

Kapitel 7

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, wie die Zugabe eines zusätzlichen Polymers, eines **S**tyrol-**E**thylen/**B**utyl-**S**tyrol Triblock-Copolymers (SEBS), als sogenannter Verträglichkeitsmacher die Eigenschaften eines thermodynamisch unmischbaren Polymersystems¹ aus isotaktischem **P**olypropylen (iPP) und **P**olyethylen (PE) beeinflusst.

Um den Einfluß des zugegebenen Triblock-Copolymers SEBS auf die Eigenschaften des Blends iPP/PE zu analysieren, wurde das Kristallisationsverhalten und die Strukturausbildung des Blends iPP/PE/SEBS untersucht. Da in der vorliegenden Arbeit das Gewichtsverhältnis iPP zu PE konstant 4:1 betrug, das iPP also die Matrix des Blends darstellte und die PE-Komponente als Minorphase in der Matrix verteilt war, führte dies auf die Analyse des Kristallisationsverhaltens und der Strukturausbildung der iPP-Matrix hinaus. Es wurden sowohl binäre Blends iPP/SEBS als auch ternäre Blends iPP/PE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts analysiert, um unterschiedliche Einflüsse des SEBS auf die iPP-Matrix in den jeweiligen Blends nachweisen zu können. Es wurden zwei verschiedene SEBS-Typen eingesetzt, ein durch die Behandlung mit Maleinsäure funktionalisiertes SEBS (f-SEBS), in das so chemisch reaktive Gruppen eingebaut wurden, und ein nichtfunktionalisiertes SEBS (nf-SEBS). Auch wurden zwei verschiedene PE-Typen, ein lineares Polyethylen geringer Dichte (LLDPE) und ein Polyethylen hoher Dichte (HDPE) verwendet. Die

¹Thermodynamisch unmischbare Polymerblends sind z.B. Blends aus zwei oder mehreren Homopolymeren, im vorliegenden Fall iPP und PE, die im gesamten Konzentrationsbereich nicht mischbar sind. Sie bilden deshalb phasenseparierte heterogene Polymerblends. Die jeweiligen Phasen haften nur schlecht aneinander, und dies führt für das als Werkstoff zu betrachtende Blend in der Regel zu einem schlechten Eigenschaftsprofil. Die Zugabe von Verträglichkeitsmachern kann diese unerwünschten Effekte vermindern oder beseitigen. Häufig werden als Verträglichkeitsmacher Block-Copolymere eingesetzt, sie besitzen in der Regel zu den jeweils unmischbaren Phasen A und B die dazu verträglichen Polymerblöcke A und B. Die genauen Mechanismen der Verträglichkeitsverbesserung an der Phasengrenze sind noch nicht vollständig geklärt und z.B. abhängig von dem jeweiligen Polymersystemen und dem eingesetzten Verträglichkeitsmacher.

PE-Typen sind chemisch identisch, besitzen jedoch z.B. unterschiedlich hohe Kristallanteile. Um verschiedene Wechselwirkungen des SEBS sowohl mit der iPP-Matrix als auch mit dem PE in der iPP/PE-Grenzphase unterscheiden zu können, wurden an speziell präparierten Modellgrenzflächen iPP/SEBS/iPP und PE/SEBS/PE die Festigkeitsänderungen der iPP- bzw. PE-Grenzflächen durch Modifikation mit SEBS untersucht.

Als Untersuchungsmethoden kamen die Kleinwinkel- und Weitwinkelröntgenstreuung (KWRS, WWRS), die Torsionsschwingungsanalyse (TSA), die Differentielle Thermo-Analyse (DTA) sowie die Polarisationslichtmikroskopie zum Einsatz. Die mechanische Festigkeit der Modellgrenzflächen wurde über den 90° -Schältest bestimmt.

Von besonderer Bedeutung für die Bestimmung der Überstruktur der iPP-Matrix war die KWRS. Um ein aussagekräftiges Modell entwickeln zu können, wurde neben dem Standardpräparationsverfahren ein weiteres Abkühlverfahren angewandt. So konnten gezielt unterschiedliche Überstrukturen für die iPP-Matrix hergestellt werden. Darauf basierend wurde ein erweitertes Überstrukturmodell für die iPP-Matrix aufgestellt und verifiziert. Das Auftreten einer multimodalen Lamellenclusterstruktur wurde durch sekundäre Kristallisationsprozesse während des Abkühlprozesses erklärt. Die multimodale Verteilung der iPP-Lamellenclusterstruktur konnte in drei mittlere Clusterstrukturen aufgelöst werden.

Die isothermen kristallisationskinetischen Experimente wurden auf den Kristallisationsbereich der iPP-Matrix beschränkt. Es konnte gezeigt werden, daß in dem untersuchten Temperaturbereich für alle Blends die primäre Keimbildung der iPP-Matrix eine dominierend heterogene sporadische Keimbildung ist. Die Zugabe von PE und/oder SEBS hatte auf den primären Keimbildungsprozeß keinen qualitativen, jedoch einen quantitativen Einfluß. Die Änderung der Keimdichte M der iPP-Matrix durch Zugabe von PE und SEBS wurde durch Segregationseffekte von Heterogenitäten (d.h. mikroskopisch kleine Verunreinigungen) aus der iPP-Phase in die jeweilige Fremdphase PE und/oder SEBS erklärt. Der vom SEBS-Gehalt und -Typ abhängige Verlauf der Keimdichte M wurde durch eine unterschiedlich feine Verteilung des SEBS in der iPP-Matrix, abhängig von der Funktionalisierung des SEBS, erklärt. Das f-SEBS verteilte sich homogener in der iPP-Matrix. Die Interpretation des Kristallisationsverhaltens der iPP-Matrix wurde durch die nichtisothermen Ergebnisse des Kristallisations- und Schmelzverhaltens der iPP-Matrix bestätigt. Die Kristallmodifikation sowie der Kristallanteil der iPP-Phase blieben unverändert. Das iPP kristallisierte, unabhängig von PE- und SEBS-Typ sowie SEBS-Gehalt, in der α -Modifikation aus. Der Volumen-Kristallanteil der iPP-Phase blieb konstant. Die Ergebnisse der KWRS wiesen auf eine ungestörte Ausbildung der lamellaren Überstruktur der iPP-Matrix hin. Für alle Blends blieb der innere Kristallanteil innerhalb der iPP-Lamellencluster konstant. Dies zeigte, daß das SEBS nicht in den zwischenlamellaren Bereichen des iPP loka-

lisiert war. Es wurde daher von einer überwiegend interfibrillaren Verteilung des SEBS in der iPP-Matrix ausgegangen.

Die Blends iPP/PE/SEBS bildeten in allen untersuchten Konzentrationsverhältnissen nichtmischbare heterogene Polymersysteme. Es konnte nachgewiesen werden, daß ein Teil des SEBS auch in der iPP/PE-Phasengrenze lokalisiert ist. Zusätzlich gab es Hinweise auf unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen iPP und SEBS sowie PE und SEBS. Dies wurde durch die Charakterisierung der verschiedenen Wechselwirkungen an den Modellgrenzflächen bestätigt. Beide SEBS-Typen führten zu einer merklichen Verbesserung der Adhäsion in den Modellgrenzflächen. Die Wechselwirkungen zwischen f-SEBS und HDPE waren gegenüber den Wechselwirkungen zwischen f-SEBS und iPP deutlich besser. Die angenommene feinere Verteilung des f-SEBS gegenüber dem nf-SEBS konnte durch ein homogeneres Versagen in der mit f-SEBS modifizierten Grenzphase sowohl für die HDPE- als auch die iPP-Modellgrenzflächen bestätigt werden.

Eine Lokalisierung des SEBS in der iPP/PE Phasengrenze konnte somit für die Blends iPP/PE/SEBS nachgewiesen werden. Die spezifische Grenzphasenaktivität des SEBS wurde in der guten Wechselwirkung zwischen den EB-Blöcken des SEBS und dem PE gesehen. Die Funktionalisierung verbesserte diese Wechselwirkung zusätzlich. Jedoch zeigte sich aufgrund der überwiegenden interfibrillaren Verteilung des SEBS in der iPP-Matrix auch eine Beeinflussung des Kristallisationsverhaltens und der Strukturausbildung der iPP-Matrix. Dies weist auf die Dualität des SEBS hin. In der iPP-Matrix verteilt, zeigt es die typischen Einflüsse eines thermoplastischen Elastomers auf. In der Grenzphase lokalisiert, beeinflußt es das Verhalten des PE und somit die Phasenmorphologie des Blends. Aufgrund der Untersuchung konnte ein zusammenfassendes Konzept für SEBS in der iPP-Matrix aufgestellt werden:

- SEBS wirkt als Grenzflächenmodifikator und
- SEBS wirkt als Matrixverstärker durch Ausbildung eines physikalischen Netzwerkes.

Abhängig vom Durchmesser der SEBS-Einschlüsse und der Lokalisierung sowie der Verteilung des SEBS in der iPP-Matrix wurden beide Konzepte, die Matrixverstärkung durch Ausbildung eines physikalischen Netzwerkes und die Wirkung als Verträglichkeitsmacher durch Lokalisierung in der iPP/PE-Grenzphase, bestätigt.