.00	0	.2000E+00	1	1.760	2	1.800	3	1.310	4	1.120	0	.000	
5	210.00	0	.5000E+00	1	2.200	2	2.300	3	1.700	4	1.380	0	.000	
6	210.00	0	.2000E+01	1	3.250	2	3.320	3	2.680	4	2.180	0	.000	
7	210.00	0	.5000E+01	1	5.340	2	5.600	3	5.000	4	4.200	0	.000	
8	210.00	0	.1000E+02	1	9.400	2	9.800	3	9.500	4	7.000	0	.000	
9	210.00	0	.1300E+02	1	12.600	2	13.400	3	12.700	4	9.100	0	.000	

Eingelesene Druckaufnehmerdaten :

Berechnung 3

DRUCKAUFNEHMER 1			DRUCKAUFNEHMER 2			DRUCKAUFNEHMER 3			DRUCKAUFNEHMER 4		
PUNKT	DRUCK (at)	SPANNUNG (mV)	PUNKT	DRUCK (at)	SPANNUNG (mV)	PUNKT	DRUCK (at)	SPANNUNG (mV)	PUNKT	DRUCK (at)	SPANNUNG (mV)
1	.000E+00	.000E+00	1	.000E+00	.000E+00	1	.000E+00	.000E+00	1	.000E+00	.000E+00

Druckaufn.	Sernr.	Kaldat	Temper. (C)	Steigung (at/mV)	Y-Abschn. (at)	Appx Par c (at)	Appx Par d (1/mV)	Messber. (at)
1	606407	40602	190.000	51.005	-30.053	.000	.000	1000.000
2	412419	171104	200.000	35.520	-9.230	1.230	.610	700.000
3	595861	171104	200.000	25.640	1.970	*****	82.480	500.000
4	601110	171104	200.000	17.920	-.747	.000	.000	350.000

 RB501BF / 2 Gew. % HV2250 (L:180 mm)

Temperatur T = 210. Grad C

6.12.2004

Nur Berechnung bis scheinbare Kurve

Umgerechnete Messdaten :

Berechnung 3

NP	Temp. (C)	v (mm/s)	pvD (Pa)	p0 (Pa)	dp (Pa/mm)
1	210.00	.2000E-01	.145446E+07	.339105E+07	-.187812E+05
2	210.00	.5000E-01	.365529E+07	.441166E+07	-.250398E+05
3	210.00	.1000E+00	.455563E+07	.526907E+07	-.307010E+05
4	210.00	.2000E+00	.585612E+07	.642690E+07	-.381069E+05
5	210.00	.5000E+00	.805695E+07	.856960E+07	-.524994E+05
6	210.00	.2000E+01	.133089E+08	.128492E+08	-.765088E+05
7	210.00	.5000E+01	.237629E+08	.222984E+08	-.125443E+06
8	210.00	.1000E+02	.440705E+08	.406823E+08	-.233366E+06
9	210.00	.1300E+02	.600765E+08	.561494E+08	-.331696E+06

NP	P1 (Pa)	FP1 (%)	P2 (Pa)	FP2 (%)	P3 (Pa)	FP3 (%)	P4 (Pa)	FP4 (%)
1	.2830E+07	.07	.1978E+07	-.20	.1139E+07	.18	.0000E+00	.00
2	.3674E+07	.37	.2506E+07	-1.07	.1420E+07	.97	.0000E+00	.00
3	.4377E+07	.66	.2909E+07	-1.95	.1614E+07	1.82	.0000E+00	.00
4	.5325E+07	.77	.3487E+07	-2.29	.1895E+07	2.21	.0000E+00	.00
5	.7077E+07	1.18	.4468E+07	-3.55	.2352E+07	3.62	.0000E+00	.00
6	.1064E+08	.85	.6932E+07	-2.52	.3758E+07	2.44	.0000E+00	.00

14.4. Ermittlung der Carreau-Parameter

 RB501BF / 2 Gew. % HV2250 (L:180 mm)

T = 160. Grad C
 Duesengeometrie

+++++
 Potenzansatz (D=Dmin-Dmax) Phi= .720E-07 (Pa**^{-m})/s m=1.76
 Potenzansatz (D=Dmin-200 1/s) Phi= .720E-07 (Pa**^{-m})/s m=1.76
 Bezugspunkt Db=100 1/s Etab= .161E+04 Pa*s Taub= .161E+06 Pa

Carreau-Ans. (D=Dmin-Dmax) a= .240E+05 Pa*s b= .17E+01 s c= .57
 Arrhenius : T0 = 210. C E = .2921E+05 kJ/kmol aT = 2.3164
 +++++

D (1/s)	Tau (Pa)	Eta (Pa*s)
.100E+00	.240E+04	.240E+05
.159E+00	.352E+04	.222E+05
.251E+00	.505E+04	.201E+05
.398E+00	.713E+04	.179E+05
.631E+00	.991E+04	.157E+05
.100E+01	.136E+05	.136E+05
.158E+01	.182E+05	.115E+05
.251E+01	.240E+05	.957E+04
.398E+01	.312E+05	.785E+04
.631E+01	.386E+05	.612E+04
.100E+02	.475E+05	.475E+04
.158E+02	.604E+05	.381E+04
.251E+02	.738E+05	.294E+04
.398E+02	.873E+05	.219E+04
.631E+02	.996E+05	.158E+04
.100E+03	.112E+06	.112E+04

 RB501BF / 2 Gew. % HV2250 (L:180 mm)

T = 185. Grad C
 Duesengeometrie

+++++
 Potenzansatz (D=Dmin-Dmax) Phi= .522E-06 (Pa**^{-m})/s m=1.61
 Potenzansatz (D=Dmin-200 1/s) Phi= .522E-06 (Pa**^{-m})/s m=1.61
 Bezugspunkt Db=100 1/s Etab= .143E+04 Pa*s Taub= .143E+06 Pa

Carreau-Ans. (D=Dmin-Dmax) a= .154E+05 Pa*s b= .11E+01 s c= .57
 Arrhenius : T0 = 210. C E = .2921E+05 kJ/kmol aT = 1.4875
 +++++

D (1/s)	Tau (Pa)	Eta (Pa*s)
.100E+00	.148E+04	.148E+05
.159E+00	.222E+04	.140E+05
.251E+00	.326E+04	.130E+05
.398E+00	.472E+04	.119E+05
.631E+00	.672E+04	.106E+05
.100E+01	.938E+04	.938E+04
.158E+01	.129E+05	.815E+04
.251E+01	.174E+05	.691E+04

.398E+01	.230E+05	.577E+04
.631E+01	.303E+05	.480E+04
.100E+02	.383E+05	.383E+04
.158E+02	.487E+05	.307E+04
.251E+02	.600E+05	.239E+04
.398E+02	.711E+05	.179E+04
.631E+02	.864E+05	.137E+04
.100E+03	.105E+06	.105E+04

RB501BF / 2 Gew. % HV2250 (L:180 mm)

T = 210. Grad C
Duesengeometrie

+++++
Potenzansatz (D=Dmin-Dmax) Phi= .226E-05 (Pa**^{-m})/s m=1.50
Potenzansatz (D=Dmin-200 1/s) Phi= .226E-05 (Pa**^{-m})/s m=1.50
Bezugspunkt Db=100 1/s Etab= .120E+04 Pa*s Taub= .120E+06 Pa

Carreau-Ans. (D=Dmin-Dmax) a= .892E+04 Pa*s b= .62E+00 s c= .57
Arrhenius : T0 = 210. C E = .2921E+05 kJ/kmol aT = .8628

+++++

D (1/s)	Tau (Pa)	Eta (Pa*s)
.100E+00	.940E+03	.940E+04
.159E+00	.142E+04	.896E+04
.251E+00	.212E+04	.846E+04
.398E+00	.312E+04	.782E+04
.631E+00	.455E+04	.720E+04
.100E+01	.648E+04	.648E+04
.158E+01	.910E+04	.574E+04
.251E+01	.126E+05	.501E+04
.398E+01	.171E+05	.429E+04
.631E+01	.226E+05	.358E+04
.100E+02	.295E+05	.295E+04
.158E+02	.383E+05	.242E+04
.251E+02	.473E+05	.188E+04
.398E+02	.585E+05	.147E+04
.631E+02	.721E+05	.114E+04
.100E+03	.852E+05	.852E+03

Ergebnisse der simultanen Berechnung der Carreau Parameter und der
Aktivierungsenergie fuer den Arrhenius Ansatz

Bezugskurve bei Temperatur T0 = .2200E+03 C
Carreau-Parameter a = .1034E+05 Pa*s
b = .7178E+00 sec
c = .5717E+00 -
Aktivierungsenergie E = .2921E+05 kJ/kmol

Berechnete Fließkurve 4 bei Temperatur T = .1600E+03 C
Carreau-Parameter a = .2395E+05 Pa*s
b = .1663E+01 sec
c = .5717E+00 -


```

Shiftfaktor aT = .2316E+01

Berechnete Fließkurve 5 bei Temperatur T = .1850E+03 C
Carreau-Parameter a = .1538E+05 Pa*s
                    b = .1068E+01 sec
                    c = .5717E+00 -
Shiftfaktor aT = .1487E+01

Berechnete Fließkurve 6 bei Temperatur T = .2100E+03 C
Carreau-Parameter a = .8921E+04 Pa*s
                    b = .6193E+00 sec
                    c = .5717E+00 -
Shiftfaktor aT = .8628E+00

```

```

*****
HB205TF / 2 Gew. % HV2250 (L:180 mm).
*****

```

T = 185. Grad C

Duesengeometrie

```

+++++
Potenzansatz (D=Dmin-Dmax) Phi= .145E-06 (Pa**-m)/s m=1.69
Potenzansatz (D=Dmin-200 1/s) Phi= .145E-06 (Pa**-m)/s m=1.69
Bezugspunkt Db=100 1/s Etab= .166E+04 Pa*s Taub= .166E+06 Pa

```

```

Carreau-Ans. (D=Dmin-Dmax) a= .213E+05 Pa*s b= .13E+01 s c= .58
Arrhenius : T0 = 220. C E = .3687E+05 kJ/kmol aT = 1.9885

```

```

+++++

```

D (1/s)	Tau (Pa)	Eta (Pa*s)
.100E+00	.208E+04	.208E+05
.159E+00	.313E+04	.197E+05
.251E+00	.457E+04	.182E+05
.398E+00	.657E+04	.165E+05
.631E+00	.930E+04	.147E+05
.100E+01	.129E+05	.129E+05
.158E+01	.175E+05	.111E+05
.251E+01	.234E+05	.931E+04
.398E+01	.309E+05	.776E+04
.631E+01	.388E+05	.614E+04
.100E+02	.488E+05	.488E+04
.158E+02	.605E+05	.382E+04
.251E+02	.725E+05	.288E+04
.398E+02	.836E+05	.210E+04
.631E+02	.968E+05	.153E+04
.100E+03	.114E+06	.114E+04

```

*****
HB205TF / 2 Gew. % HV2250 (L:180 mm).
*****

```

T = 210. Grad C

Duesengeometrie

```

+++++
Potenzansatz (D=Dmin-Dmax) Phi= .901E-06 (Pa**-m)/s m=1.56
Potenzansatz (D=Dmin-200 1/s) Phi= .901E-06 (Pa**-m)/s m=1.56
Bezugspunkt Db=100 1/s Etab= .148E+04 Pa*s Taub= .148E+06 Pa

```

```

Carreau-Ans. (D=Dmin-Dmax) a= .129E+05 Pa*s b= .77E+00 s c= .58
Arrhenius : T0 = 220. C E = .3687E+05 kJ/kmol aT = 1.2047

```

+++++

D (1/s)	Tau (Pa)	Eta (Pa*s)
.100E+00	.133E+04	.133E+05
.159E+00	.200E+04	.126E+05
.251E+00	.296E+04	.118E+05
.398E+00	.435E+04	.109E+05
.631E+00	.627E+04	.993E+04
.100E+01	.886E+04	.886E+04
.158E+01	.123E+05	.777E+04
.251E+01	.168E+05	.667E+04
.398E+01	.225E+05	.565E+04
.631E+01	.298E+05	.472E+04
.100E+02	.380E+05	.380E+04
.158E+02	.488E+05	.308E+04
.251E+02	.596E+05	.237E+04
.398E+02	.722E+05	.181E+04
.631E+02	.874E+05	.138E+04
.100E+03	.106E+06	.106E+04

HB205TF / 2 Gew. % HV2250 (L:180 mm).

T = 225. Grad C
Duesengeometrie

+++++
Potenzansatz (D=Dmin-Dmax) Phi= .202E-05 (Pa**-m)/s m=1.50
Potenzansatz (D=Dmin-200 1/s) Phi= .202E-05 (Pa**-m)/s m=1.50
Bezugspunkt Db=100 1/s Etab= .131E+04 Pa*s Taub= .131E+06 Pa

Carreau-Ans. (D=Dmin-Dmax) a= .980E+04 Pa*s b= .58E+00 s c= .58
Arrhenius : T0 = 220. C E = .3687E+05 kJ/kmol aT = .9136

+++++

D (1/s)	Tau (Pa)	Eta (Pa*s)
.100E+00	.100E+04	.100E+05
.159E+00	.153E+04	.963E+04
.251E+00	.230E+04	.915E+04
.398E+00	.341E+04	.856E+04
.631E+00	.498E+04	.789E+04
.100E+01	.714E+04	.714E+04
.158E+01	.100E+05	.633E+04
.251E+01	.139E+05	.553E+04
.398E+01	.188E+05	.471E+04
.631E+01	.249E+05	.395E+04
.100E+02	.325E+05	.325E+04
.158E+02	.411E+05	.259E+04
.251E+02	.515E+05	.205E+04
.398E+02	.639E+05	.161E+04
.631E+02	.760E+05	.120E+04
.100E+03	.924E+05	.924E+03

Ergebnisse der simultanen Berechnung der Carreau Parameter und der
 Aktivierungsenergie fuer den Arrhenius Ansatz

Bezugskurve bei Temperatur T0 = .2200E+03 C
 Carreau-Parameter a = .1072E+05 Pa*s
 b = .6370E+00 sec
 c = .5807E+00 -
 Aktivierungsenergie E = .3687E+05 kJ/kmol

Berechnete Fließkurve 4 bei Temperatur T = .1850E+03 C
 Carreau-Parameter a = .2132E+05 Pa*s
 b = .1267E+01 sec
 c = .5807E+00 -
 Shiftfaktor aT = .1989E+01

Berechnete Fließkurve 5 bei Temperatur T = .2100E+03 C
 Carreau-Parameter a = .1292E+05 Pa*s
 b = .7674E+00 sec
 c = .5807E+00 -
 Shiftfaktor aT = .1205E+01

Berechnete Fließkurve 6 bei Temperatur T = .2250E+03 C
 Carreau-Parameter a = .9796E+04 Pa*s
 b = .5820E+00 sec
 c = .5807E+00 -
 Shiftfaktor aT = .9136E+00

 Grilamid L25

scheinbare Fließkurve

T = 210. Grad C

Duesengeometrie

Flachs Schlitz : Breite = 15.0000 mm, Spaltweite = 1.0000 mm

+++++
 Carreau-Ans. (D=Dmin-Dmax) a= .893E+04 Pa*s b= .13E+00 s c= .62
 +++++

D (1/s)	Tau (Pa)	Eta (Pa*s)	dpein (Pa)
.510E+01	.361E+05	.707E+04	-.127E+07
.102E+02	.530E+05	.519E+04	-.124E+07
.204E+02	.783E+05	.384E+04	-.110E+07
.510E+02	.132E+06	.258E+04	-.936E+06
.102E+03	.189E+06	.185E+04	-.646E+06
.206E+03	.259E+06	.126E+04	-.362E+06
.515E+03	.368E+06	.713E+03	.101E+07
.103E+04	.446E+06	.432E+03	.705E+05

 Grilamid L25

T = 210. Grad C
 Duesengeometrie

+++++
 Potenzansatz (D=Dmin-Dmax) Phi= .609E-09 (Pa**-m)/s m=2.17
 Potenzansatz (D=Dmin-200 1/s) Phi= .625E-08 (Pa**-m)/s m=1.97
 Potenzansatz (D=100 1/s-Dmax) Phi= .583E-12 (Pa**-m)/s m=2.73
 Bezugspunkt Db=100 1/s Etab= .144E+04 Pa*s Taub= .144E+06 Pa

Carreau-Ans. (D=Dmin-Dmax) a= .893E+04 Pa*s b= .17E+00 s c= .62
 Arrhenius : T0 = 220. C E = .4876E+05 kJ/kmol aT = 1.2793

+++++

D (1/s)	Tau (Pa)	Eta (Pa*s)	dpein (Pa)
.566E+01	.361E+05	.637E+04	-.127E+07
.121E+02	.530E+05	.439E+04	-.124E+07
.260E+02	.783E+05	.301E+04	-.110E+07
.709E+02	.132E+06	.186E+04	-.936E+06
.148E+03	.189E+06	.128E+04	-.646E+06
.308E+03	.259E+06	.840E+03	-.362E+06
.785E+03	.368E+06	.469E+03	.101E+07
.158E+04	.446E+06	.282E+03	.705E+05

 Grilamid L25

scheinbare Fließkurve

T = 230. Grad C
 Duesengeometrie

Flachschrift : Breite = 15.0000 mm, Spaltweite = 1.0000 mm

+++++
 Carreau-Ans. (D=Dmin-Dmax) a= .551E+04 Pa*s b= .81E-01 s c= .62
 +++++

D (1/s)	Tau (Pa)	Eta (Pa*s)	dpein (Pa)
.102E+02	.376E+05	.368E+04	-.129E+07
.204E+02	.550E+05	.270E+04	-.124E+07
.510E+02	.942E+05	.185E+04	-.108E+07
.102E+03	.138E+06	.135E+04	-.885E+06
.206E+03	.194E+06	.941E+03	-.539E+06
.515E+03	.277E+06	.537E+03	.317E+06
.103E+04	.324E+06	.314E+03	.165E+07
.206E+04	.408E+06	.198E+03	.295E+07

 Grilamid L25

T = 230. Grad C
 Duesengeometrie

+++++
 Potenzansatz (D=Dmin-Dmax) Phi= .288E-09 (Pa**-m)/s m=2.30
 Potenzansatz (D=Dmin-200 1/s) Phi= .167E-07 (Pa**-m)/s m=1.93
 Potenzansatz (D=100 1/s-Dmax) Phi= .213E-12 (Pa**-m)/s m=2.87

Bezugspunkt Db=100 1/s Etab= .105E+04 Pa*s Taub= .105E+06 Pa

Carreau-Ans. (D=Dmin-Dmax) a= .551E+04 Pa*s b= .11E+00 s c= .62
Arrhenius : T0 = 220. C E = .4876E+05 kJ/kmol aT = .7894

+++++

D (1/s)	Tau (Pa)	Eta (Pa*s)	dpein (Pa)
.115E+02	.376E+05	.326E+04	-.129E+07
.247E+02	.550E+05	.223E+04	-.124E+07
.679E+02	.942E+05	.139E+04	-.108E+07
.144E+03	.138E+06	.958E+03	-.885E+06
.303E+03	.194E+06	.641E+03	-.539E+06
.778E+03	.277E+06	.356E+03	.317E+06
.157E+04	.324E+06	.206E+03	.165E+07
.316E+04	.408E+06	.129E+03	.295E+07

Grilamid L25

scheinbare Fließkurve

T = 250. Grad C

Duesengeometrie

Flachsloch : Breite = 15.0000 mm, Spaltweite = 1.0000 mm

+++++

Carreau-Ans. (D=Dmin-Dmax) a= .353E+04 Pa*s b= .52E-01 s c= .62

+++++

D (1/s)	Tau (Pa)	Eta (Pa*s)	dpein (Pa)
.102E+02	.316E+05	.310E+04	-.129E+07
.204E+02	.451E+05	.221E+04	-.127E+07
.510E+02	.762E+05	.149E+04	-.123E+07
.102E+03	.113E+06	.111E+04	-.109E+07
.206E+03	.164E+06	.794E+03	-.783E+06
.515E+03	.270E+06	.523E+03	.143E+06
.103E+04	.352E+06	.342E+03	.852E+06
.206E+04	.417E+06	.202E+03	.199E+07

Grilamid L25

T = 250. Grad C

Duesengeometrie

+++++

Potenzansatz (D=Dmin-Dmax) Phi= .380E-08 (Pa**m)/s m=2.10

Potenzansatz (D=Dmin-200 1/s) Phi= .148E-07 (Pa**m)/s m=1.97

Potenzansatz (D=100 1/s-Dmax) Phi= .340E-09 (Pa**m)/s m=2.29

Bezugspunkt Db=100 1/s Etab= .929E+03 Pa*s Taub= .929E+05 Pa

Carreau-Ans. (D=Dmin-Dmax) a= .353E+04 Pa*s b= .68E-01 s c= .62

Arrhenius : T0 = 220. C E = .4876E+05 kJ/kmol aT = .5054

+++++

D (1/s)	Tau (Pa)	Eta (Pa*s)	dpein (Pa)
.111E+02	.316E+05	.284E+04	-.129E+07
.236E+02	.451E+05	.191E+04	-.127E+07
.649E+02	.762E+05	.117E+04	-.123E+07

.139E+03	.113E+06	.814E+03	-.109E+07
.296E+03	.164E+06	.553E+03	-.783E+06
.770E+03	.270E+06	.350E+03	.143E+06
.156E+04	.352E+06	.225E+03	.852E+06
.315E+04	.417E+06	.132E+03	.199E+07

Ergebnisse der simultanen Berechnung der Carreau Parameter und der
Aktivierungsenergie fuer den Arrhenius Ansatz

Bezugskurve bei Temperatur T0 = .2200E+03 C
 Carreau-Parameter a = .6979E+04 Pa*s
 b = .1338E+00 sec
 c = .6195E+00 -
 Aktivierungsenergie E = .4876E+05 kJ/kmol

Berechnete Fliesskurve 1 bei Temperatur T = .2100E+03 C
 Carreau-Parameter a = .8928E+04 Pa*s
 b = .1711E+00 sec
 c = .6195E+00 -
 Shiftfaktor aT = .1279E+01

Berechnete Fliesskurve 2 bei Temperatur T = .2300E+03 C
 Carreau-Parameter a = .5509E+04 Pa*s
 b = .1056E+00 sec
 c = .6195E+00 -
 Shiftfaktor aT = .7894E+00

Berechnete Fliesskurve 3 bei Temperatur T = .2500E+03 C
 Carreau-Parameter a = .3527E+04 Pa*s
 b = .6761E-01 sec
 c = .6195E+00 -
 Shiftfaktor aT = .5054E+00

15. Tabellarischer Lebenslauf

Persönliche Daten

Vorname	Ilhan
Nachname	ÖZEN
Anschrift	Im Himmel 2, 70569 Stuttgart
Geburtsdatum	14.02.1976 in Izmir / Türkei
Nationalität	Türkisch
Familienstand	Verheiratet, 1 Kind

Schulische Ausbildung

09/1982 - 06/1987	Grundschule, Uzun Hasan Ilkokulu, Izmir
09/1987 - 06/1993	Gymnasium, Sidika Rodop Lisesi, Izmir

Studium

09/1993 – 07/1998	Textilstudium an der Ege Universität Fachrichtung Textilchemie und Textilveredlung, Izmir - Türkei Diplomarbeit: „Der Einfluß von Bio-Polishing Prozeß auf die Farbausbeute der bedruckten Textilien“
09/1998 – 02/2001	Masterstudium am Naturwissenschaftlichen Institut der Ege Universität, Izmir -Türkei Masterarbeit: „Eine Untersuchung über den Einfluß der Elektrolytzugabe auf das Färben mit anionischen Farbstoffen“
Seit 10/2002	Dissertation am Institut für Angewandte Makromolekulare Chemie an der Universität Stuttgart bei Herrn Prof. Dr. C. D. Eisenbach: „Beeinflussung der Zwischenhaftung bei Polypropylen / Polyamid - Schichtverbunden durch grenzflächenaktive Additive“

Erklärung

Die vorliegende Arbeit wurde von mir erfasst, ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet.

Darüber hinaus habe ich nicht versucht, andersweitig mit oder ohne Erfolg eine Dissertation einzureichen oder mich der Doktorprüfung zu unterziehen.

