Der Einfluß thermoplastischer Elastomere auf die Struktur und das Kristallisationsverhalten von Polyolefin-Blends

Dem Fachbereich Physik-Technologie der Gerhard Mercator Universität-Gesamthochschule-Duisburg zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

von

Udo Plawky

aus

Moers

Referent: Prof. Dr. Werner Wenig
Korreferent: Prof. Dr. Wiebren S. Veeman
Tag der mündlichen Prüfung: 22.10.1997

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Grundlagen **5**

2.1 Phasenverhalten von Polymeren 5

2.1.1 Einführung 5

2.1.2 Thermodynamik des Phasenverhaltens 7

2.2 Polymergrenzflächen 9

2.2.1 Einführung 9

2.2.2 Modelle für Polymergrenzflächen 9

2.2.3 Block-Copolymere an Polymergrenzflächen 12

2.3 Wechselwirkungen in Polymermischungen 15

2.3.1 Molekulare Wechselwirkungen 15

2.3.2 Verbesserung der Mischbarkeit 16

2.4 Keimbildung in Polymermischungen 17

2.4.1 Problematik 17

2.4.2 Polymerkeimbildung 18

2.5 Kristallisation von Polymeren 25

2.6 Das Lamellenclustermodell 29

3 Materialien **36**

3.1 Polypropylen 36

3.2 Polyethylen 38

3.3 Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol 39

4 Experimentelles **42**

4.1 Probenpräparation 42

4.2 Kristallisationskinetik 45

4.2.1 Polarisationslichtmikroskopie 45

4.2.1.1 Auswertung 46

4.2.2 Differentielle Thermo-Analyse 49

4.2.2.1 Auswertung 49

4.3 Torsionsschwingungsanalyse 51

4.3.1 Auswertung 51

4.4 Strukturuntersuchungen 53

4.4.1 Weitwinkelröntgenstreuung 53

4.4.1.1 Auswertung 54

4.4.2 Kleinwinkelröntgenstreuung 57

4.4.2.1 Auswertung 58

4.4.3 Lichtmikroskopie 61

4.5 Modellgrenzflächen 61

4.5.1 Präparation der Modellgrenzflächen 61

4.5.2 Untersuchungen der Modellgrenzflächen 62

5 Ergebnisse **63**

5.1 Ausgangssysteme 63
5.1.1 Kristallisationskinetische Untersuchungen 63
5.1.2 Torsionsschwingungsanalyse 67
5.1.3 Strukturuntersuchungen 69
5.1.4 Lichtmikroskopische Untersuchungen 73
5.1.5 Zusammenfassung 73
5.2 Binäre Blends iPP/SEBS 76
5.2.1 Kristallisationskinetische Untersuchungen 76
5.2.2 Torsionsschwingungsanalyse 80
5.2.3 Strukturuntersuchungen 82
5.2.4 Lichtmikroskopische Untersuchungen 83
5.2.5 Zusammenfassung 85
5.3 Ternäre Blends iPP/PE/SEBS 87
5.3.1 Kristallisationskinetische Untersuchungen 87
5.3.2 Torsionsschwingungsanalyse 90
5.3.3 Strukturuntersuchungen 94
5.3.4 Lichtmikroskopische Untersuchungen 98
5.3.5 Zusammenfassung 100
5.4 Vergleich der Ergebnisse 102

6 Diskussion **106**

6.1 Ausgangssysteme 106
6.1.1 Isotaktisches Polypropylen 106
6.1.1.1 Zusammenfassung 115

6.1.2 Isotaktisches Polypropylen/Polyethylen 117

6.1.2.1 Zusammenfassung 127

6.2 Binäre Blends iPP/SEBS 129

6.2.1 Zusammenfassung 139

6.3 Ternäre Blends iPP/PE/SEBS 142

6.3.1 Zusammenfassung 153

6.4 Der Einfluß des SEBS auf Modellgrenzflächen 157

6.4.1 Zusammenfassung 161

7 Zusammenfassung **162**

A Tabellen **180**

A.1 Ausgangssysteme 180

A.2 Binäre Blends iPP/SEBS 184

A.3 Ternäre Blends iPP/PE/SEBS 188

B Abkürzungsverzeichnis **196**

Kapitel 1

Einleitung

Seit einigen Jahren gewinnt die Forschung an mehrkomponentigen heterogenen Polymersystemen zunehmend Bedeutung. Dies liegt neben dem akademischen Forschungsinteresse auch an dem großen wirtschaftlichen Interesse in der industriellen Anwendung. In der Materialforschung werden aufgrund des gestiegenen Bedarfs an vielseitigen und preisgünstigen Hochleistungswerkstoffen mit einem breiten Eigenschaftsprofil neue Polymerwerkstoffe durch Mischung vorhandener Homopolymere entwickelt [1]-[5].

Von großer industrieller Bedeutung ist die Kombination der beiden Polymere isotaktisches Polypropylen (iPP) und Polyethylen (PE) [4, 6]-[9]. In diesen Systemen wird iPP und PE in bestimmten Gewichtsverhältnissen gemischt, um die Eigenschaften des Werkstoffs gezielt zu verändern. Die Verbesserungen des Eigenschaftsprofils werden häufig als das Resultat synergetischer Effekte zwischen den jeweiligen Komponenten des Systems erklärt [6]. Jedoch stellt das Polymersystem iPP/PE innerhalb des gesamten Konzentrationsbereichs ein nichtmischbares Polymersystem dar. Die resultierenden neuen Materialeigenschaften des Systems iPP/PE erreichen deshalb oft nicht das geforderte Eigenschaftsprofil. Aufgrund der Nichtmischbarkeit kommt es zu einer Phasenseparation. Diese führt u.a. zu einer inhomogenen Verteilung der Minorphase in der Matrix. Die schlechte Adhäsion an den Phasengrenzen beeinträchtigt die Kraftübertragung bei Belastung des Materials und beeinflußt so die mechanischen Eigenschaften des Systems.

Eine Möglichkeit, diese aus der Nichtmischbarkeit der Ausgangskomponenten resultierenden Nachteile zu vermeiden, besteht in dem Einsatz von grenzflächenaktiven Polymeren, sogenannten Verträglichkeitsmachern[1]. Häufig werden sogenannte Block- oder Pfropf-Copolymere als Verträglichkeitsmacher eingesetzt. Sie sollen in der Phasengrenze der nichtmischbaren Polymere derart

[1] Im angelsächsigen Sprachgebrauch sowie in der Fachliteratur wird häufig der Begriff Compatibilizer verwendet.

lokalisiert sein, daß sie die Grenzphase überbrücken [10]- [14]. Eine Vielzahl von Untersuchungen wurde durchgeführt, um für spezielle Polymersysteme die passenden Verträglichkeitsmacher zu entwickeln [10, 11, 15, 16].

Ein als Verträglichkeitsmacher eingesetztes Block-Copolymer sollte ein nichtmischbares heterogenes Polymersystem so beeinflußen, daß folgende Effekte auftreten [17]-[19]:

- Die Einschränkung von Segregationsprozessen, so daß auf makroskopischem Niveau eine Phasenseparation verhindert und eine Morphologiestabilisierung erreicht wird.
- Die Verbesserung der Verteilung der Minorphase in der Matrix. Dies soll zu einer homogenen Verteilung der Minorphase mit einer möglichst unimodalen Größenverteilung der Einschlüsse führen.
- Die Verbesserung der Adhäsion zwischen den nichtmischbaren Komponenten, um eine optimale Kraftübertragung in der Grenzphase zu ermöglichen.
- Die Änderung der mikrorheologischen Eigenschaften zur Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften.

Es können nicht alle Anforderungen von einem Verträglichkeitsmacher allein erfüllt werden. Häufig ist man jedoch nur an der Verbesserung spezieller Eigenschaften eines kommerziellen Polymerwerkstoffs interessiert, ohne das typische Gesamteigenschaftsprofil des Materials zu verändern. Dies kann durch den Einsatz kommerziell erhältlicher Block-Copolymere, welche für die gewünschte Anwendung nicht maßgeschneidert hergestellt werden, erreicht werden. Es ist jedoch oft gar nicht bekannt, welche Wechselwirkungen zwischen Block-Copolymer und Ausgangspolymeren die Ursache der Verbesserung sind. So wurde z.B. in einigen Untersuchungen festgestellt, daß ein Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol Triblock-Copolymer (SEBS) die Schlagzähigkeit von nichtmischbaren iPP/PE-, Polypropylen/Polycarbonat (PP/PC)- und Polyethylen/Polystyrol (PE/PS)-Systemen deutlich erhöht [20]-[25]. In diesen Systemen sollte SEBS als grenzflächenaktives Block-Copolymer agieren [20, 24]- [27]. In dem System iPP/PE gibt es keine dem Polystyrolblock komplementäre Phase, so daß eine ausgeprägte Lokalisierung an der Grenzphase iPP/PE mit einer Phasenseparation der Polystyrolblöcke in eigenen PS-Domänen konkurriert. Es wird daher erwartet, daß ein bestimmter Anteil der SEBS-Phase in der Matrix in einer eigenen Phase entmischt. Andererseits ist bekannt, daß einige Materialeigenschaften, wie z.B. Reißwiderstand oder Fließverhalten von polymeren Gebrauchswerkstoffen (PP, PE, PS u.ä.) durch die Zugabe von PS-Copolymeren modifiziert werden können [28, 29]. In anderen Untersuchungen wurde die Modifikation des Eigenschaftsprofils von Poly(ethylen)terphthalat/Polyethylen (PET/PE)-Systemen durch Zugabe von

SEBS analysiert. Es zeigte sich eine deutliche Änderung der mechanischen Eigenschaften wie Zähigkeit und Duktilität [27, 30]. Dies ist insofern bemerkenswert, als weder PET noch PE identisch zu den Copolymersegmenten des SEBS sind.

Eine Ursache für die Verbesserung des Eigenschaftsprofils des Systems iPP/PE kann die Beeinflussung der Kristallisationskinetik und Strukturausbildung durch Zugabe von SEBS sein [31]-[34]. Die Strukturformeln der verwendeten Polymere iPP, PE und SEBS sind in Abb. 1.1 dargestellt.

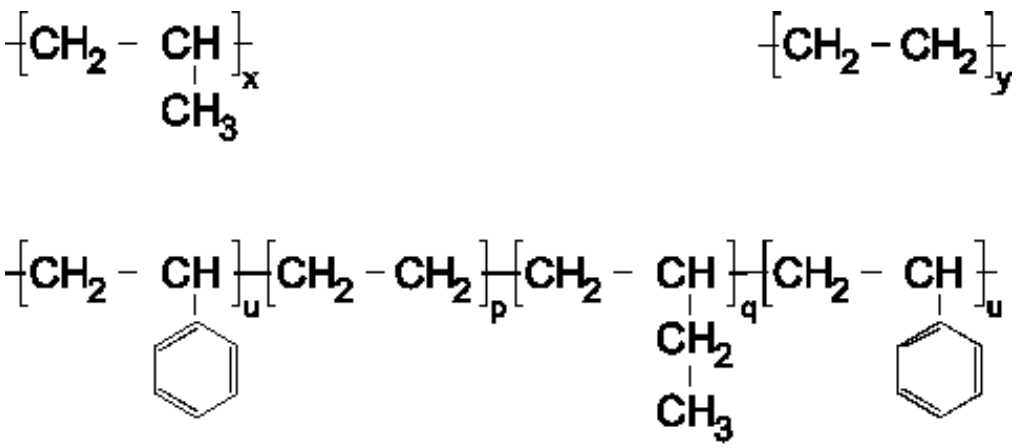

Abb. 1.1: Strukturformeln von a) Polypropylen, b) Polyethylen und c) Stryol-Ethylen/Butylen-Styrol (Die Anzahl der Wiederholungen der Monomereinheiten ist durch die Buchstaben x, y, u,p und q angegeben).

In der vorliegenden Arbeit wird ein Konzept für den Einfluß des SEBS auf das Polymersystem iPP/PE aufgestellt. Dazu wird der Einfluß zweier verschiedener PE- und SEBS-Typen auf das Verhalten der iPP-Matrix untersucht. Mögliche Effekte, die auf grenzflächensensitive Wechselwirkungen während der Strukturausbildung hinweisen, können bei der Analyse der Kristallisationskinetik, der Morphologie sowie der Überstruktur der Systeme iPP, iPP/PE und iPP/PE/SEBS festgestellt werden. Folgende Fragestellungen sind von besonderem Interesse:

- Welchen Einfluß hat die Polyethylenphase auf die Kristallisationskinetik der iPP-Matrix? Ist die Beeinflussung abhängig vom PE-Typ?
- Wie wird die Kristallisationskinetik der iPP-Matrix als Funktion von SEBS-Gehalt und -Typ beeinflußt?
- Hat der SEBS-Typ Einfluß auf die Kristallisationskinetik und die Strukturausbildung?
- Unterscheidet sich der Einfluß des SEBS auf die Kristallisation des iPPs in den Systemen iPP/SEBS gegenüber den Systemen iPP/PE/SEBS?

- Welches charakteristische Verhalten zeigt die nichtisotherme Kristallisation der iPP-Matrix gegenüber der isothermen Kristallisation?
- Können unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen iPP und SEBS sowie PE und SEBS festgestellt werden? Läßt dies Rückschlüsse auf die Lokalisierung des SEBS in den jeweiligen Systemen iPP/SEBS und iPP/PE/SEBS zu?

Als Untersuchungsmethoden kommen die Lichtmikroskopie, die Differentielle Thermo-Analyse, die Torsionsschwingungsanalyse sowie die Kleinwinkel- und Weitwinkel-Röntgenstreuung zur Anwendung.

Kapitel 2

Grundlagen

Verschiedene Theorien und experimentelle Untersuchungen beschäftigen sich mit der Gleichgewichtsthermodynamik und der Nichtgleichgewichtsthermodynamik von Polymermischungen. Ein wichtiger Aspekt ist die Mischbarkeit der unterschiedlichen Polymerkomponenten. Mischbar im thermodynamischen Sinn heißt, daß sich die Kettensegmente der unterschiedlichen Polymerkomponenten auf molekularer Ebene mischen. Eine Verbesserung der Mischbarkeit zweier nichtmischbarer Polymere kann durch den Einsatz spezieller Block-Copolymere, sogenannter Verträglichkeitsmacher, erreicht werden. Kristallisationsprozesse werden das Phasenverhalten und die Strukturausbildung zusätzlich beeinflussen. Die resultierende Morphologie des mehrkomponentigen Multiphasensystems ist i. allg. komplexer Natur.

2.1 Phasenverhalten von Polymeren

2.1.1 Einführung

Die Möglichkeiten, zwei verschiedene Polymere miteinander zu vermischen oder zu verbinden, sind nahezu unbegrenzt. Im thermodynamischen Gleichgewicht bestehen solche Systeme, unter Vernachlässigung der Kristallisation, aus einer oder zwei Phasen. In Abb. 2.1 sind für eine beliebige binäre Polymermischung mit hohem Molekulargewicht zwei mögliche Fälle des Phasenverhaltens in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Temperatur dargestellt. Das Phasenverhalten in Abb. 2.1 a) wird von sehr vielen Polymermischungen gezeigt. Es ist charakteristisch für Polymersysteme, die aus nichtmischbaren Komponenten A_i bestehen. Es zeigt, daß die Löslichkeit des einen Polymers in dem anderen sehr begrenzt ist und auch nicht durch eine Temperaturerhöhung verbessert wird. Der Fall eines mischbaren Polymersystems ist

in Abb. 2.1 b) dargestellt. Hier ist das eine Polymer in jeder Konzentration vollständig löslich in dem anderem Polymer. Bei einer Erhöhung der Temperatur kann es jedoch zu einer Entmischung und somit zu einer Phasenseparation kommen. Im Gegensatz zu niedermolekularen Systemen zeigen in einem bestimmten Temperaturbereich mischbare Polymersysteme bei höheren Temperaturen eine Tendenz zur Phasenseparation. Dieses Auftreten einer unteren kritischen Lösungstemperatur wird als LCST-Verhalten bezeichnet (**L**ower **C**ritical **S**olution **T**emperatur). In einer Reihe von Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß die Phasenseparation von Polymersystemen nahe der LCST entropie-bedingt ist [35]. Bei den Block-Copolymersystemen wird einer Entmischung der nichtmischbaren Polymere durch Ausbildung kovalenter Bindungen entgegengewirkt. Bei der Block-Copolymerisation werden genügend große Sequenzen der nichtmischbaren Homopolymere A_i über eine kovalente Bindung miteinander verknüpft. Es entstehen so Block-Copolymere[1] $A_{1_n} - A_{2_m}$. Dies verhindert dann die Entmischung.

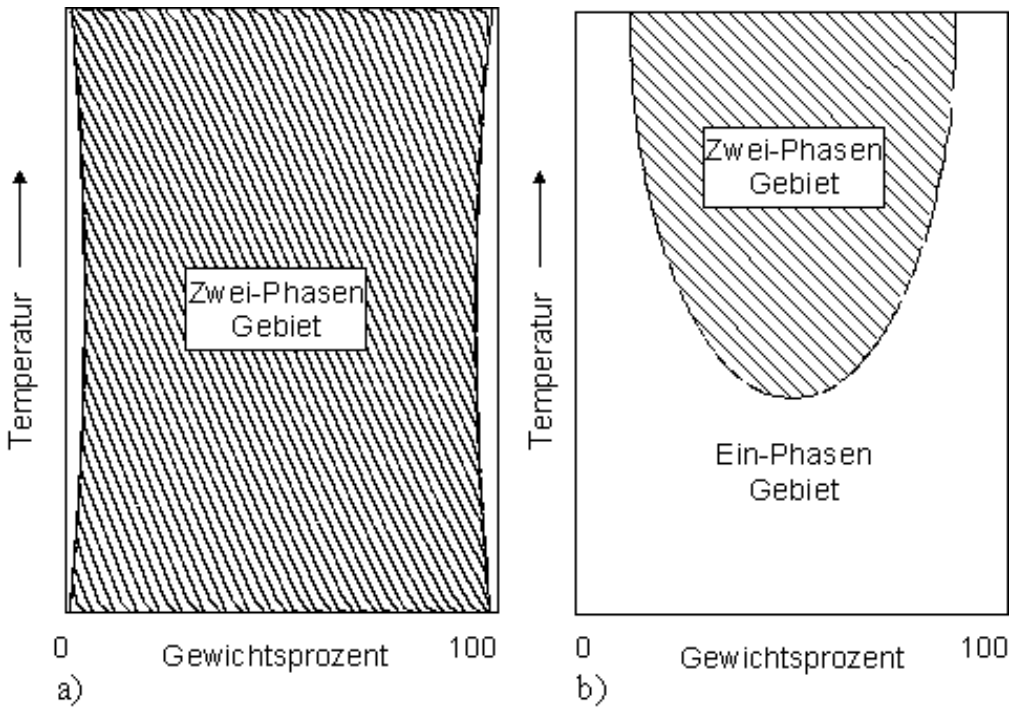

Abb. 2.1: Phasendiagramm für a) nichtmischbare und für b) mischbare binäre Polymersysteme.

Die möglichen Morphologien in einem Zwei-Phasensystem sind in Abb. 2.2 dargestellt. Die Nichtmischbarkeit zweier Polymere führt im thermodynamischen Gleichgewicht zu einer makroskopischen Separation. Dies ist in Abb. 2.2 a) gezeigt. Polymerschmelzen sind jedoch so hochviskos, daß sich in phasenseparierten Polymersystemen eine Gleichgewichtsmorphologie selten einstellt. Häufig entmischt die Minorphase A_1 in eigenen, relativ großen (einige μm-Bereich) Einschlüssen innerhalb der Matrix A_2. Durch die Zugabe eines Block-

[1] Die Indizes m und n geben die Anzahl der Wiederholungen der jeweiligen Homomononere A_1 und A_2 an.

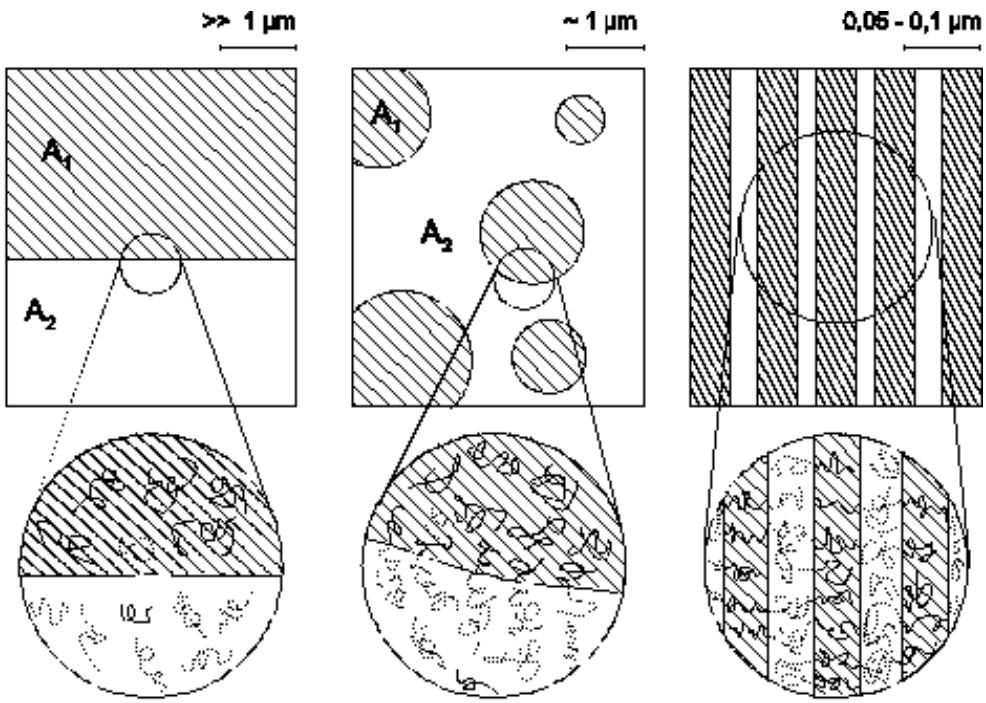

Abb. 2.2: a) Makrophasenseparation zweier nichtmischbarer Homopolymere A_1 (—) und A_2 ($\cdots$), b) resultierende Phasenmorphologie bei Zugabe eines korrespondierenden Block-Copolymers $A_1 - A_2$ (—$\cdots$) und c) Mikrophasenseparation in einem Block-Copolymersystem $A_1 - A_2$ (—$\cdots$).

Copolymers kann die Morphologie des Systems jedoch verändert werden, wobei jedoch das Mikrophasenverhalten des Block-Copolymersystems mitberücksichtigt werden muß. Ist das Block-Copolymer in der Grenzphase lokalisiert, entsteht eine neue stabilisierte Morphologie, wobei die mittlere Domänengröße der Minorphase A_1 abnimmt. Dies ist in Abb. 2.2 b) dargestellt. In Block-Copolymersystemen verhindert die kovalente Bindung eine makroskopische Separation der chemisch verschiedenen und nichtmischbaren Polymerblöcke. Dies führt zur Ausbildung von mikroskopischen Heterogenitäten der Copolymerphase in Bereichen bis 100 nm. Ein Beispiel einer aus der Mikrophasenseparation entstandenen mikrostrukturierten Phase ist für ein symmetrisches Diblock-Copolymer mit gleich großen Blöcken A_i in Abb. 2.2 c) dargestellt. Die Mikrophasenseparation ist charakteristisch für viele Block-Copolymere, eine detaillierte theoretische Vorhersage des Phasenverhaltens ist jedoch nur für einige wenige Copolymersysteme bestimmter Architektur möglich [36]-[42].

2.1.2 Thermodynamik des Phasenverhaltens

Im folgenden werden die charakteristischen Größen zur Beschreibung des Phasenverhaltens von Polymersystemen vorgestellt. Momentan liefert keines der

vorhandenen physikalischen Modelle eine komplette Beschreibung für das Phasenverhalten realer Polymersysteme. Die Modelle liefern jedoch gute Näherungen oder besitzen für spezielle Anwendungen Gültigkeit. Für eine ausführliche Behandlung der Problematik wird auf die Literatur verwiesen [43, 44].

Das Phasenverhalten von Polymeren wird durch die Änderung der Gibbschen Freien Enthalpie beim Mischprozeß ΔG beschrieben. ΔG ist die Differenz der Änderung der Mischungsenthalpie ΔH und der Entropie ΔS:

$$\Delta G \;=\; \Delta H \;-\; T\Delta S. \tag{2.1}$$

Phasenseparation tritt auf, wenn ΔG positiv ist ($\Delta G > 0$). Bei Polymeren mit hohem Molekulargewicht ist der Beitrag von ΔS zu ΔG sehr gering. Die Mischbarkeit oder Nichtmischbarkeit und somit das Phasenverhalten von mehrkomponentigen Polymersystemen wird im wesentlichen durch die Mischungsenthalpie ΔH bestimmt. Sie kann in Beziehung gesetzt werden zum Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter[2] $\chi_{A_1A_2}$ der jeweiligen Polymerpaare [46]:

$$\Delta H \;=\; f(\chi_{A_1A_2}) \tag{2.2}$$

Die Wahl eines bestimmten Paares von Polymeren A_i bestimmt die Größe und das Vorzeichen von χ und somit approximativ auch ΔH [3, 45, 46]:

$$\chi_{A_1A_2} = \frac{1}{k_BT}\left[\epsilon_{A_1A_2} \;-\; \frac{1}{2}(\epsilon_{A_1A_1} \;+\; \epsilon_{A_2A_2})\right], \tag{2.3}$$

wobei $\epsilon_{A_1A_2}$ die Wechselwirkungsenergie zwischen den jeweiligen Segmenten der verschiedenen Komponenten A_1, A_2 sowie $\epsilon_{A_1A_1}$ bzw. $\epsilon_{A_2A_2}$ die Wechselwirkung zwischen den Segmenten der Komponente A_1 bzw. A_2 darstellt, k_B ist die Boltzmann-Konstante. Ein negativer Wert für $\chi_{A_1A_2}$ resultiert aus einer bevorzugten Wechselwirkung durch den Mischungsprozeß. Die Wechselwirkungen der Segmente der verschiedenen Polymere A_1-A_2 führen im Mittel zu einer Herabsetzung der Systemenergie im Vergleich zu den A_1-A_1- und A_2-A_2-Wechselwirkungen. Bestimmte Arten der A_1-A_2-Wechselwirkungen, z.B. Wasserstoffbrücken-Bindungen oder Ion-Dipol-Wechselwirkungen, können zu einem negativen $\chi_{A_1A_2}$-Wert führen. Positive Werte für $\chi_{A_1A_2}$ treten auf, wenn die resultierende Systemgesamtenergie aufgrund der Wechselwirkungsenergie ϵ_{ij} ansteigt.

Sehr häufig wird in der experimentellen angewandten Polymerphysik für den Wechselwirkungsparameter $\chi_{A_1A_2}$ ein Ausdruck angegeben, in dem das Quadrat der Differenz der Löslichkeitsparameter $\delta_{A_1}, \delta_{A_2}$ der beiden Komponenten A_1 und A_2 als Maß für die Art der Wechselwirkung verwendet wird [41, 43, 49, 50]:

$$\chi_{A_1A_2} = (\delta_{A_1} \;-\; \delta_{A_2})^2\,(V \;/\; RT), \tag{2.4}$$

[2] 1941 stellten unabhängig voneinander *P.J. Flory* und *M.L. Huggins* ein thermodynmaisches Modell zur Beschreibung des Mischungsverhaltens von Polymerlösungen auf [47, 48].

wobei V das molare Volumen, R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur sind. Der Löslichkeitsparameter δ des jeweiligen Polymers wird mit einer empirischen Gruppeninkrement-Formel berechnet [43, 51]:

$$\delta = (\rho \sum F_i)/M.$$

M ist das Molekulargewicht des wechselwirkenden Segmentbereichs der Kette, ρ die Dichte bei der betreffenden Temperatur und $\sum F_i$ die Summe der Gruppenattraktor-Konstanten des jeweiligen Polymers.

Die meisten nichtpolaren Polymere wie Polypropylen oder Polyethylen sind durch *van der Waals*-Wechselwirkungen charakterisiert. Für polymere Mischungen, welche über disperse Wechselwirkungen ϵ_{ij} gesteuert werden, gilt somit $\chi > 0$. Sie bilden in der Regel nichtmischbare Polymersysteme.

2.2 Polymergrenzflächen

2.2.1 Einführung

Kenntnisse über die Grenzflächeneigenschaften sind für heterogene Polymersysteme von besonderem Interesse, da: (1) ΔG die treibende Kraft für die Phasenseparation ist; (2) die Grenzflächenspannung ein Maß für die Nichtverträglichkeit der jeweiligen Komponenten darstellt; (3) das Grenzphasenvolumen in nichtmischbaren Systemen unter bestimmten Umständen einen nichtvernachlässigbaren Anteil besitzt und (4) die Grenzfläche die Endeigenschaften bei der Applikation des Materials mitbestimmt [52]-[54]. Im Falle nichtmischbarer Polymersysteme kommt der Phasengrenze eine besondere Bedeutung zu.

2.2.2 Modelle für Polymergrenzflächen

Ein Modell einer Grenzfläche zwischen zwei nichtmischbaren Polymeren mit unendlich großem Molekulargewicht ist in Abb. 2.3 gezeigt [52]. Abb. 2.3 a) zeigt eine repräsentative Konformation der Polymerketten in der Phasengrenzfläche. Zur Verdeutlichung ist ein Teil einer Molekülkette der Komponente A_1, die sich in der Phase A_2 befindet, fett eingezeichnet. Abb. 2.3 b) zeigt den Verlauf der Dichte an der Phasengrenzfläche. DieGrenzflächendicke a_l sowie die Grenzflächenspannung γ charakterisieren die Grenzfläche. Bei einem scharf ausgebildeten Grenzflächenprofil existiert die geringste Anzahl von Kontakten zwischen den unterschiedlichen Polymeren A_1 und A_2, so daß der Beitrag der Wechselwirkung zwischen ungleichen Segmenten gering ist. Die Konformationsbeschränkungen führen jedoch zu einer Entropiebeschränkung, so daß ΔG

zunimmt. Eine breite Grenzfläche führt zu einem großen Entropiebeitrag, parallel dazu zu einem Anstieg der Wechselwirkungsenergie zwischen ungleichen Kettensegmenten und somit zu einem Anstieg von ΔG. Die Grenzschichtdicke zwischen zwei nichtmischbaren Polymeren wird also durch die Balance zwischen Entropie- und Enthalpiebeiträgen bestimmt. Darauf basierend wurden verschiedene Modelle zur Beschreibung der Grenzfläche zwischen nichtmischbaren Polymerpaaren entwickelt [54]-[61].

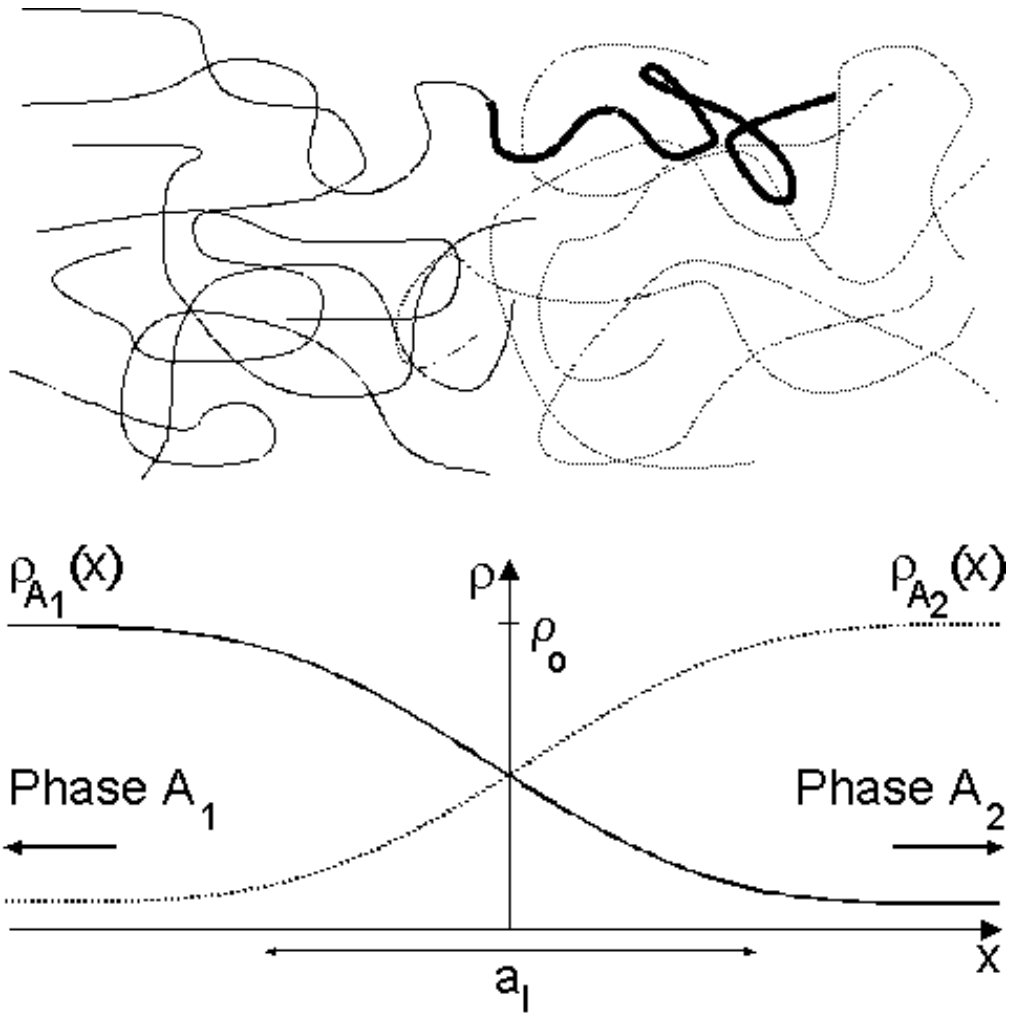

Abb. 2.3: Grenzfläche zweier nichtmischbarer Homopolymere A_1 und A_2 nach *Helfand* [54, 56]-[62]: a) Konformation der Ketten an der Grenzfläche, die fett eingezeichneten Segmente einer Kette des Polymers A_1 sind durch die Grenzfläche in das Gebiet des Polymers A_2 diffundiert. b) Dichteprofil an der Phasengrenze (a_l: Ausdehnung der Grenzfläche, $\rho(A_i)$: Dichte der Phase A_i, ρ_0: mittlere Dichte in der Grenzfläche).

Ist a_l groß ist im Vergleich zur Bindungslänge der Polymerkette sowie der Reichweite der Wechselwirkungskräfte, wenn also gilt $0 < \chi \leq 0,1$, kann ein *Random-Walk*-Modell eines statistischen Knäuels zur Beschreibung der

Grenzfläche entwickelt werden[3]. Die in der Grenzfläche befindlichen Segmente besitzen aufgrund der Ausdehnung der Grenzfläche eine relativ große Konformationsentropie. Eine an der Grenzfläche befindliche Polymerkette muß dann eine modifizierte Diffusionsgleichung erfüllen. Die Segmente der Kette bewegen sich unter dem Einfluß eines, durch die benachbarten Ketten erzeugten, mittleren Kraftfeldes in dem Grenzflächenbereich. Die Konformationsstatistik einer Polymerkette in der Grenzfläche wird durch eine Funktion $Q_i(\mathbf{r}, t, \mathbf{r_0})$ beschrieben. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der eine Polymerkette mit t Segmenten der mittleren Segmentlänge b ein Ende bei $\mathbf{r_0}$ und das andere Ende bei $\mathbf{r}$ hat. In einem feldfreien Gebiet kann $Q_i(\mathbf{r}, t, \mathbf{r_0})$ durch eine Gaußfunktion dargestellt werden:

$$Q_i\ (\mathbf{r}, t, \mathbf{r_0}) \quad = \quad (\frac{3}{2\pi b^2 t})^{3/2}\ exp(-\frac{3}{2b^2 t}|\mathbf{r} - \mathbf{r_0}|^2) \tag{2.5}$$

Q_i erfüllt die erweiterte Diffusionsgleichung in einem externen Potentialfeld $U_i(\mathbf{r})$:

$$\delta Q_i/\delta t \quad = \quad (b^2/6)\nabla^2 Q_i \ - \ [U_i(\mathbf{r})/k_B T]\, Q_i \tag{2.6}$$

Das Feld wird durch die benachbarten Makromoleküle vom Typ $j \neq i$ erzeugt. In einer *Mean-Field*-Approximation wird das externe Potential $U_i(\mathbf{r})$ durch ein chemisches Potential μ_i ersetzt. Das chemische Potential kann als Funktion der Dichte ρ_i angegeben werden. Eine Polymerkette des Polymers A_1 erfährt durch die Polymerketten des Polymers A_2 in der Grenzfläche das chemische Potential:

$$\mu_{A_1}(\mathbf{r}) \quad = \quad \chi \left[\frac{\rho_{A_2}(\mathbf{r})}{\rho_0}\right]^2 \ + \ \frac{1}{\kappa k_B T \rho_0}\left[\frac{\rho_{A_1}(\mathbf{r}) + \rho_{A_2}(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r})}{\rho_0}\right] \tag{2.7}$$

Der erste Term auf der rechten Seite ist das chemische Potential aus der Flory-Huggins-Theorie. Es resultiert aus den abstoßenden Wechselwirkungen zwischen Molekülsegmenten der Polymere A_1 und A_2. Der zweite Term beschreibt die Tendenz von Volumensystemen, das mittlere reduzierte Volumen konstant zu halten. Der Verlauf der Dichte in der Grenzfläche kann als Funktion der Wahrscheinlichkeitsfunktion Q_i ($i = A_1,\ A_2$) dargestellt werden:

$$\rho_i \quad = \quad (\rho_0/Z) \int_0^Z dt \int d\mathbf{r_e}\, d\mathbf{r_a}\, Q_i(\mathbf{r_e}, Z \ - \ t, \mathbf{r}) Q_i(\mathbf{r}, t, \mathbf{r_a}) \tag{2.8}$$

wobei Z der Polymerisationsgrad ist. Gl. 2.8 besagt, daß die Dichte am Ort r bestimmt wird durch die Wahrscheinlichkeit, daß ein Endvektor des Moleküls bei r_a ist, das t-te Segment der Polymerkette bei r und der andere Endvektor bei r_e ist. Die mittlere Dichte ρ_0 in der Grenzfläche wird also durch die Konformationsstatistik der beiden Polymere in der Grenzfläche beschrieben, d.h. durch die mittlere Eindringtiefe der Makromoleküle A_1 und A_2 in der Grenzfläche.

[3]Für eine scharf ausgebildete Grenzphase mit starker Entropiebeschränkung wird das Gittermodell angewandt [59]-[61].

Nach diesem Modell können Voraussagen für das Grenzflächenprofil, die Grenzflächenspannung γ und die Grenzflächendicke a_l gemacht werden [54]:

$$\gamma = (\chi/6)^{1/2}\, b\rho_0 k_B T \tag{2.9}$$

$$a_l = 2b/(6\chi)^{1/2} \tag{2.10}$$

$$\text{bzw.} \quad \Rightarrow \quad \gamma \sim \chi^{1/2} \qquad \bigwedge \qquad a_l \sim \frac{1}{\chi^{1/2}}$$

Die Grenzschichtdicke a_l ist also indirekt proportional zum Wechselwirkungsparameter. Je geringer der Beitrag der abstoßenden Wechselwirkungen ist, desto breiter kann die Grenzfläche sein und um so größer ist der Anteil der Konformationsentropie. Ist χ groß, so spielt die Konformationsentropie aufgrund der schmal ausgebildeten Grenzfläche eine geringe Rolle. Das Grenzflächenprofil für ein symmetrisches Polymerpaar[4] wird durch den nachfolgenden Ausdruck beschrieben und ist in Abb. 2.3 dargestellt:

$$\begin{aligned} \rho_{A_1(x)} &= \rho_{A_2(-x)} \\ &= \rho_0 \left\{ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \tanh\left[(6\chi)^{1/2} x/b\right] \right\} \end{aligned} \tag{2.11}$$

2.2.3 Block-Copolymere an Polymergrenzflächen

Das im vorherigen Kapitel vorgestellte Modell für Grenzphasen zwischen zwei nichtmischbaren Polymeren kann auf Block-Copolymere und Mischungen zwischen Homopolymeren und Block-Copolymeren erweitert werden. *Noolandi* und Mitarbeiter entwickelten ein Modell zur Beschreibung der modifizierten Grenzphase in nichtmischbaren Polymersystemen bei Zugabe eines Block-Copolymeren als grenzphasenaktive Substanz [38]-[40, 42, 62]. Das Modell beschreibt qualitativ den Verlauf des Grenzphasenprofils unter Berücksichtigung der Dichteverläufe der jeweiligen Komponenten in der Grenzphase. Aufgrund der Komplexität der Theorie wird auf die Originalarbeiten verwiesen [38]-[40]. Die wichtigsten Ergebnisse des Modells sind der Einfluß des Molekulargewichts des Block-Copolymers auf die Grenzphasenaktivität. Je größer das Molekulargewicht des Block-Copolymeren, desto höher ist die Konzentration des Block-Copolymeren in der Grenzphase. Es wird davon ausgegangen, daß es eine kritische obere Grenze gibt, da es bei hohen Molekulargewichten eher zu einer Micellenbildung als zu einer Lokalisierung des Block-Copolymers an der Grenzphase kommt [38].

Die grenzflächenaktive Wirkung eines Block-Copolymers wird qualitativ in Abb. 2.4 gezeigt. Der Ausdruck für ΔG eines Zwei-Phasensystems ist gegeben durch die Volumen- und die Grenzphasenbeiträge:

$$\Delta G = \sum_i N_i \mu_i + \gamma A, \tag{2.12}$$

[4] Symmetrisch heißt, gleiche Dichte $\rho_{A_1} = \rho_{A_2} \equiv \rho_0$, gleiche statistische Segmentlänge b und gleiche Kommpressibilität κ [54].

wobei μ_i das chemische Potential, N_i die Teilchenzahl der Komponente i und A die Grenzphasenfläche ist. Für große Grenzflächenspannungen γ ist die Grenzphase meist eine ebene Fläche zwischen beiden Phasen. Durch Zugabe eines grenzphasenaktiven Block-Copolymers kann die Grenzflächenspannung herabgesetzt und das Grenzphasenvolumen vergrössert werden. In Abb. 2.4 sind die verschiedenen Enthalpie- und Entropie-Beiträge zu ΔG für ein System zweier nichtmischbarer Homopolymere A_i mit und ohne korrespondierem Block-Copolymer $A_1 - A_2$ schematisch dargestellt. Die unterschiedlichen Phasenmorphologien sind in Abb. 2.2 gezeigt.

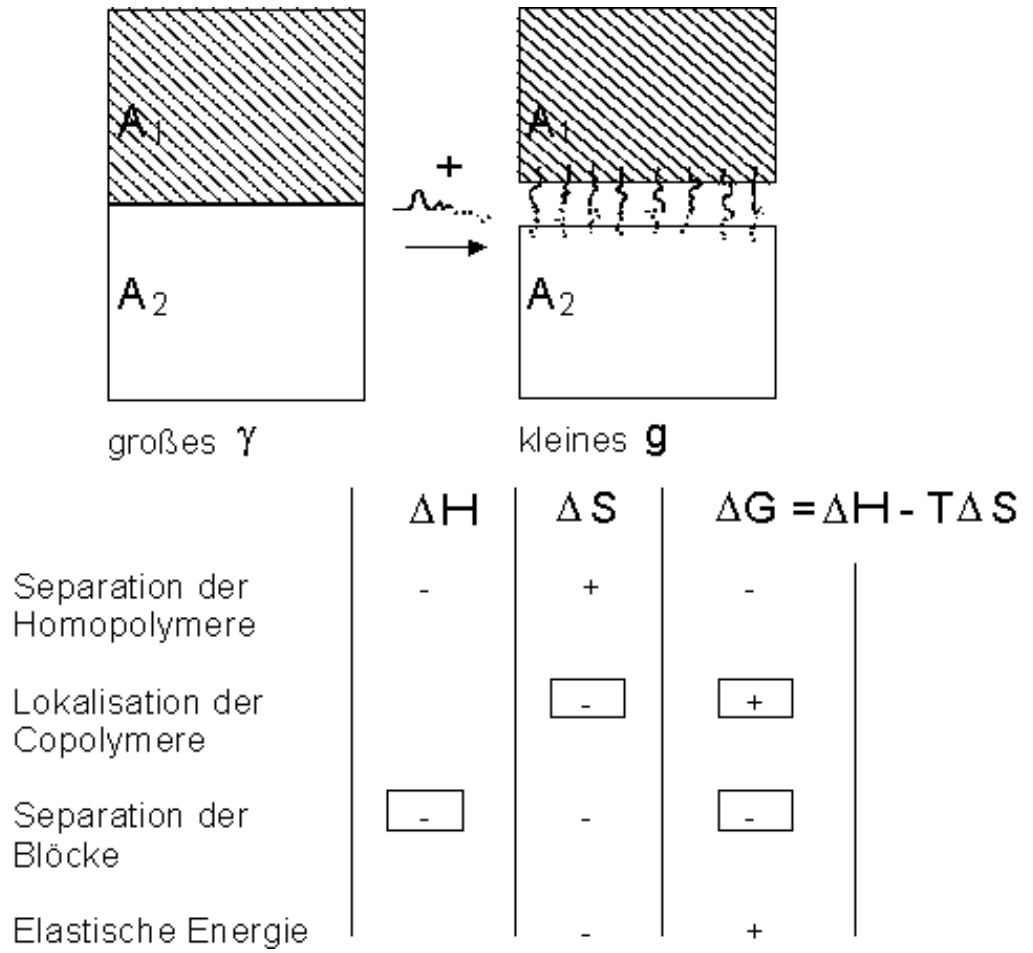

Abb. 2.4: Enthalpie- und Entropie-Beiträge zu ΔG für ein System zweier nichtmischbarer Homopolymere A_1 und A_2 durch Zugabe eines Blockcopolymers. Die Symbole in den Kästchen bezeichnen die Hauptanteile zur Änderung der Grenzflächenspannung γ.

Die Lokalisierung des Block-Copolymers in der Grenzphase führt zu einer Abnahme der Wechselwirkungsenergie der beiden nichtmischbaren Homopolymere. Ferner vergrößert sich die Ausdehnung der Grenzphase. Dies führt zu einer Abnahme der Entropiebeschränkung. Die Summe beider Effekte führt zu einer Reduzierung von ΔG. Die Lokalisierung sowie die Orientierung des Block-Copolymers in der Grenzphase führt zu einer Abnahme der Konformationsentropie des Block-Copolymers. Die Lokalisierung der beiden Blöcke in die je-

weiligen korrespondierenden Homopolymerphasen führt zu einer Verringerung der abstoßenden Wechselwirkung der nichtmischbaren Blöcke miteinander. Die Streckung ändert zusätzlich den entropie-elastischen Beitrag.

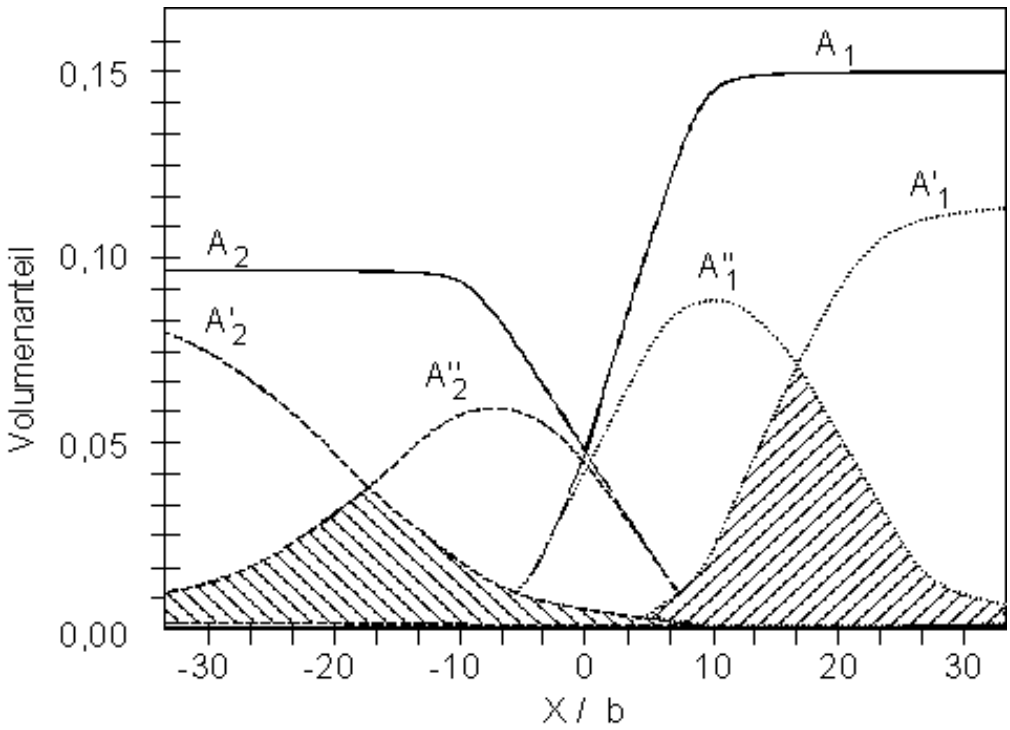

Abb. 2.5: Verlauf des Dichteprofils in der Grenzphase zweier nichtmischbarer Homopolymere A_1 und A_2 sowie des in der Grenzphase lokalisierten korrespondierenden Block-Copolymers $A_1 - A_2$ [38]: X ist die lineare Ausdehnung der Grenzphase in Einheiten der mittleren Segmentlänge b, der Volumenanteil gibt den Anteil an Polymeren A_i in der Lösung Polymer A_1/Polymer A_2/Block-Copolymer $A_1 - A_2$/Lösungsmittel an, A_i' gibt den Verlauf des Dichteprofils des Homopolymers, A_i'' den Dichteverlauf des korrespondierenden Blocks des Block-Coplymers an, die durchgezogene Linie gibt den gesamten Volumenanteil der jeweiligen Komponente A_i in der Grenzphase an.

In Abb. 2.5 ist das berechnete Dichteprofil in der Grenzphase eines nichtmischbaren Homopolymersystems dargestellt. Die Grenzphase wurde durch Zugabe eines Block-Copolymers modifiziert [38]. Als Modellsystem wurde das nichtmischbare System Polystyrol/Polybutadien sowie das korrespondierende Styrol-Butadien-Block-Copolymer gewählt. Die obere punktierte Kurve rechts repräsentiert das Homopolymer A_1', hier Polystyrol, die untere punktierte Kurve (A_1'') stellt den Verlauf der Dichte des Styrolblocks des Copolymers dar. Die linke gestrichelte Linie repräsentiert den Dichteverlauf des Homopolymers A_2', hier Polybutadien. Die rechte gestrichelte Linie stellt den Verlauf der Dichte des Butadienblocks dar. Die durchgezogenen Linien geben den gesamten Volumenanteil der jeweiligen Komponente in der Grenzphase an. Die Ausdehnung X der Grenzphase wird in Einheiten der mittleren Segmentlänge b angegeben. Man erkennt eine Verbreiterung der Grenzphase durch die Lokalisierung des Block-Copolymers in der Grenzphase. Die Lage der jeweiligen Blöcke in den korrespondierenden Phasen der Homopolymere und die dadurch resultierende Vergrößerung der Grenzphase ist durch die schraffierten Bereiche hervorgehoben.

2.3 Wechselwirkungen in Polymermischungen

Die Mischungsenthalpie ΔH ist abhängig von den energetischen Wechselwirkungen zwischen Kettensegmenten benachbarter Molekülketten. Neben der Zugabe von Block-Copolymeren zur Änderung des Phasenverhaltens von nichtmischbaren Polymeren kann die Mischbarkeit bzw. Verträglichkeit von Polymermischungen auch auf andere Weise beeinflußt werden. Eine Möglichkeit ist der Einbau sogenannter funktioneller Gruppen in die Polymerkette. Durch diese funktionellen Gruppen können bevorzugte Wechselwirkungen zwischen Kettensegmenten verschiedener Polymere A_i auftreten.

2.3.1 Molekulare Wechselwirkungen

Die in Polymersystemen auftretenden Wechselwirkungen können intermolekularen und/oder intramolekularen Ursprungs sein. Als intermolekular werden spezifische Wechselwirkungen zwischen funktionellen Gruppen X und Y unterschiedlicher Polymerketten A_i bezeichnet. Reine intermolekulare Wechselwirkungen treten auf, wenn in eine Polymerkette mit der gleichen strukturellen Hauptkette in den Seitengruppen verschiedene komplementäre funktionelle Gruppen als Wechselwirkungszentren eingebaut werden. Komplementär heißt in diesem Zusammenhang, daß die Wechselwirkungen zwischen den ungleichen Gruppen X und Y stärker sind als zwischen den gleichen Gruppen. Andererseits können diese komplementären funktionellen Gruppen auch in derselben Polymerkette A_1 eingebaut sein. Dies führt dann zusätzlich zu intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Seitengruppen der Kette. Es treten jedoch zusätzlich dazu auch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Molekülketten der Spezies A_1 auf. Diese Art der Wechselwirkung wird als intra/intermolekulare Wechselwirkung bezeichnet [63].

Wasserstoffbrückenbindungen: Eine Möglichkeit, die Wechselwirkungen zwischen Polymeren zu verbessern, ist der Einbau von funktionellen Gruppen in die Polymerkette. Diese funktionellen Gruppen können in der Lage sein, über Wasserstoffbrückenbindungen (HB-Bindungen) Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Polymerketten zu initiieren [46]. Untersuchungen über den Einfluß von HB-Bindungen auf die rheologischen Eigenschaften von Polymeren wurden an zwei strukturell ähnlichen Polymeren durchgeführt. Nur eines der Polymere besaß die Möglichkeit zur Ausbildung von HB-Bindungen, diese waren jedoch intra/intermolekularer Natur. Die rheologischen Eigenschaften des Polymers änderten sich durch die Ausbildung von HB-Bindungen. Das kautschukelastische Plateau verschiebt sich zu höheren Modulwerten, und die Glasübergangstemperatur tritt bei höheren Temperaturen auf [64, 65]. Untersuchungen des mechanischen Verhaltens von Polymersystemen mit dominierend intermolekularer Wechselwirkung zeigten mit zunehmendem Anteil

von HB-bindungsfähigen funktionellen Gruppen ebenfalls eine Verschiebung der Glasübergangstemperatur zu höheren Temperaturen. Eine Verschiebung des kautschukelastischen Plateaus zu höheren Modulwerten konnte jedoch, im Gegensatz zu parallel auftretenden intra/intermolekularen Wechselwirkungen, nicht beobachtet werden [66, 67].

Ionische Wechselwirkungen: Durch den Einbau von ionischen Gruppen in Polymerketten ändern sich die physikalischen Eigenschaften dieser sogenannten Ionomere. Diese Änderungen werden hauptsächlich durch die Tendenz der ionenhaltigen Gruppen, sich in nichtleitenden Materialien zu Aggregaten anzuhäufen, verursacht. Abhängig von ihrer Größe wirken diese ionischen Domänen als Vernetzungspunkte und besitzen mechanisch verstärkende Wirkungen. Als Konsequenz verschiebt sich die Glasübergangstemperatur zu höheren Temperaturen und die mechanischen Eigenschaften wie Schermodul oder E-Modul nehmen zu. In dynamisch-mechanischen Untersuchungen ist neben der Glasübergangstemperatur der unpolaren Polymermatrix ein weiterer Übergang bei deutlich höheren Temperaturen zu beobachten. Dieser Peak wird den phasenseparierten ionomerreichen Domänen in der Matrix zugeordnet.

Kovalente Bindungen: Neben der Verknüpfung zweier nichtmischbarer Homopolymere zu einem Block-Copolymer kann die Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen benachbarten Ketten einer Polymermatrix auch zum sogenannten Vernetzen des Systems führen. Diese Punkte sind nach erfolgter Vernetzung stabil und irreversibel. Es bildet sich in der Regel, je nach Funktionalität der Vernetzungspunkte, eine dreidimensionale Struktur. Der Einbau von Vernetzungen führt zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur und u.a. zu einer deutlichen Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften.

2.3.2 Verbesserung der Mischbarkeit

Die vorgestellten molekularen Wechselwirkungen können in heterogenen nichtmischbaren Polymersystemen zu einer Verbesserung der Verträglichkeit führen.

Modifizierung der Grenzphase: Durch Zugabe von Block-Copolymeren kann die Grenzphase zwischen zwei nichtmischbaren Polymerkomponenten modifiziert werden und so eine Änderung der Phasenstruktur erreicht werden.

Physikalische Vernetzung: Eine bestimmte Klasse von Block-Copolymeren kann aufgrund der Mikrophasenseparation zwischen den Blöcken eine Phasenstruktur erreichen, welche netzwerkartige Eigenschaften besitzt. Polymere können unter dem Einfluß von solchen physikalischen Vernetzungen in der Umgebung eines anderen Polymers verankert werden [68]. Durch diese physikalischen Vernetzungen kann ein Netzwerk aufgebaut werden, das eine bestehende Morphologie stabilisiert. In solchen Netzwerken ist eine Phasenseparation er-

schwert.

Kovalente Bindung: Eine während der Polymerisation des Hauptpolymers stattfindende Copolymerisation eines bestimmten Anteils des Hauptmonomers mit einem zusätzlichen, chemisch verschiedenen Monomer führt zu sogenannten in-situ modifizierten Polymersystemen [69]-[72]. Diese Polymersysteme weisen jedoch häufig zwei Glasübergangstemperaturen auf, was auf die Mikroseparation der zwei unterschiedlichen Phasen hinweist. Diese sind jedoch sehr homogen verteilt und können unter Umständen in ein bi-kontinuierliches Netzwerk ohne diskrete Phasen resultieren [73].

Wasserstoffbrückenbindung: Die chemische Modifizierung zweier nichtmischbarer Homopolymere durch den Einbau funktioneller Gruppen verändert die Wechselwirkungen der Kettensegmente A_i untereinander. Die Behandlung von Polypropylen mit Maleinsäure führt z.B. zu einem Einbau funktioneller Gruppen in die Polypropylen-Kette [277]. Die bei der Ausbildung von HB-Bindungen auftretenden Wechselwirkungen zwischen Molekülen bzw. funktionellen Gruppen in einer Polymerkette sind sehr häufig der Grund für eine beobachtete Verbesserung der Mischbarkeit [63, 75].

2.4 Keimbildung in Polymermischungen

2.4.1 Problematik

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Mischbarkeit, die Phasenseparation sowie Grenzphasenmodelle in nichtmischbaren Polymersystemen für den amorphen Zustand diskutiert. Viele anwendungstechnisch bedeutsame Polymere sind jedoch teilkristallin und können bei Temperaturen unterhalb ihrer Schmelztemperatur auskristallisieren. Die Keimbildung und das Kristallwachstum beeinflussen das Phasenverhalten und die Phasenmorphologie. Die meisten Substanzen haben die Tendenz, ohne Mischkristallbildung rein auszukristallisieren. Für teilkristalline, heterogene Polymersysteme heißt dies, daß unabhängig von der Mischbarkeit in der Schmelze und der daraus resultierenden Phasenstruktur während des Kristallisationsprozesses zusätzliche Separationsprozesse auftreten und so eine neue Phasenstruktur gebildet wird.

In amorphen Polymersystemen A/A[5] ist die Mischbarkeit im allgemeinen nur innerhalb einer Phase, flüssig oder glasartig, gegeben. Betrachtet man den gesamten Bereich der experimentellen Bedingungen, so kann das System A/A

[5] A bezeichnet hier den Zustand amorph, ein teilkristallines Polymer wird mit C gekennzeichnet.

mischbar, nichtmischbar oder teilweise mischbar[6] sein. In einer Mischung aus einem amorphen und einem teilkristallinen Polymer A/C ist die Situation komplexer. Werden die Polymere oberhalb der Glasübergangstemperatur von A, d.h. $T_{Misch} > T_g(A)$, und oberhalb der Schmelztemperatur von C, d.h. $T_{Misch} > T_M(C)$, bei einer Mischungstemperatur T_{Misch} gemischt, so muß sowohl das Phasengleichgewicht der Schmelze bei T_{Misch} als auch der Kristallisationsprozeß während des Abkühlens berücksichtigt werden. Auch wenn das System bei T_{Misch} mischbar oder nichtmischbar ist, kann es unterhalb $T_M(C)$ zur Kristallisation und somit zu einer neuen Phasenbildung kommen. Es kann nun wiederum der Fall der Mischbarkeit, der Nichtmischbarkeit oder der teilweisen Mischbarkeit auftreten. Da ein teilkristallines Polymer in erster Näherung durch das Zwei-Phasen-Modell mit amorphen (a) und kristallinen (c) Bereichen dargestellt wird, existieren sechs verschiedene Möglichkeiten innerhalb des Systems A/C. Das System A/C(a)[7] kann sowohl mischbar, nichtmischbar oder teilweise mischbar sein, wobei für jede Kombination noch zwei mögliche Fälle bezüglich der kristallinen Phase c des Polymers C auftreten können. Das System A/C(c) kann sowohl mischbar als auch nichtmischbar sein, wobei der Fall der Mischbarkeit für das System A/C(c) auf eine thermodynamische Wechselwirkung zwischen A und den kristallinen Bereichen von C hinweist. Aufgrund der komplexen Wechselwirkungen in heterogenen mischbaren oder teilmischbaren Systemen sind vier Möglichkeiten denkbar: (1) die nichtkristalline Komponente beeinflußt nicht die Kristallisation, (2) die nichtkristalline Komponente hemmt die Kristallisationsrate, (3) die nichtkristalline Komponente verhindert bei hohen Konzentrationen die Kristallisation und (4) die nichtkristalline Komponente beschleunigt die Kristallisation.

2.4.2 Polymerkeimbildung

Der Kristallisationsprozeß teilkristalliner Polymere ist ein Zwei-Stufen-Prozeß, bestehend aus Keimbildung und Kristallwachstum [78] -[82]. Die klassische Theorie der Keimbildung wurde für die homogene Keimbildung entwickelt. Die Theorie der heterogenen Keimbildung ist eine Modifikation dieser Theorie. Sie ist sehr gut als Modell für den Keimbildungsprozeß teilkristalliner Polymere geeignet [83]-[87].

Primäre Keimbildung: Beim Abkühlen aus der Schmelze kristallisieren Polymere über die Primärkeimbildung und das nachfolgende Kristallwachstum aus. Bei der Primärkeimbildung unterscheidet man die homogene Keimbildung von der heterogenen Keimbildung. Bei der homogenen Keimbildung

[6] Teilweise mischbar heißt in diesem Zusammenhang mischbar unter bestimmten Bedingungen wie z.B. innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs oder bei einem bestimmten Gewichtsverhältnis A_1/A_2.

[7] a weist hier auf die amorphe, c auf die kristalline Phase des teilkristallinen Polymers C hin.

entstehen die Keime durch Dichtefluktuationen in der Schmelze, bei der heterogenen Keimbildung entstehen die Keime in der Gegenwart von Fremdsubstanzen oder Heterogenitäten[8] an deren Grenzflächen. Häufig werden auch die Begriffe thermische Keimbildung und athermische Keimbildung verwendet. Bei der thermischen Keimbildung werden die Keime bei Erreichen der Kristallisationstemperatur erst durch Fluktuationsprozesse in der Schmelze mit einer zeitlich konstanten Rate gebildet. Bei der athermischen Keimbildung wird die von der Kristallisationstemperatur abhängige mittlere Keimzahl bei Erreichen dieser Temperatur sofort wirksam und ändert sich mit der Zeit praktisch nicht mehr. Somit existieren im Prinzip zwei Mechanismen bei der Entstehung von Keimen [113]: Zum einen die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Kettensegmenten, welche zur Bildung eines Keims genügender Größe führt. Die nötige Energiebarriere wird durch die kritische Keimbildungsarbeit dargestellt und durch Fluktuationsprozesse (thermische Keimbildung) überwunden. Zum anderen die Änderung äußerer Einflüsse (z.B. plötzliche Temperaturerniedrigung), so daß die kritische Keimbildungsarbeit herabgesetzt wird. In dem System vorhandene subkritische Aggregate überschreiten dann die aktuelle kritische Größe und sind sofort stabile Keime (athermische Keimbildung).

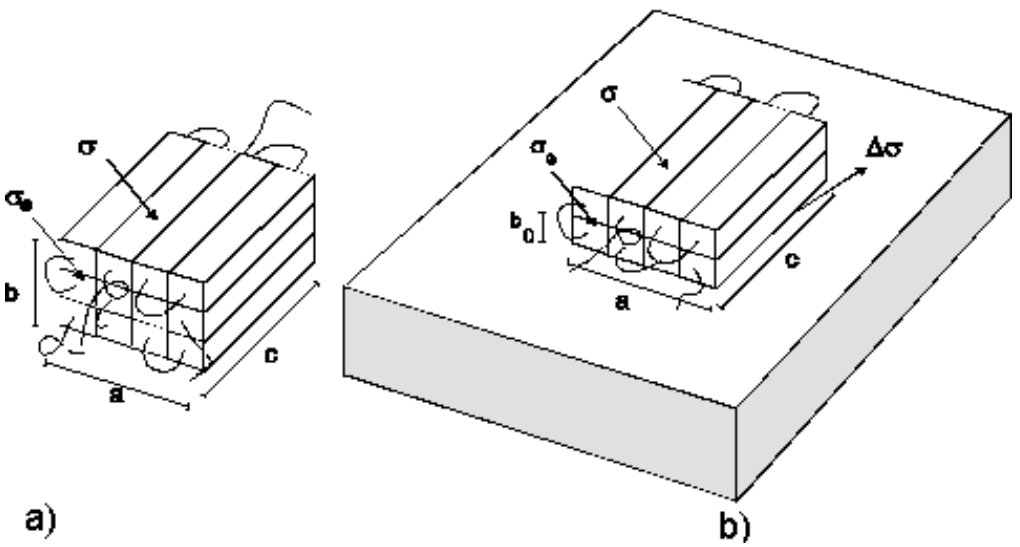

Abb. 2.6: Darstellung der Primärkeimbildung: a) rechteckiger Keim mit den Abmessungen a, b und c sowie den Grenzflächenenergien σ bzw. σ_e für die Seitenflächen und Faltungsflächen. b) heterogene Keimbildung, $\Delta\sigma$ ist die Differenz der Grenzflächenenergien, b_0 die monomolekulare Schichtdicke.

Um den Keimbildungsprozeß zu initiieren, bedarf es immer einer gewissen Unterkühlung ΔT, wobei ΔT die Differenz zwischen Schmelztemperatur und Kristallisationstemperatur ist. In Abb. 2.6 ist schematisch der Prozeß der Keimbildung gezeigt. Die für die Bildung eines Keims kritischer Größe benötigte

[8] Im folgenden werden mit Heterogenitäten die in Polymeren vorhandenen submikroskopischen Teilchen wie Verunreinigungen, Katalysatorreste, Stabilisatorzusätze, Verarbeitungshilfsmittel und Sonstiges bezeichnet. Gemäß Untersuchungen von *Binsbergen* und *Mercier* sind diese Heterogenitäten immer in kommerziellen Polymeren vorhanden [87, 88].

kritische Keimbildungsarbeit ΔG^* kann für die homogene Keimbildung [9] dargestellt werden durch [89]

$$\begin{aligned} \Delta G^* &= 32\frac{\sigma^2\sigma_e}{(\Delta g)^2} \\ &\cong 32\frac{\sigma^2\sigma_e T_M^0}{\Delta H_0^2 \Delta T^2} \end{aligned} \tag{2.13}$$

und für die heterogene Keimbildung

$$\begin{aligned} \Delta G^* &= 32\frac{\sigma\sigma_e\Delta\sigma}{(\Delta g)^2} \\ &\cong 32\frac{\sigma\sigma_e\Delta\sigma T_M^0}{\Delta H_0^2 \Delta T^2}. \end{aligned} \tag{2.14}$$

Dabei sind σ und σ_e die spezifischen Grenzflächenenergien der Seiten- und Faltungsflächen und $\Delta\sigma = (\sigma - \sigma_{hs} - \sigma_{hk})/2$ die Differenz der spezifischen Grenzflächenenergien zwischen Keim und der Heterogenität. σ_{hs} und σ_{hk} sind die spezifischen Grenzflächenenthalpien zwischen Heterogenität und Schmelze sowie Heterogenität und Kristall. Δg ist die Differenz der spezifischen Freien Enthalpie[10] zwischen kristalliner und amorpher Phase, und ΔH_0 stellt die spezifische Enthalpiedifferenz zwischen vollständig auskristallisiertem Material und Schmelze bei der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_M^0 dar.

Durch die heterogene Keimbildung wird unter bestimmten Umständen die kritische Keimbildungsarbeit herabgesetzt. Gilt

$$\begin{aligned} \sigma_{hk} - \sigma_{hs} &\leq \sigma \\ \Delta\sigma &< \sigma, \end{aligned} \tag{2.15}$$

dann ist die heterogene Keimbildung gegenüber der homogenen Keimbildung bevorzugt. Die Keimbildungsrate ist gegeben durch die *Turnbull-Fisher*[11]-Gleichung [90]:

$$\dot{N} = C\, exp\left[-\frac{\Delta G_\eta}{k_B T} - \frac{\Delta G^*}{k_B T}\right] \tag{2.16}$$

wobei die Keimbildungsrate als Keime pro Zeiteinheit angegeben wird. ΔG^* gibt die kritische Keimbildungsarbeit, ΔG_η die Aktivierungsenergie für den Transport kristallisierfähigen Materials an die Phasengrenze an [78].

[9] Das $\cong$-Zeichen trägt der Approximation für einen Ausdruck von $\Delta g = \Delta H_0 - T\Delta S$ Rechnung. Für nicht zu hohe Unterkühlungen gilt für die Entropie ΔS die Näherung $\Delta S = \Delta H_0/T_M^0$ [78].

[10] In Δg gehen nur die Volumeneigenschaften der Freien Enthalpie für eine unendlich ausgedehnte Phase ein, jegliche Oberflächeneffekte werden nicht berücksichtigt. Dies wird durch die Darstellung von ΔG in folgender Form berücksichtigt: $\Delta G = \Delta g + \sum \sigma_i A$, wobei durch den Term $\sum \sigma_i A$ die Oberflächeneffekte bei der Bildung einer neuen Phase berücksichtigt werden, σ_i repräsentiert die jeweilige spezifische Grenzflächenenergie und A die dazu korrespondierende Oberfläche.

[11] *D. Turnbull* und *J.C. Fisher* stellten eine Ratengleichung zur Beschreibung der Keimbildung, zunächst für niedermolekulare Stoffe auf. Dieser Ansatz wurde dann für hochmolekulare Polymere erweitert.

Mit zunehmender Unterkühlung ΔT, oder wenn $\Delta\sigma$ sehr klein wird, geht die Dicke b^* eines Keims kritischer Größe über in die monomolekulare Schichtdicke b_0. Es wird dann statt der dreidimensionalen die zweidimensionale Keimbildung unter Bildung von Keimen monomolekularer Schichtdicke b_0 betrachtet. Bei zweidimensionaler primärer Keimbildung ergibt sich für die kritische Keimbildungsarbeit

$$\begin{aligned} \Delta G^* &= 4b_0^2 \frac{\sigma\sigma_e}{b_0\Delta g \; - \; 2\Delta\sigma} \\ &\cong 4b_0^2 \frac{\sigma\sigma_e}{b_0\Delta H_0\Delta T/T_M^0 \; - \; 2\Delta\sigma}. \end{aligned} \tag{2.17}$$

Sekundäre Keimbildung Der Primärkeimbildung als Initialschritt schließt sich die sekundäre Keimbildung, d.h. das Wachstum der stabilen Keime zu kristallinen Strukturen, an. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei diesem Prozeß ist die sekundäre Keimbildungsrate $\dot{N}_s$, d.h. die Anlagerung monomolekularer Schichten an die Wachstumsfront des Kristalls. Dieser Anlagerungsprozeß ist schematisch in Abb. 2.7 dargestellt. Das fett eingezeichnete Molekülknäuel bewegt sich durch das Netzwerk der Nachbarmoleküle, gelangt zur Wachstumsfront und lagert sich dort an. Die sekundäre Keimbildung ist also ein Sonderfall der zweidimensionalen Keimbildung auf einem arteigenen Substrat, d.h. $\Delta\sigma = 0$. Für die kritische Keimbildungsarbeit der sekundären Keimbildung ΔG_s^* gilt:

$$\begin{aligned} \Delta G_s^* &= 4b_0^2 \frac{\sigma\sigma_e}{b_0\Delta g} \\ &\cong 4b_0 \frac{\sigma\sigma_e}{\Delta H_0\Delta T/T_M^0} \end{aligned} \tag{2.18}$$

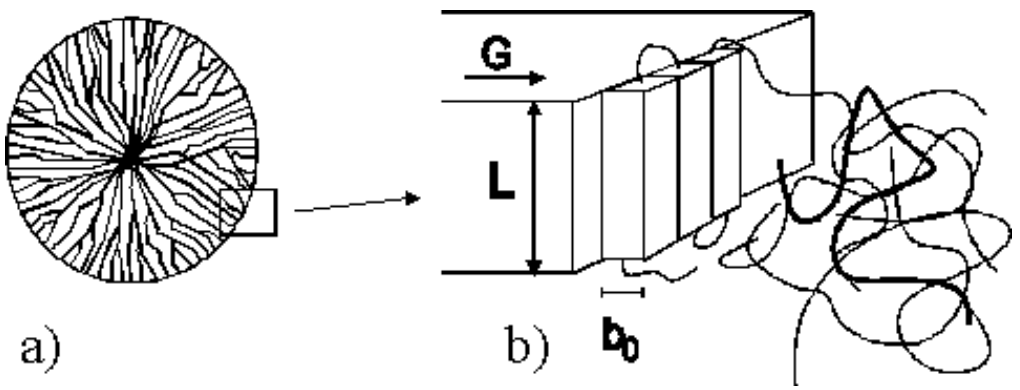

Abb. 2.7: Darstellung des Anlagerungsprozesses während der sekundären Keimbildung: a) zeigt die sphärolithische Überstruktur, b) stellt die Wachstumsfront dar. Kettensegmente aus der Schmelze lagern sich mit einer mittleren Faltungslänge L an die Wachstumsfläche an. G ist die lineare Wachstumsrate, der Pfeil gibt die Wachstumsrichtung an.

Die lineare Wachstumsrate läßt sich in Anlehnung an die Turnbull-Fisher-Gleichung schreiben als

$$\begin{aligned} G(T) &\sim \dot{N}_s \\ &= G_0\, exp\left[-\frac{\Delta G_\eta}{k_B T} - \frac{\Delta G_s^*}{k_B T}\right], \end{aligned} \tag{2.19}$$

G_0 ist ein Vorfaktor mit vernachlässigbarer Temperaturabhängigkeit[12] und ΔG_η die Aktivierungsenergie für den Transport kristallisationsfähigen Materials an die Wachstumsfront. Die Temperaturabhängigkeit von ΔG_η läßt sich anhand des viskoelastischen Fließverhaltens von Polymeren darstellen. Häufig wird eine parametrisierte Form für den Tansportterm ΔG_η, basierend auf der WLF-Gleichung[13] angegeben:

$$\Delta G_\eta / kT = C_1 \;/\; R(C_2 + T - T_g) \tag{2.20}$$

In der Gleichung sind C_1, C_2 empirische Konstanten und $T - T_g$ gibt die Temperaturdifferenz zwischen Kristallisationstemperatur T und Glasübergangstemperatur T_g an [80, 91].

Die Wachstumsrate G wird gemäß Gl. 2.19 durch eine gaußförmige Funktion mit zwei gegenläufigen Exponentialfunktionen dargestellt. Bei geringer Unterkühlung kontrolliert ΔG_s^* die Wachstumsrate, bei hoher Unterkühlung ΔG_η. Mit zunehmender Temperatur durchläuft G ein Maximum um bei sehr niedrigen Kristallisationstemperaturen aufgrund der abnehmenden Beweglichkeit der Kettensegmente wieder abzunehmen. In diesem Temperaturbereich ist die Wachstumsrate diffusionskontrolliert [81]. Die Wachstumsrate G ist also eine Funktion der Glasübergangstemperatur T_g (molekulare Mobilität) und der Schmelztemperatur T_M relativ zur Kristallisationstemperatur T (Grad der Unterkühlung).

Die verschiedenen Theorien der Keimbildung und Kristallisation basieren auf Ausgangsmodellen für einkomponentige monodisperse Homopolymersysteme mit unendlich hohem Molekulargewicht [78, 82, 92]. In realen Polymersystemen können durch eine Vielzahl von Prozessen die Keimbildung und das Kristallwachstum beeinflußt werden. Mehrere teilkristalline Komponenten C_1 und C_2 können unterschiedliche Kristallisationsbereiche besitzen. Die Verteilung der Minorphase in den teilkristallinen Polymeren führt unter Umständen zu keimbildenden Grenzflächen. Durch die Phasenseparation können zusätzliche Segregationsphänomene auftreten. Die Zugabe eines Block-Copolymeren kann das Phasenverhalten der Komponenten und das Kristallisationsverhalten beeinflussen. Ferner können die in einem Polymer immer vorhandenen Heterogenitäten durch unterschiedliche chemische Potentiale in den jeweiligen Polymeren durch die Phasengrenzen diffundieren und die primäre Keimbildung

[12] Jedoch hängt G_0 von der für den Transportterm gewählten Approximation sowie von dem Molekulargewicht und der Kettenbeweglichkeit ab [80].

[13] Die **W**illiams-**L**andel-**F**erry Gleichung beschreibt die Temperaturabhängigkeit des viskosen Fließen von Polymerschmelzen [79].

beeinflussen [93]. Durch die genaue Analyse des Kristallisations- und Keimbildungsprozesses können Informationen über die Mischbarkeit, die Wechselwirkungen und die Verteilung der Minorphasen in einem mehrkomponentigen heterogenen Polymersystem gewonnen werden.

In einem nichtmischbaren Polymersystem ist von einer mehrphasigen Schmelze auszugehen. Die durch den Kristallisationsprozeß entstehende Morphologie ist abhängig von der Wechselwirkung der Wachstumsfront mit den nichtmischbaren amorphen Einschlüssen[14]. Zwei mögliche Prozesse sind der ungestörte Einbau der Einschlüsse, d.h. die Wachstumsfront verzweigt sich am Hindernis, um es zu umgehen oder das Herausdrängen der fremden Phase aus der Wachstumszone durch die Wachstumsfront. Ein phänomenologischer Ansatz für polymere Systeme geht davon aus, daß bei niedriger Wachstumsrate[15] das Einschließen der nichtkristallisierfähigen Komponente durch oberflächenthermodynamische Prozesse kontrolliert wird. Bei hohen Wachstumsraten muß ein gewisser Energiebetrag aufgewendet werden, um die nichtkristallisierende Komponente aus der Wachstumsfront herauszudrängen und/oder zu deformieren [96]-[99]. Als Konsequenz sollte für niedrige isotherme Kristallisationstemperaturen in heterogenen Polymersystemen die mittlere Sphärolithenwachstumsrate abnehmen. Diese Abnahme ist sehr gering und experimentell schwer nachweisbar, sie ist u.a. abhängig von der Größe der Einschlüsse [100].

Idealerweise sollten die Modelle der Kristallisation und der Wachstumsrate von einkomponentigen Polymeren direkt auf mehrkomponentige nichtmischbare Polymersysteme übertragbar sein [3]. Die Kristallisation findet aufgrund der Phasenseparation in Bereichen statt, in denen nur die kristallisierfähige Komponente C vorhanden ist. Aufgrund der Nichtmischbarkeit der Komponenten kommt es zu keiner Änderung der Phasenmorphologie. Der Kristallisationsprozeß innerhalb der reinen C-Phase wird nicht von dem Vorhandensein der Makromoleküle der Komponente A in der reinen A-Phase beeinflußt.

In mischbaren Polymeren führt die Wechselwirkung der Kettensegmente der verschiedenen Komponenten zu einer Mischbarkeit auf molekularer Ebene. Dadurch können eine Reihe von Effekten auftreten, die Keimbildung und das Sphärolithenwachstum beeinflussen. Aufgrund der Durchmischung auf molekularer Ebene wirken die bei der Kristallisationstemperatur nicht kristallisationsfähigen Komponenten wie ein Verdünnungsmittel [101]. In mischbaren Polymersystemen kann die Änderung der Glastemperatur des Systems durch die Fox-Gleichung approximiert werden [102]:

$$1/T_g \;=\; (w_1/T_{g_1}) \;+\; (w_2/T_{g_2}), \tag{2.21}$$

wobei w_i der Gewichtsanteil der Komponente i, T_g und T_{g_i} die Glasübergangstemperatur des mischbaren Systems sowie der jeweiligen Komponente i ist. Ist

[14] Diese amorphen Einschlüssen können eine nichtkristallisierbare oder eine erst bei niedrigeren Temperaturen auskristallisierende Komponente sein.

[15] Dies entspricht einer hohen Kristallisationstemperatur.

die eine Komponente A_1 teilkristallin und die andere A_2 amorph, so kann die nichtkristallisierbare Komponente A_2 die Schmelztemperatur der kristallinen Phase erniedrigen:

$$(1/T_M) \; - \; (1/T_{M1}) \;\; = \;\; (-RV_1 \; / \; \Delta H_{M1} V_2) \left(\chi (1-\Phi_1)^2\right), \qquad (2.22)$$

wobei T_M, T_{M1} die Schmelztemperatur der Mischung und der kristallisierfähigen Komponente A_1 im System, V_1 das Molvolumen der Wiederholungseinheit von A_1, ΔH_{M1} die Schmelzenthalpie der Komponente A_1, Φ_1 der Volumenanteil von A_1 im System und χ der Wechselwirkungsparameter ist. Sowohl die Änderung der Glasübergangstemperatur als auch die Änderung des Schmelzpunktes beeinflussen die Sphärolithenwachstumsrate G.

Berücksichtigt man diesen Verdünnungseffekt durch die amorphe Komponente auf molekularer Ebene bei der Darstellung der kritischen Keimbildungsarbeit ΔG_m^*, so kommt zu Gl. 2.18 noch ein zusätzlicher Term[16] [101]:

$$\begin{aligned} \Delta G_m^* &= 4b_0 \, \frac{\sigma \sigma_e}{\Delta H_0 \Delta T / T_M^0} \\ &- \; 2\sigma k T (\ln \Phi_1) T_M \; / \; b_0 \Delta H_M (T_M - T) \end{aligned}$$

Die Sphärolithenwachstumsrate G_m zweier mischbarer Polymere kann bei geringer Änderung der Schmelztemperatur ($T_M \approx T_{M1} \equiv T_M^0$) dargestellt werden als [103]:

$$\begin{aligned} G_m &= G_0 \; exp\left(C_1 \; / \; k(C_2 + T - T_g)\right) \\ &\times \; exp\left(4b_0 \sigma \sigma_e \; / \; (k \Delta H_0 \Delta T / T_M^0)\right) \\ &\times \; exp\left(0,2 (\ln \Phi_1) T_M^0 \; / \; (T_M^0 - T)\right). \end{aligned} \qquad (2.23)$$

Die Änderung der Wachstumsrate durch die Mischbarkeit der Komponenten A_i sollte somit unabhängig von der Unterkühlung oder der kritischen Keimbildungsarbeit sein, sondern eine Funktion der Glasübergangstemperatur und der Konzentration Φ_1 der kristallinen Komponente sein [103]. Berücksichtigt man zusätzlich einen möglichen Einfluß der Rate, mit welcher die nichtkristallisierfähige Komponente von der Wachstumsfront fortdiffundiert, dann erhält man folgenden Ausdruck für die Wachstumsrate in mischbaren, teilkristallinen Polymersystemen [104]:

$$G_m \;\; = \;\; \frac{\Phi_1 k_1 \; k_2}{k_1 \; + \; k_2} \; exp(- \; \Delta G_m^* \; / \; k_B T), \qquad (2.24)$$

wobei k_1 den Term für die Transportrate der kristallisierfähigen Segmente durch die Phasengrenze flüssig-fest repräsentiert und k_2 die Rate darstellt, mit welcher die nichtkristallisierfähige Komponente von der Wachstumsfront entfernt werden kann. Die Sphärolithenwachstumsrate ist also abhängig von k_1, k_2 und ΔG_m^*. Ist der Transport des kristallisierfähigen Materials durch die Grenzphase fest-flüssig an der Wachstumsfront schnell gegenüber der Rate k_2,

[16] Der Index m weist darauf hin, daß das System mischbar auf molekularer Ebene ist.

mit der das amorphe Material von der Wachstumsfront wegdiffundieren kann ($k_1 >> k_2$), dann gilt:

$$G_m(k_1 >> k_2) = \Phi_1 k_2 \; exp(-\Delta G_m^* \; / \; k_B T).$$

Umgekehrt gilt für $k_2 >> k_1$:

$$G_m(k_2 >> k_1) = \Phi_1 k_1 \; exp(-\Delta G_m^* \; / \; k_B T).$$

Sowohl Gl. 2.23 als auch Gl. 2.24 gehen in die Wachstumsrate für ein teilkristallines Homopolymer, d.h. Gl. 2.19 über, wenn keine Mischbarkeit auf molekularer Ebene erreicht wird [104].

2.5 Kristallisation von Polymeren

Die Kristallisation kann qualitativ und quantitativ beschrieben werden, wenn Modelle für die primäre Keimbildungsrate und die lineare Wachstumsrate bekannt sind. Die stabilen Keime beginnen aufgrund der sekundären Keimbildung bänderartig nach außen zu wachsen. Durch Verzweigungen kommt es so zu einem Wachstum in alle Richtungen. Es kann dann die Ausbildung symmetrischer Strukturen, sogenannter Sphärolithe, beobachtet werden. Während des Wachstums ist ein Teil des amorphen Materials zwischen den kristallinen Bereichen eingeschlossen. Beide Phasen bilden so die sphärolithische Überstruktur. Sphärolithe füllen im Laufe der Zeit das gesamte Volumen aus. Diesen Prozeß bezeichnet man als primäre Kristallisation. Ein Teil des noch nicht auskristallisierten Materials zwischen den Lamellenbändern kann in einem nachfolgenden zweiten Schritt teilweise kristallisieren. Dieser Prozeß wird als sekundäre Kristallisation bezeichnet [78, 80, 81].

Es existieren verschiedene isotherme Modelle, die die Transformation des Beobachtungsvolumens von der Schmelze in den kristallinen Zustand beschreiben [106]- [110]. Sie basieren, ausgehend vom Zwei-Stufen-Modell der Keimbildung und des Kristallwachstums, auf denselben Hauptannahmen. Die kristalline Phase wird durch Keime initiiert. Die Keime existieren schon in der Schmelze, und ihre ursprüngliche Anzahl N_0 pro Einheitsvolumen hängt nur von der Kristallisationstemperatur und der vorhergehenden Temperatur der Schmelze ab. Diese Keime können in der noch nicht transformierten Schmelze zu einem beliebigen Zeitpunkt aktiv werden. Sie wachsen dann mit linearer Wachstumsrate zu teilkristallinen Sphärolithen. Noch nicht aktivierte Keime werden durch die Wachstumsfront der Sphärolithe absorbiert und sind für den weiteren Kristallisationsprozeß nicht mehr relevant. Die Sphärolithe füllen mit zunehmender Zeit das gesamte Volumen aus, jedoch ohne sich zu überlappen. Dies ist schematisch in Abb. 2.8 gezeigt. Der zur Zeit t transformierte Volumenanteil $x(t)$ kann definiert werden als das Verhältnis des von den Sphärolithen eingenommenen Volumens zum Gesamtvolumen des Systems (bzw. dem Beobachtungsvolumen V).

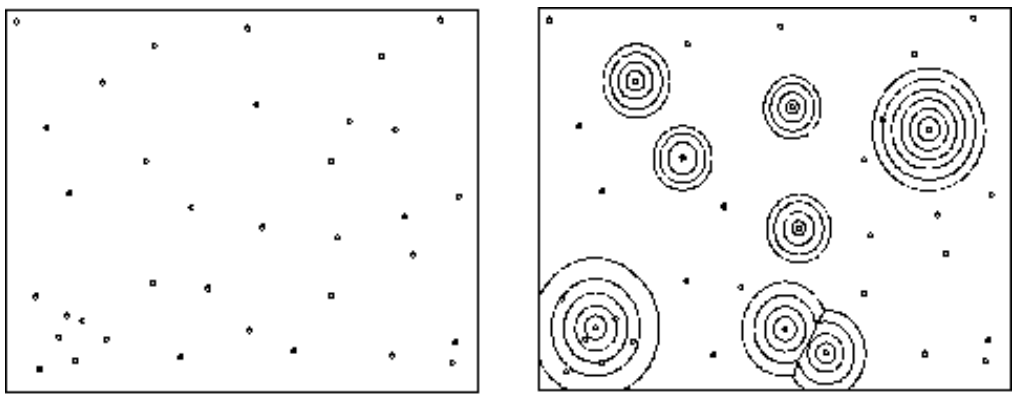

Abb. 2.8: Darstellung des isothermen Wachstumsmodells [111, 112]: a) zeigt die Schmelze mit den potentiellen Keimen N_0 pro Volumen, b) zeigt ein frühes Wachstumsstadium. Die unausgefüllten Kreise repräsentieren absorbierte Keime. Die Wachstumszentren entstehen aus stabilen ($\equiv$ aktivierten) Keimen. An den Auftreffpunkten mehrerer Wachstumsfronten stoppt das Wachstum.

Die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, daß in einem unendlich großen Volumen ein Keim aktiviert wird, bezeichnet man als Aktivierungsfrequenz ν. Sie ist nur von der Kristallisationstemperatur abhängig. Die Wachstumsrate G ist abhängig von der Kristallisationstemperatur, für eine gegebene Kristallisationstemperatur jedoch konstant. Das Kristallisationsmodell beschreibt die Gesamtkristallisation somit anhand von drei Parametern: N_0, ν und G. Unter der Annahme der statistischen Gleichverteilung der potentiellen Keime kann die Zeitabhängigkeit des transformierten Volumens dargestellt werden durch:

$$x(t) \;=\; 1 \;-\; exp\left(\;-\; \int_0^t d\tau \, v(t,\tau)\, \dot{N}(\tau) \right) \tag{2.25}$$

$v(t,\tau)$ gibt das während des Zeitintervalls $|t \;-\; \tau|$ transformierte freie Volumen ohne Überlappung der Sphärolithe und $\dot{N}(\tau)$ die Keimbildungsrate zum Zeitpunkt τ pro Einheitsvolumen des nicht-transformierten Volumens an. Die Vorhersage des zeitlichen Verlaufs der Transformation ist abhängig vom verwendeten Modell für $\dot{N}$ [86, 115, 110]. Bei dem für Polymersysteme sehr häufigen Fall der heterogenen Keimbildung kann die Keimbildungsrate angegeben werden durch [112]:

$$dN(t) \;=\; M\,[1 \;-\; x(t)] \;\; exp^{(\,-\,\nu t)} dt, \tag{2.26}$$

wobei M eine im Volumen gleichverteilte, gegebene Anzahl potentieller Keime ist. Die Keimbildungsrate ist eine exponentiell mit der Zeit abnehmende Funktion, korrespondierend zu einer heterogenen sporadischen Keimbildung, in der die Keime nicht instantan aktiv sind, sondern zufällig im Laufe des Transformationsprozesses aktiv werden. Für ein unendlich ausgedehntes Volumen kann die Keimbildungsrate vereinfacht werden zu ($\dot{N}_0 \;=\; M\nu$):

$$\dot{N}(t) \;=\; \dot{N}_0\, exp(\;-\;\nu t). \tag{2.27}$$

Die Anzahl der Keime als Funktion der Zeit kann durch Integration der Gl. 2.27 dargestellt werden durch:

$$N(t) \;=\; M\,[1 \;-\; exp(\;-\;\nu t)]\,. \tag{2.28}$$

Icenogle gibt eine alternative Formulierung für die heterogene Keimbildungsrate an. Sie geht unter bestimmten Annahmen in die zwei Grenzfälle der zeitlich instantanen oder der zeitlich sporadischen Keimbildung über [113, 115]:

$$\dot{N}(t) \;=\; \beta M\; exp(\;-\;\pi\beta^2(t\;-\;\bar{\tau})^2) \tag{2.29}$$

M stellt die Keimdichte, $\bar{\tau}$ die mittlere Zeit bis zur Aktivierung eines potentiellen Keims und β ein Maß für die Breite der Verteilung der Aktivierungszeiten für die Keimbildung dar. Im Gegensatz zu dem in Gl. 2.26 bzw. 2.27 verwendeten Ansatz der zeitlich zufälligen Aktivierung der potentiellen Keime wird in Gl. 2.29 davon ausgegangen, daß ein potentieller Keim bei Erreichen der isothermen Kristallisationstemperatur eine vorbestimmte Aktivierungszeit[17] benötigt, bevor er als stabiler Keim über die sekundäre Keimbildung zu wachsen beginnt. Die Verteilung der Anzahl der, eine bestimmte Aktivierungszeit τ benötigenden, Keime als Funktion der Zeit ist durch eine Normalverteilung gegeben:

$$\begin{aligned} N(t) \;&=\; \beta M \int_0^t exp(\;-\;\pi\beta^2(\tau\;-\;\bar{\tau})^2)d\tau \\ &=\; (M\;/\;\sigma\sqrt{2\pi})\int_0^t exp\left[\;-\;\frac{1}{2}\left(\frac{x\;-\;\mu}{\sigma}\right)^2\right]dx. \end{aligned} \tag{2.30}$$

μ und σ sind die mittlere Abweichung sowie die Standardabweichung der Verteilung, d.h. $\beta \;=\; 1\;/\;\sigma\sqrt{2\pi}$ und $\bar{\tau} \;=\; \mu$.

Betrachtet man z.B. die heterogene instantane Keimbildung, so kann diese gemäß Gl. 2.29 mit β bzw. $\bar{\tau} \;\rightarrow\; 0$ dargestellt werden durch:

$$\dot{N}(\tau) \;=\; M\;\delta(\tau),$$

wobei δ(t) die Diracsche Delta-Funktion ist. Unter der Annahme des dreidimensionalen sphärolithischen Wachstums mit einer linearen Wachstumsrate kann das zum Zeitpunkt t transformierte Volumen $v(t,\tau)$ aus Gl. 2.25 dargestellt werden als:

$$v(t,\tau) \;=\; \frac{4}{3}\pi G^3(t\;-\;\tau)^3.$$

[17] In isothermen kristallisationskinetischen Experimenten wird häufig eine der Aktivierungszeit $\bar{\tau}$ analoge Größe, die sogenannte Induktionszeit t_0 der Keimbildung bestimmt. Die Aktivierungszeit $\bar{\tau}$ ist die Zeit, die **ein** potentieller Keim im Mittel benötigt, bevor er als stabiler Keim über die sekundäre Keimbildung weiterwächst. Die Induktionszeit t_0 der Keimbildung ist in den isothermen kristallisationskinetischen Experimenten der beobachtete *Time-lag* zwischen Beginn der Abkühlung auf die isotherme Kristallisationstemperatur und dem Auftreten des Keimbildungsprozesses. Die Induktionszeit t_0 wird aus dem zeitlichen Verlauf des beobachteten Keimbildungsprozesses extrapoliert, siehe dazu auch Gl. 4.1 auf Seite 46 und Abb. 6.1 auf Seite 108.

Die Wachstumsrate der Sphärolithe G ist die Proportionalitätskonstante zwischen dem Sphärolithenradius und der Zeit. Mit der so gewählten Keimbildungsrate läßt sich Gl. 2.25 darstellen als:

$$x(t) \;=\; 1 \;-\; exp\left(\;-\; \frac{4}{3}\pi\, G^3 M t^3 \right). \tag{2.31}$$

Geht man von primärer instantaner heterogener Keimbildung aus, d.h. athermischer Keimbildung und dreidimensionalem Wachstum mit linearer Wachstumsrate, so liefert das zugehörige Wachstumsmodell für die isotherme Gesamtkristallisation den in Gl. 2.31 angegeben Ausdruck für das Zeitverhalten der Transformation x(t). Es wird im Exponenten ein charakteristisches t^3-Zeitverhalten festgestellt. Aus Gl. 2.30 erhält man mit $\tau_0 \;=\; \mu \;-\; \sqrt{\pi/2}\sigma$ und $\tau_1 \;=\; \mu \;+\; \sqrt{\pi/2}\sigma$ eine Näherung:

$$N(\tau) \;=\; \begin{cases} 0 & (0 \le \tau \le \tau_0) \\ M(\tau \;-\; \tau_0)/\Delta\tau_1 & (\tau_0 \le \tau \le \tau_1) \\ M & (\tau \ge \tau_1) \end{cases}$$

Dabei ist $\Delta\tau_1 = \tau_0 - \tau_1$ ein Maß für die zeitliche Dauer der primären Keimbildung, τ_0 gibt den zeitlichen Beginn der Keimbildung und τ_1 das zeitliche Ende des Keimbildungsprozesses an. Die Keimbildungsrate $\dot{N}$(t) kann dann unter der Annahme, daß keine Wechselwirkung zwischen den potentiellen Keimen stattfindet[18], als proportional zur Keimdichte M angesehen werden:

$$\dot{N}(t) \;=\; M \;/\; \Delta\tau_1$$

Setzt man diese Keimbildungsrate in Gl. 2.25 ein, so erhält man das für den Fall der heterogenen sporadischen Keimbildung charakteristische t^4-Zeitverhalten im Exponenten.

Die Ausgangsgleichung 2.25 für isotherme Wachstumsmodelle kann in allgemeiner Form angegeben werden:

$$x(t) \;=\; 1 \;-\; exp[\;-\; Kt^n]\,. \tag{2.32}$$

Der Exponent n faßt Beiträge von der Zeitabhängigkeit der Keimbildungsrate sowie der Kristallwachstumsgeometrie zusammen. Er liefert somit u.a. Informationen über die Art der Keimbildung und wird häufig als *Avrami-Exponent* bezeichnet. Er sollte streng nach der Theorie ganzzahlige Werte zwischen 2 und 4 annehmen, abhängig von dem Keimbildungsmodell und der System-Geometrie, d.h. u.a. zwei- oder dreidimensionales Wachstum. K ist die Ratenkonstante der Gesamtkristallisation und trägt den Beiträgen der Wachstumsrate und der Keimbildung Rechnung. Das hier vorgestellte einfachste Wachtumsmodell zur Beschreibung und Deutung der isothermen Kristallisationskinetik

[18] Wechselwirkungen zwischen den potentiellen Keimen können auftreten, wenn die Keimdichte so hoch ist, daß der mittlere Abstand zwischen den Keimen von der Größe des kritischen Keimradius ist [78].

polymerer Systeme hat eine Reihe von Nachteilen. Diese sind in der Literatur explizit aufgeführt [78, 86, 110, 116]. Es konnte aber in einer Vielzahl von Arbeiten die Eignung des Modells zur Charakterisierung der Kristallisation in Polymersystemen dargelegt werden [78, 80, 92, 111, 112, 117, 118].

2.6 Das Lamellenclustermodell

Die in den meisten kristallisierfähigen isotropen Polymersystemen vorkommenden Überstrukturen besitzen Größenordnungen, die bei einem Röntgenexperiment Reflexe bei sehr kleinen Winkeln erzeugen. Die Streuzentren sind hier die Lamellenkristalle, die sich häufig lagekorreliert zu Lamellenpaketen, sogenannten Lamellenclustern, ausbilden. Die Interpretation der Ergebnisse der Kleinwinkel-Röntgenstreuung (KWRS) hängt von der Verfügbarkeit oder Anwendbarkeit von Modellen für die streuende Struktur ab. Als Basismodell für teilkristalline Polymere kann das Lamellenclustermodell herangezogen werden. Bei genügend dichter Packung ordnen sich die Lamellen bevorzugt parallel zueinander an und bilden dabei mehr oder weniger große, im isotropen Fall regellos orientierte Lamellencluster[119]-[123].

Für die aus Lamellen aufgebauten Cluster gibt es verschiedene Strukturen. Diese sind in Abb. 2.9 dargestellt. Die Lamellencluster bestehen im Mittel aus einer Anzahl $\bar{N}$ parallel angeordneter Lamellen mit unterschiedlichen Lamellendicken d_c und unterschiedlichen interlamellaren Abständen d_a. Aus diesen Überlegungen können folgende Clusterstrukturen als Clustergrenzstrukturen angesehen werden: (a) Systeme mit statistisch homogener Clusterstruktur, in welcher die lamellaren und interlamellaren Abstände unkorreliert verteilt sind, (b) Systeme mit statistisch heterogener innerer Clusterstruktur, in welchen die lamellaren und interlamellaren Abstände sich in Gruppen gleicher Größe fraktioniert in Clustergruppen sammeln, (c) Systeme mit Clusterstrukturen, in welchen die Anzahl paralleler Cluster aufgrund verkippt eingebauter Lamellen geringer ist als die tatsächliche Anzahl der Lamellen und (d) Systeme, in welchen Clusterstrukturen mit deutlich unterschiedlicher Anzahl von Lamellen $\bar{N}_i$ auftreten. Ein Schema einer typischen zweidimensionalen Clusterstruktur ist in Abb. 2.10 gezeigt.

Ist der mittlere Abstand benachbarter Lamellen innerhalb eines Clusters klein gegenüber seiner lateralen Ausdehnung, so ist die Kleinwinkelröntgenstreuung derartiger Systeme nahezu vollständig darstellbar durch die eindimensionalen Dichtefluktuationen in, zu den jeweiligen Lamellendeckflächen senkrechten, Richtung. Zum Kleinwinkelstreudiagramm einer solchen Struktur tragen nur solche Cluster bei, deren Clusterachse Z senkrecht zum primären Röntgenstrahl z orientiert sind. Dies ist in Abb. 2.10 für den rechten mittleren Cluster erfüllt. Alle anderen Cluster sind vom Standpunkt des Kleinwinkelexperiments aus unsichtbar. d.h. tragen nicht zur konstruktiven Interferenz und somit zur Auflösung der Überstruktur bei. Als Konsequenz kann man teilkri-

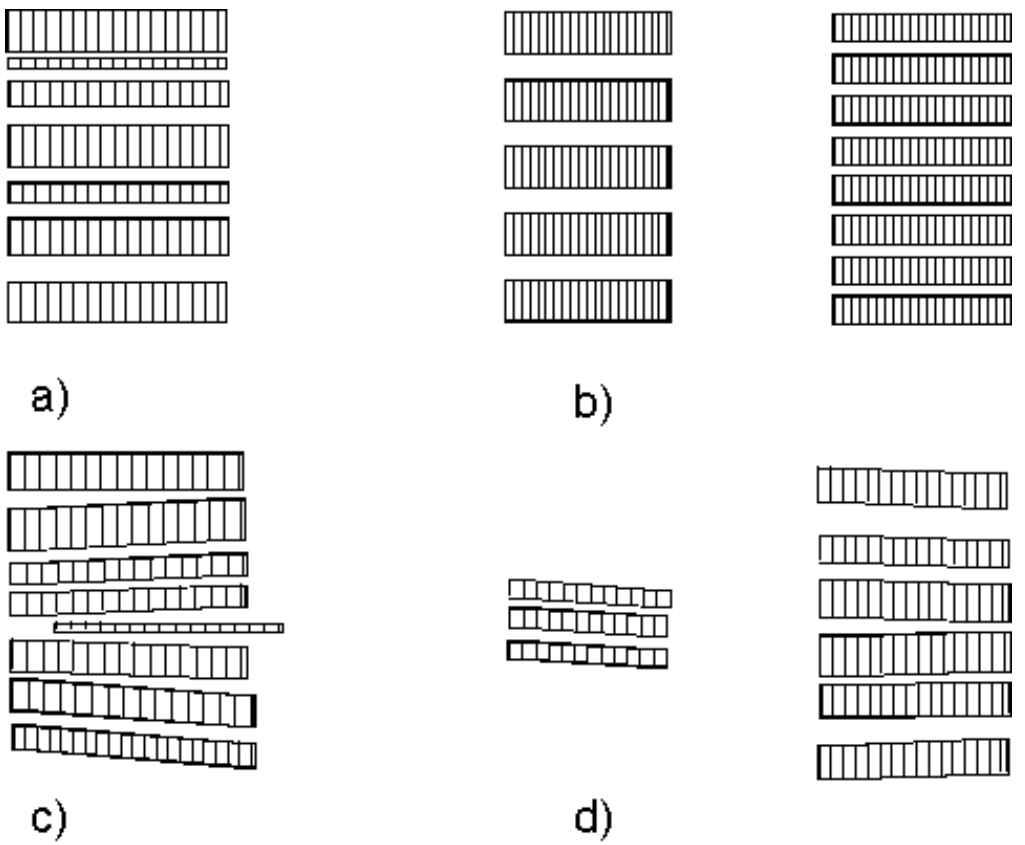

Abb. 2.9: Verschiedene Grenzfälle von Clusterstrukturen: a) statistisch homogene innere Clusterstruktur, b) statistisch heterogene innere Clusterstruktur, c) verkippte Lamellen und d) unterschiedliche Lamellenzahl innerhalb der jeweiligen Clusterstapel [228].

stalline Polymere mit lamellarer Überstruktur, die in der Regel dichtgepackte heterogene Systeme bilden, als verdünntes System behandeln. Zusätzlich zu den Auswirkungen der Orientierung wird dieser Effekt noch durch die äußeren Abmessungen der sichtbaren Cluster verstärkt, welche im allgemeinen anisotrop und polydispers sind. Die Überstruktur teilkristalliner Polymere wird also durch die die Verteilung von Lamellenkristallen der Dicke d_c und amorphen Zwischenbereichen d_a repräsentiert.

Die von einer derartigen Lamellenclusterstruktur gestreute isotrope Kleinwinkelintensität ist proportional zu einer Intensitätsverteilung I(s), die über das Absolutquadrat einer Fouriertransformation lediglich von der eindimensionalen Verteilung der mittleren Elektronendichte $\rho(z)$ längs der jeweiligen Clusterachse z abhängt:

$$I(s) \sim \frac{1}{2\pi^2 s^2} \langle | \int \rho(z) e^{-2\pi i s z} \, dz |^2 \rangle. \tag{2.33}$$

Die Mittelung des Absolutquadrats deutet an, das I(s) nicht unmittelbar identisch ist mit der von einem einzigen Cluster gestreuten Intensität. Die Streuung

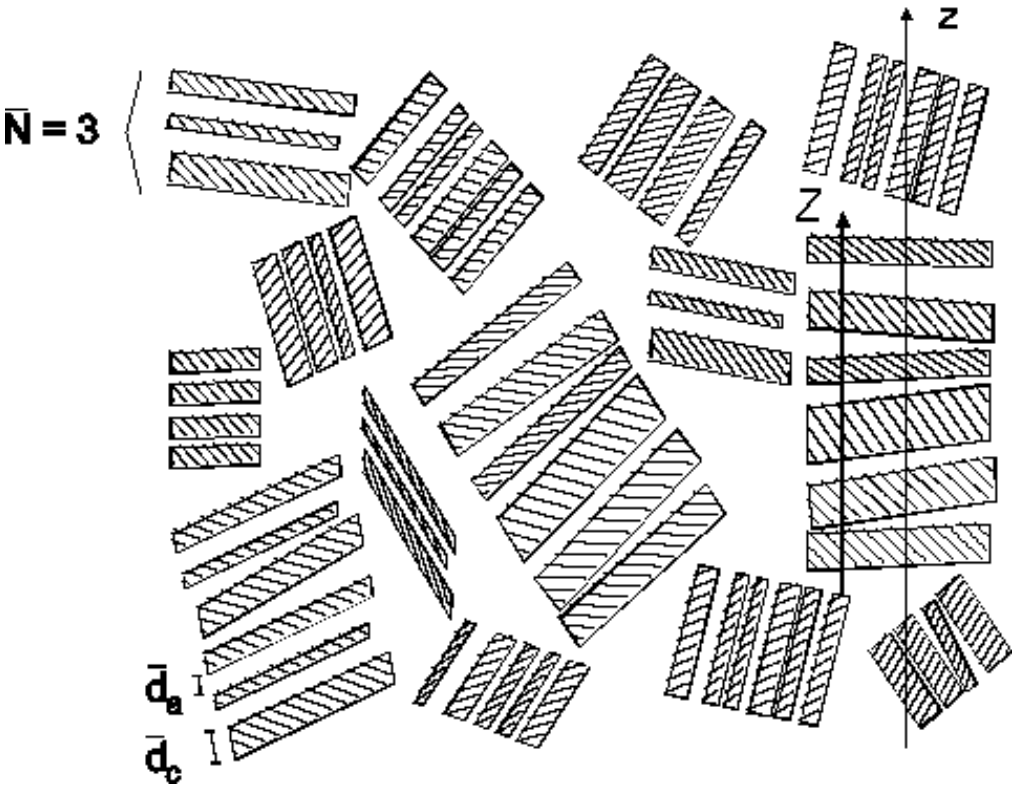

Abb. 2.10: Zweidimensionales Schema einer Lamellenclusterstruktur. Die schraffierten Bereiche stellen die Lamellenkristalle mit den Lamellendicken d_c dar, die dazwischen liegenden Bereiche sind die interlamellaren amorphen Zwischenbereiche d_a, $\bar{N}$ stellt die mittlere Anzahl der Lamellen innerhalb eines Clusters dar [228]. Die Richtung des primären Röntgenstrahls ist durch z gegeben, eine repräsentative Clusterachse mit Z bezeichnet.

rührt vielmehr her von der Überlagerung bzw. Mittelung aller innerhalb einer makroskopischen Probe denkbaren Clusterstrukturen, d.h. über alle möglichen longitudinalen Dichteverteilungen innerhalb der Cluster. Weiter wird angenommen, daß die Elektronendichte innerhalb jeden Clusters sich nur in der Richtung senkrecht zur Lamellendeckfläche verändert. Die Ausdehnungen (senkrecht zur Richtung der einfallenden Primärstrahlung) der Lamellen und der dazwischenliegenden amorphen Bereiche werden als unendlich groß angenommen. Die einfachste Beschreibung geschieht mittels des eindimensionalen Zwei-Phasenmodells, $\rho_l(r)$ repräsentiert die eindimensionale Elektronendichte innerhalb des Zwei-Phasenmodells:

$$\rho_l(r) = \rho_1 + \rho_2 \tag{2.34}$$

wobei ρ_1 und ρ_2 die alternierenden Elektronendichten der strikt planaren sowie ebenen Lamellendeckflächen und der amorphen Zwischenbereiche sind. Dies ist schematisch in Abb. 2.11 dargestellt.

Zur Beschreibung des idealen Clustermodells, dessen Streuverhalten allein von einer Dichtebelegungsfunktion zweier Phasen bestimmt wird, werden zusam-

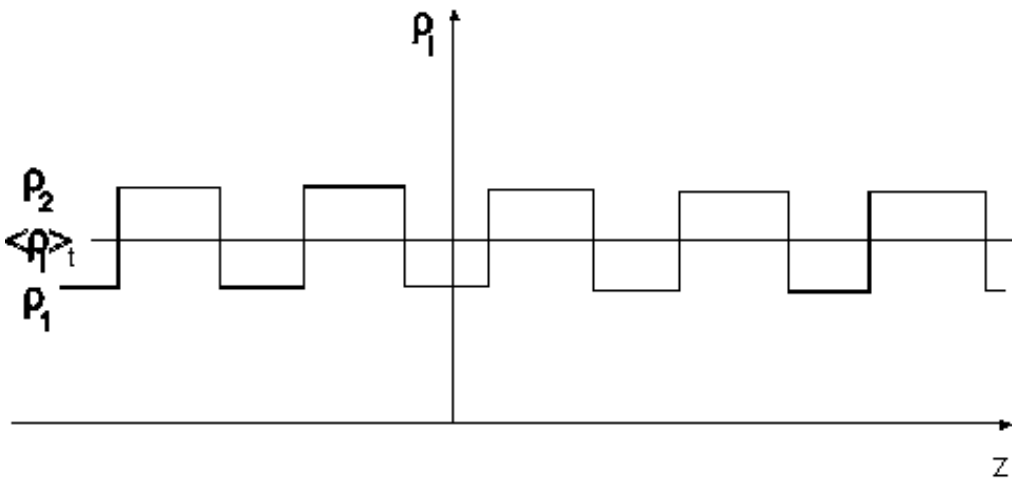

Abb. 2.11: Schematische Darstellung der Elektronendichte in einer idealen Lamellenclusterstruktur. Dargestellt ist ein Teil der idealen lamellaren 2-Phasenstruktur. ρ_i sind die Elektronendichten der jeweiligen Phase, $< \rho_l >_t$ ist die über den Lamellenstapel gemittelte Elektronendichte.

menfassend folgende Vereinfachungen gemacht: (1) Die Kristallamellen werden durch plane, zueinander parallele Deckflächen begrenzt, (2) die Kristalle bilden in der Probe definierte Cluster, in denen sie parallel zueinander angeordnet sind, (3) die mittlere Elektronendichte ist innerhalb der Lamellenkristalle und der amorphen Zwischenbereiche konstant und ändert sich sprungartig an den Lamellendeckflächen, (4) die Dichte ρ_2 der amorphen Zwischenbereiche besitzt keinen Einfluß auf das Streudiagramm und kann zu Null gesetzt werden, (5) die kristallinen Lamellen und somit auch die Cluster sind lateral unendlich ausgedehnt und (6) die ideale Lamellenclusterstruktur stellt ein dichtgepacktes röntgenisotropes System dar, ist aber vom Röntgenkleinwinkelexperiment als verdünntes Clustergas zu betrachten [119]-[122].

Das ideale eindimensionale Lamellenclustermodell stellt nur eine Vereinfachung zur mathematischen Behandlung des Modells dar und ist nicht eine notwendige physikalisch-anschauliche Abstraktion. Es stimmt jedoch sehr gut mit dem aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen resultierenden Modell für die Überstruktur teilkristalliner Polymere mit lamellaren Strukturen überein [122, 124]. Die reale Lamellenstruktur geht von der Existenz von drei Phasen mit jeweils charakteristischen Eigenschaften aus. Diese drei Phasen sind das kristalline Lamelleninnere (a), die amorphe Lamellengrenzschicht (b) und der amorphe Zwischenbereich (c). Weitere charakteristische Merkmale sind die Rückfaltung von Ketten in den Grenzschichten, die Anreicherung von nichtkristallisierten Kettenanteilen in den Grenzschichten sowie interlamellaren Defektschichten und durchgehende und verschlaufte Molekülketten in den amorphen Zwischenbereichen. Dies ist in Abb. 2.12 dargestellt. Die Lamellen sind gekrümmt oder verbogen, nichtparallel und von begrenzter Größe. Diese Abweichungen sind notwendig, da die lamellare Struktur in die sphärolithische Überstruktur übergehen muß. Dennoch ist das ideale Modell eine sehr gute

Näherung, da bei der KWRS Strukturen untersucht werden, welche klein sind im Vergleich zur Korrelationslänge der Orientierung in Sphärolithen [126].

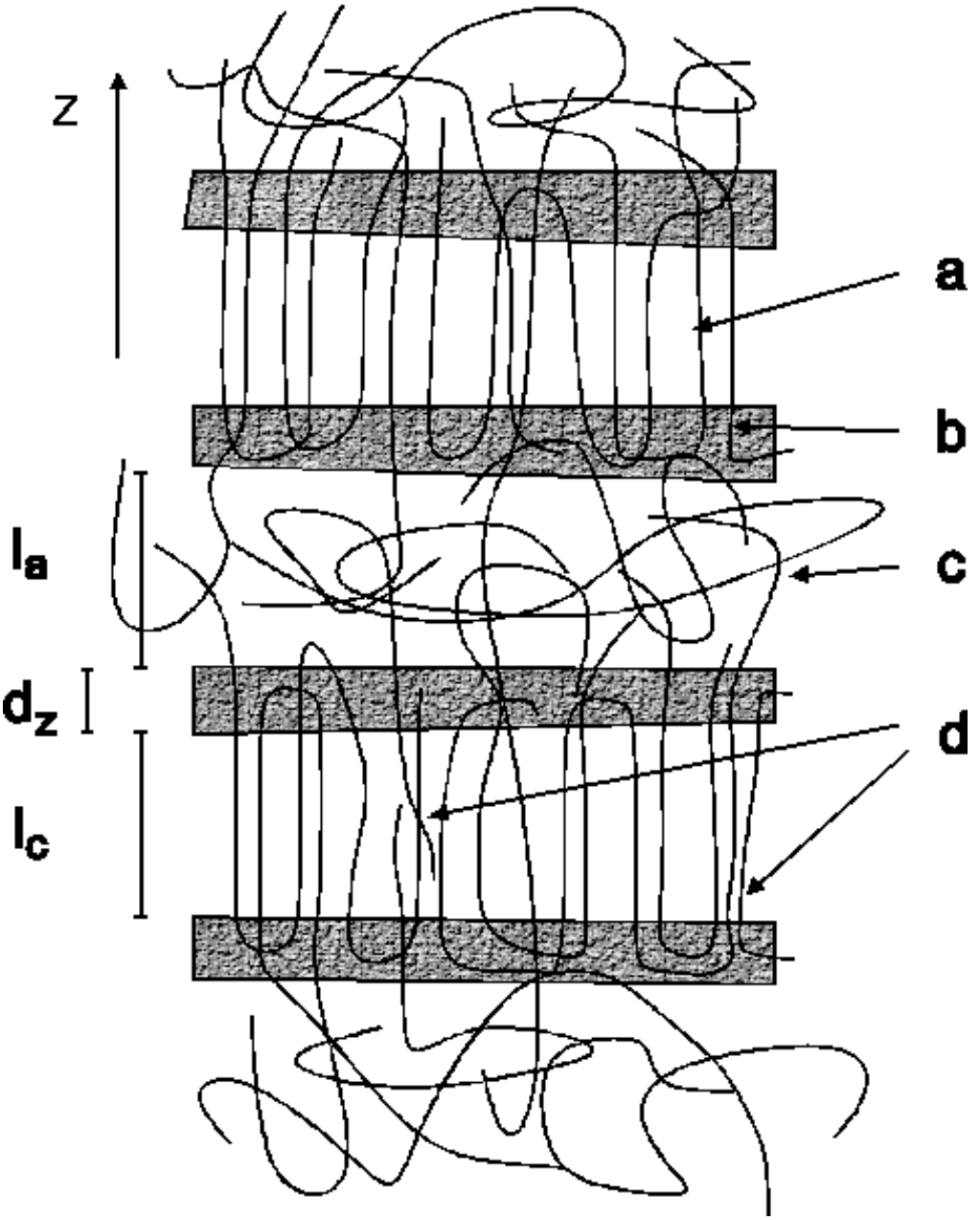

Abb. 2.12: Lamellenclusterstruktur aufgrund elektronenmikroskopischer Untersuchungen: (a) kristallines Lamelleninnere; (b) amorphe Lamellengrenzschicht; (c) zwischenlamellare amorphe Bereiche und (d) Defekte in den lamellaren Bereichen.

Neben den Modellrechnungen zur Interpretation der KWRS-Kurven gibt es weitere Methoden zur Auswertung der KWRS-Kurven [126]-[130]. Eine häufig angewandte Methode ist die Berechnung der Grenzflächenverteilungsfunktionen nach *Ruland* [131] - [133]. Als Voraussetzung wird von der Gültigkeit des idealen eindimensionalen Lamellenclustermodells ausgegangen. Die eindimensionale Streuintensität $I_1(s)$ dieser Struktur steht in Beziehung zur gemessenen

Intensität $I(s)$ einer isotropen Struktur, d.h. $s^2 I(s) \sim I_1(s)$. $I_1(s)$ wiederum steht über eine eindimensionale Fouriertransformation F_1 mit der Autokorrelationsfunktion von ρ_l in Beziehung zur Elektronendichte $\rho_l(r)$ des Lamellenstapels:

$$\begin{aligned} I_s(s) &= F_1(\overset{*2}{\rho_l}) \qquad \text{mit} \\ \overset{*2}{\rho_l} &= \int_{-\infty}^{\infty} \rho_l(r)\,\rho_l(r+y)\,dy \\ &= \rho_l(r) * \rho_l(-r). \end{aligned}$$

Das Zeichen $*$ repräsentiert die Faltung. Der zu messende Teil der Intensität I_1, d.h. die Intensitäten für $s > 0$, ist gegeben durch

$$I_1(s \neq 0) = F_1(\Delta\overset{*2}{\rho_l}),$$

wobei $\Delta\overset{*2}{\rho_l} = \rho_l - < \rho_l >_t$ und $< ... >_t$ über den gesamten Stapel gemittelt bedeutet. $\Delta\overset{*2}{\rho_l}$ ist die Korrelationsfunktion gemäß *Vonk & Kortleve* [129] und wird im Folgenden mit P_1 bezeichnet. $I_1(s)$ ist proportional zur zweiten Ableitung der eindimensionalen Korrelationsfunktion P_1:

$$F_1\left[\frac{\delta^2}{\delta r^2} P_1(r)\right] = -4\,\pi^2 s^2\, I_1(s).$$

Wird $P_1(r)$ für kleine r entwickelt, so kann man die zweite Ableitung von P_1 in zwei Terme aufgespalten:

$$\frac{\delta^2}{\delta r^2} P_1(r) = -\frac{2k_1}{d_p}\delta(r) + g_1(r).$$

k_1 ist das eindimensionale Äquivalent der Porodschen Invarianten und d_p ein eindimensionaler mittlerer Längenparamter[19]. Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt das Verhalten am Ursprung (r = 0) und der zweite Term beschreibt das Verhalten für r $\neq$ 0. Die Fouriertransformation dieser Gleichung führt zu:

$$-4\,\pi^2 s^2\, I_1(s) = \frac{2k_1}{d_p} - G_1(s).$$

$G_1(s)$ ist die Interferenzfunktion und kann aus dem Intensitätsverlauf der KWRS bestimmt werden. Sie steht mit der eindimensionalen Grenzflächenverteilungsfunktion $g_1(s)$ über eine Fouriertransformation in Beziehung:

$$G_1(s) = F_1(g_1(r)). \tag{2.35}$$

Nach Bestimmung der Interferenzfunktion aus dem Intensitätsverlauf der Streukurve kann man über eine inverse Fouriertransformation die Grenzflächenverteilungsfunktion berechnen [131]:

$$g_1(r) = \frac{16\pi^3 t}{V} \int_0^{\infty} \left(lim_{s\to\infty} s^4 I - s^4 I\right) cos 2\pi r s\, ds. \tag{2.36}$$

[19] $d_p^{-1} = d_c^{-1} + d_a^{-1}$.

Die Grenzflächenverteilungsfunktion erhält man durch eine Fourierkosinustransformation der Differenz zwischen der Asymptote von s^4I und dem aktuellen Wert s^4I. Die von *Ruland* [131] angegebene Methode, aus der Interferenzfunktion eine Verteilung im Ortsraum, die sogenannte Grenzflächenverteilungsfunktion, zu bestimmen, führt direkt zu Informationen über die Parameter der lamellaren Überstruktur. Unter Voraussetzung der Gültigkeit des Lamellenclustermodells für das zu untersuchende System erhält man so die maximal mögliche Information über die Überstruktur des Systems. Die Grenzflächenverteilungsfunktion gibt die Abstände und Häufigkeiten zwischen den Elektronendichtesprüngen an den Grenzflächen der Streubausteine wieder. *Fiedel & Wenig* [127, 128] entwickelten eine Methode, mit deren Hilfe die Interferenzfunktion mit großer Genauigkeit direkt aus dem gemessenen Intensitätsverlauf der KWRS bestimmt werden kann.

Kapitel 3

Materialien

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

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

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

[a]MFI(iPP) bei 230/2,16, d.h. Schmelzetemperatur 230^oC und Masseneinwaage 2,16 kg, MFI(LLDPE) bei 190/2,16, MFI(HDPE) bei 190/2,0, MFI(SEBS) bei 200/5,0.

3.1 Polypropylen

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

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

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

Das Sphärolitenwachstum G des iPP folgt dem von *Hoffman, Davis* und *Lauritzen* vorgeschlagenem Modell des Regime-Verhaltens der Wachstumsrate [140]. Der Temperaturbereich $T_{II \to III}$ für den Übergangsbereich vom Regime II- zum Regime III-Verhalten ist von verschiedenen Arbeitsgruppen bestimmt worden und hängt von dem jeweils vorliegenden iPP[1] ab, er liegt im Bereich (408-411) K [141, 142]. Der Übergangsbereich von Regime II zu Regime I soll im Bereich 428 K liegen. Für niedermolekulares iPP konnten die Existenz aller drei Wachstumsregime nachgewiesen werden [143]. Eine quantitative Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens des iPP wird häufig gemäß der Avrami-Gleichung durchgeführt. Die Interpretation der Ergebnisse wird kontrovers diskutiert [78, 86]. Die ermittelten Werte für den Avrami-Exponenten n liegen zwischen n=2,4 und n=3,6. Abhängig von der gewählten Kristallisationstemperatur wird von einer heterogenen Keimbildung in iPP ausgegan-

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

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

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

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

3.2 Polyethylen

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

Dichte[2] (LLDPE) mit $\rho \approx 0,926 - 0,940\ g\ cm^{-3}$, (3) Polyethylen geringer Dichte mit $\rho \approx 0,910 - 0,925\ g\ cm^{-3}$, (4) ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE) mit $\rho > 0,960\ g\ cm^{-3}$.

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

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

3.3 Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol

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

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

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

Das SEBS-Triblockcopolymer besteht aus Styrol-Endblöcken und einem EB-Elastomermittelblock. Dieser Mittelblock besteht aus einem Ethylen/Butylen-Block, welcher durch die Hydrogenation einer 1,4/1,2-Polybutadiensequenz entsteht. Während der Synthese von Polybutadien kann der Polymerisationsprozeß über 1,4 oder 1,2 Doppelbindungen verlaufen. Das im allgemeinen zufällige Auftreten von 1,4- und 1,2-Doppelbindungen kann während des Polymerisationsprozesses im Bereich von (8-70)% 1,2-Anteil gesteuert werden. Hydrogenation dieser Ketten führt dann zur Ausbildung von Polyethylen-Sequenzen im Falle der 1,4-Sequenzen oder von Polybutylensequenzen im Falle der 1,2-Sequenzen. Die Kontrolle dieses Prozesses erlaubt die Erzeugung eines Elastomerblends mit optimalen Eigenschaften. Durch den gesteuerten Einbau von Butylensequenzen kann die Kristallisationsfähigkeit des Polyethylens unterdrückt werden, durch eine genügend hohe Menge an Polyethylensequenzen können niedrigere T_g-Werte für den Elastomerblock[3] erhalten werden [41].

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

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

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

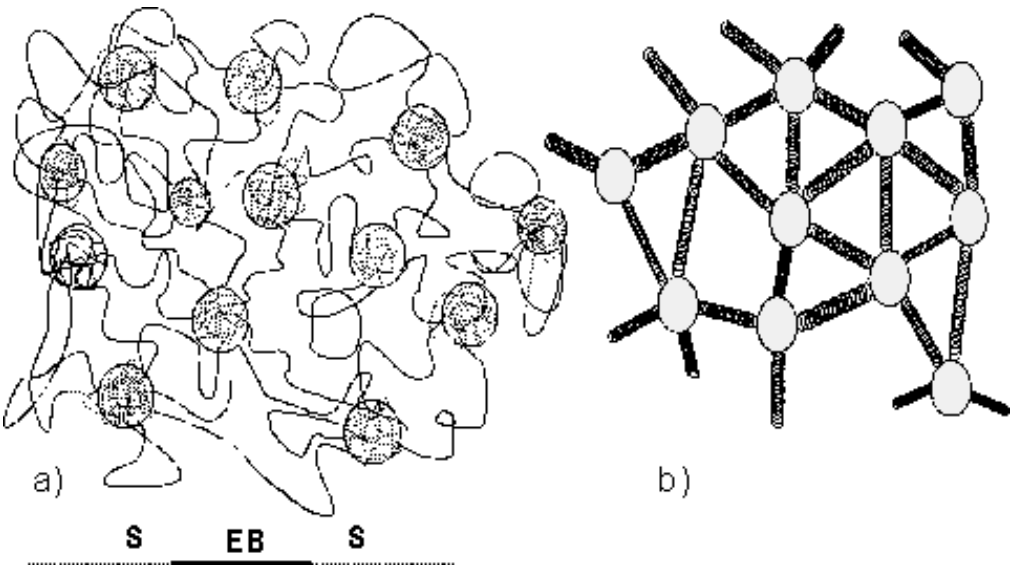

Abb. 3.1: a) Netzwerkstruktur von Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol Copolymer (SEBS) unter der Annahme sphärischer Domänen für die Styrol-Phase. Die durchgezogenen Linien repräsentieren das durch die EB-Blöcke aufgebaute Elastomernetzwerk. b) Mechanisches Modell des SEBS. Die Styrol-Phase wird durch harte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

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

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

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

Kapitel 4

Experimentelles

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

4.1 Probenpräparation

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

verfahren bezeichnet.

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

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

Tabelle 4.3: Zusammensetzung der Vergleichssysteme in Gewichtsprozent.

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

[a] L: Lösungsgemisch, E: Extrudergemisch.

[b] Aufgrund gleicher langsamer Abkühlgeschwindigkeit ergeben sich für iPP(E) und iPP(L) qualitativ gleiche Überstrukturen.

[c] A: Extrudermischung, abgeschreckt. Es ergeben sich gegenüber den langsam abgekühlten Proben deutlich unterschiedliche Überstrukturparameter.

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

4.2 Kristallisationskinetik

4.2.1 Polarisationslichtmikroskopie

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

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

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

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

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

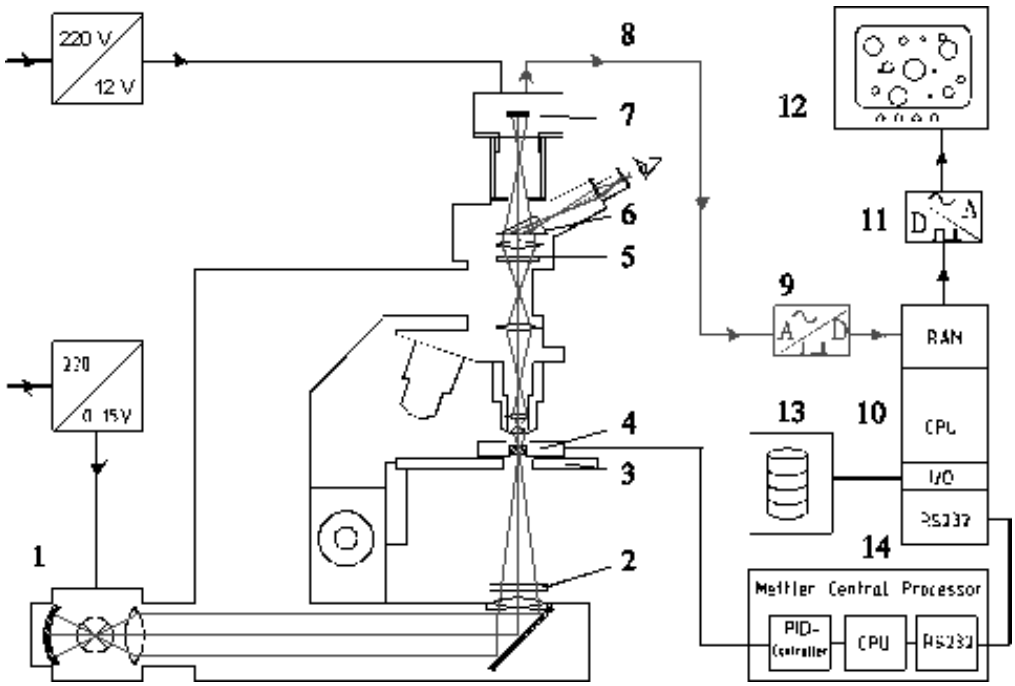

Abb. 4.1: Aufbau des Meßplatzes für die isothermen kristallisationskinetischen Messungen und der dazugehörigen Peripheriegeräte: 1) Lichtquelle, 2) Polarisator, 3) Objekttisch, 4) Heiztisch mit Probe, 5) Analysator, 6) Umlenkprisma, 7) CCD-Kamera, 8) Video-Signal zum Analog/Digital Wandler, 9) Digitalisier-Karte,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

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

4.2.1.1 Auswertung

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

$$N(t) = N' \cdot (1 - exp(-(t - t_0)\alpha)) \tag{4.1}$$

[2]Siehe dazu auch die Anmerkung in Kap. 2 auf Seite 27.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[3] Häufig auch als mittlere Wachstumsrate G bezeichnet.

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

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

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

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

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

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

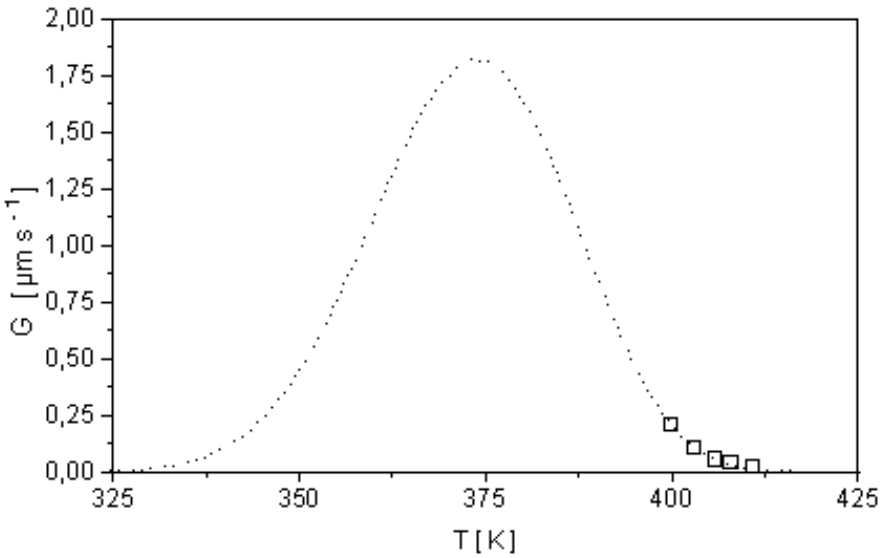

Abb. 4.2: Bestimmung der maximalen Wachstumsrate G_{max} für das System iPP (□ stellt die Meßpunkte, $\cdots$ den extrapolierter Verlauf nach Gl. 4.6 dar).

4.2.2 Differentielle Thermo-Analyse

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

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

4.2.2.1 Auswertung

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

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

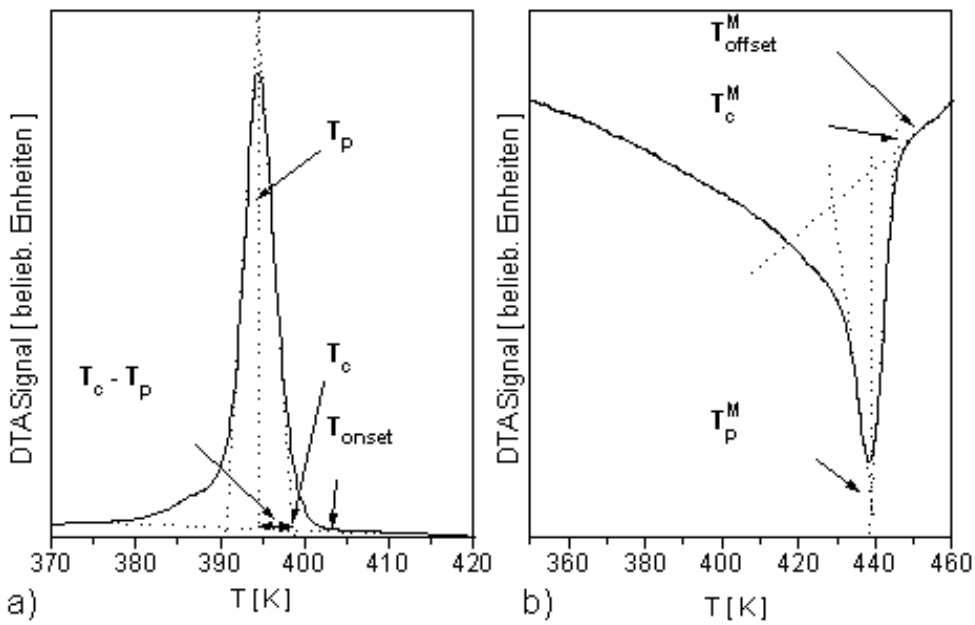

Abb. 4.3: a) Erste Kristallisationskurve und b) zweite Schmelzkurve des Systems iPP. T_p: Peaktemperatur der Kristallisation, T_c: extrapolierte Onset-Temperatur, T_{Onset}: Onset-Temperatur, $T_c - T_p$: Differenz zwischen T_c und T_p, T_p^M: Schmelztemperatur, T_{Offset}^M: Offset-Temperatur des Schmelzprozesses.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

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

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

4.3 Torsionsschwingungsanalyse

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

$$G^* = G' + iG'' \tag{4.7}$$

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

4.3.1 Auswertung

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

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

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

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

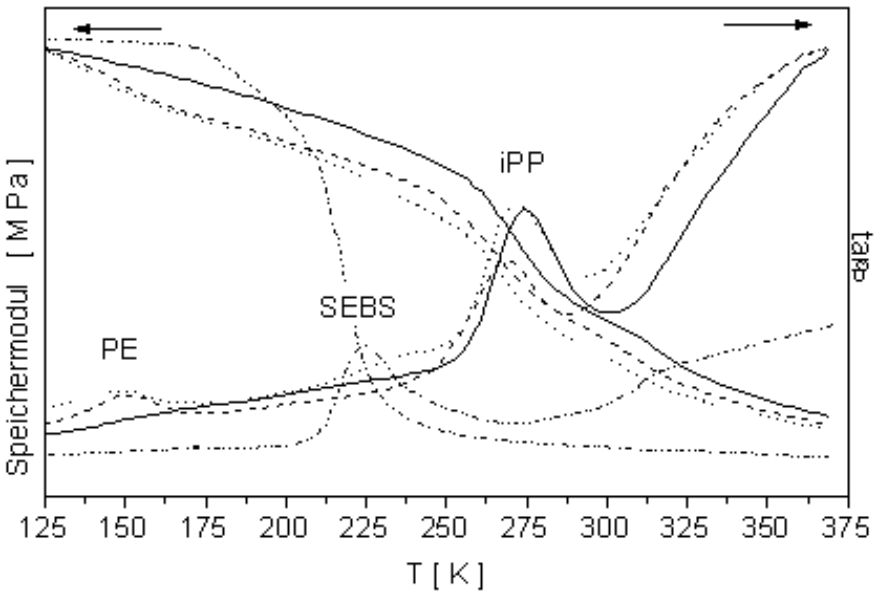

Abb. 4.4: Verlauf des Speichermoduls G' und des Verlustfaktors $\tan\delta_G$ für die Systeme iPP (——), iPP/LLDPE (– – –), iPP/HDPE (· · ·) und SEBS (– · · – · · –).

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

[6] Die α-Relaxation des iPPs hängt mit einer Molekularbewegung in den Kristalliten zusammen [190].

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

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

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

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

$$\Delta H^* \approx \frac{1}{2} S \pi R / \frac{1}{T^2_{max}} \cdot \int_{T_u}^{T_r} \tan\delta dT. \tag{4.11}$$

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

4.4 Strukturuntersuchungen

4.4.1 Weitwinkelröntgenstreuung

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

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

4.4.1.1 Auswertung

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} B(x) = & A/\left[1 + \left((x-P)/(W_l \cdot W_r)\right)^2\right. \\ & \cdot \left|\,(W_l - W_r)\,x + (W_l - W_r - P)^2\right. \\ & \left. -\,(P - W_l)\,(P - W_r)\,\right| \end{aligned} \tag{4.15}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Dabei ist λ die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung, θ_0 der Braggwinkel der betreffenden Reflexionsebene (hkl) und $I(2\theta)$ die gestreute Intensität. Die integrale Peakbreite wurde durch ein Computerprogramm bestimmt. Dafür die wurden von den Proben die (110)-Reflexe des iPPs ausgemessen. Die so erhaltene Mosaikblockgröße D_{hkl} wird im folgenden mit D^S_{110} bezeichnet, sie stellt die über das Volumen gemittelte Größe der Kristallitausdehnung in (110)-Richtung für die kristalline iPP-Phase dar.

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

[8] Die Peakverbreiterung durch einen sogenannten Instrumenteneffekt oder durch die parakristalline Struktur des Polymerkristallgitters wird später berücksichtigt.

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

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

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

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

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

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

4.4.2 Kleinwinkelröntgenstreuung

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

[9] D.h. einer Probe, bei der jegliche Verbreiterung ein Instrumenteneffekt ist.

Monochromatisierung der CuK_α-Strahlung erfolgte mittels Ni-Filtern in Kombination mit einem Pulshöhendiskriminator.

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

4.4.2.1 Auswertung

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

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

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

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

$$I(s) \; \sim s^{-n} \cdot e^{(-a s^p)}, \tag{4.21}$$

[10] Das entspricht einem Streuwinkelbereich $0,057^o < \theta < 1,47^o$.

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

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

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

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

erfüllt. Die Höhe D der Gasstreukurve I_G war festgelegt durch die Asymptote C, die Fläche unter der Kurve Is^4 und den Faktor A:

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

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

$$I_G(s) \;\;=\;\; C \;-\; (C \;-\; Y)\cdot exp(-As^2) \tag{4.22}$$

und

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

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

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

$$g_1(r) = \int_0^{\infty} G_1(s)\,cos(2\pi\,r\,s)ds. \tag{4.23}$$

[11] Siehe dazu [127, 232].

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

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

wobei

$$\begin{aligned} K(r \cdot s) &= \frac{\pi}{4} \cdot \Big(3 \cdot [J_0(p) \,-\, J_2(p)] \,+\, \frac{p}{2} \cdot J_3(p) \,-\, J_1(p) \Big)\,, \\ p &= 2\,\pi\, r\, s. \end{aligned}$$

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

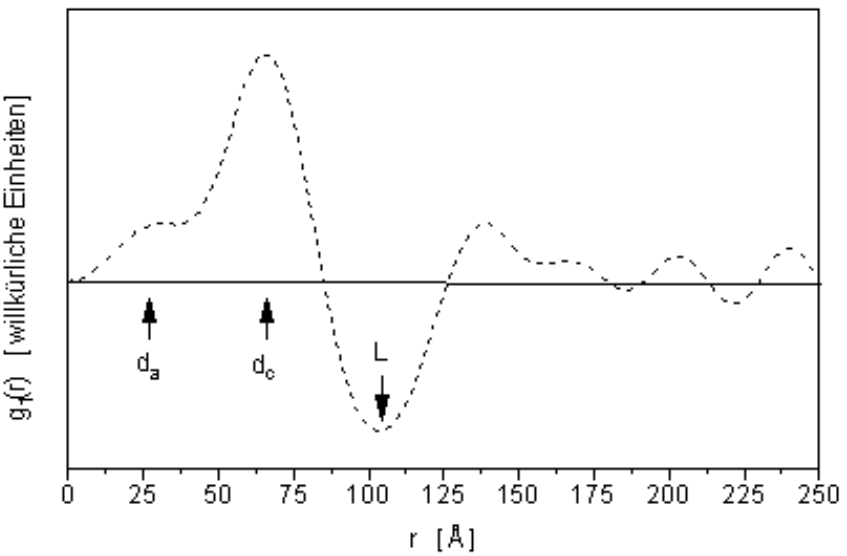

Abb. 4.5: Beispiel einer Grenzflächenverteilungsfunktion von iPP. Die Pfeile zeigen die Lagen der Lamellendicke d_c, des interlamellaren Abstandes d_a und der Langperiode L.

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

wurde der lineare Kristall-Anteil X_l, häufig auch als innerer Kristall-Anteil bezeichnet, bestimmt[12]:

$$X_l = \frac{d_c}{d_c + d_a}. \tag{4.25}$$

4.4.3 Lichtmikroskopie

Von allen Systemen wurden unter Zuhilfenahme eines Mikrotoms der Fa. Reichert-Jung Dünnschnitte einer Schichtdicke von 20 μm angefertigt. Diese Dünnschnitte wurden zwischen Objektträger und Deckgläschen mit Kanadabalsam fixiert. Die Gefügestrukter der Systeme konnte so mit dem Lichtmikroskop untersucht werden. Mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung wurden der mittlere Sphärolithenradius r der iPP-Matrix und die mittlere Größe D der PE-Einschlüsse ausgemessen.

4.5 Modellgrenzflächen

4.5.1 Präparation der Modellgrenzflächen

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

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

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

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

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

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

4.5.2 Untersuchungen der Modellgrenzflächen

Zur Überprüfung der mechanischen Eigenschaften der Modellgrenzflächen wurden 90^0-Schälversuche nach DIN 53282 durchgeführt [237]. Streifen der Länge l_{gesamt} = 150 mm und der Breite b = 12 mm wurden aus den jeweiligen Proben herausgestanzt. Für jedes Modellgrenzflächensystem wurden drei Proben gemessen. Die reale Schällänge betrug 100 mm. Die Proben wurden in einer ZWICK Zugprüfmaschine mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/ Min. gezogen. Der Schälwiderstand p_r wurde gemaß Gl. 4.26 bestimmt [237]:

$$p_r = F_{av} \; / \; b, \tag{4.26}$$

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

$$E_{av} = F_{av} l / bl. \tag{4.27}$$

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

Kapitel 5

Ergebnisse

5.1 Ausgangssysteme

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen an den in Tabelle 4.1 vorgestellten Polymere iPP, iPP/LLDPE und iPP/HDPE dargestellt. Das Gewichtsverhältnis iPP zu PE beträgt immer 4:1. Die Bestimmung der experimentellen Größen sowie einige charakteristische Gleichungen aus Kap. 4 werden in der Präsentation der Ergebnisse der Ausgangssysteme nochmals aufgeführt.

5.1.1 Kristallisationskinetische Untersuchungen

Bei fünf Temperaturen wurde die Keimbildung und das Kristallwachstum der iPP-Matrix mit der Polarisationslichtmikroskopie untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abb. 5.1 bis 5.4 dargestellt und im Anhang in den Tabellen A.1 bis A.3 aufgelistet. Durch die Wahl des Temperaturbereichs beschreiben alle kristallisationskinetischen Größen das Keimbildungs- und Kristallisationsverhalten der iPP-Matrix. Nach vollständiger Erfassung des primären Keimbildungsprozesses wurden die in Kap. 4 vorgestellten isothermen kristallisationskinetischen Größen bestimmt. Die Induktionszeit t_0, das ist die Zeitdifferenz zwischen Beginn der Abkühlung auf die isotherme Kristallisationstemperatur und Beginn des Keimbildungsprozesses[1], wurde nach Gl. 4.1 bestimmt:

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

Die Induktionszeit t_0 ist in Abb. 5.1 für die Keimbildung der iPP-Matrix dargestellt, sie liegt bei Kristallisationstemperaturen im Bereich 400 K bis 403 K um 500 s, für Kristallisationstemperaturen im Bereich 406 K bis 411 K um 575 s. Die Zugabe von LLDPE zu iPP führt zu einer Abnahme des Einflusses der Kristallisationstemperatur auf t_0 und im Mittel zu einer Abnahme der t_0-Werte. Die Zugabe von HDPE zur iPP-Matrix führt für niedrige und mittlere

[1] Siehe dazu auch die Anmerkung in Kap. 2 auf Seite 27.

Kristallisationstemperaturen ebenfalls zu einer Abnahme von t_0. Sie liegt unterhalb derjenigen des iPPs ohne PE-Zusatz. Eine Ausnahme bildet der Wert für t_0 bei der Kristallisationstemperatur von 411 K, er ist im Gegensatz zu den Werten der beiden anderen Systemen höher.

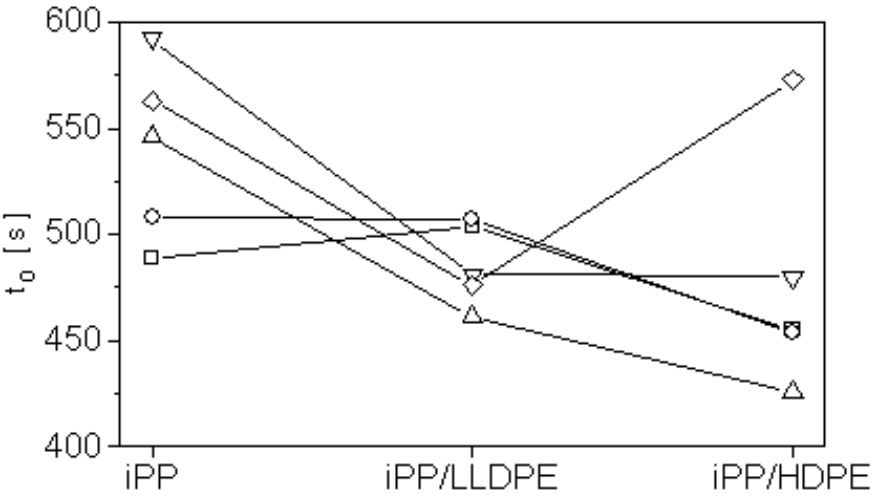

Abb. 5.1: Induktionszeit t_0 der Keimbildung der iPP-Matrix für iPP sowie die Blends iPP/LLDPE und iPP/HDPE (□: 400 K, ◯: 403 K, △: 406 K, ▽: 408 K, ◇: 411 K).

Die Keimbildungshalbwertzeit t_n konnte gemäß Gl. 4.2 bestimmt werden:

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

Die Asymptote von Gl. 4.1 repräsentierte die Keimzahl nach Beendigung der primären Keimbildung und wurde gemäß[2] folgender Gleichung in die Keimdichte M umgerechnet:

$$M = N/(A_B \cdot d).$$

In Abb. 5.2 a) ist der Verlauf der Keimbildungshalbwertzeit t_n und in Abb. 5.2 b) die Keimdichte M der iPP-Matrix für die Ausgangssysteme dargestellt. Für niedrige Kristallisationstemperaturen führt die Zugabe von LLDPE zu keiner Änderung von t_n, für mittlere und hohe Kristallisationstemperaturen nimmt t_n zu. Die Zugabe von HDPE zur iPP-Matrix führt bei allen Kristallisationstemperaturen zu einer Erhöhung von t_n. Bei höheren Kristallisationstemperaturen ist sie jedoch geringer im Blend iPP/LLDPE. Für das reine iPP nimmt die Keimdichte M mit zunehmender Kristallisationstemperatur ab. Die Zugabe von PE zur iPP-Matrix führt zu einer Verringerung der Keimdichte, wobei die Abnahme durch Zugabe von LLDPE geringer ist als durch Zugabe von HDPE.

[2] Beobachtungsausschnitt A_B, Probendicke d

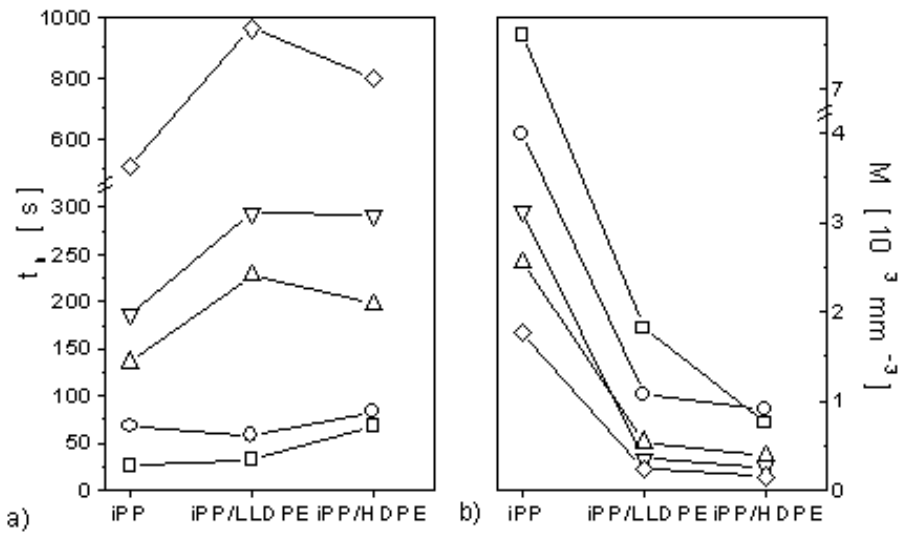

Abb. 5.2: a) Keimbildungshalbwertzeit t_n und b) Keimdichte M für die Keimbildung der iPP-Matrix für die Ausgangssysteme iPP, iPP/LLDPE und iPP/HDPE (□: 400 K, ◯: 403 K, △: 406 K, ▽: 408 K, ◇: 411 K).

Zu verschiedenen Zeiten wurde während des isothermen Kristallisationsprozesses der Durchmesser einiger Sphärolite ausgemessen und gemäß

$$G = \Delta r/\Delta t$$

die lineare Wachstumsrate G der iPP-Sphärolite bestimmt. Zu bestimmten Zeiten wurde die von den Sphäroliten eingenommene Fäche ausgemessen. Die Zeit, bei der 63 % der Beobachtungsfläche durch die Sphärolite eingenommen wurde, wurde als Kristallisationshalbwertszeit t_k bezeichnet. Dies wurde über eine lineare Regressionsanalyse bestimmt. In Abb. 5.3 a) ist die lineare Wachstumsrate G der iPP-Sphärolithe und in Abb. 5.3 b) die Kristallisationshalbwertszeit t_k dargestellt. Die lineare Wachstumsrate G bleibt bei Zugabe von LLDPE oder HDPE nahezu konstant. Lediglich bei der niedrigsten Kristallisationstemperatur T = 400 K nimmt G bei Zusatz von LLDPE und HDPE ab. Die Zugabe von PE zur iPP-Matrix führt zu einer Erhöhung der Kristallisationshalbwertzeit t_k. Die Erhöhung von t_k ist bei Zugabe von HDPE zur iPP-Matrix deutlicher als bei Zugabe von LLDPE. Bei Kenntnis der Keimdichte M, der Wachstumsrate G und der Kristallisationshalbwertzeit t_k wurde nach Gl. 4.3 der Avrami-Exponent n bestimmt:

$$n = [\log\{(3\ln 3)/(4\pi GM)\}]/[\log t_K].$$

Wie in Abb. 5.4 zu sehen, hat die Zugabe von PE zur iPP-Matrix nahezu keinen Einfluß auf den Avrami-Exponenten n.

Mit Hilfe der DTA wurde das Schmelz- und Kristallisationsverhalten der iPP-Matrix der Ausgangssysteme untersucht. Gemäß dem *Hoffmann-Weeks*- Plot

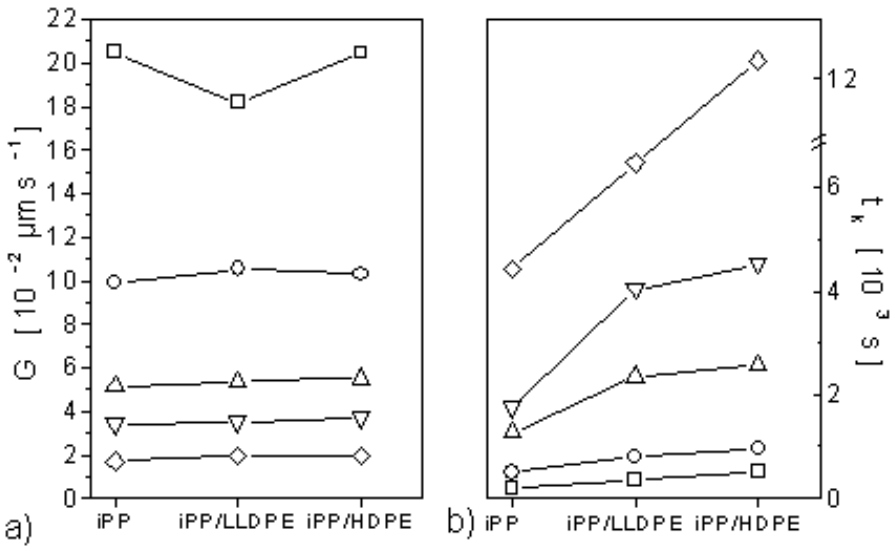

Abb. 5.3: a) Wachstumsrate G der iPP-Sphärolithe und b) Kristallisationshalbwertzeit t_k für die Ausgangssysteme iPP, iPP/LLDPE und iPP/HDPE (□: 400 K, ◯: 403 K, △: 406 K, ▽: 408 K, ◇: 411 K).

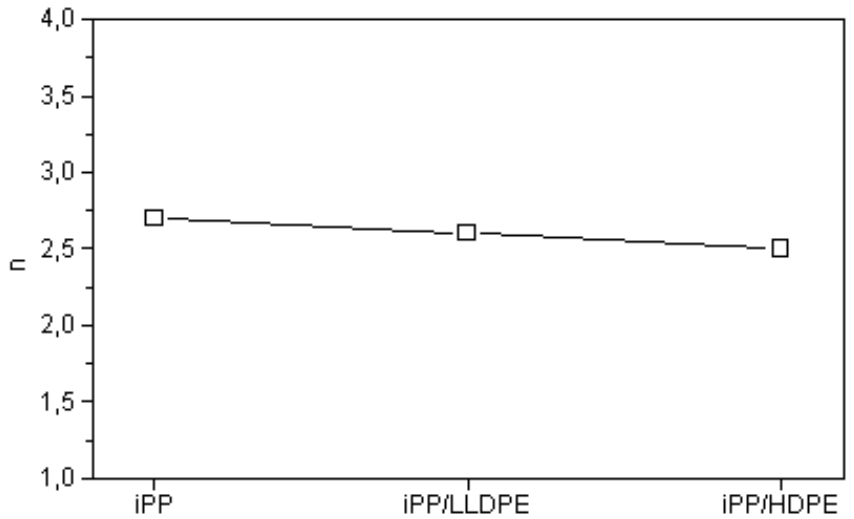

Abb. 5.4: Avrami-Exponent n der iPP-Matrix für die Ausgangssysteme iPP, iPP/LLDPE und iPP/HDPE.

wurde die Gleichgewichtsschmelztemperatur T_M^0 für die iPP-Matrix bestimmt, sie ist in Abb. 5.5 a) dargestellt. Mit Zugabe von PE nimmt T_M^0 ab. Die

Gleichgewichtsschmelztemperatur für das in der vorliegenden Untersuchung verwendete iPP beträgt T_M^0=(456 ± 2)K.

In Abb. 5.5 b) sowie Abb. 5.6 a) und b) sind einige, das nichtisotherme Kristallisationsverhalten der Proben charakterisierende Temperaturen der iPP-Matrix dargestellt, sie sind aus der ersten Kristallisationskurve und der zweiten Schmelzkurve der Proben bestimmt worden. In Abb. 5.5 b) ist die Unterkühlung ΔT, das ist die Differenz aus Schmelztemperatur T_p^M und Peaktemperatur der Kristallisation T_p der iPP-Matrix, für die drei Ausgangssysteme dargestellt. Mit Zugabe von PE nimmt die Unterkühlung ΔT ab.

Wie aus Abb. 5.6 a) zu sehen, führt die Zugabe von PE, unabhängig vom PE-Typ, zu einer Verschiebung der Peaktemperatur der Kristallisation, T_p, der extrapolierten Onset-Temperatur, T_c, und der Onset-Temperatur, T_{Onset}, zu niedrigeren Werten. Die Differenz zwischen extrapolierter Onset-Temperatur und Peaktemperatur der Kristallisation, $T_c - T_p$, bleibt bei Zugabe von LLDPE nahezu unverändert, bei Zugabe von HDPE ist eine deutliche Abnahme zu beobachten. In Abb. 5.6 b) ist der Einfluß des PEs auf das Schmelzverhalten der iPP-Matrix dargestellt. Die Peaktemperatur des Schmelzprozesses der iPP-Matrix bleibt nahezu unbeeinflußt durch die Zugabe von PE. Die Offset-Temperatur T_M^{Offset} und die extrapolierte Offset-Temperatur T_c^M der Schmelzkurve erhöhen sich jedoch. Die Differenz von extrapolierter Offset-Temperatur und Schmelztemperatur, $T_c^M - T_p^M$, ist unabhängig vom PE-Typ deutlich größer als für die iPP-Matrix ohne PE.

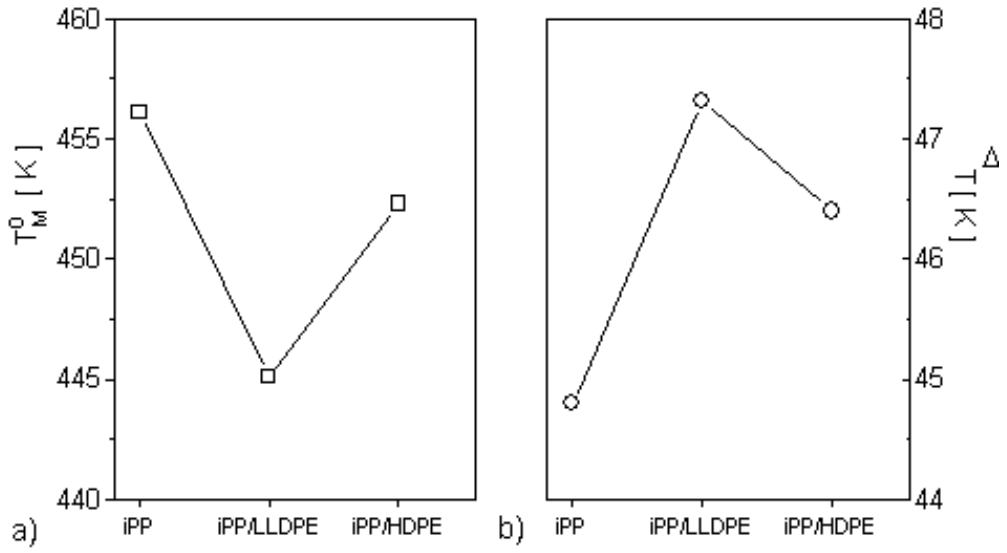

Abb. 5.5: a) Gleichgewichtsschmelztemperatur T_M^0 (□) und b) Unterkühlung ΔT (○) der iPP-Matrix für die Ausgangssysteme iPP, iPP/LLDPE und iPP/HDPE.

5.1.2 Torsionsschwingungsanalyse

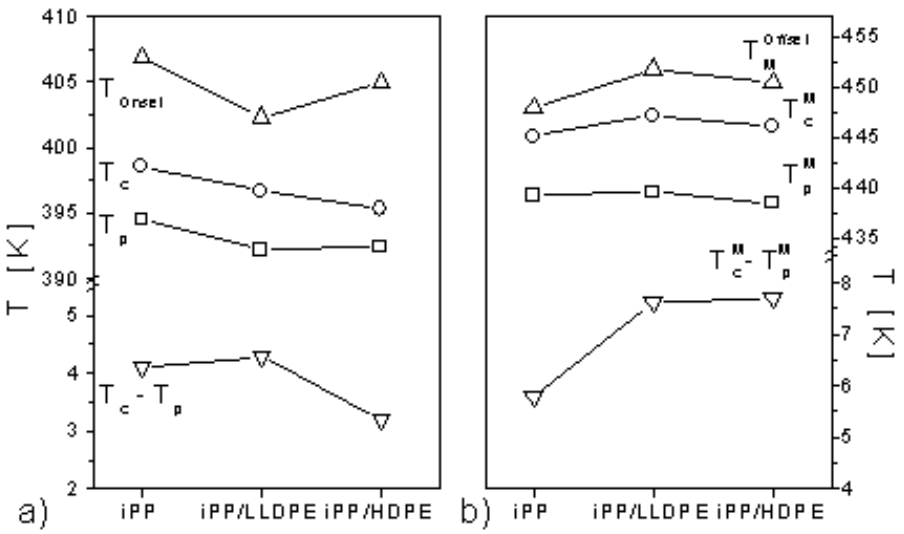

Abb. 5.6: a) Charakteristische Temperaturen der Kristallisation und b) des Schmelzverhalten der Ausgangssysteme iPP, iPP/LLDPE und iPP/HDPE.

Aus dem Verlauf des Verlustfaktors $tan\ \delta$ der Proben als Funktion der Temperatur wurden gemäß Abb. 4.4, S. 52 anhand der Maxima die Glasübergangstemperatur T_g der iPP-Phase sowie die Temperatur T_γ der γ-Relaxation der PE-Phase bestimmt. Die Temperatur T_α der α-Relaxation der iPP-Phase wurde durch den Verlauf des Verlustmoduls G'' als Funktion der Temperatur bestimmt. Die Ergebnisse der Torsionsschwingungsanalyse der Ausgangssysteme sind in Abb. 5.7 dargestellt und im Anhang in Tabelle A.5 aufgelistet. Wie in Abb. 5.7 a) zu sehen, führt die Zugabe von PE, nahezu unabhängig vom PE-Typ, zu einer Abnahme der Glasübergangstemperatur T_g der iPP-Phase. Die Zugabe von LLDPE zur iPP-Matrix führt zu einer Verschiebung der α-Relaxation zu niedrigeren Temperaturen. Dieser Effekt ist bei Zugabe von HDPE kleiner. Die Temperatur der γ-Relaxation der PE-Phase in den Systemen iPP/PE nimmt ab, dieser Effekt ist für das LLDPE nur sehr klein, für HDPE aber deutlich ausgeprägt, wie in Abb. 5.7 b) zu sehen ist.

Aus dem Verlauf des Speichermoduls G' als Funktion der Temperatur wurde gemäß Gl. 4.9

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

eine Abschätzung der Relaxationsstärke S der β-Relaxation der iPP-Phase bestimmt, dabei sind G'_u und G'_r die Werte für das unrelaxierte und das relaxierte Speichermodul G'. Die Relaxationstärke S ist in Abb. 5.8 dargestellt, sie steigt bei Zugabe von PE an, der Anstieg ist bei Zugabe von LLDPE deutlich und

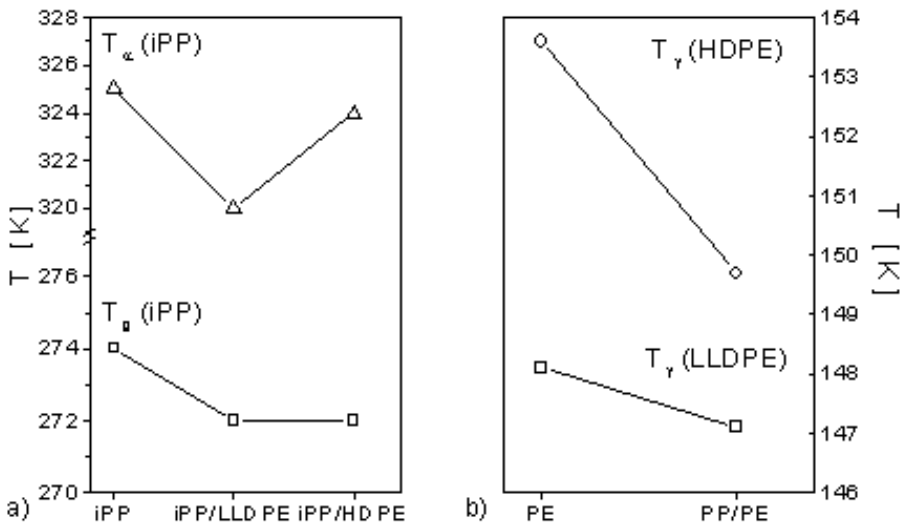

Abb. 5.7: a) Glasübergangstemperatur T_g und Temperatur T_α der α-Relaxation der iPP-Phase. b) Temperatur T_γ der γ-Relaxation der PE-Phase.

für HDPE minimal. Die gemäß Gl. 4.11

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

bestimmte Aktivierungsenergie ΔH^* des β-Relaxationsprozesses der iPP-Phase ist in Abb. 5.8 dargestellt und im Anhang in Tabelle A.6 aufgelistet. Die Zugabe von PE führt zu einer Abnahme von ΔH^*.

5.1.3 Strukturuntersuchungen

Nach Aufzeichnung der Beugungsdiagramme für die Proben innerhalb des Winkelbereichs $10^o \leq 2\theta \leq 30^o$ wurde der Volumen-Kristallanteil X_c gemäß Gl. 4.12

$$X_c = (\int_0^\infty s^2 I_c(s)\, ds)/(\int_0^\infty s^2 I(s)\, ds)$$

bestimmt[3]. Der Streuanteil der kristallinen Phase $I_c(s)$ wurde nach zwei Verfahren von der Gesamtintensität I separiert[4]. Für die Bestimmung des Volumen-Kristallanteils X_c nach Methode 1 wurde ein von *Hindeleh*, *Johnson* und *Liang* vorgestelltes Verfahren so modifiziert, daß der Untergrund des

[3] I_c: Intensitätsanteil der kristallinen Streuung, I: Gesamtintensität und $s = 2\sin\theta/\lambda$.
[4] Siehe dazu auch Kap. 4.4.1.1 auf S. 54.

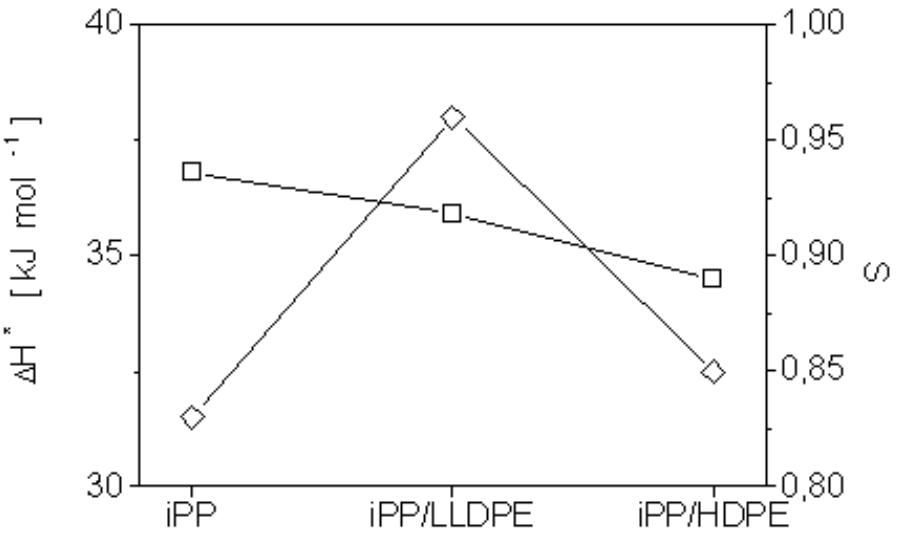

Abb. 5.8: Aktivierungsenergie ΔH^* ($\square$) und Relaxationsstärke S ($\diamond$) der iPP-Matrix für die Ausgangssysteme iPP, iPP/LLDPE und iPP/HDPE.

Streudiagramms durch eine analytische Funktion $B(x)+B'(x)$ angenähert werden konnte. $B(x)$ ist eine sogenannte erweiterte *Cauchy*-Funktion, siehe dazu Gl. 4.15 und $B'(x) = ax^3 + b^2 + cx + d$ eine Polynomfunktion. Die theoretische Streukurve $Y_{theo} = \sum_{i=1}^{n} Q_i + B + B'$, Q_i stellt die Peakfunktion der jeweiligen Kristallreflexe dar, wurde rechnergestützt über eine *Least-Mean-Square*-Fitroutine der experimentellen Streukurve Y_{exp} angepaßt. Man konnte so den Untergrund von der Gesamtintensität trennen und erhielt den Streuanteil I_c der kristallinen Phase und über Gl. 4.12 den Volumen-Kristallanteil X_c.

Für die Bestimmung des Volumen-Kristallanteils X_c nach Methode 2 wurde nach dem empirischen Verfahren von *Hermans* und *Weidinger* der Halo einer vollständig aufgeschmolzenen iPP-Referenzprobe an die Streukurve der betreffenden Probe computerunterstützt angepaßt und von der experimentellen Streukurve abgezogen. Man erhielt so den Streuanteil I_c der kristallinen Phase und über Gl. 4.12 den Volumen-Kristallanteil X_c der betreffenden Probe. Die Bestimmung von X_c gemäß Gl. 4.12 geschah für beide Methoden durch computerunterstützte Integration des separierten $I_c(2\theta)$-Verlaufs bzw. des Gesamtintensitätsverlaufs $I(2\theta)$ im Bereich $10^o \leq 2\theta \leq 30^o$, die Ergebnisse für die Ausgangssysteme iPP, iPP/LLDPE und iPP/HDPE sind in Abb. 5.9 a) dargestellt. Der Volumenkristall-Anteil X_c des Blends iPP/PE nimmt durch Zugabe von PE ab. Unabhängig von der verwendeten Methode weisen die X_c-Werte dieselbe Tendenz auf[5]. Die Ergebnisse sind zusätzlich in Tabelle A.9 im

[5]Es wird daher in den nachfolgenden Kapiteln für die binären Blends iPP/SEBS und die ternären Blends iPP/PE/SEBS nur der Volumen-Kristallanteil X_c nach Methode 1 angegeben, da Methode 2 für die ternären Blends zu relativ großen Streuungen führt. Als Ursache

Anhang aufgelistet. Der zum Vergleich in Abb. 5.9 a) mit eingezeichnte lineare Kristallanteil, bestimmt aus der Analyse der Grenzflächenverteilungsfunktionen der KWRS, reräsentiert den sogenannten inneren Kristallanteil innerhalb der iPP-Lamellencluster. Er wurde bei Kenntnis der lamellaren Dicke d_c und der interlamellaren Abstände d_a der iPP-Überstruktur gemäß Gl. 4.25

$$X_l \quad = \quad d_c/(d_c + d_a)$$

bestimmt. Der innere Kristallanteil bleibt trotz der Zugabe des PEs nahezu konstant.

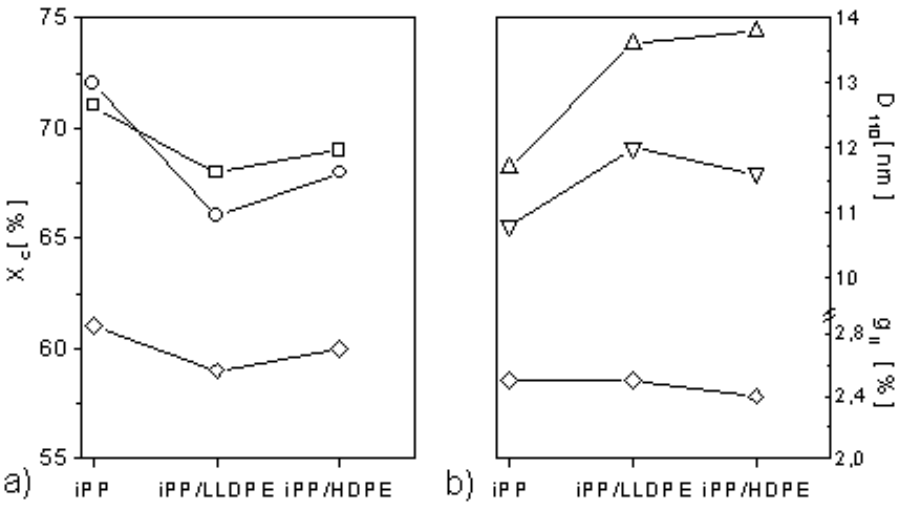

Abb. 5.9: a) Volumen-Kristallanteil X_c (□: Methode 1, ◯: Methode 2) sowie linearer Kristallanteil X_l (◇) und b) Mosaikblockgröße D_{110} nach *Hosemann* (△) und *Scherrer* (▽) sowie Gitterstörungsparameter g_{II} (◇) der Ausgangssysteme iPP, iPP/LLDPE und iPP/HDPE .

Aus den integralen Peakbreiten des (110)-Reflexes der kristallinen iPP-Phase wurde die Mosaikblockgröße D_{110} bestimmt. Unter der Annahme der Peakverbreiterung allein aufgrund der endlichen Ausdehnung der iPP-Kristallite wird die integrale Peakbreite des (110)-Reflexes des iPPs bestimmt und darüber gemäß Gl. 4.17

$$D_{hkl} \quad = \quad \lambda/(\beta_i \cos\theta_0)$$

die Mosaikblockgröße D^S_{110}. Neben der endlichen Kristallitgröße wurde als Ursache der Peakverbreiterung auch eine Verbreiterung durch den sogenannten Instrumenteneffekt und die parakristalline Struktur der Polymere mit einbezogen. Dazu wurden aus den korrigierten Profilen der (110)- bzw. (220)-Peaks

ist die Präsenz zweier kristalliner Komponenten iPP und PE innerhalb des Blends zu sehen, dies führt zu einem qualitativ anderen Verlauf des amorphen Streuanteils.

des iPP die Mosaikblockgröße D^H_{110} und der Gitterstörungsparameter g_{II} nach dem *Hosemannschen* Verfahren für die iPP-Struktur gemäß Gl. 4.19 bestimmt:

$$(\delta s)^2_0 \;=\; \frac{1}{\bar{D}^2_{hkl}} + \frac{(\pi g_{II})^4\, m^4}{d^2_{hkl}}.$$

Die Mosaikblockgrößen D^S_{110} und D^H_{110} für die Ausgangssysteme sind in Abb. 5.9 b) dargestellt. Die mittlere Mosaikblockgröße D_{110}(iPP) nimmt durch Zugabe von PE, unabhängig vom verwendeten Modell nach *Scherrer* D^S_{110} oder *Hosemann* D^H_{110}, zu. Die Zugabe des PEs hat keinen Einfluß auf den parakristallinen Gitterstörungsparameter g_{II} der iPP-Matrix, sein Wert bleibt bei ca. 2,4 %.

Die Ergebnisse der Röntgenkleinwinkeluntersuchung werden in den Abb. 5.10 und 5.11 vorgestellt. Die Lamellendicken d_c und die interlamellaren Abstände d_a sowie die zugehörige Langperiode L wurden aus dem Verlauf der Grenzflächenverteilungsfunktion gemäß Abb. 4.5 entnommen. Es zeigte sich, daß für die Überstruktur der iPP-Matrix nicht nur 3 charakteristische Abstände (d_a, d_c und L), sondern mehrere Abstände aufgelöst wurden. Dies ist in Abb. 5.10 für eine iPP-Probe dargestellt. Eingezeichnet in die Grenzflächenverteilungsfunktion sind die, als Balken hervorgehobenen, verschiedenen charakteristischen Abstände. Die Abstände wurden unterschiedlichen Clusterstrukturen der lamellaren Überstruktur der iPP-Matrix zugewiesen, d.h die jeweiligen Lamellendicken d^i_c, die interlamellaren Bereiche d^i_a und die zugehörige Langperiode L^i wurden in den Clustern i (i=1, 2, 3) zusammengefaßt. Das Auftreten mehrerer charakteristischer Abstände weist auf eine multimodale Verteilung der mittleren Lamellendicken d_c und interlamellaren Abstände d_a hin. Diese multimodale Verteilung kann in drei Clusterstrukturen Cluster 1 bis Cluster 3 aufgelöst werden. Die kleinste Zahl, d.h. der kleinste auflösbare Abstand, ist ein Maß für den interlamellaren Abstand d_a des betreffenden Lamellenclusters. Die zweite Zahl gibt die Lamellendicke d_c an. Die Summe beider Zahlen ergibt die Langperiode $d_a + d_c = L$ des betreffenden Clusters.

Wie in Abb. 5.11 zu sehen, führt die Zugabe von PE zur iPP-Matrix zu keiner prinzipiellen Veränderung der iPP-Überstruktur. Es zeigt sich jedoch, daß sich die mittleren Abstände in den Clustern durch die Zugabe von PE, abhängig vom PE-Typ, verändern. Die Abstände der kleinsten aufgelösten Clusterstruktur (Cluster 1) erhöhen sich. Dies ist bei Zugabe von HDPE besonders auffällig. Auch die Abstände in den Clusterstrukturen 2 und 3 ändern sich durch die Zugabe von PE. Die Zugabe von LLDPE führt zu einer Verkleinerung, die Zugabe von HDPE zu einer Vergrößerung der Abstände. Durch die Zugabe von PE ändern sich weitere Überstrukturparameter. Der Streumassenradius $r_\square$ wurde gemäß Gl. 4.20 bestimmt:

$$r_\square \;=\; \sqrt{4/3 \cdot \mu}/\pi,$$

die Grenzschichtdicke d_z zwischen kristallinen und amorphen Bereichen der iPP-Matrix wurde unter Annahme eines gaußförmigen Verlaufs der Elektro-

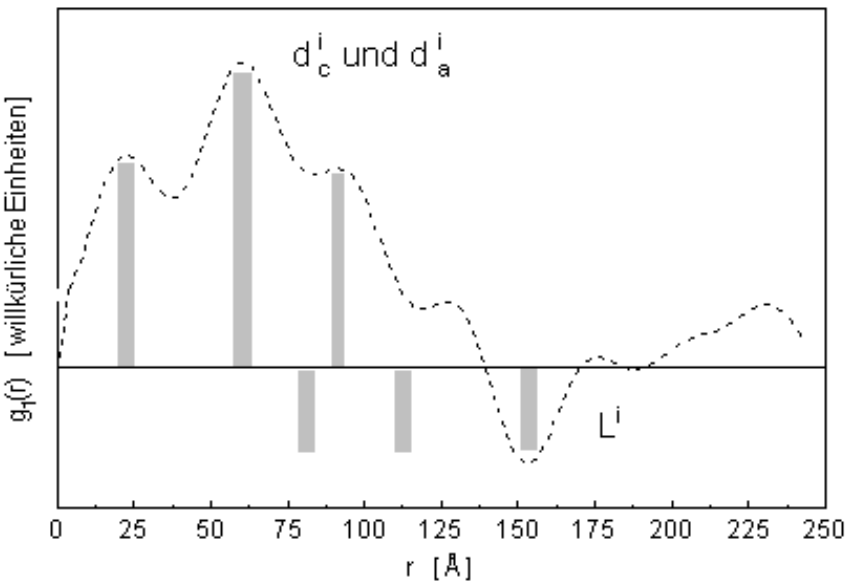

Abb. 5.10: Beispiel der Grenzflächenverteilungsfunktion einer iPP-Probe mit einer multimodalen Verteilung der mittleren Lamellendicken d_c und interlamellaren Abstände d_a sowie der zugehörigen Langperiode L. Die Lagen der Langperiode L^i sowie der Lamellendicken d_c^i und der interlamellaren Abstände d_a^i sind durch Balken skiziert.

nendichte in dem Übergangsbereich gemäß Gl. 4.21 bestimmt

$$d_z \quad = \quad \sqrt{a} \cdot 3/(2\pi).$$

Der Verlauf der experimentellen Langperiode L_p, die auch mit der Langperiode des Clusters 3 übereinstimmt, weist auf eine leichte Abnahme von L_p bei Zugabe von PE hin. Der Streumassenradius $r_\square$ und die Grenzschichtdicke d_z nehmen ab.

5.1.4 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Mit Hilfe der digitalen Bildverarbeitung wurden die Sphärolitenradien der Dünnschnitte und die Durchmesser der PE-Einschlüsse ausgemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle A.12 und Abb. 5.12 wiedergegeben. Die Zugabe von PE zur iPP-Matrix führt zu einer deutlichen Zunahme des mittleren iPP-Sphärolithenradius. Diese Zunahme ist bei Zugabe von HDPE größer als bei Zugabe von LLDPE. Die Größe der PE-Einschlüsse in der iPP-Matrix beträgt im Mittel 10 μm. Es zeigte sich, daß die LLDPE-Komponente homogener verteilt ist als die HDPE-Komponente.

5.1.5 Zusammenfassung

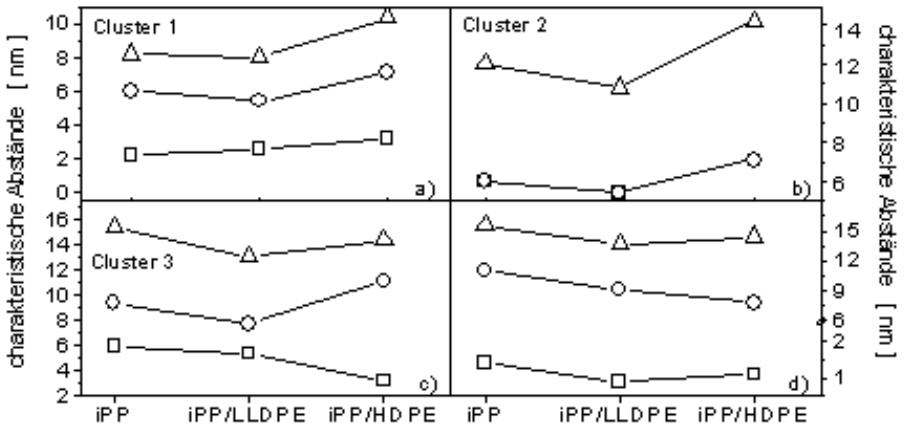

Abb. 5.11: Charakteristische Größen der Lamellencluster-Struktur der iPP-Matrix für die Ausgangssysteme iPP, iPP/LLDPE und iPP/HDPE: a) Cluster 1, b) Cluster 2, c) Cluster 3 (interlamellarer Abstand d_a (□), Lamellendicke d_c (◯), Langperiode L (△)), d) Grenzschichtdicke d_z (□), Streumassenradius $r_\square$ (◯), experimentelle Langperiode L_p (△).

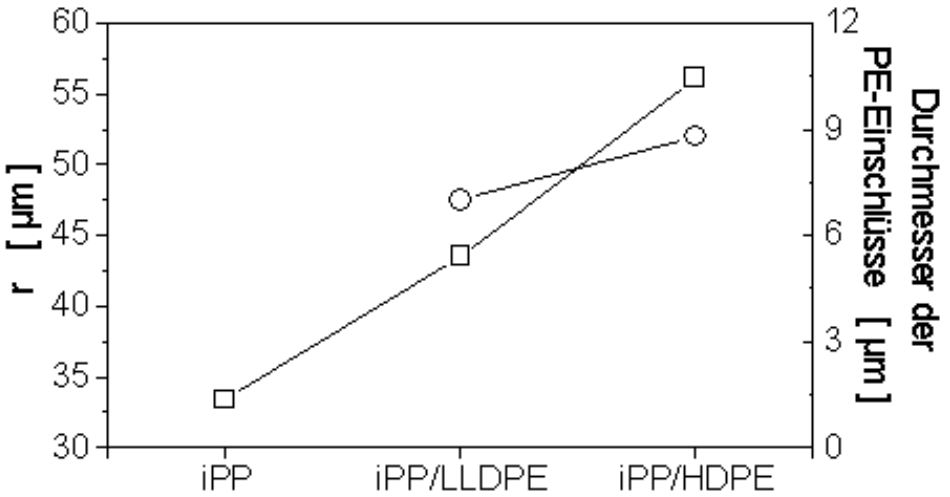

Abb. 5.12: Mittlerer Sphärolithenradius r in der iPP-Matrix (□) und mittlere Größe der PE-Einschlüsse (◯) für die Ausgangssysteme iPP, iPP/LLDPE und iPP/HDPE.

Die Zugabe von PE zu iPP beeinflußt das Kristallisationsverhalten und die Strukturausbildung der iPP-Matrix sowie einige charakteristische Parameter des iPPs. Die isotherme Kristallisationskinetik der iPP-Matrix wird durch die

Zugabe von PE deutlich beeinflußt, u.a. nimmt

- die Keimbildungshalbwertzeit der iPP-Keimbildung zu,
- die Keimdichte der iPP-Matrix ab,
- die Kristallisationshalbwertzeit zu und
- die maximale Wachstumsrate der iPP-Sphärolithe ab.

Das Kristallisations- und Schmelzverhalten der iPP-Matrix ändert sich durch die Zugabe von PE, u.a.:

- verschiebt sich die Gleichgewichtsschmelztemperatur der iPP-Matrix zu niedrigeren Temperaturen und
- erhöht sich die Unterkühlung.

Die Glastemperatur der iPP-Phase wird durch Zugabe von PE herabgesetzt, ebenso verschiebt sich die Temperatur T_γ der γ-Relaxation der PE-Phase im System iPP/PE zu niedrigeren Temperaturen. Die Aktivierungsenergie ΔH^* für die β-Relaxation der iPP-Matrix verschiebt sich zu höheren Werten und die Relaxationsstärke S erhöht sich.

Beide Komponenten, sowohl iPP als auch PE, kristallisieren ohne Mischkristallbildung ungestört nebeneinander aus, jedoch ändert sich die Mosaikblockgröße der iPP-Komponente in (110)-Richtung.

Die Zugabe von PE hat auf die Ausbildung der Überstruktur der iPP-Matrix keinen qualitativen Einfluß. Die charakteristische trimodale Lamellenclusterstruktur der iPP-Matrix kann aufgelöst werden. Es ändern sich:

- die charakteristischen Abstände in den Lamellenclustern,
- die experimentellen Langperioden, sie verschieben sich zu kleineren Werten,

dagegen bleibt der lineare Kristallanteil X_l der iPP-Phase nahezu unverändert.

Der mittlere Radius der iPP-Sphärolithe nimmt durch die Zugabe von PE zu, die Verteilung der Sphärolithenradien wird breiter.

Ein Vergleich des Einflusses der beiden PE-Typen auf die iPP-Matrix zeigt abschließend, daß sich, unabhängig vom PE-Typ, dieselben Tendenzen ergeben. Jedoch sind einige Effekte bei Zugabe von HDPE deutlicher, zum Beispiel die Abnahme der Keimdichte, die Zunahme des mittleren iPP-Sphärolithenradius oder die Beeinflussung der Lamellenclusterabstände.

5.2 Binäre Blends iPP/SEBS

5.2.1 Kristallisationskinetische Untersuchungen

In den Abb. 5.13 bis 5.16 sind die Ergebnisse der isothermen kristallisationskinetischen Untersuchungen der Blends iPP/SEBS vorgestellt. Die Induktionszeit t_0 der Keimbildung der iPP-Matrix wird, wie in Abb. 5.13 dargestellt, durch die Zugabe des SEBS, abhängig vom SEBS-Typ, beeinflußt. Für niedrige Temperaturen verschiebt sich t_0 für niedrigen f-SEBS-Gehalt leicht zu niedrigen Werten, nimmt mit zunehmendem f-SEBS-Gehalt jedoch wieder zu. Für mittlere und hohe Temperaturen nimmt t_0 mit zunehmenden f-SEBS-Gehalt zu. In Abb. 5.13 b) ist das Verhalten von t_0 bei Zugabe von nf-SEBS dargestellt. Bei Zugabe von 5 Gew.-% nf-SEBS nimmt t_0 ab, um dann wieder mit steigendem nf-SEBS-Gehalt auf das Ausgangsniveau anzusteigen. Dabei zeigt sich bei 15 Gew.-% nf-SEBS eine starke Temperaturabhängigkeit, im Gegensatz zum Verhalten bei 10 Gew.-% nf-SEBS. Für die niedrigste Kristallisationstemperatur T=400 K bleibt t_0 nahezu unabhängig vom nf-SEBS-Gehalt konstant.

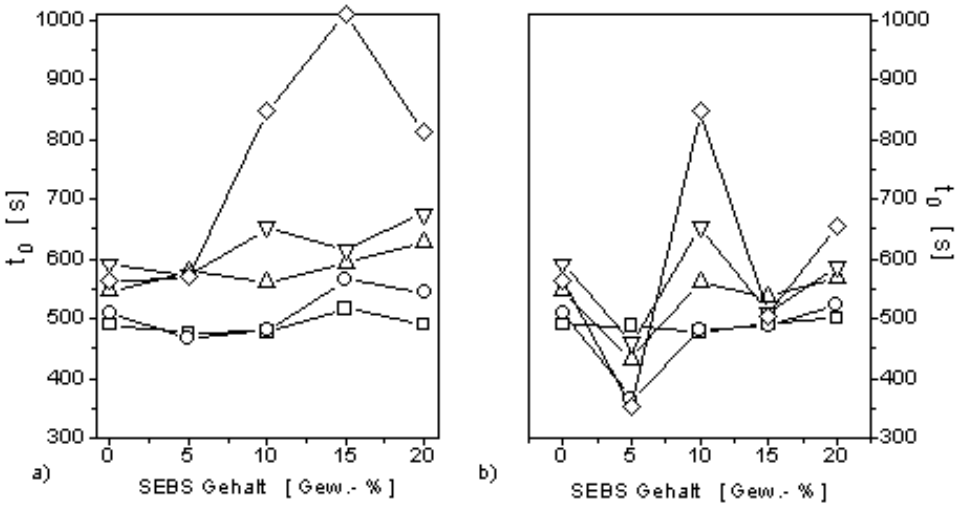

Abb. 5.13: Induktionszeit t_0 der Keimbildung der iPP-Matrix für das Blend iPP/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts (a) f-SEBS, b) nf-SEBS, □: 400 K, ◯: 403 K, △: 406 K, ▽: 408 K, ◇: 411 K).

In Abb. 5.14 ist die Keimbildungshalbwertzeit t_n als Funktion des SEBS-Gehalts dargestellt. Mit zunehmendem f-SEBS-Gehalt nimmt t_n im Mittel

über alle Kristallisationstemperaturen zu, Ausnahme ist das Kristallisationsverhalten bei 403 K. Ein Anstieg von t_n ist auch bei Zugabe von nf-SEBS zu beobachten, er ist bei 10 Gew.-% nf-SEBS besonders ausgeprägt. Bei 15 Gew.-% nf-SEBS nimmt t_n ab und liegt für niedrige und mittlere Kristallisationstemperaturen unterhalb des Ausgangswertes von iPP.

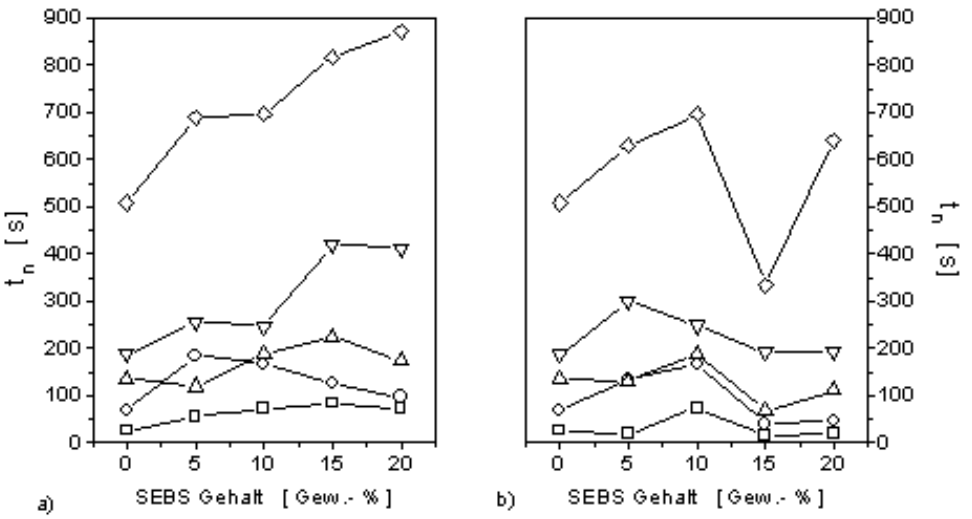

Abb. 5.14: Keimbildungshalbwertzeit t_n der iPP-Matrix für das Blend iPP/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts (a) f-SEBS, b) nf-SEBS, □: 400 K, ◯: 403 K, △: 406 K, ▽: 408 K, ◇: 411 K).

Für die Keimdichte M der iPP-Matrix zeigen sich für beide SEBS-Typen ähnliche Verläufe. Bei 10 Gew.-% SEBS besitzt M ein Minimum, nimmt bei 15 Gew.-% SEBS zu und fällt bei 20 Gew.-% SEBS wieder ab. Dies ist in Abb. 5.15 dargestellt. Jedoch gibt es zwei Unterschiede. Zum einen ist dies die Abnahme der Temperaturabhängigkeit der Keimdichte M im Blend iPP/f-SEBS. Zum anderen die Zunahme von M bei hohem nf-SEBS-Gehalt und niedrigen Kristallisationstemperaturen. Bei 15 und 20 Gew.-% nf-SEBS nimmt M bei niedrigen Kristallisationstemperaturen, (400-403)K, sprunghaft zu.

In Abb. 5.16 ist der Einfluß des SEBS auf die mittlere Wachstumsrate G der iPP-Sphärolithe dargestellt. Es zeigt sich für beide SEBS-Typen dieselbe Temperaturabhängigkeit. Bei Zugabe von f-SEBS nimmt G für alle Kristallisationstemperaturen als Funktion des SEBS-Gehalts leicht ab. Ausnahme ist das Verhalten von G bei der Kristallisationstemperatur T = 403 K. Bei Zugabe von nf-SEBS ist im Bereich hoher Kristallisationstemperaturen G nahezu konstant, unabhängig vom nf-SEBS-Gehalt. Analog zum Verhalten bei f-SEBS steigt G auch bei nf-SEBS bei einer Kristallisationstemperatur von T = 403 K an. Bei der niedrigsten Kristallisationstemperatur zeigt sich eine Konzentra-

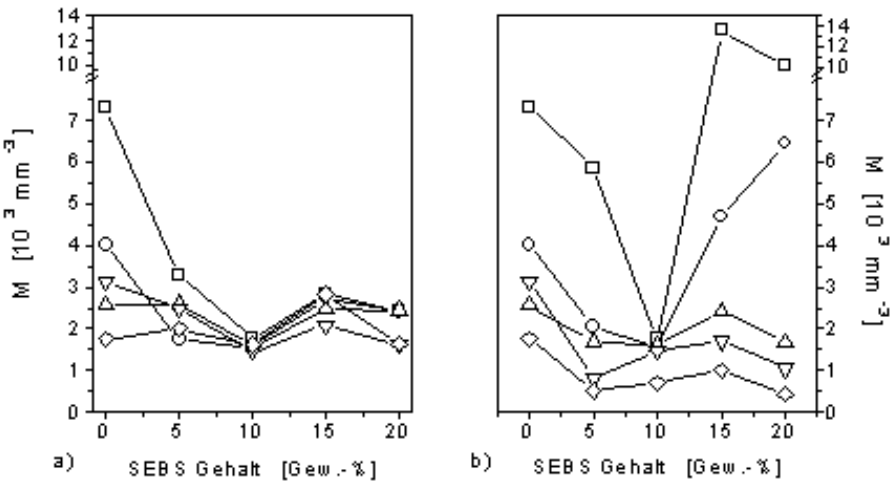

Abb. 5.15: Keimdichte M der iPP-Matrix für das Blend iPP/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts (a) f-SEBS, b) nf-SEBS, □: 400 K, ◯: 403 K, △: 406 K, ▽: 408 K, ◇: 411 K).

tionsabhängigkeit von G, mit zunehmendem nf-SEBS-Gehalt nimmt G ab, durchläuft bei 15 Gew.-% nf-SEBS ein Minimum, um bei 20 Gew.-% nf-SEBS wieder anzusteigen, der Wert von G bleibt jedoch unterhalb des reinen iPP.

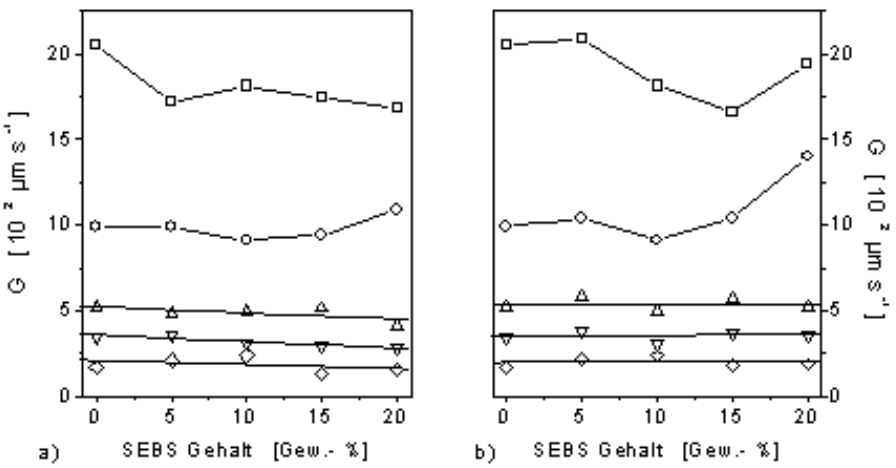

Abb. 5.16: Wachstumsrate der iPP-Sphärolithe der iPP-Matrix für das Blend iPP/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts (a) f-SEBS, b) nf-SEBS, □: 400 K, ◯: 403 K, △: 406 K, ▽: 408 K, ◇: 411 K).

In Abb. 5.17 ist der Verlauf des Avrami-Exponenten n als Funktion des SEBS-Gehalts für die Blends iPP/SEBS dargestellt. Der Avrami-Exponent n zeigt für beide SEBS-Typen qualitativ den gleichen Verlauf. Bei Zugabe von SEBS nimmt n zunächst ab und mit steigenden SEBS-Gehalt wieder zu, bleibt jedoch

bei hohem SEBS-Gehalt konstant.

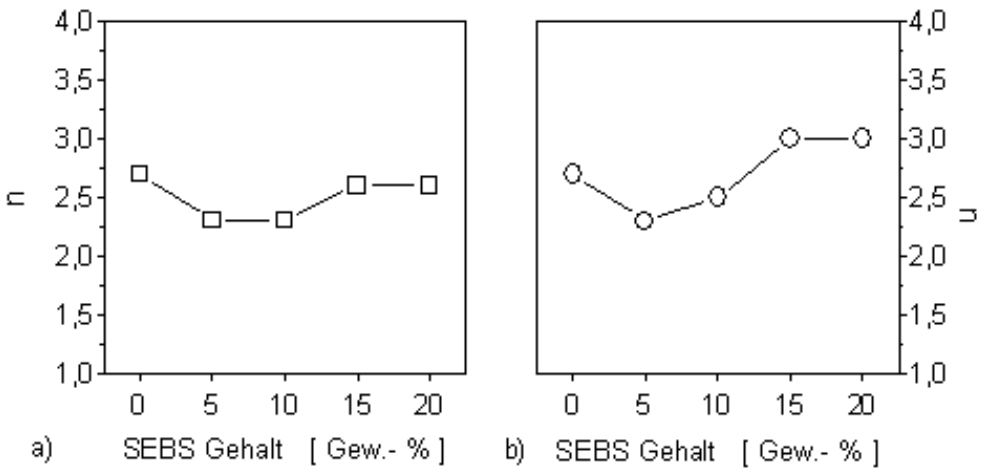

Abb. 5.17: Avrami-Exponent n für das Blend iPP/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts (a) f-SEBS (□), b) nf-SEBS (◯)).

Die Ergebnisse der DTA sind in Abb. 5.18 zusammengefaßt und im Anhang in den Tabellen A.19 und A.20 aufgelistet. Sie geben Aufschluß über den Einfluß des SEBS auf das Kristallisations- und das Schmelzverhalten der iPP-Matrix in den Blends iPP/SEBS. Der Verlauf der Peaktemperatur der Kristallisation T_p und der Schmelztemperatur T_p^M der iPP-Matrix als Funktion des SEBS-Gehalts zeigen abhängig vom SEBS-Typ unterschiedliche Tendenzen. Bei Zugabe von f-SEBS verschiebt sich T_p, mit Ausnahme des Wertes bei 10 Gew.-% f-SEBS, zu niedrigeren Temperaturen. Die Zugabe von nf-SEBS führt jedoch zu einem leichten Anstieg von T_p zu höheren Temperaturen. Die Zugabe von f-SEBS führt zu einer Abnahme von T_p^M. Bei Zugabe von nf-SEBS nimmt T_p^M, unabhängig vom nf-SEBS-Gehalt, leicht zu. Für niedrige SEBS-Gehalte nimmt die Unterkühlung ΔT bei Zugabe von nf-SEBS zu, bei Zugabe von f-SEBS ab. Für hohe SEBS-Gehalte nimmt ΔT, unabhängig vom SEBS-Typ, ab. Die Differenz zwischen extrapolierter Onset-Temperatur und Peaktemperatur der Kristallisation, $T_c - T_p$, nimmt bei Zugabe von f-SEBS gering zu, bei Zugabe von nf-SEBS ist eine vom SEBS-Gehalt unabhängige konstante Abnahme von $T_c - T_p$ zu beobachten.

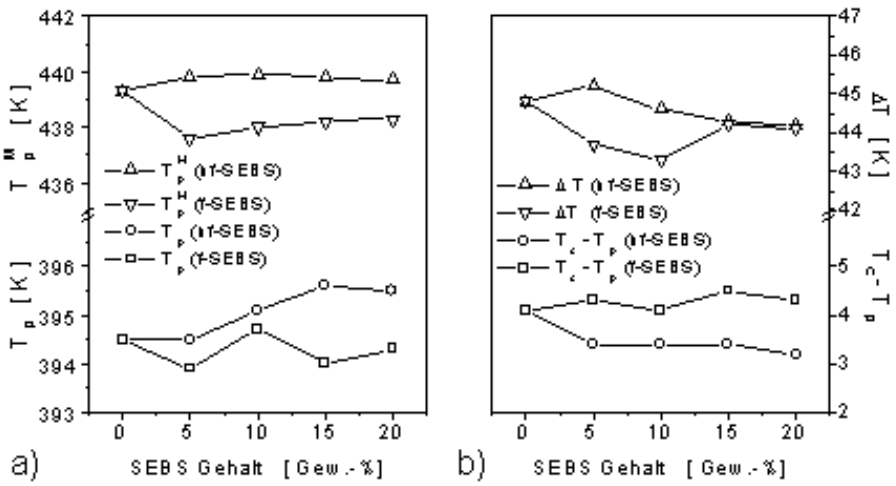

Abb. 5.18: Kristallisations- und Schmelzverhalten der iPP-Matrix für das Blend iPP/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts: a) Peaktemperatur der Kristallisation T_p, Schmelztemperatur T_p^M, b) Differenz zwischen extrapolierter Onset-Temperatur und Peaktemperatur der Kristallisations $T_c - T_p$, Unterkühlung ΔT.

5.2.2 Torsionsschwingungsanalyse

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Torsionsschwingungsanalyse der Blends iPP/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts und in Abhängigkeit vom SEBS-Typ vorgestellt. Die zugehörigen Werte sind in den Tabellen A.21 und A.22 aufgeführt. In Abb. 5.19 sind die Glasübergangstemperaturen der SEBS-Phase T_g(SEBS) und die Glasübergangstemperaturen der iPP-Phase T_g(iPP) als Funktion des SEBS-Gehalts dargestellt. Die Werte von T_g(f-SEBS) liegen oberhalb der Werte von T_g(nf-SEBS), nehmen jedoch im Mittel mit steigendem SEBS-Gehalt zu. Die Zugabe von SEBS führt, unabhängig vom SEBS-Typ, zu keiner nennenswerten Änderung von T_g(iPP). Ausnahme ist der Wert von T_g(iPP) bei Zugabe von 5 Gew.-% f-SEBS. Die Änderung von T_g(iPP) um maximal 1,5 K ist jedoch sehr gering.

In Abb. 5.20 ist die Lage der α-Relaxation der iPP-Phase als Funktion des SEBS-Gehalts dargestellt. Mit zunehmenden SEBS-Gehalt verschiebt sich die Lage der α-Relaxation zu niedrigeren Temperaturen, nahezu unabhängig vom SEBS-Typ. Ausnahme ist das Verhalten bei Zugabe von 5 Gew.-% SEBS, mit f-SEBS nimmt T_α ab, mit nf-SEBS zu.

In Abb. 5.21 sind die Relaxationsstärken S sowie die Aktivierungsenergien ΔH^* für die β-Relaxation der iPP-Matrix dargestellt. Der Verlauf von ΔH^* als Funktion des SEBS-Gehalts weist für beide SEBS-Typen dieselbe Tendenz auf.

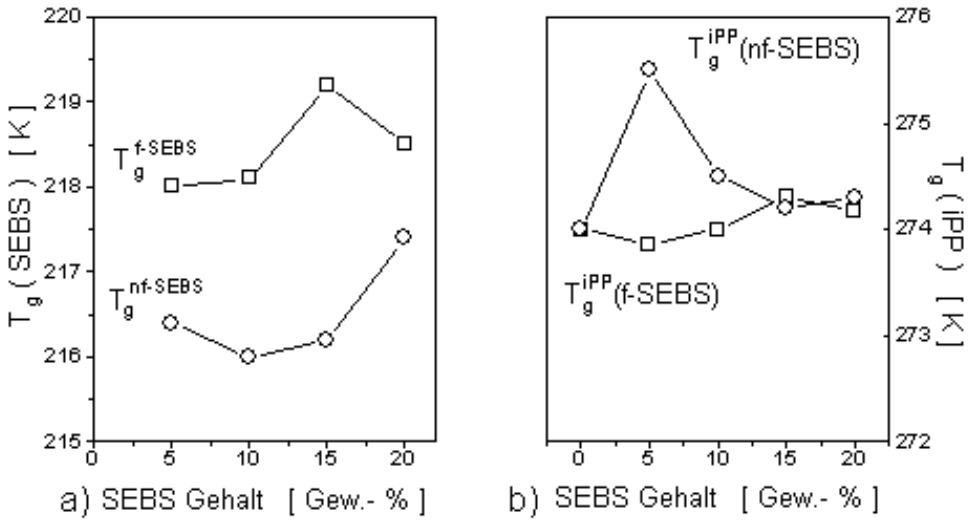

Abb. 5.19: Glasübergangstemperaturen der SEBS- und iPP-Phase in dem Blend iPP/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts: a) T_g(SEBS) und b) T_g(iPP).

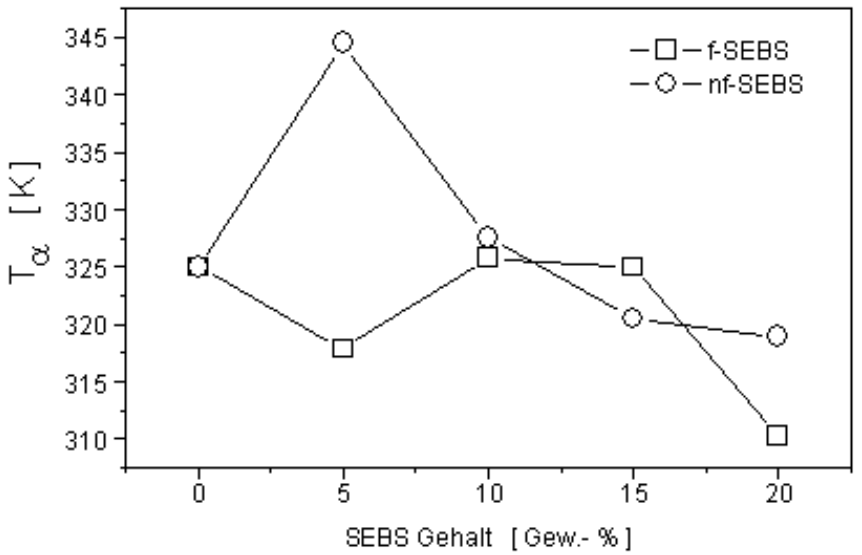

Abb. 5.20: Temperatur der α-Relaxation T_α(iPP) der iPP-Komponente für das Blend iPP/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

Mit zunehmendem SEBS-Gehalt steigt ΔH^* zuerst an, um bei weiterer Zugabe

von SEBS wieder abzunehmen. Ein vom SEBS-Typ abhängiges Verhalten ist beim Verlauf von S zu beobachten. Bei Zugabe von f-SEBS nehmen die Werte für S mit zunehmenden SEBS-Gehalt zu. Bei Zugabe von nf-SEBS nimmt S zunächst zu, um mit steigendem SEBS-Gehalt wieder abzunehmen, die Werte von S liegen jedoch über dem Ausgangswert der iPP-Matrix.

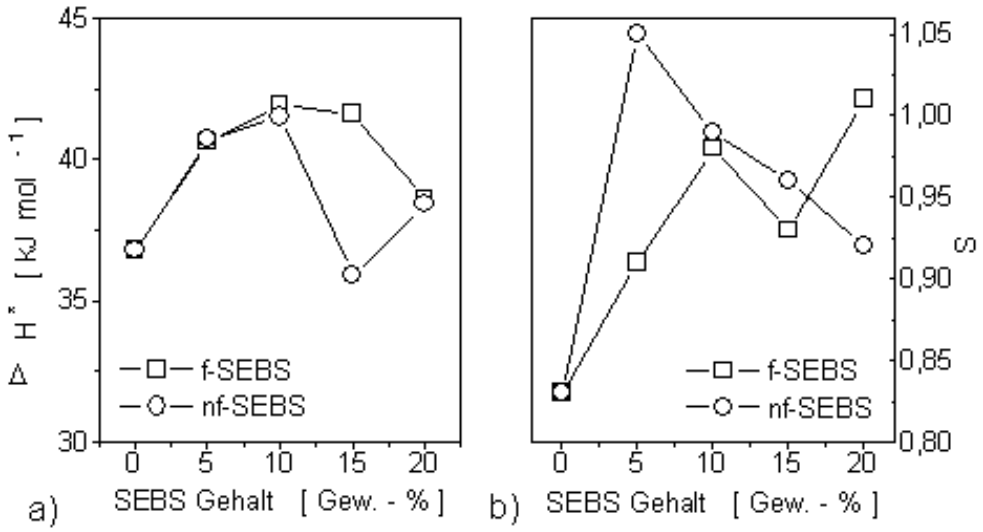

Abb. 5.21: a) Aktivierungsenergie ΔH^* und b) Relaxationsstärke S der iPP-Matrix für das Blend iPP/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

5.2.3 Strukturuntersuchungen

In Abb. 5.22 ist der Volumen-Kristallanteil[6] X_c der Blends iPP/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts dargestellt. Zusätzlich ist der erwartete Volumen-Kristallanteil angegeben. Im Mittel nimmt X_c mit zunehmenden SEBS-Gehalt, unabhängig vom SEBS-Typ, ab. Bis auf 5 Gew.-% SEBS liegen die Werte für X_c bei Zugabe von f-SEBS immer über den Werten bei Zugabe von nf-SEBS. Der experimentell bestimmte Verlauf von X_c als Funktion des SEBS stimmt sehr gut mit dem erwarteten Volumen-Kristallanteil überein.

In den Abb. 5.23 bis 5.24 sind die Ergebnisse der Kleinwinkelröntgenstreuung für die Blends iPP/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts dargestellt. Sie sind zusätzlich mit weiteren Ergebnissen im Anhang in den Tabellen A.24 bis A.26 aufgeführt. In den Abb. 5.23 und 5.24 sind die charakteristischen Abstände für die lamellare Überstruktur der iPP-Matrix bei Zugabe von f-SEBS bzw. nf-SEBS dargestellt. Die charakteristische trimodale Clusterverteilung der lamellaren Überstruktur der iPP-Matrix kann aufgelöst werden. Unabhängig vom SEBS-Typ oder SEBS-Gehalt lassen sich die drei Cluster 1, 2 und 3

[6] Die angegebenen Werte für den Volumen-Kristallanteil X_c sind für die binären Systeme nach Methode 1 bestimmt worden.

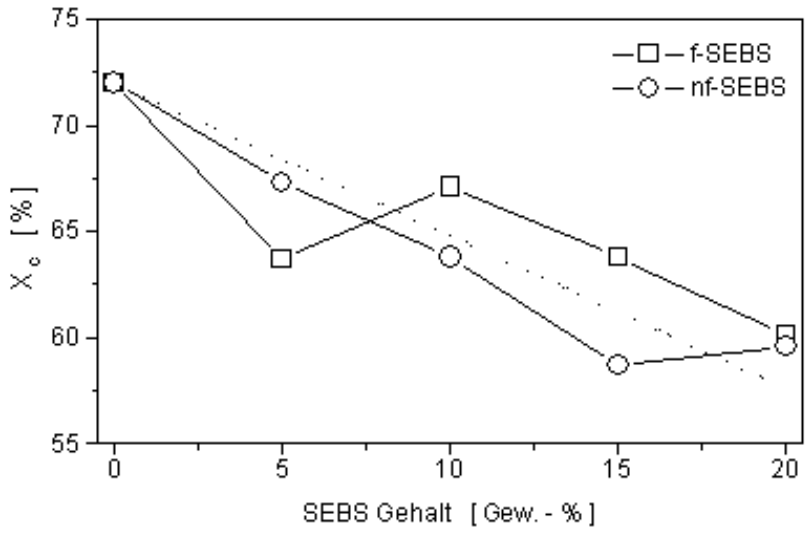

Abb. 5.22: Volumen-Kristallanteil X_c für das Blend iPP/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts ($(\cdots)$ erwarteter Volumen-Kristallanteil).

der lamellaren iPP-Überstruktur nachweisen. Interessant ist die Zunahme der Lamellendicke sowie der interlamellaren Abstände für die drei aufzulösenden Clusterstrukturen bei 10 Gew.-% SEBS.

Die experimentelle Langperiode L_p nimmt bei Zugabe von SEBS, unabhängig vom SEBS-Typ, zunächst ab, um mit steigendem SEBS-Gehalts wieder zuzunehmen. Für beide SEBS-Typen ist eine Abnahme des mittleren Streumassenradius $r_\square$ mit zunehmendem SEBS-Gehalt zu beobachten. Die Grenzschichtdicke d_z verschiebt sich bei hohem SEBS-Gehalt leicht zu kleineren Werten und bleibt bei niedrigem SEBS-Gehalt nahezu unverändert. Eine Ausnahme bildet die Zugabe von 5 Gew.-% nf-SEBS, d_z nimmt deutlich ab. Auch zeigt sich, daß der lineare Kristall-Anteil X_l in den Lamellenclustern nahezu unverändert bleibt. Die Ergebnisse sind ebenso in den Tabellen A.24 bis A.26 aufgeführt.

5.2.4 Lichtmikroskopische Untersuchungen

In Abb. 5.25 ist der Verlauf des mittleren Sphärolithenradius r der iPP-Matrix als Funktion des SEBS-Gehalts für beide SEBS-Typen dargestellt. Unabhängig vom SEBS-Typ weist r keine signifikante Änderung auf und bleibt, unabhängig vom SEBS-Gehalt, nahezu unverändert.

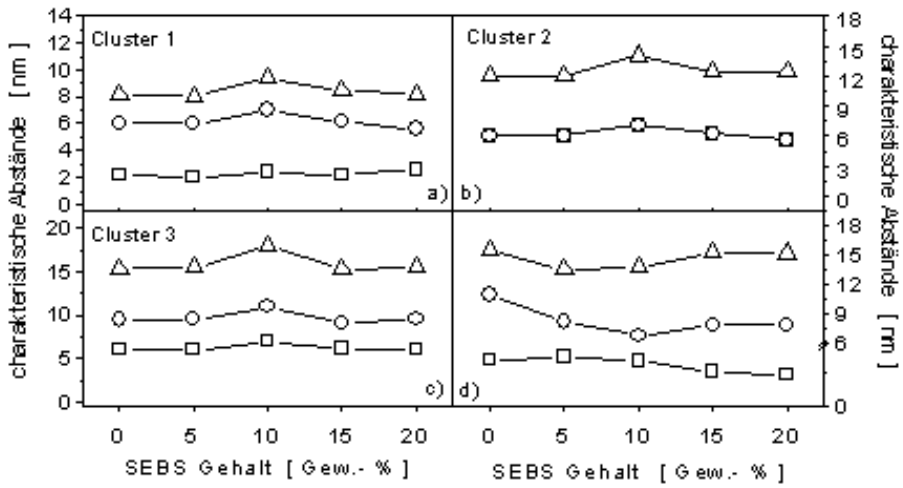

Abb. 5.23: Charakteristische Größen der Lamellencluster-Struktur der iPP-Matrix für das Blend iPP/f-SEBS als Funktion des f-SEBS-Gehalts: a) Cluster 1, b) Cluster 2, c) Cluster 3 (interlamellarer Abstand d_a (□), Lamellendicke d_c (◯), Langperiode L (△)). d) Grenzschichtdicke d_z (□), Streumassenradius $r_\square$ (◯), experimentelle Langperiode L_p (△).

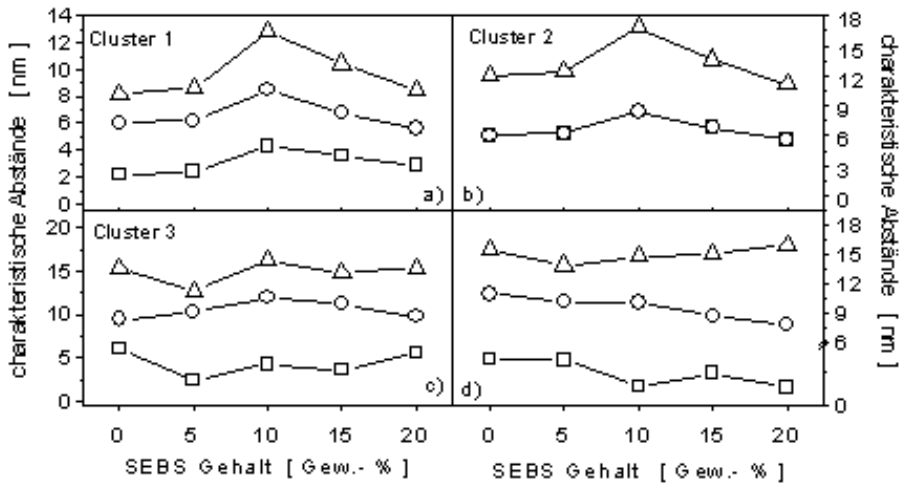

Abb. 5.24: Charakteristische Größen der Lamellencluster-Struktur der iPP-Matrix für das Blend iPP/nf-SEBS als Funktion des nf-SEBS-Gehalts: a) Cluster 1, b) Cluster 2, c) Cluster 3 (interlamellarer Abstand d_a (□), Lamellendicke d_c (◯), Langperiode L (△)). d) Grenzschichtdicke d_z (□), Streumassenradius $r_\square$ (◯), experimentelle Langperiode L_p (△).

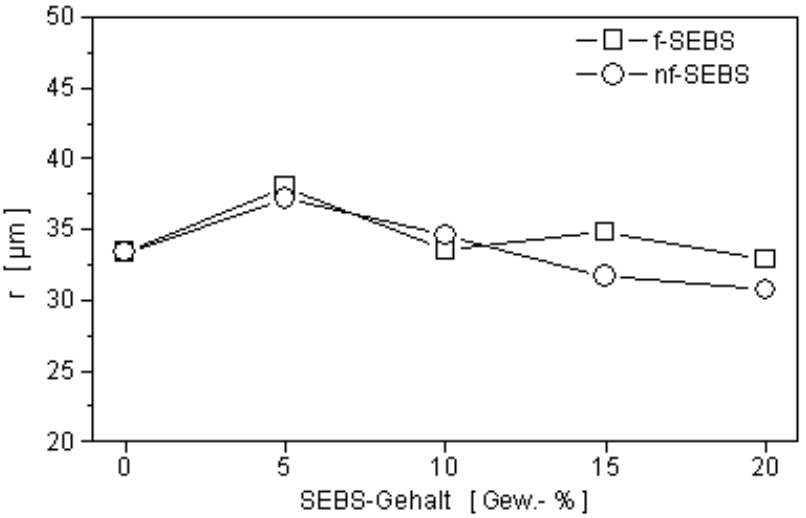

Abb. 5.25: Mittlerer Sphärolithenradius r der iPP-Matrix für das Blend iPP/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

5.2.5 Zusammenfassung

Die Zugabe von SEBS zu iPP beeinflußt das Kristallisationsverhalten sowie die Strukturausbildung der iPP-Matrix. Die Beeinflussung ist für einige charakteristischen Größen abhängig vom SEBS-Typ. Die Zugabe von SEBS beeinflußt die isotherme Kristallisationskinetik der iPP-Matrix:

- Die Keimbildungshalbwertzeit t_n der iPP-Keimbildung nimmt mit Zugabe von f-SEBS zu, bei Zugabe von nf-SEBS ist dies nur für niedrige Gew.-% nf-SEBS zu beobachten.
- Die Keimdichte M der iPP-Matrix nimmt mit Zugabe von f-SEBS ab. Dies ist für 10 Gew.-% besonders signifikant. Bei Zugabe von nf-SEBS nimmt die Keimdichte M zunächst ab, bei niedrigeren Kristallisationstemperaturen und hohem nf-SEBS-Gehalt ist jedoch ein starker Anstieg zu beobachten.
- Der unterschiedliche Einfluß der beiden SEBS-Typen spiegelt sich im Verhalten der Sättigungskeimdichte M_0 wider.
- Nahezu unabhängig vom SEBS-Typ verschiebt sich die maximale Wachstumsrate G_{max} zu niedrigeren Werten.

Das Kristallisations- und Schmelzverhalten der iPP-Matrix wird durch die SEBS-Typen unterschiedlich beeinflußt:

- Die Schmelztemperatur der iPP-Matrix wird durch Zugabe von f-SEBS erniedrigt, während bei Zugabe von nf-SEBS ein leichter Anstieg der Schmelztemperatur T_p^M zu beobachten ist.

- Bei Zugabe von f-SEBS wird die Peaktemperatur der Kristallisation zu höheren Temperaturen, bei Zugabe von nf-SEBS zu niedrigeren Temperaturen verschoben.

- Die Zugabe von f-SEBS führt, unabhängig vom f-SEBS-Gehalt, zu einer geringen Zunahme der Differenz zwischen extrapolierter Onset-Temperatur und Peaktemperatur der Kristallisation, die Zugabe von nf-SEBS führt zu einer Abnahme.

Die Zugabe von SEBS beeinflußt das dynamisch-mechanische Verhalten der Blends iPP/SEBS:

- Die Werte der Glasübergangstemperatur T_g(f-SEBS) liegen oberhalb der Werte von T_g(nf-SEBS).

- Im Mittel verschieben sich die Werte für T_g(SEBS) mit zunehmendem SEBS-Gehalt zu höheren Temperaturen.

- Der Einfluß des SEBS auf die Glasübergangstemperatur der iPP-Phase T_g(iPP) ist, unabhängig von SEBS-Gehalt und -Typ, sehr gering, die Werte für T_g(iPP) bleiben nahezu unverändert.

- Die mittlere Aktivierungsenergie ΔH^* der β-Relaxation der iPP-Matrix und die Relaxationsstärke S der iPP-Matrix nehmen als Funktion des SEBS-Gehalts zu.

Der Volumen-Kristallanteil X_c nimmt, unabhängig vom SEBS-Typ, mit steigendem SEBS-Gehalt ab.

Die Ausbildung der Überstruktur der iPP-Matrix wird durch die Zugabe von SEBS qualitativ nicht beeinflußt, die charakteristische trimodale Clusterstruktur bleibt erhalten:

- Die Lamellendicken und interlamellern Abstände der Cluster ändern sich. Bei Zugabe von 10 Gew.-% SEBS zeigt sich, unabhängig vom SEBS-Typ, eine Verschiebung der Lamellendicken und interlamellaren Abstände zu größeren Werten.

- Der lineare Kristall-Anteil innerhalb der Lamellencluster bleibt jedoch nahezu unverändert.

Die Zugabe von SEBS hat keinen signifikanten Einfluß auf den mittleren Radius r der iPP-Sphärolithe.

5.3 Ternäre Blends iPP/PE/SEBS

5.3.1 Kristallisationskinetische Untersuchungen

Die Ergebnisse der isothermen kristallisationskinetischen Experimente[7] sind in Anhang 1 in den Tabellen A.28 bis A.34 aufgeführt und in den Abb. 5.26 bis 5.31 dargestellt. Der Einfluß des SEBS auf die Induktionszeit t_0 der Keimbildung der iPP-Matrix für die ternären Blends iPP/PE/SEBS ist in Abb. 5.26 für beide SEBS-Typen dargestellt. Mit steigendem SEBS-Gehalt nimmt die Induktionszeit t_0 bei Zugabe von f-SEBS für das Blend iPP/LLDPE/SEBS zu. Die Zugabe von nf-SEBS hat mit Ausnahme der höchsten Kristallisationstemperatur keinen signifikanten Einfluß auf t_0. In dem Blend iPP/HDPE/SEBS verschieben sich die Werte für t_0 bei Zugabe von f-SEBS im Mittel leicht zu längeren Zeiten. Bei Zugabe von nf-SEBS zeigt sich eine leichte Zunahme der t_0-Werte und bei 10 und 20 Gew.-% nf-SEBS auch eine deutliche Temperaturabhängigkeit für t_0.

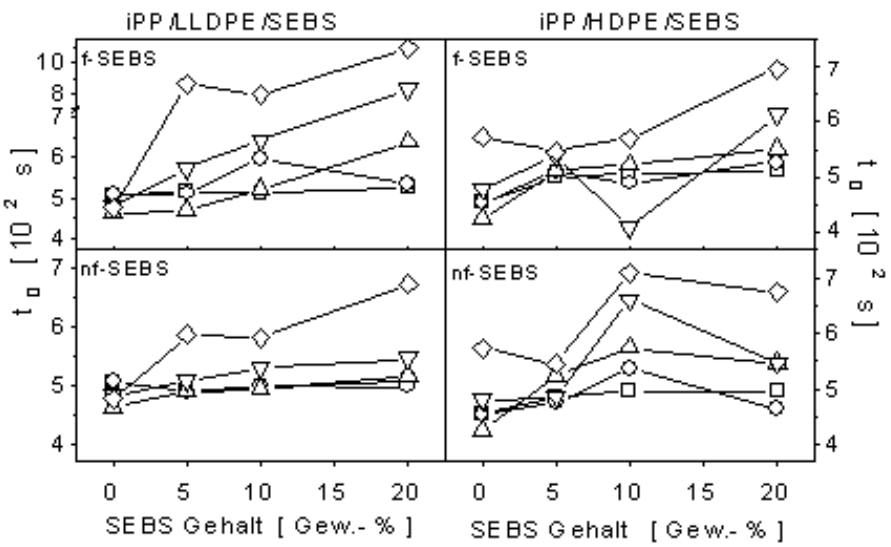

Abb. 5.26: Induktionszeit t_0 der Keimbildung der iPP-Matrix für das Blend iPP/PE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts (□: 400 K, ○: 403 K, △: 406 K, ▽: 408 K, ◇: 411 K).

Die Keimbildungshalbwertzeit t_n der iPP-Matrix als Funktion des SEBS-Gehalts für die Blends iPP/PE/SEBS ist in Abb. 5.27 dargestellt. Bei Zugabe von f-SEBS nimmt t_n leicht zu und weist bei 5 Gew.-% f-SEBS ein Maximum

[7] Ein Teil der isothermen kristallisationskinetischen Experimente für die ternären Blends wurde von Matthias Schlabs und Claudia Feldhüsen im Rahmen ihrer Diplomarbeiten durchgeführt.

auf. Die Zugabe von nf-SEBS führt, unabhängig vom nf-SEBS-Gehalt, zu einer Abnahme von t_n. Auch ist die Temperaturabhängigkeit von t_n geringer als beim f-SEBS, Ausnahme ist das Verhalten von t_n bei der höchsten Kristallisationstemperatur. Für das Blend iPP/HDPE/SEBS zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Bei Zugabe von f-SEBS verschieben sich die t_n-Werte zu höheren Werten, jedoch beginnt dies bei höheren Temperaturen erst bei höherem SEBS-Anteil. Die Zugabe von nf-SEBS führt für niedrige Kristallisationstemperaturen zu einer leichten Abnahme von t_n. Für hohe Kristallisationstemperaturen zeigt sich ein konzentrationsabhängiges Verhalten.

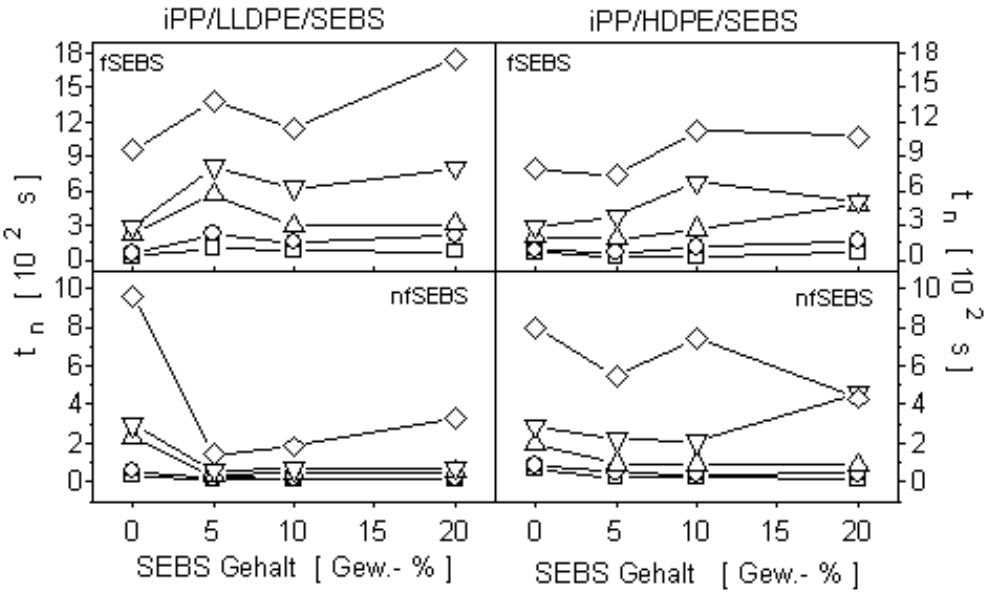

Abb. 5.27: Keimbildungshalbwertzeit t_n der iPP-Matrix für das Blend iPP/PE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehaltes (□: 400 K, ◯: 403 K, △: 406 K, ▽: 408 K, ◇: 411 K).

Der Einfluß des SEBS auf die Keimdichte M der iPP-Matrix der Blends iPP/PE/SEBS ist in Abb. 5.28 dargestellt. Im Blend iPP/LLDPE/SEBS durchläuft M bei Zugabe von f-SEBS bei 5 Gew.-% f-SEBS ein Minimum, um mit zunehmendem f-SEBS-Gehalt im Mittel wieder anzusteigen. Im Gegensatz dazu durchläuft M für das Blend iPP/HDPE/SEBS bei Zugabe von f-SEBS bei 5 Gew.-% f-SEBS ein Maximum und fällt mit steigendem f-SEBS-Gehalt wieder auf den Ausgangswert des Blends iPP/HDPE zurück. Bei Zugabe von nf-SEBS nimmt in den Blends iPP/PE/nf-SEBS die Keimdichte M mit zunehmendem SEBS-Gehalt deutlich zu.

In Abb. 5.29 ist die mittlere Wachstumsrate G der iPP-Sphärolithe für die Blends iPP/PE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts dargestellt. Für alle

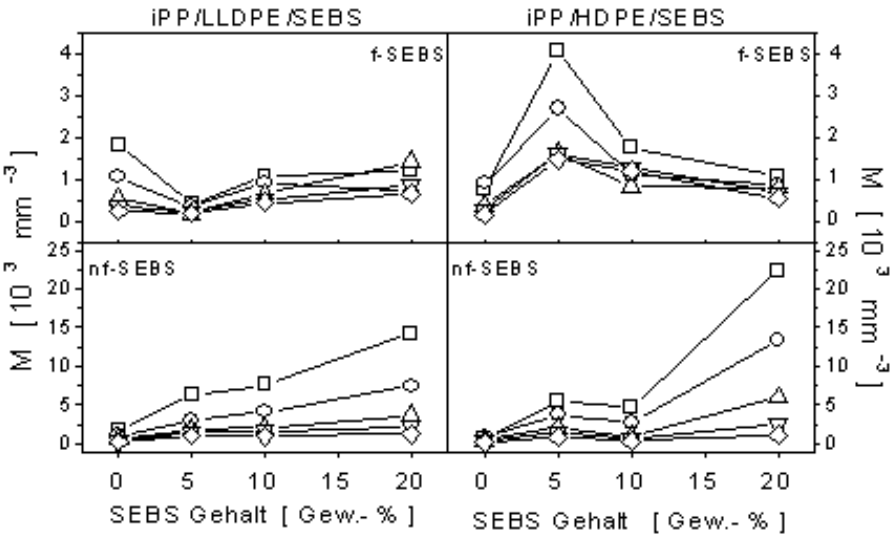

Abb. 5.28: Keimdichte M der iPP-Matrix für das Blend iPP/PE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts (□: 400 K, ◯: 403 K, △: 406 K, ▽: 408 K, ◇: 411 K).

Blends hat die Zugabe von SEBS bei mittleren und hohen Kristallisationstemperaturen keinen Einfluß auf G. Für niedrige Kristallisationstemperaturen zeigt sich ein konzentrationsabhängiger Verlauf für G, abhängig sowohl vom SEBS- als auch PE-Typ. Der Verlauf der Kristallisationshalbwertzeiten t_k für die Blends iPP/PE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts ist in Abb. 5.30 gezeigt. Bei Zugabe von f-SEBS zeigt sich, abhängig vom PE-Typ, eine gegenläufige Konzentrationsabhängigkeit für t_k. Im Blend iPP/LLDPE/f-SEBS durchläuft t_k ein Maximum, im Blend iPP/HDPE/f-SEBS ein Minimum. Die Zugabe von nf-SEBS führt für beide Blends iPP/LLDPE/nf-SEBS und iPP/HDPE/nf-SEBS zu einer Abnahme von t_k.

Der Verlauf des Avrami-Exponenten n als Funktion des SEBS-Gehalts ist für die ternären Blends iPP/PE/SEBS in Abb. 5.31 gezeigt. Unabhängig vom PE-Typ führt die Zugabe von f-SEBS zu einem konzentrationsabhängigen Verlauf von n mit einem Maximum bei 5 Gew.-% f-SEBS. Die Zugabe von nf-SEBS führt zu einem Anstieg der Werte für n, ebenfalls unabhängig vom PE-Typ.

Der Einfluß des SEBS auf das Kristallisations- und Schmelzverhalten der iPP-Matrix für das Blend iPP/LLDPE/SEBS ist in Abb. 5.32 gezeigt. Unabhängig vom SEBS-Typ verschiebt sich die Schmelztemperatur T_p^M der iPP-Matrix mit Zugabe von SEBS zu niedrigeren Temperaturen. Die Abnahme von T_p^M ist bei Zugabe von f-SEBS stärker. Die Peaktemperatur der Kristallisation T_p verschiebt sich bei Zugabe von f-SEBS zu niedrigeren, bei Zugabe von nf-SEBS zu höheren Temperaturen. Die Unterkühlung ΔT nimmt als Funktion des SEBS-Gehalts ab. Die Differenz zwischen extrapolierter Onset-Temperatur und Peaktemperatur der Kristallisation $T_c - T_p$ verschiebt sich durch Zugabe von SEBS zu kleineren Werten. Die Abnahmen von ΔT sowie $T_c - T_p$ sind bei

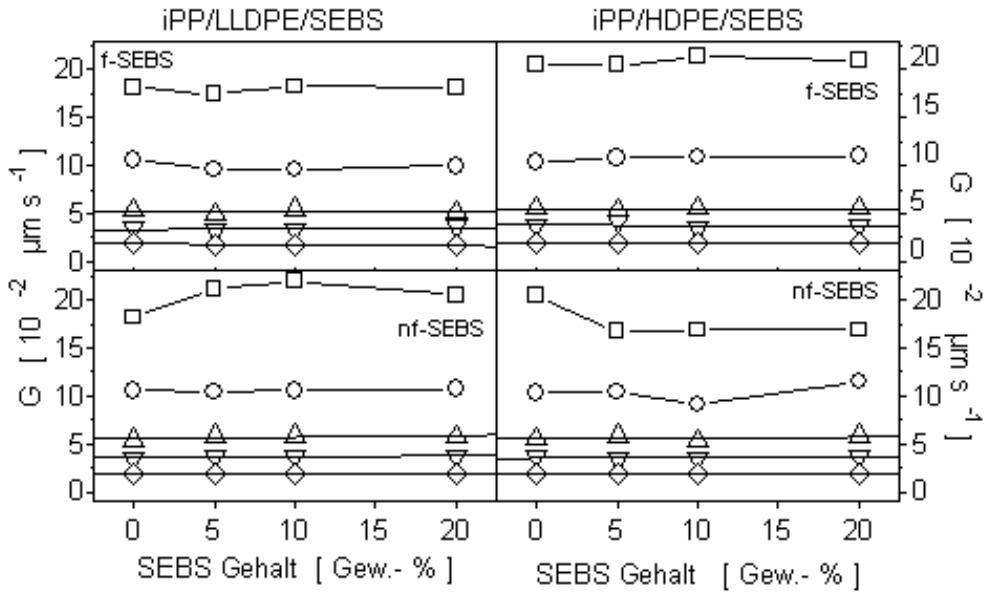

Abb. 5.29: Lineare Wachstumsrate G der iPP-Sphärolithe für die Blends iPP/PE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts (□: 400 K, ◯: 403 K, △: 406 K, ▽: 408 K, ◇: 411 K).

Zugabe von nf-SEBS gegenüber Zugabe von f-SEBS stärker ausgeprägt.

Abb. 5.33 zeigt das Kristallisations- und Schmelzverhalten der iPP-Matrix des Blends iPP/HDPE/SEBS. Die Zugabe von SEBS führt unabhängig vom SEBS-Typ zu einer sehr leichten Verschiebung der T_p^M-Werte der iPP-Matrix. Auch die Werte für T_p verschieben sich zu höheren Werten, doch ist die Verschiebung abhängig vom SEBS-Typ. Ebenfalls nimmt mit Zugabe von SEBS die Unterkühlung ΔT ab. Die Zugabe von nf-SEBS hat keinen Einfluß auf den Verlauf von $T_c - T_p$. Bei Zugabe von f-SEBS nimmt $T_c - T_p$ ab. Die Ergebnisse der differentiellen Thermo-Analyse sind ebenfalls in den Tabellen A.36 bis A.39 im Anhang aufgelistet.

5.3.2 Torsionsschwingungsanalyse

In Abb. 5.34 sind die Glasübergangstemperaturen T_g der Komponenten iPP und SEBS sowie die Temperaturen der γ- Relaxation der LLDPE-Phase und der α-Relaxation der iPP-Phase in den Blends iPP/LLDPE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts gezeigt. Mit zunehmendem SEBS-Gehalt nimmt T_γ(LLDPE), abhängig vom SEBS-Typ, ab. Die Werte der Glasübergangstemperatur der SEBS-Phase, T_g(SEBS), bleiben nahezu konstant, wobei die Werte für das f-SEBS oberhalb des Wertes des nf-SEBS liegen. Mit Zugabe von

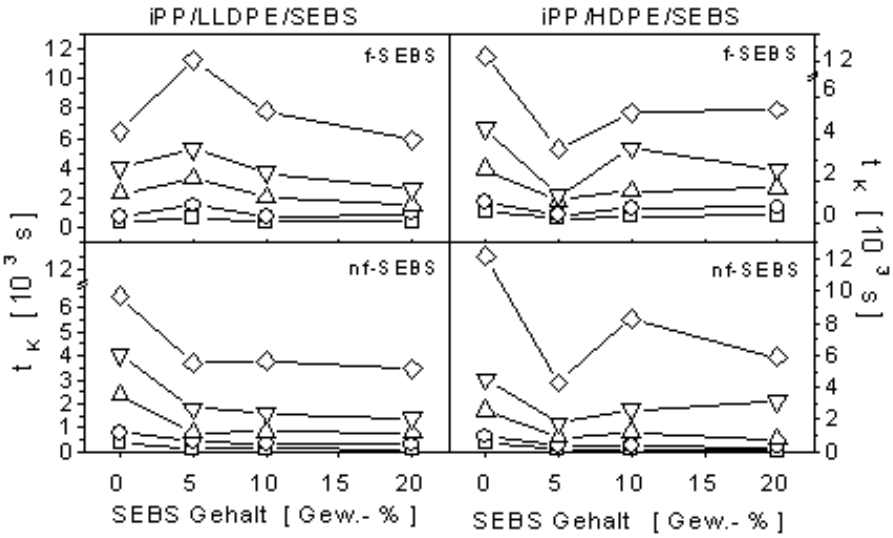

Abb. 5.30: Kristallisationshalbwertzeit t_k der iPP-Matrix für die Blends iPP/PE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts (□: 400 K, ◯: 403 K, △: 406 K, ▽: 408 K, ◇: 411 K).

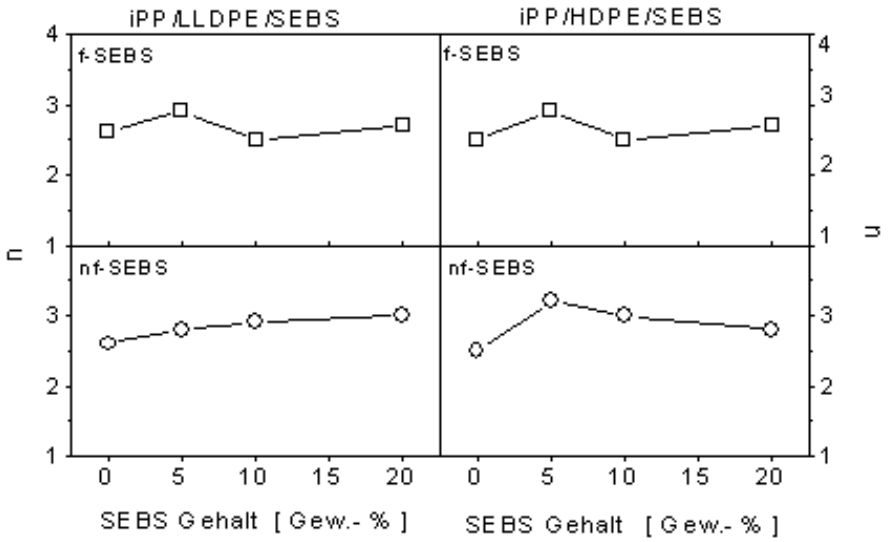

Abb. 5.31: Avrami-Exponent n für die Blends iPP/PE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS verschieben sich die Werte der Glasübergangstemperatur der iPP-Phase, T_g(iPP), nahezu unabhängig von SEBS-Typ und -Gehalt zu höheren Temperaturen. Bei Zugabe von SEBS wird die Temperatur der α-Relaxation zu niedrigeren Temperaturen verschoben, bei hohem SEBS-Gehalt kann die α-

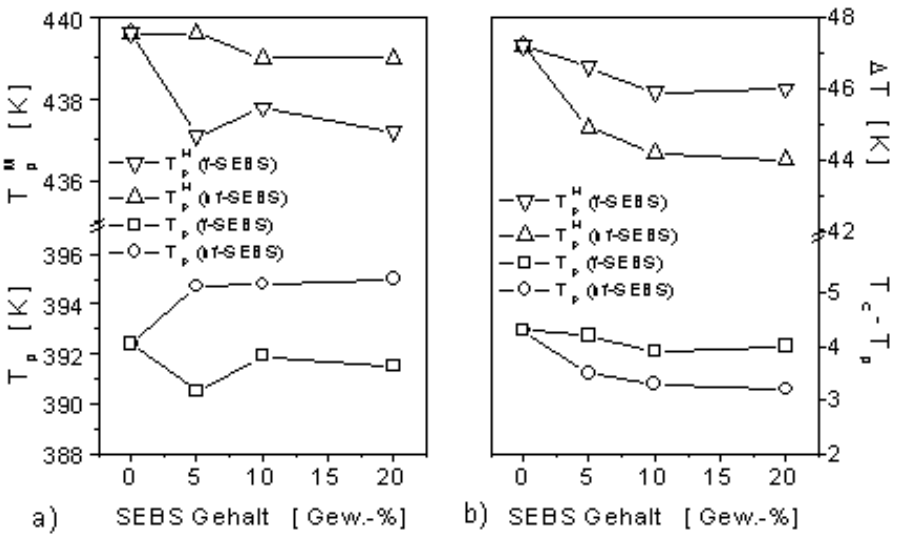

Abb. 5.32: Kristallisations- und Schmelzverhalten der iPP-Matrix des Blends iPP/LLDPE/SEBS: a) Peaktemperatur der Kristallisation T_p und Peaktemperatur des Schmelzprozesses T_p^M, b) Differenz zwischen extrapolierter Onset-Temperatur und Peaktemperatur der Kristallisation $T_c - T_p$ und Unterkühlung ΔT.

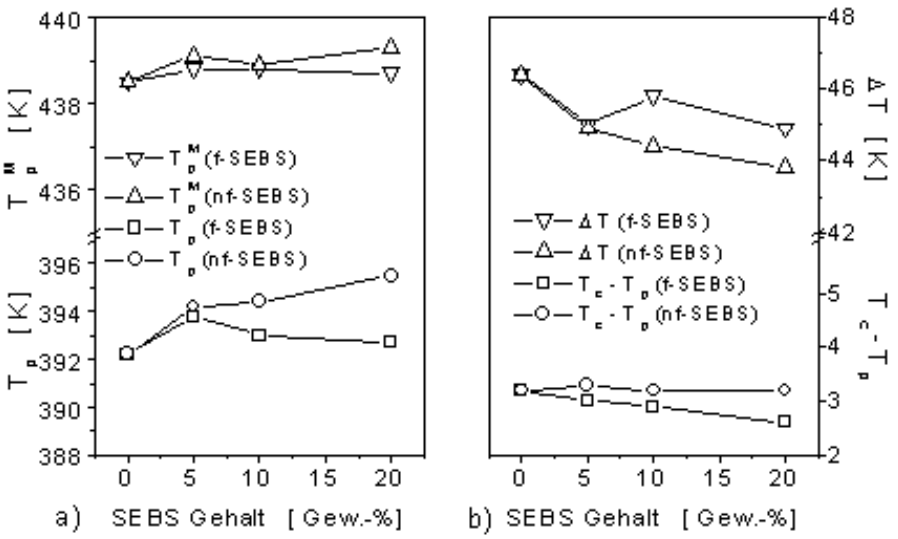

Abb. 5.33: Kristallisations- und Schmelzverhalten der iPP-Matrix des Blends iPP/HDPE/SEBS: a) Peaktemperatur der Kristallisation T_p und Peaktemperatur des Schmelzprozesses T_p^M, b) Differenz zwischen extrapolierter Onset-Temperatur und Peaktemperatur der Kristallisation $T_c - T_p$ und Unterkühlung ΔT.

Relaxation nicht mehr gemessen werden. Der Peak der α-Relaxation wandert in die Flanke der β-Relaxation hinein.

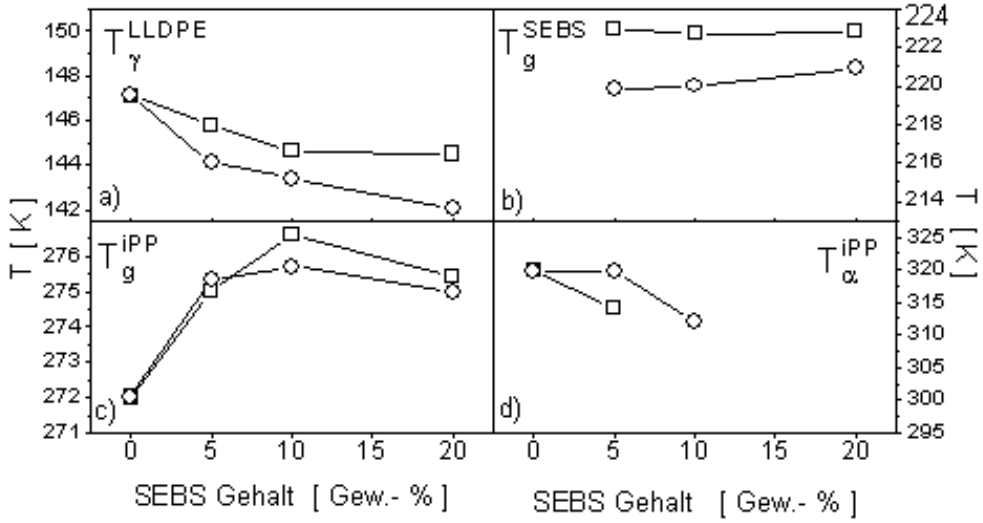

Abb. 5.34: Relaxationstemperaturen für das Blend iPP/LLDPE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts: a) T_γ der LLDPE-Phase, b) T_g(SEBS), c) T_g(iPP) und d) $T_\alpha(iPP)$ (□: f-SEBS, ◯: nf-SEBS).

In Abb. 5.35 sind die Glasübergangstemperaturen T_g der Komponenten iPP und SEBS sowie die Temperaturen der γ- Relaxation der HDPE-Phase und der α-Relaxation der iPP-Phase in den Blends iPP/HDPE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts gezeigt. Die T_γ-Werte des HDPE bleiben nahezu unverändert. Erst bei hohem SEBS-Gehalt verschiebt sich T_γ(HDPE) zu niedrigeren Temperaturen. Die Glasübergangstemperatur der SEBS-Phase zeigt, abhängig vom SEBS-Typ, ein unterschiedliches Verhalten, wobei die T_g(SEBS)-Werte für f-SEBS oberhalb denen von nf-SEBS liegen. Die T_g-Werte für f-SEBS liegen nahezu konzentrationsunabhängig um 222 K, die T_g-Werte für nf-SEBS steigen mit zunehmenden SEBS-Gehalt von 216 K auf 221 K an. Die Zugabe von SEBS führt zu einem Anstieg von T_g(iPP). Durch die Zugabe von SEBS tretet die α-Relaxation bei tieferen Temperaturen auf. Für f-SEBS ist dieser Effekt mit steigendem SEBS-Gehalt nahezu linear, für nf-SEBS ist dies unabhängig vom SEBS-Gehalt.

In Abb. 5.36 sind die mittlere Aktivierungsenergie ΔH^* sowie die Relaxationsstärke S für die β-Relaxation der iPP-Phase für die Blends iPP/PE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts dargestellt. Für beide PE-Typen zeigt sich, unabhängig vom SEBS-Typ, qualitativ derselbe Verlauf, ΔH^* durchläuft bei 5 Gew.-% SEBS ein Maximum, um mit zunehmendem SEBS-Gehalt wieder abzunehmen. Die Werte von ΔH^* liegen bei Zugabe von nf-SEBS über den

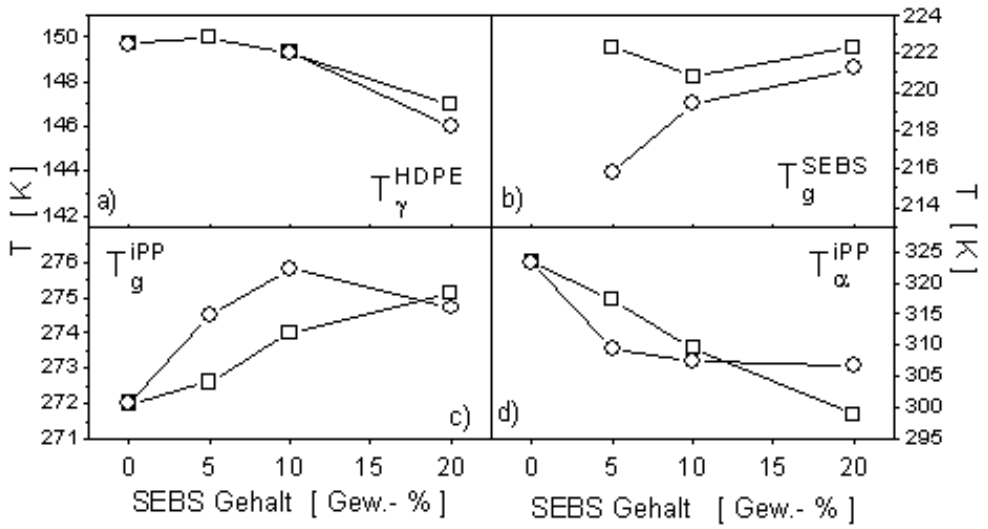

Abb. 5.35: Relaxationstemperaturen für das Blend iPP/HDPE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts: a) T_γ der HDPE-Phase, b) T_g(SEBS), c) T_g(iPP) und d) $T_\alpha(iPP)$ (□: f-SEBS, ◯: nf-SEBS).

Werten von ΔH^* bei Zugabe von f-SEBS. Der Verlauf der Relaxationsstärke S als Funktion des SEBS-Gehalts ist für PE-Typen qualitativ gleich, aber abhängig vom SEBS-Typ. Die Zugabe von f-SEBS führt zu einer Zunahme von S. Die Zugabe von nf-SEBS führt für niedrigeren nf-SEBS-Gehalt im Mittel zu einem leichten Anstieg von S, um bei hohem nf-SEBS-Gehalt auf Werte unterhalb denen des Ausgangsblends iPP/PE abzufallen. Die hier vorgestellten Werte zu den Ergebnissen der TSA sind ebenfalls in den Tabellen A.40 bis A.42 aufgelistet.

5.3.3 Strukturuntersuchungen

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchungen für die Blends iPP/PE/SEBS sind in Abb. 5.37 bis Abb. 5.43 dargestellt und werden ebenfalls im Anhang in den Tabellen A.43 bis A.50 aufgeführt. In Abb. 5.37 ist der Verlauf des Volumen-Kristallanteils[8] X_c als Funktion des SEBS-Gehalts für iPP/PE/SEBS dargestellt. Zusätzlich ist der erwartete Volumen-Kristallanteil $X_c^{erwartet}$ als Summe von X_c^{iPP} und X_c^{PE} sowie der aus der Kleinwinkelröntgenstreuung bestimmte lineare Kristall-Anteil X_l angegeben. Sowohl X_c wie auch $X_c^{erwartet}$ nehmen mit zunehmendem SEBS-Gehalt ab, X_l bleibt nahezu unverändert.

[8]Für die ternären Blends ist der Volumen-Kristallanteil nach Methode 1 bestimmt worden

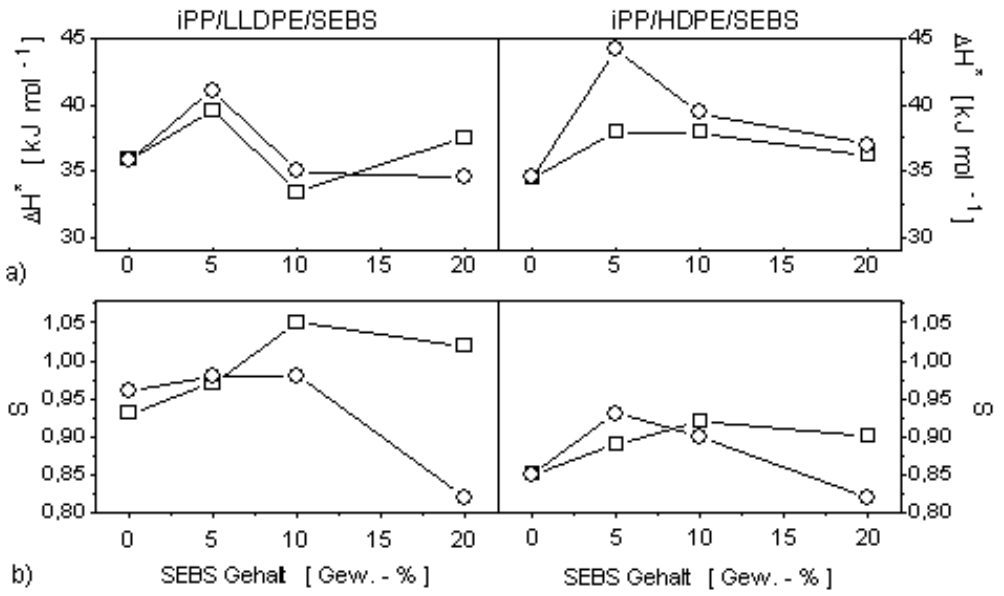

Abb. 5.36: a) Aktivierungsenergie ΔH^* und b) Relaxationsstärke S für die β-Relaxation der iPP-Phase der Blends iPP/PE/SEBS (□: f-SEBS, ◯: nf-SEBS).

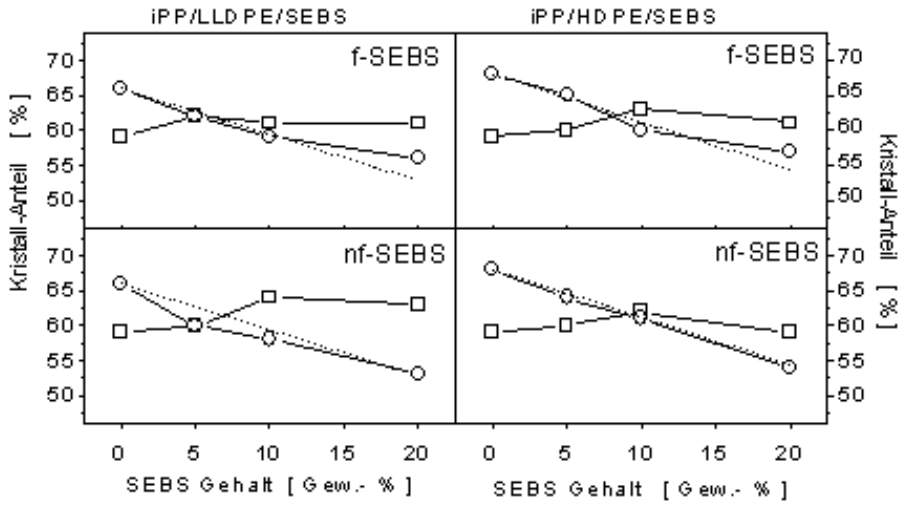

Abb. 5.37: Volumen-Kristallanteil X_c (◯), erwarteter Kristallanteil $X_c^{erwartet}$ (−−) und linearer Kristallanteil X_l (◯) für die Blends iPP/PE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

In Abb. 5.38 sind die Mosaikblockgrößen D_{110}^S nach Scherrer sowie D_{110}^H nach Hosemann und der Gitterstörungsparameter g_{II} als Funktion des SEBS-Gehalt dargestellt. Abhängig vom verwendeten Modell sind unterschiedliche Tenden-

zen festzustellen. Die Werte für D^H_{110} bleiben bei Zugabe von SEBS nahezu konstant, der Gitterstörungsparameter g_{II} nimmt ab. Die Mosaikblockgröße D^S_{110} nimmt, nahezu konzentrationsunabhängig und unabhängig vom SEBS-Typ, deutlich ab. In Abb. 5.39 sind die gleichen Größen für das Blend iPP/HDPE/SEBS dargestellt. Die Zugabe von SEBS führt zu einer Abnahme sowohl von D^S_{110} als auch D^H_{110}, unabhängig vom SEBS-Gehalt und SEBS-Typ, der Gitterstörungsparamter g_{II} nimmt durch Zugabe von SEBS ab.

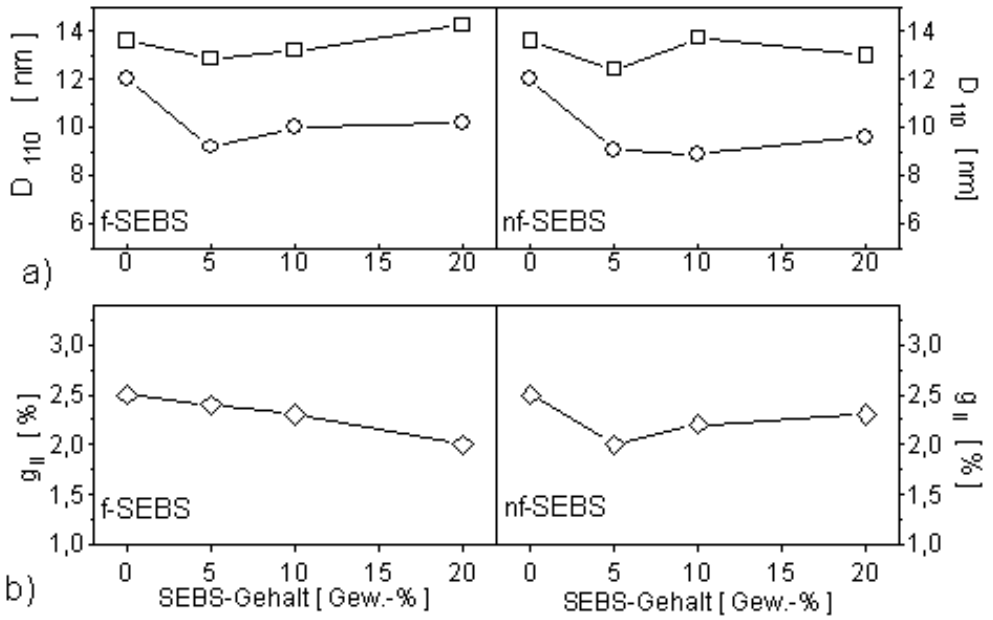

Abb. 5.38: a) Mosaikblockgröße in (110)-Richtung und b) Gitterstörung g_{II} für die iPP-Struktur des Blend iPP/LLDPE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts (□: D^H_{110} nach Hosemann, ◯: D^S_{110} nach Scherrer, ◇: g_{II}).

In den Abb. 5.40 bis 5.43 sind die Ergebnisse der Analyse der Grenzflächenverteilungsfunktionen dargestellt. In Abb. 5.40 sind die mittleren Abstände der Lamellencluster der iPP-Matrix für das Blend iPP/LLDPE/SEBS als Funktion des f-SEBS dargestellt. Bei mittlerem und hohem f-SEBS-Gehalt ist nur noch eine bimodale Clusterstruktur aufzulösen. Zusätzlich verschiebt sich die experimentelle Langperiode L_p mit zunehmendem f-SEBS-Gehalt leicht zu größeren Werten. Der Streumassenradius $r_\square$ bleibt außer bei 5 Gew.-% f-SEBS unverändert, ebenso die Grenzschichtdicke d_z. Ein ähnliches Verhalten der Überstruktur ist für das Blend iPP/LLDPE/SEBS bei Zugabe von nf-SEBS in Abb. 5.41 dargestellt. Auch hier nehmen mit steigendem nf-SEBS-Gehalt die Lamellendicken sowie die interlamellaren Abstände für die aufgelösten Lamellencluster zu. Bei 20 Gew.-% nf-SEBS ist nur noch eine bimodale Clusterstruktur aufzulösen. Die Werte für L_p und d_z bleiben nahezu unverändert.

In Abb. 5.42 sind die charakteristischen Werte der Lamellenclusterstruktur der iPP-Matrix für das Blend iPP/HDPE/SEBS als Funktion von f-SEBS darge-

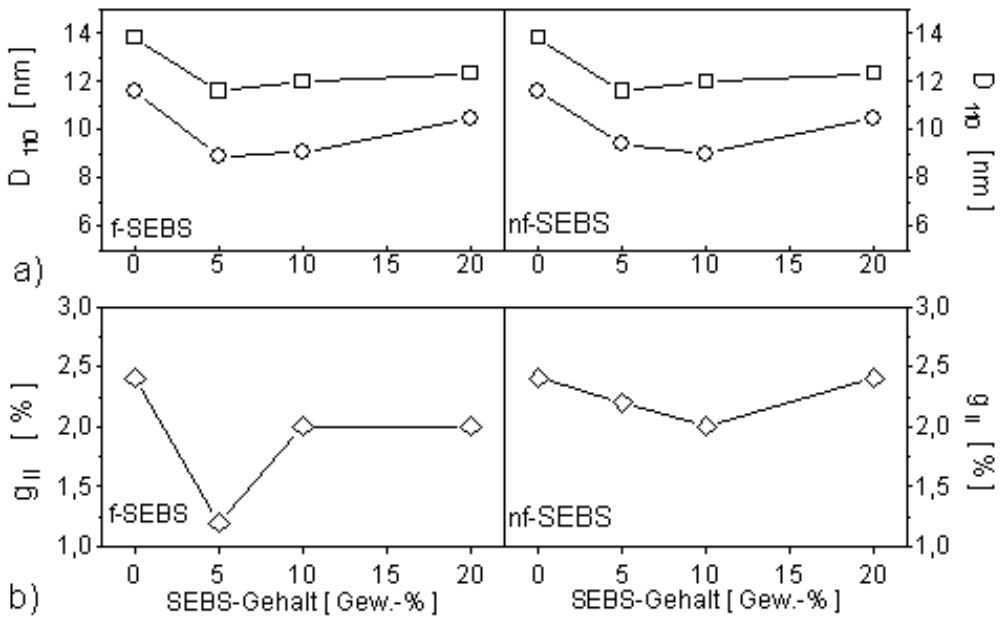

Abb. 5.39: a) Mosaikblockgröße in (110)-Richtung und b) Gitterstörung g_{II} für die iPP-Struktur des Blend iPP/HDPE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts (□: D^H_{110} nach Hosemann, ◯: D^S_{110} nach Scherrer, ◇: g_{II}).

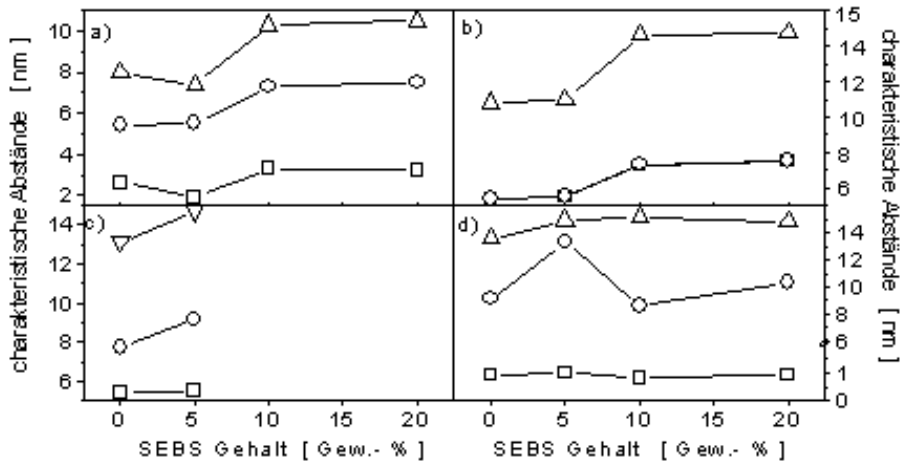

Abb. 5.40: Charakteristische Größen der Lamellencluster-Struktur der iPP-Matrix für das Blend iPP/LLDPE/SEBS als Funktion des f-SEBS-Gehalts: a) Cluster 1, b) Cluster 2, c) Cluster 3 (interlamellarer Abstand d_a (□), Lamellendicke d_c (◯), Langperiode L (△)), d) Grenzschichtdicke d_z (□), Streumassenradius $r_\square$ (◯), experimentelle Langperiode L_p (△).

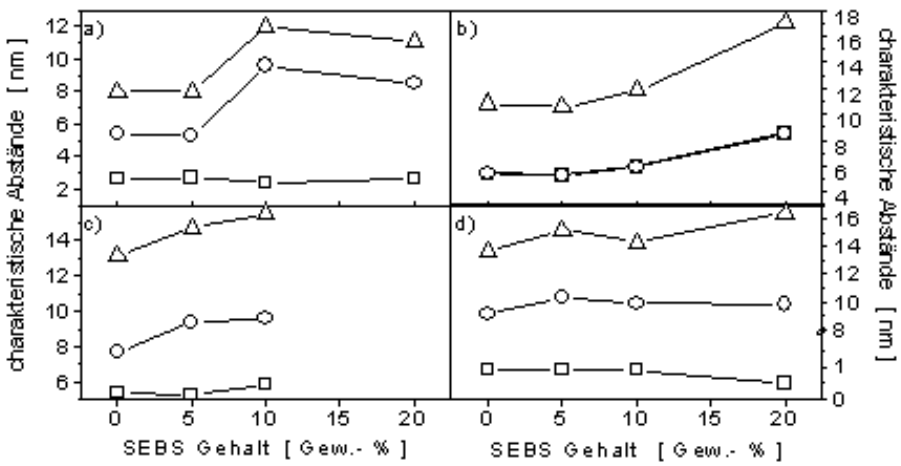

Abb. 5.41: Charakteristische Größen der Lamellencluster-Struktur der iPP-Matrix für das Blend iPP/LLDPE/SEBS als Funktion des nf-SEBS-Gehalts: a) Cluster 1, b) Cluster 2, c) Cluster 3 (interlamellarer Abstand d_a (□), Lamellendicke d_c (○), Langperiode L (△)), d) Grenzschichtdicke d_z (□), Streumassenradius $r_\square$ (○), experimentelle Langperiode L_p (△).

stellt. Die charakteristische trimodale Clusterstruktur bleibt trotz Gegenwart von HDPE und f-SEBS erhalten, jedoch verschieben sich die Werte für die Lamellendicken und die interlamellaren Abstände leicht. Die experimentelle Langperiode L_p verschiebt sich für 5 und 20 Gew.-% f-SEBS zu höheren Werten. Der mittlere Streumassenradius $r_\square$ nimmt mit steigendem f-SEBS-Gehalt zu, d_z bleibt nahezu unverändert. In Abb. 5.43 sind die Überstrukturparameter der iPP-Matrix für das Blend iPP/HDPE/SEBS als Funktion des nf-SEBS-Gehalts gezeigt. Mit Zugabe von nf-SEBS nehmen die interlamellaren Abstände und die Lamellendicken für die aufgelösten Clusterstrukturen 1 und 2 ebenfalls ab. Im Gegensatz zur Zugabe von f-SEBS führt die Zugabe von nf-SEBS jedoch zu einer vom nf-SEBS-Gehalt abhängigen Abnahme der charakteristischen Abstände mit einem ausgeprägten Minimum bei 5 Gew.-% nf-SEBS. Die dritte aufgelöste Clusterstruktur zeigt eine Abnahme der Lamellendicken und eine Zunahme der interlamellaren Abstände. Mit steigendem nf-SEBS-Gehalt nimmt L_p leicht zu. Ebenso steigen die Werte für $r_\square$ mit zunehmendem nf-SEBS-Gehalt an, d_z bleibt nahezu unverändert. Im Vergleich zu dem Blend iPP/LLDPE/SEBS kann jedoch für das Blend iPP/HDPE/SEBS unabhängig vom SEBS-Gehalt immer einer trimodale Überstruktur der iPP-Matrix aufgelöst werden.

5.3.4 Lichtmikroskopische Untersuchungen

In Abb. 5.44 sind der Verlauf des mittleren Radius r der iPP-Sphärolithe und der mittlere Durchmesser D der PE-Domänen als Funktion des SEBS-

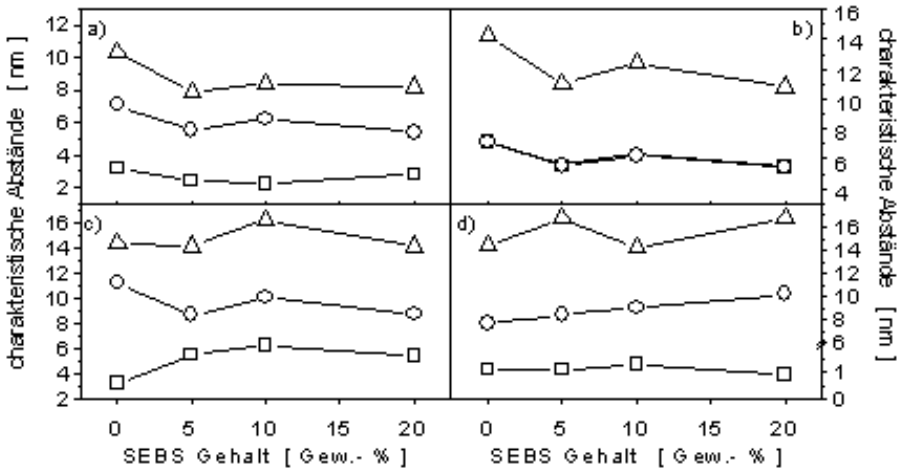

Abb. 5.42: Charakteristische Größen der Lamellencluster-Struktur der iPP-Matrix für das Blend iPP/HDPE/SEBS als Funktion des f-SEBS-Gehalts: a) Cluster 1, b) Cluster 2, c) Cluster 3 (interlamellarer Abstand d_a (□), Lamellendicke d_c (◯), Langperiode L (△)), d) Grenzschichtdicke d_z (□), Streumassenradius $r_\square$ (◯), experimentelle Langperiode L_p (△).

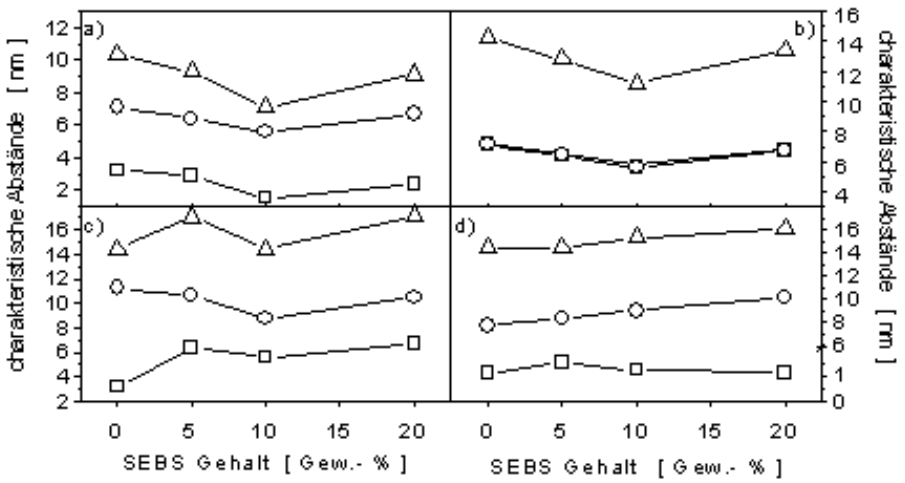

Abb. 5.43: Charakteristische Größen der Lamellencluster-Struktur der iPP-Matrix für das Blend iPP/HDPE/SEBS als Funktion des nf-SEBS-Gehalts: a) Cluster 1, b) Cluster 2, c) Cluster 3 (interlamellarer Abstand d_a (□), Lamellendicke d_c (◯), Langperiode L (△)), d) Grenzschichtdicke d_z (□), Streumassenradius $r_\square$ (◯), experimentelle Langperiode L_p (△).

Gehalts für die Blends iPP/PE/SEBS gezeigt. Die Zugabe von nf-SEBS führt

für beide PE-Typen zu einer Abnahme des mittleren Sphärolithenradius. Die Zugabe von f-SEBS hat für das Blend iPP/LLDPE/f-SEBS bis auf 5 Gew.-% f-SEBS keinen Einfluß auf den mittleren Radius der iPP-Matrix. Für das Blend iPP/HDPE/SEBS führt die Zugabe von SEBS unabhängig vom SEBS-Typ zu einer Abnahme des mittleren Radius. Die Zugabe von SEBS führt zu keiner signifikanten Änderung der mittleren Größe D der PE-Einschlüsse. Die Werte von D bei Zugabe von nf-SEBS liegen in der Regel für beide PE-Typen unterhalb der D-Werte bei Zugabe von f-SEBS.

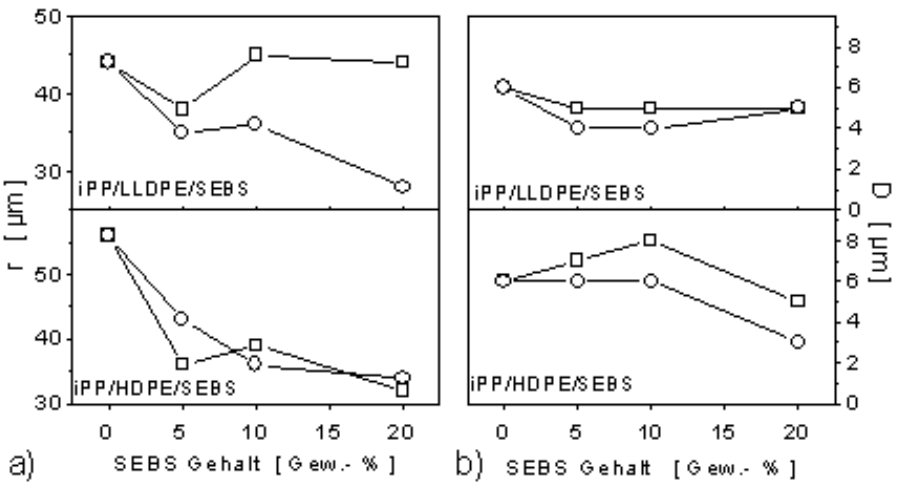

Abb. 5.44: a) mittlerer Sphärolithenradius r der iPP-Matrix , und b) mittlerer Durchmesser D der PE-Einschlüsse für die Blends iPP/PE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts (□: f-SEBS, ◯: nf-SEBS).

5.3.5 Zusammenfassung

In den ternären Blends iPP/PE/SEBS beeinflußt die Zugabe von SEBS sowohl die Kristallisation als auch die Überstruktur der iPP-Matrix. Die Beeinflussung ist für einige charakteristische Größen abhängig von der Funktionalisierung des SEBS sowie vom verwendeten PE-Typ.

Die Zugabe von SEBS beeinflußt auf komplexe Weise das isotherme kristallisationskinetische Verhalten der iPP-Matrix der iPP/PE-Blends. Die Beeinflussung der Keimbildung ist abhängig vom SEBS-Typ, zeigt aber für beide PE-Typen dieselbe Tendenz:

- die Keimbildungshalbwertzeit t_n wird durch Zugabe von f-SEBS in der Regel erhöht, durch Zugabe von nf-SEBS erniedrigt,

- die Zugabe von f-SEBS führt nur zu einer geringeren Änderung der Keimdichte, die Zugabe von nf-SEBS zu einer deutlichen Erhöhung der Keimdichte in der iPP-Matrix, unabhängig vom PE-Typ.

Das Verhalten der Wachstumsrate G der iPP-Sphärolithe der iPP/PE-Blends hängt bei Zugabe von SEBS auf komplexe Weise vom PE-Typ ab:

- bei Zugabe von f-SEBS liegt die Wachstumsrate G der iPP-Sphärolite in dem Blend iPP/HDPE/SEBS leicht oberhalb den Werten für das Blend iPP/LLDPE/SEBS.
- Die Zugabe von nf-SEBS führt im Blend iPP/LLDPE/SEBS zu einer Erhöhung, im Blend iPP/HDPE/SEBS zu einer Erniedrigung der Wachstumsrate G.

Das Kristallisations- und Schmelzverhalten der iPP-Matrix zeigt ein komplexes Verhalten, abhängig vom SEBS- und PE-Typ:

- Die Peaktemperatur der Kristallisation T_p verschiebt sich bei Zugabe von f-SEBS in den Blends iPP/PE/SEBS zu niedrigeren Temperaturen, die Zugabe von nf-SEBS führt zu einer Erhöhung von T_p.
- Die Schmelztemperatur T_P^M der iPP-Matrix wird durch die Zugabe von SEBS in dem Blend iPP/LLDPE/SEBS niedriger. In dem Blend iPP/HDPE/SEBS hat die Zugabe von SEBS nahezu keinen Einfluß auf die Schmelztemperatur T_P^M.

Der komplexe Einfluß des SEBS spiegelt sich auch in den Ergebnissen der Torsionsschwingungsanalyse wider. Die Übergangstemperaturen der einzelnen Komponenten ändern sich durch die Zugabe des SEBS:

- Die Temperatur T_γ(LLDPE) der γ-Relaxation der LLDPE-Komponente nimmt in dem Blend iPP/LLDPE/SEBS, abhängig vom SEBS-Typ, mit zunehmendem SEBS Gehalt ab. Für das Blend iPP/HDPE/SEBS nimmt T_γ erst bei hohem SEBS-Gehalt ab.
- Die Glasübergangstemperatur der iPP-Phase T_g(iPP) nimmt durch Zugabe von SEBS in den Blends iPP/PE/SEBS zu, abhängig sowohl vom PE- wie auch SEBS-Typ.
- Die Glasübergangstemperaturen des f-SEBS liegen gegenüber den Glasübergangstemperaturen des nf-SEBS bei höheren Werten.

Die Zugabe von SEBS führt in den Blends iPP/PE/SEBS zu einer Abnahme des Volumen-Kristallanteils X_c abhängig vom SEBS-Gehalt, jedoch unabhängig vom SEBS- und PE-Typ.

Die Lamellenclusterstruktur der iPP-Matrix in den Blends iPP/PE/SEBS bleibt durch die Zugabe von SEBS unverändert. Es verändern sich jedoch in komplexer Weise die Lamellendicke und die interlamellaren Abstände:

- Die Zugabe von SEBS im Blend iPP/LLDPE/SEBS führt zu einer Verschiebung der interlamellaren Abstände und Lamellendicken zu höheren Werten. Bei mittlerem und hohem SEBS-Gehalt läßt sich nur noch eine breite bimodale Verteilung auflösen.
- Im Blend iPP/HDPE/SEBS führt die Zugabe von SEBS zu einer Änderung der interlamellaren Abstände und Lamellendicken, abhängig von der jeweiligen Clustergruppe. Unabhängig vom SEBS-Gehalt kann eine trimodale Clusterverteilung aufgelöst werden.
- Der lineare Kristall-Anteil X_l bleibt, unabhängig von PE- oder SEBS-Typ, im Mittel unverändert.

Die Gefügestruktur der iPP-Matrix, charakterisiert durch den mittleren Radius r der iPP-Sphärolithe und dem mittleren Durchmesser der PE-Einschlüsse D, wird durch die Zugabe von SEBS, abhängig vom PE-Typ, unterschiedlich beeinflußt:

- Die Zugabe von f-SEBS zum Blend iPP/LLDPE/SEBS hat bis auf 5 Gew.-% f-SEBS keinen Einfluß auf den Sphärolitenradius r, die Zugabe von nf-SEBS führt jedoch zu einer Abnahme von r.
- Im Blend iPP/HDPE/SEBS führt die Zugabe von SEBS, unabhängig vom SEBS-Typ, zu einer Abnahme des mittleren Sphärolitenradius.
- Der Einfluß des SEBS auf die mittlere Domänengröße D der PE-Einschlüsse ist sehr gering und abhängig vom SEBS-Typ. Die Werte für D bei Zugabe von f-SEBS liegen im Mittel oberhalb der Werte bei Zugabe von nf-SEBS.

5.4 Vergleich der Ergebnisse

Ein Vergleich der Ergebnisse der Untersuchungen der ternären Blends iPP/PE/SEBS mit denen der binären Blends iPP/SEBS und denen der Ausgangssysteme iPP und iPP/PE zeigt, daß das SEBS einen komplexen Einfluß

auf die Kristallisationskinetik und die Strukturausbildung der iPP-Matrix hat, sowohl abhängig vom SEBS- wie auch PE-Typ.

Das SEBS beeinflußt die isotherme Kristallisationskinetik der iPP-Matrix der iPP/SEBS und iPP/PE/SEBS-Blends:

- Die Keimbildungshalbwertzeit ändert sich durch Zugabe von SEBS in den binären wie den ternären Blends mit denselben Tendenzen. Bei Zugabe von f-SEBS nimmt t_n im Mittel zu, die Zugabe von nf-SEBS führt zu einer Abnahme von t_n.
- Durch die Zugabe von PE, unabhängig vom PE-Typ, wird die Keimdichte der iPP-Matrix in den Ausgangssystemen deutlich vermindert. Abhängig vom SEBS-Typ zeigen sich dann für die binären und ternären Blends bei Zugabe von SEBS verschiedene Tendenzen. Die Zugabe von nf-SEBS führt bei niedrigen Kristallisationstemperaturen und bei hohem nf-SEBS-Gehalt in den binären und ternären Blends zu höheren Keimdichten.
- Der Verlauf der Wachstumsrate G der iPP-Sphärolithe weist für die binären und ternären Blends eine unterschiedliche Abhängigkeit als Funktion des SEBS-Gehalts und -Typs auf. Die Wachstumsrate G in den binären Blends iPP/SEBS liegt bei Zugabe von f-SEBS leicht unterhalb der Werte bei Zugabe von nf-SEBS. Auch zeigt sich bei niedrigen Kristallisationstemperaturen für beide SEBS-Typen eine Abnahme der G-Werte und für mittlere Temperaturen ein konzentrationsabhängiger Verlauf. In den ternären Blends ist das Verhalten von G abhängig vom SEBS- und PE-Typ.

Auf das Schmelz- und Kristallisationsverhalten der iPP-Matrix hat die Zugabe des SEBS in den binären und ternären Blends einen unterschiedlichen Einfluß:

- Die Schmelztemperatur T_p^M wird in den binären Blends bei Zugabe von f-SEBS niedriger, bei Zugabe von nf-SEBS ist ein leichtes Ansteigen der T_p^M-Werte zu beobachten. In den ternären Blends führt die Zugabe von SEBS in dem Blend iPP/LLDPE/SEBS für f-SEBS zu einer Verringerung der T_p^M-Werte, bei Zugabe von nf-SEBS ist die Abnahme nur sehr gering. In dem Blend iPP/HDPE/SEBS bleibt T_p^M nahezu konstant.
- Die Zugabe von nf-SEBS führt in den binären und den ternären Blends zu einer Erhöhung der Peaktemperatur der Kristallisation T_p. Die Zugabe von f-SEBS führt zu einer Abnahme der T_p-Werte. Ausnahme ist das Blend iPP/HDPE/SEBS, bei Zugabe von f-SEBS ist eine leichte Verschiebung der T_p-Werte zu höheren Temperaturen zu beobachten.

Die Ergebnisse der Torsionsschwingungsanalyse weisen ebenfalls auf eine komplexe Wechselwirkung zwischen iPP, PE und SEBS hin:

- Die Werte der Glasübergangstemperatur T_g(SEBS) der SEBS-Komponente in den binären Blends liegen unterhalb der Werte der Glasübergangstemperatur des SEBS in den ternären Blends. Sowohl in den ternären als auch in den binären Blends besitzt f-SEBS gegenüber nf-SEBS eine höhere Glasübergangstemperatur.
- Die Glasübergangstemperatur der iPP-Phase bleibt in den binären Blends nahezu unverändert, zeigt aber in den ternären Blends eine vom PE-Typ abhängige Zunahme mit steigendem SEBS-Gehalt.

Die Röntgenweitwinkelmessungen liefern sowohl für die binären wie die ternären Blends die gleiche Tendenz für den Volumen-Kristallanteil X_c:

- Mit steigendem SEBS-Gehalt nimmt X_c der binären Blends, unabhängig vom SEBS-Typ und für die ternären Blends sowohl vom SEBS- als auch vom PE-Typ mit steigenden SEBS-Gehalt monoton ab.

Trotz Zugabe des SEBS bleibt die Lamellencluster-Struktur der iPP-Matrix erhalten. Es zeigen sich jedoch, abhängig vom SEBS- sowie PE-Typ, kleine Änderungen bei den Lamellendicken und interlamellaren Abständen:

- In den binären Blends kann, unabhängig vom SEBS-Typ, eine trimodale Lamellencluster-Struktur aufgelöst werden.
- Für die ternären Blends zeigt sich eine Abhängigkeit der Lamellendicken und der interlamellaren Abstände vom SEBS- und PE-Typ. Für die Blends iPP/LLDPE/SEBS kann für mittlere und hohe SEBS-Gehalte nur eine bimodale Verteilung der Lamellenclusterstruktur aufgelöst werden. Bei Zugabe von SEBS zum Blend iPP/HDPE/SEBS läßt sich die trimodale Lamellenclusterstruktur, unabhängig vom SEBS-Gehalt, auflösen.
- Der lineare Kristall-Anteil X_l der iPP-Matrix bleibt sowohl in den binären als auch den ternären Blends, unabhängig von SEBS- oder PE-Typ, nahezu unverändert.

Es zeigen sich bei Zugabe von SEBS für die binären und ternären Blends unterschiedliche Tendenzen in den Gefügestrukturparametern.

- Bei Zugabe von SEBS bleibt der mittlere Sphärolithenradius r der iPP-Matrix in den binären Blends, unabhängig von SEBS-Typ und -Gehalt, konstant.

- In den ternären Blends ändert sich der Sphärolitenradius r in Abhängigkeit vom SEBS- und PE-Typ. Die Zugabe von nf-SEBS führt im Gegensatz zur Zugabe von f-SEBS in den Blends iPP/LLDPE/SEBS zu einer Abnahme von r. Für das Blend iPP/HDPE/SEBS ist die Abnahme unabhängig vom SEBS-Typ.

- Die mittlere Domänengröße D der PE-Einschlüsse bleibt nahezu unverändert. Jedoch liegen die D-Werte bei Zugabe von nf-SEBS immer unterhalb der D-Werte bei Zugabe von f-SEBS.

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 instante 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 Exponentialfunktion[1] (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: Induktiomszeit, 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.

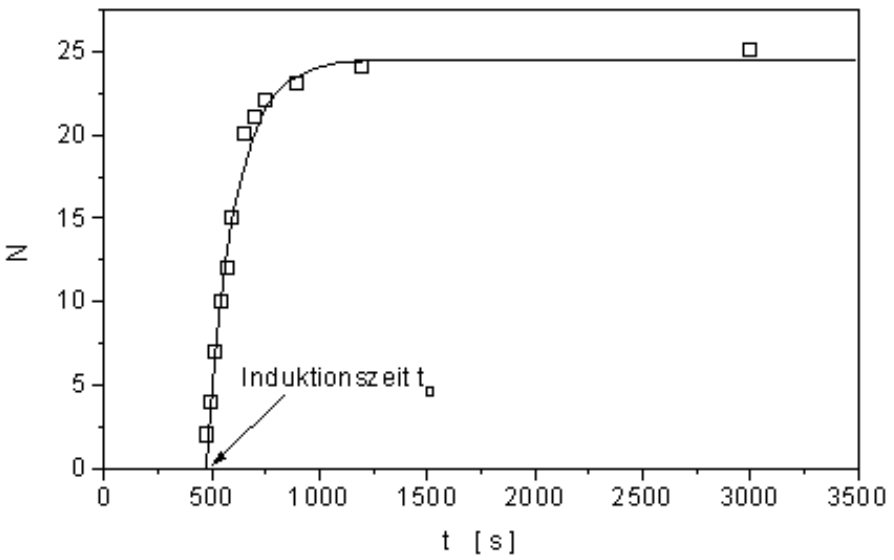

Abb. 6.1: Zeitlicher Verlauf der Keimbildung: Die durchgezogene Linie stellt die Keimzahl als Funktion der Zeit gemäß Gl. 4.1 dar, der Schnittpunkt mit der Zeitachse bezeichnet die Induktionszeit t_0 (□: experimentelle Keimzahl zum Zeitpunkt t).

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 Extrapolation[2] 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.

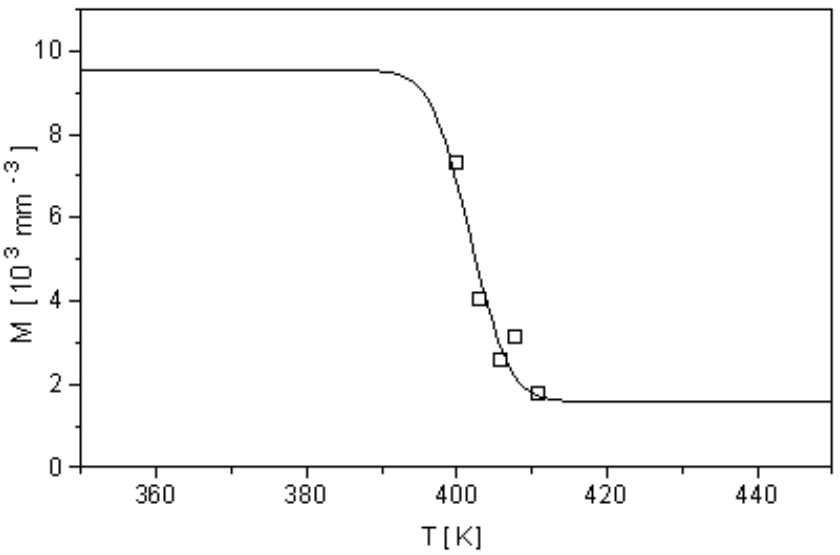

Abb. 6.2: Extrapolation zur heterogenen Sättigungskeimdichte M_0 für das System iPP. Die durchgezogene Linie (—) stellt die Extrapolation auf die Sättigungskeimdichte gemäß Gl. 4.5 dar (□: experimentell bestimmte Keimdichte M für die jeweilige isotherme Kristallisationstemperatur).

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 extrapolierter 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 Tempertemperaturen 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.

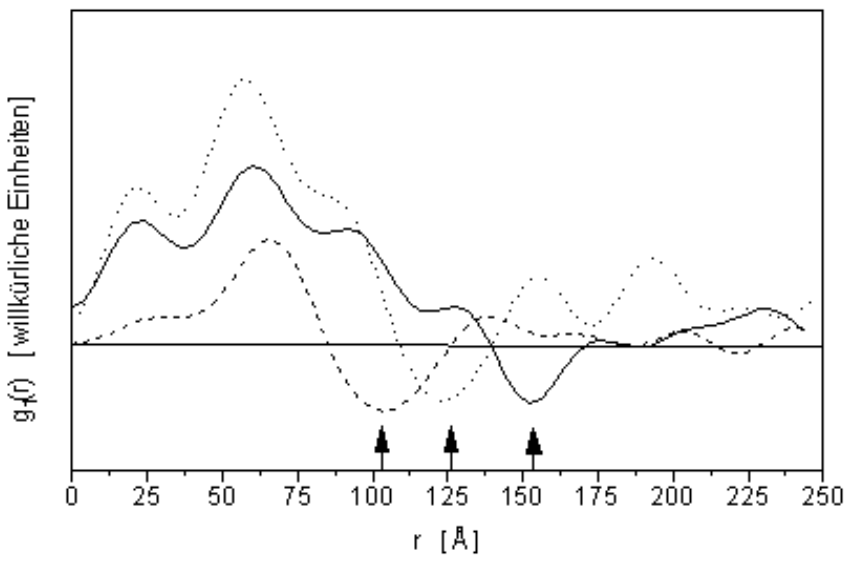

Abb. 6.3: Grenzflächenverteilungsfunktionen unterschiedlicher iPP-Proben: langsam abgekühlt (—), schnell abgekühlt (– – –) und industriell gefertigt (· · ·). Die Pfeile zeigen die jeweilige Lage der Langperiode.

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

[a]Die 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.

[c]Die Proben iPP(A) und iPP/HDPE(A) sind mechanisch gemischt und nach dem Schmelzpressen rasch in kaltem Wasser abgekühlt.

[d]Es wurden keine weiteren Clusterstrukturen aufgelöst.

[e]Mechanisch gemischt, anschließend Spritzgußverfahren.

In Abb. 6.3 sind die Grenzflächenverteilungsfunktionen dreier unterschiedlich hergestellter und mit unterschiedlichen Abkühlraten auskristallisierter iPP-Proben[3] 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].

[3]Siehe 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_a 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].

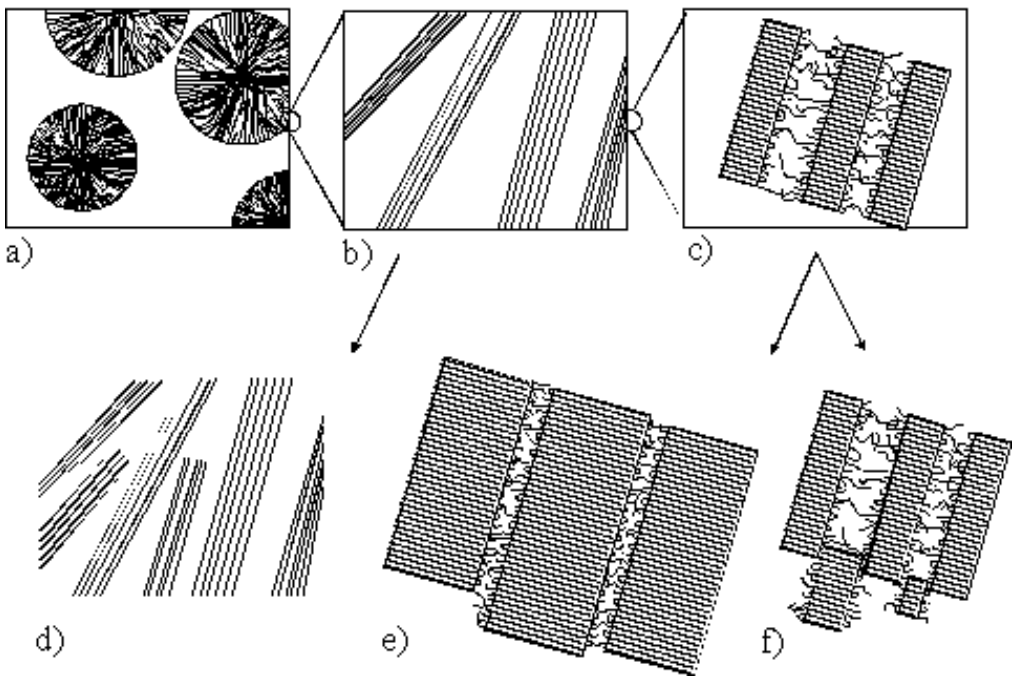

Abb. 6.4: a) - c) zeigen die durch die primäre Kristallisation gebildeten Strukturen: a) sphärolithische Überstrukturen, b) interfribrillare Zwischenräume und c) Lamellencluster. d) - f) zeigen die während der sekundären Kristallisation auftretenden strukturellen Änderungen: d) Bildung neuer Lamellenstapel, 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 Stapelhöhe[4] 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.

[4]Die 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 sekundundärer 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.

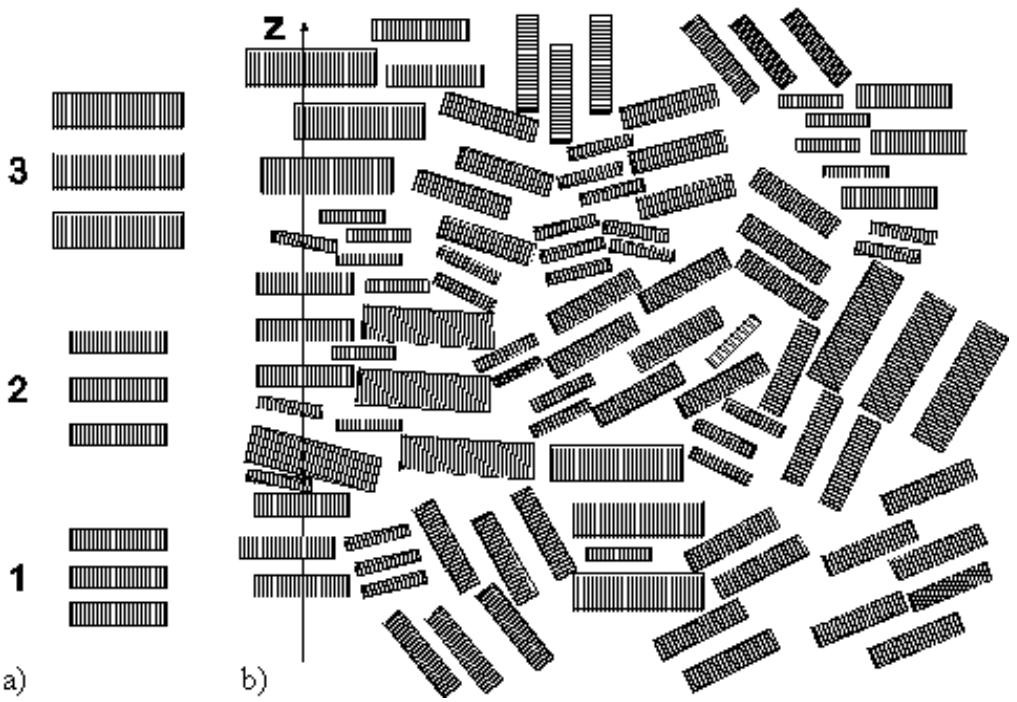

Abb. 6.5: Erweitertes lamellares Überstrukturmodell der iPP-Matrix: a) die drei individuellen Cluster 1, 2 und 3, b) ihre gemäß dem erweiterten Lamellenclustermodell reale Anordnung in der iPP-Matrix, z gibt die Richtung des primären Röntgenstrahls an.

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 amourphous phase* zur Folge [196, 198]. Die vielen kleinen Kristallite führen zu einem relativ hohen Anteil amorphen Materials an den Wachstumsflächen. Der Kristallisationsprozeß wird jedoch durch das Abschrecken behindert, so daß dieser Anteil amorphen Materials 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 Weitwinkelröntgenstreukurven 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 vorliegenden 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 ausgeschlossenen 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 Umordung bzw. Neuordnung der Molekülketten an der Phasengrenze be-

zieht auch die Nichtgleichgewichts-Konformationszustände der Ketten in der Schmelze aufgrund der sogenannten Reflexionsbedingung[5] 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

[5] Da 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.

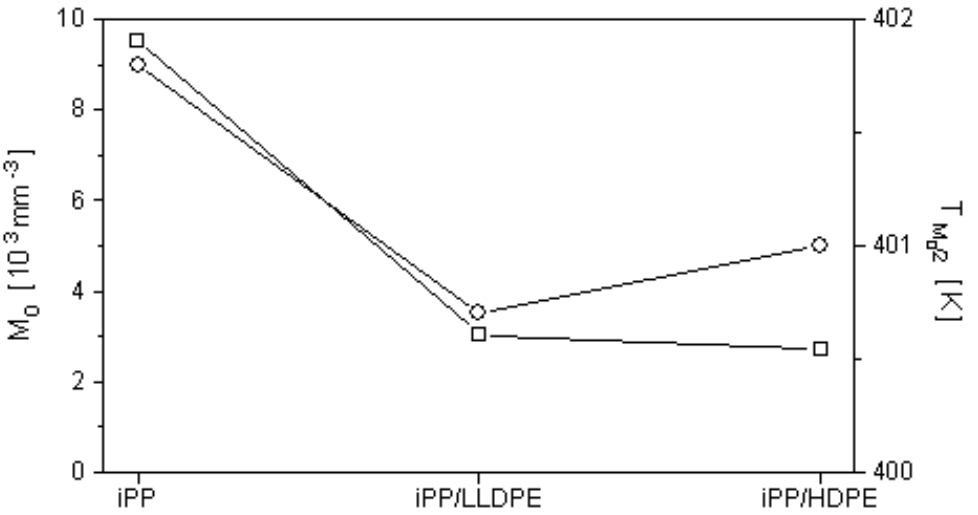

Abb. 6.6: Sättigungskeimdichte M_0 und zugehörige Temperatur $T_{G_{max}}$ der iPP-Matrix für die Ausgangssysteme iPP, iPP/LLDPE und iPP/HDPE (□: M_0, ○: $T_{M_0/2}$).

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 $\geq$ 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 μm auf 1,4 μm führt zu einer deutlichen Herabsetzung des Einflusses. Auch zeigt sich eine starke Temperaturabhängigkeit. Erst bei Kristallisationstemperaturen T $\leq$ 398 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 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 Wachstunsrate G_{max} der iPP-Sphärolite bestimmt:

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

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 $1,12 - 1,38 \cdot 10^{-11}\ J^2cm^{-4}$ und stimmen gut mit unseren Werten für die Ausgangssysteme überein ($\sigma\bar{\sigma}_e = 1,2610^{-11} J^4cm^{-4}$) [150, 142].

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

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

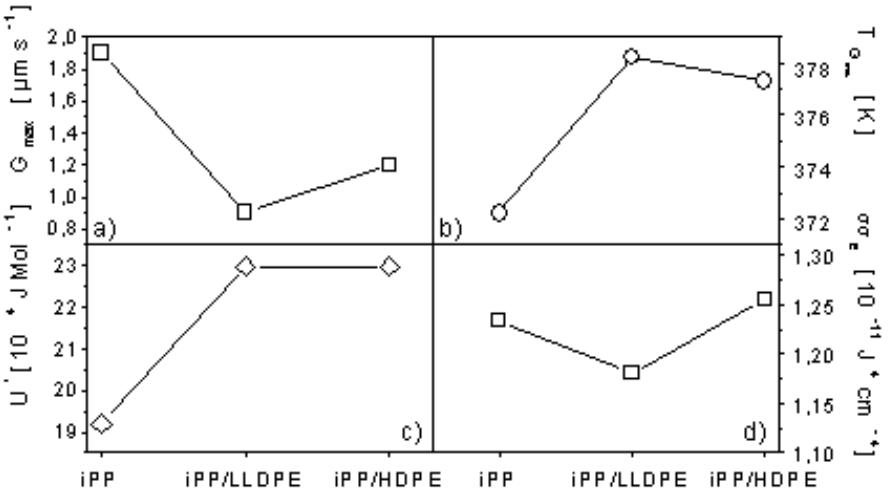

Abb. 6.7: a) Maximale Wachstumsrate der iPP-Sphärolithe G_{max} (□), b) zugehörige Temperatur $T_{G_{max}}$ (◯), c) Aktivierungsenergie U^* des Transport-Terms (◇) und d) Produkt der Grenzflächenenergien $\sigma\sigma_e$ (△) für iPP, iPP/LLDPE und iPP/HDPE.

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 $T_\gamma(LLDPE) < T_\gamma(HDPE)$. Dies kann durch die strukturellen Unterschiede der beiden PE-Typen erkärt 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-

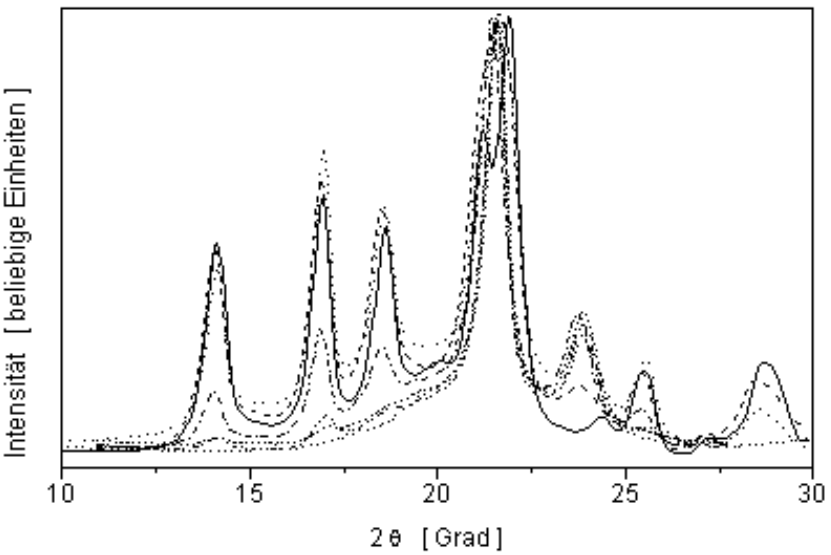

Abb. 6.8: Weitwinkelröntgenspektrum des Blends iPP/LLDPE mit unterschiedlichem LLDPE-Anteil. iPP/LLDPE 100/0 Gew.-%(——), 90/10 Gew.-%(– – –), 80/20 Gew.-%(· · ·), 50/50 Gew.-%(– · –·), 20/80 Gew.-%(– · · – ·), 10/90 Gew.-%(– – –) und 0/100 Gew.-%(··).

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)$\cdot 10^4$ $gmol^{-1}$) 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.

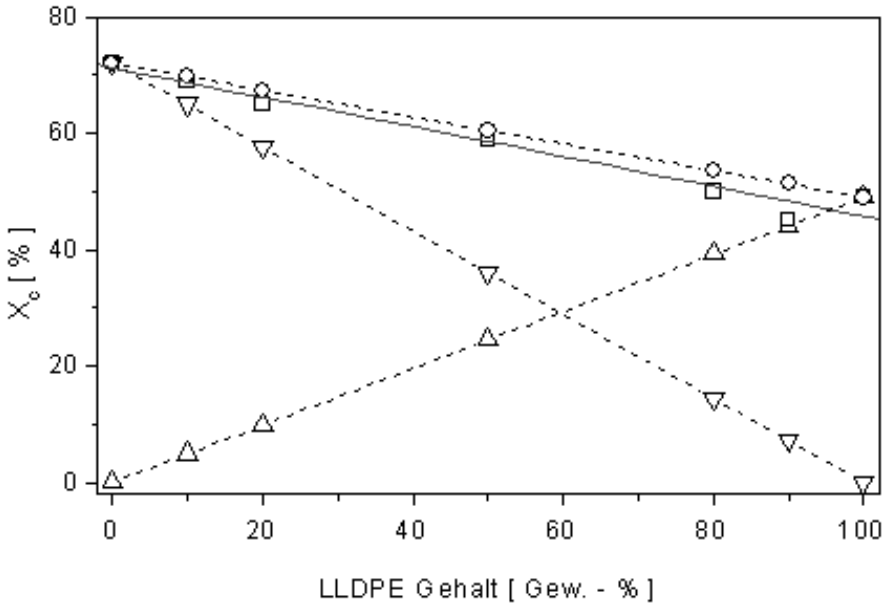

Abb. 6.9: Experimentell bestimmter Volumen-Kristallanteil X_c (□) des Blends iPP/LLDPE, berechneter Kristallanteil der PE-Phase (△), berechneter Kristallanteil der iPP-Phase (▽), Summe des Kristallanteils der iPP- und PE-Phase (○) als Funktion des LLDPE-Gehalts.

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 μm 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 initiierende 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.

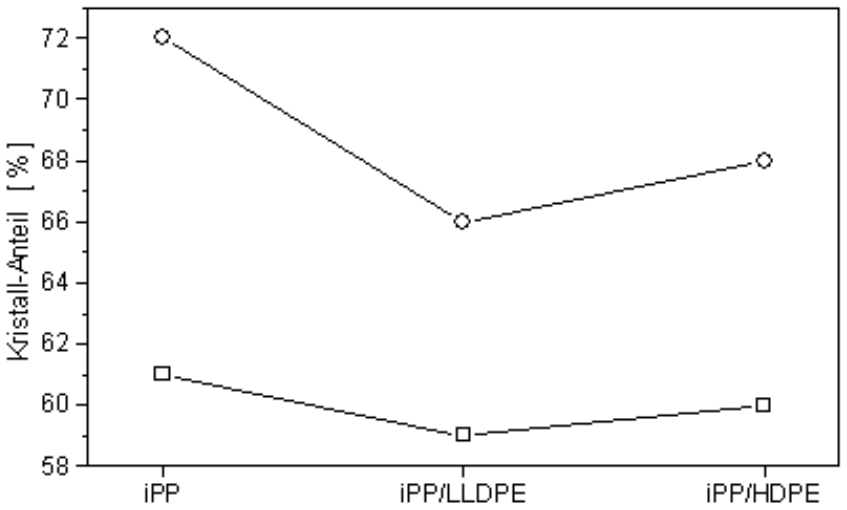

Abb. 6.10: Vergleich von Volumenkristall-Anteil X_c (◯) und linearem Kristallanteil X_l (□) der Referenzproben iPP, iPP/LLDPE und iPP/HDPE.

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 Keimbildungshalbwertzeit 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.

Bartzcak 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.

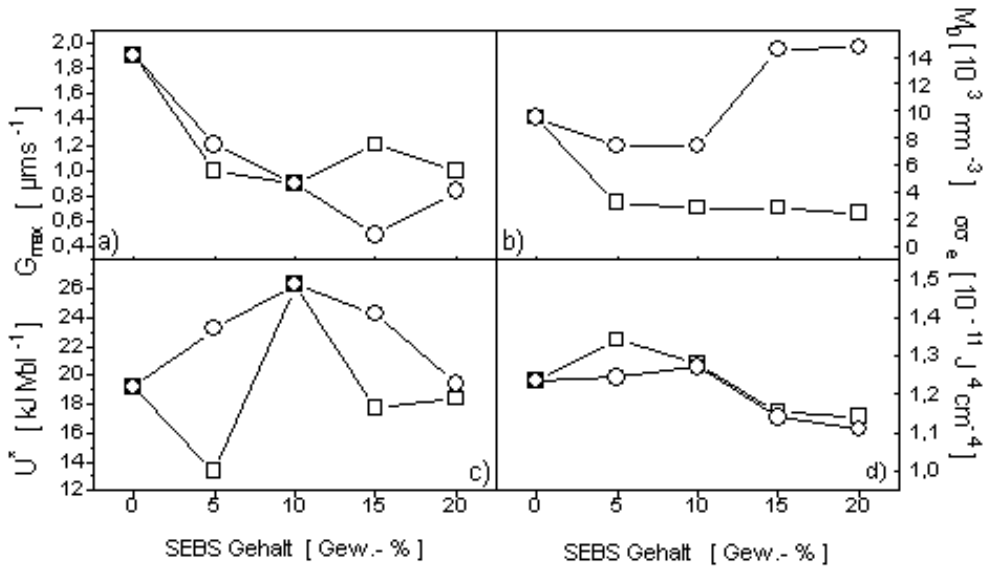

Abb. 6.11: Extrapolierte Größen für das Blend iPP/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts: a) Maximale Wachstumsrate der iPP-Sphärolithe G_{max}, b) Sättigungskeimdichte M_0 der iPP-Matrix, c) Aktivierungsenergie U^* des Transportterms und d) Produkt der Grenzflächenenergien $\sigma\sigma_e$ (□: f-SEBS, ◯: 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 $\approx 7 \cdot 10^4 gmol^{-1}$) 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 $\approx 1,6 \cdot 10^6 gmol^{-1}$) 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 $\approx 3,5 \cdot 10^6 gmol^{-1}$) 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 ($G = const.$) 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 bestätigt[7]. Die Zugabe des SEBS führt im Mittel zu ei-

[7]Ein U^* analoger Wert, $C_1 R$, 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(iPP) und T_g(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 μm. 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(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(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 Prozesse[8] 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

[8] Es 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.

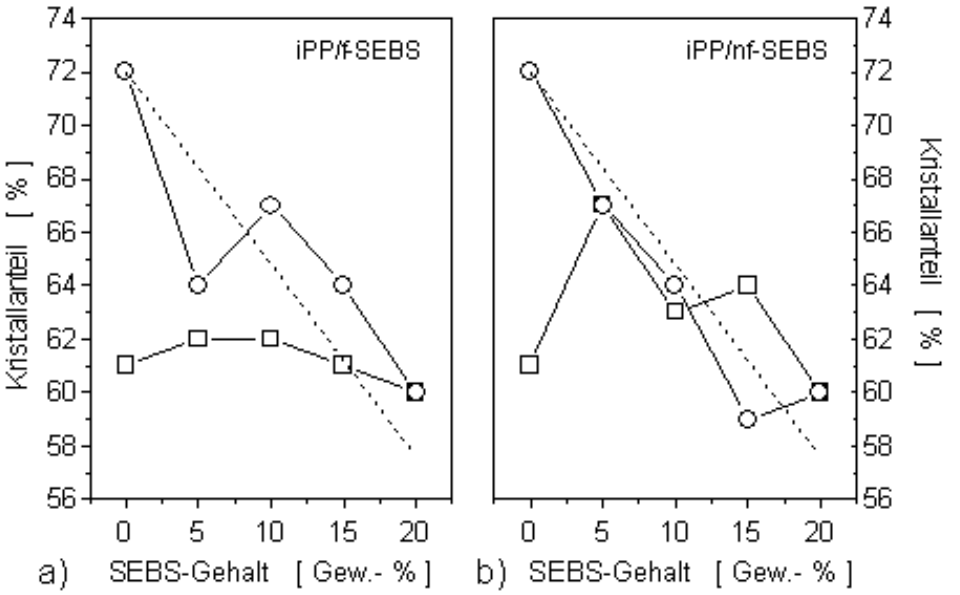

Abb. 6.12: Innerer Kristall-Anteil X_l (□), Volumenkristall-Anteil X_c (◯) und erwarteter Kristallanteil X_c^{theo} (– – –) a) für das Blend iPP/f-SEBS und b) iPP/nf-SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

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 sind[9].

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 Gitterstörungs-

[9] Aufgrund des anionischen Polymerisationsprozeesses 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.

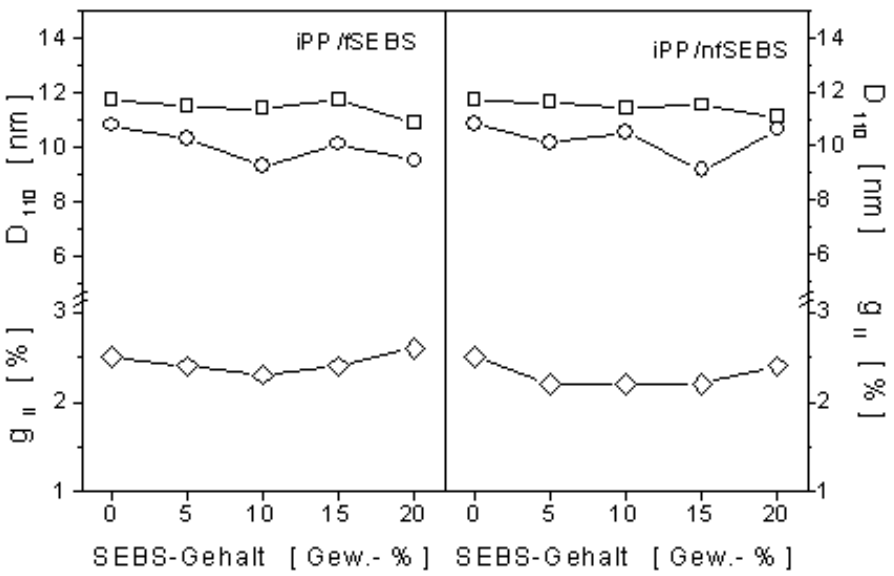

Abb. 6.13: Mosaikblockgröße D_{110} in (110)-Richtung sowie Gitterstörungsparameter g_{II} für die iPP-Struktur als Funktion des SEBS-Gehalts (D^H_{110} nach *Hosemann*: □, D^S_{110} nach *Scherrer*: ◯, g_{II}: ◇).

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.

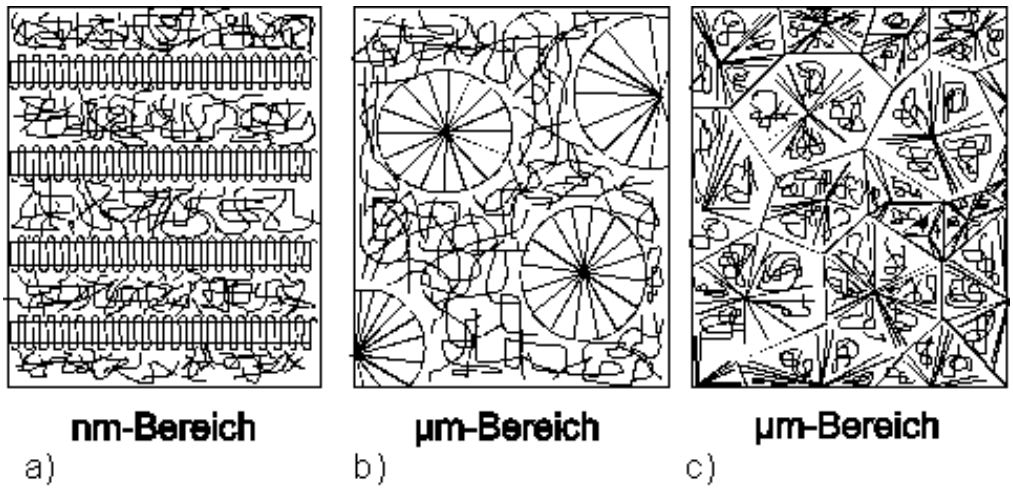

Abb. 6.14: Verschiedene Möglichkeiten der Lokalisation der Minorkomponente A in einem heterogenen Polymerblend A/C: a) interlamellar, b) intersphärolithisch und c) interfibrillar.

Die Diffusionsrate der SEBS-Kompomente 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 μm, 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 zunehmenden 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 erläutert[10]. 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

[10] Auf 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.

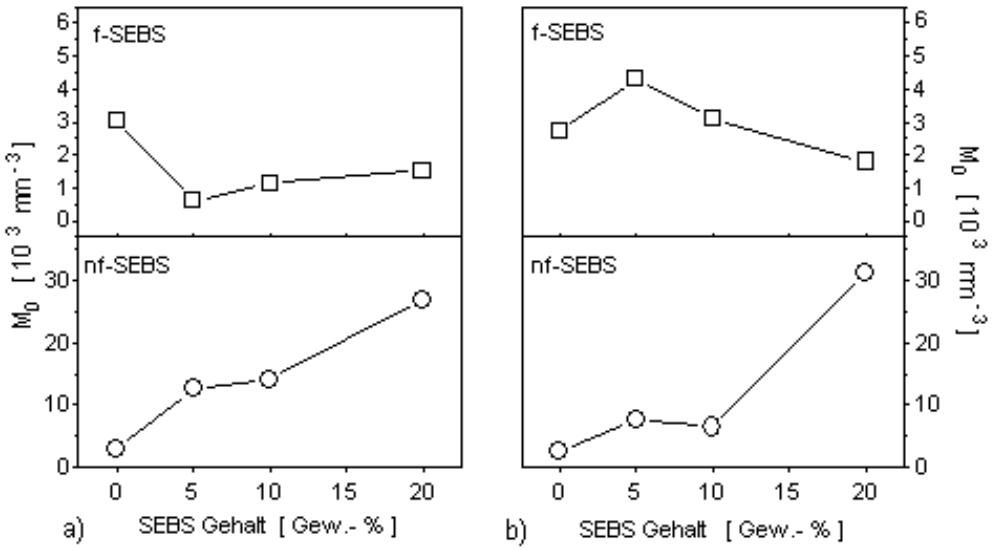

Abb. 6.15: Sättigungskeimdichte M_0 der iPP-Matrix für die Blends iPP/PE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts: a) iPP/LLDPE/SEBS, b) iPP/HDPE/SEBS (□: f-SEBS, ○: nf-SEBS).

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 Grenzvolumen, 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(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 de 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 Verdrängungssprozesse 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

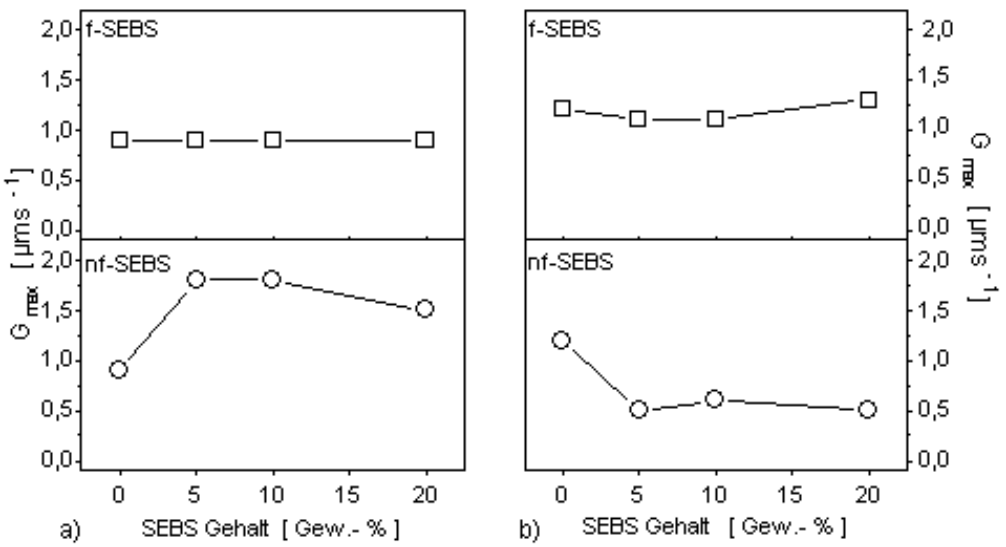

Abb. 6.16: Maximale Wachstumsrate G_{max} der iPP-Sphärolithe für die Blends iPP/PE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts: a) iPP/LLDPE/SEBS, b) iPP/HDPE/SEBS (□: f-SEBS, ◯: nf-SEBS).

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 kristallisationsfähigem 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

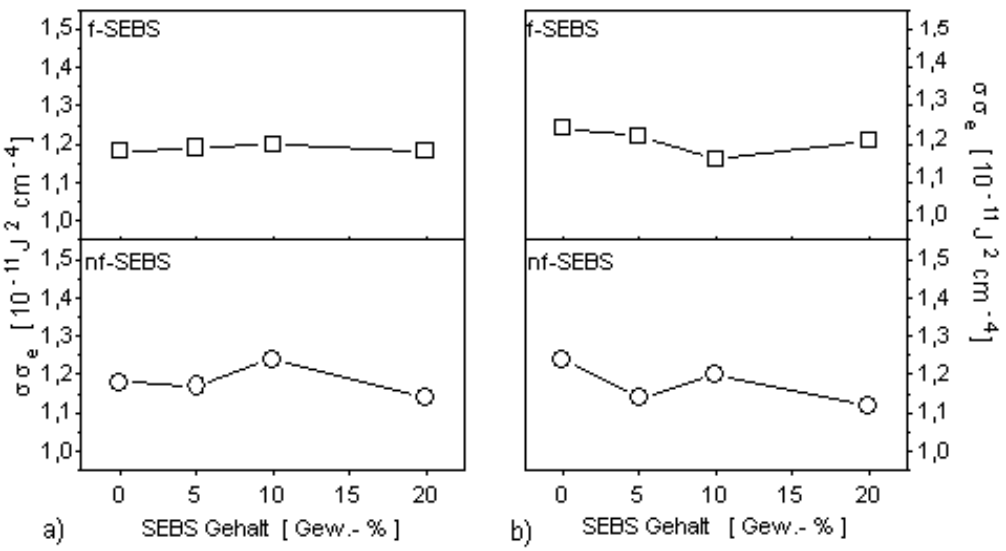

Abb. 6.17: Produkt der Grenzflächenenergien $\sigma\sigma_e$ für die Blends iPP/PE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts: a) iPP/LLDPE/SEBS, b) iPP/HDPE/SEBS (□: f-SEBS, ◯: nf-SEBS).

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 extrapolierter 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_γ(HDPE) gegenüber T_γ(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_γ(HDPE) zu niedrigeren Temperaturen. Die monotone Abnahme von T_γ(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(SEBS) aber nahezu unbeeinflußt lassen? Eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen den Styroldomänen und den PE-Sequenzen ist unwahrscheinlich[11]. Es wird daher von einer Wechselwirkung zwischen den EB-Blöcken und den PE-Sequenzen ausgegangen. Die mittlere Grenzschichtdicke einer fiktiven[12] 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 SEBS[13] sowie in den Relaxationspektren 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-

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

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

[13] In 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 $b = 5-7\mathring{A}$ [267, 268]. Die Temperaturen der γ-Relaxation der PE-Phase bei Zugabe von f-SEBS liegen oberhalb den T_γ(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_γ(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(iPP) gegenüber dem Ausgangssystem iPP nahezu konstant bleibt, nimmt in den ternären Blends iPP/PE/SEBS T_g(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(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(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(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(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(iPP)-Werte in Abhängigkeit vom PE-Typ erklärt werden. In dem Blend iPP/LLDPE/SEBS liegen die T_g(iPP)-Werte bei Zugabe von f-SEBS oberhalb der T_g(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-

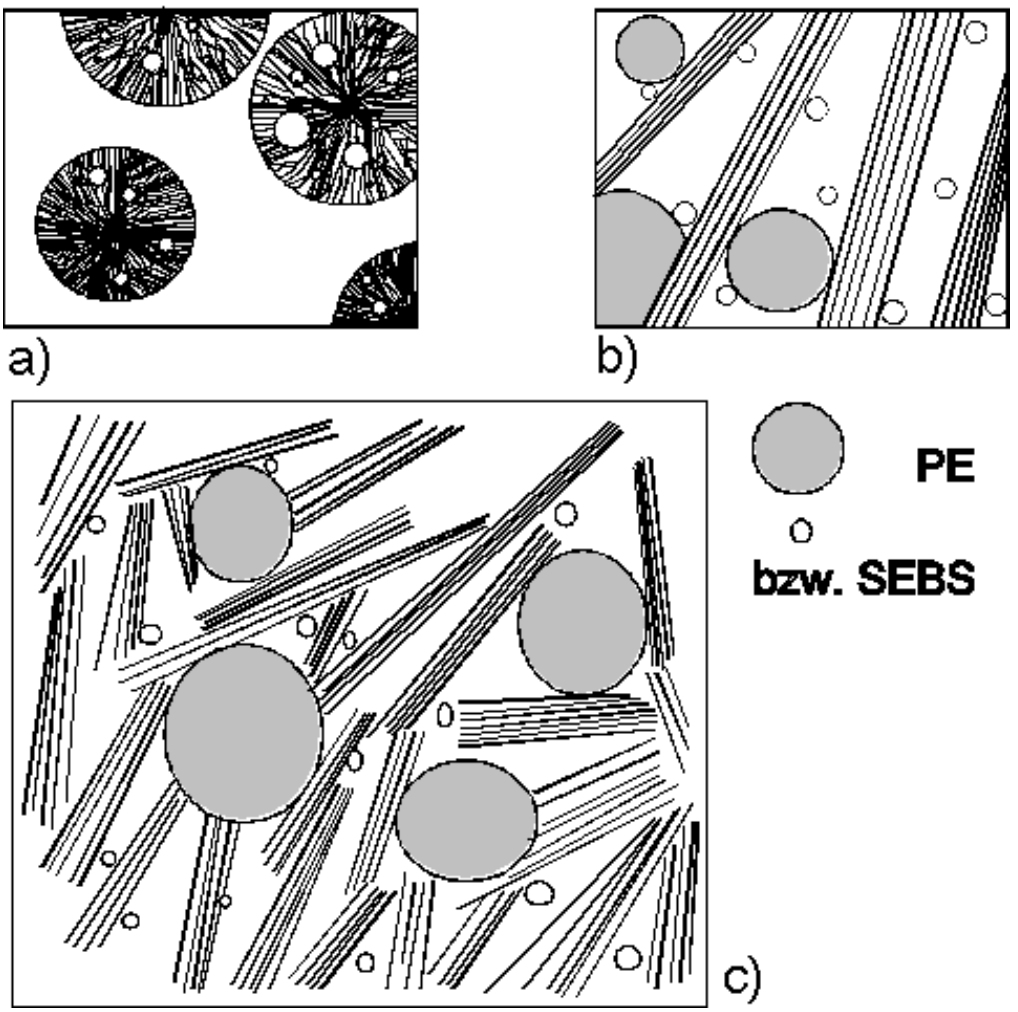

Abb. 6.18: a) interfibrillare Verteilung der PE- und SEBS-Phase in den iPP-Sphärolithen, b) interfibrillar verteilte PE- und SEBS-Phase in der durch die primäre Kristallisation ausgebildeten lamellaren Übestruktur und c) Einbau weiterer lamellarer Strukturen während der sekundären Kristallisation (b)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

nitäten aus der iPP-Phase kompensiert.

- Das Verhalten der Keimdichte M weist auf 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.

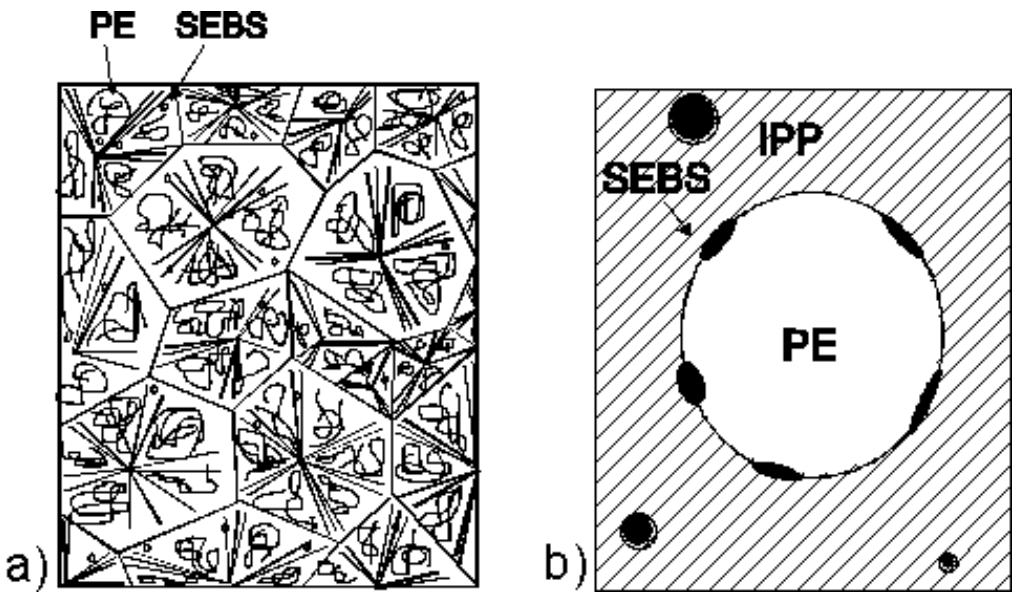

Abb. 6.19: Lokalisierung des SEBS in dem ternären Blend iPP/PE/SEBS: a) interfibrillare Verteilung der PE- und SEBS-Phase in der sphärolithischen Überstruktur der iPP-Matrix, b) Lokalisierung des SEBS in der iPP/PE-Phasengrenze (stark vergrößert).

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(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(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 Lamellenclusterstrukter 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 adhäsionskonrolliertes 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 werden[14].

Die Schälfestigkeit der Modellgrenzflächen wurde mit dem 90^0-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 Schreiberausdrucks bestimmt. Der Schälwiderstand p_r wurde gemaß 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 Schälversuche[15] sind in Abb. 6.20 dargestellt. Die nichtmodifizierten Grenzflächen iPP/iPP und HDPE/HDPE besitzen einen sehr niedrigen Schälwiderstand $p_r \approx 5 \cdot 10^{-3}\ Nmm^{-1}$. 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 $1 \cdot 10^{-1} Nmm^{-1}$, die

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

[15] Herrn 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 $2,6 \cdot 10^{-1}\ Nmm^{-1}$, für HDPE-f-SEBS fast doppelt so hoch ($p_r \approx 5 \cdot 10^{-1}\ Nmm^{-1}$).

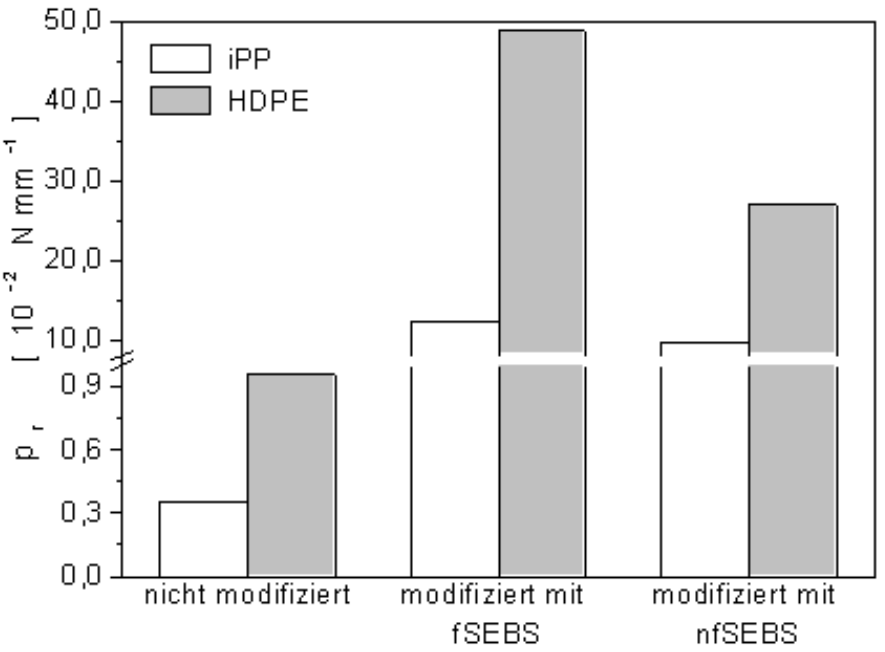

Abb. 6.20: Schälwiderstand p_r der Modellgrenzflächen A-X/A (A = iPP, HDPE, X = f-SEBS, nf-SEBS) nach DIN 53282 [237].

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, das 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].

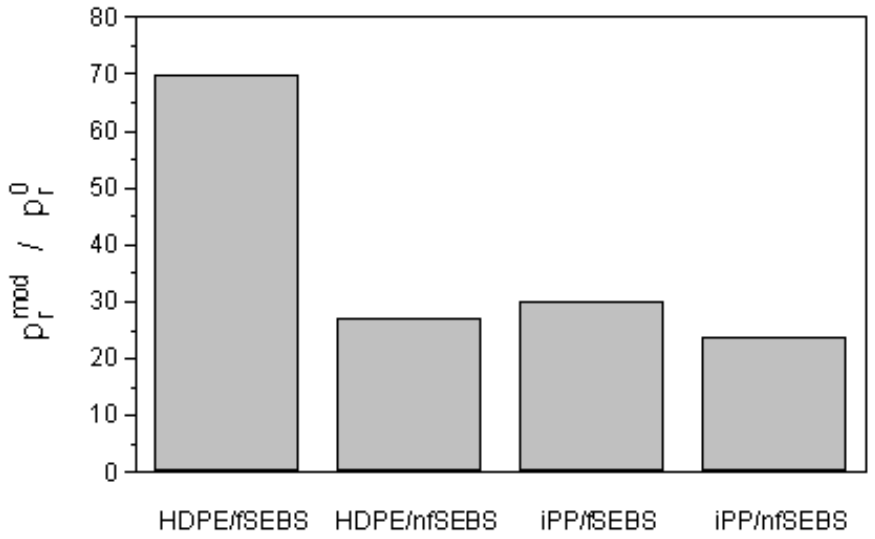

Abb. 6.21: Relative Zunahme p_r^{mod}/p_r^0 des Schälwiderstandes p_r der Modellgrenzflächen (p_r^{mod} Schälwiderstand der modifizierten und p_r^0 der unmodifizierten Modellgrenzfläche).

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 weißt 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.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, wie die Zugabe eines zusätzlichen Polymers, eines **S**tyrol-**E**thylen/**B**utylen-**S**tyrol Triblock-Copolymers (SEBS), als sogenannter Verträglichkeitsmacher die Eigenschaften eines thermodynamisch unmischbaren Polymersystems[1] aus **i**sotaktischem **P**oly**p**ropylen (iPP) und **P**oly**e**thylen (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

[1] Thermodynamisch 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 PEs 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.

Literaturverzeichnis

[1] *Polymer Blends, Bd. 1*, (Hrgs.: D. R. Paul, S. Newman), Academic Press, New York **1978**.

[2] *Polymer Blends, Bd. 2*, (Hrgs.: D. R. Paul, S. Newman), Academic Press, New York **1978**.

[3] L. A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*, Hanser Publishers, New York **1990**.

[4] *Multiphase Polymers: Blends and Ionomers*, (Hrgs.: L. A. Utracki, R. A. Weiss), ACS Symposium Series 395, American Chemical Society, Washington, DC **1989**.

[5] *Polypropylene: Structure, blends and composites Bd. 2*, (Hrg.: J. Karger-Kocsis), Chapman and Hall, London **1995**.

[6] A. Lovinger, M. Wiliams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1703 (1980).

[7] D. W. Bartlett, J. W. Barlow, D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2351 (1982).

[8] O. F. Noel, J. F. Carley, *Polym. Eng. Sci.*, **15(2)**, 117 (1975).

[9] J. W. Teh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 605 (1983).

[10] R. Fayt, R. Jerome, P. Teyssie, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **27**, 775 (1989).

[11] R. Fayt, R. Jerome, P. Teyssie, *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. I*, **19**, 79 (1981).

[12] A. P. Plochocki, S. S. Dagli, R. D. Andrews, *Polym. Eng. Sci.*, **30(12)**, 741 (1990).

[13] D. R. Paul in *Polymer Blends Bd. 2*, (Hrgs.: D. R. Paul, S. Newman), Kap. 12, Academic Press, New York **1978**.

[14] G. Maglio, R. Palumbo in *Proceedings of the Second Polish-Italien Joint Seminar on Multicomponent Polymeric Systems, Sep. 1982 in Lodz, Poland*, (Hrgs.: M. Kryszewski, A. Galeski, E. Martuscelli) Plenum Press, New York **1984**.

[15] R. Fayt, R. Jerome, P. Teyssie, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **19**, 1269 (1981).

[16] R. Fayt, R. Jerome, P. Teyssie, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **20**, 2209 (1982).

[17] R. Fayt, R. Jerome, P. Teyssie, *Makromol. Chem.*, **187**, 837 (1986).

[18] G. H. Michler, *Kunststoff-Mikromechanik: Morpholohie, Deformations- und Bruchmechanismen*, Carl Hanser Verlag, München **1992**.

[19] J. J. Elmendorp, *Dissertation*, Technische Hochschule Delft, Niederlande **1986**.

[20] V. Flaris, *Dissertation*, Universität Melbourne, Australien **1993**.

[21] A. K. Gupta, S. N. Purwar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1799 (1985).

[22] M.C. Schwarz, J.W. Barlow, D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.,* **37**, 403 (1989).

[23] K.R. Srinivasan, J.K. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.,* **53**, 1 (1994).

[24] D. W. Bartlett, D. R. Paul, J. W. Barlow, *Modern Plastics*, **58(12)**, 60 (1981).

[25] T. Appleby, F. Cser, G. Moad, E. Rizzardo, C. Stavropoulos, *Polymer Bulletin*, **32**, 479 (1994).

[26] V. Flaris, M. D. Zipper, G. P. Simon, A. J. Hill, *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 125 (1993).

[27] D. R. Paul in *Thermoplastic Elastomers: A comprehensive Review*, (Hrgs.: N. R. Legge, G. Holden, H. E. Schroeder) Kap. 12/6, Hanser Publisher, New York **1987**.

[28] N.N., *Technical Bulletin SC*, 165-177, Shell Chemical Company, Houston TX (1987).

[29] A.L. Bull, G. Holden, *J. Elastomers and Plastics*, **9**, 281 (1977).

[30] T. D. Traugott, J. W. Barlow, D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2947 (1983).

[31] U. Plawky, W. Wenig, *Structure Development during Polymer Processing*, EPS Conference on Macromolecular Physics (Bd. 18C), Eindhoven (Niderlande), July 4-7, **1994**.

[32] U. Plawky, W. Wenig, *13th IUPAC conference on chemical thermodynamics*, Clermont-Ferrand, France July 17-22, **1994**.

[33] U. Plawky, W. Wenig, *Macromol. Sympos.*, **102**, 183-190 (1996).

[34] U. Plawky, M. Schlabs, W. Wenig, *J. Appl. Polym. Sci.,* **59**, 1891-1896 (1996).

[35] I.C. Sanchez in *Polymer Compatibility and Incompatibility: Principles and Practices* (Hrg.: K. Solc), MMI Press Symposium Series; Harwood Academic Publishers New York **1982**.

[36] B. Löwenhaupt, A. Steurer, G.P. Hellmannn, Y. Gallot, *Macromolecules*, **27**, 908 (1994).

[37] G.E. Molau, *Kolloid Z. Z. Polym.*, **238**, 493 (1970).

[38] J. Noolandi, K. M. Hong, *Macromolecules*, **15**, 482 (1982).

[39] J. Noolandi, K. M. Hong, *Macromolecules*, **17**, 1531 (1984).

[40] M.D. Whitmore, J. Noolandi, *Macromolecules*, **18**, 657 (1985).

[41] W.P. Gergen, R.G. Lutz, S. Davison in *Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review* (Hrg.: N.R. Legge, G.Holden und H.E. Schroeder), Kap. 14, Carl Hanser Verlag München **1987**.

[42] D.J. Meier in *Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review* (Hrg.: N.R. Legge, G.Holden und H.E. Schroeder), Kap. 11, Carl Hanser Verlag München **1987**.

[43] S. Krause in *Polymer Blends, Bd. 1* (Hrgs.: D. R. Paul, S. Newman), Kap. 2, Academic Press, New York **1978**.

[44] L. A. Utracki in *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*, Kap. 2.3, Hanser Publishers, New York **1990**.

[45] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York **1953**.

[46] O. Olabisi, L.M. Robeson, M.T. Shaw, *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press New York **1979**.

[47] P.J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **10**, 51 (1942).

[48] M. Huggins, *J. Phys. Chem.*, **46**, 151 (1942).

[49] R.P. Wool, *Polymer Interfaces: Structure and Strength* Hanser Verlag München **1995**.

[50] J.H. Hildebrand, R.L. Scott *The Solubility of Non-Electrolytes*, Dover, New York **1964**.

[51] S. Wu in *Polymer Blends, Bd. 1* (Hrgs.: D. R. Paul, S. Newman), Kap. 6, Academic Press, New York **1978**.

[52] J. Nolaandi, *Polym. Eng. Sci.,* **24**, 70 (1984).

[53] I.C. Sanchez, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 79 (1984).

[54] E. Helfand in *Polymer Compatibility and Incompatibility: Principles and Practices: Polymer Interfaces* (Hrg.: K. Solc), MMI Press Symposium Series, Harwood Academic Publishers New York **1982** .

[55] L. Bohn, *Rubber Chem. Technol.,* **41**, 495 (1968).

[56] G. Helfand, Y. Tagami, *Polym. Lett.,* **9**, 741 (1971).

[57] G. Helfand, Y. Tagami, *J. Chem. Phys.,* **56**, 3592 (1972).

[58] G. Helfand, A.M. Sapse, *J. Chem. Phys.,* **62**, 1327 (1975).

[59] G. Helfand, *J. Chem. Phys.,* **63**, 2192 (1975).

[60] G. Helfand, *Macromolecules,* **9**, 307 (1976).

[61] G. Helfand, T.A. Weber, *Macromolecules,* **9**, 311 (1976).

[62] E. Helfand in *Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks*, (Hrg.: L.H. Sperling), Plenum Press New York **1974**.

[63] P. Smith, M. Hara, A. Eisenberg in *Current Topics in Polymer Science, Bd. 2: Rheology and Polymer Processing/Multiphase Systems*, (Hrg.: R.M. Ottenbrite, L.A. Utracki, S. Inoue), Carl Hanser Verlag München Wien New York **1987**.

[64] A.V. Tobolski, M.C. Shen, *J. Chem. Phys.,* **67**, 1886 (1963).

[65] T.R. Earnest, W.J. MacKnight, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.,* **16**, 143 (1978).

[66] E.P. Otocka, F.R. Eirich, *J. Polym. Sci., Part A-2,* **6**, 921 (1968).

[67] E.P. Otocka, F.R. Eirich, *J. Polym. Sci., Part A-2,* **6**, 933 (1968).

[68] K.C. Frisch in *Polymer Alloys: Blends, Blocks, Grafts and Interpenetrating Networks*, (Hrg.: D. Klemper, K.C. Frisch) Plenum Press New York **1977**.

[69] S. van der Ven, *Polypropylene and other Polyolefins*, Kap. 6, Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam Niederlande **1990**.

[70] P. Galli, S. Danesi, T. Simonazzi, *Polym. Eng. Sci.,* **24**, 544 (1984).

[71] L. D'Orazio, R. Greco, C. Mancarella, *Polym. Eng. Sci.* **22**, 536 (1982).

[72] H.K. Ficker, D.A. Walker, *Plast. Rub. Process. Appl.* **14**, 103 (1990).

[73] P. Galli, J.C. Haylock, T. Simonazzi in *Polypropylene: Structure, blends and composites* (Hrsg. J. Karger-Kocsis), Bd. 2 Kap. 1, Chapman & Hall London **1995**.

[74] S.N. Sathe, G.S.S. Rao, S. Devi, *J. Appl. Polym. Sci.,* **53**, 239 (1994).

[75] R.E. Taylor-Smith, R.A. Register, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed.,* **53**, 239 (1994).

[76] S.P. Ting, B.J. Bulkin, E.M. Pearce, T.K. Kwei, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.,* **19**, 1451 (1991).

[77] D.R. Paul, J.W. Barlow, *A.C.S., Div. Org. Coat. Plas. Chem. Prepr.* **40**, 745 (1979).

[78] B. Wunderlich *Macromolecular Physics Bd. 2: Crystal Nucleation, Growth, Annealing* Academic Press, New York, San Fransisco, London **1976**.

[79] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3701 (1955).

[80] J.G. Fatou in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* Supplement Volume, Wiley & Sons Interscience Publication New York **1989**.

[81] P.J. Phillips, *Rep. Prog. Phys.* **53**, 549 (1990).

[82] K. Armitstead, G. Goldbeck-Wood in *Advances in Polymer Science*, Bd. 100, Springer-Verlag Berlin Heidelberg **1992**.

[83] F.L. Binsbergen, *Kolloid-Z. u. Z. Polym.,* **237**, 289 (1970).

[84] F.L. Binsbergen, *Kolloid-Z. u. Z. Polym.,* **238**, 389 (1970).

[85] F.L. Binsbergen, *Polymer,* **11**, 253 (1970).

[86] F.L. Binsbergen, B.G.M. de Lange, *Polymer,* **11**, 309 (1970).

[87] F.L. Binsbergen, *J. Polym. Sci.,* **11**, 117 (1973).

[88] J.P. Mercier, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 270, (1990).

[89] K.-H. Moos, B.-J. Jungnickel, *Angew. Makromol. Chem.,* **132**, 135 (1985).

[90] D. Turnbull, J.C. Fisher, *J. Chem. Phys.*, **17**, 71 (1945).

[91] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley and Sons, New York **1980**.

[92] L. Mandelkern *Crystallisation of Polymers*, McGraw-Hill Inc., New York 1964.

[93] Z. Bartczak, A. Galeski, N.P. Krasnikova, *Polymer* **28**, 1627 (1987).

[94] J. Varga, *J. Mat. Sci.,* **27**, 2557 (1992).

[95] S.N. Omenyi, A.W. Neumann, *J. Appl. Phys.,* **47**, 3956 (1976).

[96] S.N. Omenyi, A.W. Neumann, *J. Appl. Phys.,* **47**, 3956 (1976).

[97] S.N. Omenyi, A.W. Neumann, C.J. van Oss, *J. Appl. Phys.,* **52**, 789 (1981).

[98] S.N. Omenyi, A.W. Neumann, W.W. Martin, G.M. Lespinard, R.P. Smith, *J. Appl. Phys.,* **52**, 796 (1981).

[99] Z. Bartczak, A. Galeski, E. Martuscelli, *Polym. Eng. Sci.,* **24**, 1155 (1984).

[100] A. Galeski, M. Pracella, E. Martuscelli, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.,* **22**, 739 (1984).

[101] J. Boon, J.M. Azcue, *J. Polym. Sci.,* **A2**, 885 (1968).

[102] T.G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.,* **1**, 123 (1956).

[103] B.S. Hsiao, B.B. Sauer *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.,* **31**, 901 (1993).

[104] G.C. Alfonso, T.P. Russell, *Macromolecules,* **19**, 1143 (1986).

[105] L.H. Sperling *Introduction to Physical polymer Science* John Wiley & Sons New York **1986**.

[106] A.N. Kolmogoroff, *Izvest. Akad. Nauk. SSR, Ser. Math.,* **1**, 335 (1937).

[107] W.A. Johnson, R.F. Mehl, *Trans. AIME,* **135**, 416 (1939).

[108] M. Avrami, *J. Chem. Phys.,* **7**, 1103 (1939); **ibid 8**, 212 (1940); **ibid 9**, 177 (1941).

[109] U.R. Evans, *Trans. Faraday Soc.* **41**, 365 (1945).

[110] M.C. Tobin, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.,* **12**, 399 (1974); **ibid 14**, 2253 (1976); **ibid 15**, 2269 (1977).

[111] N. Billon, J.M. Escleine, J.M. Haudin, *Colloid Polym. Sci.,* **267**, 668 (1989).

[112] N. Billon, J.M. Haudin, *Colloid Polym. Sci.,* **271**, 343 (1993).

[113] A. Wasiak, *Chemtracts - Macromolecular Chemistry,* **2**, 211 (1991).

[114] A. Ziabicki, *Colloid Polym. Sci.,* **252**, 433 (1974).

[115] R.D. Icenogle, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.,*, **23**, 1369 (1985).

[116] J.J.C. Cruz-Pinto, J.A. Martins, M.J. Oliveira, *Colloid Polym. Sci.* **272**, 1 (1994).

[117] D. Grenier, R.E. Prud'Homme, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.,* **18**, 1655 (1980).

[118] J.M. Escleine, B. Monasse, E. Wey, J.M. Haudin, *Colloid Polym. Sci.,* **262**, 366 (1984)

[119] R. Brämer, *Kolloid Z. u. Z. Polym.,* **250**, 1034 (1972).

[120] R. Brämer, *Colloid & Polym. Sci.,* **252**, 504 (1974).

[121] W. Wenig, R. Brämer, *Colloid & Polym. Sci.,* **256**, 125 (1978).

[122] R. Brämer, W. Wenig, *Colloid & Polym. Sci.,* **257**, 606 (1979).

[123] R. Brämer, Ch. Gerdes, W Wenig, *Colloid & Polym. Sci.,* **261**, 293 (1983).

[124] G.H. Michler *Kunststoffmechanik: Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen*, Kap. 8, Carl Hanser Verlag München Wien **1992**.

[125] G.H. Michler, I. Maumann in *Morphology of Polymers* (Hrsg. B. Sedlacek) W. de Gruyter & Co, Berlin, New York **1986**.

[126] F.J. Balta-Calleja, F.J. Vonk in *Polymer Science Library Bd.. 8: X-Ray Scattering of Synthetic Polymers*, Kap. 7, Elsevier Science Publishers Amsterdam B.V. Niederlande **1989**.

[127] H.-W. Fiedel, *Dissertation*, Gerhard-Mercator Universität-Gesamthochschule-Duisburg **1988**.

[128] H.-W. Fiedel, W. Wenig, *Colloid & Polymer Sci.,* **267**, 389 (1988).

[129] C.G. Vonk, G. Kortleve, *Koll. Z. Z. Polym.,* **220**, 19 (1967).

[130] G. Kortleve, C.G. Vonk, *Koll. Z. Z. Polym.* **225**, 124 (1968).

[131] W. Ruland, *Colloid & Polym,er Sci.* **255**, 417 (1977).

[132] N. Stribeck, W. Ruland, *J. Appl. Crystallogr.,* **11**, 535 (1978).

[133] W. Wenig, T. Schöller, *Progr. Colloid & Polym. Sci.,* **71**, 113 (1985).

[134] B. Monasse, J.M. Haudin in *Polypropylene Bd. 1: Structure, blends and composites* (Hrsg. J. Karger-Kocsis), Kap. 1, Chapman & Hall London **1995**.

[135] G. Natta, P. Corradini, *Nuovo Cimento, Suppl.,* **15**, 40 (1960).

[136] A. Turner-Jones, J.M. Aizlewood, D.R. Beckett, *Makromol. Chem.,* **75**, 134 (1964).

[137] P. Corradini, G. Guerra, *Adv. Polym. Sci.* **100**, 183 (1992).

[138] D.R. Norton, A. Keller, *Polymer,* **26**, 704 (1985).

[139] A.J. Lovinger, J.O.Chua, C.C. Gryte, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.,* **15**, 641 (1977).

[140] J.D. Hoffman, G.T. Davis, J.I. Lauritzen in *Treatise on Solid State Chemistry* (Hrsg.: N.B. Hannay),Bd. 3, Plenum Press New York **1976**.

[141] E.J. Clark, J.D. Hoffman, *Macromolecules,* **17**, 878 (1984).

[142] B. Monasse, J.M. Haudin, *Colloid Polym. Sci.,* **263**, 822 (1985).

[143] S.Z.D. Cheng, J.J. Janimak, A.Zhang, H.N. Cheng, *Macromolecules,* **23**, 298 (1990).

[144] J.R. Burns, D. Turnbull *J. Appl. Phys.,* **37**, 402 (1966).

[145] H.S. Wu, S.Z. Cheng, B. Wunderlich, *Makromol. Chem. Rap. Com.,* **9**, 76 (1988).

[146] J. Varga in *Polypropylene Bd. 1: Structure and Morphology* (Hrsg.: J. Karger-Kocsis), Kap. 3, Chapmann & Hall London **1995**.

[147] J.D. Hoffman, J.I. Lauritzen, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **A64**, 73 (1960).

[148] R. Hingmann, J. Rieger, M. Kersting, *Macromolecules,* **28**, 3801 (1995).

[149] K. Mezghani, R. Anderson-Campbell, P.J. Phillips, *Macromolecules,* **27**, 997 (1994).

[150] A. Galeski in *Polypropylene Bd. 1: Structure and Morphology* (Hrsg.: J. Karger-Kocsis), Kap. 4, Chapmann & Hall London **1995**.

[151] H.N. Beck, H.D. Ledbetter, *J.Appl. Polym. Sci.,* **9**, 2131 (1965).

[152] H.N. Beck, *J. Appl. Polym. Sci.,* **11**, 673 (1967).

[153] N.N., *Vestolen P - Polypropylen*, Technische Informationschrift der Vestolen GmbH, Gelsenkirchen Deutschland (1994).

[154] S. van der Ven, *Polypropylene and other Polyolefins*, Kap. 9/10, Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam , Niederlande **1990**.

[155] L.A. Utracki in *Multiphase Polymers: Blends and Ionomers* (Hrsg.: L.A. Utracki, R.A. Weiss) Kap. 7, ACS Symposium Series Bd. 395 **1989**.

[156] L.A. Utracki in *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamic and Rheology* Kap. 3.7, Carl Hanser Verlag München **1990**.

[157] A.P. Plochocki in *Polymer Blends, Bd. 2* (Hrsg.: D.R. Paul, S. Newman) Kap. 21, Academic Press New York **1978**.

[158] N.N., *Vestolen A - Polyethylen*, Technische Informationschrift der Vestolen GmbH, Gelsenkirchen Deutschland (1994).

[159] M. Morton in *Thermoplastic Elastomers: A comprehensive review* (Hrg.: N.R. Legge, G. Holden und H.E. Schroeder), Kap. 4, Carl Hanser Verlag München **1987**.

[160] D.J. Meier, *ACS Polymer Preprints*, **11**, 400 (1970).

[161] N.N., *Kraton G for polymer modification*, Technische Informationschrift, Shell International Chemical Company, Shell Centre London UK (1988).

[162] N.N., *Kraton G Rubber: Kompounds und Verarbeitung*, Technische Informationschrift, Shell International Chemical Company, Shell Centre London UK (1986).

[163] N.N., *Kraton G 1701: Thermoplastic Rubber*, Technical Bulletin, Shell Chemical Company, Shell USA (1984).

[164] N.N., *Kraton G 1726X: Thermoplastic Rubber*, Technical Bulletin, Shell Chemical Company, Shell USA (1987).

[165] N.N., *Kraton FG 1901X: Rubber as a coating for metal*, Technical Bulletin, Shell Chemical Company, Shell USA (1988).

[166] N.N., *Kraton FG 19101 X Rubber*, Technical Bulletin, Shell Chemical Company, Shell USA (1989).

[167] N.N.,*Kraton D and Kraton G Rubber*, Technische Information, Deutschen Shell Chemie GmbH, Eschenborn (1989).

[168] C. Köster, *Diplomarbeit*, Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule-Duisburg (1995).

[169] M. Schlabs, *Diplomarbeit*, Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule-Duisburg (1993).

[170] C. Feldhüsen, *Diplomarbeit*, Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule-Duisburg (1996).

[171] H. Elias, *Chicago Med. School Quart.,* **12**, 98 (1951).

[172] G. Bach, *Z. wiss. Mikr.,* **64**, 265 (1959).

[173] G. Bach, *Z. angew. Math. und Phys.,* **15**, 205 (1964).

[174] J.D. Hoffman, J.I. Lauritzen, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **A65**, 297 (1961).

[175] J.D. Hoffman, *Polymer,* **24**, 3 (1983).

[176] G.C. Alfonso in *Integration of Fundamental Polymer Science and Technology* (Hrsg.: P. Lemstra, L. Kleintles), Bd. 5, Elsevier Amsterdam, Niederlande **1985**.

[177] N. Okui, *Polymer Bulletin*, **23**, 111 (1990).

[178] J.H. Magill, H.M. Li, A. Gandica, *J. Cryst. Growth*, **19**, 361 (1973).

[179] D.W. van Krevelen, *Properties of Polymers* Kap. 19 Elsevier Amsterdam, Niederlande **1976**.

[180] J.D. Hoffman, J.J Weeks, *J. Chem. Phys.*, **37** 1723 (1962).

[181] R.L. Miller in *Flow-Induced Crystallizationin Polymer Systems* (Hrsg.: R.L. Miller) Gordon and Breach London **1979**.

[182] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77** 3701 (1955).

[183] N.N., *Technisches Handbuch Wärmeflußkalorimeter DSC 444*, Netzsch Gerätebau GmbH Selb, Deutschland **1984**.

[184] N.N., *Technisches Handbuch Datenerfassungssystem 414/1*, Netzsch Gerätebau GmbH Selb, Deutschland **1984**.

[185] N.N., *Technisches Handbuch Temperatursteuersystem 410*, Netzsch Gerätebau GmbH Selb, Deutschland **1984**.

[186] J.D. Hoffman, J.J. Weeks. *J. Res. Natl. Bur. Std.,* **66A**, 13 (1962).

[187] J.G. Fatou, *Eur. Polym. J.,* **7**, 1057 (1971).

[188] R. Kosfeld, J. Mansfeld, S. Schäfer, E. Schulz, *Rheol. Acta,* **18**, 576 (1979).

[189] S. Schäfer, *Dissertation*, Gerhard-Mercator Universität-Gesamthochschule-Duisburg **1988**.

[190] F.R. Schwarzl, *Polymermechanik*, Springer Verlag Berlin Heidelberg **1990**.

[191] I.M. Ward, *Mechanical Properties of Solid Polymers* 2nd Edition John Wiley & Sons, Ltd. **1985**.

[192] L.C.E. Struik, *Rheologica Acta* **6**, 119 (1967).

[193] E.-J. Donth, *Relaxation and Thermodynamiks in Polymers: Glass Transitions*, Akademie-Verlag, Berlin **1992**.

[194] R.E. Wetton in *Development in Polymer Characterisation* (Hrsg.: J.V Dawkins), Bd. 5 Kap. 5, Elsevier Applied Science Publishers, London and New York **1986**.

[195] N.G. McCrum, *J. Polym. Sci.,* **27**, 555 (1958).

[196] H. Suzakai, I. Grebowicz, B. Wunderlich, *Macromol. Chem.,* **186**, 1109 (1986).

[197] L. Mandelkern in *Crystallisation of Polymers* (Hrsg.: M. Dosiere), Kluwer Academic Publishers **1993**.

[198] P. Huo, P. Cebe, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.,* **30**, 239 (1992).

[199] B.E. Read, G. Williams, *Trans. Faraday Soc.,* **57**, 1979 (1961).

[200] N.N., *Service Manual*, Philips Eindhoven, Niederlande (1981).

[201] N.N., *Operators Manual: Amplifier/TSCA Model 2015*, Meridan, Connecticut, USA (1983).

[202] B.A. Weidinger, P.H. Hermans, *Macromol. Chem.*, **50 A8**, 98 (1963).

[203] C. Baumgärtner, *Diplomarbeit*, Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule-Duisburg (1992).

[204] C.G. Vonk in *Polymer Science Library 8: X-Ray Scattering of Synthetic Polymers* (Hrsg.: A.D. Jenkins), Kap. 5, Elsevier Amsterdam, Niederlande **1989**.

[205] L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*, Kap. 3, Robert E. Krieger Publishing Company, Huntington New York **1979**.

[206] S. Polizzi, G. Fagherazzi, A. Benedetti, M.Battagliarin, T. Asano, *J. Appl. Cryst.*, **23**, 359 (1990).

[207] R. Hosemann, A.M. Hindeleh, *J. Macromol. Sci., Phys. Ed.*, **B34 (4)**, 327 (1995).

[208] W. Ruland, *Acta Cryst.*, **14**, 1180 (1961).

[209] R. Gehrke, H.G. Zachmann, *Makromol. Chem.*, **182**, 627 (1981).

[210] B.A. Weidinger, P.H. Hermans, *Macromol. Chem.*, **50 A8**, 98 (1963).

[211] A.M. Hindeleh, D.J. Johnson, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **4**, 259 (1971).

[212] S. Rabiej, *Eur. Polym. J.*, **27**, 947 (1991).

[213] S. Rabiej, *Eur. Polym. J.*, **29**, 625 (1993).

[214] X.-H. Liang, R.-X. Lin, L.-Z. Gu, H. Tao, J.-M. Lin, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B30(1&2)**, 171 (1991).

[215] R. Bonart, R. Hosemann, R.L. McCullough, *Polymer,* **4**, 199 (1963).

[216] B.E. Warren, B.L. Averbach, *J. Appl. Phys.*, **21**, 595 (1950).

[217] D.R. Buchanan, R.L. Miller, *J. Appl. Phys.*, **37**, 4003 (1966).

[218] R. Hosemann, W. Wilke, *Faserf. Textiltechn.*, **15**, 521 (1964).

[219] W. Wenig, G. Hagenbeck, *Angew. Makromol. Chem.*, **119**, 1 (1983).

[220] J.I Wang, I.R. Harrison in *Methods of Experimental Physics Bd. 16B*, (Hrsg.: in Chief: L. Marton, C. Marton, Hrsg. Bd. 16: R.A. Fava), Academic Press, New York **1980**.

[221] N.N., *Technisches Handbuch zur Kratky Kompaktkamera* Graz, Österreich **1992**.

[222] O. Kratky, H. Stabinger, *Colloid & Polymer Sci.,* **262**, 345 (1984).

[223] C.G. Vonk in *Polymer Science Library 8: X-Ray Scattering of Synthetic Polymers* (Hrsg.: A.D. Jenkins), Kap. 7, Elsevier Amsterdam, Niederlande **1989**.

[224] C.G. Vonk, G. Kortleve, *Kolloid Z. Z. Polym.,* **220**, 19 (1967).

[225] G. Kortleve, C.G. Vonk, *Kolloid Z. Z. Polym.,* **225**, 124 (1968).

[226] C.G. Vonk, *J. Appl. Crystallogr.,* **6**, 81 (1973).

[227] G.R. Strobl, N. Müller, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.,* **11**, 1219 (1973).

[228] H.G. Kilian, W. Wenig, *J. Macromol. Sci. Phys.,* **B9(3)**, 463 (1974).

[229] D.Y. Tsvankin, Y.A. Zubov, A.I. Kitaigorodskij, *J. Polym. Sci., Part C,* **16**, 4081 (1968).

[230] D.R. Buchanan, *J. Polym. Sci., Part A-2,* **9**, 645 (1971).

[231] B. Christ, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.,* **11**, 635 (1973).

[232] R. Kleinitz, *Diplomarbeit*, Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule-Duisburg (1993).

[233] G. Porod, *Kolloid Z.,* **124** 83 (1951).

[234] J.T. Koberstein, B. Morra, R.S. Stein, *J. Appl. Cryst.,* **13** 34 (1980).

[235] A. Guinier, *X-Ray Diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies*, W.H. Freeman & Company London England **1963**.

[236] O. Glatter, O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press, London England **1982**.

[237] N.N., *DIN 53282 Winkelschälversuch*, Beuth Verlag GmbH Berlin (1979).

[238] B. von Falkei, H.A. Stuart, *Kolloid Zeitschrift,* **162** 138 (1959).

[239] B. von Falkei, *Macromol. Chem.,* **41** 86 (1960).

[240] J.H. Magill, *Nature*, **191**, 1092 (1961).

[241] U. Johnson, G. Spilgies, *Kolloid Z. Z. Polym.*, **250**, 1174 (1972).

[242] J. Majer, *Kunststoffe*, **50**, 560 (1960).

[243] J. Rault, *CRC Crit. Rev. Solid State Mat. Sci.,* **13**, 57 (1986).

[244] G.C. Alfonso, A. Ziabicki, *Colloid Polym. Sci.,* **273**, 273 (1995).

[245] F. Rybnikar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1479 (1982).

[246] Z. Bartczak, A. Galeski, M.Pracella, *Polymer*, **25**, 1323 (1984).

[247] Z. Bartczak, A. Galeski, M.Pracella, *Polymer*, **27**, 537 (1986).

[248] Z. Bartczak, A. Galeski, *Polymer*, **31**, 2027 (1990).

[249] H.-G. Kilian, *Kolloid Z. Z. Pol.*, **231**, 534 (1969).

[250] W.J. O'Kane, R.J. Young, A.J. Ryan, *J. Macromol. Sci.-Phys.,* **B34(4)**, 427 (1995).

[251] H.G. Zachmann, C. Wutz in *Crystallisation of Polymers* (Hrsg.: M. Dosiere) Kluwer Academic Publishers **1993**.

[252] R. Brämer, *Dissertation*, Universität Ulm **1973**.

[253] F. Rybnikar, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B27**, 125 (1988).

[254] L. D'Orazio, C. Mancarella, E. Martuscelli, G. Sticotti, *J. Mat. Sci.*, **26**, 4033 (1991).

[255] C. Reckinger, F.C. Larbi, J. Rault, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B23**, 511 (1985).

[256] Y. Long, Z.H. Stachurski, R.A. Shanks, *Polymer International*, **26**, 143 (1992).

[257] G. St-Jean, M.C. Barreto, G.R. Brown, *Polym. Eng. and Sci.*, **30**, 1098 (1990).

[258] A.K. Gupta, S.N. Purwar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1595 (1984).

[259] U. Plawky, W. Wenig, *J. Mat. Sci. Let.*, **13**, 863 (1994).

[260] C.-J. Wu, C.-Y.- Chen, W. Woo, J.-F. Kuo, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 3405 (1993).

[261] E. Martuscellei, C. Silvestre, L. Bianchi, *Polymer*, **24**, 1458 (1983).

[262] E. Martuscelli in *Polymer Blends and Mixtures*, (Hrsg.: D.J. Walsh, J.S. Higgins und A. Maconnachie), Martinus Nijhoff, Dordrecht Niederlande **1985**.

[263] L. D'Orazio, C. Mancarella, E. Martuscelli, F. Polato, *Polymer,* **32**, 1186 (1991).

[264] G.R. Strobl, *The Physics of Polymers*, Springer Verlag Berlin Heidelberg **1996**.

[265] J.D. Hoffman, *Polymer,* **23**, 656 (1982).

[266] B. Monasse, J.M. Haudin, *Colloid Polym. Sci.,* **266**, 679 (1988).

[267] R.F. Boyer, *J. Polym. Sci., Part C,* **14**, 267 (1966).

[268] R.W. Warfield, B. Hartmann, *Polymer,* **21**, 31 (1980).

[269] H. Verhoogt, J. van Dam, A. Posthuma de Boer, *Integration of Fundamental Polymer Science and Technology* **57**, 357 (1989).

[270] L. D'Orazio, C. Mancarella, E. Martuscelli, G. Sticotti, P. Massari, *Polymer,* **34**, 3671 (1993).

[271] E. Martuscelli in *Polymer Blends: Processing, Morphologie and Properties*, (Hrsg.: E. Martuscelli, R. Palumbo, M. Kryszewski), Plenum Press New York **1979**.

[272] U. Plawky, W. Wenig, *J. Mat. Sci*, **32** (1997).

[273] R.P. Wool in *Polypropylene: Structure, blends and composites* (Hrsg. J. Karger-Kocsis) Bd. 1 Kap. 8, Chapman & Hall London **1995**.

[274] B.-L. Yuan, R.P. Wool, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 1454 (1990).

[275] G. Menning in *Polypropylene: Structure, blends and composites* (Hrsg. J. Karger-Kocsis) Bd. 1 Kap. 7, Chapman & Hall London **1995**.

[276] J.D. Keitz, J.B. Barlow, D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3131 (1984).

[277] S. Sathe, G.S.S. Rao, S. Devi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 239 (1994).

[278] R. Bischoff, *Dissertation*, Technische Universität Berlin **1988**.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich 10 im Laboratorium für Angewandte Physik an der Gerhard-Mercator-Universität-GH-Duisburg. Sie wurde in der fachbezogenen Arbeitsgruppe *Angewandte Röntgenstrukturanalyse* unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Werner Wenig durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Werner Wenig gilt mein besonderer Dank für die Anregung zu dieser Arbeit, die Überlassung des Themas und seine stete und wohlwollende Unterstützung. Er hat mit vielen Diskussionen und Anregungen zum Gelingen dieser Arbeit entscheidend beigetragen.

Herrn Prof. Dr. Wiebren S. Veeman vom Fachbereich 6, Fachgebiet Physikalische Chemie danke ich sehr herzlich für die Erlaubnis, einige wichtige Experimente in seinem Labor durchführen zu können und für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Kleemann danke ich sehr herzlich für die freundliche Aufnahme in das Laboratorium für Angewandte Physik und sein Interesse an der Arbeit.

Bei allen Freunden und Kollegen im Laboratorium für Angewandte Physik sowie im Fachbereich Physik-Technologie, die mich bei der Durchführung der Arbeit tatkräftig unterstützt und fachkundig beraten haben, möchte ich mich herzlich bedanken. Namentlich erwähnen möchte ich Dipl.-Phys. Robert Podgorsek, Dr. Martin Osterfeld, Dipl.-Phys. Jürgen Tappert, Dipl.-Phys. Marcus Thielen und Dipl.-Phys. Alexandra Perschke. Danke.

Ausdrücklich möchte ich mich bei den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe *Angewandte Röntgenstrukturanalyse* bedanken, die mit ihren Forschungsergebnissen und Diplomarbeiten sowie mit viel Elan und Begeisterung zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Danke (in chronologischer Reihenfolge) an Dipl.-Phys.-Ing. Markus Ambold, Dipl.-Phys.-Ing. Ralf Kleinitz, Dipl.-Phys.-Ing. Matthias Schlabs, Dipl.-Phys.-Ing. Christoph Köster, Dipl.-Ing. Guang Xin Lin, Dipl.-Phys.-Ing. Stephan Drescher und Dipl.-Phys. Claudia Feldhüsen.

Herrn Dr. Reinhard Hammel von der Vestolen GmbH, Gelsenkirchen danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit. Die Unterstützung durch Bereitstellung der Ausgangspolymere sowie die Erfüllung einiger Sonderwünsche hat in einem hohen Maße zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Anhang A

Tabellen

A.1 Ausgangssysteme

Im Folgenden werden die Ergebnisse zu den Ausgangssystemen und den Vergleichsproben in den Tabellen A.1 bis A.14 aufgelistet.

Tabelle A.1: Charakteristische Grössen aus der isothermen Kristallisationskinetik für das Ausgangssystems iPP.

T [K]	t_0 [s]	t_n [s]	M $[mm^{-3}]$	G $[10^{-2}$ μm $s^{-1}]$	T_K [s]	n_{Hwz}	n_{Dln}
400	489	26	7300	20,5	180	2,8	2,1
403	508	68	4006	9,9	495	2,6	2,4
406	546	135	2563	5,1	1275	2,7	2,1
408	592	186	3121	3,4	1755	2,8	2,1
411	563	509	1762	1,7	4427	2,7	2,1

Tabelle A.2: Charakteristische Grössen aus der isothermen Kristallisationskinetik für das Ausgangssystem iPP/LLDPE.

T [K]	t_0 [s]	t_n [s]	M $[mm^{-3}]$	G $[10^{-2}$ μm $s^{-1}]$	T_K [s]	n_{Hwz}	n_{Dln}
400	504	32	1813	18,2	365	2,5	2,1
403	507	58	1066	10,5	788	2,6	2,0
406	461	228	536	3,5	2352	2,6	2,2
408	481	294	350	3,5	4034	2,6	2,2
411	476	962	240	1,9	6472	2,7	2,5

Tabelle A.3: Charakteristische Grössen aus der isothermen Kristallisationskinetik für das Ausgangssystem iPP/HDPE.

T [K]	t_0 [s]	t_n [s]	M $[mm^{-3}]$	G $[10^{-2}$ μm $s^{-1}]$	T_K [s]	n_{Hwz}	n_{Dln}
400	455	69	755	20,5	529	2,3	2,1
403	454	83	918	10,3	956	2,5	2,0
406	426	198	382	5,5	2566	2,6	2,0
408	480	292	264	3,7	4516	2,6	2,1
411	573	798	154	1,9	12154	2,6	2,2

Tabelle A.4: Extrapolierte Größen aus den isothermen kristallisationskinetischen Experimenten für die Ausgangsysteme iPP, iPP/LLDPE und iPP/HDPE.

System	M_0 $[mm^{-3}]$	$T_{M_0/2}$ [K]	U^* $[J\,Mol^{-1}]$	$C_1 \cdot R$ $[J\,Mol^{-1}]$	$\sigma\,\sigma_e$ $[J^2\,cm^{-4}]$	G_{max} $[\mu m\,s^{-1}]$	$T_{G_{max}}$ [K]
iPP	9517	401,8	$19{,}2 \cdot 10^3$	$16{,}9 \cdot 10^3$	$1{,}23 \cdot 10^{-11}$	1,9	372,2
iPP/LLDPE	3040	400,7	$23{,}0 \cdot 10^3$	$21{,}5 \cdot 10^3$	$1{,}18 \cdot 10^{-11}$	0,9	378,2
iPP/HDPE	2700	401,0	$23{,}0 \cdot 10^3$	$20{,}3 \cdot 10^3$	$1{,}24 \cdot 10^{-11}$	1,2	377,3

Tabelle A.5: Charakteristische Daten aus der Torsionsschwingungsanalyse für die Ausgangssysteme iPP, iPP/HDPE und iPP/LLDPE.

Polymersystem	T_g(iPP) [K]	T_α [K]	T_γ(PE) [K]
iPP	274	325	-
iPP/LLDPE	272	320	147[a]
iPP/HDPE	272	324	150[b]

[a] T_γ(100 Gew.-% LLDPE) = 148 K
[b] T_γ(100 Gew.-% HDPE) = 154 K

Tabelle A.6: Relaxationsstärke S und Aktivierungsenergie ΔH^* für die Ausgangssysteme iPP, iPP/LLDPE und iPP/HDPE.

System	S	ΔH^* $[kJmol^{-1}]$
iPP	0,83	36,8
iPP/LLDPE	0,96	35,9
iPP/HDPE	0,85	34,5

Tabelle A.7: Charakteristische Temperaturen aus der Kristallisationskurve der Ausgangssysteme iPP, iPP/LLDPE und iPP/HDPE.

System	T_p [K]	T_c [K]	T_{Onset} [K]	$T_c - T_p$ [K]	ΔT [K]
iPP	394,5	398,6	406,9	4,1	44,8
iPP/LLDPE	392,4	396,7	405,0	4,3	47,2
iPP/HDPE	392,2	395,3	402,3	3,2	46,4

Tabelle A.8: Charakteristische Temperaturen aus der zweiten Schmelzkurve der Ausgangssysteme iPP, iPP/LLDPE und iPP/HDPE.

System	T_p^M [K]	T_c^M [K]	T_{Offset} [K]	$T_c^M - T_p^M$ [K]	ΔH $[Jg^{-1}]$
iPP	439,3	445,1	448,0	5,8	- 97,0
iPP/LLDPE	439,6	447,2	451,8	7,6	- 96,0
iPP/HDPE	438,5	446,2	450,4	7,7	-100,0

Tabelle A.9: Kristallanteil und Mikrostrukturparameter der Ausgangssysteme iPP, iPP/LLDPE und iPP/HDPE.

System	X_c^1 [%]	X_c^2 [%]	$D^S_{(110)}$ [nm]	$D^H_{(110)}$ [nm]	g_{II} [%]
iPP	72	71	10,8	11,7	2,5
iPP/LLDPE[a]	66	68	12,0	13,6	2,5
iPP/HDPE[b]	68	69	11,6	13,8	2,4

[a] X_c von LLDPE $\approx$ 40 %.
[b] X_c von HDPE $\approx$ 70 %.

Tabelle A.10: Charakteristische Überstrukturparameter der Ausgangssysteme iPP, iPP/LLDPE und iPP/HDPE.

System	cluster 1 [nm][a]	cluster 2 [nm]	cluster 3 [nm]
iPP	2,2/6,0/8,2	6,0/6,0/12,0	6,0/9,4/15,4
iPP/LLDPE	2,6/5,4/8,0/	5,4/5,4/10,8	5,4/7,7/13,1
iPP/HDPE	3,2/7,1/10,3	7,1/7,1/14,2	3,2/11,2/14,4

[a] Die Zahlen geben die Werte für den interlamellaren Abstand d_a, die lamellare Dicke d_c und die Langperiode L für die jeweilige Lamellenclusterstruktur an.

Tabelle A.11: Überstrukturparameter für die Ausgangssysteme iPP, iPP/LLDPE und iPP/HDPE.

System	$r_\square$ [nm]	$r_\bigcirc$ [nm]	L_p [nm]	d_z [nm]	X_l [%]
iPP	11,0	13,5	15,5	1,4	61
iPP/LLDPE	9,1	11,1	13,6	0,9	59
iPP/HDPE	7,7	9,4	14,4	1,1	60

Tabelle A.12: Mittlerer iPP-Sphärolitenradius und mittlere Größe der PE-Einschlüsse in der iPP-Matrix für die Ausgangssysteme iPP, iPP/LLDPE und iPP/HDPE.

System	r [μm]	D [μm]
iPP	33 $\pm$ 2	-
iPP/LLDPE	44 $\pm$ 6	7 $\pm$ 1
iPP/HDPE	56 $\pm$ 13	9 $\pm$ 6

Tabelle A.13: Charakteristische Daten aus der Torsionsschwingungsanalyse für die rasch abgekühlten Proben iPP(A) und iPP/HDPE(A).

Polymersystem	T_g(iPP) [K]	T_α [K]	T_γ [K]
iPP(A)	280	313	-
iPP/HDPE(A)	278	≈320	146

Tabelle A.14: Volumen-Kristallanteil und Mikrostrukturparameter der rasch abgekühlten Proben iPP(A) und iPP/HDPE(A).

System	X_c^1 [%]	X_c^2 [%]	$D_{(110)}^S$ [nm]	$D_{(110)}^H$ [nm]	g_{II} [%]
iPP(A)	53	51	9,6	10,8	3,3
iPP/HDPE(A)	58	61	8,6	11,9	3,0

A.2 Binäre Blends iPP/SEBS

Im folgenden Unterkapitel werden die Ergebnisse zu den binären Blends iPP/SEBS in den Tabellen A.15 bis A.27 aufgelistet.

Tabelle A.15: Charakteristische Grössen aus der isothermen Kristallisationskinetik für das Blend iPP/f-SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	T [K]	t_0 [s]	t_n [s]	M $[mm^{-3}]$	G $[10^{-2} \cdot \mu \mathrm{m} s^{-1}]$	t_K [s]	n_{Hwz}	n_{Dln}
0	400	489	26	7300	20,5	180	2,8	2,1
	403	508	68	4006	9,9	495	2,6	2,4
	406	546	135	2563	5,1	1275	2,7	2,1
	408	592	186	3121	3,4	1755	2,8	2,1
	411	563	509	1762	1,7	4427	2,7	2,1
5	400	476	55	3272	17,2	409	2,1	2,0
	403	467	185	1737	9,88	1007	2,2	2,3
	406	579	120	2603	4,81	1156	2,7	1,9
	408	571	256	2478	3,55	1501	2,6	2,0
	411	596	689	1985	2,10	4980	2,5	2,0
10	400	478	73	1755	18,10	441	2,2	2,3
	403	481	166	1567	9,10	926	2,4	2,1
	406	560	189	1579	4,97	1536	2,6	2,0
	408	651	248	1460	3,11	2551	2,6	1,9
	411	847	697	1621	2,36	5630	2,5	1,9
15	400	517	84	2839	17,45	378	2,5	2,0
	403	565	125	2718	9,34	625	2,6	2,1
	406	593	225	2466	5,13	1205	2,6	1,7
	408	616	420	2081	2,99	2105	2,7	2,1
	411	1008	818	2820	1,35	4305	2,8	2,0
20	400	490	72	2404	16,8	363	2,4	2,2
	403	545	98	2413	10,90	586	2,6	2,3
	406	627	174	2442	4,12	1277	2,8	2,1
	408	676	412	1623	2,78	2325	2,7	2,1
	411	813	873	1632	1,53	4306	2,7	2,2

Tabelle A.16: Extrapolierte Grössen aus der isothermen Kristallisationskinetik für das Blend iPP/f SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	M_0 $[mm^{-3}]$	$T_{M_0/2}$ [K]	U^* $[J\,Mol^{-1}]$	$C_1 \cdot R$ $[J\,Mol^{-1}]$	$\sigma\,\sigma_e$ $[J^2\,cm^{-4}]$	G_{max} $[\mu m\,s^{-1}]$	$T_{G_{max}}$ [K]
0	9517	401,8	$19{,}2 \cdot 10^3$	$16{,}9 \cdot 10^3$	$1{,}23 \cdot 10^{-11}$	1,9	372,2
5	3200	401,3	$19{,}3 \cdot 10^3$	$24{,}0 \cdot 10^3$	$1{,}34 \cdot 10^{-11}$	1,0	379,3
10	2837	402,0	$26{,}3 \cdot 10^3$	$23{,}0 \cdot 10^3$	$1{,}28 \cdot 10^{-11}$	0,9	379,3
15	2844	402,0	$17{,}7 \cdot 10^3$	$17{,}1 \cdot 10^3$	$1{,}15 \cdot 10^{-11}$	1,2	375,3
20	2440	402,0	$18{,}4 \cdot 10^3$	$17{,}9 \cdot 10^3$	$1{,}14 \cdot 10^{-11}$	1,0	375,3

Tabelle A.17: Charakteristische Grössen aus der isothermen Kristallisationskinetik für das Blend iPP/nf-SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	T [K]	t_0 [s]	t_n [s]	M $[mm^{-3}]$	G $[10^{-2} \cdot \mu m s^{-1}]$	t_K [s]	n_{Hwz}	n_{Dln}
0	400	489	26	7300	20,5	180	2,8	2,1
	403	508	68	4006	9,9	495	2,6	2,4
	406	546	135	2563	5,1	1275	2,7	2,1
	408	592	186	3121	3,4	1755	2,8	2,1
	411	563	509	1762	1,7	4427	2,7	2,1
5	400	487	19	5858	20,85	229	2,1	1,8
	403	365	133	2063	10,36	904	2,2	2,3
	406	433	132	1694	5,78	1848	2,3	2,0
	408	459	301	794	3,80	3340	2,4	2,1
	411	353	629	521	2,15	6582	2,6	2,3
10	400	478	73	1755	18,10	441	2,2	1,8
	403	481	166	1567	9,10	926	2,4	1,8
	406	560	189	1579	4,97	1536	2,6	1,8
	408	651	278	1460	3,11	2551	2,6	2,1
	411	847	696	1621	2,36	5630	2,5	2,1
15	400	492	15	13586	16,53	101	3,2	1,8
	403	489	40	4703	10,38	347	2,8	1,9
	406	536	68	2419	5,63	862	2,8	1,9
	408	510	191	1710	3,72	1769	2,7	2,0
	411	505	334	1002	1,85	4715	2,7	1,9
20	400	500	19	10080	19,43	113	3,3	1,8
	403	523	45	6444	13,98	278	3,6	1,6
	406	567	111	1662	5,15	1135	2,8	1,8
	408	586	191	1051	3,60	2446	2,6	2,0
	411	655	641	425	1,87	6643	2,9	2,2

Tabelle A.18: Extrapolierte Grössen aus der isothermen Kristallisationskinetik für das Blend iPP/nf-SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	M_0 $[mm^{-3}]$	$T_{M_0/2}$ [K]	U^* $[J\,Mol^{-1}]$	$C_1 \cdot R$ $[J\,Mol^{-1}]$	$\sigma\,\sigma_e$ $[J^2\,cm^{-4}]$	G_{max} $[\mu m\,s^{-1}]$	$T_{G_{max}}$ [K]
0	9517	401,8	$19{,}2 \cdot 10^3$	$16{,}9 \cdot 10^3$	$1{,}23 \cdot 10^{-11}$	1,9	372,2
5	7451	401,0	$23{,}2 \cdot 10^3$	$20{,}7 \cdot 10^3$	$1{,}24 \cdot 10^{-11}$	1,2	377,3
10	7450	402,0	$26{,}3 \cdot 10^3$	$23{,}1 \cdot 10^3$	$1{,}27 \cdot 10^{-11}$	0,9	379,3
15	14567	402,0	$24{,}3 \cdot 10^3$	$23{,}9 \cdot 10^3$	$1{,}14 \cdot 10^{-11}$	0,5	383,0
20	14674	402,0	$19{,}4 \cdot 10^3$	$19{,}6 \cdot 10^3$	$1{,}11 \cdot 10^{-11}$	0,8	379,3

Tabelle A.19: Daten aus der DTA für das Blend iPP/f-SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	T_p [K]	T_{Onset} [K]	$T_c - T_p$ [K]	T_p^M [K]	ΔT [K]	ΔH $[Jg^{-1}]$
0	394,5	406,9	4,1	439,3	44,8	-97
5	393,9	404,1	4,3	437,6	43,7	-114
10	394,7	405,0	4,1	438,0	43,3	-97
15	394,0	403,9	4,5	438,2	44,2	-110
20	394,3	404,3	4,3	438,3	44,1	-105

Tabelle A.20: Daten aus der DTA für das Blend iPP/nf-SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	T_p [K]	T_{Onset} [K]	$T_c - T_p$ [K]	T_p^M [K]	ΔT [K]	ΔH $[Jg^{-1}]$
0	394,5	406,9	4,1	439,3	44,8	-97
5	394,5	406,7	3,4	439,8	45,2	-103
10	395,1	403,7	3,4	439,9	44,6	-126
15	395,6	406,1	3,4	439,8	44,3	-128
20	395,5	404,2	3,2	439,7	44,2	-138

Tabelle A.23: Volumenkristall-Anteil und Mikrostrukturparameter für das Blend iPP/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	X_c^1 [%]		$D_{(110)}^S$ [nm]		$D_{(110)}^H$ [nm]		g_{II} [%]	
	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS
0	72	72	10,8	10,8	11,7	11,7	2,5	2,5
5	64	67	10,3	10,1	10,3	11,5	2,4	2,2
10	67	64	9,3	10,5	9,3	11,4	2,3	2,2
15	64	59	10,1	9,1	10,1	11,7	2,4	2,2
20	60	60	9,5	10,6	9,5	10,9	2,6	2,4

Tabelle A.21: Daten aus der TSA für das Blend iPP/SEBS.

SEBS	T_g(SEBS)[K]		T_g(iPP)[K]		T_α(iPP)[K]	
	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS
0	-	-	274,0	274,0	325,0	325,0
5	218,0	216,4	273,9	275,5	317,9	344,5
10	218,1	214,7	274,0	274,5	325,8	327,5
15	219,2	216,1	274,3	274,1	324,9	320,5
20	218,5	217,4	274,2	274,3	310,2	318,9

Tabelle A.22: Extrapolierte Daten aus der TSA für das Blend iPP/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	S		ΔH^* $[kJ\,mol^{-1}]$	
[Gew.-%]	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS
0	0,83	0,83	36,8	36,8
5	0,91	1,05	40,6	40,7
10	0,98	0,99	41,9	41,5
15	0,93	0,96	41,6	35,9
20	1,01	0,92	38,6	38,4

Tabelle A.24: Charakteristische Überstrukturparameter für das Blend iPP/f-SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	cluster 1 [nm]	cluster 2 [nm]	cluster 3 [nm]
0	2,2/6,0/8,2	6,0/6,0/12,0	6,0/9,4/15,4
5	2,0/6,0/8,0	6,6/6,0/12,0	6,0/9,5/15,5
10	2,4/7,0/9,4	7,0/7,0/14,0	7,0/11,0/18,0
15	2,2/6,2/8,4	6,2/6,2/12,4	6,2/9,1/15,3
20	2,6/5,6/8,2	5,6/5,6/12,4	6,0/9,6/15,6

Tabelle A.25: Charakteristische Überstrukturparameter für das Blend iPP/nf-SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	cluster 1 [nm]	cluster 2 [nm]	cluster 3 [nm]
0	2,2/6,0/8,2	6,0/6,0/12,0	6,0/9,4/15,4
5	2,4/6,2/8,6	6,2/6,2/12,4	2,4/10,3/12,7
10	4,3/8,4/12,7	8,4/8,4/16,8	4,3/11,9/16,2
15	3,6/6,8/10,4	6,8/6,8/13,6	3,6/11,2/14,8
20	2,9/5,6/8,5	5,6/5,6/11,2	5,6/9,8/15,4

Tabelle A.26: Zusätzliche Überstrukturparameter für das Blend iPP/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	$r_\square$ [nm]		L_p [nm]		d_z [nm]		X_l [%]	
	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS
0	11,0	11,0	15,5	15,5	1,4	1,4	61	61
5	8,2	10,2	13,5	13,9	1,5	1,4	62	67
10	6,8	10,1	13,8/18,0	14,8	1,4	0,6	66	63
15	7,9	8,8	15,3	15,0	1,1	1,0	61	64
20	7,9	7,9	15,2	16,0	1,0	0,6	60	60

Tabelle A.27: Mittlerer iPP-Sphärolitenradius für das Blend iPP/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	r [μm]	
	f-SEBS	nf-SEBS
0	33 $\pm$ 4	33 $\pm$ 4
5	38 $\pm$ 3	37 $\pm$ 3
10	34 $\pm$ 2	35 $\pm$ 2
15	35 $\pm$ 2	32 $\pm$ 2
20	33 $\pm$ 3	31 $\pm$ 3

A.3 Ternäre Blends iPP/PE/SEBS

Im folgenden werden die Ergebnisse für die ternären Blends iPP/PE/SEBS in den Tabellen A.28 bis A.52 aufgelistet.

Tabelle A.28: Charakteristische Grössen aus der isothermen Kristallisationskinetik für das Blend iPP/LLDPE/f-SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	T [K]	t_0 [s]	t_n [s]	M $[mm^{-3}]$	G $[10^{-2}\,\mu m s^{-1}]$	t_K [s]	n_{Hwz}	n_{Dln}
0	400	504	32	1813	18,2	365	2,5	2,1
	03	507	58	1066	10,5	788	2,6	2,0
	406	461	228	536	3,5	2352	2,6	2,0
	408	481	294	350	3,5	4034	2,6	2,1
	411	476	962	240	1,9	6472	2,7	2,2
5	400	514	97	423	17,42	712	2,4	2,1
	403	511	224	339	9,62	1527	2,4	2,2
	406	471	566	192	4,85	3286	2,5	2,4
	408	573	811	231	3,23	5303	2,6	2,4
	411	868	1382	197	1,72	11256	2,6	2,3
10	400	511	79	1078	18,23	444	2,4	2,3
	403	596	154	914	9,57	798	2,7	2,3
	406	522	301	661	5,46	2047	2,5	2,3
	408	643	626	535	3,34	3728	2,6	2,3
	411	799	1145	453	1,73	7828	2,6	2,4
20	400	527	86	1220	18,08	399	2,5	2,5
	403	532	96	710	9,96	965	2,5	2,0
	406	640	640	1423	5,17	1566	2,6	2,4
	408	830	539	851	3,63	2627	2,6	2,3
	411	1089	1578	654	1,67	5939	2,6	2,3

Tabelle A.29: Extrapolierte Größen aus den isothermen kristallisationskinetischen Experimenten für das Blend iPP/LLDPE/f-SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	M_0 $[mm^{-3}]$	$T_{M_0/2}$ [K]	U^* $[J\,Mol^{-1}]$	$C_1 \cdot R$ $[J\,Mol^{-1}]$	$\sigma\,\sigma_e$ $[J^2\,cm^{-4}]$	G_{max} $[\mu m\,s^{-1}]$	$T_{G_{max}}$ [K]
0	3040	400,7	$23{,}0 \cdot 10^3$	$21{,}5 \cdot 10^3$	$1{,}18 \cdot 10^{-11}$	0,9	378,2
5	5851	401,0	$21{,}8 \cdot 10^3$	$20{,}1 \cdot 10^3$	$1{,}19 \cdot 10^{-11}$	0,9	377,3
10	1131	404,0	$21{,}6 \cdot 10^3$	$20{,}1 \cdot 10^3$	$1{,}20 \cdot 10^{-11}$	0,9	377,3
20	1500	401,0	$21{,}4 \cdot 10^3$	$20{,}0 \cdot 10^3$	$1{,}18 \cdot 10^{-11}$	0,9	377,3

Tabelle A.30: Charakteristische Grössen aus der isothermen Kristallisationskinetik für das Blend iPP/LLDPE/nf-SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	T [K]	t_0 [s]	t_n [s]	M $[mm^{-3}]$	G $[10^{-2}\,\mu m s^{-1}]$	t_K [s]	n_{Hwz}	n_{Dln}
0	400	504	32	1813	18,2	365	2,5	2,1
	03	507	58	1066	10,5	788	2,6	2,0
	406	461	228	536	3,5	2352	2,6	2,0
	408	481	294	350	3,5	4034	2,6	2,1
	411	476	962	240	1,9	6472	2,7	2,2
5	400	489	12	6368	21,13	151	2,8	1,9
	403	487	21	2865	10,47	434	2,8	2,0
	406	490	33	1858	5,85	797	3,0	2,2
	408	506	59	1434	3,70	1804	2,8	2,1
	411	585	143	1047	1,98	3707	2,8	2,1
10	400	493	13	7588	21,98	127	3,3	1,9
	403	499	16	4192	10,55	338	2,9	2,0
	406	495	46	2067	5,83	838	2,9	2,2
	408	529	67	1676	3,67	1624	2,8	2,3
	411	581	185	1001	1,95	3778	2,8	2,3
20	400	509	11	14169	20,53	103	3,5	1,8
	403	497	19	7420	10,71	288	2,9	1,9
	406	516	51	3627	5,78	777	2,8	2,0
	408	545	72	2156	3,76	1393	2,8	2,1
	411	671	333	1280	1,92	3466	2,8	2,0

Tabelle A.31: Extrapolierte Größen aus den isothermen kristallisationskinetischen Experimenten für das Blend iPP/LLDPE/nf-SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	M_0 $[mm^{-3}]$	$T_{M_0/2}$ [K]	U^* $[J\,Mol^{-1}]$	$C_1 \cdot R$ $[J\,Mol^{-1}]$	$\sigma\,\sigma_e$ $[J^2\,cm^{-4}]$	G_{max} $[\mu m\,s^{-1}]$	$T_{G_{max}}$ [K]
0	3040	400,7	$23{,}0 \cdot 10^3$	$21{,}5 \cdot 10^3$	$1{,}18 \cdot 10^{-11}$	0,9	378,2
5	12640	400,0	$21{,}4 \cdot 10^3$	$16{,}3 \cdot 10^3$	$1{,}17 \cdot 10^{-11}$	1,7	373,7
10	14100	400,0	$20{,}4 \cdot 10^3$	$18{,}0 \cdot 10^3$	$1{,}24 \cdot 10^{-11}$	1,8	374,5
20	27000	400,0	$21{,}4 \cdot 10^3$	$16{,}2 \cdot 10^3$	$1{,}14 \cdot 10^{-11}$	1,5	373,8

Tabelle A.32: Charakteristische Grössen aus der isothermen Kristallisationskinetik für das Blend iPP/HDPE/f-SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	T [K]	t_0 [s]	t_n [s]	M $[mm^{-3}]$	G $[10^{-2}\,\mu m s^{-1}]$	t_K [s]	n_{Hwz}	n_{Dln}
0	400	455	69	755	20,5	529	2,3	2,1
	403	454	83	918	10,3	956	2,5	2,0
	406	426	198	382	5,5	2566	2,6	2,0
	408	480	292	264	3,7	4516	2,6	2,1
	411	573	798	154	1,9	12154	2,6	2,2
5	400	501	24	4072	20,46	171	3,4	1,9
	403	512	64	2688	10,84	356	3,1	2,0
	406	513	183	1641	5,39	1058	2,7	2,0
	408	538	377	1614	4,14	1314	2,5	2,5
	411	547	735	1489	2,00	3552	2,7	2,2
10	400	508	32	1763	21,38	305	2,4	2,0
	403	490	110	1094	10,94	661	2,7	2,0
	406	523	263	823	5,58	1498	2,7	2,1
	408	410	678	1278	3,45	3570	2,4	2,3
	411	572	1126	1217	1,94	5319	2,6	2,2
20	400	511	61	1100	20,89	313	2,7	2,2
	403	528	166	875	10,98	722	2,7	2,2
	406	550	478	808	5,51	1673	2,4	2,4
	408	613	513	681	3,74	2553	2,7	2,1
	411	696	1074	559	1,94	5437	2,7	2,3

Tabelle A.33: Extrapolierte Größen aus den isothermen kristallisationskinetischen Experimenten für das Blend iPP/HDPE/f-SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	M_0 $[mm^{-3}]$	$T_{M_0/2}$ [K]	U^* $[J\,Mol^{-1}]$	$C_1 \cdot R$ $[J\,Mol^{-1}]$	$\sigma\,\sigma_e$ $[J^2\,cm^{-4}]$	G_{max} $[\mu m\,s^{-1}]$	$T_{G_{max}}$ [K]
0	2700	401,0	$23{,}0 \cdot 10^3$	$20{,}3 \cdot 10^3$	$1{,}24 \cdot 10^{-11}$	1,2	377,3
5	4318	402,6	$22{,}6 \cdot 10^3$	$20{,}6 \cdot 10^3$	$1{,}22 \cdot 10^{-11}$	1,1	377,7
10	2818	402,2	$20{,}0 \cdot 10^3$	$19{,}0 \cdot 10^3$	$1{,}16 \cdot 10^{-11}$	1,1	377,7
20	1113	404,8	$20{,}9 \cdot 10^3$	$19{,}1 \cdot 10^3$	$1{,}21 \cdot 10^{-11}$	1,3	376,3

Tabelle A.34: Charakteristische Grössen aus der isothermen Kristallisationskinetik für das Blend iPP/HDPE/nf-SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	T [K]	t_0 [s]	t_n [s]	M $[mm^{-3}]$	G $[10^{-2}\,\mu m s^{-1}]$	t_K [s]	n_{Hwz}	n_{Dln}
0	400	455	69	755	20,5	529	2,3	2,1
	403	454	83	918	10,3	956	2,5	2,0
	406	426	198	382	5,5	2566	2,6	2,0
	408	480	292	264	3,7	4516	2,6	2,1
	411	573	798	154	1,9	12154	2,6	2,2
5	400	485	20	5429	16,71	133	4,0	2,1
	403	475	50	3671	10,42	348	3,0	2,1
	406	524	92	2045	5,87	891	2,8	2,0
	408	487	217	1425	3,40	1778	2,8	2,1
	411	545	549	868	1,89	4299	2,8	2,1
10	400	495	21	4711	16,88	144	3,4	2,4
	403	537	39	2741	9,14	355	3,4	1,9
	406	574	92	1022	5,37	1211	2,8	1,9
	408	661	207	656	3,51	2573	2,7	1,9
	411	710	741	330	1,86	8254	2,6	1,9
20	400	496	15	22403	16,89	91	4,0	2,0
	403	464	44	13390	11,48	290	2,4	2,3
	406	546	88	5955	5,81	779	2,6	1,9
	408	546	460	2542	3,76	3111	2,5	2,0
	411	675	433	1150	1,93	5862	1,9	1,9

Tabelle A.35: Extrapolierte Größen aus den isothermen kristallisationskinetischen Experimenten für das Blend iPP/HDPE/nf-SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	M_0 $[mm^{-3}]$	$T_{M_0/2}$ [K]	U^* $[J\,Mol^{-1}]$	$C_1 \cdot R$ $[J\,Mol^{-1}]$	$\sigma\,\sigma_e$ $[J^2\,cm^{-4}]$	G_{max} $[\mu m\,s^{-1}]$	$T_{G_{max}}$ [K]
0	2700	401,0	$23{,}0 \cdot 10^3$	$20{,}3 \cdot 10^3$	$1{,}24 \cdot 10^{-11}$	1,2	377,3
5	7630	402,2	$24{,}1 \cdot 10^3$	$23{,}6 \cdot 10^3$	$1{,}14 \cdot 10^{-11}$	0,5	383,3
10	6500	402,3	$24{,}7 \cdot 10^3$	$23{,}1 \cdot 10^3$	$1{,}20 \cdot 10^{-11}$	0,6	381,3
20	31150	402,2	$24{,}2 \cdot 10^3$	$24{,}2 \cdot 10^3$	$1{,}12 \cdot 10^{-11}$	0,5	383,3

Tabelle A.36: DTA-Ergebnisse für das Blend iPP/LLDPE/f-SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	T_p [K]	T_{Onset} [K]	$T_c - T_p$ [K]	T_p^M [K]	ΔT [K]	ΔH $[Jg^{-1}]$
0	392,4	405,0	4,3	439,6	47,2	-96
5	390,5	400,9	4,2	437,1	46,6	-88
10	391,9	400,9	3,9	437,8	45,9	-87
20	391,5	400,2	4,0	437,2	46,0	-88

Tabelle A.37: DTA-Ergebnisse für die Systeme iPP/LLDPE/nfSEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	T_p [K]	T_{Onset} [K]	$T_c - T_p$ [K]	T_p^M [K]	ΔT [K]	ΔH $[Jg^{-1}]$
0	392,4	405,0	4,3	439,6	47,2	-96
5	394,7	403,5	3,5	439,6	44,9	-120
10	394,8	404,8	3,3	439,0	44,2	-108
20	395,0	402,8	3,2	439,0	44,0	-82

Tabelle A.38: DTA-Ergebnisse für das Blend iPP/HDPE/f-SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	T_p [K]	T_{Onset} [K]	$T_c - T_p$ [K]	T_p^M [K]	ΔT [K]	ΔH $[Jg^{-1}]$
0	392,2	402,3	3,2	438,5	46,4	-100
5	393,8	403,1	3,0	438,8	45,0	-127
10	393,0	402,5	2,9	438,8	45,8	-95
20	392,7	401,7	2,6	438,7	44,9	-100

Tabelle A.39: DTA-Ergebnisse für das Blend iPP/HDPE/nf-SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	T_p [K]	T_{Onset} [K]	$T_c - T_p$ [K]	T_p^M [K]	ΔT [K]	ΔH $[Jg^{-1}]$
0	392,2	402,3	3,2	438,5	46,4	-100
5	394,2	401,8	3,3	439,1	44,9	-115
10	394,4	402,1	3,2	438,9	44,4	-145
20	395,5	407,5	3,2	439,3	43,8	-114

Tabelle A.40: Charakteristische Temperaturen aus der Torsionsschwingungsanalyse für das Blend iPP/LLDPE/SEBS.

SEBS	T_γ(LLPE)[K]		T_g(SEBS)[K]		T_g(iPP)[K]		T_α(iPP)[K]	
	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS
0	147,0	147,0	-	-	272,0	272,0	319,8	319,8
5	145,8	144,1	222,9	219,8	275,0	275,3	314,0	319,6
10	144,6	143,4	222,7	220,0	276,6	275,7	-[1]	312,1
20	144,5	142,2	222,8	220,9	275,4	275,0	-	-

Tabelle A.41: Charakteristische Temperaturen aus der Torsionsschwingungsanalyse für das Blend iPP/HDPE/SEBS.

SEBS	T_γ(HDPE)[K]		T_g(SEBS)[K]		T_g(iPP)[K]		T_α(iPP)[K]	
	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS
0	150,0	150,0	-	-	272,0	272,0	323,5	323,5
5	150,0	150,0	222,3	215,8	272,6	274,5	317,2	309,4
10	149,3	149,3	220,8	219,4	274,0	275,8	309,5	307,5
20	147,0	146,0	222,3	221,2	275,1	274,7	298,8	306,6

Tabelle A.42: Relaxationsstärke S für die β-Relaxation der iPP-Phase und Aktivierungsenergie ΔH^* für die Blends iPP/PE/SEBS.

SEBS	S				ΔH^* $[kJ\,mol^{-1}]$			
	LLDPE		HDPE		LLDPE		HDPE	
	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS
0	0,96	0,96	0,85	0,85	35,9	35,9	34,5	34,5
5	0,97	0,98	0,89	0,93	39,6	41,1	37,9	44,2
10	1,05	0,98	0,92	0,90	33,4	35,0	37,9	39,4
20	1,02	0,82	0,90	0,92	37,5	34,5	36,2	37,0

Tabelle A.43: Ergebnisse der Röntgenweitwinkeluntersuchungen der Blends iPP/LLDPE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	X_c [%]		$D^S_{(110)}$ [nm]		$D^H_{(110)}$ [nm]		g_{II} [%]	
	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS
0	66	66	12,0	12,0	13,6	13,6	2,5	2,5
5	62	60	9,2	9,1	12,9	12,4	2,4	2,0
10	60	58	10,0	8,9	13,2	13,7	2,3	2,2
20	56	53	10,2	9,6	14,3	13,0	2,0	2,3

Tabelle A.44: Ergebnisse der Röntgenweitwinkeluntersuchungen des Blends iPP/HDPE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	X_c [%]		$D^S_{(110)}$ [nm]		$D^H_{(110)}$ [nm]		g_{II} [%]	
	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS
0	68	68	11,6	11,6	13,8	13,8	2,4	2,4
5	65	64	8,9	9,4	11,6	14,3	1,2	2,2
10	60	61	9,1	9,0	12,0	12,9	2,0	2,0
20	57	54	10,5	10,5	12,3	13,7	2,0	2,4

Tabelle A.45: Charakteristische Überstrukturparameter des Blends iPP/LLDPE/f-SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	cluster 1 [nm]	cluster 2 [nm]	cluster 3 [nm]
0	2,6/5,4/8,0	5,4/5,4/10,8	5,4/7,7/13,1
5	1,9/5,5/7,4	5,5/5,5/11,0	5,5/9,2/14,7
10	3,3/7,3/10,3	7,3/7,3/14,6	-
20	3,2/7,5/10,5	7,5/7,5/14,8	-

Tabelle A.46: Charakteristische Überstrukturparameter des Blends iPP/LLDPE/nf-SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	cluster 1 [nm]	cluster 2 [nm]	cluster 3 [nm]
0	2,6/5,4/8,0	5,4/5,4/10,8	5,4/7,7/13,1
5	2,7/5,3/8,0	5,3/5,3/10,6	5,3/9,4/14,7
10	2,4/9,6/12,0	5,9/5,9/11,8	5,9/9,6/15,5
20	2,6/8,5/11,1	8,5/8,5/17,0	-

Tabelle A.47: Charakteristische Überstrukturparameter der Blends iPP/HDPE/f-SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	cluster 1 [nm]	cluster 2 [nm]	cluster 3 [nm]
0	3,2/7,1/10,3	7,1/7,1/14,2	-
5	2,4/5,5/7,9	5,5/5,5/11,0	5,5/8,6/14,1
10	2,2/6,2/8,4	6,2/6,2/12,4	6,2/10,0/16,2
20	2,8/5,4/8,2	5,4/5,4/10,8	5,4/8,7/14,1

Tabelle A.48: Charakteristische Überstrukturparameter der Blends iPP/HDPE/nf-SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	cluster 1 [nm]	cluster 2 [nm]	cluster 3 [nm]
0	3,2/7,1/10,3	7,1/7,1/14,2	-
5	2,9/6,4/9,3	6,4/6,4/12,8	6,4/10,6/17,0
10	1,5/5,6/7,1	5,6/5,6/11,2	5,6/8,8/14,4
20	2,4/6,7/9,1	6,7/6,7/13,4	6,7/10,4/17,1

Tabelle A.49: Weitere Überstrukturparameter für die Blends iPP/LLDPE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	$r_\square$ [nm]		L_p [nm]		d_z [nm]		X_l [%]	
	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS
0	9,1	9,1	13,6	13,6	0,9	0,9	59	59
5	13,3	10,3	14,9	15,2	1,0	0,9	62	60
10	8,6	9,9	15,2	14,3	0,8	0,9	61	64
20	10,3	9,8	14,8	16,4	0,9	0,5	61	63

Tabelle A.50: Weitere Überstrukturparameter für die Blends iPP/HDPE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	$r_\square$ [nm]		L_p [nm]		d_z [nm]		X_l [%]	
	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS
0	7,7	7,7	14,4	14,4	1,1	1,1	59	59
5	7,6	8,4	16,7	14,5	1,1	1,5	60	60
10	7,4	9,0	14,2	15,3	1,3	1,2	63	62
20	8,2	10,2	16,8	16,0	0,9	1,1	61	59

Tabelle A.51: Gefügestrukturparamter für die Blends iPP/LLDPE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	r [μm]		D [μm]	
	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS
0	44 ± 6	44 ± 6	6 ± 1	6 ± 1
5	38 ± 2	35 ± 3	5 ± 1	4 ± 1
10	45 ± 4	36 ± 3	5 ± 1	4 ± 1
20	44 ± 3	28 ± 2	5 ± 1	4 ± 1

Tabelle A.52: Gefügestrukturparamter für die Blends iPP/LLDPE/SEBS als Funktion des SEBS-Gehalts.

SEBS	r [μm]		D [μm]	
	f-SEBS	nf-SEBS	f-SEBS	nf-SEBS
0	56 ± 13	56 ± 13	6 ± 1	6 ± 1
5	36 ± 4	43 ± 3	7 ± 1	6 ± 1
10	39 ± 4	36 ± 3	8 ± 1	6 ± 1
20	32 ± 4	34 ± 5	5 ± 1	3 ± 1

Anhang B

Abkürzungsverzeichnis

Für die in der vorliegenden Arbeit bestimmten experimentellen Größen sind die physikalischen Einheiten in eckigen Klammern [...] in der nachfolgenden Tabelle mit angegeben.
Tabelle B.1: Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen und Symbole

Symbol	**Bezeichnung**
A	Grenzphasenfläche
A_i	Homopolymer A_i
A_0	Beobachtungsfläche
a_l	Ausdehnung der Grenzschicht- bzw. Phase
B	analytische Funktion für den amorphen Untergrund (Halo) des Weitwinkelröntgenspektrums
b	mittlere Segmentlänge
b_0	Dicke eines molekularen Bausteins
C_1, C_2, C_3	empirische Konstanten
$C_1 \cdot R$	Maß für die Aktivierungsenergie des Transportprozesses aus dem nichtlinearen Fit zur Bestimmung von G_{max}, siehe Gl. 4.6 $[J\,Mol^{-1}]$
D	mittlerer Durchmesser der PE-Einschlüsse in der iPP-Matrix aus der lichtmikrospopischen Analyse [μm]
D_{hkl}	Mosaikblockgröße in hkl-Richtung
D_{110}	Mosaikblockgröße in 110-Richtung
$D^S_{(110)}$	Mosaikblockgröße in (110)-Richtung der kristallinen iPP-Phase nach Scherrer [nm]
$D^H_{(110)}$	Mosaikblockgröße in (110)-Richtung der kristallinen iPP-Phase nach Hosemann [nm]
d_a	interlamellarer Abstand
d_c	Lamellendicke
d_p	eindimensionaler mittlerer Längenparamter

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung der vorigen Seite

Symbol	Bezeichnung
d_{hkl}	Netzebenenabstand
d_z	Grenzschichtdicke nach Porod [nm]
DTA	Differentielle Thermo-Analyse
EB	Ethylen/Butylen
E_1 und E_2	zwei aufeinanderfolgende gleichgerichtete Amplituden aus der TSA
E_{av}	mittlere Schälenergie pro Einheitsfläche $[Jm^{-2}]$
F_1	eindimensionale Fouriertransformation
F_{av}	mittlere Schälkraft $[Nmm^{-1}]$
f-SEBS	funktionalisiertes Styrol-/Butylen/Ethylen-Styrol
G	Wachstumsgeschwindigkeit der iPP-Sphärolite bzw. lineare Wachstumgeschwindigkeit $[10^{-2}\mu\text{m } s^{-1}]$
Gew.-%	Gewichtsprozent
G_m	Wachstumsrate in mischbaren Polymersystemen
G_{max}	extrapolierter Wert der maximalen Wachstumsgeschwindigkeit der iPP-Matrix nach Gl. 4.6 $[\mu m\, s^{-1}]$
G'_r	relaxiertes Speichermodul
G'_u	unrelaxiertes Speichermodul
G_0	Vorfaktor der Wachstumsrate
$G_1(s)$	eindimensionale Interferenzfunktion
$g_1(r)$	eindimensionale Grenzflächenverteilungsfunktion
g_{II}	parakristalliner Gitterstörungparameter nach Hosemann [%]
G^*	komplexe Darstellung des Schermodul, $G^* = G' + G''$
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
HB-Bindungen	Wasserstoffbrückenbindungen
HDPE	Polyethylen hoher Dichte
$I(s)$	Intensitätsverteilung, unverschmierte Streuintensität
$\tilde{I}(s)$	gemessene Intensitätsverteilung der Weitwinkelröntgenmessung
$I_s(s)$	Intensität einer Standardprobe
$I_1(s)$	eindimensionale Streuintensität
iPP	isotaktisches Polypropylen
K	Ratenkonstante der Gesamtkristallisation
k_B	Boltzmannkonstante
k_i	Term für die Transportrate der kristallisierfähigen Segmente durch die Phasengrenze flüssig-fest
k_1	eindimensionales Äquivalent der Porodschen Invarianten oder
k_1	Rate, mit der die kristallisierfähige Komponente an die Wachstumsfront diffundiert

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung der vorigen Seite

Symbol	Bezeichnung
k_2	Rate, mit der sich die nichtkristallisierfähige Komponente von der Wachstumsfront entfernt
KWRS	Kleinwinkel-Röntgenstreuung
LLDPE	lineares Polyethylen niedriger Dichte
LDPE	Polyethylen niedriger Dichte
L_p	experimenteller Wert der Langperiode [nm]
M	Keimdichte der iPP-Matrix [Anzahl Keime pro mm^3]
m	Reflexordnung
MFI	Schmelzfließindex (**M**elt **F**low **I**ndex)
mg	Milligramm
M_i	Molekulargewicht der Species i
M_W	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
M_W/M_N	Polydispersitätsgrad
M_0	Sättigungskeimdichte der iPP-Matrix [Keime pro mm^3]
$\dot{N}$	Keimbildungsrate
$\dot{N}(\tau)$	die Keimbildungsrate zum Zeitpunkt τ pro Einheitsvolumen des nicht-transformierten Volumens
$\bar{N}$	mittlere Anzahl parallel angeordneter Lamellen in einem Lamellencluster
N_i	Teilchenzahl der Komponente i
n_{Dln}	Avrami-Exponent bestimmt nach der doppeltlogarithmischen Auftragung, siehe Gl. 4.4
n_{Hwz}	Avrami-Exponent bestimmt nach der Keimbildungshalbwertszeit, siehe Gl. 4.3
nf-SEBS	nichtfunktionalisiertes Styrol-Butylen/Ethylen-Styrol
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
p_r	Schälwiderstand [Nmm^{-1}]
Q_i	Peakfunktion für die Reflexe des Weitwinkelröntgenspektrums
$Q_i(\mathbf{r}, t, \mathbf{r_0})$	Wahrscheinlichkeit, daß t Segmente einer Polymerkette der mittleren Segmentlänge b ein Ende bei $\mathbf{r_0}$ und ein Ende bei $\mathbf{r}$ haben
R	allgemeine Gaskonstante
r	mittlerer Sphärolitenradius in der iPP-Matrix aus der lichtmikrospopischen Analyse [μm]
$\mathbf{r_a}$	Anfangs-Ortsvektor
$\mathbf{r_e}$	End-Ortsverktor
$r_\square$	Streumassenradius unter der Annahme

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung der vorigen Seite

Symbol	Bezeichnung
	zylindrischer Streubausteine [nm]
S	Relaxationsstärke [%]
S	Styrol
s	Streuvektor $s = \frac{2\sin(\theta)}{\lambda}$
SEBS	Styrol-Butylen/Ethylen-Styrol Triblock-Copolymer
T	Kristallisationstemperatur [K]
t	mittlere Stapelhöhe der Lamellenpakete oder Zeit [s]
T_c	extrapolierte Onset-Temperatur der Kristallisation [K]
$T_c - T_p$	Differenz zwischen extrapolierter Onset-Temperatur T_c und Kristallisationstemperatur T_p [K]
T_c^M	extrapolierte Offset-Temperatur des Schmelzprozesses [K]
$T_c^M - T_p^M$	Differenz zwischen extrapolierter Offset-Temperatur T_c^M und Schmelztemperatur T_p^M [K]
T_G	Glasübergangstemperatur, bestimmt über $\tan\delta$ [K]
$T_{G_{max}}$	Temperatur, bei welcher die maximale Sphärolitenwachstumsrate erreicht wird [K]
T_G(iPP)	Glasübergangstemperatur des iPP, bestimmt über $\tan\delta$ [K]
t_K	Kristallisationshalbwertszeit [s]
T_M	Schmelztemperatur [K]
T_{Misch}	Temperatur, bei der ein Mischprozeß durchgeführt wird
$T_{M_0/2}$	Temperatur, bei welcher 50 % der Sättigungskeimdichte M_0 erreicht werden [K]
t_n	Keimbildungshalbwertzeit der iPP-Matrix [s]
T_{Offset}	Offset-Temperatur des Schmelzbereichs [K]
T_{Onset}	Onset-Temperatur der Kristallisation [K]
T_p	Peaktemperatur der Kristallisation [K]
T_p^M	Peaktemperatur des Schmelzbereichs [K]
T_α	Temperatur der α-Relaxation des iPP, bestimmt über G'' [K]
T_γ(PE)	Temperatur der γ-Relaxation des PE im Blend iPP/PE, bestimmt über $tan\ \delta$ [K]
t_0	Induktionszeit der Keimbildung der iPP-Matrix [s]
t_∞	charakteristische Temperatur, bei der alle mit dem viskosen Fluß in Verbindung stehenden Bewegungen aufhören
$\tan\delta$	Verlustfaktor, $\tan\delta = G''/G'$
TPE	Thermoplastisches Elastomer
TSA	Torsionsschwingungsanalyse

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung der vorigen Seite

Symbol	**Bezeichnung**
$U_i(\mathbf{r})$	externes Potentialfeld
U^*	Aktivierungsenergie für den Transportprozeß der Wachstumsrate G der iPP-Sphärolithe
UHMWPE	ultrahochmolekulares Polyethylen
V	molares Volumen oder Volumen
$v(t,\tau)$	das während des Zeitintervalls $\|t - \tau\|$ transformierte freie Volumen ohne Überlappung der Sphärolithe
w_i	Gewichtsanteil der Komponente i
WWRS	Weitwinkelröntgenstreuung
WWRM	Weitwinkelröntgenmessung
X, Y	funktionelle Gruppen
$x(t)$	transformiertes Volumen zum Zeitpunkt t
X_c	Volumen-Kristallanteil [%]
X_c^{theo}	erwarteter Volumen-Kristallanteil [%]
X_c^1	Volumen-Kristallanteil, bestimmt nach Verfahren 1 [%]
X_c^2	Volumen-Kristallanteil, bestimmt nach Verfahren 2 [%]
X_l	linearer Kristallanteil unter Berücksichtigung des aufgestellten Lamellencluster-Modells [%]
Y_{ex}	experimenteller Verlauf des Weitwinkelröntgenspektrums
Y_{theo}	berechneter Verlauf des Weitwinkelröntgenspektrums
Z	Polymerisationsgrad
$\mathring{A}$	Angström
α	Übergangswahrscheinlichkeit
β	ein Maß für die Breite der Verteilung der Aktivierungszeiten für die Keimbildung $\beta = 1 / \sigma\sqrt{2\pi}$
δ(t)	Diracsche Delta-Funktion
δ_{A_i}	Löslichkeitsparamter der Komponente A_i
ΔG	Änderung der Gibbschen freien Enthalpie
ΔG^*	kritische Keimbildungsarbeit
ΔG_η	Aktivierungsenergie
ΔG_s^*	kritische sekundäre Keimbildungsarbeit
ΔG_m^*	kritische sekundäre Keimbildungsarbeit in mischbaren Polymersystemen
ΔH	Änderung der Schmelzenthalie $[Jg^{-1}]$
ΔH^*	Mittlere Aktivierungsenergie $[kJ\,mol^{-1}]$
ΔH_0	Gleichgewichtsschmelzenthalpie
ΔS	Änderung der Konformationsentropie
$(\delta s)_{exp}$	Peakbreiten der unkorrigierten Reflexe
$(\delta s)_{St}$	Peakbreiten der Reflexe des Goldstandard

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung der vorigen Seite

Symbol	**Bezeichnung**
$(\delta s)_c$	Peakbreiten der korrigierten Reflexe
$\Delta\sigma$	$\frac{1}{2}\cdot(\sigma$ - $(\sigma_{hs} + \sigma_{hk}))$
ΔT	Unterkühlung [K]
$\Delta\tau_1$	Maß für die zeitliche Dauer der primären Keimbildung, $\Delta\tau_1 = \tau_0 - \tau_1$
$\epsilon_{A_1A_2}$	Wechselwirkungsenergie zwischen den Segmenten der verschiedenen Komponenten A_1 und A_2
γ	Grenzflächenspannung
$\kappa_{A_1A_2}$	Flory-Huggins Wechselwirkungsparamter zwischen den Homopolymeren A_1 und A_2
Λ	logarithmisches Dekrement, $\Lambda = \ln\frac{E_1}{E_2}$
$\mu_{A_i}(\mathbf{r})$	chemisches Potential der Komponente A_i
ν	Aktivierungsfrequenz
Φ_i	Volumenanteil der Komponente i
ρ	Dichte bei 296 K $[g/cm^3]$
$\rho(z)$	Elektronendichte
$\rho_l(r)$	Elektronendichte des Lamellenstapels
ρ_{A_i}	Dichte der Phase A_i
ρ_0	mittlere Dichte in der Grenzphase
$\overset{*2}{\rho_l}$	Autokorrelationsfunktion von ρ_l
$\Delta\overset{*2}{\rho_l}$	Korrelationsfunktion gemäß *Vonk & Kortleve*, $\Delta\overset{*2}{\rho_l} = \rho_l - <\rho_l>_t \equiv P_1$
σ	spezifische Grenzflächenenergie
σ_{hk}	spezifische Grenzflächenenergie zwischen Heterogenität und Kristall
σ_{hs}	spezifische Grenzflächenenergie zwischen Heterogenität und Schmelze
$\sigma\,\sigma_e$	Produkt der Grenzflächenenergien, bestimmt aus dem nichtlinearen Fit zur Bestimmung von G_{max} $[J^2\,cm^{-4}]$
τ	Zeit
$\bar{\tau}$	die mittlere Zeit bis zur Aktivierung eines potentiellen Keims $\bar{\tau} = \mu$
τ_0	zeitlicher Beginn des Keimbildungsprozesses
τ_1	zeitliches Ende des Keimbildungsprozesses
$<\ldots>_t$	über den gesamten Lamellenstapel gemittelt