

Kapitel 6

Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen des Kristallisationskinetischen Verhaltens und der Strukturausbildung der iPP-Matrix diskutiert. Zuerst werden die Ausgangssysteme genau diskutiert. Es wird ein erweitertes Überstrukturmodell für die lamellare Überstruktur der iPP-Matrix aufgestellt und die primäre Keimbildung der iPP-Matrix für die Ausgangssysteme diskutiert. Der Einfluß des PEs auf wichtige charakteristische Größen der iPP-Matrix wird dargelegt.

Die Rolle des SEBS auf die Keimbildung und Strukturausbildung der iPP-Matrix wird zunächst für die binären Blends iPP/SEBS besprochen. Dann werden die Einflüsse auf die ternären Blends iPP/PE/SEBS diskutiert. Es werden Erklärungen für die unterschiedlichen Einflüsse der PE- und SEBS-Typen auf das Verhalten der iPP-Matrix vorgestellt. Ein Vergleich der Ergebnisse mit den Resultaten anderer Untersuchungen ermöglicht eine kritische Analyse bestehender Konzepte und Modelle. Anhand der Ergebnisse und der Diskussion der binären und ternären Blends iPP/SEBS und iPP/PE/SEBS wird ein Modell entwickelt und wichtige Konsequenzen dieses Modells an den Modellgrenzflächen überprüft.

6.1 Ausgangssysteme

6.1.1 Isotaktisches Polypropylen

Das isotherme Kristallisationsverhalten des iPP ist Gegenstand vieler Untersuchungen [238] - [242]. Wird die iPP-Schmelze bei 453 K getempert und dann das isotherme Kristallisationsverhalten im Temperaturbereich von (395-418) K registriert, kann eine überwiegend heterogene instantane primäre Keimbildung

beobachtet werden. Der Avrami-Exponent wird dabei experimentell zu ca. $n = 3$ bestimmt [238, 239]. Wird die Schmelze bei Temperaturen von 473 K und darüber getempert, vollzieht sich ein Wandel in der primären Keimbildung von instanter zu sporadischer Keimbildung [242]. Zuerst wird eine anfangs konstante Keimbildungsrate beobachtet, die mit zunehmender Kristallisationszeit abnimmt. Dies ist in Übereinstimmung mit den in Kap. 5 vorgestellten Ergebnissen und wird in Abb. 6.1 beispielhaft für das Ausgangssystem reines iPP bei einer Kristallisationstemperatur $T=406$ K als Funktion der Zeit dargestellt. Die durchgezogene Linie in Abb. 6.1 stellt die, an den experimentell bestimmten zeitlichen Verlauf der Keimbildung angepaßte Exponentialfunktion¹ (Gl. 4.1) dar:

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

Durch die Temperung der Schmelze bei Temperaturen oberhalb von 473 K wird der sogenannte Memory-Effekt der Schmelze unterdrückt [243]. Die vorliegenden isothermen kristallisationskinetischen Untersuchungen bezüglich der primären Keimbildung weisen darauf hin, daß die primäre Keimbildung in dem hier untersuchten Temperaturbereich von der heterogenen sporadischen Keimbildung dominiert wird. Dies wird durch den Avrami-Exponenten der iPP-Matrix bestätigt, der für beide Methoden einen für die zweidimensionale heterogene Keimbildung charakteristischen Wert zwischen $n = 2$ und $n = 3$ ergibt [78].

Von besonderem Interesse ist die Ursache der heterogenen Keimbildung in der iPP-Matrix. *Rybnikar* konnte zeigen, daß bei der primären heterogenen Keimbildung in iPP zwei Arten von heterogenen Keimen den Kristallisationsprozeß beeinflussen [245]. Als metastabile Keime wurden noch nicht geschmolzene Kristallite in der Schmelze bezeichnet, die durch Kontakt mit Oberflächen fester Heterogenitäten stabilisiert sind. Sie können bei niedrigen Schmelzetemperaturen und/oder kurzen Schmelzzeiten stabil bleiben. Ferner sollen stabile Heterogenitäten wie Katalysatorreste oder sonstige Verunreinigungen unbekannter Herkunft als heterogene Keimzentren agieren. Dies stimmt mit Untersuchungen von *Mercier* überein, der aufgrund experimenteller Beobachtungen die heterogene Keimbildung als die dominierende primäre Keimbildung in Polymeren ansieht [88]. Primäre heterogene Keimbildungsprozesse werden schon durch eine sehr geringe Konzentration von weniger als 0,1 % submikroskopischer Heterogenitäten initiiert.

Die primäre homogene Keimbildung setzt erst bei hoher Unterkühlung ein. In sogenannten Tröpfchenexperimenten wurde festgestellt, daß für die homogene primäre Keimbildung in iPP Unterkühlungen ΔT größer 80 K benötigt werden [144]. Dies wurde durch neue Untersuchungen bestätigt [246] - [248]. Die

¹ N beobachtete Keimzahl zum Zeitpunkt t , N' : maximale Keimzahl nach Beendigung der Keimbildung, t : Beobachtungszeit, t_0 : Induktionszeit, d.h. Differenz zwischen Zeitpunkt der Abkühlung und Beginn der Keimbildung und α : Übergangswahrscheinlichkeit. Der Schnittpunkt mit der Zeitachse t liefert die Induktionszeit t_0 . Die Asymptote repräsentiert die Keimzahl N' nach Beendigung der Keimbildung.

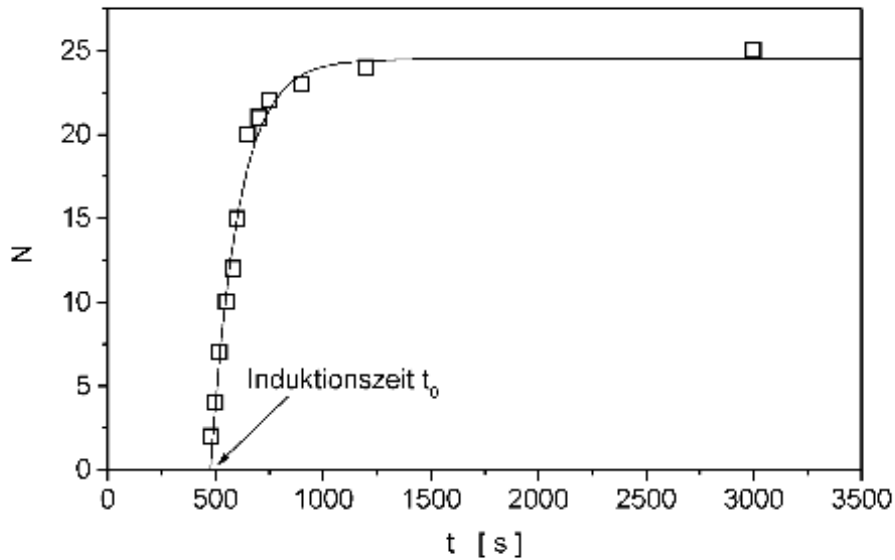


Abb. 6.1: Zeitlicher Verlauf der Keimbildung: Die durchgezogene Linie stellt die Keimzahl als Funktion der Zeit gemäß Gl. 4.1 dar, der Schnittpunkt mit der Zeitachse bezeichnet die Induktionszeit t_0 (\square : experimentelle Keimzahl zum Zeitpunkt t).

isotherme primäre Keimbildung von iPP wurde im Temperaturbereich von (343-413) K untersucht. Analysiert man den Verlauf der primären Keimbildung als Funktion der Kristallisationstemperatur, so kann aufgrund der Untersuchungsergebnisse der Temperaturbereich in drei Bereiche eingeteilt werden [150]. Knapp unterhalb der Schmelztemperatur der iPP-Matrix im Bereich (438-440) K ist eine Lücke, in der keine Keimbildung stattfindet. Im Bereich (388-423) K wird hauptsächlich die primäre heterogene Keimbildung beobachtet. Bei Kristallisationstemperaturen unterhalb von 360 K findet die primäre homogene Keimbildung statt. In der vorliegenden Untersuchung wurde die Keimbildung in einem Temperaturbereich zwischen (400-411) K untersucht. Dies entspricht dem Bereich der dominierend heterogenen Keimbildung.

Mit der Extrapolation² Gl. 4.5:

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

für die Keimdichte M als Funktion der isothermen Kristallisationstemperatur wurde die sogenannte Sättigungskeimdichte M_0 bestimmt. Gl. 4.5 liefert im Temperaturbereich um 400 K Werte für die Sättigungskeimdichte M_0 , die den maximalen Werten für die primäre heterogene Keimbildung entsprechen. Mehrere Untersuchungen beschäftigen sich mit dem Verlauf der Keimdichte der iPP-Matrix als Funktion der Temperatur [246]- [248]. Von hohen Kristallisationstemperaturen ausgehend nimmt mit abnehmender Temperatur die

² M : Keimdichte bei der Kristallisationstemperatur T , M_0 : Sättigungskeimdichte.

Keimdichte monoton zu und läuft im Bereich 383 K bis hinunter zu 363 K in einen Sättigungsbereich hinein. Dieser Plateau-Wert für M wird in der vorliegenden Untersuchung als maximale Keimdichte M_0 der primären heterogenen Keimdichte der iPP-Matrix interpretiert. Die Bestimmung von M_0 anhand der experimentell bestimmten Keimdichten ist in Abb. 6.2 für das Ausgangssystem iPP dargestellt. Mit weiter abnehmender Kristallisationstemperatur sollte M wieder stark ansteigen, da dann die homogene Keimbildung einsetzt [150]. Dies wird jedoch nicht in Gl. 4.5 berücksichtigt und zeigt, daß die Extrapolation zur Bestimmung von M_0 nur in dem Temperaturbereich der heterogenen sporadischen Keimbildung verwendet werden darf. Die Identifizierung von M_0 als die durch die heterogene Keimbildung initiierte maximale Keimdichte in der iPP-Matrix erlaubt erst die Diskussion des Keimbildungsverhaltens mit M_0 als charakteristischer Größe.

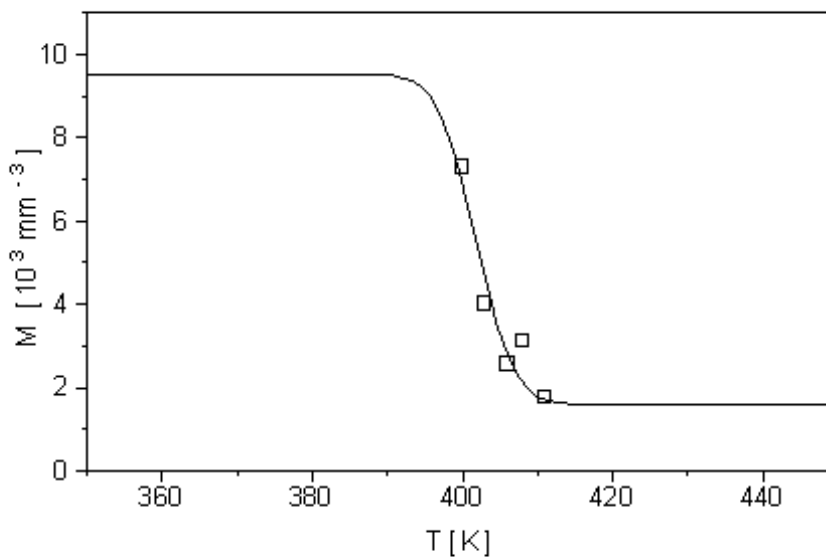


Abb. 6.2: Extrapolation zur heterogenen Sättigungskeimdichte M_0 für das System iPP. Die durchgezogene Linie (—) stellt die Extrapolation auf die Sättigungskeimdichte gemäß Gl. 4.5 dar (\square : experimentell bestimmte Keimdichte M für die jeweilige isotherme Kristallisationstemperatur).

Mit den Ergebnissen der DTA-Messungen konnte das Schmelz- und Kristallisationsverhalten der iPP-Matrix analysiert werden. Die Schmelzkurve des iPP zeigt einen relativ breiten Schmelzbereich, der quantitativ durch die Differenz von extrapolierte Offset-Temperatur T_M^{Offset} und Peaktemperatur des Schmelzens T_M dargestellt wird. Als Ursache des breiten Schmelzbereichs wird eine breite Kristallitgrößenverteilung in der iPP-Matrix angesehen. Die Kristallite in der iPP-Matrix schmelzen größenkonsekutiv [249]. Mit zunehmender Kristallitgröße verschiebt sich der Schmelzpunkt zu höheren Werten, d.h. kleine Kristallite schmelzen bei relativ niedrigen Temperaturen, größere Kristallite

bei höheren Temperaturen. Dieses Schmelzverhalten ermöglicht auch die Bestimmung der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_M^0 gemäß dem Hoffmann-Weeks Plot [186]. Durch die höhere Kristallisationstemperatur verläuft der Kristallisationsprozeß langsamer und die Anlagerungsprozesse verursachen weniger Defekte in den Kristallstrukturen, so daß die Kristallitgröße zunimmt. Durch die zunehmenden Lamellendicken verschiebt sich die Schmelztemperatur T_p^M zu höheren Temperaturen. Dies wird durch Ergebnisse der Kleinwinkelröntgenstreuung bei temperaturabhängigen Messungen bestätigt [149]. Die Langperiode verschiebt sich zu höheren Werten, was auf das Anwachsen der Lamellendicke zurückzuführen ist. Der in der vorliegenden Untersuchung für die iPP-Matrix bestimmte Wert von 456 K für die Gleichgewichtsschmelztemperatur T_M^0 stimmt mit den Werten anderer Arbeitsgruppen sehr gut überein [146, 149].

Auch die lamellare Überstruktur der iPP-Matrix zeigt eine breite Verteilung der Lamellendicken (d_c) und der interlamellaren Abstände (d_a) auf. Untersuchungen an iPP-Folien, die bei der Herstellung unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten und Temperaturren und -zeiten unterworfen waren, zeigten, daß das iPP durch unterschiedliche thermische Behandlung verschiedene lamellare Überstrukturen ausbildet [250]. Die schnell abgekühlten Proben besitzen Langperioden im Bereich 11 nm, die langsam abgekühlten und getemperten Proben besitzen Langperioden bis zu 18 nm. Dies ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung.

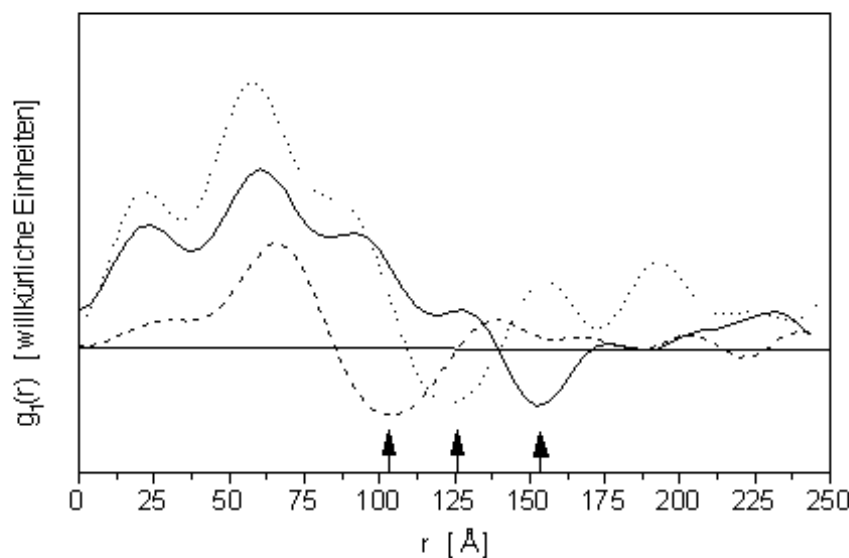


Abb. 6.3: Grenzflächenverteilungsfunktionen unterschiedlicher iPP-Proben: langsam abgekühlt (—), schnell abgekühlt (---) und industriell gefertigt (· · ·). Die Pfeile zeigen die jeweilige Lage der Langperiode.

Tabelle 6.1: Überstrukturdaten unterschiedlich hergestellter iPP-Proben.

System	cluster 1 ^a [nm]	cluster 2 [nm]	cluster 3 [nm]	r_{\square} ^b [nm]	L_p [nm]	d_z [nm]	X_l [%]
iPP	2,2/6,0/8,2	6,0/6,0/12,0	6,0/9,4/15,4	11,0	15,5	1,4	61
iPP(A) ^c	3,0/6,6/9,6	- ^d	-	11,4	10,0	1,1	70
iPP/HDPE(A)	3,0/6,8/9,8	-	-	13,2	10,5	0,9	69
iPP ^e	2,0/5,2/7,2	5,2/5,2/10,4	5,2/8,0/13,2	9,7	13,2	1,2	61

^aDie Zahlen geben die Werte für den interlamellaren Abstand d_a , die Lamellendicke d_c und die Langperiode L für die betreffende Lamellenclusterstruktur an.

^b r_{\square} : Streumassenradius bei zylindrischer Geometrie der Streustruktur, L_p : Langperiode, d_z Grenzschichtdicke nach Porod, X_l linearer Kristallanteil.

^cDie Proben iPP(A) und iPP/HDPE(A) sind mechanisch gemischt und nach dem Schmelzpressen rasch in kaltem Wasser abgekühlt.

^dEs wurden keine weiteren Clusterstrukturen aufgelöst.

^eMechanisch gemischt, anschließend Spritzgußverfahren.

In Abb. 6.3 sind die Grenzflächenverteilungsfunktionen dreier unterschiedlich hergestellter und mit unterschiedlichen Abkühlraten auskristallisierter iPP-Proben³ gezeigt. Es zeigt sich, daß u.a. abhängig von der Abkühlbedingung unterschiedliche Grenzflächenverteilungsfunktionen erhalten werden. Die Analyse der KWRS-Kurven der iPP-Proben zeigt, daß die unterschiedlichen Herstellungsverfahren mit verschiedenen Abkühlraten zu unterschiedlichen Überstrukturabständen der Lamellenstruktur der iPP-Matrix führen und auch aufgelöst werden können. Die Pfeile in der Abbildung zeigen die Verschiebung der Langperiode.

Die rasch abgekühlte iPP-Probe iPP(A) weist eine Überstruktur auf, die durch nur eine Lamellenclusterstruktur dargestellt werden kann. Dies kann aus der Tabelle 6.1 entnommen werden, in der die charakteristischen Überstrukturdaten der nach dem Standardverfahren hergestellten, d.h. Lösungsgemisch und langsames Abkühlen, und der unterschiedlich präparierten Proben, hier mechanisches Mischen und rasches Abkühlen, aufgelistet sind. Die Langperiode der abgeschreckten Probe ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Resultaten anderer Untersuchungen [250]. Die breite Verteilung der Lamellendicken und der interlamellaren Abstände der langsam abgekühlten iPP-Proben kann in eine trimodale Verteilung dreier mittlerer lamellarer Strukturen aufgelöst werden. Die so bestimmten charakteristischen Abstände der Überstruktur der iPP-Matrix stimmen sehr gut mit den Abständen überein, die aus Modellrechnungen, basierend auf dem Stapelmodell, durchgeführt wurden [122]. Untersuchungen an den Systemen iPP und PE lieferten ähnliche Werte für die Überstrukturparameter der iPP-Matrix [133]. Weitere Untersuchungen der Überstruktur der iPP-Matrix mittels KWRS liefern gleiche Lamellendicken und interlamellare Abstände [250, 270].

³Siehe auch Tab. 4.3 auf S. 44.

Interessant ist, daß der lineare Kristallanteil X_l der abgeschreckten iPP-Probe höher ist als der der langsam abgekühlten Proben. Der lineare Kristallanteil, häufig auch als innerer Kristallanteil bezeichnet, repräsentiert den Kristallanteil innerhalb des Lamellenstapels. Der Volumen-Kristallanteil X_c aus den Weitwinkelröntgenmessungen stellt das Verhältnis des von den kristallinen Bereichen eingenommenen Volumens zum Gesamtvolumen dar. Der gegenüber den langsam abgekühlten Proben höhere Wert für X_l in den abgeschreckten Proben läßt darauf schließen, daß die innere Struktur der Lamellencluster der abgeschreckten Probe iPP(A) eine bessere innere Ordnung besitzt. Dies läßt sich durch die aufgrund des raschen Abkühlens unterdrückten Prozesse während der sekundären Kristallisation erklären.

Simultane Kleinwinkel- und Weitwinkel-Röntgenuntersuchungen des Kristallisationsprozesses teilkristalliner Polymere zeigten, daß die drei möglichen Mechanismen der sekundären Kristallisation gleichzeitig auftreten können [251]. Das sind die Bildung neuer Lamellenstapel zwischen den schon vorhandenen, die Zunahme der Lamellendicke und die Bildung neuer Kristalle. Dies ist in Abb. 6.4 dargestellt. Durch das Auftreten neuer Lamellenstapel zwischen den schon vorhandenen werden neue Clusterstrukturen mit eigenen charakteristischen Abständen gebildet. Die Zunahme der Lamellendicke führt bei einer gegebenen Clusterstruktur nicht zur Vergrößerung der Langperiode, sondern zur Änderung der lamellaren Dicke d_c und der interlamellaren Abstände d_a und damit auch zu einer Zunahme von X_l . Durch die Bildung neuer Kristalle ändert sich die Langperiode. Durch die Bildung neuer Kristalle zwischen den alten und die Bildung neuer Lamellenstapel zwischen schon vorhandenen Lamellenstapeln entstehen für die Clusterstrukturen charakteristische mittlere Abstände d_a und mittlere Lamellendicken d_c mit jeweils charakteristischem X_l , im Mittel bleibt X_l jedoch unverändert. Durch die sekundären Kristallisationsprozesse nimmt X_c jedoch leicht zu.

Die langsam abgekühlten Proben weisen durch die sekundären Kristallisationsmechanismen zusätzliche lamellare Dicken und interlamellare Abstände auf. Das Resultat ist eine breite Verteilung von Lamellenclusterstrukturen, die mit der KWRS-Analyse in eine trimodale Verteilung aufgelöst werden. Durch Abb. 6.4 läßt sich auch das Vorhandensein von drei mittleren Clusterstrukturen leichter interpretieren. Diese Clusterstrukturen beschreiben die durch die primäre und sekundäre Kristallisation komplex ausgebildete lamellare Überstruktur der iPP-Matrix. Die drei aufgelösten Clusterstrukturen der langsam abgekühlten Proben sind keine räumlich getrennten, individuellen Strukturen in der iPP-Matrix, sondern stellen ineinander übergehende Strukturen in einer dicht gepackten Lamellenclusterstruktur dar. Dies steht nicht im Widerspruch zu den in Kapitel 2 beschriebenen Grundlagen des Lamellenclustermodells, die das teilkristalline, dichtgepackte System iPP als räumlich isotropes, verdünntes Clustergas behandeln. Für den Röntgenstrahl stellen die aufgelösten Strukturen unabhängige Clustergruppen in einer ansonsten regellosen Matrix dar. Das liegt daran, daß schon eine Verkippung der Lamellen größer als 1,2 Grad innerhalb einer realen Clusterstruktur die Orientierung des Clusters zerstört [252].

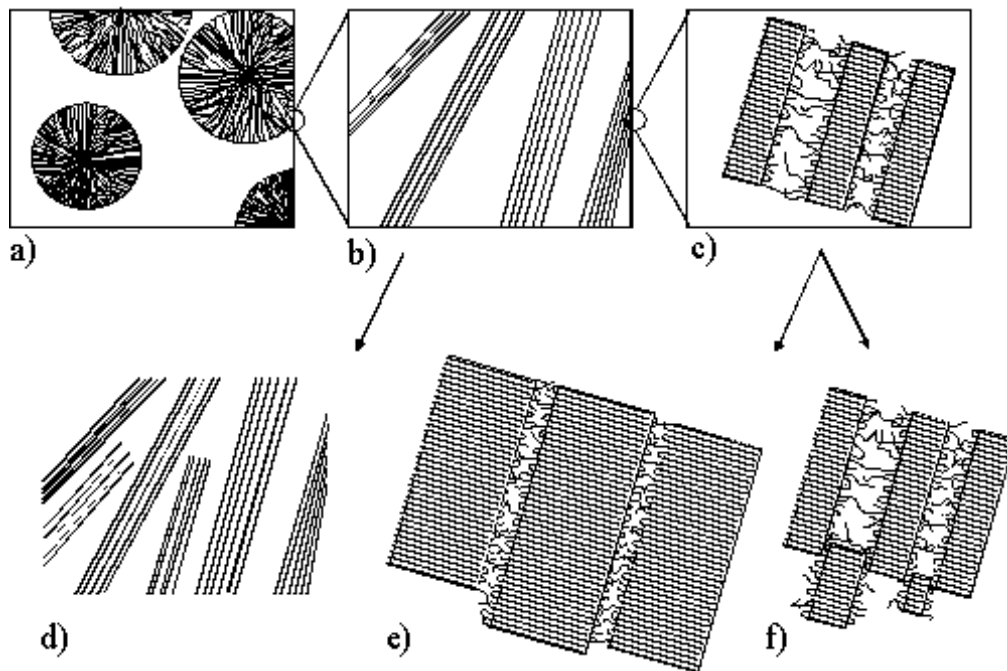


Abb. 6.4: a) - c) zeigen die durch die primäre Kristallisation gebildeten Strukturen: a) sphärolithische Überstrukturen, b) interfibrillare Zwischenräume und c) Lamellencluster. d) - f) zeigen die während der sekundären Kristallisation auftretenden strukturellen Änderungen: d) Bildung neuer Lamellenstapel, e) Zunahme der Lamellendicke sowie f) Bildung neuer Kristallite.

Diese Struktur stellt dann für den Röntgenstrahl keine korrelierte Lamellenclusterstruktur mehr dar.

Frühere Untersuchungen haben gezeigt, daß die Stapelhöhe⁴ mit Hilfe der Grenzflächenverteilungsfunktion nur abgeschätzt werden kann und relativ unsichere Werte liefert [127]. Aus der Stapelhöhe kann man durch Division mit der Langperiode die Anzahl N der Lamellen innerhalb der Clusterstruktur bestimmen. Es wurden im Mittel Werte um $N = 2$ bestimmt [127]. In der vorliegenden Untersuchungen sind ebenfalls relativ kleine Werte für die Anzahl lagekorrelierter Lamellen innerhalb eines Clusters bestimmt worden. Abhängig von der jeweiligen Clusterstruktur wurden für N Werte zwischen 2 und 4 ermittelt. Dies kann folgendermaßen erklärt werden. Die Aufhebung der Korrelation der Lamellen innerhalb einer Clusterstruktur durch sekundäre Kristallisationsprozesse führt zu einer scheinbar geringeren Ausdehnung der Lamellenclusterstrukturen und somit zu einer zu kleinen Stapelhöhe der Lamellencluster im Vergleich zu den Ergebnissen anderer Untersuchungsmethoden. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen mehrere aufeinanderfolgende, lagekorrelierte Lamellen von $N = 4$ bis $N = 10$ Lamellen innerhalb einer Clusterstruktur [124]. Dies weist auf deutlich größere Stapelhöhen hin.

⁴Die Stapelhöhe eines Lamellenclusters ist der gemittelte Durchmesser des Lamellenclusters senkrecht zu den Lamellendeckflächen der Lamellen innerhalb des Clusters. Sie wird auch als longitudinaler Durchmesser bezeichnet.

Durch das rasche Abkühlen der Proben von 433 K auf 298 K wird der Kristallisationsprozeß durch die Einschränkung der Beweglichkeit der Kettensegmente stark behindert. Dies führt zu einer Beeinträchtigung der schon beschriebenen sekundären Kristallisationsprozesse. Für das iPP(A) wird deshalb nur eine, aber dafür breite unimodale Verteilung der Lamellenclusterstruktur aufgelöst. Die beim langsamen Abkühlprozeß aufgrund sekundärer Kristallisationsprozesse entstehenden zusätzlichen lamellaren Strukturen sind für das iPP(A) nicht auflösbar. Durch die in der vorliegenden Untersuchung verwendete Analyse und Interpretation der KWRS wird die lamellare Überstruktur der iPP-Matrix sehr gut charakterisiert. Das auf den Ergebnissen der KWRS basierende Modell der lamellaren Überstruktur der iPP-Matrix ist in Abb. 6.5 dargestellt.

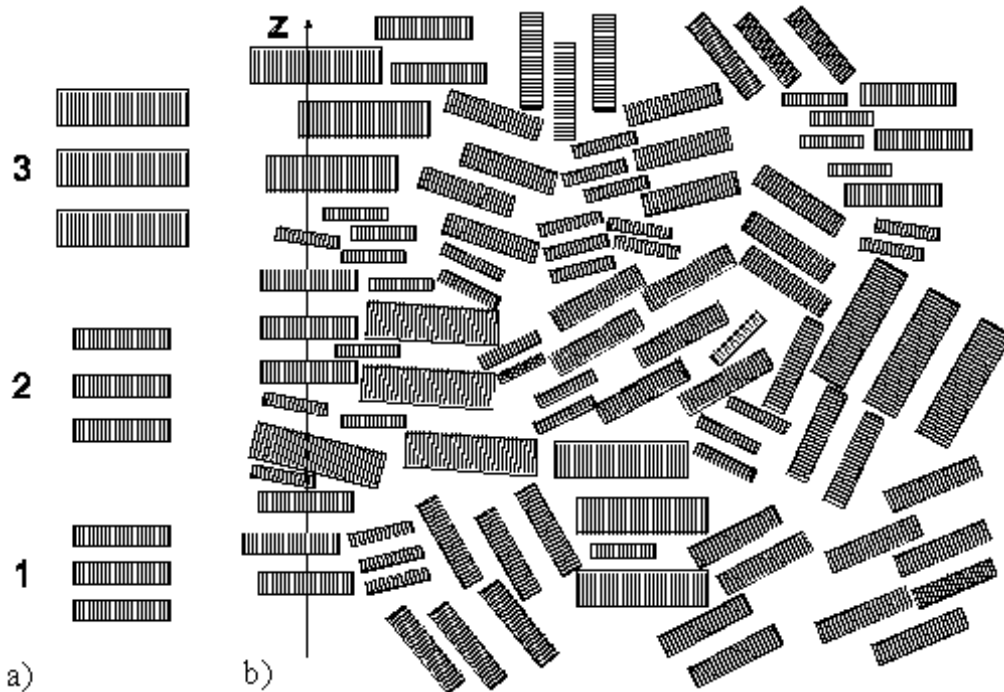


Abb. 6.5: Erweitertes lamellares Überstrukturmodell der iPP-Matrix: a) die drei individuellen Cluster 1, 2 und 3, b) ihre gemäß dem erweiterten Lamellenclustermodell reale Anordnung in der iPP-Matrix, z gibt die Richtung des primären Röntgenstrahls an.

Weitere Ergebnisse, die im Anhang in den Tabellen A.13 und A.14, aufgeführt sind, unterstützen das aufgestellte Überstrukturmodell. Die schnell abgekühlten Proben besitzen einen niedrigeren Volumen-Kristallanteil als die langsam abgekühlten Proben. Größere Werte für den Gitterstörungsparameter g_{II} der Proben weisen auf eine durch das Abschrecken gestörte Ausbildung der kristallinen Bereiche hin. Auch nimmt die Ausdehnung der Mosaikblockgröße D_{110} ab. Das rasche Abkühlen führt zu einer deutlichen Abnahme des mittleren Sphärolithenradius der iPP-Matrix. Durch die hohe Unterkühlung kann der Bereich der primären homogenen Keimbildung erreicht werden. Neben den durch die heterogene Keimbildung initiierten Sphärolithen treten auch durch die homogene Keimbildung initiierte Sphärolithe auf. Die abgeschreckten Proben

besitzt eine höhere Glasübergangstemperatur. Durch die rasche Abkühlung wird die gerade auskristallisierende iPP-Matrix in einem Nichtgleichgewichtszustand eingefroren. Dies hat einen relativ hohen Anteil der sogenannten *rigid amorphous phase* zur Folge [196, 198]. Die vielen kleinen Kristallite führen zu einem relativ hohen Anteil amorpher Materialien an den Wachstumsflächen. Der Kristallisationsprozeß wird jedoch durch das Abschrecken behindert, so daß dieser Anteil amorpher Materialien zwar eine gewisse Ordnung besitzt, aber einen Übergangszustand zwischen amorph und kristallin dargestellt [197]. Sekundäre Kristallisationsprozesse oder andere Relaxationsprozesse können aufgrund der niedrigen Temperaturen nicht mehr auftreten und führen so auch in der amorphen Phase zu einem Nichtgleichgewichtszustand.

Die Ergebnisse der Weitwinkelröntgenstreuungen zeigen, daß die Proben isotrop auskristallisieren. Es wurde keine Orientierung festgestellt. Auch konnte kein meßbarer Anteil der β -Modifikation registriert werden, sowohl für die nach dem Standardverfahren präparierten Proben als für die Vergleichsproben. Die iPP-Matrix kristallisiert in der monoklinen α -Modifikation aus.

6.1.1.1 Zusammenfassung

Folgende Ergebnisse können für das Ausgangspolymer iPP festgehalten werden:

- In dem gewählten Temperaturbereich ist die primäre Keimbildung des untersuchten iPPs die dominierend sporadische heterogene Keimbildung.
- Die Sättigungskeimdichte M_0 stellt die maximale, durch die in der iPP-Matrix vorhandenen Heterogenitäten initiierte Keimdichte dar. Der Gültigkeitsbereich der Extrapolation nach Gl. 4.5 muß deshalb auf den Temperaturbereich der heterogenen Keimbildung beschränkt bleiben.
- Die in vorliegender Arbeit hergestellten iPP-Proben sind isotrop. Es konnte mit WWRS keine Orientierung festgestellt werden. Die iPP-Matrix kristallisiert in der monoklinen α -Modifikation aus.
- Die lamellare Überstruktur der iPP-Matrix wird durch drei Clusterstrukturen mit jeweils typischen mittleren Lamellendicken und interlamellaren Abständen beschrieben. Die Existenz einer multimodalen Clusterstruktur mit jeweils charakteristischen mittleren Lamellendicken d_c und interlamellaren Abständen d_a sowie der Langperiode L ist eine Konsequenz des Auftretens sekundärer Kristallisationsprozesse.
- Durch Variation der Abkühlgeschwindigkeit während des Herstellungsprozesses werden gezielt andere Überstrukturen der iPP-Matrix erzeugt und sowohl qualitativ als auch quantitativ mittels KWRS aufgelöst. Das

entwickelte Überstrukturmodell kann diese Strukturen erklären und wird somit bestätigt. Die charakteristischen lamellaren Abstände der iPP-Strukturen sind in ausgezeichneter Übereinstimmung mit Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen.

6.1.2 Isotaktisches Polypropylen/Polyethylen

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß die Zugabe von PE zur iPP-Matrix sowohl die Kristallisationskinetik wie die Strukturausbildung der iPP-Matrix beeinflußt. Als erstes wird die Beeinflussung der isothermen Kristallisationskinetik der iPP-Matrix durch Zugabe von PE diskutiert. Zunächst fällt die Verschiebung der Induktionszeit der iPP Keimbildung zu niedrigeren Werten in den Blends iPP/PE auf. Mögliche Ursachen dieses Effekts werden im folgenden diskutiert.

Untersuchungen des Kristallisationsverhaltens und der Morphologie von PP/PE-Blends zeigen, daß kleine PE-Kristallite in der Schmelze deutlich oberhalb der PE-Schmelztemperatur, abhängig vom PE-Typ, im Bereich zwischen (383-413) K existieren können [253]. Bei Temperaturen der Polymerschmelze unterhalb 428 K sind einige PE-Sphärolithe in diesem Temperaturbereich noch stabil und führen zu einem Auskristallisieren der PE-Phase ohne Auftreten einer Induktionsperiode. Bei Schmelze-Temperaturen im Bereich 493 K sind jedoch alle PE-Kristallite geschmolzen. In der Schmelze noch existierende PE-Kristallite können also für die vorliegende Untersuchung aufgrund der hohen Temperatur der Schmelze vor Beginn der isothermen Kristallisation ausgeschlossen werden.

Rybnikar diskutierte das Vorhandensein von gestreckten PE-Ketten in der PE-Schmelze in einem iPP/PE-Blend als mögliche Ursache von Heterogenitäten [253]. Diese orientierten Strukturen können während des Schmelzpreßprozesses an den Phasengrenzen zwischen iPP und PE entstehen. *Rault* hält jedoch das Auftreten solcher Strukturen und somit ihren Einfluß bei einer relaxierten iPP-Schmelze bei Temperaturen um 493 K als sehr unwahrscheinlich [243].

Eine Erklärung der beobachteten Abnahme der Induktionszeit t_0 liefert die Nichtmischbarkeit von iPP und PE und somit die Existenz von zwei Phasen mit ausgeprägten Phasengrenzen in der Schmelze. *Wool* untersuchte die Ausbildung von nichtmischbaren, kristallinen Grenzflächen [49]. Die Formation der Grenzfläche iPP/PE geschieht in fünf Stufen: (1) der Umordnung der Kettenkonformation an der Phasengrenze, (2) der Benetzung und (3) Interdiffusion an der Phasengrenze, (4) der Kristallisation und schließlich (5) der Verfestigung. Die Umordnungsphänomene an der Grenzfläche sind eine Konsequenz der Relaxationen an der Phasengrenze der nichtmischbaren Polymere iPP und PE. Sie beinhalten Änderungen der Konformationen der grenznahen Molekülketten und somit Änderungen der Kettenendenverteilung an der Phasengrenze und Segregation von Verunreinigungen und niedermolekularen Spezies sowie möglichen Nukleierungsmitteln.

Die Umordnung bzw. Neuordnung der Molekülketten an der Phasengrenze be-

zieht auch die Nichtgleichgewichts-Konformationszustände der Ketten in der Schmelze aufgrund der sogenannten Reflexionsbedingung⁵ mit ein. Das Gaußsche Molekülknäuel mit einer bestimmten Ausdehnung, dargestellt z.B. durch den Faden-End-zu-End-Vektor, wird gestaucht. Die reduzierte Entropie der grenzflächennahen Molekülketten erlaubt einerseits eine begrenzte Interdiffusion an der nichtmischbaren Grenzfläche. Andererseits kann die Deformation der Molekülknäuel zu einer besonderen Orientierung der grenzflächennahen Molekülketten untereinander und somit zur Verbesserung der Molekularkeimbildung führen. Dies kann die Verschiebung der Induktionszeit t_0 zu kleineren Zeiten in den Blends iPP/PE erklären.

Durch die Zugabe von PE, unabhängig ob LLDPE oder HDPE, erhöht sich die Keimbildungshalbwertzeit t_n ; die Keimdichte M wird deutlich herabgesetzt. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen [246, 247, 256]. Als Ursache wird ebenfalls die Segregation von Heterogenitäten aus der iPP-Schmelze in die PE-Phase an der Phasengrenze der beiden nichtmischbaren Komponenten angesehen. Die beobachtete Abnahme der Keimdichte der iPP-Matrix durch Zugabe von PE spiegelt sich auch in der Sättigungskeimdichte M_0 wider. Dies ist in Abb. 6.6 gezeigt. Die Zugabe von PE führt zu einer deutlichen Abnahme von M_0 . Zusätzlich zur Abnahme von M_0 verschiebt sich die zugehörige Temperatur T_{M_0} , bei welcher $M_0/2$ erreicht wird, zu niedrigeren Werten.

Die Untersuchung der primären Keimbildung in iPP-Blends mit Polyethylen geringer Dichte (LDPE) zeigte, daß die Anzahl der iPP-Sphärolithe mit zunehmendem PE-Gehalt deutlich abnimmt [246]. Weiterführende Untersuchungen mit variierender Mischungsdauer der Komponenten und wiederholtem Mischprozeß zeigten, daß als Ursache der Abnahme der Keimdichte des iPP/LDPE-Blends die Migration von Heterogenitäten aus der iPP- in die PE-Phase während der Mischphase anzusehen ist. Als treibende Kraft für diesen Prozeß wird die Differenz der Grenzflächenenergien der Heterogenitäten in der Schmelzphase von iPP bzw. LDPE angesehen.

Der Einfluß des HDPEs auf das Keimbildungsverhalten des iPPs wurde u.a. von *Bartczak* untersucht [247]. Es zeigte sich ein komplexeres Verhalten als bei Zugabe von LDPE, wohl aber mit derselben Tendenz. Während des Mischungsprozesses wandern Heterogenitäten aus der iPP- in die HDPE-Phase. Oberhalb von isothermen Kristallisationstemperaturen von 400 K nimmt die iPP-Keimdichte deutlich ab, bei Kristallisationstemperaturen unterhalb von 400 K klar zu. Es zeigte sich, daß neben den in einer Polymerschmelze vorhandenen Heterogenitäten zusätzlich zugegebene Nukleierungsmittel ebenfalls in die PE-Phase wandern. Als treibende Kraft wurde ebenfalls die Differenz der

⁵Da die Komponenten nichtmischbar sind, besteht eine mehr oder minder scharfe Phasengrenze, d.h. die Kettensegmente der Komponente A_i werden an der Phase reflektiert, es besteht nur eine geringe Eindringtiefe. Dieses Konzept ist in Kapitel 2 vorgestellt worden, siehe auch Abb. 2.3.

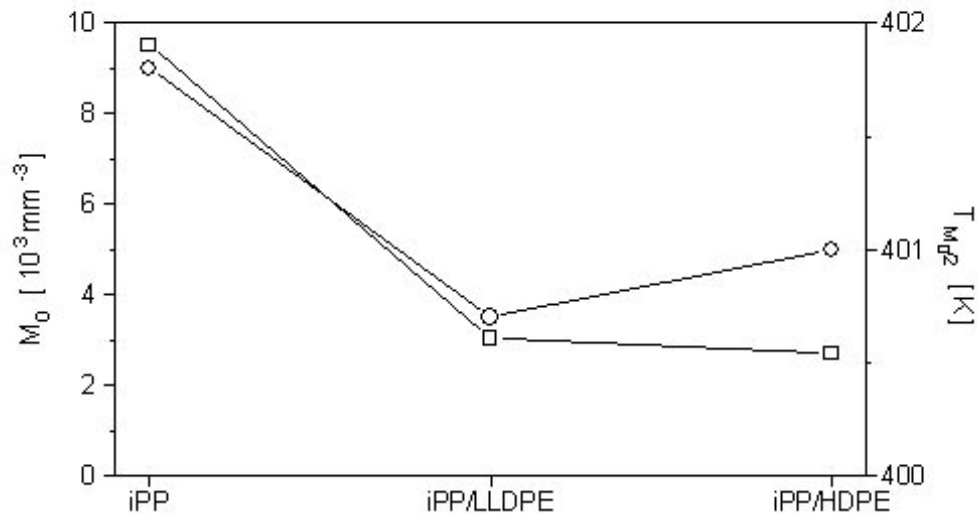


Abb. 6.6: Sättigungskeimdichte M_0 und zugehörige Temperatur $T_{G_{max}}$ der iPP-Matrix für die Ausgangssysteme iPP, iPP/LLDPE und iPP/HDPE (□: M_0 , ○: $T_{M_0/2}$).

Grenzflächenenergien zwischen Nukleierungsmittel und Schmelze, jeweils iPP oder HDPE, angesehen. Bei Temperaturen oberhalb 400 K kristallisiert das HDPE nicht, die in der HDPE-Schmelze vorhandenen Keime sind somit für den primären Keimbildungseffekt der iPP-Matrix verloren. Bei Temperaturen unterhalb 400 K kristallisiert das HDPE, durch die Anreicherung mit Heterogenitäten erhöht sich die Kristallisationsrate des HDPE [253]. Die vielen HDPE-Kristallite wirken für die iPP-Matrix als Keimbildungszentren, und dies erklärt die Erhöhung der Keimdichte in diesem Temperaturbereich. In der vorliegenden Untersuchung wurde bei Temperaturen ≥ 400 K das Kristallisationsverhalten des Blends iPP/HDPE untersucht, so daß ein Anwachsen von M nicht beobachtet wurde. Die Keimbildung in dem iPP/LLDPE- und iPP/HDPE-Blend ist trotz Abnahme von M und der Verschiebung von t_n zu höheren Werten aufgrund des Bereichs der Kristallisationstemperaturen eine dominierend sporadisch heterogene Keimbildung. Die Art der Keimbildung ändert sich nicht. Das wird durch den experimentell bestimmten Avrami-Exponenten bestätigt. Durch die Segregationsprozesse der Heterogenitäten nimmt die Gesamtkristallisationsrate ab. Dies wird durch die Zunahme der Kristallisationshalbwertzeit belegt.

Daß die Migration von Heterogenitäten während des Schmelzprozesses eine Erklärung für die beobachtete Abnahme der Keimdichte ist, wurde durch die Substitution der PE-Komponente durch ein anderes Polymer, ataktisches Polystyrol (aPS), bestätigt [93]. Hier ist eine Zunahme der iPP-Keimdichte mit

zunehmendem aPS-Gehalt zu beobachten. Die treibende Kraft der Migration wird durch die Differenz der Grenzflächenenergien zwischen Heterogenität und iPP- bzw. aPS-Schmelze angesehen. PS und PE besitzen unterschiedliche Werte für die Grenzflächenenergien, so daß in dem Blend iPP/aPS die iPP-Matrix angereichert wird.

Der Einfluß der PE-Phase auf das Kristallisationsverhalten der iPP-Matrix läßt sich auch durch das Verhalten der Sphärolithenwachstumsgeschwindigkeit G der iPP-Matrix untersuchen [99, 100]. Die experimentell bestimmten G -Werte für iPP stimmen sehr gut mit Ergebnissen anderer Untersuchungen überein [257]. Durch Zugabe der PE-Komponente wird aber die Wachstumsrate der iPP-Matrix beeinflusst, für die niedrigste Kristallisationstemperatur ist eine deutliche Abnahme, für die höheren Temperaturen eine Erhöhung von G bei Zugabe von LLDPE zu beobachten. Die Wachstumsrate in nichtmischbaren Polymersystemen sollte sich jedoch gegenüber dem Verhalten des Ausgangssystems, hier iPP, nicht unterscheiden [3]. Welche möglichen Prozesse können während der Transformation der Schmelze die Wachstumsrate G beeinflussen? Die Diffusion der kristallisierfähigen Kettensegmente in der Polymerschmelze zur Wachstumsfront bestimmt die Wachstumsrate mit. Die Existenz fremder Einschlüsse entlang des Kristallisationsweges kann die Ausbreitung der Wachstumsfront behindern. Ein bestimmter Anteil an Energie muß aufgebraucht werden, um Verdrängen, Einbau oder Deformation der zweiten Komponente durch das Vordringen der Wachstumsfront der iPP-Matrix zu ermöglichen. Der Energieverlust durch die Deformation der Einschlüsse der zweiten Komponente ist jedoch so gering, daß die dadurch bedingte Abnahme von G nicht meßbar ist [99]. Das Verdrängen einer in der iPP-Matrix fein verteilten Minorphase, in unserem Fall PE, durch die iPP-Wachstumsfront kann aber einen Einfluß auf G haben. Ist G , bedingt durch hohe isotherme Kristallisationstemperaturen niedrig, wird der Einbau der Minorphase in die Sphärolithenstruktur durch oberflächenthermodynamische Faktoren beeinflusst. Bei einer hohen Wachstumsrate, z.B. durch niedrige Kristallisationstemperaturen realisierbar, kann es zu einem Verdrängen bzw. einer Deformation der Minorphase an der Wachstumsfront kommen. Dieser Prozeß verbraucht einen gewissen Energieanteil. Es wird dann eine Abnahme der Wachstumsrate G bei niedrigen Kristallisationstemperaturen erwartet [176]. Untersuchungen zeigten, daß der Einfluß des Verdrängens stark abhängig ist von der Größe der Einschlüsse der Minorphase. Eine Erhöhung des mittleren Durchmessers der Einschlüsse der Minorphase von $0,7 \mu\text{m}$ auf $1,4 \mu\text{m}$ führt zu einer deutlichen Herabsetzung des Einflusses. Auch zeigt sich eine starke Temperaturabhängigkeit. Erst bei Kristallisationstemperaturen $T \leq 398 \text{ K}$ konnte eine Abnahme von G beobachtet werden [99].

Eine experimentelle Untersuchungen von *Martuscelli* über den Einfluß der Einschlüsse der Minorphase LDPE auf das Verhalten von G zeigten, daß die PE-Einschlüsse in der iPP-Matrix keinen Einfluß auf G haben [100]. In dieser Arbeit wurde jedoch als niedrigste Kristallisationstemperatur $T = 402 \text{ K}$ verwendet. Unsere Ergebnisse zeigen aber für LLDPE bei 400 K eine deutliche Ab-

nahme der Wachstumsrate G . Dieses Phänomen wird durch Deformations- und Verdrängungsprozesse der LLDPE-Einschlüsse während des Wachstumsprozesses erklärt. Das in der vorliegenden Untersuchung verwendete LLDPE hat gegenüber dem von *Martuscelli et al.*⁶ verwendeten LDPE einen deutlich niedrigeren Schmelzindex. LLDPE besitzt ferner weniger Verzweigungen als LDPE. Dies führt dazu, daß bei der niedrigsten Kristallisationstemperatur Deformations- und Verdrängungsprozesse der PE-Einschlüsse stattfinden können und somit die Wachstumsrate der iPP-Sphärolithe abnimmt. Bei HDPE ist dies nicht zu beobachten. Eine Ursache ist neben dem höheren Schmelzindex auch in dem größeren Durchmesser der HDPE-Einschlüsse zu sehen.

Der Einfluß der PE-Einschlüsse auf die Wachstumsrate der iPP-Matrix wird durch die extrapolierten Größen, das sind die maximale Wachstumsrate G_{max} , die Aktivierungsenergie U^* für den Transportterm und das Produkt der Grenzflächenenergien $\sigma\sigma_e$, aus Gl. 4.6 bestätigt. Anhand der experimentell bestimmten Wachstumsraten G als Funktion der isothermen Kristallisationstemperatur wurde die maximale Wachstumsrate G_{max} der iPP-Sphärolithe bestimmt:

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

Die maximale Wachstumsrate G_{max} ist das Maximum des extrapolierten Kurvenverlaufs zu niedrigen Kristallisationstemperaturen, die Parameter G_0 , C_1 , C_2 und C_3 wurden als variable Fitparameter angesehen. Eine Auftragung der Meßwerte G 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 für Gl. 4.6. Die Steigung der Regressionsgeraden stellt die Aktivierungsenergie U^* des Transportterms dar. Aus dem Fitparameter C_3 wurde das Produkt der Grenzflächenenergien $\sigma\sigma_e$ gemäß $C_3 = 4b_0\sigma\sigma_e T_M^0 / \Delta h_f^0 mk$ berechnet. In Abb. 6.7 sind die extrapolierte maximale Sphärolithenwachstumsrate G_{max} und die zugehörige Temperatur $T_{G_{max}}$, die Aktivierungsenergie für den Transportterm U^* sowie das Produkt der Grenzflächenenergien $\sigma\sigma_e$ dargestellt. Die Zugabe von PE zur iPP-Matrix führt zu einer Abnahme von G_{max} . Die Abnahme ist bei Zugabe von LLDPE stärker als bei Zugabe von HDPE. Parallel zur Abnahme der maximalen Wachstumsrate verschiebt sich die zugehörige Temperatur $T_{G_{max}}$ zu höheren Werten. Das weist darauf hin, daß der bei niedrigen Temperaturen dominierende Diffusionsprozeß für den Transport von iPP-Ketten an die Wachstumsfront durch Zugabe von PE schon bei höheren Temperaturen auftritt. Das wird durch die Zunahme der Aktivierungsenergie U^* des Transportprozesses in den Blends iPP/PE bestätigt. Der Wert für das Produkt der Grenzflächenenergien $\sigma\sigma_e$ bleibt nahezu unverändert. Die Literaturwerte von $\sigma\sigma_e$ liegen zwischen $1,12 - 1,38 \cdot 10^{-11} J^2 cm^{-4}$ und stimmen gut mit unseren Werten für die Ausgangssysteme überein ($\sigma\sigma_e = 1,2610^{-11} J^2 cm^{-4}$) [150, 142].

Die Ergebnisse der nichtisothermen kristallisationskinetischen Untersuchungen bestätigen den Einfluß des PE's auf das Kristallisationsverhalten der iPP-Matrix. Die Zunahme der Unterkühlung ΔT sowie die Verschiebung der Peak-

⁶MFI(LLDPE) = 1 g/10 Minuten gegenüber MFI(LDPE) = 2 g/10 Minuten.

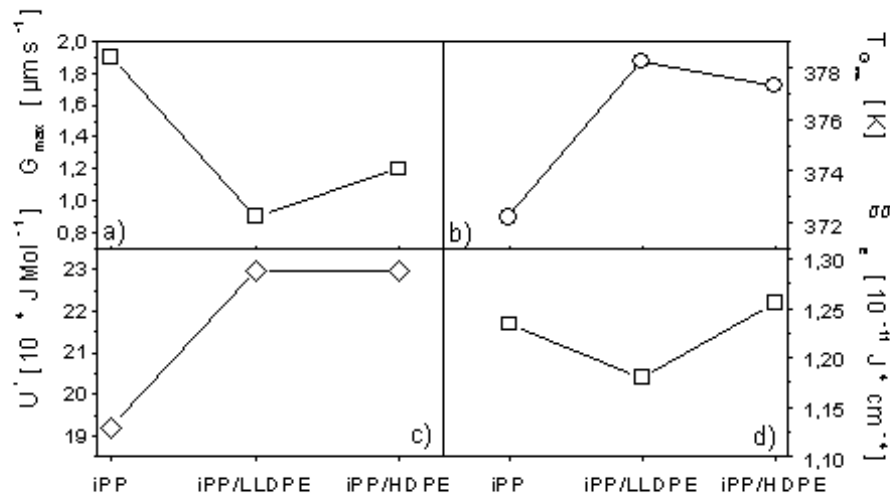


Abb. 6.7: a) Maximale Wachstumsrate der iPP-Sphärolithe G_{max} (\square), b) zugehörige Temperatur $T_{G_{max}}$ (\circ), c) Aktivierungsenergie U^* des Transport-Terms (\diamond) und d) Produkt der Grenzflächenenergien $\sigma\sigma_e$ (Δ) für iPP, iPP/LLDPE und iPP/HDPE.

temperatur der Kristallisation T_p zu niedrigeren Temperaturen zeigen, daß im Kristallisationsprozeß durch Abnahme der Heterogenitäten in der iPP-Phase die Kristallisation erst bei niedrigeren Temperaturen einsetzt. Dies läßt zusätzlich den Schluß zu, daß die bei höheren Temperaturen aktiven Heterogenitäten während des Mischungsprozesses bevorzugt in die PE-Phase diffundieren. Die Abnahme der Keimdichte wird durch die Zunahme des mittleren Sphärolithenradius der iPP-Matrix bestätigt, wie die Analyse der Dünnschnitte der nichtisotherm auskristallisierten Proben zeigt.

Die Differenz der extrapolierten Onset-Temperatur T_c und der Peaktemperatur der Kristallisation T_p stellt ein Maß für die Gesamtkristallisationsrate dar [258, 259]. Eine Abnahme der Differenz $T_c - T_p$ weist auf eine Erhöhung der Gesamtkristallisationsrate hin. Für das Blend iPP/HDPE nimmt $T_c - T_p$ ab, die Zugabe von HDPE erhöht somit die Gesamtkristallisationsrate der iPP-Matrix. Dies stimmt mit Ergebnissen von *Bartczak* und *Rybnikar* überein [247, 253]. Die Kristallisation des HDPE beginnt in einem Temperaturbereich, in dem der Kristallisationsprozeß des iPPs noch nicht abgeschlossen ist. Die kleinen HDPE-Kristallite wirken als heterogene Grenzflächen und beschleunigen den Kristallisationsprozeß der iPP-Matrix. Die Ergebnisse der lichtmikroskopischen Untersuchung, d.h. die gegenüber dem reinen iPP erhöhte mittlere Sphärolithengröße, zeigen, daß die fehlenden Heterogenitäten zu Anfang des Kristallisationsprozesses zu einer geringeren Keimdichte führen. Dies wird zusätzlich durch die Abnahme der Onset-Temperatur bestätigt, die auf eine später einsetzende Keimbildung hinweist.

Die Verbreiterung des Schmelzbereichs ist ein Hinweis auf eine breite Kristallitgrößenverteilung. Die Zunahme der Peaktemperatur des Schmelzprozesses T_p^M läßt vermuten, daß die iPP-Kristallite im Blend iPP/PE auch größer sind. Die Zunahme der Mosaikblockgröße D_{110} der Kristallite bestätigt dies. Die Ausbildung einer Gleichgewichtsstruktur wird jedoch durch das vorhandene PE gestört, die Abnahme von T_M^0 zeigt dies. Eine niedrigere Gleichgewichtsschmelztemperatur T_M^0 korreliert mit einer kleineren Ausdehnung des Gleichgewichtskristalls. Da der Volumen-Kristallanteil X_c der iPP-Phase, wie in Abb. 6.9 gezeigt, konstant bleibt, kann gefolgert werden, daß die Anzahl der iPP-Kristalle abnimmt, ihre Ausdehnung jedoch zunimmt, womit die unterschiedlichen Tendenzen der beiden Schmelztemperaturen T_M^0 und T_p^M zu erklären sind.

Die Ergebnisse der Torsionsschwingungsanalyse spiegeln die Nichtmischbarkeit der beiden Komponenten iPP und PE wider, die charakteristischen Relaxationstemperaturen der Komponenten sind meßbar. Die Glasübergangstemperaturen T_g (iPP) des iPP sind jedoch leicht zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben. Eine Erklärung kann aufgrund der ausgebildeten Grenzflächen zwischen der iPP- und der PE-Komponente geliefert werden. Die reduzierte Entropie der grenznahen Molekülketten führt zu anderen Konformationszuständen an der Grenzfläche. Die reduzierte Entropie kann als treibende Kraft eine begrenzte Diffusion durch die Grenzfläche ermöglichen. Eine Abschätzung von *Wool* zeigt, daß die Grenzschichtdicke in einem iPP/PE-Blend mit $d_\infty = 5,4$ nm angenommen werden kann [49]. Der Trägheitsradius R_g von PE beträgt ca. 14 nm, dies entspricht der doppelten Eindringtiefe in einer idealen, unendlich ausgedehnten PE/PE-Grenzphase. Die mittlere Eindringtiefe der PE-Kette in der iPP/PE-Grenzphase beträgt $d_\infty/2 = 2,8$ nm. Dies ist deutlich kleiner als die zur Ausbildung einer guten Grenzflächenfestigkeit benötigte Eindringtiefe in der Grenzphase, die etwas kleiner ist, als der Trägheitsradius der betrachteten Komponenten. Die abgeschätzte Eindringtiefe ist auch deutlich kleiner als der mittlere Verschlaufungsradius von iPP bzw. PE (um 4,8 nm). Wegen der geringen Durchdringung in der Grenzphase ist die Adhäsion niedrig und somit ist für die grenznahe amorphe Phase der jeweiligen Komponente die Relaxation besser ist als im Volumen, wo gemäß dem Gaußschen Knäuelmodell eine gute Verschlaufung der Ketten in der amorphen Phase existiert.

Interessant ist, daß die Temperaturen T_γ der γ -Relaxation der beiden PE-Typen unterschiedlich sind, d.h. das $T_\gamma(\text{LLDPE}) < T_\gamma(\text{HDPE})$. Dies kann durch die strukturellen Unterschiede der beiden PE-Typen erklärt werden. Das LLDPE hat eine deutlich niedrigere Volumenkristallinität als das HDPE, siehe dazu auch Tabelle A.9. Es existiert deshalb auch in LLDPE ein größerer Anteil an freiem amorphem Volumen, das nicht so stark durch die kristalline Phase vernetzt ist. Benachbarte Kettensegmente können somit besser im Glaszustand relaxieren. Dies führt zu den verschiedenen Werten der T_γ -Temperaturen der beiden PE-Typen. Der relativ hohe Kristallanteil des HDPE führt dazu, daß die Glasübergangstemperatur des PEs nur sehr schlecht zu bestimmen ist [193]. Ein Vergleich von Relaxationsspektren verschiedener PE-Typen zeigt mit zu-

nehmendem Kristallanteil ein Verschwinden der β -Relaxation der amorphen PE-Komponente [264].

Nach *McCrum* existiert eine Korrelation zwischen der Relaxationsstärke S und dem Kristall-Anteil X_c des untersuchten Polymers [195]. Bei hohen X_c -Werten ist die Relaxation und somit die Bewegung der amorphen Phase etwas eingeschränkt. Diese Deutung korreliert mit anderen Untersuchungen über die sogenannte *rigid amorphous phase* [196]-[198]. Die kristalline Phase wirkt wie Vernetzungspunkte in der amorphen Phase und senkt so die Relaxationsstärke. Mit abnehmendem Kristall-Anteil nimmt dieser Effekt ab und S somit zu.

Die Ergebnisse der Weitwinkelröntgenstreuung zeigen das ungestörte Auskristallisieren der beiden Komponenten in ihrer jeweiligen Kristallisationsform, für iPP die monokline α -Modifikation und für die beiden PE-Typen die orthorhombische Struktur. Beide Komponenten kristallisieren ohne Bildung von Mischkristallen aus. Dies wird durch den qualitativen Verlauf des Streudiagramms belegt. Die Peaklage der jeweiligen Komponenten im Blend iPP/PE bleibt unbeeinflusst von der Existenz der jeweiligen Fremdphase. Die Untersuchung einer Konzentrationsreihe des Blends iPP/LLDPE mit zunehmendem LLDPE-Gehalt bestätigen dies. In Abb. 6.8 sind die Intensitätsverläufe des Blends iPP/LLDPE mit dem LLDPE-Anteil als Parameter als Funktion des Streuwinkels dargestellt. Es zeigt sich, daß sich die iPP- und die LLDPE-Reflexe ungestört überlagern. Ein analoger Verlauf wurde für das Blend iPP/HDPE mit zunehmendem HDPE-Anteil gemessen.

Der aus den Streudiagrammen bestimmte Volumen-Kristallanteil X_c der Konzentrationsreihe iPP/LLDPE ist in Abb. 6.9 gezeigt. Zusätzlich zu dem experimentell bestimmten Kristallanteil ist auch der zu erwartende Kristallanteil als Summe der Kristallanteile der jeweiligen Komponenten, unter Berücksichtigung ihres Anteils im System in Gew.-%, des betreffenden Systems mit eingezeichnet. Die berechneten Werte für die kristalline iPP- und LLDPE-Phase unter Annahme der ungestörten Koexistenz beider kristalliner Strukturen ist ebenfalls angegeben. Man sieht, daß der experimentell bestimmte Volumen-Kristallanteil sehr gut mit dem zu erwarteten Volumenkristallanteil bei ungestörter Überlagerung der kristallinen Phasen der iPP- und der PE-Komponenten übereinstimmt.

Die Zugabe des PEs zur iPP-Matrix hat auf den qualitativen Verlauf der KWRS-Kurven keine Auswirkung. Die Analyse der Grenzflächenverteilungsfunktion der Blends iPP/LLDPE sowie iPP/HDPE zeigt, daß die lamellare Überstruktur der iPP-Matrix durch die Zugabe des PE nicht gestört wird. Die trimodale Verteilung der häufigsten Lamellencluster kann aufgelöst werden. Die experimentelle Langperiode L_P nimmt durch die Zugabe von PE leicht ab, dies wird auch durch die Abnahme der Langperiode des größten Lamellenclusters bestätigt. Für beide PE-Typen ist hier der gleiche Einfluß, d.h. eine Abnahme der Clustergröße, zu sehen. Es werden aus der Grenzflächen-

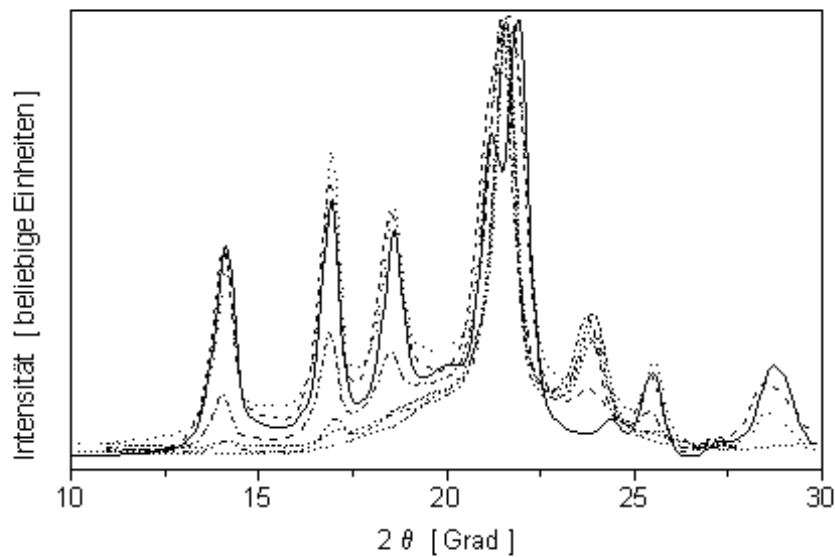


Abb. 6.8: Weitwinkelröntgenspektrum des Blends iPP/LLDPE mit unterschiedlichem LLDPE-Anteil. iPP/LLDPE 100/0 Gew.-%(—), 90/10 Gew.-%(— — —), 80/20 Gew.-%(· · ·), 50/50 Gew.-%(- · - ·), 20/80 Gew.-%(- · · - ·), 10/90 Gew.-%(- - -) und 0/100 Gew.-%(· · ·).

verteilungsfunktion nur die für die Lamellenclusterstruktur der iPP-Matrix charakteristischen lamellaren Dicken sowie interlamellaren Abstände des iPP identifiziert.

Die Analyse der Überstruktur dreier verschiedener PE-Typen mittleren Molekulargewichts ($MW \approx (2-10) \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$) weisen auf eine Langperiode der PE-Überstruktur im Bereich (21-26) nm hin [123]. KWRS-Untersuchungen von HDPE- und LDPE-Systemen mit unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten liefern mittlere Lamellendicken sowie interlamellare Abstände von 10 bzw. 12 nm, d.h. Langperioden im Bereich 22 nm für die abgeschreckte PE-Struktur. Die langsam abgekühlten PE-Systeme weisen Überstrukturen mit Langperioden im Bereich 25 bzw. 37 nm auf. Dies führt zu lamellaren Dicken und interlamellaren Abständen im Bereich 15 und 10 nm sowie 25 und 12 nm [255]. Diese Abstände sind deutlich verschieden zu den in der vorliegenden Arbeit gemessenen und der iPP-Überstruktur zugewiesenen Werten. Diese Unterschiede zwischen den charakteristischen Überstrukturparametern der iPP-Matrix und der PE-Matrix zeigen, daß beide Strukturen voneinander getrennt werden können. Während der Analyse der KWRS-Kurven wurden keine der PE-Phase zuzuordnenden charakteristischen Längen bestimmt. Es wird daher davon ausgegangen, daß die gemäß der Analyse der Grenzflächenverteilungsfunktion bestimmten lamellaren Dicken und interlamellaren Abstände allein die Lamellenclusterstruktur der iPP-Matrix repräsentieren.

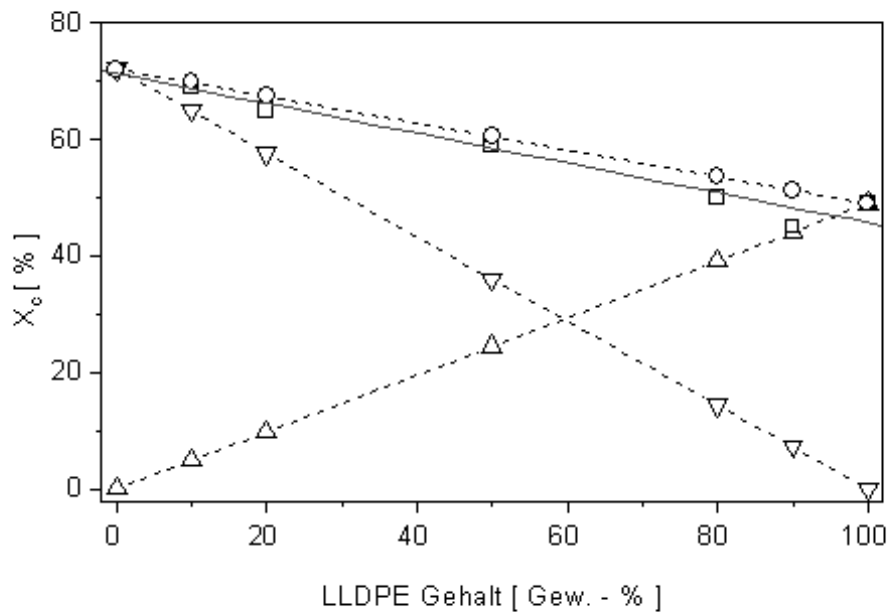


Abb. 6.9: Experimentell bestimmter Volumen-Kristallanteil X_c (□) des Blends iPP/LLDPE, berechneter Kristallanteil der PE-Phase (△), berechneter Kristallanteil der iPP-Phase (▽), Summe des Kristallanteils der iPP- und PE-Phase (○) als Funktion des LLDPE-Gehalts.

Die lamellaren Dicken und interlamellaren Abstände der iPP-Matrix nehmen bei Zugabe von HDPE zu. Dies bedeutet jedoch nicht eine Auffüllung der interlamellaren Bereiche mit HDPE, sondern eine Anpassung der iPP-Matrix an die inhomogen verteilte HDPE-Phase. Die Analysen der lichtmikroskopischen Aufnahmen haben gezeigt, daß der mittlere Durchmesser der PE-Einschlüsse ca. $10 \mu\text{m}$ beträgt. Die charakteristischen Abstände der lamellaren Überstruktur liegen im Bereich 2 bis 14 nm, d.h. um Größenordnungen darunter. Die PE-Komponente beeinflusst jedoch die Strukturausbildung der iPP-Matrix, so daß im Mittel geringe quantitative Änderungen bei den Überstrukturgrößen auftreten. Dies macht sich bei Zugabe von HDPE bei den Lamellenclustern geringer und mittlerer Größe bemerkbar. Eine Erklärung kann die Zunahme der Gesamtkristallisationsrate sein, wenn beim Abkühlprozeß der Kristallisationsbereich des HDPE erreicht wird. Die Kristallisation des HDPE hat zusätzliche initiiierende Wirkung auf den Kristallisationsprozeß der iPP-Matrix und kann somit eine leichte Änderung der lamellaren und interlamellaren Abstände bewirken. Dies hat qualitativ auf die Überstruktur der iPP-Matrix keinen Einfluß, die trimodale Clusterstruktur der iPP-Matrix wird aufgelöst.

Interessant ist auch ein Vergleich zwischen dem Volumen-Kristallanteil X_c des Blends iPP/PE, der die Kristallanteile beider Komponenten, iPP und PE berücksichtigt, und dem mit Hilfe der Kleinwinkelröntgenstreuung bestimm-

ten linearen Kristallanteil X_l . Dies ist in Abb. 6.10 gezeigt. Der Volumen-Kristallanteil X_c nimmt bei Zugabe von PE ab, wie es auch durch den Verlauf von X_c als Funktion des LLDPE-Gehalts in Abb. 6.9 bestätigt wird. Der Wert für den linearen Kristallanteil X_l bleibt im Mittel nahezu unverändert. Das zeigt, daß die innere Struktur der Lamellencluster unbeeinflusst von der Präsenz der PE-Phase in der iPP-Matrix bleibt und bestätigt die Schlußfolgerung der Analyse der Grenzflächenverteilungsfunktion.

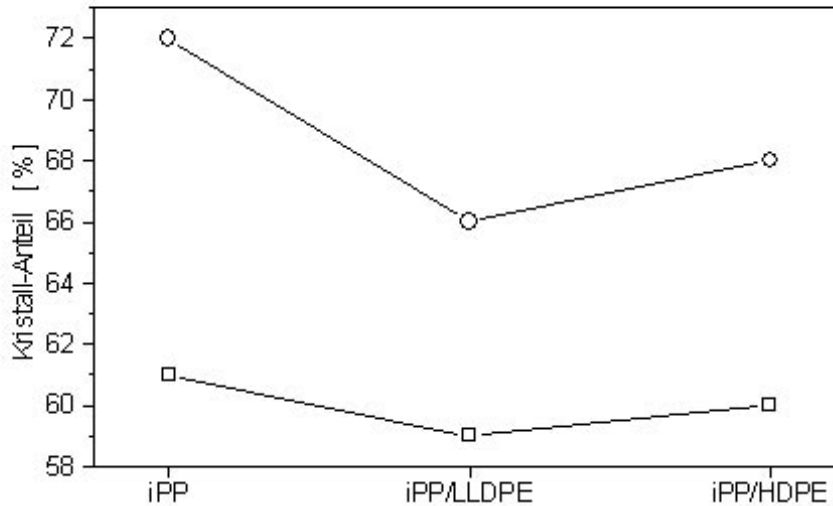


Abb. 6.10: Vergleich von Volumenkristall-Anteil X_c (○) und linearem Kristallanteil X_l (□) der Referenzproben iPP, iPP/LLDPE und iPP/HDPE.

6.1.2.1 Zusammenfassung

Die Zugabe von PE beeinflusst das Kristallisationsverhalten und die Überstrukturausbildung der iPP-Matrix der Blends iPP/LLDPE und iPP/HDPE in folgender Weise:

- Das qualitative Verhalten der isothermen Kristallisationskinetik bleibt unverändert. Trotz Segregationseffekten an der Phasengrenze der beiden nichtmischbaren Komponenten und der daraus resultierenden geringeren Keimdichte für die iPP-Matrix bleibt die primäre Keimbildung eine heterogene, sporadische Keimbildung.
- Durch die Zugabe des PE verbreitert sich die Kristallitgrößenverteilung der iPP-Matrix. Das charakteristische Kristallisations- und Schmelzverhalten der iPP-Matrix bleibt jedoch unbeeinflusst.

- Beide Komponenten, sowohl iPP als auch PE, kristallisieren ungestört nebeneinander in ihren jeweiligen Gleichgewichtsmodifikationen aus. Der Volumen-Kristallanteil in der jeweiligen Phase bleibt unbeeinflusst.
- Die lamellare Überstruktur der iPP-Matrix bleibt qualitativ unbeeinflusst von der Zugabe der PE-Komponente und läßt sich, analog zum reinen iPP, durch eine trimodale Clusterstrukturen darstellen.

Beide PE-Typen beeinflussen in gleicher Weise das Verhalten der iPP-Matrix. Einziger Unterschied ist die zusätzliche Beeinflussung des iPP-Kristallisationsprozesses durch den Beginn der Kristallisation der HDPE-Komponente. Dies führt zu kleinen quantitativen Unterschieden, hat aber keine qualitativen Auswirkungen auf die Einflußnahme des PEs auf das Kristallisationsverhalten und die Überstrukturausbildung der iPP-Matrix.

6.2 Binäre Blends iPP/SEBS

Im Unterschied zu den Blends iPP/PE wurde in den Blends iPP/SEBS eine Erhöhung der Induktionszeit t_0 der Keimbildung der iPP-Matrix mit zunehmendem SEBS-Gehalt bei Zugabe von f-SEBS festgestellt. Dies sowie die Änderungen von t_0 bei Zugabe von nf-SEBS können durch eine Abnahme der Heterogenitäten in der iPP-Phase während des Mischprozesses erklärt werden. Die Heterogenitäten diffundieren von der iPP- in die SEBS-Phase. Die bei höheren Temperaturen aktiven Heterogenitäten können aufgrund unterschiedlicher Grenzflächenenergien zwischen der iPP- und SEBS-Phase bevorzugt in die SEBS-Phase eindiffundieren, und ihr Fehlen macht sich durch einen größeren Wert für t_0 bemerkbar. Im Prinzip sollten beide SEBS-Typen denselben Einfluß haben. Das dies nicht so ist, wird im weiteren noch genauer diskutiert.

Die segregationsbedingte Abnahme der Heterogenitäten in der iPP-Phase führt auch zu einer Zunahme der Keimbildungshalbwertszeit t_n sowie einer Abnahme der Keimdichte M . Die unterschiedlichen Tendenzen von t_n sowie M als Funktion des SEBS-Gehalts und des SEBS-Typs können durch die Verteilung des SEBS in der iPP-Matrix, die mittlere Größe der SEBS-Einschlüsse sowie die Funktionalisierung des SEBS erklärt werden. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung weisen darauf hin, daß das f-SEBS gegenüber dem nf-SEBS feiner in der iPP-Matrix verteilt ist und die f-SEBS-Einschlüsse im Mittel gegenüber den nf-SEBS-Einschlüssen kleiner sind. Das kann durch eine erhöhte Wechselwirkung zwischen iPP- und f-SEBS-Molekülketten im Gegensatz zu nf-SEBS erklärt werden. Eine feinere Verteilung des f-SEBS in der iPP-Matrix führt zu einem größeren Anteil an Grenzphasenvolumen und somit zu einer Erhöhung der Interdiffusion der Heterogenitäten aufgrund des höheren Anteils an innerer Oberfläche. Die reaktiven Gruppen des f-SEBS können zusätzlich auch die Wechselwirkung mit den Heterogenitäten in der iPP-Matrix beeinflussen.

Der Verlauf der Keimdichte M der iPP-Matrix als Funktion des SEBS-Gehalts ist ein Hinweis auf einen möglichen Einfluß der Verteilung des SEBS in der iPP-Matrix. Im folgenden wird der Einfluß des SEBS auf die Keimdichte der iPP-Matrix näher erläutert und diskutiert. Nimmt M ab, z.B. bei 10 Gew.-% SEBS, liegt eine gute Durchmischung des SEBS mit der iPP-Matrix vor, d.h. die mittleren SEBS-Einschlüsse haben einen relativ kleinen Durchmesser. Dies führt zu einem größeren Anteil an innerer Oberfläche als eine schlechte Durchmischung mit größerem Durchmesser der SEBS-Einschlüsse. Eine größere innere Oberfläche bedeutet einen größeren Anteil an Grenzphasenvolumen, durch das mehr Heterogenitäten aus der iPP-Phase in die SEBS-Phase eindiffundieren können. Höhere Werte für M bei einer anderen SEBS-Konzentration können durch eine schlechtere Durchmischung des SEBS mit der iPP-Matrix und somit mit einer Zunahme des Durchmessers der SEBS-Einschlüsse erklärt werden. Aufgrund des zunehmenden Durchmessers gibt es einen geringeren

Grenzphasenanteil, durch den die Heterogenitäten diffundieren können.

Abhängig vom SEBS-Typ zeigt sich ein unterschiedlicher Einfluß der Temperaturabhängigkeit der Keimdichte M . Wie in Abb. 5.15 zu sehen, nimmt die Keimdichte bei Zugabe von f-SEBS deutlich ab und zeigt bei 10 Gew.-% f-SEBS ein Minimum. Jedoch ist die Temperaturabhängigkeit der Keimdichte relativ gering. Im Gegensatz dazu zeigt M bei Zugabe von nf-SEBS eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Auch sind bei Zugabe von nf-SEBS die M -Werte bei höheren Kristallisationstemperaturen gegenüber den M -Werten bei Zugabe von f-SEBS niedriger. Erklärt werden kann dies durch eine unterschiedlich starke Temperaturabhängigkeit der Segregation der in der iPP-Matrix vorhandenen Heterogenitäten, abhängig vom SEBS-Typ. Das SEBS wird zwecks der Funktionalisierung in einem Lösungsmittelsystem mit Maleinsäure behandelt [260]. Dieser Prozeß kann zu einem Auswaschen der Heterogenitäten aus der SEBS-Phase führen. *Wu et. al* konnte zeigen, daß die funktionellen Gruppen ausschließlich in den EB-Block und nicht in den PS-Block eingebaut werden [260]. Der Einbau reaktiver Gruppen kann zu einer Erhöhung der Wechselwirkungen zwischen Heterogenitäten der iPP- und der SEBS-Phase führen. Treibende Kraft der Segregation der Heterogenitäten ist die Differenz der Grenzflächenenergien zwischen den Heterogenitäten und der sie umgebenden Schmelze der jeweiligen Komponente, hier iPP oder SEBS (f-SEBS oder nf-SEBS) [246]. Beide Effekte, Auswaschen der Heterogenitäten während der Funktionalisierung und unterschiedliche Grenzflächenenergien aufgrund der Funktionalisierung, führen offensichtlich zu einer Erhöhung der Interdiffusion aus der iPP- in die f-SEBS-Phase sowie zu einer gegenüber dem nf-SEBS geringeren Temperaturabhängigkeit.

Bartczak et. al fanden, daß in dem nichtmischbaren Blend iPP/aPS (aPS: ataktisches Polystyrol) mit steigender aPS-Konzentration und abnehmender Kristallisationstemperatur die Keimdichte der iPP-Matrix zunimmt [93]. Dies wird durch einen Migrationsprozeß von Verunreinigungen aus der aPS-Schmelze in die iPP-Matrix erklärt. Zusätzlich sollte die aPS-iPP Grenzphase eine nukleierende Wirkung für die iPP-Keimbildung besitzen. Lichtmikroskopische Aufnahmen zeigten, daß der Durchmesser der aPS-Domänen bis 10 μm beträgt [93]. Das Phänomen der Nukleierungsaktivität der iPP/aPS-Grenzfläche wird durch die große Differenz der Grenzflächenenergien der beiden Phasen und der daraus resultierenden schmalen iPP/aPS-Grenzphase erklärt. In der vorliegenden Untersuchung wurde gezeigt, daß es bei Zugabe von 15 und 20 Gew.-% nf-SEBS bei niedrigen Kristallisationstemperaturen zu einem starken Anstieg von M kommt. Dies kann durch eine nukleierende Wirkung der iPP/PS-Grenzphase zwischen den SEBS-Einschlüssen und der iPP-Matrix sowie durch die Segregationsphänomene der Heterogenitäten aus den S-Domänen des nf-SEBS in die iPP-Matrix erklärt werden.

Der Einfluß des SEBS auf die Keimdichte der iPP-Matrix und die Abhängigkeit vom SEBS-Typ wird durch den in Abb. 6.11 dargestellten Verlauf der Sätti-

gungskeimdichte M_0 bestätigt. Die nahezu konzentrationsunabhängige Abnahme von M_0 bei Zugabe von f-SEBS wird durch die Segregation der Heterogenitäten aus der iPP- in die SEBS-Phase erklärt [246]. Bei 15 und 20 Gew.% nf-SEBS nimmt M_0 stark zu. Dies wird durch die Segregation von Heterogenitäten aus den S-Domänen des nf-SEBS in die iPP-Matrix und die Ausbildung scharfer iPP/PS-Grenzphasen an den Grenzen der SEBS-Domänen in der iPP-Matrix und ihre nukleierende Wirkung erklärt [93]. Der unterschiedliche Verlauf von M_0 weist auf unterschiedliche Grenzphasenwechselwirkungen zwischen iPP und SEBS, abhängig von der Funktionalisierung, hin. Die unterschiedlichen Einflüsse sind jedoch erst bei hohem SEBS-Gehalt und niedrigen Kristallisationstemperaturen zu beobachten.

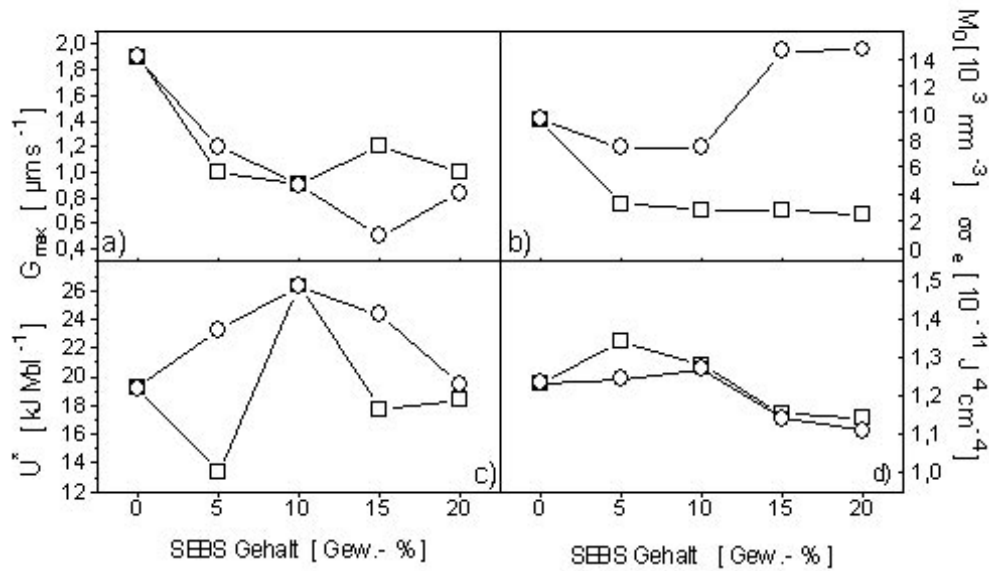


Abb. 6.11: Extrapolierte Größen für das Blend iPP/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts: a) Maximale Wachstumsrate der iPP-Sphärolithe G_{max} , b) Sättigungskeimdichte M_0 der iPP-Matrix, c) Aktivierungsenergie U^* des Transportterms und d) Produkt der Grenzflächenenergien $\sigma\sigma_e$ (\square : f-SEBS, \circ : nf-SEBS).

Im folgenden wird das Verhalten der Wachstumsrate G der iPP-Sphärolithe bei Zugabe von SEBS diskutiert. Für hohe Kristallisationstemperaturen bleibt G nahezu konstant. Es ist gegenüber dem reinen iPP keine Änderung festzustellen. Es kann somit auf eine Nichtbeeinflussung der Grenzflächen zwischen der iPP-Wachstumsfront und den in der Schmelze verteilten SEBS-Domänen während der sekundären Keimbildung geschlossen werden. Dies wird auch durch den nahezu konstanten Verlauf des Produkts der Grenzflächenenergien $\sigma\sigma_e$ der iPP-Phase bestätigt, wie in Abb. 6.11 dargestellt ist. Es bestätigt die Nichtmischbarkeit der beiden Komponenten [3, 176].

Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen ergaben eine konzentrationsabhängige Abnahme von G bei Zugabe eines Elastomers, z.B. bei Polyisobutylen (PIB) [99, 261, 262]. Diese Konzentrationsabhängigkeit war unter anderem abhängig vom Molekulargewicht des PIB. Die Zugabe von niedermolekularem PIB (MW $\approx 7 \cdot 10^4 \text{ g mol}^{-1}$) führte zu einer Abnahme von G , besonders bei geringem PIB-Gehalt. Es wurde auch ein Verdrängen des PIB durch die iPP-Wachstumsfront in intersphärolithische Bereiche beobachtet. Dies war um so ausgeprägter, je höher der PIB-Gehalt war und nahezu unabhängig von der Kristallisationstemperatur. Es wurde angenommen, daß dieses Verhalten durch eine Mischbarkeit von iPP und PIB in der Schmelze und eine Phasenseparation während des Kristallisationsprozesses der iPP-Matrix erklärt werden kann [261]. Für PIB mittleren Molekulargewichts (MW $\approx 1,6 \cdot 10^6 \text{ g mol}^{-1}$) wurde unabhängig von der Kristallisationstemperatur eine Abnahme von G aufgrund der Verdrängung der PIB-Einschlüsse in die Sphärolithengrenzen beobachtet. Die Zugabe von hochmolekularem PIB (MW $\approx 3,5 \cdot 10^6 \text{ g mol}^{-1}$) zur iPP-Matrix zeigte eine Verdrängung der PIB-Einschlüsse in die Sphärolithengrenzen, aber auch in interlamellare Bereiche [99, 262]. Mit zunehmender Kristallisationstemperatur wurde mehr PIB in die intersphärolithischen Bereiche gedrängt als in die wachsende Sphärolithenstruktur eingebaut. Der konzentrationsabhängige Einfluß von G bei Zugabe von PIB wurde durch eine partielle Mischbarkeit zwischen PIB und iPP in der Schmelze und eine vom Molekulargewicht abhängige Verteilung und Verdrängung des PIB während des Kristallisationsprozesses erklärt. In einer anderen Untersuchung hatte die Zugabe von Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPR: Ethylen-Propylen Rubber) zu iPP auf die Wachstumsrate G der iPP-Sphärolithe keinen Einfluß, G blieb nahezu konstant [263]. Die EPR-Einschlüsse wurden jedoch, abhängig vom Molekulargewicht, von der iPP-Wachstumsfront zum Teil in intersphärolithische Regionen gedrängt. Dies war für Proben, die bei hohen Temperaturen auskristallisierten, besonders ausgeprägt. Die Abhängigkeit vom Molekulargewicht wurde durch die unterschiedlichen Schmelzviskositäten der beiden EPR-Typen erklärt.

In der vorliegenden Untersuchung zeigt sich bei Zugabe von SEBS erst bei niedrigen Kristallisationstemperaturen eine Abnahme von G . Die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit des G -Verlaufs entspricht jedoch nicht der zu erwartenden monotonen Abnahme mit zunehmendem SEBS-Gehalt, wie dies für mischbare Systeme beobachtet wurde [71, 99]. Es wird aufgrund des Verhaltens bei höheren Temperaturen ($G = \text{const.}$) auf einen ungestörten Einbau der SEBS-Einschlüsse durch die iPP-Wachstumsfront geschlossen. Erst bei niedrigen Temperaturen tritt eine Abnahme der Wachstumsrate auf, die durch Verdrängungsprozesse der SEBS-Einschlüsse oder diffusionsbedingte Reibungseffekte beim Massentransport der iPP-Moleküle zur Wachstumsfront erklärt werden kann. Diese Effekte sind abhängig von der Verteilung und der Größe der SEBS-Einschlüsse. Die Beobachtung des Kristallisationsprozesses während der isothermen kristallisationskinetischen Experimente sowie die Analyse der Dünnschnitte des Blends iPP/SEBS weisen jedoch keine dominierend intersphärolithische Lokalisierung der SEBS-Einschlüsse auf. Eine Mischbarkeit auf molekularer Ebene wie im Falle iPP/PIB kann somit ausgeschlossen werden.

Interessant ist die Abhängigkeit des G -Verlaufs vom SEBS-Typ. Die Abnahme von G für f-SEBS ist nahezu konzentrationsunabhängig, während für nf-SEBS bei 15 Gew.-% SEBS ein Minimum durchlaufen wird. Dies ist wiederum ein Hinweis darauf, daß das f-SEBS aufgrund seiner Funktionalisierung besser in der Matrix dispergiert ist und die kleineren SEBS-Einschlüsse besser von der iPP-Wachstumsfront verdrängt werden können.

In Abb. 6.11 sind die extrapolierte maximale Sphärolithenwachstumsrate G_{max} , die Aktivierungsenergie U^* für den Transportterm, das Produkt der Grenzflächenenergien $\sigma\sigma_e$ sowie die Sättigungskeimdichte M_0 dargestellt. Unabhängig vom SEBS-Typ und -Gehalt nimmt G_{max} ab. Eine Ausnahme ist das Verhalten von G_{max} bei 15 Gew.-% SEBS. Dort nimmt G_{max} für f-SEBS zu, für nf-SEBS ab. Analog zur Abnahme von G_{max} verschiebt sich die zugehörige Temperatur $T_{G_{max}}$ zu höheren Werten. Die Werte sind im Anhang in den Tabellen A.16 und A.18 aufgelistet. Mit der Ausnahme bei 5 Gew.-% f-SEBS nimmt mit Zugabe von SEBS zur iPP-Matrix die Aktivierungsenergie U^* für den Transportterm zu, durchläuft bei 10 Gew.-% ein Maximum, um mit zunehmendem SEBS-Gehalt wieder abzunehmen. Bei kleinem und mittlerem SEBS-Gehalt bleibt $\sigma\sigma_e$ nahezu konstant und fällt mit zunehmendem SEBS-Gehalt, unabhängig vom SEBS-Typ, auf einen Wert unterhalb dem des reinen iPP. Jedoch sind die Abweichungen gegenüber dem Ausgangswert $\sigma\sigma_e(iPP) = 1,2610^{-11} J^4 cm^{-4}$ nur sehr gering. Die extrapolierten $\sigma\sigma_e$ -Werte liegen, wie schon bei der Diskussion der Ausgangssysteme in Kapitel 6.1.2 erwähnt, im Bereich der Literaturwerte und können als unabhängig von der Zugabe von SEBS angesehen werden. Der Wert von $\sigma\sigma_e$ weist somit auf eine nahezu konstante Grenzflächenenergie an der Wachstumsfront hin und bestätigt so die für hohe Kristallisationstemperaturen gegebene Interpretation der unveränderten grenzflächenthermodynamischen Gegebenheiten.

Wie kann das Verhalten der sekundären Keimbildung der iPP-Matrix, d.h. die Abnahme von G_{max} auf die Zugabe von SEBS interpretiert werden? Eine Mischbarkeit auf molekularer Ebene und somit ein durch Gl. 2.23 bzw. 2.24 darstellbares Verhalten kann ausgeschlossen werden. Mit der Verschiebung von G_{max} zu niedrigeren Werten verschiebt sich parallel die dazugehörige Temperatur $T_{G_{max}}$ zu höheren Werten. Dies führt zur Schlußfolgerung, daß gemäß Gl. 4.6 der Einfluß des diffusionskontrollierenden Terms schon bei höheren Temperaturen einsetzt. Eine in der iPP-Matrix verteilte SEBS-Phase kann den Massentransport der kristallisierenden iPP-Ketten durch die Ausbildung eines Netzwerkes beeinträchtigen. Dies sollte sich im Verhalten des Transportterms, wie in Abb. 6.11 dargestellt, bemerkbar machen. Die Zugabe von SEBS bewirkt tatsächlich eine konzentrationsabhängige Zunahme. Die starke Beeinflussung der Wachstumsrate durch den diffusionsbestimmenden Term kann also durch die feine Dispergierung der SEBS-Komponente in der iPP-Matrix erklärt werden. Diese Interpretation wird auch durch den Verlauf der Aktivierungsenergie U^* des Transportterms bestätigt⁷. Die Zugabe des SEBS führt im Mittel zu ei-

⁷Ein U^* analoger Wert, C_1R , konnte aus der Extrapolation für G_{max} bestimmt werden

ner konzentrationsabhängigen Zunahme der U^* -Werte mit einem ausgeprägten Maximum bei 10 Gew.-% SEBS. Dies ist bei Zugabe von f-SEBS deutlicher, was wiederum die Annahme der feineren Dispergierung des f-SEBS bestärkt. Auch die von *Martuscelli* beschriebenen Verdrängungseffekte durch die Wachstumsfront können zu einer Erniedrigung von G_{max} führen [99]. Jedoch gilt dies in der vorliegenden Untersuchung nur für niedrige Kristallisationstemperaturen. Eine überwiegend intersphärolithisch lokalisierte SEBS-Phase wurde nicht beobachtet.

Die Ergebnisse der DTA-Messungen beschreiben das Schmelz- und Kristallisationsverhalten der iPP-Matrix bei Zugabe von SEBS. Die Schmelzpunkterniedrigung bei Zugabe von f-SEBS ist ein Hinweis auf eine gegenüber dem nf-SEBS bessere Durchmischung des f-SEBS mit der iPP-Matrix. Wie schon bei der Diskussion der isothermen kristallisationskinetischen Ergebnisse gezeigt, hat eine bessere Durchmischung einen größeren Anteil an Grenzphasenvolumen zur Folge, durch den mehr Heterogenitäten diffundieren können. Dies spiegelt sich auch im nichtisothermen Kristallisationsverhalten wider. Die Peaktemperatur der Kristallisation T_p verschiebt sich zu niedrigeren Temperaturen. Dies läßt auf ein verzögertes Einsetzen des Kristallisationsprozesses schließen [258, 259]. Auch die Gesamtkristallisationsrate $T_c - T_p$ nimmt durch Zugabe von f-SEBS ab. Dies ist in Übereinstimmung mit der Abnahme der Keimdichte M sowie der höheren Kristallisationshalbwertszeit der isothermen Kristallisationskinetik. Das Verhalten der charakteristischen Temperaturen der iPP-Matrix bei Zugabe von nf-SEBS ist genau umgekehrt. Die Abnahme der Differenz zwischen T_p und der extrapolierten Onset-Temperatur T_c weist auf eine Erhöhung der Gesamtkristallisationsrate hin. Die isothermen kristallisationskinetischen Ergebnisse zeigen, daß bei hohem nf-SEBS-Gehalt und niedrigen Kristallisationstemperaturen die Keimdichte deutlich zunimmt. In diesem Konzentrationsbereich verschiebt sich auch T_p zu höheren Temperaturen. Dies ist ein Hinweis auf eine gegenüber dem reinen iPP, d.h. ohne SEBS, verbesserte Keimbildung. Die Erhöhung von $T_c - T_p$ während des nichtisothermen Kristallisationsprozesses bei Zugabe von nf-SEBS spiegelt eine konzentrationsunabhängige Erhöhung der Kristallisationsrate wider. Im Vergleich dazu weisen die Verläufe der Kristallisationshalbwertszeit t_k bei Zugabe von f-SEBS und insbesondere nf-SEBS einen konzentrationsabhängigen Verlauf auf. Dies macht den dominierenden Einfluß der Segregationsprozesse während der isothermen Kristallisation deutlich. Bei der nichtisothermen Prozeßführung beeinflusst die nukleierende Wirkung der scharfen Phasengrenze zwischen iPP und den Styrolblöcke des nf-SEBS die Kristallisationsrate [93].

Das Auftreten getrennter Glasübergangstemperaturen $T_g(\text{iPP})$ und $T_g(\text{SEBS})$ der beiden Komponenten zeigt, daß das Blend iPP/SEBS nicht mischbar ist. Das Relaxieren der amorphen iPP- und SEBS-Phase weist auf eine Domänengröße des in der iPP-Matrix fein verteilten SEBS von mindestens (5-10) nm hin [46]. Lichtmikroskopische Abschätzungen in der vorliegenden Untersu-

und ist in den Tabellen im Anhang aufgeführt. Er zeigt dieselbe Tendenz auf.

chung ergaben einen mittleren Durchmesser der SEBS-Einschlüsse von maximal $2 \mu\text{m}$. Die Zunahme der Glasübergangstemperatur der SEBS-Phase mit steigendem SEBS-Gehalt wird durch den zunehmenden mittleren Durchmesser der SEBS-Domänen und der damit verbesserten Fixierung des SEBS-Netzwerks durch die Styroldomänen erklärt. Mit steigendem SEBS-Gehalt entmischt sich das SEBS in der iPP-Matrix zunehmend in den schon vorhandenen eigenen Domänen. Der zunehmende Durchmesser der SEBS-Domänen führt zu einer besseren Ausbildung der Netzwerkstruktur innerhalb der SEBS-Einschlüsse. Dies ist in Übereinstimmung mit dem $T_g(\text{SEBS})$ -Wert von reinem SEBS, der gegenüber den Glasübergangstemperaturen des SEBS in den Blends iPP/SEBS erst bei höheren Temperaturen auftritt. Das reine SEBS kann quasi als unendlich ausgedehnte SEBS-Domäne angesehen werden.

Die höhere Glasübergangstemperatur des f-SEBS wird mit der Funktionalisierung des SEBS, d.h. dem Einbau reaktiver Gruppen in das SEBS, erklärt. Dadurch kann es zu intra- oder intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülketten der SEBS-Phase und auch zu einer Verbesserung der Wechselwirkung zwischen SEBS und iPP kommen. Die Wechselwirkungen, zum Beispiel Wasserstoffbrückenbindungen, führen zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur [64]-[67]. Wegen der Konstanz der Glasübergangstemperatur der iPP-Matrix kann gefolgert werden, daß neben der verbesserten Wechselwirkung zwischen iPP und f-SEBS auch inter/intra-molekulare Wechselwirkungen der SEBS-Ketten untereinander die Erhöhung der $T_g(\text{f-SEBS})$ -Werte bewirken.

Der beobachtete α -Relaxationsprozeß der iPP-Matrix tritt bei fast allen teilkristallinen Polymeren auf und wird als eine Relaxation in den kristallinen Bereichen gesehen [190]. Die zugrundeliegenden molekularen Prozesse⁸ sind noch nicht vollständig geklärt [264]. Die Verschiebung der α -Relaxation zu niedrigeren Temperaturen ist in Übereinstimmung mit Untersuchungen des Einflusses des SEBS auf das mechanische Verhalten der iPP-Matrix [168]. Es zeigt sich, daß bei Zugabe von SEBS die iPP-Matrix deutlich duktiler wird. Der Prozeß des plastischen Fließens wird begünstigt, wie Untersuchungen zum Zähigkeitsverhalten der Matrix zeigen. Weiteren Aufschluß über den Einfluß des SEBS auf das Relaxationsverhalten der iPP-Matrix zeigt der Verlauf der mittleren Aktivierungsenergie ΔH^* der β -Relaxation der iPP-Matrix. In dem nichtmischbaren Blend iPP/SEBS wird zunächst keine Beeinflussung von ΔH^* durch die Zugabe von SEBS erwartet. Die bisherige Interpretation der Resultate weist darauf hin, daß das SEBS fein verteilt in Einschlüssen in der iPP-Matrix vorliegt und nicht auf lamellarer Ebene in den amorphen Zwischenbereichen der iPP-Lamellen verteilt ist. Die Fixierung der iPP-Matrix durch die Styroleinschlüsse führt zu einer Erhöhung der mittleren Aktivierungsenergie für die Relaxation. Je feiner die SEBS-Komponente in der iPP-Matrix verteilt

⁸Es wird davon ausgegangen, daß Molekularbewegungen der in den Kristalliten befindlichen Molekülketten, gekoppelt zu einer Relaxation des amorphen Übergangsbereichs an den Kristallitdeckflächen mit eine Rolle spielen.

ist, desto stärker sollte sich der Effekt bemerkbar machen. Der konzentrationsabhängige Verlauf von ΔH^* ist ein Indiz dafür.

Die Ergebnisse der Weitwinkelröntgenstreuung zeigen, daß trotz Zugabe von SEBS das iPP in der monoklinen α -Modifikation auskristallisiert. Die charakteristischen Reflexe der β -Modifikation werden nicht registriert. In Abb. 6.12 ist der lineare Kristallanteil X_l , der Volumen-Kristallanteil X_c und der theoretische Kristallanteil X_c^{theo} des Blends iPP/SEBS gezeigt. Der Volumen-Kristallanteil nimmt mit zunehmendem SEBS-Gehalt ab, da das SEBS amorph ist und der Anteil an kristalliner Phase in der iPP-Matrix durch Zugabe von SEBS nicht beeinflusst wird. Es ist gezeigt worden, daß eine Korrelation zwischen X_c und S existiert [195]. Das wird in der vorliegenden Untersuchung bestätigt. Durch Zugabe von SEBS nimmt X_c in dem Blend iPP/SEBS ab und S zu, da die amorphe iPP-Phase wegen des niedrigeren Kristallanteils im Blend stärker relaxieren kann. Der lineare Kristallanteil X_l der iPP-Matrix bleibt trotz Zugabe von SEBS im Mittel konstant. Das zeigt, daß die innere Struktur der Lamellencluster durch die Zugabe des SEBS nicht gestört wird. Die interlamellaren Zwischenräume zwischen den Lamellenstapeln sind nur vom iPP aufgefüllt.

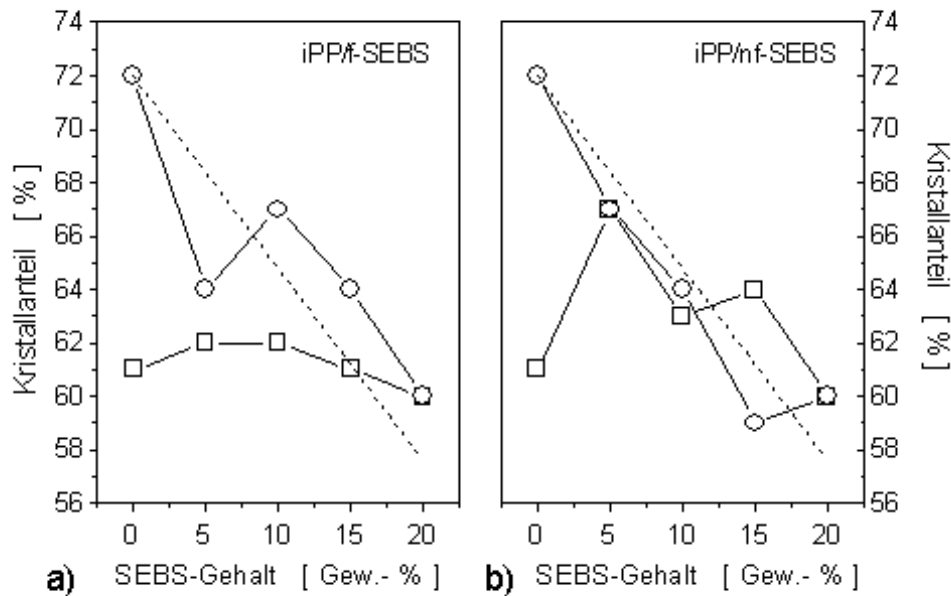


Abb. 6.12: Innerer Kristall-Anteil X_l (□), Volumenkristall-Anteil X_c (○) und erwarteter Kristallanteil X_c^{theo} (---) a) für das Blend iPP/f-SEBS und b) iPP/nf-SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

Die Konstanz von X_l weist somit auf eine ungestörte Ausbildung der lamellaren Überstruktur hin. Die trimodale Lamellenclusterstruktur der iPP-Matrix wird trotz Zugabe von SEBS aufgelöst. Das ist unabhängig vom SEBS-Gehalt oder -Typ und insofern bemerkenswert, da einige Untersuchungen gezeigt ha-

ben, daß ab einem bestimmten kritischen Anteil an SEBS in einer Polymermatrix eine co-kontinuierliche Überstruktur ausgebildet wird [269]. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten, daß für das Blend Polyetherester/SEBS bei Zugabe von 20 Gew.-% SEBS eine co-kontinuierliche Phasenstruktur entsteht. Die co-kontinuierliche Morphologie war jedoch nur für die abgeschreckten Proben stabil, ein Aufheizen der Proben oder ein Schmelzpressverfahren mit langsamer Abkühlrate führte nachträglich zu einer überwiegend in der PBTB-P(OTM)T-Matrix dispergierten SEBS-Phase. Für SEBS-Gehalte ab 30 Gew.-% war die co-kontinuierliche Morphologie stabil. Eine Ausbildung einer co-kontinuierlichen Morphologie kann durch die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung mit iPP als Matrix nicht bestätigt werden. Sowohl die Ergebnisse der mechanischen Untersuchungen als auch lichtmikroskopische Analysen zeigen eine in der iPP-Matrix diskret verteilte SEBS-Phase. Andere Untersuchungen beschäftigten sich ebenfalls mit dem Einfluß eines Elastomers auf die Überstrukturausbildung einer iPP-Matrix [270]. Durch Zugabe von EPR zur iPP-Matrix wurde eine Abnahme der Langperiode in den Proben bestimmt und somit auf eine Beeinflussung der Ausbildung der Lamellenstruktur der iPP-Matrix geschlossen. Mit Hilfe des Kristallanteils der Proben wurde ein Maß für die mittlere Lamellendicke abgeschätzt. Die Ergebnisse wurden so interpretiert, daß die Lamellendicke abnimmt und die interlamellaren Bereiche zunehmen. Als Grund für die Zunahme der zwischenlamellaren Bereiche wurde die Lokalisierung eines geringen Anteils überwiegend niedermolekularen EPRs in diesen Bereichen angesehen, der mit der amorphen iPP-Phase durchmischt sein soll. Aufgrund von elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde jedoch eine überwiegende Lokalisierung des EPR in interfibrillaren Bereichen vermutet [270].

Auch in der vorliegenden Untersuchung ändern sich die lamellaren Dicken und die interlamellaren Abstände der iPP-Matrix leicht. So nimmt die experimentelle Langperiode zunächst zu, um mit steigenden SEBS-Gehalt wieder auf den Ausgangswert zu gelangen. Dies wird jedoch nicht mit einer Lokalisierung des SEBS in interlamellaren Bereichen der iPP-Lamellencluster gleichgesetzt sondern es wird eine Beeinflussung der sekundären Kristallisationsprozesse durch die fein verteilte SEBS-Phase als Ursache für die Änderung der Überstruktur angesehen. Eine Lokalisierung niedermolekularen SEBS in den zwischenlamellaren Bereichen kann ausgeschlossen werden, da aufgrund des Herstellungsprozesses keine niedermolekularen Anteile vorhanden sind⁹.

Durch die Zugabe von SEBS nehmen die lateralen Ausdehnungen der streuenden Strukturen, hier die Lamellencluster, senkrecht zum Primärstrahl ab. Dies wird aus der Abnahme des Streumassenradius r_{\square} ersichtlich. Auch die Ausdehnung der Mosaikblockgröße D_{110} nimmt mit Zugabe von SEBS ab, wie in Abb. 6.13 gezeigt. Durch Zugabe von SEBS wird auch der Gitterstörungen-

⁹Aufgrund des anionischen Polymerisationsprozesses hat SEBS einen Polydispersitätsgrad nahe 1. Es besitzt eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung, dies schließt einen nennenswerten Anteil niedermolekularen SEBS aus.

parameter g_{II} beeinflusst, er nimmt zunächst ab, um mit zunehmendem SEBS-Gehalt wieder anzusteigen. Dies unterstützt die Vermutung, daß durch die Zugabe von SEBS die sekundären Kristallisationsprozesse beeinflusst werden und somit eine Auswirkung auf die Mikrostrukturparameter der iPP-Matrix zu beobachten ist. Die qualitative Clusterstruktur der iPP-Matrix bleibt erhalten. Eine Lokalisierung des SEBS in die interlamellaren Zwischenbereiche der iPP-Lamellencluster kann ausgeschlossen werden. SEBS ist in der iPP-Matrix in eigenen Domänen entmischt.

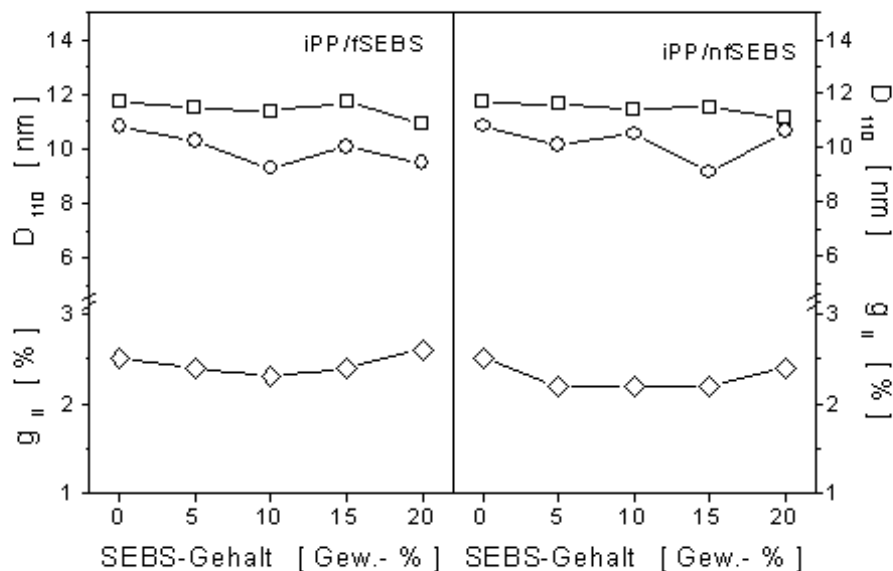


Abb. 6.13: Mosaikblockgröße D_{110} in (110)-Richtung sowie Gitterstörungsparameter g_{II} für die iPP-Struktur als Funktion des SEBS-Gehalts (D_{110}^H nach Hosemann: □, D_{110}^S nach Scherrer: ○, g_{II} : ◇).

In Abb. 6.14 sind verschiedene mögliche Morphologien für das Blend iPP/SEBS schematisch dargestellt. Die dominierende Morphologie ist sowohl abhängig von der Mischbarkeit der Komponenten als auch von auftretenden Segregationsphänomenen. Die amorphe Komponente SEBS kann während des Kristallisationsprozesses durch die Wachstumsfront der iPP-Matrix verdrängt werden. Dadurch können im Prinzip drei mögliche Morphologien entstehen: interlamellar, interfibrillar oder intersphärolithisch. Ist die Diffusion der nichtkristallinen Komponente langsam und/oder die Wachstumsrate hoch, kann die nichtkristalline Komponente für mischbare Blends in interlamellare Bereiche, für nichtmischbare Blends interfibrillar eingeschlossen werden. Ist die Diffusion schnell und/oder die Wachstumsrate niedrig, kann die nichtkristallisierfähige Komponente aus den lamellaren Regionen herausdiffundieren und es entsteht eine intersphärolithische Struktur [271]. Die resultierende Morphologie ist also neben der Mischbarkeit bzw. Nichtmischbarkeit der Komponenten von mehreren Faktoren abhängig: der Wechselwirkungen zwischen den Ketten-

segmenten der Komponenten, der Diffusionsgeschwindigkeit der nichtkristallisierfähigen Komponente und der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Kristallisationsfront. Wenn die Segmentwechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Molekülketten relativ schwach sind, werden die letzten beiden Effekte dominieren.

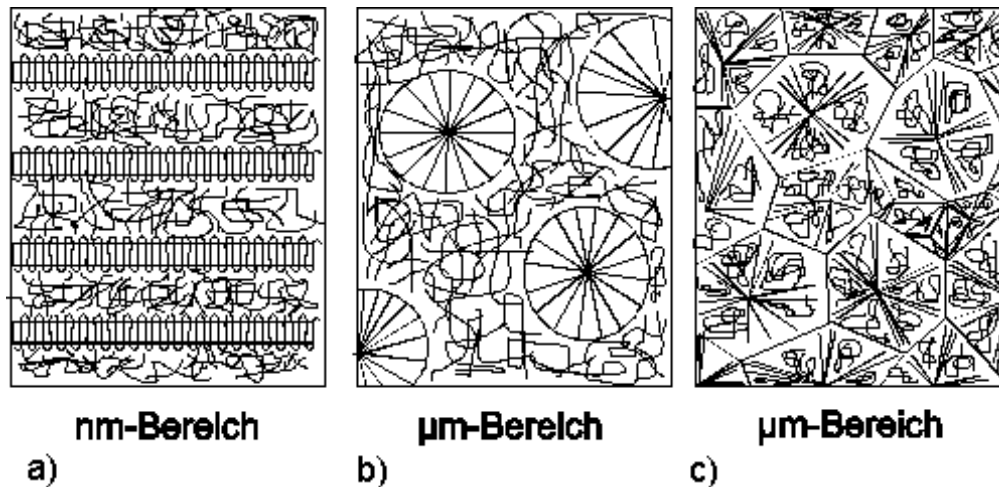


Abb. 6.14: Verschiedene Möglichkeiten der Lokalisation der Minorkomponente A in einem heterogenen Polymerblend A/C: a) interlamellar, b) intersphärolithisch und c) interfibrillar.

Die Diffusionsrate der SEBS-Komponente wurde nicht direkt gemessen. Wohl konnte durch zyklisches Tempern und Auskristallisieren festgestellt werden, daß die Segregation der größeren SEBS-Einschlüsse mit einem Durchmesser von ca. $2\ \mu\text{m}$, sehr langsam ist. Durch die Ausbildung eines thermoreversiblen Netzwerks stabilisiert das in der iPP-Matrix verteilte SEBS die Phasenmorphologie des Blends iPP/SEBS. Es wird deshalb von einer niedrigen Diffusionsgeschwindigkeit des SEBS in der iPP-Schmelze ausgegangen. Eine Lokalisierung des SEBS in den zwischenlamellaren Bereichen der iPP-Lamellen kann aufgrund der KWRS-Ergebnisse ausgeschlossen werden. Lichtmikroskopische Untersuchungen geben keinen Hinweis auf eine überwiegend intersphärolithische Lokalisierung des SEBS. Die Resultate der vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß das SEBS überwiegend interfibrillar in der iPP-Matrix verteilt ist.

6.2.1 Zusammenfassung

Das durch Zugabe von SEBS beeinflusste Kristallisationsverhalten sowie die Auswirkungen auf die Überstrukturausbildung der iPP-Matrix in den Blends iPP/SEBS konnte erklärt werden. Ursache der Beeinflussung der Keimbildung der iPP-Matrix sind Segregationseffekte während des Kristallisationsprozesses sowie eine unterschiedlich feine Verteilung des SEBS, abhängig von der Funktionalisierung.

Die Ergebnisse der isothermen Kristallisationskinetik der iPP-Matrix der Blends iPP/SEBS zeigen eine komplexe Beeinflussung der Keimdichte M , abhängig von der Verteilung des SEBS in der iPP-Matrix und der Funktionalisierung des SEBS, auf:

- Die Abnahme der Keimdichte M und die Zunahme der Keimbildungshalbwertzeit t_n wird durch Segregationseffekte zwischen der iPP-Matrix und der SEBS-Phase erklärt. Heterogenitäten diffundieren aus der iPP- in die SEBS-Phase hinein. Trotz der Segregationseffekte an der Grenzphase der beiden nichtmischbaren Komponenten und der daraus resultierenden geringeren Keimdichte für die iPP-Matrix bleibt die primäre Keimbildung in dem beobachteten Temperaturbereich eine heterogene, sporadische Keimbildung.

Der unterschiedliche Verlauf der Keimdichte M der iPP-Matrix, abhängig vom SEBS-Typ, wird durch die Funktionalisierung des SEBS erklärt:

- Durch die Funktionalisierung des EB-Blocks des SEBS wird die Wechselwirkung zwischen iPP und SEBS verbessert. Dies ermöglicht eine bessere Dispergierung des f-SEBS in der iPP-Matrix und im Mittel einen kleineren Durchmesser der f-SEBS-Einschlüsse. Dadurch besitzt das Blend iPP/f-SEBS gegenüber dem Blend iPP/nf-SEBS einen größeren Anteil an Grenzphasenvolumen und somit mehr innere Grenzflächen, durch die die Heterogenitäten diffundieren können. Das erklärt die gegenüber iPP/nf-SEBS geringere Keimdichte M in dem Blend iPP/f-SEBS.
- Durch das Verfahren zur Funktionalisierung des SEBS werden aus dem f-SEBS Heterogenitäten ausgewaschen. Das macht sich in dem Blend iPP/f-SEBS durch einen stärkeren Konzentrationsgradienten und somit eine erhöhte Diffusion von Heterogenitäten aus der iPP- in die f-SEBS-Phase bemerkbar. Das erklärt ebenfalls die geringe Keimdichte für das Blend iPP/f-SEBS.
- Die höhere Keimdichte bei Zugabe von nf-SEBS wird durch die Ausbildung der iPP/S-Grenzphasen an den iPP- und SEBS-Phasengrenzen erklärt.

Die DTA-Ergebnisse bestätigen das aufgestellte Konzept der Beeinflussung des Kristallisationsverhaltens des iPPs durch Zugabe von SEBS:

- Die Verringerung der Schmelztemperatur T_p^M bei Zugabe von f-SEBS sowie die Konstanz von T_p^M bei Zugabe von nf-SEBS weisen auf eine gegenüber nf-SEBS bessere Verteilung des f-SEBS in der iPP-Matrix hin.

- Die gegenüber nf-SEBS feinere Verteilung des f-SEBS in der iPP-Matrix führt zu einer Verringerung der Gesamtkristallisationsrate sowie einer Verringerung der Kristallisationstemperatur T_p . Die Erhöhung von T_p bei Zugabe von nf-SEBS wird durch die nukleierende Wirkung der scharf ausgeprägten Phasengrenze iPP/S erklärt.

Das Blend iPP/SEBS stellt innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs ein nichtmischbares System dar. Es wird sowohl für SEBS als auch iPP die jeweilige Glasübergangstemperatur gemessen:

- Die Glasübergangstemperatur der SEBS-Phase nimmt mit zunehmendem SEBS-Gehalt, jedoch unabhängig vom SEBS-Typ, zu. Das wird mit dem zunehmendem Durchmesser der SEBS-Einschlüsse mit steigendem SEBS-Gehalt erklärt. Die T_g -Werte des f-SEBS liegen aufgrund der erhöhten Wechselwirkungen zwischen iPP und f-SEBS gegenüber den Wechselwirkungen zwischen iPP und nf-SEBS oberhalb der T_g (nf-SEBS)-Werte.

Die Zugabe von SEBS hat keinen Einfluß auf die kristalline Phase der iPP-Matrix:

- Das iPP kristallisiert in der für diesen Temperatur- und Druckbereich typischen α -Modifikation aus. Der Volumenkristall-Anteil des Blends iPP/SEBS nimmt mit zunehmendem SEBS-Gehalt ab, jedoch bleibt der Kristallanteil innerhalb der iPP-Phase konstant.

Auch der lineare Kristallanteil bleibt unbeeinflusst. Dies weist auf die ungestörte Ausbildung der Lamellenstruktur hin. Die Auflösung der trimodalen Clusterstruktur für die iPP-Matrix, unabhängig von SEBS-Gehalt oder -Typ, bestätigt dies:

- Durch die überwiegend interfibrillare Verteilung des SEBS in der iPP-Matrix bleibt die lamellare Überstruktur der iPP-Matrix qualitativ unbeeinflusst, kleine quantitative Änderungen in den lamellaren und interlamellaren Abständen sind die Konsequenz sekundärer Kristallisationsprozesse.

6.3 Ternäre Blends iPP/PE/SEBS

Zunächst werden die Ergebnisse der isothermen Kristallisationskinetik für die ternären Blends iPP/PE/SEBS diskutiert. Das durch die Segregationseffekte der Heterogenitäten beeinflusste Keimbildungsverhalten der iPP-Matrix und die dadurch veränderte Keimdichte spiegeln sich in den Werten für die Keimbildungshalbwertzeit t_n , die Keimdichte M und den Avrami-Exponenten n wider. Durch die Zugabe von 5 Gew.-% f-SEBS zu iPP/LLDPE erhöht sich die Keimbildungshalbwertzeit t_n , und die Werte für die Keimdichte M nehmen ab. Der Wert für den Avrami-Exponenten n erhöht sich von $n=2,5$ auf $n=3,0$. Dies führt jedoch nicht zu einer qualitativen Änderung des Keimbildungsprozesses, sondern ist eine Konsequenz der veränderten Wachstumsdimensionen von dominierend dreidimensional zu dominierend zweidimensional. Dies wird im folgenden erläutert¹⁰. Durch die niedrige Keimdichte entspricht der mittlere Sphärolithendurchmesser der Schichtdicke der untersuchten Proben. Es wird überwiegend zweidimensionales Kristallwachstum beobachtet. Gemäß den isothermen kristallisationskinetischen Modellen beträgt der Avrami-Exponent für das zweidimensionale Kristallwachstum und thermische Keimbildung $n=3$ und für athermische Keimbildung $n=2$ [78]. Der experimentell bestimmte Avrami-Exponent n zeigt, daß durch die Segregationseffekte die Heterogenitäten in der iPP-Phase so stark abnehmen, daß eine überwiegend zweidimensionale heterogene sporadische Keimbildung vorherrscht. Analog läßt sich das Verhalten in dem Blend iPP/HDPE bei Zugabe von 5 Gew.-% f-SEBS erklären. Hier ist für die Keimdichte M ein Maximum und für den Avrami-Exponenten n ein Anstieg von $n=2$ auf $n=3$ zu beobachten. Durch die hohe Keimdichte ist nun der mittlere Sphärolithenradius im Mittel kleiner als die Schichtdicke des Films der untersuchten Blends. Es wird dreidimensionales Wachstum beobachtet. Die Keimbildung ist nun eine Überlagerung aus heterogener sporadischer und athermischer Keimbildung. Die experimentellen Ergebnisse, d.h. die Entwicklung der Zahl der Keime als Funktion der Zeit zeigen jedoch für alle Blends iPP/PE/SEBS, unabhängig vom SEBS- und PE-Typ, eine dominierend heterogene sporadische Keimbildung.

Der Verlauf der Sättigungskeimdichte M_0 zeigt gut das segregationsabhängige Verhalten des Keimbildungsprozesses für die Blends iPP/PE/SEBS. Dies ist Abb. 6.15 dargestellt. Die Sättigungskeimdichte M_0 ist abhängig vom f-SEBS-Gehalt und PE-Typ. Für das Blend iPP/LLDPE/f-SEBS durchläuft M_0 bei 5 Gew.-% f-SEBS ein Minimum, um mit steigendem SEBS-Gehalt leicht zuzunehmen. Die Sättigungskeimdichte M_0 für das Blend iPP/LLDPE/f-SEBS ist jedoch niedriger als für das Ausgangsblend iPP/LLDPE. Für das Blend iPP/HDPE/SEBS durchläuft M_0 bei 5 Gew.-% f-SEBS ein Maximum und

¹⁰Auf die Beziehung zwischen Schichtdicke d und mittlerem Sphärolithenradius r bei der isothermen Kristallisationskinetik wird in einer anderen Untersuchung näher eingegangen [170]. Durch Einführung einer kritischen Schichtdicke kann zwischen zwei- und dreidimensionalem Wachstum unterschieden werden.

nimmt mit steigendem SEBS-Gehalt ab. Wenn, wie angenommen, Segregationseffekte von Heterogenitäten die Ursache der Abnahme der Keimdichte der iPP-Matrix sind, so kann eine feiner verteilte PE- oder SEBS-Phase aufgrund des höheren Anteils an Grenzphasenvolumen auch mehr Grenzfläche für die Diffusion zur Verfügung stellen. Lichtmikroskopische Untersuchungen der Dünnschnitte ergaben, daß der mittlere Durchmesser D der HDPE-Einschlüsse größer als der der LLDPE-Einschlüsse ist (siehe Abb. 5.44). Dies weist auf eine, gegenüber dem LLDPE, schlechtere Verteilung der HDPE-Phase in der iPP-Matrix hin und führt zu einer geringeren inneren Oberfläche, durch welche die Diffusion der Heterogenitäten stattfinden kann. Die Zugabe von f-SEBS führt, unabhängig vom PE-Typ zu einer Abnahme des mittleren Durchmessers der PE-Einschlüsse.

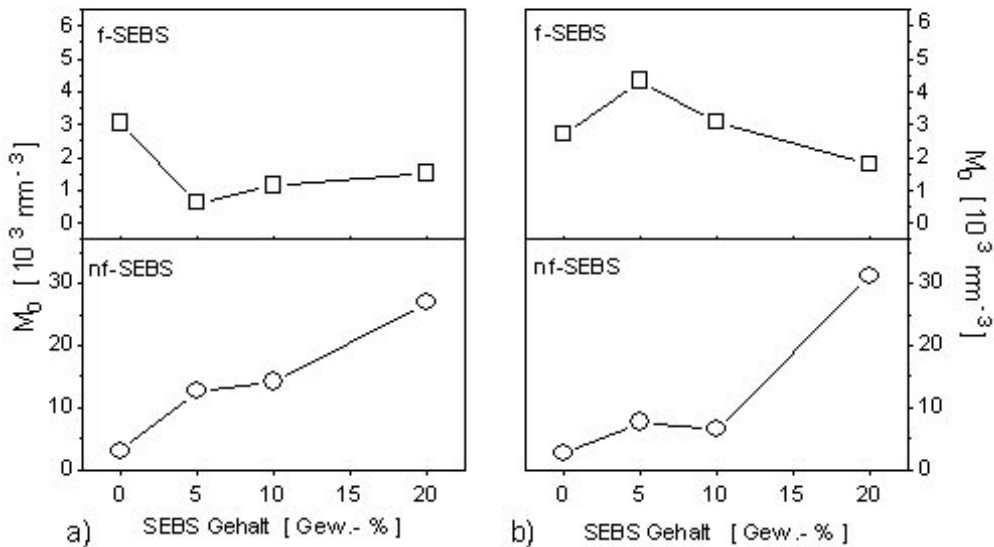


Abb. 6.15: Sättigungskeimdichte M_0 der iPP-Matrix für die Blends iPP/PE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts: a) iPP/LLDPE/SEBS, b) iPP/HDPE/SEBS (\square : f-SEBS, \circ : nf-SEBS).

Der Verlauf der Sättigungskeimdichte M_0 als Funktion des f-SEBS-Gehalts ist durch die konstante Abnahme der mittleren Größe der PE-Einschlüsse und die Verteilung der SEBS-Domänen zu erklären. Die Abnahme von M_0 im Blend iPP/LLDPE/SEBS bei Zugabe von f-SEBS wird durch die Segregation der Heterogenitäten aus der iPP-Matrix erklärt. Das Minimum bei 5 Gew.-% f-SEBS weist auf eine feine Verteilung der SEBS-Phase in der iPP-Matrix hin. Mit steigendem SEBS-Gehalt werden im Mittel die SEBS-Domänen größer und der Anteil des in der iPP/PE-Grenzphase lokalisierten SEBS nimmt zu. Es steht somit weniger Grenzphasenanteil in der iPP-Matrix für Diffusionsprozesse zur

Verfügung. Als Konsequenz nimmt M_0 mit zunehmendem f-SEBS-Gehalt zu, bleibt jedoch deutlich unterhalb des Wertes für das Blend iPP/LLDPE. Analog läßt sich der Verlauf von M_0 für das Blend iPP/HDPE/SEBS als Funktion des f-SEBS-Gehalts erklären. Die HDPE-Phase bildet in der iPP-Matrix im Vergleich zum LLDPE größere Einschlüsse. Zugabe von 5 Gew.-% f-SEBS führt wegen der Bildung von SEBS-Einschlüssen in der iPP-Matrix zu zusätzlichem Grenzphasenvolumen, durch das Diffusionsprozesse stattfinden können. Der Anstieg von M_0 zeigt, daß sowohl SEBS als auch HDPE relativ große Einschlüsse in der iPP-Matrix bilden und eine geringere Diffusion der Heterogenitäten stattfindet. Dies korreliert mit dem beobachteten Anstieg des Durchmessers $D(\text{HDPE})$ der HDPE-Einschlüsse in der iPP-Matrix für niedrigen f-SEBS-Gehalt. Mit zunehmendem f-SEBS-Gehalt nimmt die Sättigungskeimdichte M_0 ab, hier ist auch eine Abnahme der D -Werte zu beobachten. Somit ist die Abnahme des Durchmessers der PE-Einschlüsse mit steigendem f-SEBS-Gehalt eine Erklärung für die Abnahme von M_0 . Die M_0 -Werte in dem Blend iPP/HDPE/f-SEBS liegen immer oberhalb der M_0 -Werte der Blends iPP/LLDPE/f-SEBS. Dies läßt auf eine feinere Dispergierung der LLDPE-Phase gegenüber der HDPE-Phase in der iPP-Matrix schließen. Eine unterschiedliche Differenz der Grenzflächenenergien zwischen den jeweiligen Komponenten iPP und SEBS mit LLDPE sowie HDPE ist theoretisch möglich, aufgrund der gleichen chemischen Struktur der PE-Typen aber unwahrscheinlich. Dies wird durch den in Abb. 6.17 dargestellten Verlauf des Produktes der Grenzflächenenergien $\sigma\sigma_e$ bestätigt. Durch Zugabe von f-SEBS bleibt $\sigma\sigma_e$, unabhängig von PE-Typ und SEBS-Gehalt, nahezu konstant.

Wenn man neben der Dispergierung der SEBS-Phase in der iPP-Matrix noch eine mögliche Anreicherung des SEBS in dem Grenzphasenvolumen zwischen iPP und PE berücksichtigt, ändert sich das in der iPP-Matrix vorhandene Grenzphasenvolumen ebenfalls. Eine gegenüber dem HDPE feiner verteilte LLDPE-Phase bietet mehr Grenzphasenvolumen zwischen iPP und PE. In diesem Grenzphasenvolumen kann das SEBS lokalisiert sein und führt zu einer Vergrößerung des Grenzphasenvolumens zwischen den beiden nichtmischbaren Komponenten iPP und PE. Eine überwiegende Lokalisierung des SEBS in der Grenzphase iPP/PE hat eine Abnahme des SEBS/iPP- Grenzphasenvolumens zur Folge, kann aber aufgrund verträglichkeitsmachender Wechselwirkungen zwischen iPP und PE zu einer Verkleinerung des Durchmessers der PE-Einschlüsse führen. Eine signifikante Verkleinerung der D -Werte für die PE-Einschlüsse ist, wie schon erwähnt, nicht zu beobachten. Jedoch läßt sich die Lokalisierung eines Anteils SEBS an der Grenzphase nicht ausschließen. Es wird somit von einer dominierend in der iPP-Matrix entmischten SEBS-Phase und nur von einem in geringem Maße in der Grenzphase lokalisiertem SEBS ausgegangen.

Die Zugabe von nf-SEBS führt für beide PE-Typen zu einer Erhöhung der Sättigungskeimdichte M_0 . Der sehr starke Anstieg mit zunehmendem nf-SEBS-Gehalt ist nicht allein mit einer veränderten Dispergierung des nf-SEBS in der iPP-Matrix zu erklären. Ebenso kann die scharf ausgebildete Grenzphase

zwischen iPP und den nf-SEBS-Einschlüssen, wie schon bei den binären Blends iPP/nf-SEBS dargelegt, eine nukleierende Wirkung haben. In der Literatur wurde z.B. auf die nukleierende Wirkung der scharf ausgebildeten Grenzfläche zwischen iPP und PS hingewiesen [93]. Ebenso wie für das f-SEBS kann auch für das nf-SEBS eine dominierende Lokalisierung in der iPP/PE Grenzphase ausgeschlossen werden. Die lichtmikroskopischen Untersuchungen zeigen aber, daß die Abnahme der Durchmesser der PE-Einschlüsse bei Zugabe von nf-SEBS größer als bei Zugabe von f-SEBS ist. Gegenüber den Blends iPP/PE/f-SEBS kann in den Blends iPP/PE/nf-SEBS mehr SEBS in dem Grenzvolumen zwischen iPP und PE lokalisiert sein.

Im folgenden wird der Einfluß des SEBS auf die Wachstumsrate G der iPP-Matrix in den Blends iPP/PE/SEBS diskutiert. Wie in Abb. 5.29 gezeigt, bleibt für höhere Kristallisationstemperaturen die Wachstumsrate G bei Zugabe von SEBS nahezu konstant. Dies zeigt, daß in diesem Temperaturbereich kein Einfluß auf den Anlagerungsprozeß an der iPP-Wachstumsfront festzustellen ist. Die kristallisierenden iPP-Ketten diffundieren in der Schmelze ungehindert an die Wachstumsfront, ein Einfluß auf grenzflächenthermodynamische Größen kann ausgeschlossen werden [176]. Der Verlauf von G zeigt jedoch bei der niedrigsten Kristallisationstemperatur $T = 400$ K einen vom PE- und SEBS-Typ abhängigen Verlauf. Dies spiegelt sich auch in dem in Abb. 6.16 dargestellten Verhalten der maximalen Wachstumsrate G_{max} der iPP-Sphärolithe für die Blends iPP/PE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts wider. Ein Vergleich von Abb. 5.29 mit Abb. 6.16 zeigt, daß die gemäß Gl. 4.6 extrapolierten G_{max} -Werte die gleiche Tendenz aufweisen wie die experimentell bestimmten G -Werte bei der niedrigsten Kristallisationstemperatur. Der Verlauf der G_{max} -Werte zeigt also den Einfluß des SEBS und des PEs auf die kinetischen Prozesse während des Wachstumsprozesses.

Am einfachsten ist das Verhalten von G_{max} bei Zugabe von f-SEBS zu erklären. Wie schon in Kapitel 2 dargelegt, sollte sich die Wachstumsrate in einem nichtmischbaren mehrkomponentigen System nicht ändern. Genau dieses Verhalten ist für die Blends iPP/PE/f-SEBS bei Zugabe von f-SEBS zu beobachten. Die Änderung von G_{max} bei Zugabe von nf-SEBS widerspricht scheinbar der Nichtbeeinflussung der Wachstumsrate in nichtmischbaren mehrkomponentigen Polymersystemen. In den binären Blends iPP/SEBS war, unabhängig vom SEBS-Typ, eine Abnahme von G_{max} zu beobachten. Dies wurde durch die lokale Ausbildung eines SEBS-Netzwerks der fein verteilten SEBS-Einschlüsse erklärt. Dadurch kann der Massentransport von iPP-Ketten an die Wachstumsfront behindert werden. Ferner können die fein verteilte SEBS-Phase sowie die PE-Einschlüsse die Wachstumsrate durch Verdrängungsprozesse verändern. Je kleiner die mittleren PE- bzw. SEBS-Einschlüsse sind, d.h. je feiner die Minorphasen in der iPP-Matrix verteilt sind, desto deutlicher ist der Effekt ausgeprägt [100, 99]. Eine Abnahme von G_{max} ist auch für das Blend iPP/HDPE/nf-SEBS zu beobachten. Warum bleibt G_{max} jedoch unbeeinflusst bei Zugabe von f-SEBS, obwohl f-SEBS sich feiner in der iPP-Matrix verteilen soll? Durch die Funktionalisierung werden die Wechselwirkungen zwischen

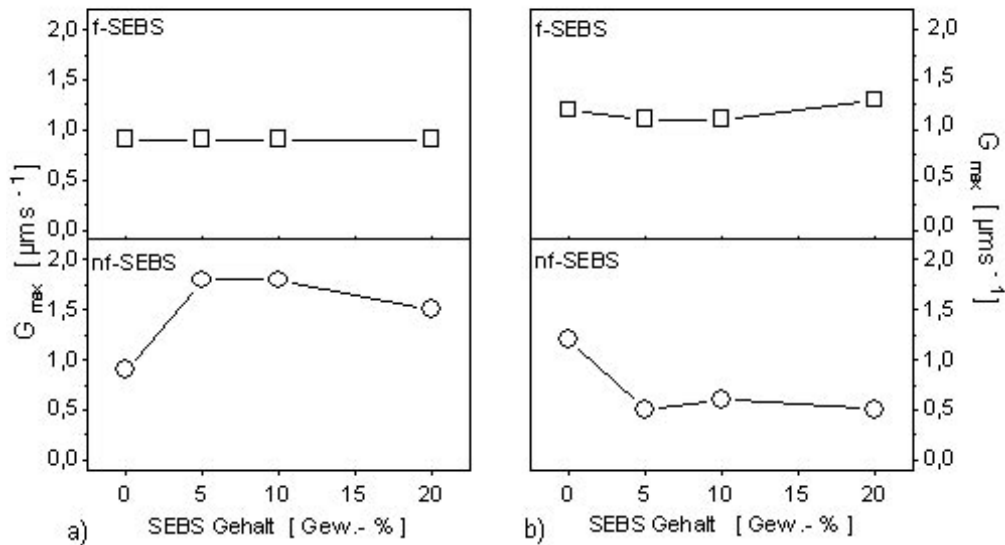


Abb. 6.16: Maximale Wachstumsrate G_{max} der iPP-Sphärolithe für die Blends iPP/PE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts: a) iPP/LLDPE/SEBS, b) iPP/HDPE/SEBS (\square : f-SEBS, \circ : nf-SEBS).

den iPP- und SEBS-Ketten erhöht. Dies kann ein Verdrängen der f-SEBS-Einschlüsse durch die iPP-Wachstumsfront bei niedrigen Kristallisationstemperaturen unterdrücken.

Eine Erklärung für die Zunahme der maximalen Sphärolitenwachstumsgeschwindigkeit G_{max} bei Zugabe von nf-SEBS für das Blend iPP/LLDPE/nf-SEBS kann nicht eindeutig gegeben werden. Wie in Kapitel 2 erläutert, wird die Wachstumsrate G durch die Schmelztemperatur T_M und die Glasübergangstemperatur T_g der iPP-Matrix mit beeinflusst. Nimmt T_g der iPP-Matrix ab, so nimmt G aufgrund der gestiegenen molekularen Mobilität der kristallisierfähigen Ketten zu. Umgekehrt nimmt G bei Zunahme von T_g ab, da nun die Segmentmobilität abnimmt [103]. Die Zugabe von f-SEBS führt in dem Blend iPP/LLDPE/SEBS gegenüber der Zugabe von nf-SEBS zu höheren Glasübergangstemperaturen für die iPP-Phase. Im Gegensatz dazu führt die Zugabe von nf-SEBS in dem Blend iPP/HDPE/SEBS gegenüber der Zugabe von f-SEBS zu höheren T_g (iPP)-Werten. Somit können die unterschiedlichen Tendenzen von G_{max} in den Blends iPP/LLDPE/SEBS im Prinzip erklärt werden. Die stärkere Abnahme der Segmentmobilität der kristallisierfähigen iPP-Ketten an der Wachstumsfront führt für das Blend iPP/LLDPE/f-SEBS gegenüber dem Blend iPP/LLDPE/nf-SEBS zu niedrigeren G_{max} -Werten. Die iPP-Ketten besitzen in dem Blend iPP/HDPE/nf-SEBS wegen der Zunahme der Glasüber-

gangstemperatur der iPP-Phase eine niedrigere Segmentmobilität und somit gegenüber dem Blend iPP/LLDPE/nf-SEBS eine niedrigere Wachstumsrate. Die in den Abb. 5.29 und 6.16 dargestellten Änderung von G bzw. G_{max} sind jedoch kein Hinweis auf eine mögliche Mischbarkeit von iPP mit SEBS oder PE auf molekularer Ebene. In mischbaren Blends muß aufgrund des Verdünnungseffektes des kristallisationsfähigen Materials mit der mischbaren Komponente, in unserem Fall SEBS oder PE, bei der kritischen sekundären Keimbildungsarbeit ΔG_s^* ein zusätzlicher Term berücksichtigt werden. Die Wachstumsrate G wird dann durch Gl. 2.23 bzw. Gl. 2.24 beschrieben. Im Falle der Mischbarkeit der Komponenten sollte also G unter anderem eine Funktion des iPP-Gehalts sein und mit zunehmendem SEBS-Gehalt monoton abnehmen. Dies wird in der vorliegenden Untersuchung für G_{max} nicht beobachtet, die Änderungen sind nahezu unabhängig vom SEBS-Gehalt.

Abb. 6.17 zeigt den Verlauf des Produkts der Grenzflächenenergien $\sigma\sigma_e$ als Funktion des SEBS-Gehalts. Die Zugabe von f-SEBS hat, unabhängig vom PE-Typ sowie der SEBS-Konzentration, nahezu keinen Einfluß auf den Verlauf von $\sigma\sigma_e$. Die Zugabe von nf-SEBS führt zu sehr geringen Änderungen, $\sigma\sigma_e$ kann aber im Mittel als konstant angesehen werden. Dies bestätigt die Nichtbeeinflussung der grenzflächenthermodynamischen Verhältnisse bei Zugabe von SEBS. Die extrapolierten kristallisationskinetischen Größen sind im Anhang in den Tabellen A.29 bis A.35 aufgelistet.

Die Diskussion der isothermen kristallisationskinetischen Ergebnisse für die ternären Blends iPP/PE/SEBS zeigt, daß:

- das f-SEBS sich gegenüber dem nf-SEBS feiner in der iPP-Matrix verteilt,
- die Funktionalisierung zu einer anderen Ankopplung der SEBS-Phase an die iPP-Phase führt,
- die Erhöhung der Keimdichte des iPP durch Zugabe von nf-SEBS durch die keimbildende Wirkung der PS-iPP-Grenzflächen an der iPP-nf-SEBS Grenzphase in der iPP-Matrix verursacht wird,
- unterschiedliche kinetische Effekte an der iPP/SEBS-Grenzphase, abhängig von der Funktionalisierung des SEBS, die Keimbildung beeinflussen.

Die Ergebnisse der DTA-Untersuchungen stützen das aufgrund der isothermen kristallisationskinetischen Ergebnisse entwickelte Konzept der Rolle des SEBS in den Blends iPP/PE/SEBS. Die Abnahme der Schmelztemperatur T_p^M der iPP-Matrix in dem Blend iPP/LLDPE/SEBS bei Zugabe von f-SEBS ist ein typisches Phänomen der Schmelzpunkterniedrigung und weist auf die feine Verteilung des f-SEBS in der iPP-Matrix hin. Die Abnahme von T_p^M ist bei Zugabe von nf-SEBS nicht so stark ausgeprägt. Auch die vom SEBS-Typ

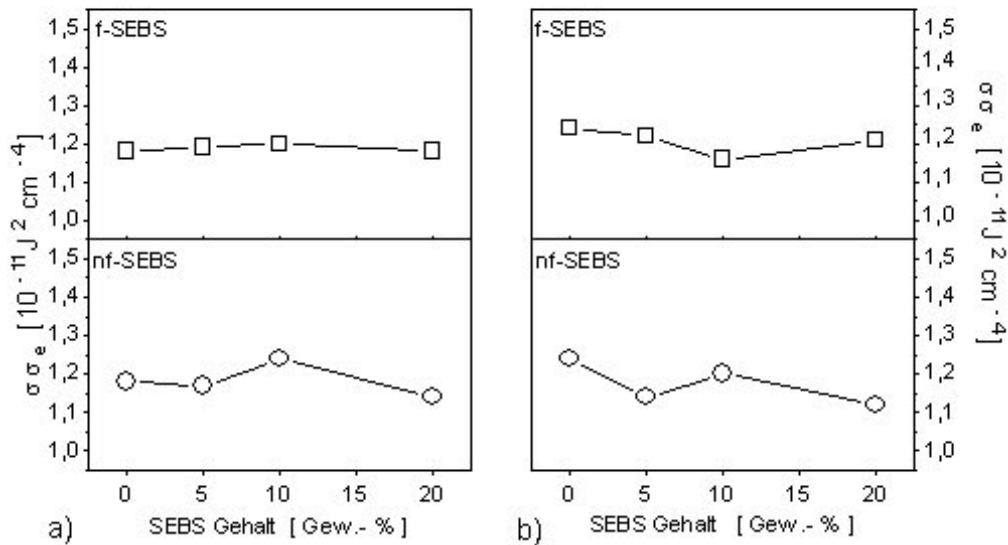


Abb. 6.17: Produkt der Grenzflächenenergien $\sigma\sigma_e$ für die Blends iPP/PE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts: a) iPP/LLDPE/SEBS, b) iPP/HDPE/SEBS (\square : f-SEBS, \circ : nf-SEBS).

abhängige Änderung der Peaktemperatur der Kristallisation T_p weist auf eine feinere Verteilung des f-SEBS gegenüber dem nf-SEBS in der iPP-Matrix hin. Die Verschiebung von T_p zu niedrigeren Temperaturen bei Zugabe von f-SEBS ist ein Indiz für eine verzögerte Kristallisation aufgrund der in der iPP-Matrix feinstverteilten f-SEBS-Einschlüsse.

Die Verläufe der Keimdichte M und der Kristallisationstemperatur T_p zeigen die gleiche Konzentrationsabhängigkeit bei Zugabe von f-SEBS. Dies wird durch die segregationsbedingte Abnahme der Heterogenitäten in der iPP-Matrix erklärt. Die Migration der Heterogenitäten aus der iPP-Phase heraus führt bei der Kristallisation im Temperaturgradienten zu einer Verschiebung des Kristallisationsprozesses zu niedrigeren Temperaturen. Die Verschiebung von T_p zu höheren Temperaturen bei Zugabe von nf-SEBS ist eine Bestätigung sowohl für die Migration der Heterogenitäten aus der nf-SEBS- in die iPP-Matrix als auch für die Ausbildung einer Grenzphase mit nukleierenden Eigenschaften zwischen iPP und den in der iPP-Matrix vorhandenen nf-SEBS-Einschlüssen. Die unterschiedliche Beeinflussung des Kristallisationsverhaltens der iPP-Matrix durch die unterschiedlichen PE- und SEBS-Typen zeigt sich auch im Verhalten der Differenz von extrapoliertem Onset-Temperatur der Kristallisation und der Peaktemperatur der Kristallisation $T_c - T_p$. Diese Größe ist ein Maß für die Gesamtkristallisationsrate, je kleiner $T_c - T_p$, desto höher

ist die Gesamtrate [258, 259]. Nahezu unabhängig vom SEBS-Typ führt in den Blends iPP/LLDPE/SEBS die Zugabe von nf-SEBS zu einer Erhöhung der Gesamtkristallisationsrate. Bei Zugabe von f-SEBS bleibt die Gesamtkristallisationsrate unbeeinflusst.

Ein analoges Verhalten des Kristallisations- und Schmelzverhaltens der iPP-Matrix ist für die Blends iPP/HDPE/SEBS zu beobachten. Jedoch ist auch der Kristallisationsprozeß der HDPE-Phase zu berücksichtigen, der die Kristallisation der iPP-Matrix beeinflusst [247]. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Polymere iPP und HDPE haben bei einer Abkühlrate von 5 K pro Minute ähnliche Kristallisationstemperaturen. Das HDPE besitzt jedoch eine deutlich höhere Gesamtkristallisationsrate. Die im Temperaturgradienten erzeugten kleinen HDPE-Kristallite wirken als Keimbildner für die noch nicht vollständig auskristallisierte iPP-Schmelze und beschleunigen den Transformationsprozeß [6]. Dies erklärt die gegenüber den Blends iPP/LLDPE/SEBS niedrigeren $T_c - T_p$ -Werte und führt in den Blends iPP/HDPE/SEBS auch bei Zugabe von f-SEBS zu einer leichten Verschiebung der T_p -Werte zu höheren Temperaturen. Unabhängig vom SEBS-Typ bleibt die Schmelztemperatur der iPP-Matrix nahezu konstant. Dies ist ein Hinweis auf die unterschiedliche Verteilung des SEBS in der iPP-Matrix, abhängig vom PE-Typ.

Die Ergebnisse der kristallisationskinetischen Untersuchungen zeigen den Einfluß des SEBS auf die Keimbildung und das Kristallisationsverhalten der iPP-Matrix. Die Auswirkungen auf die Wechselwirkungen der PE-Phase werden nicht erfaßt. Ein indirekter Nachweis der Lokalisierung des SEBS in dem Grenzphasenvolumen zwischen iPP und PE und damit der Wechselwirkung zwischen PE und SEBS kann jedoch in der Abnahme des Durchmessers der PE-Einschlüsse bei Zugabe von nf-SEBS zu den Blends iPP/PE/SEBS gesehen werden. Eine genaue Analyse des Verhaltens der γ -Relaxation der PE-Phase bei Zugabe von SEBS liefert weitere Informationen über eine mögliche Wechselwirkung zwischen PE und SEBS sowie der Lokalisierung des SEBS in der PE/iPP-Grenzphase. Molekülketten nehmen in der Grenzphase nichtmischbarer Polymere, wie iPP und PE, Nichtgleichgewichtszustände bezüglich ihrer Kettenkonformation ein [49]. Durch die zusätzliche Lokalisierung des SEBS in der iPP/PE-Grenzphase ändert sich dort die Konformation der PE-Kette. Ist SEBS im Grenzvolumen lokalisiert, so kann durch die gute Wechselwirkung zwischen den Ethylensequenzen des EB-Blocks des SEBS mit der amorphen PE-Phase eine Verbreiterung der Grenzfläche zwischen SEBS und PE entstehen. Die γ -Relaxation kann so schon bei niedrigeren Temperaturen stattfinden. Der geringe Einfluß des SEBS auf die Temperatur der γ -Relaxation der HDPE-Phase $T_\gamma(\text{HDPE})$ gegenüber $T_\gamma(\text{LLDPE})$ wird durch den gegenüber LLDPE höheren Kristall-Anteil X_c der HDPE-Komponente erklärt. Die Kristallite wirken wie Vernetzungspunkte und beeinträchtigen die vollständige Relaxation der amorphen Phase. Aufgrund der hohen Kristallinität kann die amorphe Phase des HDPE als quasi vernetzt angesehen werden. Dadurch tritt in HDPE erst bei höheren Temperaturen die γ -Relaxation auf. Durch den gegenüber

LLDPE geringeren Anteil an amorpher Phase in HDPE kann es bei einer Lokalisierung des SEBS in der iPP/HDPE-Grenzphase nur zu einer sehr geringen Durchdringung zwischen den HDPE- und SEBS-Molekülen an der Phasengrenze kommen. Eine Beeinflussung des Relaxationsverhaltens zeigt sich erst beim höchsten SEBS-Gehalt in einer Verschiebung von $T_\gamma(\text{HDPE})$ zu niedrigeren Temperaturen. Die monotone Abnahme von $T_\gamma(\text{LLDPE})$ mit steigendem SEBS-Gehalt weist auf eine bessere Wechselwirkung zwischen LLDPE und SEBS hin. LLDPE und HDPE sind jedoch chemisch gleich. Sie unterscheiden sich nur in einigen physikalischen Eigenschaften, unter anderem im Verzweigungsgrad und der Länge der Verzweigungen. Dies führt, wie schon erwähnt, zu unterschiedlichen Kristallanteilen. Durch das höhere Gesamtvolumen der amorphen LLDPE-Phase und die bessere Dispergierung des LLDPEs in der iPP-Matrix wird insgesamt ein größeres Grenzphasenvolumen iPP/LLDPE zur Verfügung gestellt, in dem SEBS lokalisiert sein kann.

Welche Wechselwirkungen können zwischen PE und SEBS stattfinden, die zu einer Verschiebung der γ -Relaxation der PE-Phase zu niedrigeren Temperaturen führen, die Glasübergangstemperatur der SEBS-Phase $T_g(\text{SEBS})$ aber nahezu unbeeinflusst lassen? Eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen den Styrol-domänen und den PE-Sequenzen ist unwahrscheinlich¹¹. Es wird daher von einer Wechselwirkung zwischen den EB-Blöcken und den PE-Sequenzen ausgegangen. Die mittlere Grenzschichtdicke einer fiktiven¹² PE/EB-Grenzphase kann unter Zuhilfenahme einiger wichtiger Parameter abgeschätzt werden. Bei einer Temperatur von 413 K erhält man nach Gl. 2.4 und Gl. 2.9 eine mittlere Grenzschichtdicke von $a_l \approx 23$ nm [41, 49]. Dieser Wert für a_l ist unrealistisch hoch, aber die dadurch charakterisierte breite Phasengrenze ist ein Hinweis auf die gute Wechselwirkung zwischen PE und den EB-Blöcken des SEBS an der Phasengrenze. Diese Wechselwirkung ist lokal auf jeweils einzelne Sequenzen beschränkt und somit nur bei lokalen Relaxationen im Glaszustand des PE festzustellen. Dieser lokale Relaxationsmodus ist bei den Ethylensequenzen des EB-Blocks im mechanischen Relaxationsspektrum für SEBS¹³ sowie in den Relaxationsspektren der binären Blends iPP/SEBS nicht beobachtet worden. Eine Erklärung kann die Fixierung der Ethylensequenzen durch das, eine höhere Glasübergangstemperatur vorweisende Butylen sein. Im Temperaturbereich der γ -Relaxation ist der EB-Block des SEBS noch im Glaszustand. Die Butylensequenzen besitzen eine relativ hohe Glasübergangstemperatur im Bereich 250 K. Dadurch sind γ -Relaxationen der Ethylensequenzen im EB-Block sehr stark eingeschränkt. Auf die Glasübergangstemperatur des SEBS hat diese Art der Wechselwirkung somit keinen Einfluß, da bei diesem Phänomen aufgrund des kooperativen Charakters die Relaxation längerer Kettensequenzen nötig ist. Es wird davon ausgegangen, daß bei der Relaxation bei der Glasübergang-

¹¹Die Ausdehnung der Grenzphase zwischen PE und PS beträgt $a_l \approx 15 \text{ \AA}$ [58]. Dies weist auf ein nichtmischbares System mit einer scharf ausgebildeten Phasengrenze hin.

¹²Die Grenzschicht ist deshalb fiktiv, weil nur die EB-Sequenzen des SEBS bei der Ausbildung der Grenzfläche berücksichtigt werden.

¹³In Abb. 4.4 ist im mechanischen Relaxationsspektrums des SEBS im Temperaturbereich der γ -Relaxation des PE kein Signal erkennbar.

stemperatur 50 bis 100 Hauptkettensegmente involviert sind, dies entspricht 15 bis 30 statistischen Kettensegmenten b mit einer mittleren Segmentlänge b im Bereich $b = 5-7\text{\AA}$ [267, 268]. Die Temperaturen der γ -Relaxation der PE-Phase bei Zugabe von f-SEBS liegen oberhalb den $T_\gamma(\text{PE})$ -Werten bei Zugabe von nf-SEBS. Dies zeigt 1), daß das SEBS teilweise in der Grenzphase lokalisiert ist, sonst wäre eine Unterscheidung beider SEBS-Typen nicht möglich und 2), daß durch den Einbau der funktionellen Gruppen die Wechselwirkungen zwischen PE und den EB-Sequenzen des SEBS erhöht worden sind. Eine durch die Funktionalisierung des SEBS stärkere Ankopplung des EB-Blocks an die PE-Phase erklärt die höheren $T_\gamma(\text{PE})$ -Werte durch Zugabe von f-SEBS gegenüber Zugabe von nf-SEBS.

Im Gegensatz zu den binären Blends iPP/SEBS, in denen die Glasübergangstemperatur $T_g(\text{iPP})$ gegenüber dem Ausgangssystem iPP nahezu konstant bleibt, nimmt in den ternären Blends iPP/PE/SEBS $T_g(\text{iPP})$ bei Zugabe von SEBS gegenüber den Blends iPP/PE deutlich zu. Als Ursache für dieses Verhalten kann die Fähigkeit des SEBS zur Ausbildung eines thermoreversiblen Netzwerks angesehen werden. Dadurch werden der amorphen iPP-Phase bei der Relaxation Beschränkungen auferlegt, so daß sich die $T_g(\text{iPP})$ zu höheren Werten verschiebt. Das thermoreversible Netzwerk sollte sich aber ebenso in den binären Blends iPP/SEBS gebildet haben. Dies wird durch mechanische Untersuchungen auch bestätigt [168]. Ferner weist die bisherige Diskussion darauf hin, daß auch in den Blends iPP/SEBS das SEBS in der iPP-Matrix fein dispergiert ist und eigene Domänen bildet. Wenn die Ausbildung eines Netzwerkes die Ursache für die Verschiebung der $T_g(\text{iPP})$ -Werte ist, dann sollte dies auch in den binären Blends zu beobachten sein. Das ist aber nicht der Fall. In den binären Blends iPP/SEBS bleibt $T_g(\text{iPP})$, nahezu unabhängig von der Zugabe von SEBS, konstant. Ein Vergleich der Glasübergangstemperatur des iPP des Ausgangssystems iPP, d.h. ohne PE oder SEBS, mit der Glasübergangstemperatur des iPP in den ternären Blends iPP/PE/SEBS bei hohen SEBS-Gehalten zeigt, daß sie gleich sind. Sie liegen um 275 K. Die Zugabe von SEBS hebt die durch die PE-Komponente verursachte Herabsenkung der Glasübergangstemperatur der iPP-Matrix auf. Dies kann aufgrund der Nichtmischbarkeit der drei Komponenten nur dann der Fall sein, wenn ein bestimmter Anteil des SEBS in der Grenzphase zwischen iPP und PE lokalisiert ist. Die Änderung von $T_g(\text{iPP})$ durch Zugabe von SEBS ist somit ein weiteres Indiz dafür, daß ein Teil des SEBS in der Grenzphase lokalisiert ist. Mit dieser Interpretation können auch die unterschiedlichen Einflüsse der Funktionalisierung des SEBS auf die Verläufe der $T_g(\text{iPP})$ -Werte in Abhängigkeit vom PE-Typ erklärt werden. In dem Blend iPP/LLDPE/SEBS liegen die $T_g(\text{iPP})$ -Werte bei Zugabe von f-SEBS oberhalb der $T_g(\text{iPP})$ -Werte bei Zugabe von nf-SEBS. In dem Blend iPP/HDPE/SEBS ist dies genau umgekehrt. Die Funktionalisierung des SEBS verbessert die Wechselwirkung des SEBS sowohl mit iPP als auch mit PE. Durch die Funktionalisierung verteilt sich das f-SEBS gegenüber dem nf-SEBS besser in der Matrix. Bei genügend hohem Volumenanteil der iPP/PE-Grenzphase kann mit größerer Wahrscheinlichkeit mehr f-SEBS innerhalb dieses Grenzphasenvolumens lokalisiert sein. Aufgrund

der gegenüber HDPE besseren Dispergierung des LLDPE in der iPP-Matrix wird für das Blend iPP/LLDPE/SEBS auch von einem größeren Grenzphasenvolumen ausgegangen. Es sollte somit auch mehr SEBS in der Grenzphase lokalisiert sein und die Glasübergangstemperatur der iPP-Matrix beeinflussen. Dies ist in dem Blend iPP/LLDPE/SEBS, nahezu unabhängig vom SEBS-Gehalt und -Typ auch zu beobachten. In dem Blend iPP/HDPE/SEBS ist aufgrund der schlechteren Dispergierung des HDPE in der iPP-Matrix der Grenzphasenvolumenanteil geringer. Somit ist der diskutierte Effekt auch kleiner. Ebenso wie in den binären Blends liegen die T_g (f-SEBS)-Werte oberhalb der T_g (nf-SEBS)-Werte. Dieses Verhalten ist unabhängig vom PE-Typ. Die Funktionalisierung erhöht die Wechselwirkung zwischen iPP und SEBS und führt so zu einer stärkeren Ankopplung der SEBS-Phase an die iPP-Matrix.

Die Zugabe von SEBS führt zu einer Abnahme des Volumen-Kristallanteils X_c der Blends iPP/PE/SEBS. Der erwartete Kristallanteil X_c^{theo} als Summe von X_c (iPP) und X_c (PE) der jeweiligen Komponenten unter Berücksichtigung ihres Gewichtsanteils in den Blends stimmt jedoch mit dem experimentell bestimmten Verlauf von X_c ausgezeichnet überein. Dies ist ein Indiz für die ungestörte Ausbildung der kristallinen iPP-Phase, unabhängig von der Zugabe von SEBS oder PE. Der Volumen-Kristallanteil der iPP-Phase X_c (iPP) in dem Blend iPP/PE/SEBS bleibt konstant und bestätigt die in Kap. 6.1 erwähnte ungestörte Koexistenz beider kristalliner Strukturen iPP und PE. Auch die PE-Phase kristallisiert ungestört von der Zugabe des SEBS aus.

Durch Zugabe von SEBS ändert sich die Überstruktur der iPP-Matrix in den ternären Blends iPP/PE/SEBS nicht. Es wird trotz der Gegenwart der beiden Komponenten PE und SEBS die charakteristische lamellare Überstruktur der iPP-Matrix ausgebildet. Die lamellaren Dicken und interlamellaren Abstände ändern sich, abhängig vom PE- und SEBS-Typ, dies ist aber nicht durch eine Lokalisierung des SEBS auf interlamellarer Ebene, d.h. im Nanometerbereich, zurückzuführen. Wäre dies der Fall, so könnte von einem mischbaren oder in einem bestimmten Konzentrationsbereich teilweise mischbaren System ausgegangen werden [270]. In der bisherigen Diskussion konnte jedoch gezeigt werden, daß alle Ergebnisse auf eine Nichtmischbarkeit der Komponenten hinweisen. Durch die Zugabe von SEBS kann es während der sekundären Kristallisationsprozesse zu leicht veränderten Überstrukturparametern, wie z.B. Änderung der lamellaren Dicke d_c oder des interlamellaren Abstands d_a kommen. Wie schon in Kap. 6.1 bei der Diskussion der Lamellenclusterstruktur des Ausgangssystems iPP dargestellt, sind mögliche Mechanismen der sekundären Kristallisation die Bildung neuer Kristallite sowie der Einbau neuer Lamellen in schon vorhandene Clusterstrukturen. Eine feine Dispergierung der LLDPE- und SEBS-Phase in der iPP-Matrix führt bei mittlerem und hohem SEBS-Gehalt zur Ausbildung einer bimodalen Clusterstruktur, da sowohl LLDPE als auch SEBS die Lagekorrelationen innerhalb der grösseren Clusterstrukturen aufheben. Da das f-SEBS gegenüber dem nf-SEBS feiner in der iPP-Matrix verteilt ist, kann dies schon bei niedrigem f-SEBS-Gehalt beobachtet werden. In dem Blend iPP/HDPE/SEBS ist die Beeinflussung der lamellaren iPP-

Struktur nicht so stark, da das HDPE im Vergleich zum LLDPE nicht so fein verteilt ist. Unabhängig von SEBS-Typ und -Gehalt kann immer die trimodale Clusterstruktur aufgelöst werden.

Die Beeinflussung der lamellaren Abstände durch die sekundären Kristallisationsprozesse bei Gegenwart einer interfibrillar verteilten PE- oder SEBS-Phase ist schematisch in Abb. 6.18 dargestellt. Durch sekundäre Kristallisationsprozesse werden neue Lamellengruppen in die während der primären Kristallisation entstandenen Lamellenstrukturen eingebaut. Die neuen Lamellenstrukturen können zu anderen Wachstumsrichtungen führen, auch können Lücken entstehen, in die sich unkorreliert neu entstehende Lamellengruppen orientieren. So können durch die interfibrillar (d.h. auf μm -Skala) verteilte SEBS- oder PE-Phase die lamellaren Dicken und interlamellaren Abstände beeinflußt werden. Die multimodale Verteilung der verschiedenen Clusterstrukturen der iPP-Matrix kann in eine breite bimodale Verteilung für das Blend iPP/LLDPE/SEBS und in eine trimodale Verteilung für das Blend iPP/HDPE/SEBS aufgelöst werden.

Die KWRS zeigt, daß das iPP trotz Zugabe von SEBS und PE in einer lamellaren Überstruktur auskristallisiert. Die Änderung der Überstrukturparameter d_c und d_a werden durch sekundäre Kristallisationsprozesse verursacht. Das SEBS ist in den ternären Blends iPP/PE/SEBS interfibrillar in der iPP-Matrix verteilt sowie zu einem Teil in der iPP/PE-Grenzphase lokalisiert. Dies ist in Abb. 6.19 schematisch dargestellt.

6.3.1 Zusammenfassung

Die ternären Blends iPP/PE/SEBS sind unabhängig vom PE- und SEBS-Typ sowie SEBS-Gehalt nichtmischbare Systeme. Der Einfluß des SEBS auf das Kristallwachstum und die Strukturausbildung der iPP-Matrix ist komplex und abhängig von der Funktionalisierung. Neben der Beeinflussung der iPP-Matrix zeigen sich in den ternären Blends auch verschiedene Wechselwirkungen zwischen SEBS und PE. Das SEBS ist zu einem gewissen Anteil in der iPP/PE-Grenzphase lokalisiert.

Die Diskussion der kristallisationskinetischen Ergebnisse führt zu folgenden Interpretationen:

- Durch die Zugabe von SEBS wird die Keimdichte M der iPP-Matrix durch Segregationsphänomene beeinflußt. Bei Zugabe von f-SEBS findet eine Segregation von Heterogenitäten aus der iPP- in die PE- und/oder SEBS-Phase statt. Die Keimdichte ist abhängig von der Verteilung der PE-Phase. Bei Zugabe von nf-SEBS wird die Segregation von Heteroge-

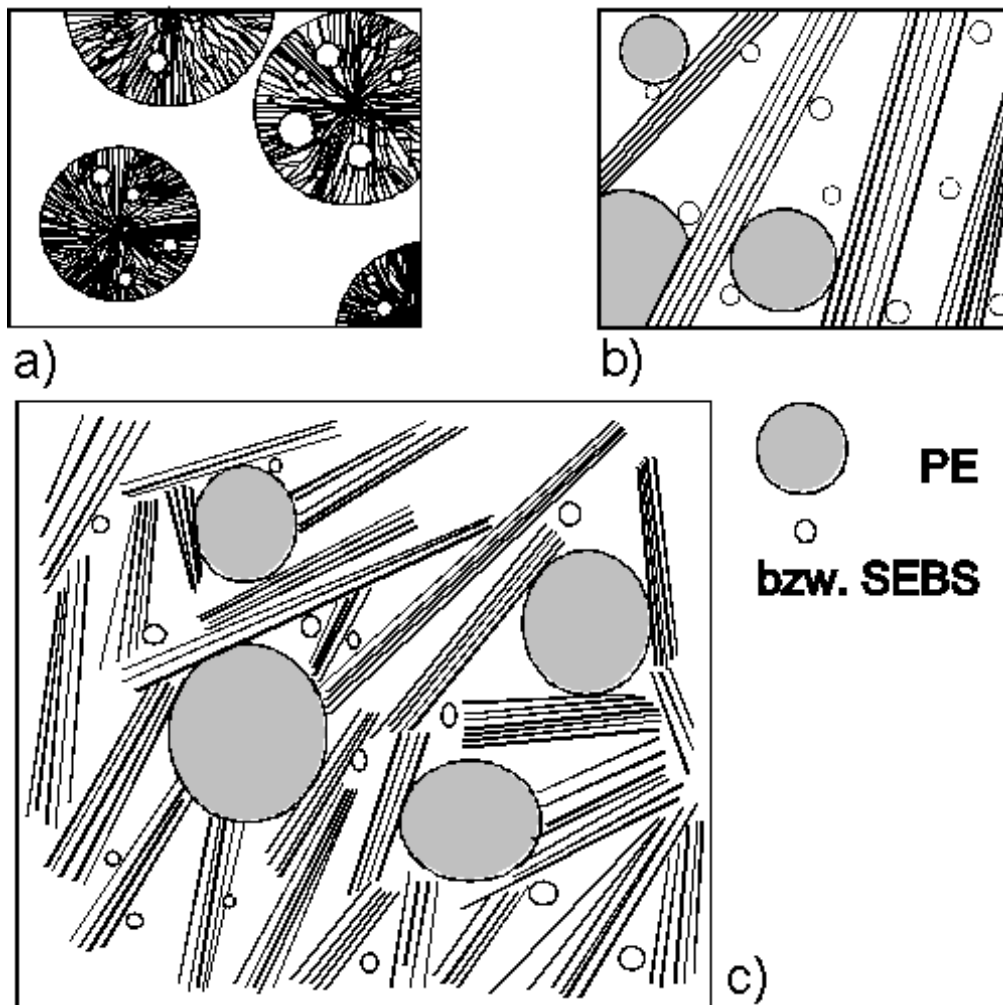


Abb. 6.18: a) interfibrillare Verteilung der PE- und SEBS-Phase in den iPP-Sphärolithen, b) interfibrillar verteilte PE- und SEBS-Phase in der durch die primäre Kristallisation ausgebildeten lamellaren Übestuktur und c) Einbau weiterer lamellarer Strukturen während der sekundären Kristallisation (b) und c) gegenüber a) stark vergrößert).

nitäten aus der iPP-Phase kompensiert.

- Das Verhalten der Keimdichte M weist auf eine, gegenüber nf-SEBS, bessere Durchmischung des f-SEBS mit der iPP-Matrix. Die Grenzphasen der nf-SEBS-Einschlüsse in der iPP-Matrix zeigen eine keimbildende Wirkung. Dies wird durch die Ausbildung einer scharfen Grenzphase zwischen iPP und der Styrolphase der SEBS-Domänen verursacht.
- Die LLDPE-Phase ist gegenüber der HDPE-Phase feiner in der iPP-Matrix verteilt.
- Durch die Zugabe von SEBS wird die primäre Keimbildung der iPP-Matrix nicht verändert, es ist eine dominierend heterogene sporadische Keimbildung zu beobachten.

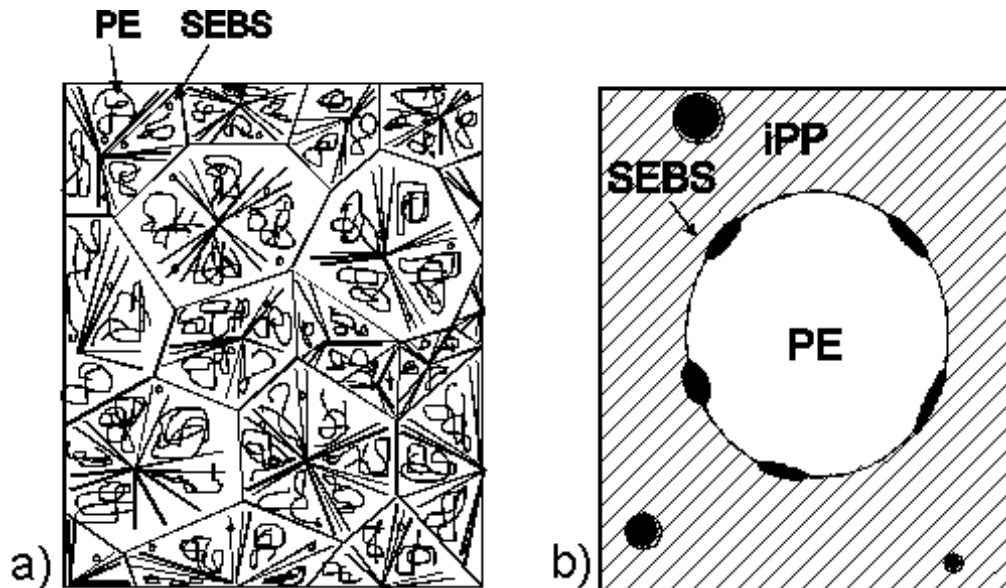


Abb. 6.19: Lokalisierung des SEBS in dem ternären Blend iPP/PE/SEBS: a) inter-fibrillare Verteilung der PE- und SEBS-Phase in der sphärolithischen Überstruktur der iPP-Matrix, b) Lokalisierung des SEBS in der iPP/PE-Phasengrenze (stark vergrößert).

Die Ergebnisse der DTA-Untersuchung bestätigen das aufgrund der Ergebnisse der isothermen Kristallisationskinetik entwickelte Konzept der Rolle des SEBS unter Berücksichtigung des SEBS-Typs. Die DTA-Ergebnisse spiegeln die gegenüber nf-SEBS feinere Verteilung des f-SEBS in der Matrix sowie die Beeinflussung des Kristallisationsverhaltens der iPP-Phase durch die iPP/S-Grenzflächen bei Zugabe von nf-SEBS wider.

Die Ergebnisse der TSA zeigen, daß das SEBS teilweise in der iPP/PE-Grenzphase lokalisiert ist und das zwischen der SEBS- und der PE-Phase Wechselwirkungen auftreten. Abhängig von der Funktionalisierung des SEBS kann von verschiedenen Wechselwirkungen zwischen iPP, SEBS und PE ausgegangen werden:

- Die Veränderung der Temperatur der γ -Relaxation der PE-Phase, abhängig vom PE- und SEBS-Typ, ist ein Indiz für das Auftreten von Wechselwirkung zwischen SEBS und PE. Durch die Funktionalisierung des SEBS ist eine Erhöhung der Wechselwirkung zu beobachten.
- Die Unterschiede des T_γ -Verhaltens von LLDPE und HDPE sind auf die bessere Verteilung des LLDPE in der iPP-Matrix und den geringeren Anteil an amorpher Phase im HDPE zurückzuführen.
- Die höheren Glasübergangstemperaturen des f-SEBS gegenüber den Werten des nf-SEBS bestätigen die verbesserte Wechselwirkung zwischen iPP und f-SEBS.

- Der Anstieg der Glasübergangstemperatur $T_g(\text{iPP})$ der iPP-Matrix durch Zugabe von SEBS wird durch die Lokalisierung eines bestimmten Anteils SEBS in der iPP/PE-Grenzphase verursacht.

Die teilweise Lokalisierung des SEBS in der iPP/PE-Grenzphase wird auch durch die leichte Abnahme der Durchmesser $D(\text{PE})$ der PE-Einschlüsse bestätigt, wobei der mittlere Durchmesser der PE-Einschlüsse bei der Zugabe von nf-SEBS gegenüber der Zugabe von f-SEBS stärker abnimmt.

Durch die Zugabe von SEBS nimmt der Gesamtkristallanteil in den Blends iPP/PE/SEBS ab. Jedoch kristallisieren sowohl iPP als auch PE ungestört aus. Der lineare Kristall-Anteil der iPP-Phase bleibt konstant. Dies zeigt, daß sich die lamellare Struktur der iPP-Matrix ungestört ausbildet. Trotz einer geringen Änderung der lamellaren Dicken und interlamellaren Abstände der iPP-Lamellencluster aufgrund der Beeinflussung sekundärer Kristallisationsprozesse der iPP-Matrix durch die Verteilung der PE- und SEBS-Komponente wird, unabhängig von SEBS-Gehalt und -Typ, die charakteristische Lamellenclusterstruktur der iPP-Matrix nachgewiesen. Die Überstruktur der iPP-Matrix bleibt also qualitativ unverändert.

6.4 Der Einfluß des SEBS auf Modellgrenzflächen

In den ternären Blends iPP/PE/SEBS ist ein Anteil des SEBS in der iPP/PE-Grenzphase lokalisiert. Verschiedene Wechselwirkungen von SEBS mit iPP oder PE, abhängig von der Funktionalisierung des SEBS, führen zu unterschiedlichen Mechanismen in der Phasengrenze, z.B. bei mechanischer Belastung oder während der Kristallisation. Um die Rolle des SEBS in den Blends iPP/PE/SEBS besser interpretieren zu können, wird der Einfluß des SEBS auf die Modellgrenzflächen iPP/SEBS/iPP und HDPE/SEBS/HDPE diskutiert [272].

Durch das gewählte Temperaturprogramm während der Herstellung der Modellgrenzflächen konnte die Haftung in den Modellgrenzflächen auf ein dominierend adhäsionskontrolliertes Phänomen beschränkt werden. Die Presstemperaturen T_{Press} bei der Herstellung der Modellverbunde lagen unterhalb der Schmelztemperatur des iPP bzw. HDPE. Es ist bekannt, daß bei Werten von T_{Press} oberhalb der Schmelztemperatur T_p^M des Materials Interdiffusionsprozesse und während des Abkühlvorgangs und der Ausbildung der Grenzphase zusätzlich Kristallisationsprozesse auftreten können [273, 274]. Eine Wahl von T_{Press} nahe dem Schmelzpunkt des betreffenden Materials führt, abhängig vom Selbstdiffusionsprozeß der an der Grenzphase lokalisierten Ketten, zu zwei Extremfällen: (1) Es findet keine Verschlaufung der in der Grenzphase lokalisierten Ketten statt, die Grenzfläche weist ein adhäsionskontrolliertes Verhalten auf. (2) Es kommt es zu einem starkem Verschlaufen der in der Phasengrenze lokalisierten Ketten, die Grenzfläche weist dann ein kohäsives Verhalten auf [275]. Durch die Wahl $T_{Press} < T_p^M$ kann von dominierend adhäsiven Wechselwirkungen in der Grenzfläche ausgegangen werden¹⁴.

Die Schälfestigkeit der Modellgrenzflächen wurde mit dem 90°-Schälversuch nach DIN 53282 bestimmt. Dazu wurden die Proben in einer Zugprüfmaschine mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/Min. gezogen. Die mittlere Schälkraft F_{av} wurde grafisch anhand des Schreiberdrucks bestimmt. Der Schälwiderstand p_r wurde gemäß Gl. 4.26 ($p_r = F_{av}b^{-1}$), die mittlere Schälenergie pro Einheitsfläche E_{av} wurde gemäß Gl. 4.27 ($E_{av} = F_{av}l/bl$) bestimmt. Die Ergebnisse der mechanischen Schälversuche¹⁵ sind in Abb. 6.20 dargestellt. Die nichtmodifizierten Grenzflächen iPP/iPP und HDPE/HDPE besitzen einen sehr niedrigen Schälwiderstand $p_r \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ Nmm}^{-1}$. Dies ist ein Hinweis auf eine schlechte Adhäsion an der Grenzfläche. Die Zugabe von SEBS führt zu einer deutlichen Erhöhung des Schälwiderstandes. Die Modellgrenzflächen iPP-SEBS/iPP besitzen Schälwiderstände um $1 \cdot 10^{-1} \text{ Nmm}^{-1}$, die

¹⁴Dies wird auch durch den niedrigen Schälwiderstand der unmodifizierten Modellgrenzflächen iPP/iPP und HDPE/HDPE bestätigt.

¹⁵Herrn Dipl.-Ing. Guang-Xin Lin wird für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Zugversuche gedankt.

Werte für die Modellgrenzflächen HDPE-SEBS/HDPE sind ca. fünfmal größer. Auch zeigt sich ein Einfluß der Funktionalisierung des SEBS. Für HDPE-nf-SEBS/HDPE liegt p_r um $2,6 \cdot 10^{-1} \text{ Nmm}^{-1}$, für HDPE-f-SEBS fast doppelt so hoch ($p_r \approx 5 \cdot 10^{-1} \text{ Nmm}^{-1}$).

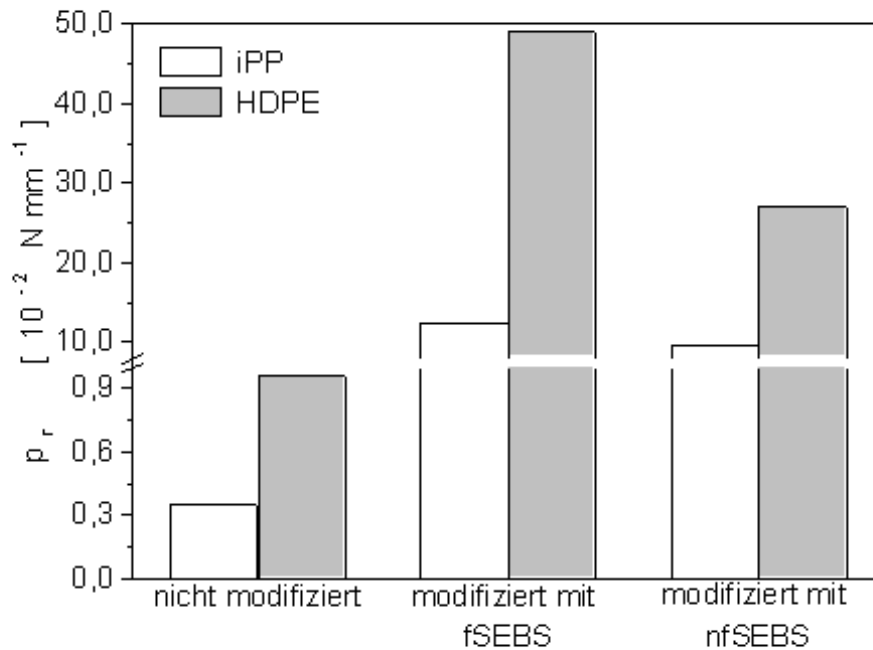


Abb. 6.20: Schälwiderstand p_r der Modellgrenzflächen A-X/A (A = iPP, HDPE, X = f-SEBS, nf-SEBS) nach DIN 53282 [237].

Ein Vergleich der mittleren Scherspannung in Modellverbunden zeigt eine fast doppelt so hohe Scherspannung der HDPE/SEBS- gegenüber den iPP/SEBS-Modellverbunden [276]. Dies wird durch die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung bestätigt. Die mittlere Schälenergie pro Einheitsfläche E_{av} wurde gemäß Gl. 4.27 bestimmt. Die E_{av} -Werte der HDPE-SEBS/HDPE-Modellgrenzflächen sind gegenüber den E_{av} -Werten der iPP-SEBS/iPP-Modellgrenzflächen doppelt so groß. Dieser Unterschied ist für das funktionalisierte SEBS noch größer. Es läßt sich aufgrund des Verlaufs von p_r bzw. E_{av} ganz deutlich ein Unterschied zwischen den Wechselwirkungen iPP/SEBS und HDPE/SEBS nachweisen. Dies wird durch die in Abb. 6.21 angegebene relative Zunahme des Schälwiderstandes p_r^{mod}/p_r^0 bestätigt, wobei p_r^{mod} den Schälwiderstand der modifizierten Modellgrenzfläche A-X/A und p_r^0 den Schälwiderstand der unmodifizierten Modellgrenzfläche A/A darstellt. Der Verlauf von p_r^{mod}/p_r^0 weist auf eine gute Wechselwirkung zwischen HDPE und f-SEBS hin. Die Modifizierung der Grenzflächenfestigkeit für die iPP-Modellgrenzflächen ist nahezu unabhängig vom SEBS-Typ und liegt im Bereich der Resultate der Modellgrenzfläche HDPE-nf-SEBS/HDPE. Dies zeigt, dass die Funktionalisierung des EB-Blocks keine signifikante Verbesserung der

Grenzflächenfestigkeit der iPP/SEBS-Grenzfläche bewirkt. Untersuchungen haben gezeigt, daß durch die Funktionalisierung polare sauerstoffhaltige Gruppen, die Carboxylgruppen (COO^-) des Succinats, in den EB-Block eingebaut werden [260]. Die Ergebnisse zeigen, daß eine Wechselwirkung zwischen iPP und den COO^- -Gruppen zu keiner Erhöhung der Adhäsion in der Grenzphase führt. Das ist insofern interessant, als in einigen Fällen auch iPP mit Maleinsäure behandelt wird, um das Eigenschaftsprofil von iPP gezielt zu verändern [277].

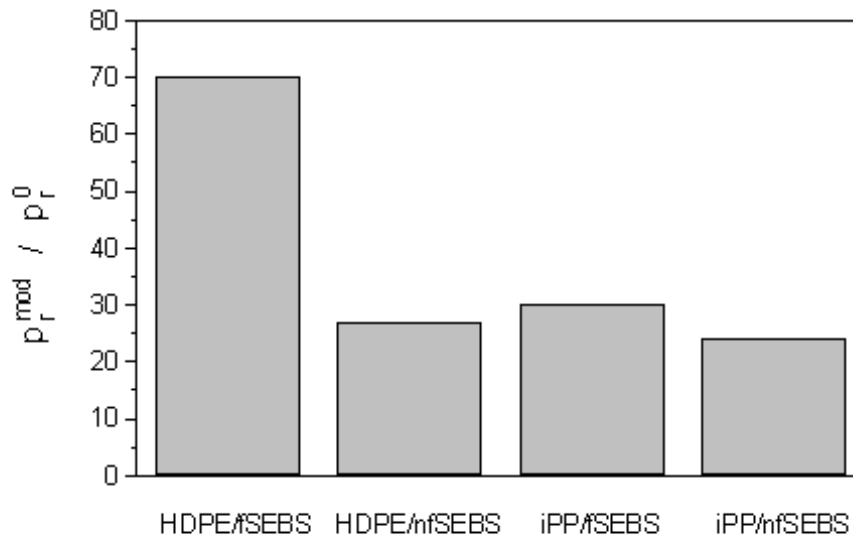


Abb. 6.21: Relative Zunahme p_r^{mod}/p_r^0 des Schälwiderstandes p_r der Modellgrenzflächen (p_r^{mod} Schälwiderstand der modifizierten und p_r^0 der unmodifizierten Modellgrenzfläche).

Um weitere Informationen über die Wechselwirkungen zwischen iPP und SEBS sowie HDPE und SEBS zu erhalten, wurden die Modellgrenzflächen nach den Schälversuchen lichtmikroskopisch untersucht [272]. Für die unmodifizierten iPP- bzw. HDPE-Grenzflächen zeigen sich gegenüber den Referenzoberflächen der iPP- und HDPE-Folien keine qualitativen Unterschiede. Es wird die typische sphärolithische Morphologie und eine aufgrund der Aluminiumfolie aufgedrückte feinste Rillenstruktur festgestellt. Es kann lichtmikroskopisch kein Einfluß des Schälprozesses nachgewiesen werden.

Auf beiden Innenflächen des geschälten Modellverbundes HDPE-f-SEBS/HDPE befinden sich homogen verteilt Überreste des SEBS-Films. Es kann keine Unterscheidung zwischen Gieß- und Druck-Seite festgestellt werden. Dies weist auf einen homogenen Versagemechanismus innerhalb der Grenzphase hin. Die Adhäsion zwischen HDPE und f-SEBS kann neben der Wechselwirkung zwischen HDPE und den EB-Blöcken zusätzlich durch

den mechanischen Kraftschluß erhöht worden sein. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels liegt ein homogener SEBS-Film auf der Innenseite, der Gießseite, einer Folie vor. Durch die niedrige Viskosität der SEBS-Lösung konnte das SEBS auch in die Rillentextur der Folie eindringen. Dadurch ist der SEBS-Film, ähnlich einem Druckknopf, in den Rillen der Folie verzahnt. Dies bewirkt einen Kraftschluß [278]. Das homogene Versagen innerhalb der modifizierten Grenzphase weist auf die Verbesserung der Wechselwirkung von HDPE und f-SEBS hin. Auch kann die homogene Verteilung des f-SEBS auf beiden Innenseiten nach dem Schälprozeß ein Indiz für die bessere Verteilung des f-SEBS in der Grenzphase sein. Während des Pressens der Modellgrenzflächen verteilt sich das f-SEBS auch auf der Druck-Seite in den feinen Rillen der HDPE-Folie.

Für die Modellgrenzfläche HDPE-nf-SEBS/HDPE zeigt sich ein ungleichförmiges Versagen in der Grenzfläche. Die Innenseiten weisen eine klare Unterscheidung in Guß- und Druck-Seite auf. Dies läßt auf einen inhomogenen Versagemechanismus schließen. Der SEBS-Film haftet nach dem Schälversuch zu einem überwiegenden Teil auf der Gieß-Seite. Gegenüber f-SEBS führt die Zugabe von nf-SEBS zwar auch zu einer Erhöhung der Grenzflächenfestigkeit, jedoch nicht in dem Maße, wie dies bei einem Kraftschluß möglich ist. Die Verbesserung der Adhäsion ist nur aufgrund der Wechselwirkung zwischen den EB-Blöcken und HDPE gegeben. Für beide Modellgrenzflächen ist keine Änderung der Struktur der unter dem SEBS-Film liegenden HDPE-Fläche festzustellen. Das Versagen in der Grenzfläche findet durch Bruch des SEBS-Films oder Ablösen des SEBS-Films an der HDPE-Folie statt.

Die Morphologie der geschälten iPP-SEBS/iPP Grenzflächen unterscheidet sich deutlich von der der HDPE-Modellverbunde. Beim iPP zeigen sich, unabhängig vom SEBS-Typ, Mikrorisse innerhalb der iPP-Folien bzw. SEBS-Filme. In den unmodifizierten Modellgrenzflächen iPP/iPP wurde das Auftreten von Mikrorissen nicht beobachtet. Diese Risse verlaufen senkrecht zur Schälrichtung. Auch findet nur in einem geringen Maße eine Ablösung oder ein Bruch des SEBS-Films statt. Es werden eher Deformationen und Stauchungen des SEBS-Filmes beobachtet. Jedoch zeigt sich analog zu dem HDPE-System auch hier für die mit f-SEBS modifizierte Grenzfläche ein homogenes Versagen in der Grenzfläche. Für die mit nf-SEBS modifizierten Grenzflächen ist wiederum eine deutliche Unterscheidung zwischen Gieß- und Druck-Seite festzustellen. Die Grenzflächenfestigkeit ist durch die Zugabe von SEBS deutlich erhöht, jedoch zeigen die Werte für den Schälwiderstand nur eine geringe Abhängigkeit vom SEBS-Typ. Das zeigt, daß die Wechselwirkungen zwischen iPP und SEBS in den Modellgrenzflächen nur gering durch die Funktionalisierung des SEBS beeinflußt werden, im Gegensatz zu den HDPE-Modellverbunden. Das Auftreten von Mikrorissen in den iPP-Folien kann zu der Schlußfolgerung führen, daß das SEBS die mechanische Belastung aus der Grenzfläche fort in die iPP-Folie transferiert. Dies geschieht so lange, bis die Belastung durch den Schälprozeß größer als die Adhäsion zwischen iPP und SEBS ist. Das ist in Übereinstimmung mit der Fähigkeit des SEBS, ein thermoreversibles Netzwerk aufzubauen.

6.4.1 Zusammenfassung

Aus den Ergebnissen der Untersuchungen an den Modellgrenzflächen werden folgende Schlußfolgerungen gezogen:

- Das SEBS zeigt verschieden starke Wechselwirkungen mit iPP und HDPE. Die EB-Sequenzen im SEBS zeigen eine sehr gute Wechselwirkung mit HDPE. Dies bestätigt die Vermutung der Lokalisierung des SEBS in der iPP/PE-Grenzphase und der Wechselwirkungen zwischen PE- und SEBS-Phase.
- Die Zugabe von f-SEBS führt gegenüber der Zugabe von nf-SEBS zu einer stärkeren Erhöhung der Grenzflächenfestigkeit in den HDPE-Modellgrenzflächen. Auf die Adhäsionseigenschaften der iPP-Modellgrenzflächen hat die Funktionalisierung nur einen geringen Einfluß.
- Die Funktionalisierung des SEBS führt zu einem homogenen Versagen in der jeweiligen Grenzfläche. Dies erklärt die gegenüber nf-SEBS bessere Dispergierung des f-SEBS in den Systemen.
- Die unterschiedlichen Morphologien der iPP- bzw. HDPE-Modellgrenzflächen weisen auf unterschiedliche Versagensmechanismen innerhalb der Grenzfläche hin.