

Kapitel 3

Materialien

Im folgenden Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Materialien und ihre wichtigsten Eigenschaften vorgestellt. Ihre charakteristischen Daten sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

Tabelle 3.1: Charakteristische Daten der Ausgangspolymere Polypropylen, Polyethylen und Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol.

Polymer	ρ	T_M [K]	M_W	M_W/M_N	MFI [g / 10 min] ^a
iPP	0,901	437-441	292980	5,14	6,7
LLDPE	0,919	392-396	112110	3,70	1,0
HDPE	0,959	404-408	100000	9,5	2,0
fSEBS	0,899	-	52600	1,15	15,4
nfSEBS	0,91	-	63200	1,03	18,0

^aMFI(iPP) bei 230/2,16, d.h. Schmelzetemperatur 230°C und Masseneinwaage 2,16 kg, MFI(LLDPE) bei 190/2,16, MFI(HDPE) bei 190/2,0, MFI(SEBS) bei 200/5,0.

3.1 Polypropylen

Aufgrund des Aufbaus seiner Monomereinheit Propylen, $CH_2 = CHCH_3$, kann Polypropylen abhängig vom Polymerisationsweg in verschiedenen Isomeren auftreten [134]. Ist die Methylgruppe CH_3 immer auf der gleichen Seite angeordnet, so liegt isotaktisches Polypropylen (iPP) vor. Eine alternierende Anordnung der Methylgruppe entlang der Polymerkette stellt die syndiotaktische Form und eine regellose Anordnung die ataktische Form dar. In Abb. 1.1 ist das für die vorliegende Untersuchung verwendete isotaktische Polypropylen dargestellt. IPP ist ein teilkristallines Polymer. Abhängig von den Prozeßbedingungen wie Abkühlrate und Scherspannungen während des Verfestigungs-

prozesses können unterschiedliche kristalline Strukturen und Überstrukturen entstehen. Im allgemeinen besitzt iPP eine lamellare Überstruktur, die charakteristischen lamellaren und interlamellaren Abstände sind jedoch abhängig von den jeweiligen Kristallisationsbedingungen. IPP ist ein polymorphes Material, verschiedene Packungsgeometrien führen zu vier verschiedenen Kristallstrukturen, der monoklinen α -Form, der hexagonalen β -Form, der triklinen γ -Form und der smektischen Form [135]-[137]. Im allgemeinen kristallisiert iPP in der monoklinen α -Form aus. Ein gemeinsames Merkmal aller iPP-Modifikationen ist die Helixstruktur der Polymerkette in der kristallinen Phase, iPP bildet eine 3_1 -Helix, d.h. drei Monomereinheiten befinden sich in einer Schraubendrehung.

Untersuchungen der sphärolithischen Überstruktur des iPP mit der Polarisationslichtmikroskopie in einem weiten Kristallisationstemperaturbereich zeigen, daß es verschiedene Sphärolithentypen gibt [138]. Diese verschiedenen Sphärolithentypen I bis IV werden charakterisiert durch die Orientierung der Lamellen sowie ihre gegenseitige Anordnung und die jeweilige Kristallstruktur. Im allgemeinen kristallisiert die monokline α -Form des iPP in einer sogenannten gemischten Sphärolithenstruktur aus, d.h. gleichzeitiges Auftreten von Typ I und II, abhängig vom jeweiligen Kristallisationstemperaturbereich. Diese Sphärolithen besitzen eine zufällige Verteilung von positiv und negativ doppelbrechenden Strukturen und werden häufig als α -Sphärolithen bezeichnet. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, daß die den α -Sphärolithen zugrundeliegende lamellare Struktur eine charakteristische Verzweigung aufweist, das sogenannte *cross-hatching*. Dies tritt nur beim iPP und nur in der α -Form auf. Die Sphärolithentypen III und IV mit starker negativer Doppelbrechung sind seltener zu beobachten und kristallisieren in der β -Form. Es zeigt sich, daß die Keimbildungs- und Wachstumsraten für die jeweilige Kristallklasse unterschiedlich sind. Sphärolithe vom Typ III und IV nukleieren deutlich langsamer, haben dafür aber eine gegenüber den α -Sphärolithen merklich höhere Wachstumsrate [139].

Das Sphärolitenwachstum G des iPP folgt dem von *Hoffman, Davis* und *Lauritzen* vorgeschlagenem Modell des Regime-Verhaltens der Wachstumsrate [140]. Der Temperaturbereich $T_{II \rightarrow III}$ für den Übergangsbereich vom Regime II- zum Regime III-Verhalten ist von verschiedenen Arbeitsgruppen bestimmt worden und hängt von dem jeweils vorliegenden iPP¹ ab, er liegt im Bereich (408-411) K [141, 142]. Der Übergangsbereich von Regime II zu Regime I soll im Bereich 428 K liegen. Für niedermolekulares iPP konnten die Existenz aller drei Wachstumsregime nachgewiesen werden [143]. Eine quantitative Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens des iPP wird häufig gemäß der Avrami-Gleichung durchgeführt. Die Interpretation der Ergebnisse wird kontrovers diskutiert [78, 86]. Die ermittelten Werte für den Avrami-Exponenten n liegen zwischen $n=2,4$ und $n=3,6$. Abhängig von der gewählten Kristallisationstemperatur wird von einer heterogenen Keimbildung in iPP ausgegan-

¹Unter anderem wird die Übergangstemperatur beeinflusst von dem Molekulargewicht (MG) sowie der MG-Verteilung, dem Isotaktizitätsanteil und der Reinheit.

gen. Es konnte gezeigt werden, daß die homogene Keimbildung erst bei einer Unterkühlung ΔT im Bereich (80-100) K auftritt, dies entspricht sehr niedrigen isothermen Kristallisationstemperaturen [144, 150]. Viele Untersuchungen über iPP beschäftigen sich mit der gezielten Steuerung der primären Keimbildung [78, 86, 144]. Häufig werden dem iPP zusätzlich sogenannte Nukleierungsmittel hinzugegeben [85, 151, 152]. Dies führt zu einer Verschiebung des Kristallisationsprozesses zu höheren Temperaturen und zu einer Erhöhung der Gesamtkristallisationsrate. Neben der industriellen Bedeutung aufgrund der gezielten Änderung der Gebrauchseigenschaften ist insbesondere der Einsatz modifikationspezifischer Keimbildner von besonderem Interesse. Zum Beispiel führt die Zugabe eines bestimmten Farbstoffs zu einer bevorzugten Ausbildung der β -Modifikation des iPP [89].

Der Schmelzbereich des iPP umfaßt einen weiten Temperaturbereich und spiegelt neben den verschiedenen Kristallstrukturen und Rekristallisationsprozessen auch die Größenverteilung der kristallinen Struktur wider. Die Gleichgewichtsschmelztemperatur T_M^0 der α -Modifikation des iPP ist Gegenstand vieler Untersuchungen [145]-[148]. Über den genauen Wert von T_M^0 für Polypropylen sowie dessen Bestimmung herrscht in der Literatur eine rege Diskussion [142, 145, 146, 187]. Es werden unterschiedliche Werte im Bereich (450-460) K und im Bereich (480-490) K angegeben. Neuere Untersuchungen weisen darauf hin, daß $T_M^0 = 459$ K der wahrscheinlichere Wert für T_M^0 ist [149]. Auch die angegebenen Werte für die extrapolierte Gleichgewichtsschmelzenthalpie ΔH_m^0 der α -Modifikation des iPP streuen in einem weiten Bereich. Kalorimetrische Untersuchungen liefern Werte zwischen (148-208) Jg^{-1} [142, 143, 145].

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten eines kommerziellen Polypropylens mit handelsüblichen Zusätzen wie Stabilisatoren und Verarbeitungshilfsmittel untersucht [153]. Einige charakteristische Daten sind in Tabelle 3.1 angegeben.

3.2 Polyethylen

Polyethylen (PE) entsteht durch Polymerisation des Ethylens $CH_2 = CH_2$. Polyethylen ist neben Polypropylen ein weiteres kommerziell wichtiges teilkristallines Polymer. Es existieren, abhängig von den Herstellungsverfahren, verschiedene PE-Typen mit jeweils charakteristischer Dichte [154, 155]. Der Verzweigungsgrad und die Struktur bestimmen u.a. die Dichte des PE. Dies spiegelt sich im Schmelzverhalten wider. Die Dichte als Unterscheidungsmerkmal führt zu vier verschiedenen PE-Typen: (1) Polyethylen hoher Dichte (HD-PE) mit einer Dichte $\rho \approx 0,960 \text{ g cm}^{-3}$, (2) lineares Polyethylen geringer

Dichte² (LLDPE) mit $\rho \approx 0,926 - 0,940 \text{ g cm}^{-3}$, (3) Polyethylen geringer Dichte mit $\rho \approx 0,910 - 0,925 \text{ g cm}^{-3}$, (4) ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE) mit $\rho > 0,960 \text{ g cm}^{-3}$.

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten PE-Typen, ein HDPE- und ein LLDPE-Typ, weisen relativ wenig Verzweigungen auf. HDPE hat ca. 2-6 Verzweigungen auf 1000 Kohlenstoffeinheiten entlang der Kettenachse. Die LLDPE-Typen weisen herstellungsbedingt gegenüber den HDPE-Typen mehr kurzkettenartige Verzweigungen, 30 Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatome, auf. Die Molmassenverteilung ist bei LLDPE-Typen gegenüber den HDPE-Typen enger. Die Gegenwart vieler kurzer Verzweigungen erniedrigt die Kristallinität und damit auch die Dichte. Wegen der engeren Molmassenverteilung und der Abwesenheit von Langkettenverzweigungen besitzt LLDPE gegenüber HDPE eine niedrigere Schmelzviskosität. Durch den unterschiedlichen strukturellen Aufbau der beiden PE-Typen besitzt das HDPE gegenüber dem LLDPE eine höhere Schmelztemperatur, eine höhere Kristallisationstemperatur und einen höheren Kristallanteil [155].

Eine häufige Anwendung des PE ist die Mischung verschiedener PE-Typen untereinander oder die Mischung des PE mit anderen teilkristallinen Polyolefinen wie Polypropylen oder Polyethylen/Elastomer-Mischungen [155, 156, 157]. In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß zweier gering verzweigter PE-Typen auf das Verhalten der iPP-Matrix untersucht. Zur Anwendung kommen zwei kommerzielle PE-Typen, ein LLDPE-Typ von ICI Australia Operations Ltd, Australien, und ein HDPE-Typ der Verstolen GmbH, Gelsenkirchen [158]. Ihre charakteristischen Daten sind in Tabelle 3.1 angegeben.

3.3 Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol

Das Triblock-Copolymer Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol, im folgenden mit SEBS abgekürzt, gehört zu der Klasse der thermoplastischen Elastomere (TPE). Die chemische Struktur des SEBS ist in Abb. 1.1 dargestellt. Das Eigenschaftsbild des SEBS wird dabei durch die grundlegend verschiedenen physikalischen und chemischen Strukturen der jeweiligen Blöcke erzielt. Im Beispiel des SEBS hat man amorphe, harte Domänen, gebildet durch die Styrolphase, in einer amorphen, weichen Matrix, bestehend aus der Ethylen/Butylen-Phase. Hart und weich bezieht sich hier nicht auf die mechanischen Eigenschaften, sondern auf die Glasübergangstemperaturen T_g der jeweiligen Phasen relativ zur Einsatztemperatur des SEBS. Polystyrol hat eine Glasübergangstemperatur

²Die LLDPE-Typen sind Copolymere des Ethylens mit einigen Prozenten α -Olefinen wie 1-Buten oder 1-Octen. Zu dem LLDPE werden auch noch spezielle Typen mit sehr geringer oder extrem geringer Dichte zugezählt, d.h. VLDPE und ULDPE mit 0,900-0,915 bzw. 0,885 g cm^{-3} .

um 373 K, ist also bei Raumtemperatur im glasartigen Zustand, die EB-Phase hat einen T_g -Wert um 220 K und ist bei Raumtemperatur kautschukelastisch.

Das SEBS-Triblockcopolymer besteht aus Styrol-Endblöcken und einem EB-Elastomermittelblock. Dieser Mittelblock besteht aus einem Ethylen/Butylen-Block, welcher durch die Hydrogenation einer 1,4/1,2-Polybutadiensequenz entsteht. Während der Synthese von Polybutadien kann der Polymerisationsprozeß über 1,4 oder 1,2 Doppelbindungen verlaufen. Das im allgemeinen zufällige Auftreten von 1,4- und 1,2-Doppelbindungen kann während des Polymerisationsprozesses im Bereich von (8-70)% 1,2-Anteil gesteuert werden. Hydrogenation dieser Ketten führt dann zur Ausbildung von Polyethylen-Sequenzen im Falle der 1,4-Sequenzen oder von Polybutylensequenzen im Falle der 1,2-Sequenzen. Die Kontrolle dieses Prozesses erlaubt die Erzeugung eines Elastomerblends mit optimalen Eigenschaften. Durch den gesteuerten Einbau von Butylensequenzen kann die Kristallisationsfähigkeit des Polyethylens unterdrückt werden, durch eine genügend hohe Menge an Polyethylensequenzen können niedrigere T_g -Werte für den Elastomerblock³ erhalten werden [41].

Durch die Wahl der Blöcke für die harten und weichen Domänen, d.h. Styrol und Ethylen/Butadien mit bestimmtem Molekulargewicht und Löslichkeitsparameter, kann eine scharfe Phasengrenze mit verschwindendem Grenzphasenvolumen erreicht werden [41, 160]. Der in der vorliegenden Arbeit verwendete SEBS-Typ besitzt gegenüber den klassischen Styrol-Butylen-Styrol-Typen einen doppelt so hohen Wechselwirkungsparameter χ . Dies ist die Folge der Verringerung des Löslichkeitsparameters δ der 1,4- und 1,2-Polybutadiensequenzen aufgrund der Hydrogenation des Elastomerblocks. Es kommt zu einer deutlich ausgeprägten Mikrophasenseparation, und die dadurch entstehende Mikromorphologie des SEBS bestimmt seine besonderen physikalischen Eigenschaften [159]. Untersuchungen haben gezeigt, daß aufgrund der hohen Assoziationsenergie des SEBS bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur der Styrolphase und bei Anwesenheit hoher Scherfelder oder großer mechanischer Spannungsfelder keine spontane Dissoziation stattfindet. Auch in der Schmelze bei hohen Schergradienten bleibt die Netzwerkstruktur des SEBS erhalten.

Die Gleichgewichtsmorphologie ist in Abb. 3.1 dargestellt. Die Elastomerblöcke EB der SEBS Struktur überbrücken die Grenzen zwischen den Styrolblöcken, die sich in verschiedenen Styroldomänen befinden. Es bildet sich so eine netzwerkartige, dreidimensionale Struktur. Durch die unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen der Blöcke kommt der netzwerkartigen Struktur eine besondere Bedeutung zu. Die Styroldomänen wirken bei Temperaturen unterhalb ihrer Glasübergangstemperatur wie Vernetzungspunkte in einem durch die sie verbindenden Elastomerblöcke aufgebauten physikalischen Netzwerk. Ein mechanisches Modell eines solches physikalischen Netzwerkes ist in Abb. 3.1 b) dargestellt. Die Styroldomänen sind aufgrund ihrer hohen Glasübergangstemperatur als harte Kugeln dargestellt, sie repräsentieren die Vernetzungspunkte.

³Die Glasübergangstemperatur für Polybutylen liegt bei 255 K, die des Polyethylen im Bereich kleiner 200 K.

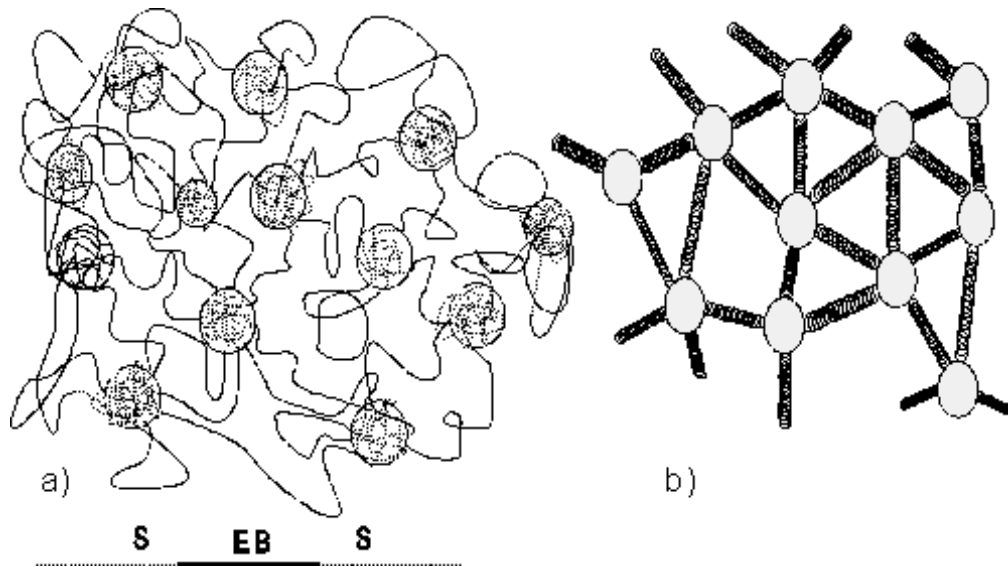


Abb. 3.1: a) Netzwerkstruktur von Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol Copolymer (SEBS) unter der Annahme sphärischer Domänen für die Styrol-Phase. Die durchgezogenen Linien repräsentieren das durch die EB-Blöcke aufgebaute Elastomernetzwerk. b) Mechanisches Modell des SEBS. Die Styrol-Phase wird durch harte Kugeln, das EB-Netzwerk durch Schraubenfedern symbolisiert.

Die EB-Blöcke bilden das Netzwerk, ihr elastomerer Charakter, d.h. ihre Flexibilität und ihre Relaxation nach Deformation, wird durch ihre Darstellung als Federn symbolisiert.

In der vorliegenden Untersuchung werden zwei unterschiedliche Typen eines kommerziell erhältliche SEBS-Triblockcopolymers verwendet [161]-[166]. Eines ist das normal erhältliche SEBS, im folgenden mit nf-SEBS bezeichnet. Das zweite ist ein SEBS-Typ, der mit Maleinsäure behandelt worden ist, und im folgenden mit f-SEBS bezeichnet wird. Diese Behandlung führt zu einem Einbau funktioneller Gruppen in das Triblockcopolymer und soll so die Wechselwirkung des SEBS mit polaren Polymeren und die Eigenschaften des SEBS als Verträglichkeitsmacher in nichtverträglichen Polymereismischungen verbessern [165].

Weitere Daten bezüglich des Triblock-Copolymers SEBS können der Literatur entnommen werden [22, 23, 167]: Das Styrol-Ethylen/Butylen-Verhältnis im SEBS beträgt ungefähr 30 zu 70 Anteile Styrol zu Ethylen/Butylen. Die Glasübergangstemperatur des SEBS liegt bei ca. 231 K, das Zahlenmittel des Molekulargewichts M_N des Polystyrolblocks beträgt ungefähr 7000, das des Ethylen/Butylen-Blocks 37500. Das Verhältnis Ethylensequenzen zu Butylensequenzen im Kautschukblock ist ca. 0,52.