

# Kapitel 4

## Experimentelles

Im folgenden Kapitel werden die Methoden der Probenpräparation zur Herstellung und die experimentellen Verfahren zur Charakterisierung der Systeme vorgestellt. Im Anschluß an jedes Untersuchungsverfahren werden die Methoden zur Auswertung der Messung sowie zur Bestimmung wichtiger charakteristischer Größen dargestellt.

### 4.1 Probenpräparation

Zur Herstellung der Polymergemische in den benötigten Komponentenzusammensetzungen und Gewichtsverhältnissen wird das Lösungsmischverfahren angewendet [33, 34]. Die gewünschte Menge eines Polymers wird mit einer Laborwaage abgewogen. Die abgewogenen Komponenten werden in dem gewünschten Gewichtsverhältnis zusammen in das Lösungsmittel gegeben. Als Lösungsmittel wird für alle Polymermischungen ortho-Xylol benutzt, die verwendeten Polymere sind in diesem Lösungsmittel bei einer Temperatur von  $T_{\text{Lösung}} \approx 403 \text{ K}$  gut lösbar. Nach einer Mischzeit von 20 Minuten wird das Polymergemisch in einem tiefgekühlten Methanolbad zügig ausgefällt. Diese Schockausfällung soll einer Entmischung der Komponenten weitestgehend entgegenwirken. Die Gemische liegen nun als flockenartiges Gemenge vor.

Das Polymergemisch wird aus dem Lösungsmittel abfiltriert und mehrere Tage unter einem Abzug getrocknet, um Lösungsmittelrückstände verdampfen zu lassen. Die so hergestellten Polymersysteme sind in den Tabellen 4.1 und 4.2 aufgelistet.

Aus den einzelnen Polymersystemen werden die für die durchzuführenden Untersuchungen jeweils benötigten Proben hergestellt. Eine bestimmte Menge Material wird zwischen die beheizbaren Platten einer Laborpresse gelegt und

Tabelle 4.1: Zusammensetzung der Ausgangssysteme isotaktisches Polypropylen (iPP) und isotaktisches Polypropylen/Polyethylen (iPP/PE) in Gewichtsprozent.

Ausgangssystem	Zusammensetzung
iPP	100
iPP/LLDPE	80:20
iPP/HDPE	80:20

Tabelle 4.2: Zusammensetzung der Polymerblends mit Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol (SEBS) in Gewichtsprozent. Das Gewichtsverhältnis iPP zu PE ist in allen ternären Systemen konstant 4:1.

Polymerblend	Zusammensetzung
iPP/SEBS	95:05
	90:10
	85:15
	80:20
iPP/LLDPE/SEBS	76:19:5
	72:18:10
	64:16:20
iPP/HDPE/SEBS	76:19:5
	72:18:10
	64:16:20

über ein festgelegtes Druck- und Temperaturprogramm in die gewünschte Probengeometrie gepreßt. Zum Schutz vor Kontamination und zur leichteren Entformung befinden sich Formteil und Polymergemisch zwischen zwei hochreinen Aluminiumfolien.

Folgendes Temperaturprogramm wurde als Standardverfahren für die Probenherstellung verwendet: Die Laborpresse wurde auf 463 K vorgeheizt und das Polymergemisch aufgeschmolzen. Es wurde dann für drei Minuten deutlich oberhalb der Schmelztemperatur des Polypropylens ( $T_m \approx 442$  K) mit einer Andruckkraft von 50 kN in die formgebende Matrix gepreßt. Danach wurde die Heizleistung auf Null gesetzt und die Laborpresse abgekühlt. Bis 390 K wurde die Probe unter Druck mit ca. 10 K pro Minute, dann mit 5 K pro Minute drucklos abgekühlt. Die drucklose Abkühlung zum Ende des Prozesses erlaubt eine Relaxation der mechanischen Spannungen und minimiert mögliche Orientierungen innerhalb der Probe aufgrund des Herstellungsverfahrens.

Die beschriebenen Präparationsschritte: (1) Abwiegen der Komponenten in dem gewünschten Gewichtsverhältnis, (2) Lösen und Mischen der Polymere in ortho-Xylol, (3) Ausfällen der Probengemische bei tiefen Temperaturen, (4) Abdampfen der Lösungsmittelrückstände und das (5) Schmelzpressverfahren mit Standardtemperaturverlauf werden im folgenden als Lösungsgemisch-

verfahren bezeichnet.

Abhängig von der jeweiligen Untersuchungsmethode wurden Proben unterschiedlicher Probengeometrie hergestellt. Für die kristallisationskinetischen Untersuchungen mit dem Polarisationslichtmikroskop wurden dünne Folien mit Dicken zwischen  $30\ \mu\text{m}$  und  $120\ \mu\text{m}$  hergestellt. Die Proben für die Kleinwinkel- und Weitwinkelröntgenuntersuchungen bestanden aus kleinen Plättchen mit den Massen  $15 \cdot 20 \cdot 1\ \text{mm}^3$ . Aus den Plättchen wurden rechteckige Stücke für die differenzielle Thermo-Analyse herausgeschnitten. Für die dynamisch-mechanischen Untersuchungen wurden stäbchenförmige Proben mit den Maßen  $50 \cdot 6 \cdot 0,5\ \text{mm}^3$  hergestellt. Für die lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Mikrotoms Dünnschnitte mit einer Dicke von  $20\ \mu\text{m}$  hergestellt.

Der Einfluß der Probenpräparation auf die Strukturausbildung der Referenzsysteme wurde durch Einführung zusätzlicher Präparationsverfahren untersucht. Um den Einfluß der Mischprozedur zu überprüfen, wurden iPP-Proben und iPP/HDPE-Systeme in der Zusammensetzung 80/20 Gew.-% auf einem Extruder verarbeitet [168]. Neben dem Standardabkühlprogramm wurde deshalb der Einfluß einer hohen Abkühlrate untersucht. Dazu wurden die Proben in der Laborpresse aufgeschmolzen und bis 433 K mit 10 K pro Minute unter Druck (50 kN) abgekühlt. Danach wurden sie in einem Wasserbad drucklos bei 293 K abgeschreckt. Die so hergestellten Vergleichsproben<sup>1</sup> sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Tabelle 4.3: Zusammensetzung der Vergleichssysteme in Gewichtsprozent.

Vergleichssystem	Zusammensetzung	Präparationsverfahren
iPP(L) <sup>a</sup>	100	Lösungsgemisch, langsame Abkühlung
iPP(E) <sup>b</sup>	100	Extrudermischung, langsame Abkühlung
iPP(A) <sup>c</sup>	100	Extrudermischung, schnelle Abkühlung
iPP/HDPE(L)	80:20	Lösungsgemisch, langsame Abkühlung
iPP/HDPE(A)	80:20	Extrudermischung, schnelle Abkühlung

<sup>a</sup>L: Lösungsgemisch, E: Extrudergemisch.

<sup>b</sup>Aufgrund gleicher langsamer Abkühlgeschwindigkeit ergeben sich für iPP(E) und iPP(L) qualitativ gleiche Überstrukturen.

<sup>c</sup>A: Extrudermischung, abgeschreckt. Es ergeben sich gegenüber den langsam abgekühlten Proben deutlich unterschiedliche Überstrukturparameter.

<sup>1</sup>Es zeigte sich, daß die Mischungsprozedur, d.h. Lösungsgemisch oder Extrudergemisch, für die Ausbildung der Überstruktur gegenüber der Variation der Abkühlgeschwindigkeit bei der Probenherstellung von untergeordneter Rolle ist. Unabhängig von der Mischungsmethode werden bei gleicher Abkühlprozedur qualitativ dieselben Überstrukturen nachgewiesen. Es wird deshalb in der vorliegenden Untersuchung nur auf die unterschiedlichen Überstrukturen aufgrund verschiedener Abkühlverfahren eingegangen.

## 4.2 Kristallisationskinetik

### 4.2.1 Polarisationslichtmikroskopie

Die Untersuchungen zur isothermen Kristallisationskinetik wurden mit einem Polarisationslichtmikroskop (LEITZ METALLUX) durchgeführt. Die Versuche sind computerunterstützt aufgezeichnet und ausgewertet worden. Der Aufbau des Meßplatzes ist in Bild 4.1 skizziert [169].

Die zu untersuchende Probe befindet sich in einem im Strahlengang zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren plazierten Heiztisch (METTLER HOTSTAGE FP 80), dessen Temperatur computergesteuert reguliert wird. Aufgrund der Doppelbrechung der Sphärolithe heben sich die kristallinen Strukturen während des Keimbildungs- und Kristallisationsprozesses von der amorphen Schmelze ab. Der zeitliche Verlauf der Keimbildung und des Kristallwachstums kann über eine CCD-Kamera und eine Digitalisier-Karte mit einem Computer aufgezeichnet und ausgewertet werden. Durch den Aufbau und die Betreuung des Mikroskops in Transmission wird eine zweidimensionale Projektion der Phasentransformation der Proben aufgezeichnet. Es wird jedoch trotz der Beobachtung einer zweidimensionalen Projektion des Volumenwachstums im folgenden immer vom Beobachtungsvolumen gesprochen.

Für jedes System wurden mehrere dünne Folien hergestellt. Aus der betreffenden Folie wird ein ca.  $2 \text{ cm}^2$  großes Stück konstanter Dicke herausgeschnitten, zwischen Objektträger und Deckgläschen fixiert und in den Heiztisch plaziert. Die Probe wird bei 493 K aufgeschmolzen und bei 473 K 5 Minuten getempert. Danach wird die Probe mit maximaler Abkühlrate auf die isotherme Kristallisationstemperatur gebracht, der Prozeß der Keimbildung und des Sphärolithenwachstums aufgezeichnet und die digitalisierten Bilder abgespeichert.

Die kristallisationskinetischen Messungen wurden bei fünf Kristallisationstemperaturen durchgeführt, 400 K, 403 K, 406 K, 408 K und 411 K. In dem gewählten Temperaturbereich kann nur das iPP kristallisieren, da alle Temperaturen oberhalb der Kristallisationstemperatur sowohl des LLDPE als auch des HDPE liegen.

Von den Systemen wird zu den jeweiligen Kristallisationstemperaturen der Kristallisationsprozeß mehrmals aufgezeichnet. Die Anzahl, 8 - 12, ist abhängig von der gewählten Kristallisationstemperatur. Jeder Ausschnitt wurde nur einmal untersucht, um den Einfluß von Segregations- und Diffusionsphänomenen zu minimieren sowie Degredationprozesse des Polymers zu vermeiden. Voruntersuchungen zeigten, das bei einer Fehleranalyse in dem gewählten Temperaturbereich nicht die apparativen Einflüsse des Versuchsaufbaus, sondern die unvermeidliche Verunreinigung der Ausgangspolymere und lokale Proben-

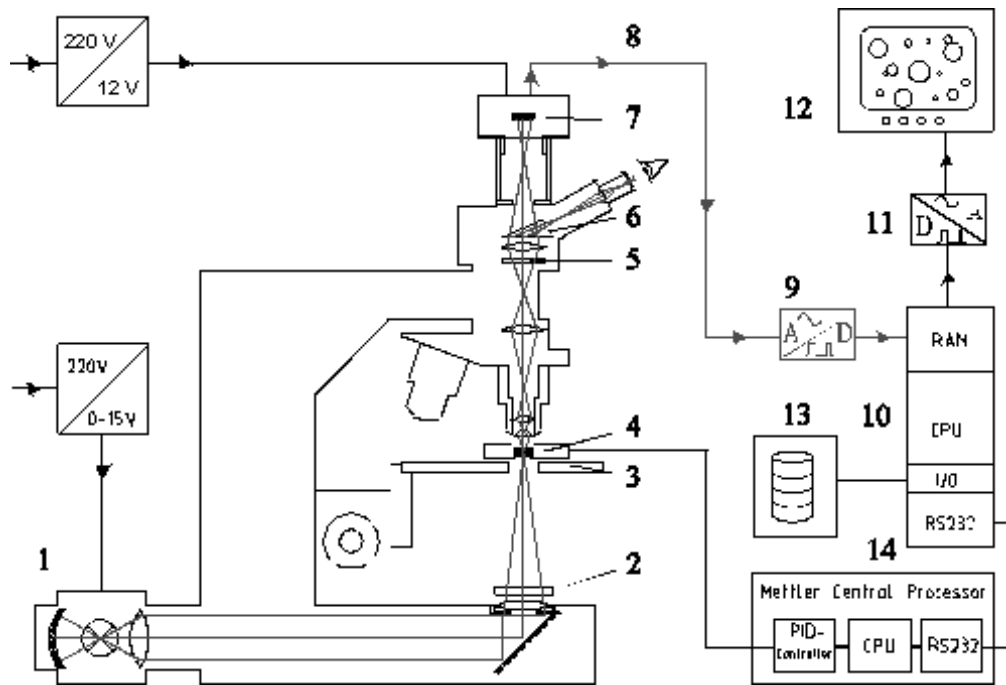


Abb. 4.1: Aufbau des Meßplatzes für die isothermen kristallisationskinetischen Messungen und der dazugehörigen Peripheriegeräte: 1) Lichtquelle, 2) Polarisator, 3) Objektstisch, 4) Heiztisch mit Probe, 5) Analysator, 6) Umlenkprisma, 7) CCD-Kamera, 8) Video-Signal zum Analog/Digital Wandler, 9) Digitalisier-Karte, 10) Computer, 11) Grafik-Karte, 12) Monitor, 13) Speichermedium, 14) Temperaturregelung für den Heiztisch.

inhomogenitäten in den mehrkomponentigen Systemen den größeren Einfluß haben. Dies wurde auch durch andere Untersuchungen bestätigt [88].

#### 4.2.1.1 Auswertung

Aus dem zeitlichen Verlauf der Keimbildung wurde die Induktionszeit  $t_0$  der Keimbildung bestimmt,  $t_0$  wird als Differenz zwischen Beginn der Abkühlung auf die isotherme Kristallisationstemperatur und dem Beginn der Keimbildung angesehen<sup>2</sup>. Die bei einer bestimmten Kristallisationstemperatur erreichte Keimzahl  $N$  wurde unter Berücksichtigung des Beobachtungsausschnitts  $A_B$  und der Probendicke  $d$  gemäß  $M = N/(A_B \cdot d)$  auf die Keimdichte  $M$  umgerechnet. Anhand des, durch eine Exponentialfunktion angepaßten, zeitlichen Verlaufs der Keimbildung wurde die Keimbildungshalbwertzeit  $t_n$  bestimmt. Der experimentelle Verlauf der Keimbildung wird durch eine Exponentialfunktion der Form

$$N(t) = N' \cdot (1 - \exp(-(t - t_0)\alpha)) \quad (4.1)$$

<sup>2</sup>Siehe dazu auch die Anmerkung in Kap. 2 auf Seite 27.

mit  $N$  beobachtete Keimzahl zum Zeitpunkt  $t$ ,  $N'$ : maximale Keimzahl nach Beendigung der Keimbildung,  $t$ : Beobachtungszeit,  $t_0$ : Differenz zwischen Zeitpunkt der Abkühlung und Beginn der Keimbildung und  $\alpha$ : Übergangswahrscheinlichkeit beschrieben. Der Schnittpunkt mit der Zeitachse  $t$  liefert die Induktionszeit  $t_0$ . Die Asymptote repräsentiert die Keimzahl  $N'$  nach Beendigung der Keimbildung. Die Keimbildungshalbwertzeit  $t_n$  berechnet sich unter Kenntnis von  $\alpha$  aus der Extrapolation 4.1 zu

$$t_n = \frac{\ln(2)}{\alpha}. \quad (4.2)$$

Die Zunahme des Sphärolithenradius als Funktion der Zeit bestimmt die radiale Wachstumsgeschwindigkeit<sup>3</sup>  $G$ , d.h.  $G = \Delta r / \Delta t$ . Die von den Sphärolithen im Beobachtungsfeld eingenommene Fläche  $A(t)$  als Funktion der Zeit bestimmt den zeitlichen Verlauf der Transformation. Da die Flächenprojektion eines dreidimensionalen Wachstums beobachten wurde, mußte die zweidimensionale in die dreidimensionale Kristallisationshalbwertzeit  $t_k$  umgerechnet werden [171, 172, 173]. Es wurde eine vereinfachende Näherung verwendet. Die Zeit, bei welcher 63 % der Beobachtungsfläche als Projektion des Volumens transformiert waren, wurde mit  $t_k$  gleichgesetzt.

Bei Kenntnis von  $M$  und  $G$  läßt sich der Avrami-Exponent  $n$  unter Zuhilfenahme von  $t_k$  gemäß Gl. 4.3 bestimmen. Er wird mit  $n_{Hwz}$  bezeichnet.

$$n_{Hwz} = \frac{\log \left\{ \frac{3 \ln(3)}{4\pi G M} \right\}}{\log(t_K)} \quad (4.3)$$

Die auf die Beobachtungsfläche  $A_0$  bezogenen Flächen  $A(t)$  und die mit der Induktionszeit  $t_0$  korrigierten zugehörigen Zeiten  $t$  wurden doppelt-logarithmisch aufgetragen und es wurde über eine lineare Regression der Avrami-Exponenten  $n_{Dln}$  und der Koeffizienten  $K$  bestimmt:

$$\log \left\{ -\ln \left( 1 - \frac{A(t)}{A_0} \right) \right\} = n_{Dln} \cdot \log t + \ln K. \quad (4.4)$$

In der Arbeit wurden für alle Proben die Avrami-Exponenten gemäß Gl. 4.3 und 4.4 bestimmt. Es zeigte sich, daß beide Werte für die jeweiligen Blendsysteme dieselbe Tendenz aufwiesen, so daß im folgenden immer nur der über die Kristallisationshalbwertzeit (Gl. 4.3) bestimmte Avrami-Exponent aufgeführt wird und im Folgenden mit  $n$  bezeichnet wird.

Unter Zuhilfenahme der experimentellen Werte für  $M$  zur jeweiligen Kristallisationstemperatur wurde die Sättigungskeimdichte  $M_0$  des betreffenden Systems bestimmt [115]:

$$M(T) = M_0 \cdot \left[ 1 - \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \cdot \int_{-\infty}^T \exp \left[ -\frac{(T - \bar{T})^2}{2\sigma^2} \right] dT \right] \quad (4.5)$$

<sup>3</sup>Häufig auch als mittlere Wachstumsrate  $G$  bezeichnet.

mit  $M$ : Keimdichte bei der Kristallisationstemperatur  $T$ ,  $M_0$ : Sättigungskeimdichte,  $\mu$ : mittlere Abweichung der Normalverteilung,  $\sigma$  Standardabweichung der Verteilung,  $\gamma = 1/(\sigma\sqrt{2\pi})$  und  $\bar{T} = \mu$  ist.

Anhand der experimentell bestimmten Wachstumsraten  $G$  konnten die maximale Wachstumsrate  $G_{max}$  sowie weitere charakteristische Größen wie die Aktivierungsenergie für den Transportterm  $U^*$  und das Produkt der Grenzflächenenergien  $\sigma\sigma_e$  bestimmt werden. In der Literatur werden verschiedene Gleichungen zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate  $G$  angegeben [90, 115, 179]. Eine Umformung von Gl. 2.19 lieferte eine Möglichkeit der Extrapolation der Meßwerte  $G$  zu niedrigeren Temperaturen und somit eine Berechnungsmöglichkeit für die maximale Wachstumsrate  $G_{max}$ :

$$G(T) = G_0 \cdot \exp[-C_1/(C_2 + T - T_g)] \cdot \exp[-C_3/T(T_M^0 - T)] \quad (4.6)$$

Gl. 4.6 wurde nun an die experimentellen Datenpunkte  $G$  angepaßt, indem die Parameter  $G_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  und  $C_3$  als variable Fitparameter angesehen wurden, welche charakteristisch für das jeweilige Polymersystem sind [115, 140, 181, 146, 150]. Eine Auftragung der Meßwerte  $G$  für ein betreffendes System gemäß  $\ln G(T) + K_g T_c \Delta T$  über  $1/R(T_c - T_\infty)$  lieferte über einen linearen Fit den exponentiellen Vorfaktor  $G_0$ . Die Steigung der Regressionsgeraden ergab die Aktivierungsenergie  $U^*$  des Transportterms [142]. Der so bestimmte Wert für  $G_0$  wird als konstanter Parameter in Gl. 4.6 eingesetzt, ebenso der universelle Wert für  $C_2$  ( $C_2 = 25 \text{ K}$ ) [80, 115]. Die Parameter  $C_1$  und  $C_3$  wurden variiert, so daß über eine nicht-lineare Fitroutine Gl. 4.6 an die Meßwerte angepaßt werden konnte.  $C_1$  ist ein Maß für die Aktivierungsenergie des Transportterms und stimmt, multipliziert mit der Gaskonstante  $R$ , ausgezeichnet mit  $U^*$  überein. Aus  $C_3$  konnte das Produkt der Grenzflächenenergien  $\sigma\sigma_e$  gemäß  $C_3 = 4b_0\sigma\sigma_e T_M^0 / \Delta h_f^0 k_B$  berechnet werden. Als charakteristische Werte für die iPP-Matrix wurden eingesetzt<sup>4</sup>:  $T_M^0 = 456,2 \text{ K}$ ,  $T_g(iPP) = 274,4 \text{ K}$ ,  $\Delta h_f^0 = 125,2 \text{ Jcm}^{-3}$  und  $k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ .

Ein Beispiel für die Extrapolation zur Bestimmung von  $G_{max}$  ist in Abb. 4.2 für iPP dargestellt. Der Verlauf der Wachstumsrate als Funktion der Temperatur zeigt eine charakteristische Glockenform. Dies ist typisch für einen Prozeß, der bei hohen Temperaturen keimbildungs- und bei niedrigen Temperaturen diffusions-kontrolliert ist [81]. Das Maximum stellt die maximale Wachstumsrate  $G_{max}$  dar, die zugehörige Temperatur wird mit  $T_{G_{max}}$  bezeichnet.

<sup>4</sup>Diese Werte wurden, mit Ausnahme von  $b_0$  und  $k_b$ , während der Untersuchung für das vorliegende isotaktische Polypropylen bestimmt. Sie sind im Anhang in den Tabellen für die Referenzsysteme aufgeführt.

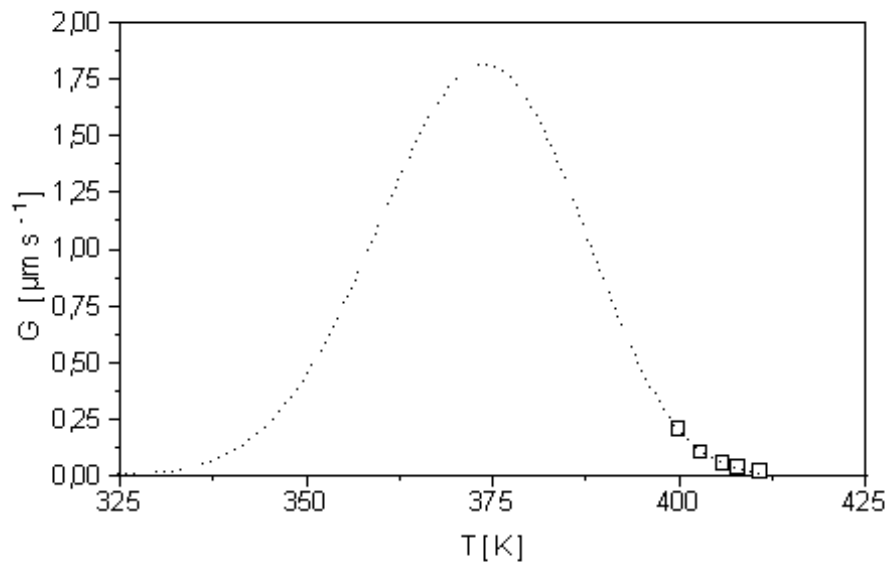


Abb. 4.2: Bestimmung der maximalen Wachstumsrate  $G_{max}$  für das System iPP ( $\square$  stellt die Meßpunkte,  $\cdots$  den extrapolierten Verlauf nach Gl. 4.6 dar).

## 4.2.2 Differentielle Thermo-Analyse

Die nichtisotherme Kristallisationskinetik der iPP-Matrix in den Blends wurde mit Hilfe der Differentiellen Thermo-Analyse (DTA) untersucht. Alle Messungen wurden an einem Differentialkalorimeter vom Typ NETZSCH HEAT-FLUX DSC 444 durchgeführt [183]-[185]. Für die Untersuchung wurden Probeneinwaagen von ca. 8-10 mg verwendet. Die Proben wurden für die DTA-Untersuchungen in spezielle Aluminium-Schälchen, welche mit einem Aluminiumdeckel in einer Preßvorrichtung verschlossen wurden, eingelegt. Als Referenzprobe diente ein leeres Probenpfännchen.

Jedes System wurde gemäß eines bestimmten Schmelz- und Kristallisationszyklus untersucht: 1) die Probe wurde mit einer Heizrate von 30 K/Min. auf 493 K aufgeheizt, 2) die Kristallisationskurve wurde mit einer Abkühlrate von - 5 K/Min. aufgezeichnet, 3) die zweite Schmelzkurve wurde mit 5 K/Min. registriert. Von jedem System wurden drei Messungen durchgeführt.

### 4.2.2.1 Auswertung

Eine charakteristische erste Kristallisationskurve und zweite Schmelzkurve für das System iPP ist in Abb. 4.3 dargestellt. Aus den aufgezeichneten Ther-



mogrammen wurden wichtige, das Schmelz- und Kristallisationsverhalten der iPP-Matrix charakterisierende Temperaturen, bestimmt: Aus der Kristallisationskurve wird die Onset-Temperatur  $T_{Onset}$ , das erste Abweichen der Kurve von der Basislinie, bestimmt. Durch Anlegen einer Tangente an die linke Flanke des Kristallisationspeaks wird die extrapolierte Onset-Temperatur der Kristallisation,  $T_c$ , bestimmt. Der Schnittpunkt der Tangenten der linken und rechten Flanke des Kristallisationspeaks liefert die Peaktemperatur der Kristallisation  $T_p$ . Aus der 2. Schmelzkurve wird die Schmelztemperatur  $T_p^M$  und die extrapolierte Offset-Temperatur  $T_c^M$  des Schmelzvorgangs bestimmt. Die Differenz zwischen  $T_p^M$  und  $T_p$  wird als Unterkühlung  $\Delta T$  bezeichnet. Die von der Basislinie und dem Schmelzpeak eingeschlossene Fläche ist ein Maß für die Schmelzenthalpie  $\Delta H$ .

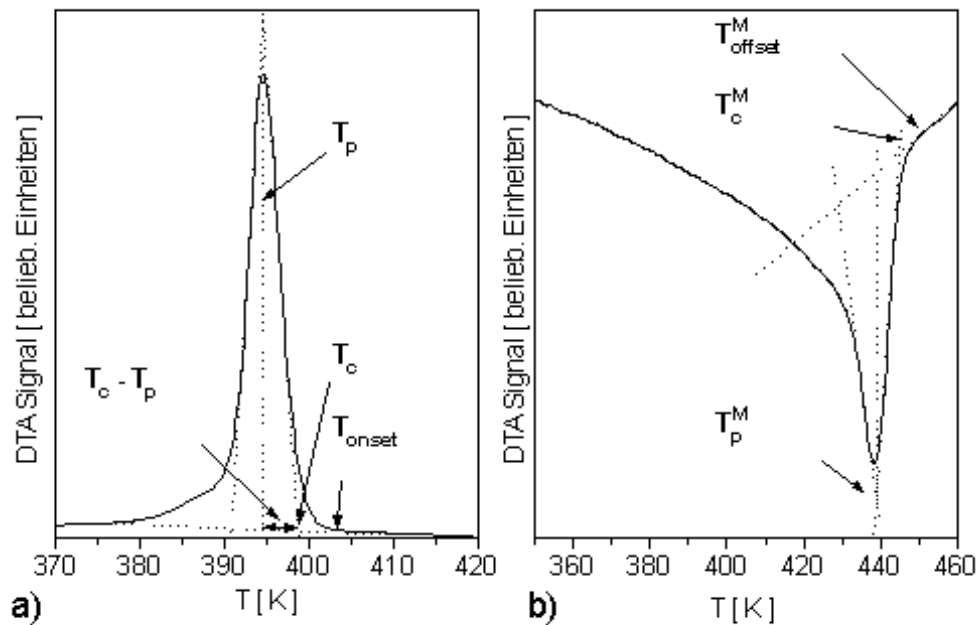


Abb. 4.3: a) Erste Kristallisationskurve und b) zweite Schmelzkurve des Systems iPP.  $T_p$ : Peaktemperatur der Kristallisation,  $T_c$ : extrapolierte Onset-Temperatur,  $T_{Onset}$ : Onset-Temperatur,  $T_c - T_p$ : Differenz zwischen  $T_c$  und  $T_p$ ,  $T_p^M$ : Schmelztemperatur,  $T_{Offset}^M$ : Offset-Temperatur des Schmelzprozesses. Die punktierten Linien sind Hilfslinien zur Bestimmung der charakteristischen Temperaturen.

Für die Ausgangssysteme iPP, iPP/LLDPE und iPP/HDPE wurde mit Hilfe eines Extrapolationsverfahrens, dem sogenannten *Hoffmann-Weeks*-Plot, die Gleichgewichtsschmelztemperatur  $T_M^0$  der iPP-Matrix bestimmt [186]. Dazu wurden die Proben mit 30 K/Min. auf 493 K aufgeheizt, rasch auf die gewünschte Kristallisationstemperatur heruntergekühlt und dort isotherm vollständig auskristallisiert. Danach wurde die Probe erneut, diesmal mit 5 K/Min., aufgeschmolzen. Dies wurde für jedes Referenzsystem bei verschiedenen isothermen Kristallisationstemperaturen zwischen 393 K und 413 K durchgeführt. Die Schmelztemperaturen wurden als Funktion der isothermen

Kristallisationstemperatur aufgetragen. Ihre Regressionsgerade schneidet bei einer bestimmten Temperatur die Diagonale  $T_p = T_p^M$ . Der Schnittpunkt repräsentiert die Gleichgewichtsschmelztemperatur  $T_M^0$ .

## 4.3 Torsionsschwingungsanalyse

Das dynamisch-mechanische Verhalten der Polymere wurde mit einem Torsionsschwingungspendel ATM-3 (Myrenne) untersucht [188, 189]. Von jedem System wurden mindestens 3 Proben in einem Temperaturbereich von 123 K bis 373 K bei einer konstanten Frequenz von 1 Hz und einer Aufheizrate von 1 K/Min. analysiert. Durch die Analyse des viskoelastischen Verhaltens der Systeme bei der freien gedämpften Schwingung konnten in dem vorgegebenen Temperaturbereich Änderungen der molekularen Beweglichkeit untersucht werden. Für kleine Auslenkungen gilt auch bei Polymeren die im Hookeschen Gesetz beschriebene Proportionalität zwischen Krafteinwirkung und verursachter Deformation für elastische Körper [91, 190, 191]. Der Modul  $G$  wird dabei als komplexe Größe aufgefaßt:

$$G^* = G' + iG'' \quad (4.7)$$

Der Realteil  $G'$  repräsentiert die bei einer Schwingung reversibel gespeicherte Schwingungsenergie und wird als Speichermodul bezeichnet. Er spiegelt das rein elastische Verhalten der Probe wider. Der Imaginärteil  $G''$  stellt das viskose Verhalten des Körpers dar und ist ein Maß für die während des Schwingungsprozesses verlorengegangene Energie. Er wird als Verlustmodul, der Quotient  $\tan \delta = G''/G'$  als Verlustfaktor bezeichnet.

### 4.3.1 Auswertung

Aus dem logarithmischen Dekrement  $\Lambda$ , definiert als der Logarithmus des Verhältnisses zweier aufeinanderfolgender gleichgerichteter Amplituden  $E_1$  und  $E_2$ , d.h.  $\Lambda = \ln \frac{E_1}{E_2}$ , werden  $G'$ ,  $G''$  und  $\tan \delta$  bestimmt. Hierbei gelten die Beziehungen [190, 192]:

$$\begin{aligned} G' &= 4\pi^2 \Theta F (f^2 - f_0^2) \\ G'' &= 4\pi \Theta f^2 \Lambda F \\ \tan \delta &= \frac{\Lambda f^2}{\pi (f^2 - f_0^2)} \end{aligned} \quad (4.8)$$

mit  $F$ : Formfaktor für die Torsion rechteckiger Proben mit  $d/b > 3$  ( $F = \frac{3l}{bd^3 \cdot (1 - 0,63 \cdot \frac{d}{b})}$ ),  $f$ : Torsionsfrequenz des Gesamtsystems,  $f_0$ : Frequenz des Systems ohne Probe,  $\Lambda$ : logarithmisches Dekrement,  $\Theta$ : Massenträgheitsmoment der Schwingmasse und  $l$ ,  $b$ ,  $d$ : Länge  $l$ , Breite  $b$  und Dicke  $d$ .

Aus den Verläufen der  $G'$ ,  $G''$  und  $\tan\delta$ -Werte als Funktion der Temperatur wurden die Relaxationstemperaturen der jeweiligen Komponenten iPP, LLDPE, HDPE und SEBS für die verschiedenen Systeme bestimmt. In Abb. 4.4 ist als Beispiel der Verlauf  $G'$  und  $\tan\delta$  für iPP, PE und SEBS dargestellt. Bei niedrigen Temperaturen ( $T \approx 150$  K) findet die  $\gamma$ -Relaxation<sup>5</sup> der amorphen PE-Phase statt [193]. Im Bereich 225 K bis 250 K liegt der Bereich der Glasübergangs für PE. Er ist jedoch aufgrund des hohen Kristall-Anteils des PEs nur sehr schwer zu messen [193, 264]. Diesem Gebiet überlagert ist das Relaxationsgebiet der Elastomerphase des SEBS. Das Maximum dieser Relaxation liegt im Bereich 225 K. Die Peaktemperaturen der Maxima des  $\tan\delta$ -Verlaufs wurden den Glasübergangstemperaturen der amorphen Phase der jeweiligen Komponente zugewiesen. Für das Polypropylen konnte zusätzlich die  $\alpha$ -Relaxation<sup>6</sup> in dem Temperaturverlauf des Verlustmoduls bestimmt werden. In der vorliegenden Arbeit wurden alle Relaxationstemperaturen anhand des Temperaturverlaufs von  $\tan\delta$  bestimmt. Ausnahme bildet die Temperatur der  $\alpha$ -Relaxation der iPP-Phase, sie wurde über den Temperaturverlauf von  $G''$  bestimmt.

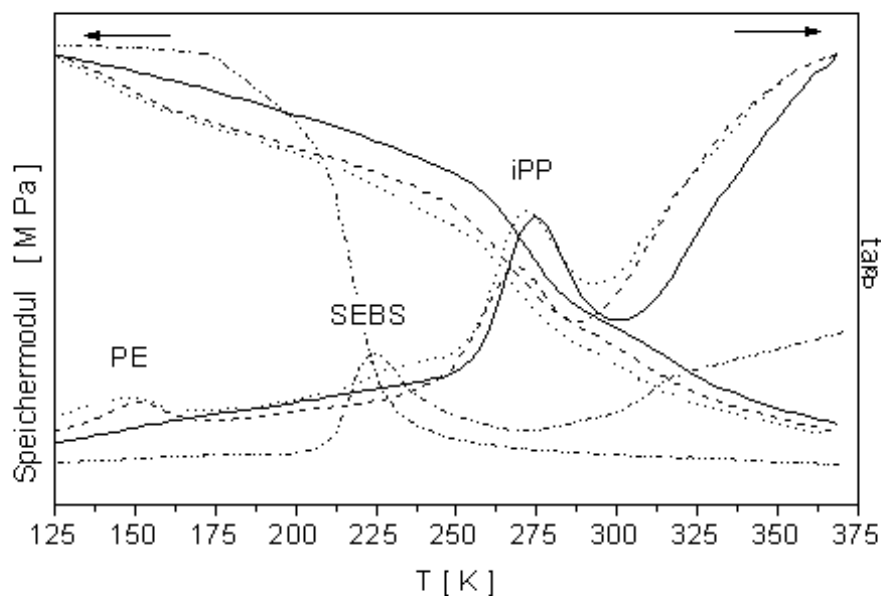


Abb. 4.4: Verlauf des Speichermoduls  $G'$  und des Verlustfaktors  $\tan\delta_G$  für die Systeme iPP (—), iPP/LLDPE (---), iPP/HDPE (···) und SEBS (-·-·-·-).

<sup>5</sup>Die  $\gamma$ -Relaxation des PE ist ein lokaler Prozeß. Es sind nur wenige benachbarte Monomereinheiten an diesem Prozeß beteiligt. Er findet im Glaszustand des Materials statt. Als ein mögliches Modell für die  $\gamma$ -Relaxation in PE wird der Übergang *gauche*<sup>-</sup> – *trans* – *gauche*<sup>+</sup> oder *gauche*<sup>+</sup> – *trans* – *gauche*<sup>-</sup> in einem ansonsten gestreckten Teil der Kette angesehen [264]. Der Übergang zwischen diesen beiden Zuständen ist mechanisch aktiv, da die Kettenkontur lokal modifiziert wird.

<sup>6</sup>Die  $\alpha$ -Relaxation des iPPs hängt mit einer Molekularbewegung in den Kristalliten zusammen [190].

Neben den Relaxationstemperaturen wurden weitere, das Relaxationsverhalten charakterisierende Größen bestimmt. Die Relaxationsstärke  $S$  wurde aus dem Temperaturverlauf des Speichermoduls  $G'$  bestimmt [195]:

$$S = \frac{G'_u - G'_r}{\sqrt{G'_u \cdot G'_r}}. \quad (4.9)$$

$G'_u$  ist der unrelaxierte Speichermodul bei der Temperatur  $T_u \approx T_g(\text{iPP}) - 30$  K und  $G'_r$  ist der relaxierte Speichermodul bei der Temperatur  $T_r \approx T_g(\text{iPP}) + 30$  K. Anhand des Verlaufs von  $\tan \delta$  als Funktion der Temperatur konnte näherungsweise ein mittleres Maß für die Aktivierungsenergie  $\Delta H^*$  des Relaxationsprozesses der iPP-Matrix bestimmt werden [199]:

$$\Delta H^* = \frac{1}{2} S \pi R / \int_0^\infty \tan \delta d(1/T) \quad (4.10)$$

$$\Delta H^* \approx \frac{1}{2} S \pi R / \frac{1}{T_{max}^2} \cdot \int_{T_u}^{T_r} \tan \delta dT. \quad (4.11)$$

Für die in dieser Arbeit untersuchten Polymersysteme liegen sowohl die sekundären Dispersionsgebiete der PE-Komponente als auch die Hauptrelaxation des SEBS bei einer Analyse im  $1/T$ -Raum im Integrationsbereich. Durch die Integration in einem engen Bereich im  $T$ -Raum wurde der Effekt der Überlagerung von Relaxationsprozessen verschiedener Komponenten minimiert. Deshalb wurde zur Bestimmung von  $\Delta H^*$  die in Gl. 4.11 angegebene Näherung innerhalb eines engen Temperaturbereichs um die  $\beta$ -Relaxation der iPP-Phase angewandt [194]. Die Werte für  $S$  und  $\Delta H^*$  sind nur als Tendenzen anzusehen, da eine exakte und vollständige Analyse nur bei einer Untersuchung in einem weiten Frequenzbereich möglich ist. In der vorliegenden Untersuchung werden jedoch nur isochrone Messungen bei einer konstanten Frequenz 1 Hz in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt.

## 4.4 Strukturuntersuchungen

### 4.4.1 Weitwinkelröntgenstreuung

Die Weitwinkelröntgenuntersuchungen wurden mit einem PHILIPS PW 1820 Weitwinkelgoniometer in einem Winkelbereich von  $10^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$  durchgeführt [200]. Die Proben wurden mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung untersucht. Eine Monochromatisierung der Strahlung erfolgte mittels Ni-Filtern in Kombination mit einem Pulshöhendiskriminator [201]. Die Einstellungen des Generators betragen während der gesamten Untersuchung 30 kV und 30 mA. Der Winkelbereich wurde in  $\Delta\theta = 0,06^\circ$ -Schritten abgefahren, für jede Winkelposition wurde die Streuintensität 30 Sekunden lang registriert. Von jeder Probe wurden 3 Streudiagramme aufgezeichnet. Vor und nach jeder Meßreihe wurde das

Referenzsystem iPP untersucht, um eine etwaige Dejustierung sofort feststellen zu können. Alle Messungen wurden unter Standardbedingungen, d.h. bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck, durchgeführt. Das Goniometer ist mit einem Kleincomputer verbunden. Die Streudiagramme konnten so computerunterstützt aufgezeichnet und weiterverarbeitet werden [203].

#### 4.4.1.1 Auswertung

Anhand der Weitwinkelröntgenmessungen (WWRM) konnte der Kristall-Anteil  $X_c$  des jeweiligen Systems sowie die Gitterstörung  $g_{II}$  und die Mosaikblockgröße  $D_{110}$ (iPP) der kristallinen iPP-Phase bestimmt werden. Das Konzept der Kristallinität eines Polymers basiert auf der Zwei-Phasen-Approximation der Polymerstruktur [205]. Alle quantitativen Verfahren zur Auswertung von WWRM setzen voraus, daß die gestreuten Intensitäten der kristallinen und amorphen Phase proportional zu deren jeweiliger Konzentration sind. Die Streubeiträge kristalliner und amorpher Bereiche können unterschieden und somit getrennt werden. Der Kristall-Anteil  $X_c$  wird dann aus dem Verhältnis der integralen Intensitäten bestimmt [204, 205]:

$$X_c = \frac{\int_0^\infty s^2 \cdot I_c(s) ds}{\int_0^\infty s^2 \cdot I(s) ds}, \quad (4.12)$$

$I_c$ : Intensitätsanteil der kristallinen Streuung,  $I$ : Gesamtintensität und  $s = 2 \sin \theta / \lambda$ . Die Kristallinität wird als Volumenanteil  $X_c$  angegeben.

Das Hauptproblem bei der Bestimmung des Kristall-Anteils teilkristalliner Polymere durch Röntgenbeugung ist die korrekte Abtrennung der scharfen Reflexe vom Untergrund bzw. Halo [204]-[207]. Einige der in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Bestimmung von  $X_c$  wurden auf ihre Anwendbarkeit für die vorliegende Untersuchung mehrkomponentiger, teilkristalliner Polymersysteme überprüft [208]-[212].

Es zeigte sich, daß das empirische Verfahren von *Hermans* und *Weidinger* ein sehr einfaches und schnelles Verfahren zur Bestimmung von  $X_c$  darstellt [204, 210]. Das Streudiagramm eines amorphen Polypropylens, in unserem Fall eine vollständig aufgeschmolzene iPP-Probe, wurde aufgezeichnet und lieferte den charakteristischen quantitativen Verlauf der iPP-Untergrundstreuung. Dieser Verlauf wurde als Referenzhalo verwendet. Er wurde den experimentellen Streukurven der teilkristallinen Proben angepaßt. Es konnte so leicht das Streuspektrum in einen kristallinen und einen amorphen Anteil aufgelöst werden. Vorversuche zeigten, daß dieses Verfahren nur auf Systeme anwendbar ist, in welchen 1) nur ein teilkristallines Polymer im System existiert und 2) der amorphe Untergrund des Elastomers einen dem iPP-Halo qualitativ ähnlichen Verlauf besitzt. Dies war für das System iPP/SEBS der Fall.

Zur Bestimmung von  $X_c$  in Polymersystemen mit zwei teilkristallinen Komponenten, z.B. iPP/PE wurde eine bestehende Methode modifiziert [211]-[214]. Das experimentell bestimmte Röntgenspektrum  $Y_{ex}$  wurde dargestellt durch die Funktion  $Y_{theo}$ :

$$Y_{theo} = \sum_{i=1}^n Q_i + B, \quad (4.13)$$

$n$  gab die Anzahl der kristallinen Peaks an. Jeder Peak wurde durch eine Peakfunktion  $Q_i$  dargestellt,  $B$  repräsentierte eine analytische Form für den Halo.  $Q_i$  setzte sich zusammen aus einer Kombination von Gauß- und Cauchy-Profilen:

$$Q_i = f_i \cdot A_i \cdot \exp \left\{ -\ln 2 \cdot \left[ \frac{2(x - P_i)}{w_i} \right]^2 + \frac{A_i \cdot (1 - f_i)}{1 + [2(x - P_i)/w_i]^2} \right\}. \quad (4.14)$$

Die Peaks waren definiert durch folgende 4 Parameter: 1) den Profilparameter  $f_i$ , 2) die Peakhöhe  $A_i$ , 3) die Peakbreite bei halber Höhe  $W_i$  und 4) die Peakposition  $P_i$ . Die Laufvariable  $x$  war der Streuwinkel  $2\Theta$ . Der Profilparameter  $P_i$  betrug Eins für eine reine Gaußform und Null für eine reine Cauchyform. Er konnte jeden beliebigen Wert zwischen 1 und 0 für eine Kombination aus beiden Profilen annehmen. Es zeigte sich jedoch, daß zur Zeiteinsparung mit einem reinem Gaußprofil gerechnet werden mußte. Jede Streuintensität, die nicht zu den Peaks gehört, wurde dem amorphen Untergrund zugewiesen. Der Untergrund  $B(x)$  wurde durch eine sogenannte erweiterte Cauchy-Funktion<sup>7</sup> dargestellt:

$$B(x) = A / \left[ 1 + \left( (x - P) / (W_l \cdot W_r) \right)^2 \cdot \left| (W_l - W_r) x + (W_l - W_r - P)^2 - (P - W_l) (P - W_r) \right| \right] \quad (4.15)$$

$P$  gibt die Winkelposition  $2\Theta$  des amorphen Untergrundes an,  $A$  die Peakhöhe,  $W_l$  die Halbwertbreite der linken,  $W_r$  die Halbwertbreite der rechten Peakseite.

Die Anpassung der theoretischen Meßkurve 4.13 an das experimentell bestimmte Röntgenspektrum geschah durch eine Least-Mean-Square-Fitroutine, d.h. durch die Minimierung der Summe der Quadrate:

$$Minimum = \sum_{i=1}^n (Y_{theo} - Y_{exp})^2. \quad (4.16)$$

Damit die Anpassung von  $Y_{theo}$  an die experimentelle Streukurve  $Y_{exp}$  stabil verlief, d.h. daß nach Gleichung 4.16 ein Minimum gefunden werden kann, mußte zusätzlich zu  $B$  ein Polynom  $B'(x) = ax^3 + b^2 + cx + d$  addiert werden.

<sup>7</sup>Wenn  $W_l \neq W_r$ , so ist der Ausdruck eine asymmetrische Funktion, mit  $W_l = W_r$  vereinfacht sich der Ausdruck zu  $B(X) = A / \left( 1 + ((x - P) / W)^2 \right)$ . Dies ist eine Cauchy-Funktion. Die Cauchy-Form ist also eine spezielle Form des neuen Ausdrucks.

Eine Ursache dafür ist, daß die Schwerpunkte der beiden Halos von iPP und PE bei unterschiedlichen Winkelpositionen  $2\theta$  liegen [213]. In der vorliegenden Untersuchung wurden gemäß Gl. 4.13 die Werte für  $X_c$  für die ternären Systeme bestimmt. Zum Vergleich wurden ebenfalls die  $X_c$ -Werte für die binären Systeme so bestimmt. Beide Methoden lieferten die gleichen Tendenzen. Die Abweichungen bei der Bestimmung von  $X_c$  lagen für beide Verfahren im Bereich  $\pm 10\%$ , dies ist für ein teilkristallines Multikomponentensystem ein befriedigendes Ergebnis.

Das auf den Arbeiten von *Hindeleh*, *Johnson* und *Liang* basierende Verfahren wurde mit Methode 1 bezeichnet, das auf den Arbeiten von *Hermans* und *Weidinger* aufbauende Verfahren wurde als Methode 2 bezeichnet. Für Methode 1 wurde das vom Computer aufgezeichnete Streudiagramm ( $Y_{exp}$ ) geglättet und korrigiert.  $Y_{theo}$ , dargestellt gemäß Gl. 4.13 konnte mit Gl. 4.16 berechnet werden. Es konnte dann der kristalline und amorphe Streuanteil getrennt werden. Zur Bestimmung von  $X_c$  gemäß Methode 2 wurde die experimentell bestimmte Streukurve nur geglättet. Weitere Korrekturen sind nicht notwendig [206, 210]. Der Referenzhalo wurde dem Streudiagramm grafisch angepaßt. Man erhielt so eine glatte Kurve, welche von einem relativen Minimum zum nächsten ging und dem Verlauf der Streukurve folgte. Die von dem Polygonzug eingeschlossene Fläche repräsentierte den amorphen Streuanteil und wurde von der experimentellen Streukurve abgezogen. Bei Kenntnis der amorphen und kristallinen Streuanteile für die jeweilige Streukurve wurde  $X_c$  für beide Methoden gemäß Gl. 4.12 bestimmt.

Bei teilkristallinen Polymeren führt die endliche Größe der Kristallite zu einer Linienverbreiterung der Beugungsreflexe. Aus dieser Linienverbreiterung wurde die Größe der Kristallite bestimmt. Unter der Annahme, daß die einzige Ursache<sup>8</sup> der Peakverbreiterung die endliche Kristallitgröße ist, kann bei Kenntnis der integralen Peakbreite  $\beta_i$  die Kristallitgröße  $D_{hkl}$ , häufig auch als Mosaikblockgröße in (hkl)-Richtung bezeichnet, bestimmt werden [220]

$$\begin{aligned}\beta_i &= \int I(2\theta)d(2\theta)/I(2\theta_0) \\ D_{hkl} &= \lambda/(\beta_i \cos \theta_0).\end{aligned}\quad (4.17)$$

Dabei ist  $\lambda$  die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung,  $\theta_0$  der Braggwinkel der betreffenden Reflexionsebene (hkl) und  $I(2\theta)$  die gestreute Intensität. Die integrale Peakbreite wurde durch ein Computerprogramm bestimmt. Dafür die wurden von den Proben die (110)-Reflexe des iPPs ausgemessen. Die so erhaltene Mosaikblockgröße  $D_{hkl}$  wird im folgenden mit  $D_{110}^S$  bezeichnet, sie stellt die über das Volumen gemittelte Größe der Kristallitausdehnung in (110)-Richtung für die kristalline iPP-Phase dar.

Die gemessene Intensitätsverteilung  $\tilde{I}(s)$  ist eine Überlagerung der unver-

---

<sup>8</sup>Die Peakverbreiterung durch einen sogenannten Instrumenteneffekt oder durch die parakristalline Struktur des Polymerkristallgitters wird später berücksichtigt.

schmierten Streuintensität  $I(s)$  und der Intensität  $I_s(s)$  einer Standardprobe<sup>9</sup>. Die Peakbreite  $(\delta s)_0$  konnte näherungsweise aus den Peakbreiten der Streukurvenprofile der Proben und eines Goldstandards bestimmt werden. Dafür wurde das Streuspektrum einer Goldprobe in einem Winkelbereich  $(10 \leq 2\theta \leq 90)^\circ$  aufgezeichnet. Unter der Annahme gaußförmiger Peakprofile verhalten sich die Quadrate der Peakbreiten additiv, und man erhält:

$$(\delta s)_0^2 = (\delta s)_{exp}^2 - (\delta s)_{St}^2 \quad (4.18)$$

wobei  $(\delta s)_{exp}$  die Peakbreiten der unkorrigierten (110)- und (220)-Peaks der kristallinen iPP-Phase und  $(\delta s)_{St}$  die Peakbreiten der Reflexe des Goldstandards sind. Über eine Regressionsgerade wurden die Peakbreiten des Goldstandards an die Winkelposition der iPP-Reflexe extrapoliert.

Die Bestimmung der Mosaikblockgröße  $D_{110}$  in (110)-Richtung der kristallinen iPP-Struktur wurde anhand der korrigierten Streupeaks durchgeführt [215]–[218]. Die integrale Peakbreite des korrigierten (hkl)-Peaks  $(\delta s)_c$  kann aufgespalten werden in Anteile der Mosaikblockgröße  $D_{hkl}$  und der Gitterstörung  $g_{II}$ :

$$\begin{aligned} (\delta s)_0^2 &= (\delta s)_c^2 + (\delta s)_{II}^2 \\ &= \frac{1}{\bar{D}_{hkl}^2} + \frac{(\pi g_{II})^4 m^4}{d_{hkl}^2} \end{aligned} \quad (4.19)$$

wobei  $\bar{D}_{hkl}$  die Kristallitdicke in hkl-Richtung,  $m$  die Reflexordnung,  $d_{hkl}$  der Netzebenenabstand und  $g_{II}$  der Störungsparameter sind. Mit den nach Gleichung 4.18 korrigierten Profilen der (110)- bzw. (220)-Peaks konnten  $D_{110}^H$  und  $g_{II}$  nach dem *Hosemann*-Verfahren für die iPP-Struktur bestimmt werden [207, 220].

## 4.4.2 Kleinwinkelröntgenstreuung

Die Kleinwinkelröntgenstreu曲ven (KWRS-Kurven) wurden mit einer Kratky-Kompakt-Kamera (KKK) der FA. ANTON PAAR, Österreich, aufgenommen [221, 222]. Das Kollimationssystem der Kamera wurde so eingestellt, daß eine genügend hohe Auflösung bei gleichzeitig hohem Signal-Rauschverhältnis gewährleistet war. Eine Eintrittsspaltbreite von  $60 \mu\text{m}$  und eine Detektorspaltbreite von  $100 \mu\text{m}$  wurden als Standardeinstellungen während der gesamten Messungen gewählt. Dies führte zu einer maximalen Auflösung von  $1250 \text{ \AA}$ . Der Abstand zwischen Probenebene und Detektorebene betrug  $200 \text{ mm}$ . Die Durchführung und Aufzeichnung der Streuexperimente erfolgte computerunterstützt [127, 232]. Zur Minimierung der parasitären Luftstreuung erfolgten alle Messungen im Vakuum, der Druck betrug  $10^4 \text{ Pa}$ . Als Standardeinstellungen für die Röntgenstrahlung wurden eine Beschleunigungsspannung von  $35 \text{ kV}$  und eine Röhrenstrom vom  $30 \text{ mA}$  eingestellt. Die

<sup>9</sup>D.h. einer Probe, bei der jegliche Verbreiterung ein Instrumenteneffekt ist.



Monochromatisierung der  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung erfolgte mittels Ni-Filtern in Kombination mit einem Pulshöhendiskriminator.

Von jeder Probe wurden mehrere Streuexperimente durchgeführt, um Einflüsse durch lokale Probeninhomogenitäten und Störungen durch Schwankungen der Zähl Elektronik oder des Wasserkreislaufs auf die Streukurve zu minimieren. Der Intensitätsverlauf wurde in einem Streuvektorbereich ( $1,16 \cdot 10^{-3} \leq s \leq 35,5 \cdot 10^{-3}$ )  $\cdot \text{Å}^{-1}$  ( $s = 2 \sin \theta / \lambda$ : Streuvektor,  $2 \theta$ : Streuwinkel und  $\lambda$  Wellenlänge der Röntgenstrahlung) aufgenommen<sup>10</sup>. Die Streukurve wurde mit einer Schrittweite von  $\Delta s = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{Å}^{-1}$  aufgezeichnet, wobei pro Meßpunkt eine Zählzeit von 120 s verwendet wurde. Vor und nach jeder Meßreihe wurde das Referenzsystem iPP gemessen, um durch den Vergleich verschiedener KWRS-Kurven für iPP eine Kontrolle gegenüber einer möglichen Kamerajustierung zu erhalten.

#### 4.4.2.1 Auswertung

Es existieren mehrere Methoden zur Analyse der KWRS-Kurven teilkristalliner Polymere mit lamellarer Überstruktur [223]-[231]. In der vorliegenden Untersuchung wurde eine von *Fiedel* und *Wenig & Fiedel* entwickelte Methode, basierend auf dem Konzept der Grenzflächenverteilungsfunktion von *Ruland*, verwendet [127, 128, 131]. Mittels eines analytischen Ausdrucks für die mit Gasstreuurve bezeichnete Basiskurve läßt sich aus der gemessenen Intensitätsverteilung die Interferenzfunktion bestimmen und somit die Grenzflächenverteilungsfunktion berechnen.

Vor der Berechnung der Interferenzfunktion aus der KWRS-Kurve mußten einige Korrekturen an der Streukurve  $I_{ges}$  durchgeführt werden. Der Intensitätsanteil der diffusen Streuung, hervorgerufen durch Dichtefluktuationen, mußte von der gemessenen und untergrundbereinigten Streukurve  $I(s)$  abgezogen werden. Auch wurden die endliche Grenzschichtdicke  $d_z$  zwischen kristallinen und amorphen Bereichen sowie die Extrapolation der experimentellen Streukurve zum Streuwinkel Null berücksichtigt [127, 232]-[236]. Die Meßpunkte um den Streuvektor  $s = 0$  konnten durch eine Gaußkurve extrapoliert werden [235]:

$$I(s) = \lim_{s \rightarrow 0} I_0 \cdot e^{(-\mu s^2)}, \quad (4.20)$$

wobei mit  $\mu = \frac{3}{4} \pi^2 r_{\square}^2$  der Streumassenradius für zylinderförmige Teilchen berechnet wurde. Die endliche Grenzschichtdicke zwischen amorphen und kristallinen Bereichen wird dadurch berücksichtigt, daß man für die Elektronendichteänderung in der Grenzschicht einen gaußförmigen Verlauf annimmt. Für die Intensität für große Streuvektorwerte  $s$  ergibt sich empirisch [234]:

$$I(s) \sim s^{-n} \cdot e^{(-as^p)}, \quad (4.21)$$

<sup>10</sup>Das entspricht einem Streuwinkelbereich  $0,057^\circ < \theta < 1,47^\circ$ .

mit  $a = (\frac{2}{3}\pi d_z)^2$ ,  $d_z$ : Grenzschichtdicke sowie  $n = 3$  und  $p = 1,81$  für spaltverschmierte Messungen.

Die untergrundbereinigte, grenzschichtdickenkompensierte und zum Streuwinkel Null extrapolierte Streukurve setzte sich aus zwei Anteilen zusammen. Ein Anteil bestand aus dem lamellaren Interferenzanteil  $G_1(s)$ , der aus der Abstandskorrelation der in Clustern angeordneten Lamellen herrührte. Der zweite Anteil ist auf die inkohärente Streuung der völlig regellosen Verteilung der Cluster zurückzuführen. Dieser inkohärente Anteil wird auch als sogenannte Gasstreuung bezeichnet [127]. Die Interferenzfunktion  $G_1(s)$  konnte aus dem  $I s^4$ -Verlauf der korrigierten KWRS-Kurve bestimmt werden.

Im Idealfall ist  $G_1(s)$  die Differenz der Intensität  $I(s)s^4$  und der Gasstreu-Intensität  $I_G$  multipliziert mit  $s^4$ .  $I s^4$  oszilliert symmetrisch um diese Kurve und geht für  $s \rightarrow \infty$  in  $I_G$  über. *Fiedel & Wenig* haben ein Verfahren entwickelt, mit einer analytischen Funktion die Gasstreuung bzw. die Bezugskurve zu approximieren [127, 128]. Das notwendige Verhalten<sup>11</sup> der Gasstreu-Intensität wurde durch einen analytischen Ausdruck der Form:

$$I_G(s) = C - D \exp(-As^2) \quad C, D, A > 0$$

erfüllt. Die Höhe D der Gasstreu-Intensität  $I_G$  war festgelegt durch die Asymptote C, die Fläche unter der Kurve  $I s^4$  und den Faktor A:

$$D = \frac{C s_{max} - \int_0^{s_{max}} I s^4 ds}{\int_0^{s_{max}} \exp(-As^2) ds}.$$

C wurde durch die Berücksichtigung der endlichen Grenzschichtdicke  $d_z$  bestimmt. Die Amplitude D der Gasstreu-Intensität wurde durch die Differenz zwischen dem ersten Punkt Y und dem letzten Punkt C der Kurve substituiert. Man erhielt für die Gasstreu-Intensität  $I_G(s)$ :

$$I_G(s) = C - (C - Y) \cdot \exp(-As^2) \quad (4.22)$$

und

$$A = \frac{1}{2} \left[ \frac{\pi}{4} \cdot \frac{C - Y}{C s - \int_0^{s_{max}} I s^4 ds} \right].$$

Dies stellte einen Ausdruck für  $I_G$  dar, der einfach anzupassen war. Die Parameter A, C und D konnten während der Auswertung variiert werden [127, 232].

Die Interferenzfunktion  $G_1(s)$  ließ sich direkt aus dem korrigierten Intensitätsverlauf bestimmen als Differenz  $I s^4 - I_G s^4$ . Die Grenzflächenverteilungsfunktion  $g_1(r)$  wurde aus der Interferenzfunktion durch die Fouriertransformation bestimmt:

$$g_1(r) = \int_0^\infty G_1(s) \cos(2\pi r s) ds. \quad (4.23)$$

<sup>11</sup>Siehe dazu [127, 232].

Da die KWRS-Kurven spaltverschmiert vorlagen, wurde statt Gl. 4.23 unter Verwendung von Bessel-Funktionen zurücktransformiert [131]. Die Transformation mit Hilfe der Besselschen Funktionen lautete:

$$g_1(r) = \int_0^{s_{max}} G_1(s) K(r \cdot s) ds \quad (4.24)$$

wobei

$$K(r \cdot s) = \frac{\pi}{4} \cdot \left( 3 \cdot [J_0(p) - J_2(p)] + \frac{p}{2} \cdot J_3(p) - J_1(p) \right),$$

$$p = 2 \pi r s.$$

Die Auswertung der KWRS-Kurven und die Bestimmung der Grenzflächenverteilungsfunktionen erfolgte computerunterstützt [232]. Anhand des Verlaufs der Grenzflächenverteilungsfunktion wurden die lamellaren Dicken ( $d_c$ ) und die interlamellaren Abstände ( $d_a$ ) sowie die Langperiode  $L$  der iPP-Lamellenstruktur bestimmt. Dies ist in Abb. 4.5 dargestellt. Die ersten beiden Peaks in der Grenzflächenverteilungsfunktion geben die lineare Ausdehnung der Lamellendicke  $d_c$  und des interlamellaren Abstandes  $d_a$  (siehe auch Abb. 2.10 und Abb. 2.12) wieder. Das darauffolgende Minimum repräsentiert die Langperiode  $L = d_c + d_a$ .

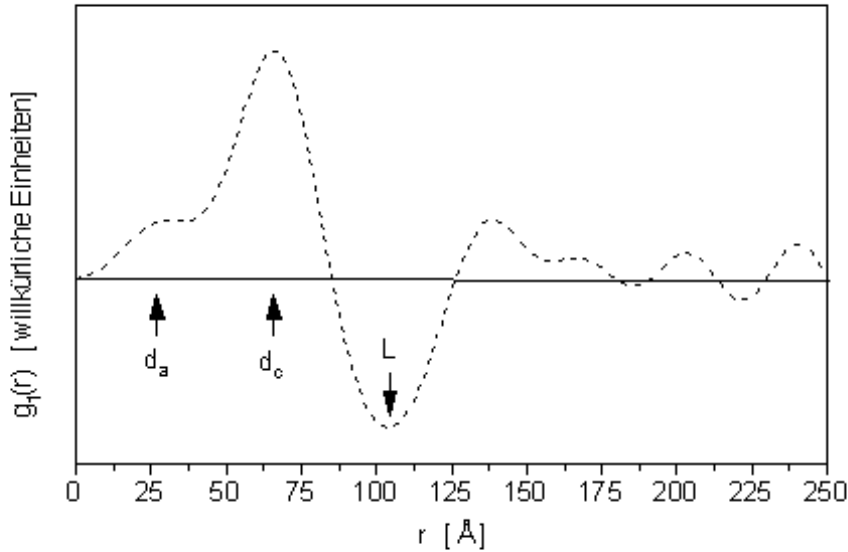


Abb. 4.5: Beispiel einer Grenzflächenverteilungsfunktion von iPP. Die Pfeile zeigen die Lagen der Lamellendicke  $d_c$ , des interlamellaren Abstandes  $d_a$  und der Langperiode  $L$ .

Zusätzlich wurden der Streumassenradius  $r_{\square}$  unter Annahme zylindrischer Streubausteine nach Gl. 4.20 und die endliche Grenzschichtdicke  $d_z$  nach Gl. 4.21 berechnet. Bei Kenntnis der charakteristischen Größen  $d_c$  und  $d_a$

wurde der lineare Kristall-Anteil  $X_l$ , häufig auch als innerer Kristall-Anteil bezeichnet, bestimmt<sup>12</sup>:

$$X_l = \frac{d_c}{d_c + d_a}. \quad (4.25)$$

### 4.4.3 Lichtmikroskopie

Von allen Systemen wurden unter Zuhilfenahme eines Mikrotoms der FA. REICHERT-JUNG Dünnschnitte einer Schichtdicke von 20  $\mu\text{m}$  angefertigt. Diese Dünnschnitte wurden zwischen Objektträger und Deckgläschen mit Kanadabalsam fixiert. Die Gefügestruktur der Systeme konnte so mit dem Lichtmikroskop untersucht werden. Mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung wurden der mittlere Sphärolithenradius  $r$  der iPP-Matrix und die mittlere Größe  $D$  der PE-Einschlüsse ausgemessen.

## 4.5 Modellgrenzflächen

### 4.5.1 Präparation der Modellgrenzflächen

Zur Herstellung der Modellgrenzflächen A/A (A= iPP oder HDPE) und A-X/A (X=f-SEBS oder nf-SEBS) wurden aus iPP und HDPE über das Schmelzpreßverfahren dünne Folien hergestellt. Das Ausgangsmaterial wurde bei 465 bzw. 435 K für iPP bzw. HDPE aufgeschmolzen und dann mit 50 kN Andruckkraft gepreßt. Die Folien A wurden unter Druck mit 5K/Min. auf 390 K (iPP) bzw. 350 K (HDPE) abgekühlt. Danach wurden sie drucklos in einem Wasserbad rasch auf 280 K abgekühlt. Jeweils zwei Folien werden zur Ausbildung einer Modellgrenzfläche verwendet. Auf die Innenseite einer Folie wird nun ein dünner SEBS-Film aufgebracht. Dafür wird eine bestimmte Menge SEBS in ortho-Xylol bei  $T=310$  K aufgelöst. Die Folie muß dabei frei von Kontaminationen sein sowie geschützt und eben auf einer Unterlage liegen. Die Folien mit dem aufgegossenen SEBS-Film, im folgenden mit A-X bezeichnet, wurden drei Tage in einen Trockenofen gelegt, um das Lösungsmittel verdampfen zu lassen.

Jeweils zwei Folien, eine mit einem SEBS-Film auf der Innenseite und eine ohne, wurden in einer Laborpresse nach einem genau festgelegten Temperaturprogramm zu einer Modellgrenzfläche gepresst. Als Parameter wurden eine

---

<sup>12</sup>Bei der Auflösung mehrerer charakteristischer Cluster mit verschiedenen lamellaren Abständen  $d_{c_i}$  und  $d_{a_i}$  wird Gl. 4.25 zu  $X_l = \frac{1}{i} \cdot \sum_i \frac{d_{c_i}}{d_{c_i} + d_{a_i}}$ .

Presstemperatur  $T_{Press}(iPP)=420$  K bzw.  $T_{Press}(HDPE)=395$  K, eine Druckkraft von  $F_{Press}=50$  kN und eine Andruckzeit  $t_{Press}=180$  Minuten verwendet.  $T_{Press}$  ist unterhalb der Schmelztemperatur von iPP bzw. HDPE. Folgende Modellgrenzflächen wurden hergestellt:

- iPP/iPP, iPP-f-SEBS/iPP, iPP-nf-SEBS/iPP
- HDPE/HDPE, HDPE-f-SEBS/HDPE, HDPE/nf-SEBS/HDPE.

Das Zeichen / bezeichnet die Grenzfläche aufgrund des Schmelzpressverfahrens, A-X ist das gegossene Verbundsystem. Die Modellgrenzflächen besitzen somit aufgrund des gewählten Präparationsverfahrens eine Asymmetrie. Im folgenden wird die Seite mit dem aufgegossenen SEBS-Film als Guß-Seite, die andere Seite als Druck-Seite bezeichnet.

#### 4.5.2 Untersuchungen der Modellgrenzflächen

Zur Überprüfung der mechanischen Eigenschaften der Modellgrenzflächen wurden  $90^\circ$ -Schälversuche nach DIN 53282 durchgeführt [237]. Streifen der Länge  $l_{gesamt} = 150$  mm und der Breite  $b = 12$  mm wurden aus den jeweiligen Proben herausgestanzt. Für jedes Modellgrenzflächensystem wurden drei Proben gemessen. Die reale Schälänge betrug 100 mm. Die Proben wurden in einer ZWICK Zugprüfmaschine mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/Min. gezogen. Der Schälwiderstand  $p_r$  wurde gemäß Gl. 4.26 bestimmt [237]:

$$p_r = F_{av} / b, \quad (4.26)$$

wobei die mittlere Schälkraft  $F_{av}$  grafisch anhand des Schreiberausdrucks ermittelt wurde. Die mittlere Schälergie pro Einheitsfläche  $E_{av}$  wurde gemäß Gl. 4.27 bestimmt:

$$E_{av} = F_{av}l/bl. \quad (4.27)$$

Lichtmikroskopische Untersuchungen der Modellgrenzflächen wurden an einem LEITZ METALLUX II Mikroskop durchgeführt. Das Mikroskop wurde in Transmissionsmodus und mit Phasenkontrastfiltern betrieben. Die Innenseiten der geschälten Proben wurden untersucht. Es wurde darauf geachtet, daß die zugehörigen Schälflächen zusammen auf einen Objektträger plaziert wurden. So konnte ein direkter Vergleich der zugehörigen Modellgrenzflächeninnenseiten durchgeführt werden und eine Beeinflussung durch die Asymmetrie der Grenzfläche überprüft werden. Zum Vergleich wurden zusätzlich die Oberflächen ungeschälter iPP- und HDPE-Folien lichtmikroskopisch untersucht.