TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN

Diplomarbeit

Polyethylen-Polypropylen Blends: Einfluss der Peroxidzumischung

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades einer Diplom-Ingenieurin von

Ingrid Steinberger, BSc
Matrikelnummer: 01428400

unter der Leitung von
Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Vasiliki-Maria Archodoulaki
mitbetreut von
Dipl.-Ing. Hoai Maria Nguyen Thu

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften
Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie E308
Forschungsbereich Polymer- und Verbundwerkstoffe

Wien, April 2020

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Ich habe zur Kenntnis genommen, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

Diplomarbeit

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Ich erkläre weiters Eides statt, dass ich meine Diplomarbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen selbstständig ausgeführt habe und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, genannt habe.

Weiters erkläre ich, dass ich dieses Diplomarbeitsthema bisher weder im In- noch Ausland (einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe und dass diese Arbeit mit der vom Begutachter beurteilten Arbeit übereinstimmt.

Wien, April 2020

Unterschrift

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein Dank gebührt Frau Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Vasiliki-Maria Archodoulaki, die es mir ermöglichte, die Diplomarbeit in ihrer Forschungsgruppe zu verfassen und diese betreut und begutachtet hat.

Besonderer Dank kommt Dipl.-Ing. Maria Nguyen zu, die stets Verständnis für meine Fragestellungen zeigte und eine entscheidende Stütze war. Für die zuverlässige und freundliche Zusammenarbeit möchte ich mich herzlich bedanken.

Einen wichtigen Beitrag leistete Herr Dipl.-Ing. Dr.techn. Thomas Koch, der mich mit seinem umfassenden fachlichen Wissen unterstützt hat. Für die zahlreichen Ideen und die Hilfsbereitschaft möchte ich ihm an dieser Stelle danken.

Des Weiteren gilt mein Dank Herrn Dipl.-Ing. Sascha Stanic, der mich bei den rheologischen Untersuchungen stets unterstützt hat.

Ich bedanke mich ebenfalls bei den Herren Gerhard Kern und Stefan Zellhofer für die tatkräftige Unterstützung im Zuge der Versuche.

Abschließend gilt mein Dank Herren Ass.-Prof. Mag. Dr. Hanspeter Kählig und Dr. Qixiang Jiang der Universität Wien, für die Durchführung der NMR-Messungen.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU WIEN Bibliothek Your knowledge hub

Kurzfassung

Die Pfropfung von Langkettenverzweigungen mittels Reaktivextrusion ist ein geeignetes Verfahren, um die Schmelzefestigkeit des Polypropylens (PP) zu verbessern. Es besitzt aufgrund der Zugänglichkeit und geringen Kosten große wirtschaftliche Bedeutung zur Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten von PP. In vorliegender Arbeit wurden zwei Peroxide herangezogen: Peroxan C126 (PODIC) und Peroxan HX (HX). Im System HX kam Styrol als reaktives Monomer zum Einsatz. Um die industriellen Bedingungen in Recyclingprozessen abzubilden, wo Polyethylen (PE) oft als Verunreinigung bei PP-Abfällen vorzufinden ist, wurden PP/PE-Blends untersucht.

Das Pfropfen ist in der Regel die einzige gewünschte Reaktion nach der Zugabe von Peroxid, allerdings ist das Pfropfsystem wegen der möglichen Konkurrenzreaktionen sehr komplex. Die unerwünschten Reaktionen in einem PP/PE-Blend reichen von Vernetzung des PE und Kettenabbau des PP bis hin zur Polymerisation des hinzugefügten Monomers. Um diese Reaktionen zu analysieren, wurde die Aussagekraft unterschiedlicher Methoden – Infrarotspektroskopie (FTIR), Kernspinresonanzspektroskopie (NMR), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Rheologie und Zugversuche bei 80 °C – untersucht.

Die FTIR Methode stellte sich als bedingt geeignet heraus, um das Vorhandensein von Langkettenverzweigungen zu untersuchen. Die Ergebnisse der REM- und NMR-Messungen im System HX+Styrol konnten jedoch Beweise dafür liefern, dass es in den Proben nicht zur Bildung von ungepfropften Polystyrol-Einheiten kam.

Der rheologische Vergleich zeigte, dass HX aufgrund der höheren Reaktivität – im Vergleich zu PODIC – stärker dazu tendiert, Nebenreaktionen, wie die Vernetzung von PE, einzugehen. Durch die Zugabe von HX kam es bei PP/PE-Blends zur Vernetzung. Die Zugabe von PODIC bewirkte hingegen keine PE-Vernetzung. Die PP-Degradation war bei Verwendung von PODIC kontrollierter als bei HX. Es zeigte sich jedoch ebenfalls, dass eine Zugabe von Styrol die durch HX induzierte Abnahme der Viskosität verringert, da Styrol die Degradation der Ketten durch Pfropfung mildert.

Als innovative Methode wurden Zugversuche bei 80 °C herangezogen, um die durch Peroxid verursachten Reaktionen in einem PP/PE-Blend zu untersuchen. Diese Methode ermöglichte im Rahmen dieser Arbeit eine Unterscheidung zwischen Langkettenverzweigungen und Vernetzungen. Da mittels der gängigen Methode der Dehnrheologie die Ursache für die Dehnverfestigung bisher nicht eindeutig zugeordnet werden konnte, scheinen Zugversuche bei 80 °C in dieser Hinsicht vielversprechend und können als Ausgangspunkt für weitere Forschungen auf diesem Gebiet dienen.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

Abstract

Long chain branching via reactive extrusion is a method to improve melt properties (e.g. melt strength, strain hardening) of polypropylene (PP). Due to its accessibility and low cost it allows an expansion of the application field of PP in a viable way. In the present work, two peroxides were used for melt modification: Peroxan C126 (PODIC) and Peroxan HX (HX) in combination with styrene. To simulate industrial conditions in recycling processes of PP post-consumer waste, where polyethylene (PE) impurities are often found, PP/PE blends were studied.

Long chain branching is usually the only desired reaction after the addition of peroxide, however, due to the system's complexity, polyolefine macroradicals also undergo undesired secondary reactions. PP degrades due to chain scission, while PE cross-links and even a homopolymerization of the added monomer is possible. Different methods – infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), scanning electron microscopy (SEM), rheology, and tensile tests at elevated temperatures – were used to analyze the effects of these competing reactions.

To investigate the presence of long chain branches, FTIR analysis turns out to be suitable only to a limited extent. However, in combination with SEM and NMR measurements, it is proven that no ungrafted polystyrene units are formed in the samples.

Rheological investigations show that, compared to PODIC, HX is more likely to undergo undesired side reactions, such as cross-linking of PE. PP/PE blends show cross-linking after addition of HX, while samples with PODIC lack signs of cross-linking. Results also suggest that PP degradation is more moderate when using PODIC instead of HX. Nonetheless, adding styrene to blends with HX reduces the peroxide-induced decrease in viscosity through grafting.

In the present work, tensile tests at elevated temperatures are used as an innovative method to investigate reactions caused by peroxide in PP/PE blends. In contrast to extensional rheology, this method differentiates between long chain branches and cross-links, allowing to identify the cause of strain hardening behavior and therefore seeming promising for future investigations in this field.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung **I**

Abstract **II**

1 Einführende Grundlagen **1**
1.1 Einteilung der Kunststoffe . . . 2
1.1.1 Thermoplaste . . . 2
1.1.1.1 Polypropylen . . . 3
1.1.1.2 Polyethylen . . . 3
1.2 Aufbau der Kunststoffe . . . 4
1.2.1 Copolymerisate und Pfropfpolymerisate . . . 5
1.2.2 Polymerblends . . . 6
1.3 Recycling von Kunststoffen . . . 6
1.4 Auswirkungen der Zugabe von Peroxid . . . 7
1.4.1 Peroxidzersetzung . . . 7
1.4.2 Vernetzung . . . 8
1.4.3 Kontrollierter Abbau . . . 8
1.4.4 Pfropfen funktioneller Monomere . . . 9
1.4.4.1 Pfropfen funktioneller Monomere auf Polypropylen . . . 10
1.4.5 Polymerisation von Styrol . . . 11

2 Materialien und Methoden **12**
2.1 Materialien . . . 12
2.1.1 Polymerwerkstoffe . . . 12
2.1.1.1 Polypropylen (PP) . . . 12
2.1.1.2 Polyethylen (PE) . . . 14
2.1.1.3 Polystyrol (PS) . . . 14
2.1.2 Peroxide . . . 14
2.1.3 Styrol . . . 15
2.2 Probenherstellung und -präparation . . . 16
2.2.1 Extrusion . . . 16
2.2.2 Heizpresse . . . 17
2.2.3 Rotationsmikrotom . . . 19
2.2.4 Schneidmühle . . . 19
2.2.5 Kerbgerät . . . 19
2.2.6 Pendelschlagwerk . . . 19
2.3 Analysemethoden . . . 19

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU WIEN Bibliothek Your knowledge hub

2.3.1 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) 19
2.3.2 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) 22
2.3.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM) 22
2.3.4 Thermogravimetrische Analyse (TGA) 23
2.3.5 Schmelzflussindex (MFI) 24
2.3.6 Rheologie 25
2.3.6.1 Scherrheologie 26
2.3.6.2 Dehnrheologie 28
2.3.7 Zugversuch 30

3 Experimentelle Untersuchungen 35
3.1 Polypropylen 35
3.1.1 Peroxan C126 36
3.1.1.1 FTIR-Untersuchungen 36
3.1.1.2 NMR-Untersuchungen 40
3.1.2 Peroxan HX 43
3.1.2.1 FTIR-Untersuchungen 43
3.1.2.2 REM-Untersuchungen 57
3.1.2.3 NMR-Untersuchungen 59
3.1.2.4 TGA-Untersuchungen 61
3.2 Polypropylen/Polyethylen-Blends 63
3.2.1 Peroxan C126 64
3.2.1.1 Dehnrheologie 64
3.2.1.2 Oszillationsrheologie 65
3.2.1.3 Zugversuch 67
3.2.2 Peroxan HX 67
3.2.2.1 Dehnrheologie 67
3.2.2.2 Oszillationsrheologie 68
3.2.2.3 Zugversuch 72

4 Zusammenfassung und Ausblick 76

Literaturverzeichnis 77

Abkürzungsverzeichnis 83

Abbildungsverzeichnis 85

Tabellenverzeichnis 88

Anhang 89

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

Kapitel 1

Einführende Grundlagen

Durch die immer spezifischeren Anforderungen der Industrie hinsichtlich Leistung und Wirtschaftlichkeit an Werkstoffe haben Kunststoffe wegen ihrer Vielfalt, Anpassungsfähigkeit und geringen Herstellkosten einen innovativen Charakter gewonnen. Sie besitzen einen so breiten Anwendungsbereich wie keine andere Werkstoffklasse und sind in unserem Alltag deswegen omnipräsent.

Im Vergleich zu jedem anderen technischen Material der Welt haben Kunststoffe die höchste Wachstumsrate. Dies hängt mit ihren einzigartigen Eigenschaften zusammen: Kunststoffe sind leicht und können dabei in wirtschaftlichen Verfahren zu komplexen Produkten verarbeitet werden. Die Vielseitigkeit, Langlebigkeit und das gute Verhältnis von Festigkeit zu Gewicht haben in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts zu einem zwanzigfachen, exponentiellen Wachstum der Kunststoffproduktion geführt. Der Großteil der produzierten Kunststoffe wird für Verpackungen genutzt [1].

Weitere wichtige Vorteile der Kunststoffe sind die vielen wirtschaftlichen Verarbeitungsmöglichkeiten verbunden mit Gestaltungsfreiräumen und der Integration verschiedenster Funktionen. Das Inventions- und Innovationspotential beim Verarbeiten von Polymeren und Verbundwerkstoffen ist ungebrochen groß [2]. Kunststoffe sind Werkstoffe »nach Maß« mit allen Chancen und Risiken aus dieser Anpassungsfähigkeit [3]. Der Umgang mit Kunststoffen und Verbundwerkstoffen setzt daher die Kenntnis der temperatur- und zeitabhängigen Eigenschaften dieser Werkstoffgruppe voraus [3].

Der Begriff »Kunststoff« steht heute überwiegend synonym für Polymer, also ein Material, das aus Makromolekülen besteht [4]. Kunststoffe entstehen entweder durch Abwandeln hochmolekularer Naturstoffe oder durch chemische Aneinanderlagerungen niedermolekularer Grundbausteine, sogenannter Monomere, durch verschiedenartige chemische Reaktionen. Die Vielfalt der synthetischen Kunststoffe erklärt sich aus der großen Zahl von Möglichkeiten bei der Auswahl monomerer Bausteine und den verschiedenen Arten ihrer Aneinanderlagerung zu hochmolekularen Ketten (linear, verzweigt, vernetzt) [3].

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU WIEN Bibliothek Your knowledge hub

1.1 Einteilung der Kunststoffe

Kunststoffe lassen sich in Thermoplaste, Elastomere und Duromere einteilen [2].

Thermoplaste bestehen aus linearen oder verzweigten Molekülen. Bei amorphen Thermoplasten liegen die Molekülketten in völliger Unordnung ineinander verschlauft vor. Sind die Makromoleküle linear und gleichmäßig gebaut, dann bilden sie bei Abkühlung kristalline Zonen, wobei die Ketten die engstmögliche Lage zueinander einnehmen. Man bezeichnet solche Polymere als teilkristalline Thermoplaste [5].

Bei Elastomeren und Duromeren bilden die Molekülketten keine rein fadenförmigen Strukturen, sondern sind in der Lage, untereinander chemische Bindungen aufzubauen. Diese Polymere sind »vernetzt« [6]. Elastomere sind weitmaschig vernetzt, Duromere hingegen engmaschig (Abbildung 1.1).

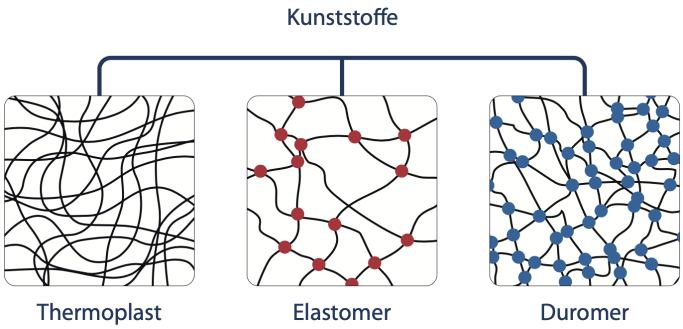


Abbildung 1.1: Unterteilung der Kunststoffe [6]

1.1.1 Thermoplaste

Die Thermoplaste stellen unter den synthetischen Polymeren die größte Werkstoffgruppe dar [7]. Thermoplaste zeichnen sich dadurch aus, dass sie mit zunehmender Temperatur erweichen und schließlich den Zustand eines Festkörpers überwinden und in ein hochviskoses Fluid, die Schmelze, übergehen. Beim Abkühlen der Schmelze erstarrt dieses Polymer wiederum zum Festkörper, der Prozess ist reversibel. Thermoplaste sind also wiederholt schmelzbar, sie werden aus der Schmelze zu Produkten verarbeitet und können rezykliert werden [4].

Die Eigenschaften der Thermoplaste werden hauptsächlich durch die molare Masse bestimmt. Höhermolekulare Produkte sind flexibel und zäh, niedermolekulare hart, steif und schlagempfindlich. Hohe molare Masse führt zu hoher Schmelzefestigkeit (wichtig für das Extrusions-Blasformen von Hohlkörpern sowie das Extrudieren von Rohren, Profilen und Tafeln). Produkttypen mit niedriger molarer Masse eignen sich für das Extrudieren von Monofilen und das Spritzgießen dünnwandiger Formteile [2].

Die kostengünstige Produktion von Massengütern aus den dazu bestgeeigneten und kostengünstigen Polymeren ließ damit einige Thermoplaste zu Massenkunststoffen werden.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Das stärkste Wachstum besitzen Polyolefine, die heute einen Anteil von 45 % an der gesamten Kunststoffpalette besitzen. Dabei ist das Polypropylen (PP) seit Jahren das am schnellsten wachsende Polymer geworden. Das anhaltende starke Wachstum von PP beruht darauf, dass es gleichzeitig auch zu einem wichtigen Werkstoff für technische Anwendungen geworden ist [5].

Das enorme Wachstum der Polyolefin-Industrie wurde schon immer von Innovationen angetrieben. Die Modifikation von Polyolefinen ist durch verschiedene chemische Reaktionen möglich. Durch geeignete Modifikation können relevante Polymereigenschaften verbessert und sogar neue Eigenschaften verliehen werden, die das Anwendungspotenzial erweitern [8].

1.1.1.1 Polypropylen

Aufgrund seiner wünschenswerten physikalischen Eigenschaften wie hohe Zugfestigkeit, hohe Steifigkeit und hohe chemische Beständigkeit wird PP häufig als Verpackungsmaterial sowie im Faserbereich eingesetzt [1]. Neben diesen Hauptanwendungsgebieten wird PP ebenso im Automobil- und Consumerbereich eingesetzt. Zahlreiche PP-Typen sind auf dem Markt erhältlich, deren Eigenschaftsprofile speziell für die entsprechenden Anwendungen »gezüchtet« wurden [2]. Wegen der leichten Zugänglichkeit und der Variabilität der chemischen Struktur sind Polypropylene wirtschaftlich sehr interessant und vielseitig anwendbar [9].

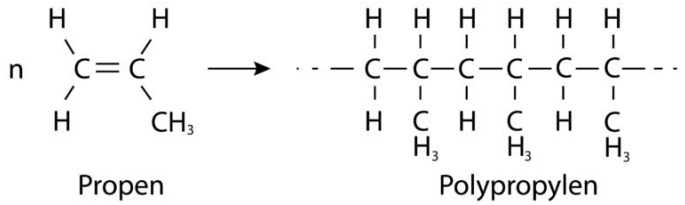


Abbildung 1.2: Aufbau von Polypropylen [10]

Die Eigenschaften von PP hängen stark von der molekularen Struktur, der Vorgeschichte des Polymers und der Herstellung ab. Unter Vorgeschichte versteht man die thermischen und mechanischen Beanspruchungen, denen das PP ausgesetzt war [2].

Polypropylen wird durch Kettenwachstumspolymerisation hergestellt (siehe Struktur in Abbildung 1.2). PP ist teilkristallin und meist isotaktisch. Es besitzt eine deutlich höhere Gebrauchstemperatur als PE. Gegen starke Oxidationsmittel ist PP jedoch wegen des Wasserstoffs am tertiären Kohlenstoffatom in jeder Wiederholungseinheit weniger beständig als PE [9].

1.1.1.2 Polyethylen

Polyethylen (PE) ist ein teilkristalliner, unpolarer Thermoplast, der durch radikalische oder katalytische Kettenwachstumspolymerisation gebildet wird [9] (siehe Struktur in Abbildung 1.3).

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

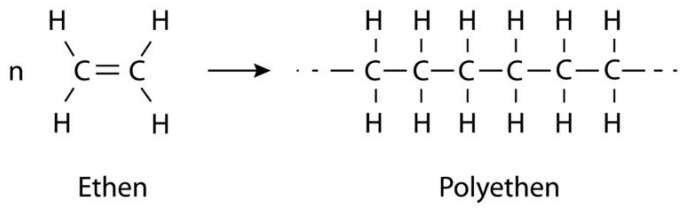


Abbildung 1.3: Aufbau von Polyethylen [10]

Die Polyethylene sind zwar linear aufgebaut, können jedoch mehr oder weniger verzweigt vorliegen. Abbildung 1.4 zeigt die wichtigsten Gruppen der Polyethylenreihe. Sie unterscheiden sich durch die Anzahl und Länge ihrer Seitenverzweigungen. Diese wirken sich auf den möglichen Abstand der einzelnen Makromolekülketten voneinander und damit auf Kristallinität und Dichte des PE-Typs aus [2]. High-Density-Polyethylen (PE-HD) besteht aus weitestgehend linearen bzw. nur gering verzweigten Polymermolekülen, die im Festkörper eine sehr kompakte Anordnung einnehmen können und deshalb eine hohe Kristallinität ergeben. Low-Density-Polyethylen (PE-LD) hingegen besteht aus verzweigten Polymermolekülen, die eine Struktur mit niedrigerer Dichte und geringerer Kristallinität aufbauen [8].

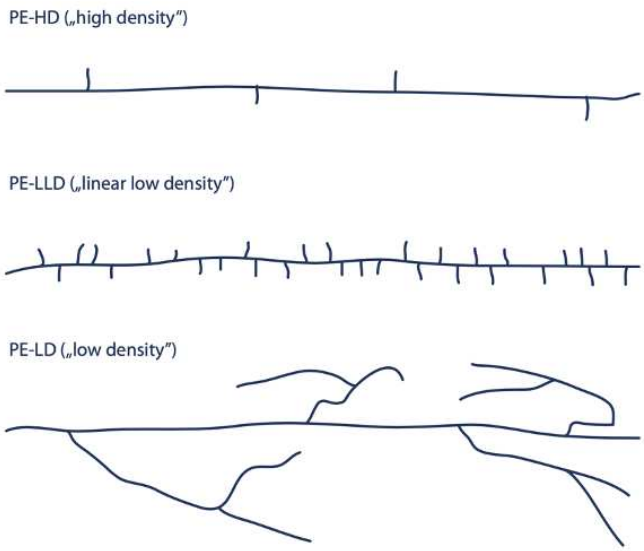


Abbildung 1.4: Unterschiedliche Konstitution des Polyethylens [6]

1.2 Aufbau der Kunststoffe

Die Polymerisation von Monomeren, die durch Cracken von Erdöl oder Erdgas gewonnen werden, führt zu Polymeren. Die Art des Monomers bestimmt, welches Material entsteht, während das Polymerisationsverfahren selbst verschiedene Varianten der Molekülketten erzeugen kann [11]. Abhängig von ihrer Architektur lassen sich die Polymere in lineare,

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

verzweigte und vernetzte Strukturen unterteilen (Abbildung 1.5 (a)). Darüber hinaus neigen lineare Polymere oberhalb einer bestimmten Kettenlänge zu Verschlaufungen [6].

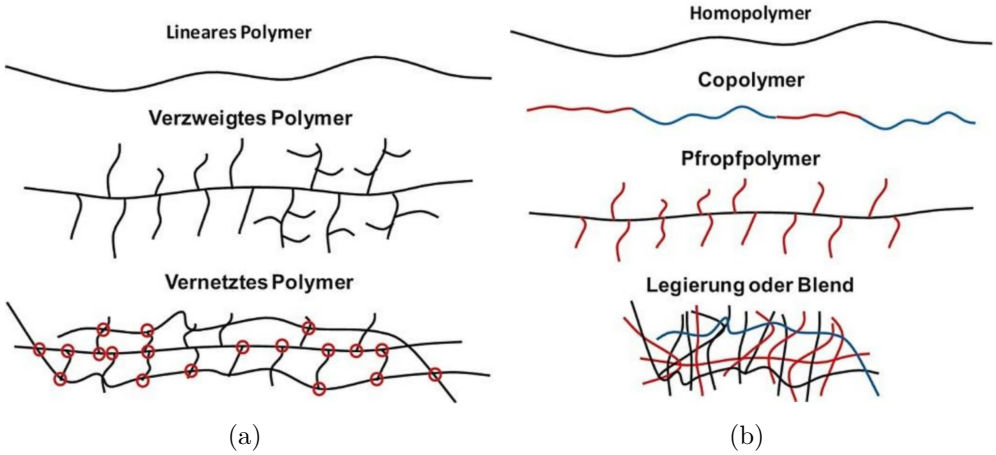


Abbildung 1.5: Modifizierung von Polymeren [11]

1.2.1 Copolymerisate und Pfropfpolymerisate

Wird ein Kunststoff aus einer Monomerart aufgebaut, spricht man von einem Homopolymer, dagegen besteht ein Copolymer aus zwei oder mehreren Monomerarten [2] (Abbildung 1.5 (b)). Dabei kann die Aneinanderreihung der Monomerbausteine in der Kette statistisch, alternierend oder blockweise erfolgen. Eine spezielle Form der Copolymere sind die Pfropfcopolymere. Dies sind Polymere mit einer homogenen Hauptkette, auf die kürzere Seitenketten einer anderen Monomersorte aufgepfropft sind (siehe Abbildung 1.6) [6].

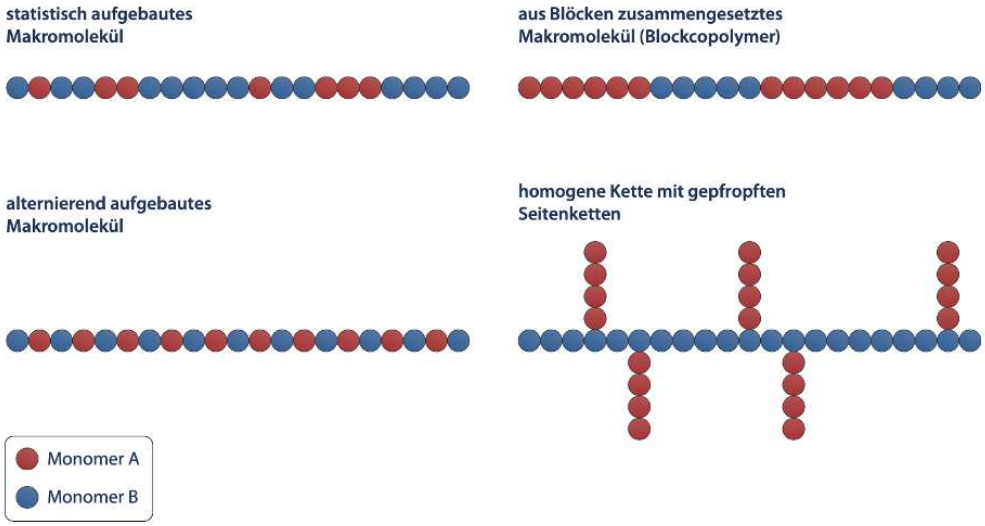


Abbildung 1.6: Formen der Copolymerisation [6]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

1.2.2 Polymerblends

Polymerblends sind physikalische Polymermischungen [6] (Abbildung 1.5 (b)). Die meisten Polymere sind jedoch aufgrund ihrer niedrigen Mischungsentropie miteinander nicht mischbar.

Die mechanischen Eigenschaften eines Blends sind nicht nur eine Funktion ihrer Zusammensetzung, sie hängen auch vom Dispersionsgrad, von der Phasengestalt sowie von den Wechselwirkungen der Blendphasen untereinander ab. Häufig sind die Langzeiteigenschaften (Kriechen) bei Polymerblends ungünstiger (Abgleiten von Makromolekülen) als bei Copolymeren [2, 12, 13].

1.3 Recycling von Kunststoffen

Das Wachstum der Kunststoffproduktion führt zu einer steigenden Menge an Kunststoffabfällen. Unabhängig von den positiven Aspekten des zunehmenden Kunststoffeinsatzes haben die zunehmenden Kunststoffabfälle aus Einwegprodukten erhebliche negative Folgen. Daher besteht die sich abzeichnende Herausforderung dieser Entwicklungen sowohl aus wirtschaftlicher als auch aus ökologischer Sicht darin, die Handhabung von Kunststoffabfällen zu verbessern und im besten Fall diese Ressourcen zu recyclen und wiederzuverwenden. Die Wiederverwertung von Kunststoffen ist komplexer als das Recycling von Metall oder Glas, da die Vielfalt an Kunststoffarten deutlich größer ist [1].

Polypropylen lässt sich unter »Idealbedingungen« sehr gut werkstofflich wiederverwerten. Dies gilt selbst für die Mehrfachverarbeitung, die bei Vorhandensein ausreichender Stabilisierung praktisch keine Einbußen bei den mechanischen Werkstoffkennwerten hervorruft. Allerdings verändert sich das Kristallitgefüge und auch bei Farbe und Geruch werden Qualitätseinbußen festgestellt. Bei nicht ausreichender Stabilisierung, zu hoher Scherung oder zu hoher Verarbeitungstemperatur wird die Molmasse abgebaut [2].

Die Herstellung neuer und qualitativ hochwertiger Produkte mithilfe des Kunststoffrecyclings setzt voraus, dass die recycelten Materialien sauber und sortenrein sind. In diesem Fall kann das Rezyklat Rohmaterialien ersetzen. Die große Herausforderung beim Recycling von Post-Consumer-Kunststoffen, insbesondere aus gemischten Sammlungsströmen, liegt in deren Verunreinigung. Das Recycling gemischter und verunreinigter Kunststoffe ist wesentlich komplexer. Im Fall verschmutzter Kunststoffe und/oder einer Mischung verschiedener Kunststoffarten ist die Qualität des Rezyklats geringer [1].

Die Abfallentsorgungsstrategien entwickeln sich nicht mit derselben Geschwindigkeit wie die steigenden Raten von Kunststoffabfällen. Aufgrund der vergleichbaren Dichte von Verpackungsabfällen, insbesondere PE und PP, sind diese mit herkömmlichen Verfahren schwierig voneinander zu trennen. Gemische aus PE und PP sind zu einem Thema von großem wirtschaftlichen Interesse geworden, da solche Kombinationen häufig in Polymerabfallströmen zu finden sind. Das Nichtrecycling dieser beiden Kunststoffe bedeutet die Verschwendung wichtiger Ressourcen [1].

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

1.4 Auswirkungen der Zugabe von Peroxid

Von besonderer Wichtigkeit sind Reaktionen, die zu einer Veränderung der Polymereigenschaften, wie z.B. der mittleren molaren Masse und der Molmassenverteilung führen.

Ausgehend von einem mehr oder weniger linearen Aufbau der Ketten können zwei gegensätzliche Veränderungen bezüglich der Molmasse eines Polyolefins stattfinden [8]:

- Erhöhung der Molmasse durch:
  - Molekülvergrößerung durch Einführung langkettiger Verzweigungen, die den Schmelzflussindex abnehmen lässt.
  - Vernetzung, die das thermoplastische Polymer in eine fixierte, dreidimensionale Struktur umwandelt.
- Verringerung der Molmasse durch:
  - Spaltung der Polymerketten. Dadurch wird der Schmelzflussindex erhöht und die Molmassenverteilung verengt.

Sowohl die Vernetzung als auch der Abbau können als unerwünschte Phänomene während des gesamten Lebenszyklus des Polymers, der Produktion, Verarbeitung, Lebensdauer und des Rezyklierens auftreten. Beispielsweise können Polyolefine bei der Verarbeitung unter der hohen Temperatur und Scherung Kettenspaltungsreaktionen erleiden, die zur Verringerung der Molmasse führen. Meist wird versucht, diese Effekte zu vermeiden [8].

Vernetzung oder Abbau unter kontrollierten Bedingungen können aber auch wertvolle Werkzeuge zur Anpassung von Polymerstruktur und -eigenschaften sein [8]. Unter streng kontrollierten Bedingungen können die Reaktionen von Polyolefin-Makroradikalen neue Strukturen mit brauchbaren Eigenschaften erzeugen, es können dadurch industriell nützliche Produkte mit gleichmäßiger Qualität gewonnen werden [8].

Alle genannten Modifikationsprozesse beginnen mit der Erzeugung von Makroradikalen in einem gewissen Stadium des Verfahrens. Welche Reaktionen die gebildeten Makroradikale durchlaufen, hängt primär von der Art der Makroradikale und damit von der Art des Polyolefin-Rückgrats ab [8].

1.4.1 Peroxidzersetzung

Organische Peroxide liefern durch die homolytische Spaltung der labilen O–O-Bindung bei entsprechenden Temperaturen freie Radikale. Diese primären Radikale haben ein ungepaartes Elektron und sind sehr reaktive Zwischenstufen mit kurzen Lebensdauern. Die in der Schmelze ablaufenden, radikalinduzierten Prozesse können nur solche Peroxide verwenden, in denen primäre Radikale reaktiv genug sind, H-Atome aus der Polyolefin-Kette zu abstrahieren und so die entsprechenden Makroradikale zu bilden. Der Zersetzungsweg des Peroxids sowie die Fähigkeit der freien Radikale, H-Atome zu abstrahieren, hängt von der Peroxidstruktur ab [8].

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU WIEN Bibliothek Your knowledge hub

Die wichtigste Eigenschaft eines Peroxids ist seine Abbaurate, die durch ihre Halbwertszeit charakterisiert wird. Sie gibt die Zeit an, die erforderlich ist, bis die Hälfte der Peroxidmoleküle bei einer bestimmten Temperatur zersetzt ist. Je höher die Temperatur, desto kürzer die Halbwertszeit [8].

In der Theorie kann ein Zersetzungsgrad von 100 % nie erreicht werden. Jedoch kann in der Praxis bei einer Zerfallszeit vom 6- bis 8-fachen der Halbwertszeit davon ausgegangen werden, dass das Peroxid vollständig zerfallen ist. Da die Menge an unzersetztem, verbliebenem Peroxid extrem gering ist, sind weitere Auswirkungen wie z.B. eine zusätzliche Vernetzung oder ein PP-Viskositätsabbau, meist vernachlässigbar [8].

1.4.2 Vernetzung

Die gezielte Einbringung von Peroxiden ist ebenso eine Möglichkeit zur nachträglichen Vernetzung von Thermoplasten während des Verarbeitungsprozesses [6].

Vernetzung bedeutet im Allgemeinen die Polymerketten durch Querverbindungen (kovalente Bindungen) miteinander zu verknüpfen. Die gebildeten Radikale greifen dabei die Polymerkette an, wodurch reaktive Stellen entstehen, die sich chemisch verbinden können. Dadurch kommt es zur Bildung von kovalenten Bindungen oder relativ kurzen Sequenzen chemischer Bindungen [8]. Hierbei wird in der Schmelze bereits vernetzt. Bei teilkristallinen Thermoplasten bilden sich die Kristallite nur um diese Vernetzungsstellen herum [6].

Im Falle von PE ist es sehr wahrscheinlich, dass sich das entsprechende Makroradikal mit einem anderen Makroradikal verbindet, was zu einer Struktur mit langkettigen Verzweigungen führt. Wenn die bimolekulare Terminierung von Makroradikalen durch die Kombination weiterhin fortfährt, resultiert meist eine dreidimensionale Netzwerkstruktur mit unterschiedlichem Vernetzungsgrad. Im Gegensatz dazu ist die Wahrscheinlichkeit, PP-Makroradikale miteinander zu kombinieren, viel geringer. Es ist sehr schwierig, PP durch »reine« Radikalreaktion (Bestrahlung oder Peroxide) zu vernetzen [8]. PP-Makroradikale neigen durch sogenannte β-Spaltung, zu einer kleineren ungesättigten Kette zu fragmentieren.

1.4.3 Kontrollierter Abbau

Einige Polyolefine sind anfällig für Kettenspaltungsreaktionen in Gegenwart von freien Radikalen. Die Verwendung von Peroxiden für den geregelten Abbau von PP ist die wichtigste kommerzielle Anwendung der Kettenspaltung oder des (herbeigeführten) kontrollierten Viskositätsabbaus von Polyolefinketten und ergibt die sogenannten CR-PP-Typen (auch CR-Typen von engl.: controlled rheology) mit verbessertem Fließverhalten [8].

Der Viskositätsabbau von PP basiert auf dem intrinsischen Verhalten des Polypropylens, die β-Spaltungsreaktion einzugehen, was zu einer Abnahme der durchschnittlichen Molmasse und einer Verengung der Molmassenverteilung führt. Obwohl der Prozess bei sehr hohen Verarbeitungstemperaturen auch von alleine stattfindet, nutzt der kontrollierte Abbau in der Praxis Peroxide oder andere Radikalquellen. Bis heute sind neben

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

Temperatur und Scherung die Peroxidart und Konzentration die wichtigsten Faktoren bei der Steuerung des PP-Abbaus [8].

Einfluss der Prozessparameter

Wie bei den Vernetzungs- und Pfropfreaktionen ist die primäre Anforderung an die Peroxidradikale, H-Atome effizient aus der PP-Kette zu abstrahieren. Außerdem sollte sich das Peroxid während der Verarbeitung bei entsprechender Temperatur vollständig zersetzen, also innerhalb eines Zeitraums, der kürzer ist als die Verweilzeit des Polymers im Extruder. Dialkylperoxide sind am besten geeignet für den herbeigeführten Viskositätsabbau. Sie haben die Fähigkeit, Makroradikale effizient zu erzeugen und zwar mit Halbwertszeiten zwischen 30 und 0.5 Sekunden bei Temperaturen zwischen 190 und 260 °C, gleichbedeutend mit einer vollständigen Zersetzung innerhalb eines Zeitraums zwischen 2.5 Minuten und 2.5 Sekunden [8].

Das Temperaturfenster ist abhängig vom Zersetzungsverhalten des Peroxids: wenn das Peroxid zu schnell ist, wird es sich vorzeitig, noch während der Polymeraufheizphase zersetzen und wenn es zu langsam ist, wird das Material unzersetztes Peroxid beinhalten, das das Polymer bei der Weiterverarbeitung oder im Endprodukt weiter abbaut. In der Praxis wird jedoch eine kleine Menge an unzersetztem Peroxid toleriert, da es sich bei der Verarbeitung zu Formkörpern vollständig zersetzt [8].

Die Kinetik der Peroxidzersetzung ist in höherviskosen Polyolefinen langsamer. Die erforderliche Peroxidkonzentration hängt daher von der Molmasse des Ausgangspolymers und von der zu erzielenden Schmelzviskosität im Endprodukt ab. Die Schmelzflussindex-Erhöhung ist proportional zur Peroxidkonzentration. Je nach Ausstattung und Peroxid-Typ können die Verarbeitungstemperaturen für die Herstellung von CR-PP im Bereich von 190 bis 260 °C liegen. Bei identischen Abbaubedingungen erhöht der Anstieg der Temperatur über 240 °C den Schmelzflussindex (MFI) aufgrund des stärkeren Beitrages des thermisch-induzierten Abbaus, aber die Wirkung ist viel schwächer ausgeprägt als der Einfluss der Peroxidkonzentration [8].

1.4.4 Pfropfen funktioneller Monomere

Monomere, die die Voraussetzung mitbringen, mit freien Radikalen zu reagieren, können entweder als einzelne Einheiten oder als längere Pfropfungen auf das Polyolefin-Rückgrat angebracht oder gepfropft werden. Ein Pfropfsystem besteht üblicherweise aus dem Polymer, einer ungesättigten Verbindung (wie zum Beispiel einem Vinyl-Monomer) und einer Quelle von freien Radikalen, von denen Peroxide die in der Praxis wichtigsten Vertreter sind [8].

Erzeugte Polyolefin-Makroradikale können in Kettenspaltungs- und Vernetzungsreaktionen, wie zuvor diskutiert wurde, involviert sein. Allerdings können sie auch an der Reaktion mit dem Monomer beteiligt sein, wodurch das verzweigte Makroradikal, das den Pfropfweg öffnet, gebildet wird. Dieses verzweigte Makroradikal kann sich dem Transfer mit einem H-Atom aus dem gleichen oder einem anderen Polymer-Rückgrat unterziehen,

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

wodurch sich ein neues Polyolefin-Makroradikal bildet, das den Pfropfzyklus wiederholt, sodass man mehr Pfropfungen erhält. In der sich ergebenden Struktur sind die Monomer-Einheiten als einzelne Einheiten auf dem Polyolefin-Rückgrat befestigt. Wenn das verzweigte Makroradikal weiterhin mit Monomer-Molekülen reagiert, dann bildet sich eine wachsende Seitenkette und die endgültige Struktur enthält lange, gepfropfte Ketten [8].

Die radikalische Pfropfung von Monomeren auf Polymere wurde zu einer der wichtigsten Anwendungen der reaktiven Extrusionstechnologie. Zwar gibt es viele Wege, um eine Pfropfreaktion einzuleiten, aber es wird nur das Pfropfen mit Hilfe von freien Radikalen und insbesondere die Pfropfung von Monomeren auf Polymere durch reaktive Extrusion weit verbreitet praktiziert. Gründe dafür sind vor allem ihre Zugänglichkeit und die geringen Kosten [8].

1.4.4.1 Pfropfen funktioneller Monomere auf Polypropylen

Der Einsatz von PP in verschiedenen Bereichen wurde durch die niedrige Oberflächenenergie, das Fehlen funktioneller Gruppen, die Schwierigkeiten bei der Einfärbung, die mangelhafte Oxidationsbeständigkeit, die schlechte Adhäsion an Metallen oder Glas und die Unmischbarkeit mit anderen Polymeren stark limitiert. Die chemische Modifizierung von Polypropylen besitzt somit große wirtschaftliche Bedeutung zur Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten von PP [13].

Eine Möglichkeit dazu besteht in der Herstellung von Polypropylen-Pfropfcopolymeren. PP-Pfropfcopolymere sind auf verschiedenen Wegen zugänglich. Eine kostengünstige und technisch am häufigsten genutze Variante ist das radikalische Pfropfen polarer Monomere auf PP in der Schmelze (»grafting onto«). Dabei besitzen die Temperatur, das Monomer, sowie Art und Konzentration des Initiators entscheidenden Einfluss auf den Reaktionsverlauf. Als Initiatoren für die radikalische Pfropfung auf PP kommen vorzugsweise Peroxide wie z.B. Benzoylperoxid, Dicumylperoxid oder Di(t-butyl)peroxid zum Einsatz. Die Reihe der für das radikalische Pfropfen verwendeten Monomere reicht von Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure, Vinylacetat, Methylmethacrylat bis hin zu Vinylchlorid oder Styrol [13].

Ein Nachteil der radikalischen Pfropfung auf PP mit Peroxiden besteht im gleichzeitig stattfindenden PP-Kettenabbau, welcher die mechanischen Eigenschaften der Materialien mindert [13].

Das Pfropfen ist in der Regel die einzige gewünschte Reaktion, allerdings ist das Pfropfsystem wegen der hohen Anzahl von möglichen Konkurrenzreaktionen sehr komplex. Die primären Radikale, die durch thermische Zersetzung des Peroxids erzeugt wurden, bilden einerseits die Polyolefin-Makroradikale durch H-Abstraktion, können aber auch mit den Monomeren reagieren. Wenn das resultierende Monomer-Radikal weiterhin mit dem Monomer-Molekül reagiert, bildet sich schließlich ein Oligomer oder ein Polymer und die unerwünschte Homopolymerisation von Monomeren konkurriert mit dem Pfropfen [8].

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU WIEN Bibliothek Your knowledge hub

1.4.5 Polymerisation von Styrol

Einige wenige Monomere sind zur thermischen Polymerisation fähig, d.h. sie können ohne das Vorhandensein von Fremdstoffen (Zusätze oder Verunreinigungen) nur durch Erwärmung polymerisieren. Ursache ist die Selbstinitiierung, die Entstehung von Radikalen durch Reaktion des Monomers mit sich selbst. Eine reine Selbstinitiierung wurde bisher nur bei Styrol und Methylmethacrylat beschrieben [14].

Der Mechanismus der thermisch induzierten Selbstinitiierung beim Styrol gilt als aufgeklärt. Im ersten Reaktionsschritt entsteht über eine Diels-Alder-Reaktion ein Dimer. Im zweiten Schritt bildet sich durch die Übertragung eines H-Atoms vom Diels-Alder-Produkt auf Styrol ein Methylbenzylradikal, das reaktiv genug ist, um die Polymerisation zu starten [14].

Die Bildung von Polystyrol durch eine Polymerisation von Styrol (Abbildung 1.7) kann bereits beobachtet werden, wenn Styrol längere Zeit unter Licht- oder Wärmeeinwirkung stehen bleibt. Die Flüssigkeit wird zäh und härtet allmählich aus. Durch die Zugabe eines Initiators, z.B. durch Peroxid, wird die Polymerisation erheblich beschleunigt [15].

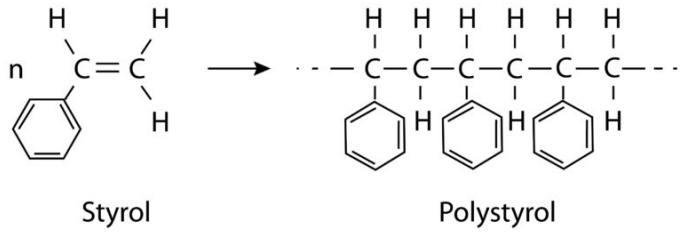


Abbildung 1.7: Aufbau von Polystyrol [10]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Kapitel 2

Materialien und Methoden

2.1 Materialien

2.1.1 Polymerwerkstoffe

2.1.1.1 Polypropylen (PP)

PP HC600TF (PP1)

PP HC600TF (PP1) ist ein Polypropylen Homopolymer, welches hauptsächlich für tiefgezogene Verpackungsanwendungen produziert wird. Es eignet sich für Monofilamente, Klebebänder, Schlitzfolien, Haushaltswaren und Dünnwandverpackungen. Besondere Merkmale sind die Kontakttransparenz, die hohe Steifigkeit sowie die gute Schmelzstabilität. Die Eigenschaften sind in Tabelle 2.1 dargestellt [16,17]. Dieses PP1 wurde lediglich für die ersten FTIR-Untersuchungen in Kapitel 3.1 herangezogen, danach wurde PP2 verwendet.

Tabelle 2.1: Eigenschaften des PP HC600TF (PP1)

Hersteller	Borealis
Dichte ISO 1183	0.905 g/cm^3
Schmelzflussindex ISO 1133; 230 °C; 2.16 kg	2.8 g/10 min
Schmelztemperatur DSC; ISO 11357-3	164 °C
Molmasse	Mittel M_w = 394 kg/mol, M_n = 198 kg/mol

PP HA104E (PP2)

PP HA104E (PP2) ist ein hochmolekulares Polypropylen Homopolymer. Es weist einen niedrigen Schmelzflussindex und ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Steifigkeit und Schlagzähigkeit auf. Es ist gut verarbeitbar und wird für drucklose Rohre und Formstücke, Profile und Folien verwendet. Die Eigenschaften sind in Tabelle 2.2 dargestellt [17, 18].

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU WIEN Bibliothek Your knowledge hub

Dieses PP2 wurde für all die rheologischen Untersuchungen und Zugversuche in Kapitel 3.2 verwendet.

Tabelle 2.2: Eigenschaften des PP HA104E (PP2)

Hersteller	Borealis
Dichte ISO 1183	0.905 g/cm^3
Schmelzflussindex ISO 1133; 230 °C; 2.16 kg	0.75 g/10 min
Schmelztemperatur	163 °C
Molmasse	Hoch M_w = 559 kg/mol, M_n = 321 kg/mol

PP BA110CF

PP BA110CF ist ein heterophasiges Blockcopolymer. Es zeichnet sich durch hohe Schlagzähigkeit und gute Abdichtungseigenschaften aus. Es wird hauptsächlich für Folien als Verpackung (beispielsweise in der Lebensmittelindustrie) verwendet. Die Eigenschaften sind in Tabelle 2.3 dargestellt [19].

Tabelle 2.3: Eigenschaften des PP BA110CF

Hersteller	Borealis
Dichte ISO 1183	0.905 g/cm^3
Schmelzflussindex ISO 1133; 230 °C; 2.16 kg	0.85 g/10 min
Schmelztemperatur DSC; ISO 3146	166 °C

PP RD208CF

PP RD208CF ist ein Randomcopolymer. Es eignet sich zum Versiegeln von Schichten, als Laminierfolie und als Verpackung in der Textil- und Lebensmittelindustrie. Besondere Merkmale sind die hohe Transparenz und der Glanz. Die Eigenschaften sind in Tabelle 2.4 dargestellt [20].

Tabelle 2.4: Eigenschaften des PP RD208CF

Hersteller	Borealis
Dichte ISO 1183	0.9-0.91 g/cm^3
Schmelzflussindex ISO 1133; 230 °C; 2.16 kg	8 g/10 min
Schmelztemperatur DSC; ISO 3146	138-142 °C

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

2.1.1.2 Polyethylen (PE)

Hostalen GF4750 ist ein Polyethylen hoher Dichte (PE-HD). Zielanwendungen sind kleine Blasformteile für die Verpackung von Konsumgütern, Tensiden, Reinigungsmittel und Schläuche. Die Eigenschaften sind in Tabelle 2.5 dargestellt [21].

Tabelle 2.5: Eigenschaften des PE GF4750

Hersteller	LyondellBasell Industries
Dichte	0.95 g/cm^3
Schmelzflussindex 190 °C; 2.16 kg	0.4 g/10 min

2.1.1.3 Polystyrol (PS)

PS GP 152 ist ein Standard-Polystyrol (General Purpose PS) mit herausragenden optischen Eigenschaften und guter Hitzebeständigkeit. Es eignet sich für Spritzguss, Extrusion, Tiefziehprozessen oder Blasextrusion. Angewendet wird es vor allem bei der Verpackung von Lebensmitteln oder kosmetischen Artikeln, Gemüsebehälter, Duschabtrennungen mit Paneelen oder auch für Folien. Die Eigenschaften sind in Tabelle 2.6 dargestellt [22].

Tabelle 2.6: Eigenschaften des PS GP 152

Hersteller	Synthos
Dichte ISO 1183	1.04-1.06 g/cm^3
Schmelzflussindex ISO 1133; 200 °C; 5 kg	2.5-3.5 g/10 min
Glasübergangstemperatur	100 °C

2.1.2 Peroxide

Peroxan HX

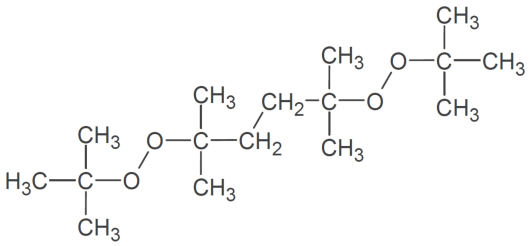


Abbildung 2.1: Struktur des HX [23]

Peroxan HX (kurz HX) ist ein Dialkylperoxid und wird beispielsweise beim Kettenabbau von Polypropylen im Extrusionsverfahren oder zur Vernetzung von Kautschuk oder Poly-

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

olefinen eingesetzt. Die Eigenschaften sind in Tabelle 2.7 dargestellt. Die Struktur ist in Abbildung 2.1 ersichtlich [23].

Tabelle 2.7: Eigenschaften des HX

Hersteller	Pergan
Beschreibung	2.5-Dimethyl-2.5-di-(tert-butylperoxy)-hexan 92 %
Zustand	flüssig
Dichte	0.87 g/cm^3 bei 20 °C
Halbwertszeit	10 h bei 115 °C 1 min bei 174 °C

Peroxan C126

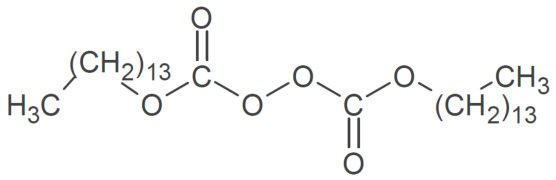


Abbildung 2.2: Struktur des PODIC [24]

Peroxan C126 (kurz PODIC) ist ein Dimyristylperoxydicarbonat und wird beispielsweise für die (Co)Polymerisation von Vinylchlorid und Vinylidenchlorid verwendet. Die Eigenschaften sind in Tabelle 2.8 dargestellt. Die Struktur ist in Abbildung 2.2 ersichtlich [24].

Tabelle 2.8: Eigenschaften des PODIC

Hersteller	Pergan
Beschreibung	Dimyristylperoxydicarbonat
Zustand	weiße Flakes
Halbwertszeit	10 h bei 48 °C 1 min bei 100 °C

2.1.3 Styrol

Für die Versuche wurde das flüssige Styrol ReagentPlus von Sigma-Aldrich [25] verwendet.

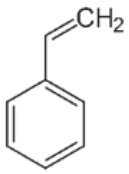


Abbildung 2.3: Struktur des Styrols [26]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

2.2 Probenherstellung und -präparation

2.2.1 Extrusion

Unter Extrusion versteht man die kontinuierliche Herstellung eines Halbzeuges, eines Rohres oder einer Folie aus Kunststoff [27].

Aufgabe des Extruders (Abbildung 2.4) ist es, aus der üblicherweise granulatförmigen Rohstoffmischung in fester Form einen zeitlich gleichmäßigen und stofflich homogenen Schmelzestrom herzustellen. Der Schmelzestrom muss dabei unter einem so hohen Druck stehen, dass er den Strömungswiderstand des Extrusionswerkzeuges überwindet. Je nach Viskosität der Schmelze und Werkzeugbauart sind hierfür zwischen 50 und 500 bar notwendig [28].

In der Anlaufphase eines kalten Extruders muss meistens geheizt werden, um die Fließfähigkeit der Polymerschmelze sicherzustellen. Im laufenden, stationären Betrieb bringt die Förderschnecke durch die Reibung mit der hochviskosen Polymerschmelze so viel Energie in das System ein, dass die Heizleistung deutlich reduziert werden kann oder unter Umständen sogar eine Beheizung über das Gehäuse nicht mehr erforderlich ist [9].

Beim Austritt der Polymermasse kann diese in verschiedene Formen gebracht werden. Für die Extrusionsverarbeitung werden bevorzugt hochviskose Kunststoffe mit enger Molmassenverteilung verwendet, sie ergeben eine gute Schmelzestabilität [4]. Durch Extrusion können somit Rohre, Tafeln, Folien, Blasen oder Drahtummantelungen hergestellt werden. Die Extrusion wird oftmals auch zur Durchführung von chemischen Reaktionen an Polymeren verwendet [9].

Industrielle Extruder erreichen Mengendurchsätze von mehreren Tonnen pro Stunde. Durch gezielte Variation der Schneckengeometrie lässt sich der Extrusionsprozess in Hinblick auf die durchzuführenden Prozesse optimieren [9].

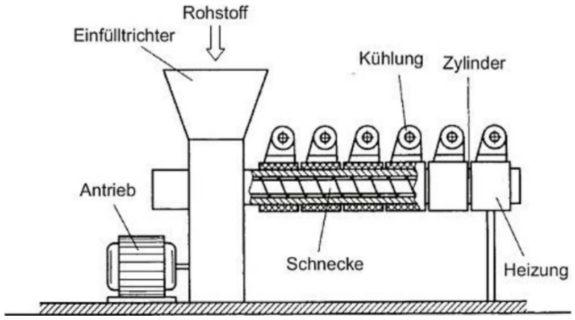


Abbildung 2.4: Prinzipdarstellung eines Extruders [27]

Einschneckenextruder

Beim Einschneckenextruder wird im ersten Drittel der Schnecke, der Einzugszone, der gewöhnlich granulatförmige Rohstoff eingezogen und zur Aufschmelzzone weitergefördert.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Dort wird er verdichtet, entlüftet und in den fließfähigen Zustand überführt. Die Austragszone dient der thermischen und stofflichen Homogenisierung und dem Druckaufbau zur Überwindung des nachfolgenden Formwerkzeugs [27].

Der Extruder wird in den drei Abschnitten (Heizzonen) getrennt beheizt, um einen Temperaturgradienten entlang des Zylinders einstellen zu können. Die elektrische Heizung wird über Widerstandsheizbänder mit eingegossenen Heizleitern die um den Extruderzylinder gelegt werden, bewerkstelligt [27].

Zur Herstellung der Proben wurde der Einschneckenextruder Extron EX-18-25-1.5 verwendet. Der Schneckendurchmesser beträgt 18 mm und das Verhältnis L/D 25:1 mit 3 Temperaturzonen. Die Verweilzeit beträgt ca. 30 Sekunden. Die Schneckendrehzahl wurde stets auf 75 rpm eingestellt. Das Temperaturprofil wurde je nach Versuch gemäß Tabelle 2.9 variiert. Für die FTIR-Untersuchungen wurden Temperaturprofil 1 und 4 herangezogen, für die rheologischen Untersuchungen Temperaturprofile 2 und 3 und für die Zugversuche das Temperaturprofil 2.

Tabelle 2.9: Temperatureinstellungen des Einschneckenextruders

	Profil 1	**Profil 2**	**Profil 3**	**Profil 4**
Zone 1 - Einzugszone	165 °C	165 °C	165 °C	165 °C
Zone 2 - Aufschmelzzone	240 °C	230 °C	190 °C	180 °C
Zone 3 - Austragszone	240 °C	230 °C	200 °C	180 °C

Doppelschneckenextruder

In einfachen Extrudern beruht die Förderwirkung auf der Reibung der Polymerschmelze mit der Gehäusewand. Wäre diese zu niedrig, würde sich im Extremfall das Material mit der Schnecke mitdrehen, ohne in Richtung der Düse gefördert zu werden. Dieser Effekt kann durch den Einsatz von sogenannten Doppelschneckenextrudern verhindert werden. In diesen wird die Polymerschmelze durch zwei parallel liegende Schnecken gefördert. Diese arbeiten kämmend, also mit ineinandergreifenden Gängen, nach dem Prinzip der Zwangsförderung, das heißt, dass sie auch in Fällen geringer Reibung der Schmelze mit der Extruderinnenwand fördern [9].

Für die Durchführung des Versuchs einer verlängerten Verweilzeit auf Seite 48 wurde der Doppelschneckenextruder HAAKE MiniLab II verwendet. Die Drehzahl betrug 75 rpm. Die Extrusionstemperatur wurde auf 240 °C eingestellt und die Verweilzeit auf 5 Minuten. Die maximale Füllmenge ist bei diesem Gerät mit 5 g begrenzt.

2.2.2 Heizpresse

Die Extrudate wurden händisch zerschnitten und zu Platten mit Hilfe einer beheizbaren Laborplattenpresse P 200 P des Herstellers Collin geformt.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

Tabelle 2.10: Einstellungen der Heizpresse für Extrudertemperatur-Profile 1 und 4

	Einheit	*Phase 1*	*Phase 2*	*Phase 3*	*Phase 4*	*Phase 5*
Temperatur	°C	120	180	240/180	240/180	30
Zeit	min	10	15	12	5	22
Druck	bar	10	20	20	20	30
Rate	°C/min	0	12	12	0	6

Tabelle 2.11: Einstellungen der Heizpresse für Extrudertemperatur-Profile 2 und 3

	Einheit	*Phase 1*	*Phase 2*	*Phase 3*	*Phase 4*	*Phase 5*
Temperatur	°C	80	190	190	150	30
Zeit	min	5	23	5	5	25
Druck	bar	10	15	15	15	30
Rate	°C/min	0	12	0	6	12

Platten für FTIR-Messungen

Die im FTIR untersuchten Platten wurden in einer rechteckigen Form mit den Abmessungen 80 mm x 140 mm gepresst. Die Presseeinstellungen wurden entsprechend passend zur Extrusionstemperatur aus den Tabellen 2.10 oder 2.11 gewählt.

Platten für Frequenzsweep-Messungen

Für die Frequenzsweep-Untersuchungen wurden kreisförmige Platten mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Dicke von 1.3 - 1.5 mm gepresst. Die dazu verwendeten Presseeinstellungen sind in Tabelle 2.11 ersichtlich. Die Presstemperatur wurde dabei unabhängig von der Extrusionstemperatur auf 190 °C begrenzt.

Platten für Dehnrheologie-Messungen

Die für die Messungen der Dehnrheologie verwendeten Platten wurden in einer rechteckigen Form mit den Abmessungen 60 mm x 60 mm gepresst. Die Dicke betrug 1 mm. Aus den Platten wurden anschließend Streifen mit den Abmessungen 8 mm x 20 mm geschnitten. Die dazu verwendeten Presseeinstellungen sind in Tabelle 2.11 ersichtlich. Die Presstemperatur wurde dabei auf 190 °C begrenzt.

Platten für Zugversuche bei 80 °C

Um die Zugversuche bei 80 °C durchzuführen, wurden in Anlehnung an die ISO 18488 0.7 - 0.8 mm dicke Platten aus den Extrudaten gepresst. Eine rechteckige Form mit Abmessungen 80 mm x 140 mm wurde dazu eingesetzt. Die Presseeinstellungen sind der Tabelle 2.11 zu entnehmen.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU WIEN Bibliothek Your knowledge hub

2.2.3 Rotationsmikrotom

Das Mikrotom ist eine Schneideeinrichtung zur Herstellung von Dünnschnitten [4]. Für die FTIR-Messungen in Transmission wurden aus den gepressten Platten Dünnschnitte mit einer Dicke von 60 μm hergestellt. Ein Universalmikrotom Modell HM 360 des Herstellers Microm wurde zu diesem Zweck verwendet.

2.2.4 Schneidmühle

Zur Vorbereitung der NMR-Proben und um die Auswirkung von gemahlenem Granulat auf die CH_2-Bande in Abschnitt 3.1.1.1 zu untersuchen, wurden die Proben mit Hilfe einer Schneidmühle Pulverisette 19 des Herstellers Fritsch gemahlen. Ein 4 mm-Siebeinsatz wurde verwendet.

2.2.5 Kerbgerät

Für die REM-Untersuchungen wurden aus den Platten Streifen geschnitten und mittig beidseitig gekerbt. Zur Einbringung der Kerben wurde ein Kerbgerät Modell Notch-Vis des Herstellers Ceast verwendet.

2.2.6 Pendelschlagwerk

Um die gekerbten Proben für die REM-Untersuchungen zu brechen, wurde das Pendelschlagwerk CEAST 9050 des Herstellers Instron verwendet.

2.3 Analysemethoden

2.3.1 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)

Messprinzip

Bei der Infrarotspektroskopie wird die Probe mit Infrarotstrahlung bestrahlt, dabei wird ein Teil der Strahlung von den Molekülen absorbiert, der restliche Strahlungsanteil durchläuft die Probe ungehindert. Die Strahlung regt Bindungen innerhalb eines Moleküls zu Schwingungen an. Infrarotstrahlung wird somit bei bestimmten Wellenlängen in Schwingungsenergie umgewandelt [4, 7, 29].

Die Anregung eines Moleküls zum Schwingen erfolgt dadurch, dass das Molekül unter Absorption eines bestimmten Lichtquants in einen höheren Energiezustand übergeht. Die Energiedifferenz entspricht dabei der Energie des absorbierten Lichtquants. Zur Ermittlung der absorbierten Energie wird die Intensität des Lichts vor dem Durchdringen oder Reflektieren und nach dem Durchdringen oder Reflektieren gemessen [4, 7, 29].

Je nach Schwingungsform unterscheidet man Streckschwingungen oder Deformationsschwingungen, je nach Symmetrieverhalten symmetrische und asymmetrische Schwingungen. Bei Valenz- oder Streckschwingungen wird die Bindungslänge periodisch geändert. Bei Deformationsschwingungen wird hingegen lediglich der Bindungswinkel verändert.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

Symmetrische Schwingungen verlaufen unter vollständigem Erhalt der Molekülsymmetrie, hingegen zeigen asymmetrische einen Verlust von Symmetrieelementen (siehe Abbildung 2.5) [30].

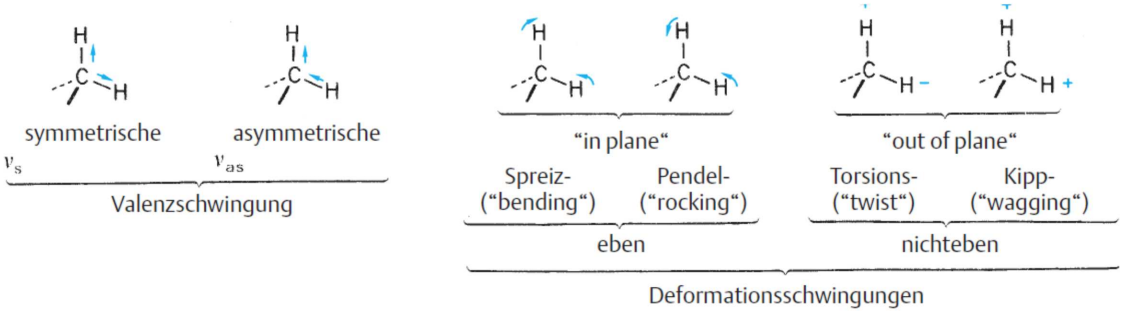


Abbildung 2.5: Lokalisierte Molekülschwingungen der Methylgruppe [31]

Für jedes Molekül existieren somit charakteristische Schwingungen bei definierten Wellenlängen der Infrarotstrahlung. Bei der infrarotspektroskopischen Untersuchung einer Probe ergibt sich dadurch ein typisches Bandenmuster der Strahlungsabsorption. Die gemessenen Absorptionsbanden werden zur Charakterisierung der untersuchten Probe genutzt und mit bereits vorhandenen Spektren aus der Literatur verglichen. Die Lage der Banden im Spektrum wird meist in Abhängigkeit der Wellenzahl in cm^{-1} aufgezeichnet [4, 7, 29].

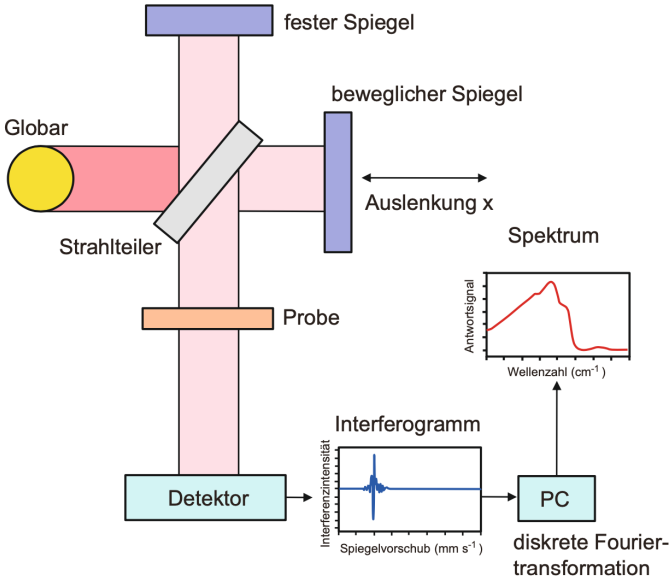


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau eines FTIR-Spektroskops [29]

Die Infrarotspektroskopie erfolgt heute ausschließlich mit Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometern (FTIR), die das gesamte Spektrum über ein Interferogramm erfassen (Abbildung 2.6) und es mit Hilfe der Fourier-Transformation auswerten. Dadurch, dass diese heute verwendeten Spektrometer alle Wellenlängen parallel erfassen, kann in Echtzeit und

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

mit sehr hoher Auflösung gemessen werden [4, 7, 29].

Die übliche Untersuchungsmethode in der optischen Spektroskopie ist die Transmissionsspektroskopie: die Messung der von der Probe durchgelassenen Strahlung. Um Proben in Transmission untersuchen zu können, bedarf es dünner Filme oder es sind Kaliumbromid (KBr)-Presslinge für die Untersuchung herzustellen [4, 29].

Zur Herstellung eines KBr-Presslings wird von der untersuchenden Probe eine geringe Menge Pulver abgenommen. Diese wird mit KBr in einer Reibschale vermischt und in einer Presse unter Vakuum komprimiert. Dabei bildet sich ein Pressling. Diese Technik hat den Vorteil, dass KBr keine zusätzlichen Banden erzeugt. KBr ist jedoch hygroskopisch und beim Verreiben und Pressen sind Feuchtigkeitsspuren kaum auszuschließen [4].

Neben der Durchlässigkeit einer Probe kann mit einem Spektrometer auch die von der Oberfläche reflektierte Strahlung untersucht werden (Reflexionsspektroskopie). Für die Methode der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) gemäß Abbildung 2.7 wird ein IR-neutrales, optisch hochbrechendes, kristallines Material (Diamant) in die Oberfläche der Probe eingedrückt. Die Messung erfolgt an der Phasengrenzfläche zwischen Diamant und Probe. Diese Methodik zeichnet sich durch eine minimale Probenvorbereitung aus [4, 29].

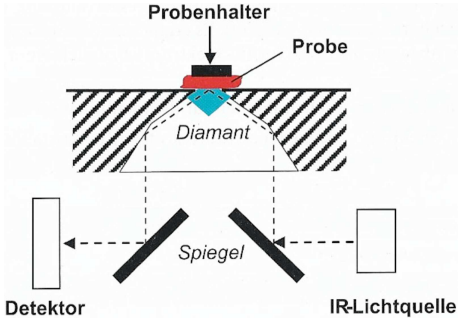


Abbildung 2.7: Messprinzip der abgeschwächten Totalreflexion [4]

Messgerät und Parameter

Alle Messungen wurden (wenn keine weiteren Angaben in der entsprechenden Abbildung vorhanden sind) in Transmission durchgeführt. Die Messbedingungen sind in Tabelle 2.12 dargestellt.

Tabelle 2.12: Verwendetes Gerät und Einstellungen für die FTIR-Messungen

FTIR Spektrometer	Tensor 27
Hersteller	Bruker
ATR-Diamant	DuraSampleIR II mit einfacher Reflexion
Anzahl der Scans	16
Messbereich	4000-600 cm^{-1}
Auflösung	8 cm^{-1}

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU WIEN Bibliothek Your knowledge hub

2.3.2 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Grundlagen und Messprinzip

Magnetische Resonanz tritt auf, wenn ein Stoff, der sich in einem statischen Magnetfeld befindet, Energie aus einem oszillierenden Magnetfeld absorbiert. Diese Absorption kommt dadurch zustande, dass kleine paramagnetische Elementarpartikel zu Resonanzschwingungen angeregt werden. Diese Möglichkeit wird zur Strukturaufklärung in der physikalischen Chemie in Form der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) genutzt. Die magnetische Resonanz liefert Informationen zum Molekülaufbau und wird intensiv zur Aufklärung der Struktur von Kunststoffen eingesetzt [5].

Da jede Verzweigung in einer Polyolefin-Kette eine Veränderung in der Mobilität des Kohlenstoffatoms, an das es gebunden ist, bewirkt, ist die Kernspinresonanz in der Regel eine geeignete Methode, um Verzweigungen zu detektieren [32].

Verwendetes Gerät

Die Messungen wurden in einem Festkörper-NMR des Herstellers Bruker im NMR-Zentrum der Universität Wien durchgeführt. Die für die Messungen verwendeten Parameter sind in den NMR-Spektren im Anhang ersichtlich (siehe Tabelle A.1).

2.3.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Grundlagen und Messprinzip

Zur Beobachtung der Topographieerscheinungen bei unebenen und zerklüfteten Werkstoffoberflächen, wie Bruchflächen, sind optische Einrichtungen mit hinreichender Schärfentiefe und Auflösung erforderlich. Bei lichtmikroskopischer Beobachtung nimmt der scharf abbildbare Tiefenbereich einer Bruchfläche rasch mit der Vergrößerung ab [33].

Die Vielseitigkeit der Rasterelektronenmikroskopie bei Untersuchungen von Oberflächen von Festkörpern beruht darauf, dass viele verschiedene Signale (wie Sekundärelektronen oder Rückstreuelektronen) entstehen, wenn ein Elektronenstrahl mit einem Feststoff wechselwirkt [33].

Bei der Rasterelektronenmikroskopie werden die aus einer Elektronenquelle austretenden Primärelektronen durch eine regelbare Gleichspannung beschleunigt und durch die Elektronenlinsen zu einem Elektronenstrahl mit einem Durchmesser kleiner $0.01\,\mu$m gebündelt. Der fein fokussierte Elektronenstrahl fällt auf die Probenoberfläche und erzeugt dort innerhalb des Wechselwirkungsvolumens Sekundärelektronen und Rückstreuelektronen. Die rasterelektronenmikroskopische Abbildung erfolgt durch Aufnahme der vom Objekt ausgehenden Signale mit Hilfe geeigneter Elektronendetektoren. Jedes der durch die Wechselwirkung zwischen den Primärelektronen und der Probenoberfläche entstehenden Signale (in Form der Sekundärelektronen und Rückstreuelektronen) besitzt Informationen über die Beschaffenheit der Probenoberfläche [33, 34].

Elektronenstrahl und Probe müssen sich im Vakuum befinden, um Wechselwirkungen mit

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

den Molekülen in der Luft zu vermeiden. Bei isolierenden Proben, wie es bei Kunststoffen in der Regel der Fall ist, ist eine leitfähige Schicht aus Edelmetallen oder Kohlenstoff erforderlich (Bedampfen bzw. Besputtern) [34].

Die Entstehung charakteristischer Röntgenstrahlung wird beispielsweise bei der Rasterelektronenmikroskopie genutzt, um lokal die chemische Zusammensetzung der elektronenmikroskopisch untersuchten Werkstoffprobe zu analysieren. Die Anregung der charakteristischen Röntgenstrahlung erfolgt dabei durch den Elektronenstrahl des Rasterelektronenmikroskops. Deshalb sind viele Rasterelektronenmikroskope mit einer energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX)-Analyseeinheit ausgerüstet [33].

Verwendete Geräte

Die Proben wurden im Agar Sputter Coater B7340 mit einer Goldbeschichtung versehen. Zur Untersuchung der Bruchflächen wurde ein Rasterelektronenmikroskop mit angeschlossenem energiedispersivem Mikroanalysensystem (EDAX) Modell XL30 des Herstellers FEI Philips verwendet.

2.3.4 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Grundlagen und Messprinzip

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) dient der Bestimmung der Masseänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur. Masseänderungen sind die Folge von Verdampfung, Zersetzung, Aufnahme von Gasen oder chemischen Reaktionen [29].

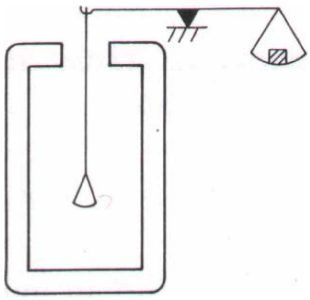


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung einer unterschaligen Thermowaage [35]

Das Verfahren beruht auf dem Prinzip einer Balkenwaage (siehe Abbildung 2.8) [5]. Die auftretende Massenänderung wird durch eine kompensierende Waage mittels lichtschrankengesteuertem Regelkreislauf zur Nulllage ausgeregelt. Aus dem Kompensationssignal wird die Masse der Probe in Abhängigkeit der Temperatur und Zeit bestimmt [36].

Der Probenraum ist auf sehr hohe Temperaturen beheizbar und mit Gasen spülbar. Eine zu schnelle Zersetzung des Kunststoffes wird durch den Ausschluss von Sauerstoff vermieden. Dies geschieht durch die Spülung des Ofens mit Stickstoff während der Messung [7].

Das Verfahren ermöglicht die Bestimmung des Zeitpunktes, an dem in einem Polymer

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

der thermische Abbau einsetzt [5]. Der Kunststoff zersetzt sich dabei in flüchtige Bestandteile. Damit Zersetzungsprodukte ohne Zeitverzögerung aus dem Tiegel verdampfen können, wird mit sehr kleinen Probenmengen gearbeitet. Aufgrund der hohen Temperaturen werden Probenbehälter aus Keramik verwendet [7].

Messgerät und Parameter

Tabelle 2.13: Verwendetes Gerät und Einstellungen für die TGA-Messungen

Gerät	TGA Q500 Thermogravimetric Analyser
Hersteller	TA Instruments
Behälterwerkstoff	Keramik
Probeneinwaage	5 - 10 mg
Heizrate	10 °/min
Messprogramm	Von Raumtemperatur auf 150 °C heizen, anschließend isothermisch 120 Minuten halten
Spülgasrate	Ofen 90 ml/min Stickstoff Waagenkopf 10 ml/min Luft

2.3.5 Schmelzflussindex (MFI)

Grundlagen und Messprinzip

Der Schmelzflussindex (engl. »Melt Flow Index«, MFI) ist eine weit verbreitete rheologische Kenngröße und dient zur schnellen und quantitativen Charakterisierung des Schmelzefließverhaltens von Kunststoffen mit einem einzigen Zahlenwert [4]. Hier wird die Schmelzedurchflussmenge pro Zeit durch eine genormte Kapillare unter Belastung gemessen (Abbildung 2.9) und auf die Messzeit von 10 min bezogen. Gemessen wird meist die durchgeflossene Masse [6]. Der zum Auspressen der Schmelze aus dem temperierten Zylinder erforderliche Druck wird durch Aufbringen einer definierten Belastung mit Auflagegewichten realisiert [29].

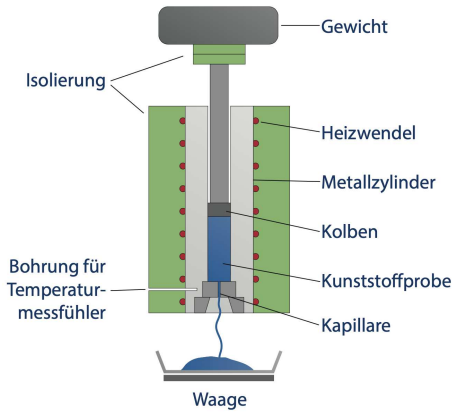


Abbildung 2.9: Messung des Schmelzflussindex [6]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Dieses Messverfahren ist einfach, schnell und benötigt nur eine kleine Probenmenge. Leider ist das Ergebnis nur ein Punktwert und beschreibt nicht die gesamte Viskositätskurve, da nur bei einer Schubspannung, hervorgerufen durch das aufgebrachte Gewicht, die sich einstellende Schwergeschwindigkeit gemessen wird [6].

Darüber hinaus werden die Prüfparameter Gewicht und Temperatur an den zu messenden Werkstoff angepasst, so dass sinnvolle Werte gemessen werden. Hierunter leidet allerdings die Vergleichbarkeit. So reichen beispielsweise für Polyethylen 190 °C (bei einem Gewicht von 2.16 kg), bei Polypropylen werden 230 °C (bei gleichem Gewicht) verwendet [6].

Je höher der MFI-Wert, desto mehr Schmelze ist in 10 Minuten durch die Kapillare gedrückt worden. Somit ist ein hoher MFI-Wert ein Hinweis auf eine geringe Schmelzeviskosität [6]. Der MFI wird mit steigender Molmasse eines Kunststoffs geringer, der Kunststoff fließt schwerer. Ist ein Kunststoff niedermolekular, dann fließt er leicht und der MFI ist entsprechend hoch. Wird ein hochmolekularer Kunststoff molekular abgebaut, d.h. werden seine Ketten verkürzt, dann fließt er ebenfalls leichter und der MFI steigt entsprechend an. Das Verfahren ist hingegen nicht für Kunststoffe anwendbar, deren rheologisches Verhalten durch Vernetzungsreaktionen beeinflusst wird [4].

Messgerät und Parameter

Zur Messung des MFI wurde das Messgerät Modell MeltfFlow Basic 3100.000 des Herstellers Karg eingesetzt. Die Messungen wurden gemäß den Vorgaben der DIN EN ISO 1133-1 durchgeführt.

2.3.6 Rheologie

Die Aufgabe der Rheologie besteht darin zu beschreiben, zu messen und zu erklären, wie ein Feststoff oder auch eine Flüssigkeit auf eine bestimmte Deformation reagiert. Die Rheologie der Kunststoffe ermöglicht unter anderem eine Beschreibung der Strömungsvorgänge von Kunststoffschmelzen [6, 37].

Das Fließverhalten von Fluiden wird durch die Viskosität charakterisiert, die den inneren Widerstand des Fluids gegen eine von außen einwirkende Beanspruchung beschreibt. Entsprechend der Beanspruchungsart wird zwischen Scher- und Dehnviskosität unterschieden [29]. Thermoplastische Kunststoffe werden aus der Schmelze verarbeitet, die Kenntnis der Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate und Temperatur ist deshalb erforderlich [4].

In Kunststoffen vereinigen sich die Eigenschaften eines elastischen Festkörpers und einer viskosen Flüssigkeit. Abhängig von den experimentellen Bedingungen verhalten sie sich deshalb bei kurzzeitiger Belastung elastisch, bei langzeitiger Belastung dagegen fließen sie. Dieses Verhalten wird als viskoelastisch bezeichnet [4].

Die meisten Polymere verhalten sich im Schmelzezustand aufgrund ihres makromolekularen Charakters strukturviskos bzw. pseudoplastisch, d.h. mit ansteigender Schergeschwindigkeit verringert sich die Viskosität kontinuierlich, die Schubspannung verläuft degres-

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

siv [29].

Die Viskosität von Polymerschmelzen ist aufgrund deren makromolekularen Charakters und den damit verbundenen Verschlaufungen und zwischenmolekularen Wechselwirkungen von der Molmasse abhängig. Mit zunehmender Molmasse steigt die Viskosität [29].

Grundsätzlich gibt es Polymere mit unterschiedlichen Kettenlängen, Molmassen und Molmassenverteilungen. Des Weiteren können noch Verzweigungen innerhalb der Ketten auftreten. Alle diese Erscheinungen wirken sich auf die rheologischen Eigenschaften der Kunststoffschmelzen aus [37].

Des Weiteren sind Polyolefine wie PP und PE auf molekularer Ebene nicht mischbar, weshalb man sich auch in der Schmelze mit speziellen morphologischen Merkmalen auseinandersetzen muss. Daher müssen zusätzlich zu den Eigenschaften der Mischungskomponenten Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Phasen berücksichtigt werden, die die rheologischen Eigenschaften beeinflussen können [38].

2.3.6.1 Scherrheologie

Grundlagen und Messprinzip

Translationsbewegungen sind technisch nur aufwendig realisierbar, besonders sind beliebig große Deformationen nicht erreichbar. Die Lösung ergibt sich aus der Umwandlung der Translationsbewegung in Rotationsbewegungen in Rotationsrheometern [39]. Es gibt verschiedene Arten von Rotationsrheometern, wobei in vorliegender Arbeit ein Platte-Platte-System herangezogen wurde. Beim Platte-Platte-System (Abbildung 2.10) wird die Probe zwischen zueinander parallel ausgerichteten, konzentrischen Platten, von denen eine rotiert, geschert [37].

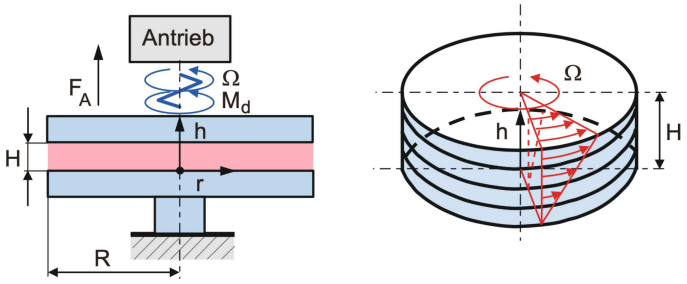


Abbildung 2.10: Platte-Platte Rheometer [29]

Messgrößen sind die Drehzahl und das Drehmoment. Diese Messgrößen korrelieren mit den rheometrischen Größen Scherrate und Schubspannung. Die Schergeschwindigkeit der sich einstellenden Schleppströmung bildet sich als Quotient der Geschwindigkeit der bewegten Platte und des Abstandes der Platten. Damit lässt sich die Schergeschwindigkeit durch Veränderung des Plattenabstandes oder der Winkelgeschwindigkeit in einem sehr großen Bereich variieren [6, 29, 37].

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

Messungen bei oszillatorischer Scherung finden zunehmend Eingang in der Rheologie. Die Platte rotiert in diesem Fall nicht, sondern oszilliert. Die Kreisfrequenz des Messkörpers wird dabei schrittweise erhöht (Frequenzsweep). Über die Phasenverschiebung zwischen der Anregung (Kreisfrequenz) und der Antwort (Drehmoment) können die elastischen Anteile (Speichermodul) mit dem Hookschen Gesetz und die viskosen Anteile (Verlustmodul) mit dem Newtonschen Reibungsgesetz ermittelt werden [37]. Der Quotient aus Verlust- und Speichermodul wird Verlustfaktor genannt.

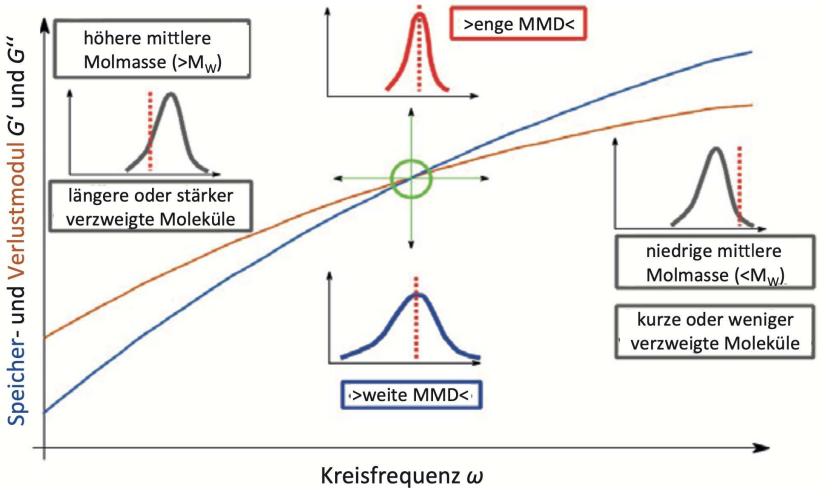


Abbildung 2.11: Verschiebung des Cross-Over-Points als Funktion der Molmasse und der Molmassenverteilung [37]

Der Schnittpunkt des Speicher- und Verlustmoduls wird als Cross-Over-Point (COP) bezeichnet und erlaubt eine Aussage über die Molmasse und die Molmassenverteilung des Messkörpers (siehe Abbildung 2.11) [37].

Vergleicht man zwei Polymertypen mit gleicher Molmassenverteilung aber unterschiedlicher mittlerer Molmasse, dann kann man feststellen, dass der COP zwischen Speichermodul G' und Verlustmodul G" bei Typen mit einer höheren Molmasse bei niedrigeren Frequenzen stattfindet. Dies liegt daran, dass die Moleküle weniger flexibel und damit weniger beweglich sind. Je geringer die Molmasse ist, d.h. je kürzer die Ketten sind, desto weiter verschiebt sich der Schnittpunkt nach rechts, da die kurzen Ketten auch bei höherer Frequenz beweglich bleiben. Handelt es sich hingegen um einen Kunststoff mit langen Polymerketten oder um verzweigte Molekülketten, so verschiebt sich der COP nach links [37].

Den COP kann man auch zur Untersuchung der Molmassenverteilung unterschiedlicher Polymere nutzen. Hat man zwei Polymertypen mit gleicher mittlerer Molmasse aber unterschiedlicher Molmassenverteilung, dann kann man feststellen, dass der COP zwischen G' und G" bei Typen mit einer weiten Molmassenverteilung bei niedrigeren G-Werten stattfindet. D. h. eine weite Molmassenverteilung verschiebt den Schnittpunkt der Kurven nach unten, während eine enge Verteilung der Molmasse eine Verschiebung nach oben bewirkt [37].

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

In Abbildung 2.12 liegt links vom COP der Verlustmodul über dem Speichermodul. Aus diesem Grund zeigt das Polymer überwiegend viskose Eigenschaften, während rechts vom Schnittpunkt die elastischen Eigenschaften überwiegen. Im Bereich hoher Schergeschwindigkeitsbereich (Kreisfrequenzen) können sich die Molekülketten nicht mehr so bewegen, da sie sich untereinander verschlaufen bzw. gegenseitig blockieren. In diesem Zustand können die Molekülketten nur noch vibrieren, jedoch nicht mehr der oszillierenden Bewegung folgen.

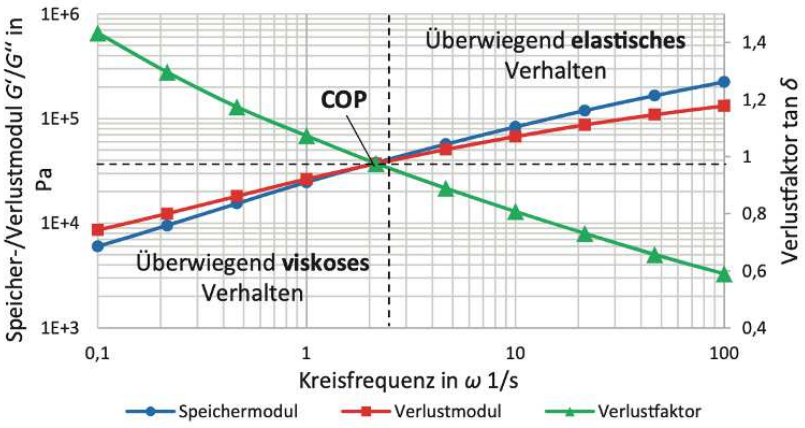


Abbildung 2.12: Speicher-, Verlustmodul und Verlustfaktor für einen Kunststoff [37]

Messgerät und Parameter

Für die Frequenzsweep-Untersuchungen und zur Bestimmung der Hüllkürven für die Dehnrheologie wurde ein Anton Paar Rheometer MCR301, ausgestattet mit dem Platte-Platte Messsystem PP25-SN39840, bei einem Spaltmaß von 1 mm verwendet. Die Messzelle wurde dabei mit Stickstoff gespült. Die Einstellungen sind Tabelle 2.14 zu entnehmen.

Tabelle 2.14: Einstellungen für die Scherrheologie

Parameter	Frequenzsweep	Hüllkurven
Temperatur	180 °C	180 °C
Kreisfrequenz	628 bis 0.01 rad/s	-
Scherrate	-	0.1 1/s und 0.001 1/s
Anzahl der Messpunkte	25	1000

2.3.6.2 Dehnrheologie

Grundlagen

Die rheologische Charakterisierung von viskoelastischen Stoffen in der einfachen Scherströmung bietet den Vorteil der leichten experimentellen Realisierbarkeit. Trotzdem sind zusätzlich zu der Scherung Dehnbeanspruchungen in Kunststoffverarbeitungsverfahren nicht selten [6, 39].

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Dehnvorgänge dominieren die Formgebung in einer Vielzahl von Kunststoffverarbeitungsverfahren wie z.B. dem Thermoformen, Blasformen oder Folienrecken. Beim Schäumen von Kunststoffen dehnt die Blasenbildung die umgebende Schmelze mehr, als dass sie geschert wird. Auch beim Folienblasen wird die Schmelze nach Düsenaustritt in Extrusionsrichtung und in Umfangsrichtung gedehnt [6, 40].

Das für diese Verarbeitungsprozesse relevante dehnrheologische Verhalten wird insbesondere durch den molekularen Aufbau des polymeren Werkstoffs bestimmt. Alle durch die Molekularstruktur bedingten Einflüsse, die das Verschlaufen der Kettenmoleküle fördern oder eine Entschlaufung behindern, bewirken eine Erhöhung der Dehnviskosität [29]. So führen hohe Molmassen, breite Molmassenverteilungen, hochmolekulare Anteile, Langkettenverzweigungen und Vernetzungen zu erhöhten Dehnviskositäten und dem Effekt der Dehnverfestigung. Neben dem molekularen Aufbau wird das verarbeitungsrelevante dehnrheologische Verhalten weiterhin durch die Temperatur, die Deformationsgeschwindigkeit sowie den Dehnmode bestimmt [40].

Zusätzlich zur Größenordnung der Dehnviskosität ist dehnverfestigendes Materialverhalten somit bedeutend für die Verarbeitungsprozesse [40]. Eine hohe Dehnviskosität bedeutet zwar einen höheren Widerstand gegen Dehndeformation (erfordert höhere Kräfte/Drücke), aber auch einen höheren Widerstand gegen Schmelzebruch während der Verarbeitung (Folienriss, Schaumblasenkollaps, etc.) [6].

Grundsätzlich kann sich das Verhalten von viskoelastischen Eigenschaften bei Dehnbeanspruchung erheblich von dem bei Scherung unterscheiden [39]. Bei der Dehnrheologie drückt Widerstand sich nicht als Schubspannung sondern als Zugspannung aus. Statt der Scherung bzw. Schergeschwindigkeit spricht man von Dehnung und Dehngeschwindigkeit. Als Viskositätswert wird infolgedessen nicht die Scherviskosität sondern die Dehnviskosität definiert. Da die Dehnviskosität stets größer als die Scherviskosität ist, wird für die Umrechnung gemäß der Trouton-Beziehung ein Faktor von 3 angewendet [37].

Messprinzip und Parameter

Für die Versuche wurde ein Messsystem SER (engl. »Sentmanat extensional rheometer«) gemäß Abbildung 2.13 verwendet.

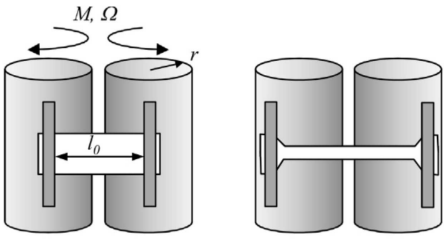


Abbildung 2.13: Prinzipskizze eines »Sentmanat extensional rheometer« [41]

Die in den Messungen angewendeten Parameter sind Tabelle 2.15 zu entnehmen. Die

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Messzelle wurde während den Messungen mit Stickstoff gespült. Drei Messungen wurden je Dehnrate durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten.

Tabelle 2.15: Verwendetes Gerät und Einstellungen für die Dehnrheologie

Rheometer	MCR301
Hersteller	Anton Paar
Messsystem	SER-HV-P01
Messtemperatur	180 °C
Dehnraten	5, 1 und 0.1 1/s
Anzahl der Messpunkte	400

2.3.7 Zugversuch

Grundlagen und Messprinzip

Das Vorliegen von Zugspannungen in Herstellungsprozessen und Anwendungen lässt sich häufig bestenfalls minimieren, nicht aber ausschließen [42]. Da technisch das Verhalten eines Werkstoffs bei Zugbelastung eine herausragende Rolle spielt, wurde es schon früh experimentell und theoretisch eingehend untersucht. Besondere Bedeutung kommt dabei der Untersuchung des Spannungs-Dehnungsverhaltens zu [2].

Zugversuche ermöglichen Aussagen über das Festigkeits- und Dehnungsverhalten von Kunststoffen, deren Steifigkeit und Arbeitsaufnahme bei definierten Verformungen. Beim Zugversuch werden taillierte Probekörper in einer Prüfeinrichtung bei definiertem Klima mit konstanter Geschwindigkeit bis zum Bruch gedehnt. Dabei werden kontinuierlich die Kraft und die Verlängerung des Prüfkörpers gemessen [3, 4].

Da die Probekörper innerhalb gewisser festgelegter Toleranzen unterschiedliche Dicken und Breiten haben können, wird, um die ermittelten Werte miteinander vergleichen zu können, die gemessene Kraft F in eine Spannung σ umgerechnet. Die Spannung wird bei Kunststoffen immer auf den Anfangsquerschnitt A_0 bezogen [3, 4].

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} * 100 \ \ (\%) \qquad\qquad \sigma = \frac{F}{A_0} \ \ (MPa)$$

Aus den oberen Zusammenhängen lässt sich die zugehörige Spannungs-Dehnungskurve aufzeichnen. Während des Versuches verkleinert sich jedoch der Probenquerschnitt, da sich die Probe einschnürt. Die wahre Spannung, die vom Probekörper ertragen wird, ist in Wirklichkeit also höher als die berechnete Spannung nach Norm [3, 4].

In Abbildung 2.14 ist eine typische Spannungs-Dehnungskurve eines teilkristallinen Thermoplasten qualitativ dargestellt. In der Nähe des Ursprungs, also im Bereich kleiner Dehnungen, verhalten sich Kunststoffe, auch Thermoplaste, linear-elastisch. Das heißt, sie würden sich nach geringer Deformation bei Entlastung spontan wieder auf den Ursprung zurückstellen. Dehnt man etwas weiter, überlagert sich ein Fließen, welches sich mit der Zeit wieder zurückstellen kann: hier verhält sich der Werkstoff linear-viskoelastisch. Im

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

weiteren Dehnungsverlauf kommen irreversible Entschlaufungen, Crazes und Mikrorisse, also ein irreversibler plastischer Anteil, hinzu. Ab nun verhält sich der Werkstoff insgesamt nichtlinear-viskoelastisch, denn er stellt sich nach Entlastung immer noch teilweise zurück. Erst nach Überschreiten der Streckgrenze dominieren das viskose Verhalten und die plastische Deformation, auch erkennbar an der Einschnürung des Prüfkörpers mit einhergehender Querschnittsveränderung. Die elastische Rückstellung ist hier sehr gering [6].

Des Weiteren kann bei sehr geringen Deformationsgeschwindigkeiten nahe dem Gleichgewichtszustand eine vollständige Orientierung des planparallelen Teils des Prüfkörpers erreicht werden, wodurch letztendlich die Belastung nicht mehr durch zwischenmolekulare Kräfte, sondern durch die Hauptvalenzbindungen, aufgenommen wird. Infolge dieser Tatsache steigt die Spannung bei diesen Kunststoffen wieder an, was auch als Verfestigung bezeichnet wird (Bereich 6 in Abbildung 2.14) [29].

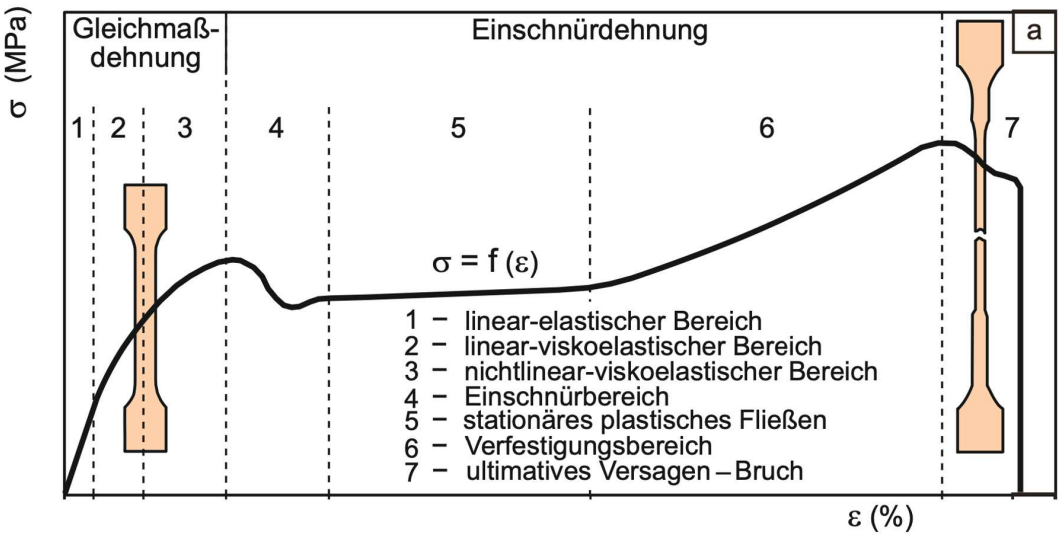


Abbildung 2.14: Interpretation der Deformationsphasen im Zugversuch [29]

Das Zusammenwirken elastischer und viskoser Komponenten in Kunststoffen hat zur Folge, dass Kenngrößen wie z. B. der E-Modul, der Schubmodul oder die Zugfestigkeit nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Beanspruchungsgeschwindigkeit und der Belastungsdauer abhängen. Die Ursache hierfür ist eine verzögerte Gleichgewichtseinstellung der durch äußere Krafteinwirkung ausgelenkten Kettensegmente bzw. Moleküle. Diese sogenannten Relaxationsprozesse hängen vor allem von der Struktur der Polymerwerkstoffe ab, d.h. der Kettenbeweglichkeit, die durch physikalische oder chemische Bindungen, sperrige Seitengruppen oder behinderte Drehbarkeit der Hauptkette bestimmt wird. Haben Umlagerungsmechanismen genügend Zeit zur Einstellung eines Gleichgewichtszustandes für die Spannungen, reagieren die Polymerwerkstoffe oft zäh und weich, so dass bei ein und derselben Anwendung bei verschiedenen Temperaturen oder Beanspruchungsgeschwindigkeiten sprödes oder zähes Verhalten vorliegen kann [3].

Die Prüfgeschwindigkeit und die Temperatur haben entgegengesetzte Wirkung auf das Festigkeitsverhalten von Kunststoffen [3] (Abbildung 2.15). Molekular ist dieses Verhal-

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

ten so zu erklären, dass Polymerketten, die ja auch bei Raumtemperatur ständig unter Brown'schen Schwingungen stehen, bei geringerer Dehngeschwindigkeit mehr Zeit haben, der aufgezwungenen Dehnung durch Drehungen und Entschlaufungen der Haupt- und Seitenketten nachzugeben. Hierdurch stellt sich ein geringerer Widerstand gegen Verformung (Steifigkeit) innerhalb der Prüfkörper ein und er dehnt sich stärker bei weniger Spannungsaufbau. Dieses zeitabhängige Verhalten ist bei Thermoplasten weit stärker ausgeprägt als bei Duromeren oder Elastomeren. Dort behindern die Vernetzungen, dass die Polymerketten aneinander abgleiten [6].

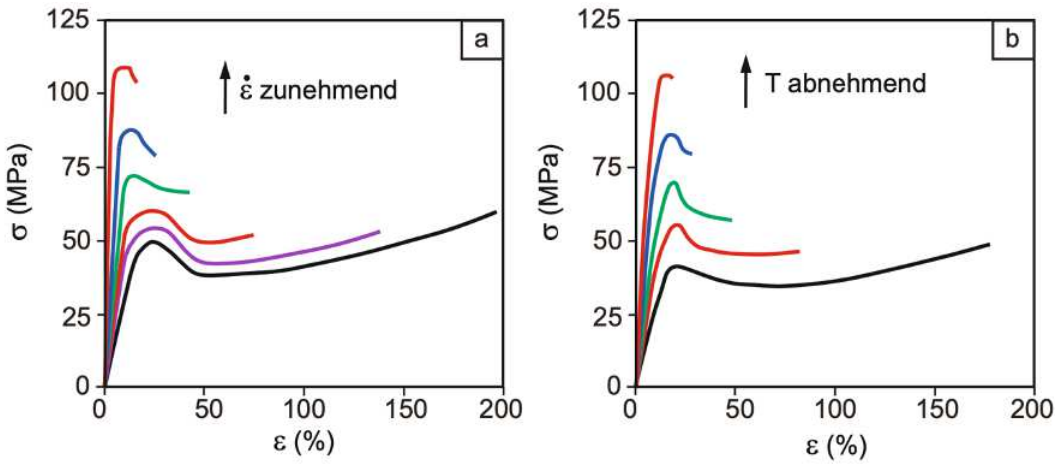


Abbildung 2.15: Spannungs-Dehnungs-Diagramme in Abhängigkeit von der Prüfgeschwindigkeit (a) und der Temperatur (b) [29]

Man erkennt, dass eine höhere Prüftemperatur zu erhöhter Dehnbarkeit, geringerer Spannung und gerigerem E-Modul führt. Die Brown'sche Molekularbewegung der Polymerketten nimmt mit der Temperatur zu und erleichtert das Drehen und Entschlaufen von Haupt- und Seitenketten, so dass einer aufgezwungenen Verformung bei höherer Temperatur weniger Widerstand entgegengesetzt wird. Somit antwortet der Prüfkörper auch mit geringerer Kraft, während er sich der Verformung entgegenstemmt [6].

Temperierter Zugversuch

Infolge der großen Vielfalt gegebener Modifikationsmöglichkeiten bei den Kunststoffen sind verschiedene Ausführungsvarianten des Zugversuches bekannt [29].

Die Motivation zur Durchführung von temperierten Zugversuchen besteht üblicherweise in der Aufklärung des Werkstoffverhaltens bei Risswachstum unter statischer Belastung [40]. Spannungsrissversagen ist eine häufige Ausfallursache von Kunststoffen. Die Spannungsrissbeständigkeit kann als Beständigkeit eines Werkstoffs gegen Versagen aufgrund von langsamen Risswachstum verstanden werden. Strain Hardening Tests sind eine schnelle und kostengünstige Prüfmethodik, die anhand des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens eine Charakterisierung der Spannungsrissbeständigkeit ermöglichen. Dazu wird der bekannte Ansatz, dass die Spannungsrissbeständigkeit im Wesentlichen durch Entschlaufungsvorgänge determiniert ist und durch eine Betrachtung des Dehnverfestigungsverhaltens in

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Zugversuchen charakterisiert werden kann, herangezogen [42].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch der Fokus nicht auf die Untersuchung der Spannungsrissbeständigkeit gelegt, sondern die Messtemperatur wurde vielmehr dazu erhöht, um die Verstreckungsvorgänge im Material zu erleichtern und somit den Effekt der Dehnverfestigung besser ersichtlich zu machen. Die Ursache dafür ist die größere Beweglichkeit der Molekülketten bei höheren Temperaturen, die eine Möglichkeit zur beschleunigten Prüfung bietet [40].

Es ist bereits bekannt, dass hohe mittlere Molmassen, breite Molmassenverteilungen, hochmolekulare Anteile, Langkettenverzweigungen und Vernetzungen, die in vorliegender Arbeit untersucht werden, zu erhöhten Dehnviskositäten und dem Effekt der Dehnverfestigung in dehnrheologischen Messungen führen können. Nun gilt es im Rahmen dieser Arbeit zu klären, ob man sich bei der Untersuchung des Dehnverhaltens von Kunststoffen eines temperierten Zugversuchs bedienen kann und ob Langkettenverzweigungen und Vernetzungen die Festkörpereigenschaften auf gleiche Weise beeinflussen wie die Schmelzeeigenschaften. Daraus soll erkennbar werden, ob aus dem Widerstand gegen langsame Rissausbreitung auf die rheologischen Eigenschaften in der Schmelze geschlossen werden kann und ob die Zugversuche bei 80 °C in dieser Hinsicht ähnliche oder sogar neuartige Erkenntnisse liefern [40]. Vorteilhaft ist dabei, dass im Vergleich zu Rheometer – aufgrund der Bedeutung für die mechanische Charakterisierung von Materialien – die technische Ausrüstung zur Messung von Spannungs-Dehnungs-Diagrammen standardisiert und daher weitaus verbreitet ist [32], was eine leichte experimentelle Realisierbarkeit zur Folge hat.

Probekörper, Messgerät und Parameter

Aus den Platten wurden Schulterstäbe des Typs 5B laut DIN EN ISO 527-2 (Abbildung 2.16) ausgestanzt. Die Abmessungen sind in Tabelle 2.16 dargestellt.

Tabelle 2.16: Maße der Probekörper für die Zugversuche bei 80 °C

Symbol	Bezeichnung	Abmessung
l_3	Gesamtlänge	35 mm
b_2	Breite an den Enden	6 ± 0.5 mm
l_1	Länge des engen parallelen Teils	12 ± 0.5 mm
b_1	Breite des engen Teils	2 ± 0.1 mm
r_1	Kleiner Radius	3 ± 0.1 mm
r_2	Großer Radius	3 ± 0.1 mm
L	Anfangsabstand der Klemmen	20 ± 2 mm
L_0	Messlänge	10 ± 0.2 mm

Die Messparameter wurden in Anlehnung an die ISO 18488 gemäß Tabelle 2.17 gewählt. Es sei angemerkt, dass die Einspannlänge mit 13 mm im Vergleich zu gängigen Versuchen aufgrund der kleinen Schultern gering gewählt wurde, um ein Herausrutschen des Prüfkörpers zu verhindern.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

Eine elektromechanische Prüfmaschine Modell Z050 des Herstellers Zwick wurde für die Versuche verwendet. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 2.17 ersichtlich. Vor dem Start der Messungen wurden die Proben eine halbe Stunde bei der Messtemperatur temperiert. Zwecks Reproduzierbarkeit wurden stets zwei Prüfkörper je Platte untersucht.

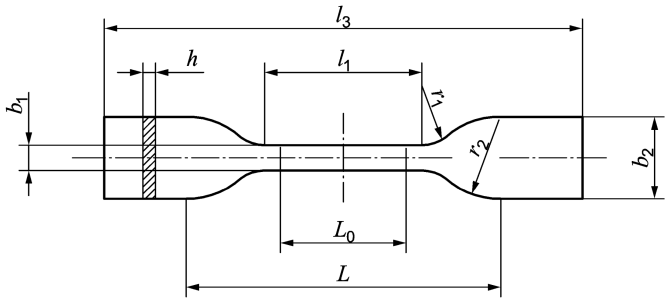


Abbildung 2.16: Probekörpertyp 5B gemäß DIN EN ISO 527-2 [43]

Tabelle 2.17: Einstellungen für die temperierten Zugversuche

Messtemperatur	80 °C
Einspannlänge bei Startposition	13 mm
Traversengeschwindigkeit	15 mm/min
Kraftsensor	100 N

Abbildung 2.17: Versuchsaufbau für die Zugversuche bei 80 °C

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU WIEN Bibliothek Your knowledge hub

Kapitel 3

Experimentelle Untersuchungen

3.1 Polypropylen

Die Pfropfung von Langkettenverzweigungen an die PP-Kette unter Zugabe von PODIC und HX+Styrol wurde bereits zahlreich erforscht [44–46]. Um die Pfropfungsreaktion nachzuweisen, wird meist die Dehnrheologie als gängige Methode herangezogen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten diese Ergebnisse nochmals in Abbildung 3.1 bestätigt werden.

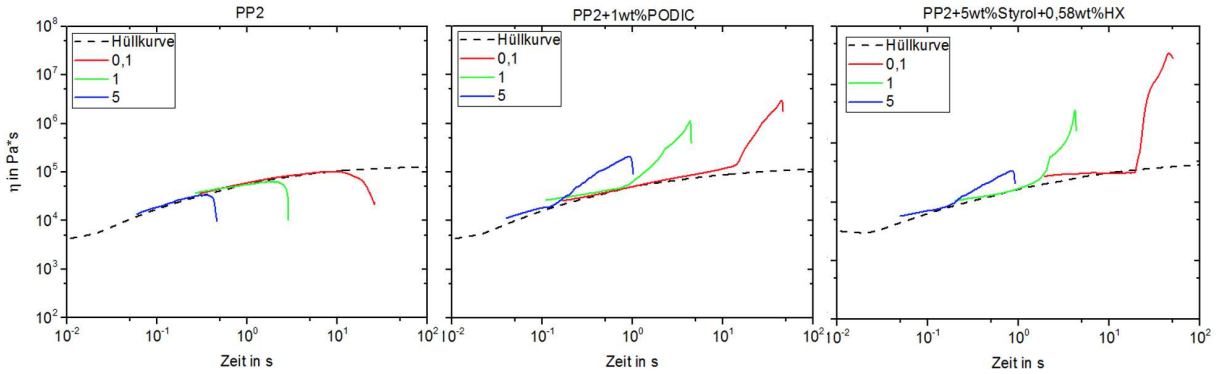


Abbildung 3.1: Dehnrheologie des reinen und modifizierten PP2

Da jedoch die Verfügbarkeit von Rheometer, speziell von Dehnrheometer, im industriellen Umfeld nicht immer gegeben ist, wird untersucht, ob der Nachweis von Langkettenverzweigungen auch mittels einer anderen Methode, wie beispielsweise die FTIR-Spektroskopie, gelingt. Damit wird bezweckt, dass auch Einrichtungen, Institutionen oder Unternehmen, die nicht über ein Rheometer verfügen, eine Pfropfungsreaktion nachweisen können. Die FTIR-Spektroskopie bietet sich an, da sie im Vergleich zur Rheologie eine einfache und rasch durchführbare Analysemethode darstellt.

Außerdem wird die FTIR-Spektroskopie in der Literatur bereits als gängige Methode herangezogen, um die Pfropfung von Maleinsäureanhydrid an die PP-Kette nachzuweisen [47–49]. Nun gilt es zu klären, ob ein solcher Nachweis auch bei Verwendung von PODIC und HX+Styrol erbracht werden kann.

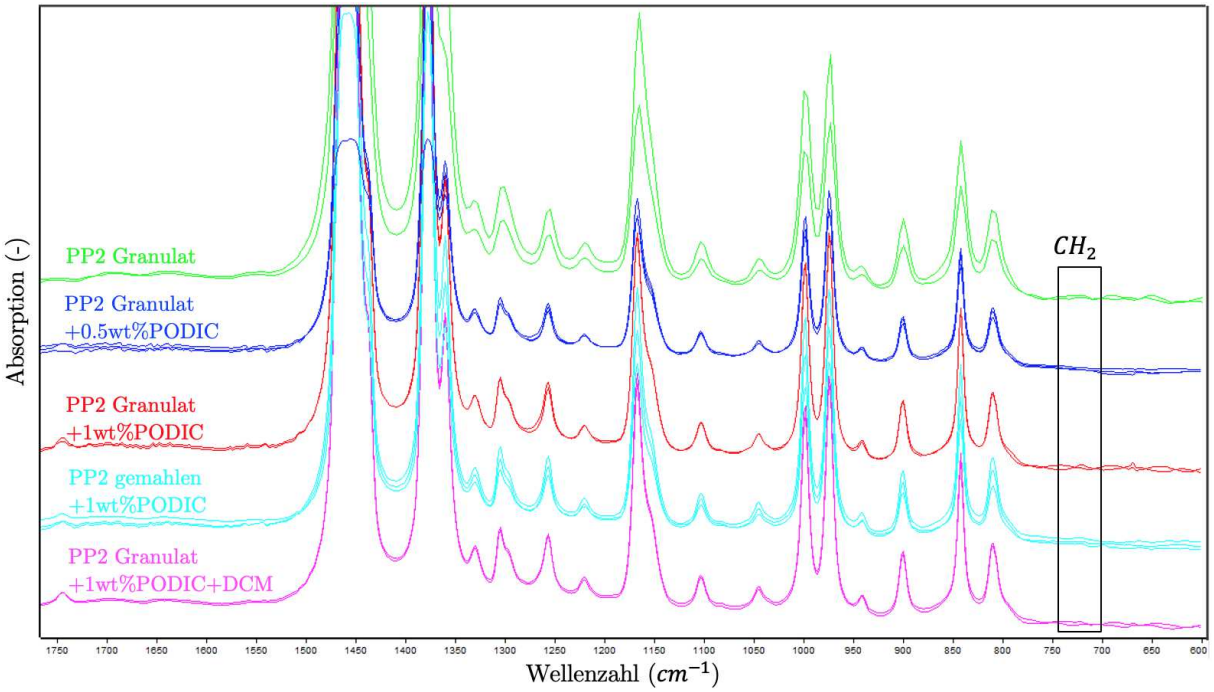
Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

3.1.1 Peroxan C126

3.1.1.1 FTIR-Untersuchungen

Es muss festgelegt werden, welche Bande im Spektrum der gemessenen Proben die Pfropfung der Langkettenverzweigungen nachweisen kann. In vorliegender Arbeit wurde als Ausgangspunkt die Bande der CH_2-Gruppe bei $720\,cm^{-1}$ herangezogen. PODIC zeigt in seiner Struktur 13 CH_2-Gruppen (siehe Abbildung 2.2). Anhand der Intensität dieser Schwingung könnten also möglicherweise Rückschlüsse auf die Länge der Langkettenverzweigungen gezogen werden, um somit den Nachweis der Pfropfung zu erbringen.

In den Spektren von Proben mit Konzentrationen ≤ 1 wt% PODIC war die $720\,cm^{-1}$-Bande jedoch nicht vorhanden. Eine mögliche Ursache für die Unsichtbarkeit der CH_2-Bande könnte die schlechte Verteilung der PODIC-Flakes im PP-Granulat sein. Es wurde untersucht, ob das Lösen der PODIC-Flakes im PP-Granulat mittels Lösungsmittel (Dichlormethan) zum gewünschten Ergebnis führt. Dies bewirkte jedoch lediglich, dass PODIC-Flakes an den Wänden des Becherglases hafteten und sich dadurch nicht besser im Granulat verteilen ließen. Gleichzeitig wurde untersucht, ob das Mahlen (siehe 2.2.4) des PP-Granulats einen Vorteil bringt[1]. Abbildung 3.2 zeigt, dass die CH_2-Bande trotz dieser Vorkehrungen weiterhin unsichtbar blieb.



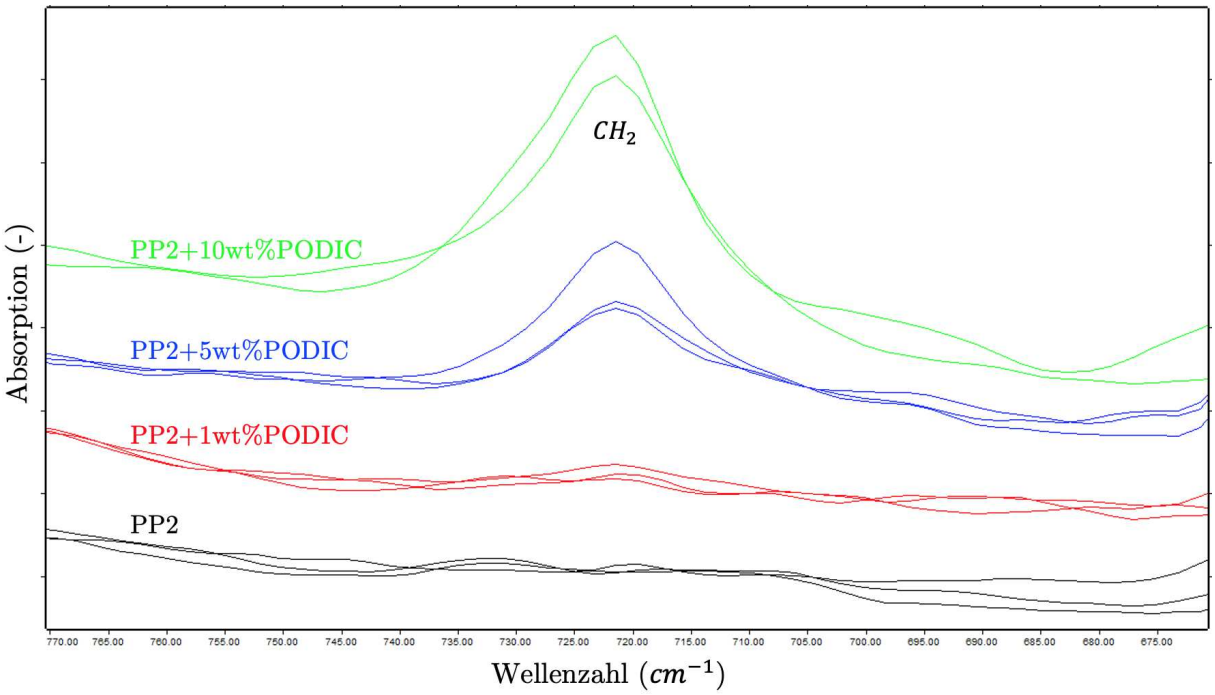
Anmerkung: die Spektren wurden zur besseren Veranschaulichung vertikal verschoben.

Abbildung 3.2: Einfluss der Anwendung von gemahlenem Granulat und Lösungsmittel auf die CH_2-Bande

[1] Es sei angemerkt, dass sich das gemahlene Polymermaterial nicht so einfach mit PODIC extrudieren ließ, wie jenes in Granulatform.

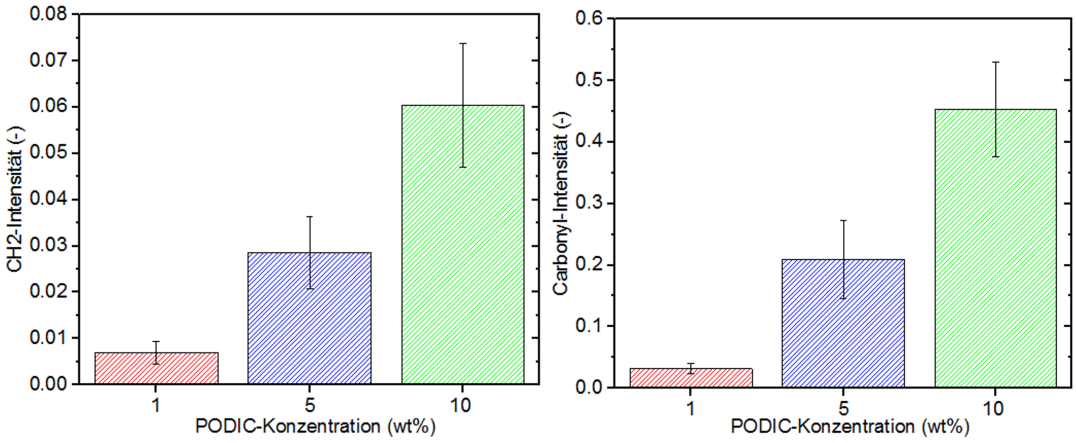
Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

Um die Pfropfungsreaktion zu begünstigen und eine Sichtbarkeit der CH_2-Bande hervorzurufen, wurden Proben mit höheren PODIC-Konzentrationen von 1, 5 und 10 wt% PODIC gemäß Temperaturprofil 4 aus Tabelle 2.9 bei 180 °C extrudiert. In Abbildung 3.3 zeigen Proben mit 5 und 10 wt% PODIC eine ausgeprägte Bande bei 720 cm^{-1}.



Anmerkung: die Spektren wurden zur besseren Veranschaulichung vertikal verschoben.

Abbildung 3.3: Einfluss der PODIC-Konzentration auf die CH_2-Bande



(a) CH_2 (b) Carbonyl

Abbildung 3.4: Intensität der Banden bei Variation der PODIC-Konzentration

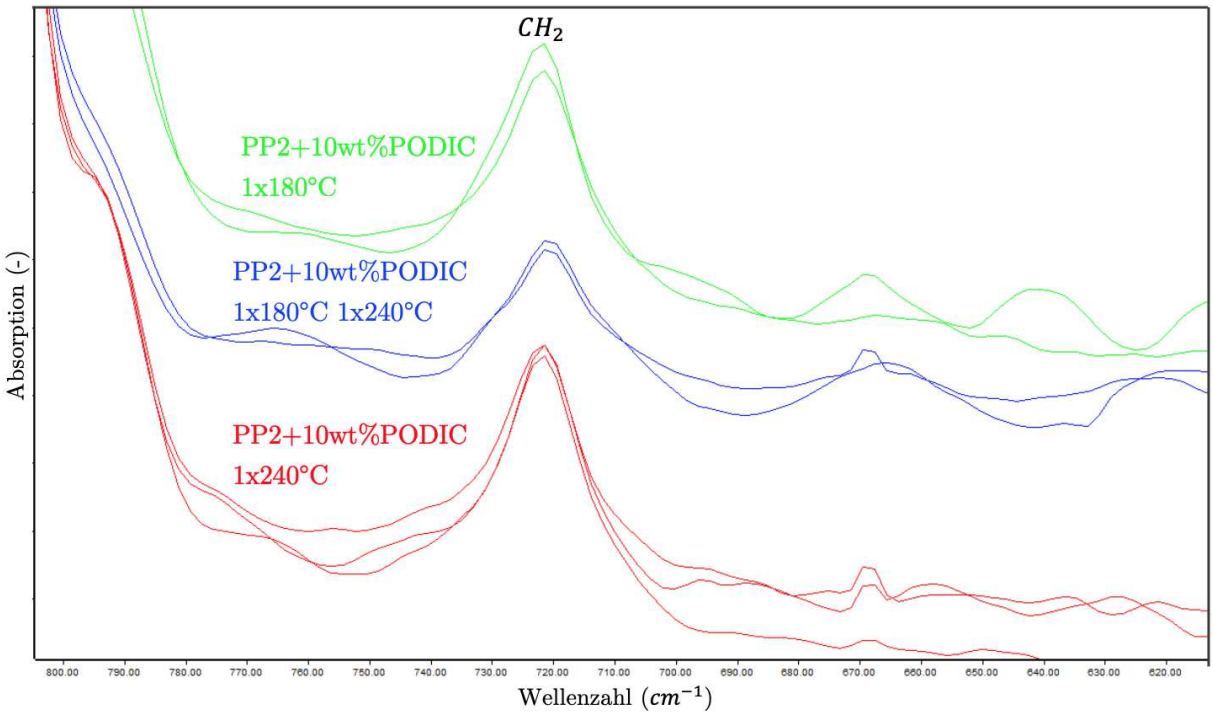
Um die Aussagekraft der Peak-Intensitäten zu steigern und die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wird zur quantitativen Analyse die Höhe der untersuchten Peaks ins Ver-

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

hältnis zur Höhe eines Referenzpeaks gesetzt. Dabei wurde zur Normalisierung die Bande des PP bei 1160 cm^{-1} als Referenz herangezogen (in Anlehnung an [49]). Diese ist für die CH_3-Gruppen des PP charakteristisch (siehe A.1). Bei allen in Zukunft angegebenen Intensitäten handelt es sich daher um Absorptionsverhältnisse, die durch Division durch die 1160 cm^{-1}-Bande in der jeweiligen Messung ermittelt wurden.

Nach der Auswertung des Absorptionsverhältnisses der 720 cm^{-1}-Bande zeigte sich, dass für die Proben ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der Menge an hinzugefügtem PODIC und der Intensität der CH_2-Bande herrscht. Je höher die Peroxidkonzentration, desto ausgeprägter ist dieser Peak (siehe Abbildung 3.4 (a)).

Des Weiteren wurde der Einfluss der Extrusionstemperatur auf die CH_2-Bande untersucht. Dazu wurden Proben mit 10 wt% PODIC im FTIR gemessen. Eine Probe wurde bei 240 °C extrudiert, eine zweite Probe bei 180 °C und eine dritte Probe wurde zwei Extrusionen unterzogen, die erste Extrusion bei 180 °C – um die Pfropfung zu begünstigen – und die zweite bei 240 °C. Diese Untersuchungen sollen Ergebnisse bezüglich der Realisierbarkeit von Master-Batches liefern und den Einfluss eines solchen Verarbeitungsprozesses auf das FTIR-Spektrum verdeutlichen. Master-Batches sind industriell relevant, da Unternehmen dadurch vorcompoundiertes Material erwerben und bei erhöhten Temperaturen, wie beispielsweise 240 °C, extrudieren können.



Anmerkung: die Spektren wurden zur besseren Veranschaulichung vertikal verschoben.

Abbildung 3.5: Einfluss der Extrusionstemperatur auf die CH_2-Bande

Die FTIR-Ergebnisse hinsichtlich eines Master-Batches sind in den Abbildungen 3.5 und 3.6 dargestellt und durchaus positiv. Die Ergebnisse der drei Proben hinsichtlich relativer

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Peak-Intensität konvergieren gegen den selben Wert und unterscheiden sich nicht signifikant. Die Extrusionstemperatur spielt somit für das Vorhandensein und die Intensität der charakteristischen PODIC-Banden keine entscheidende Rolle, die CH_2-Bande blieb in allen untersuchten Fällen erhalten. Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass PODIC bei einer zweiten Extrusion nicht bzw. nur geringfügig nachreagiert.

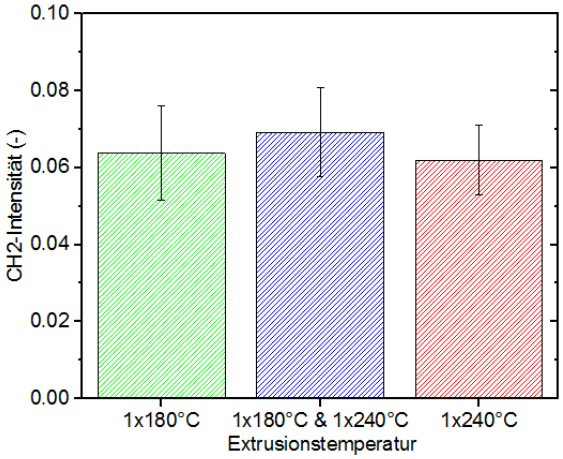
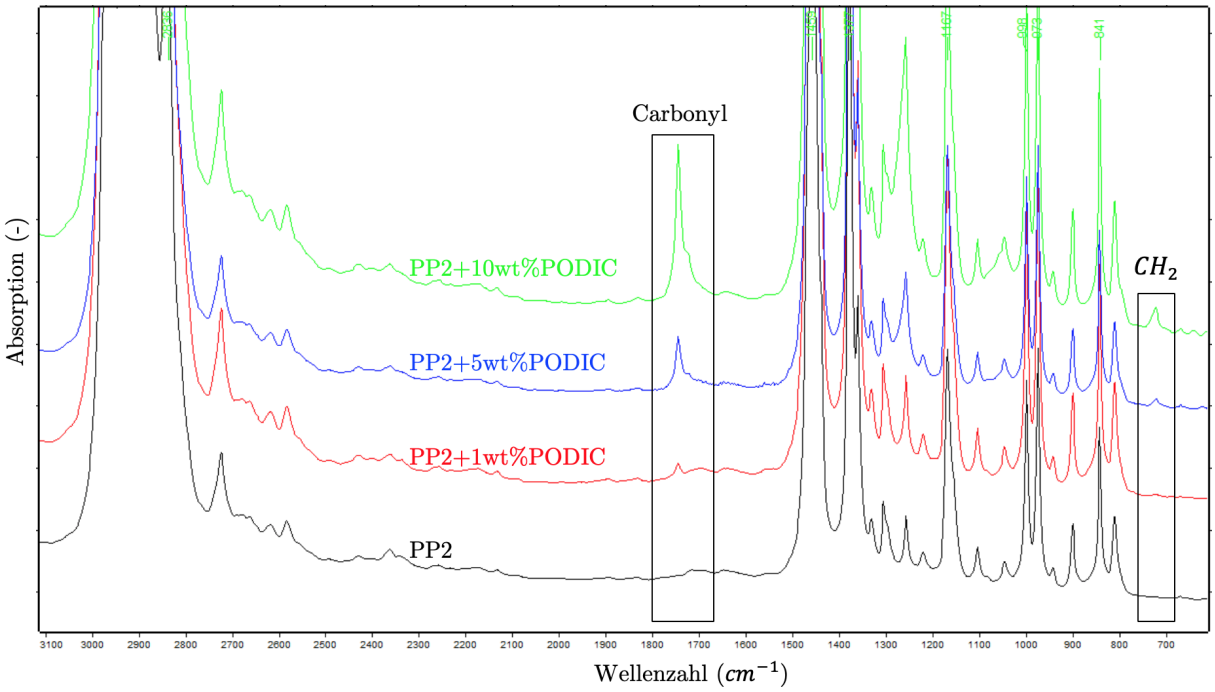


Abbildung 3.6: Intensität der CH_2-Bande bei Variation der Extrusionstemperatur



Anmerkung: die Spektren wurden zur besseren Veranschaulichung vertikal verschoben.

Abbildung 3.7: Einfluss der PODIC-Konzentration auf die CH_2- und Carbonylbande

PODIC zeigt in seiner chemischen Struktur eine Carbonylgruppe (Abbildung 2.2). Die Absorptionsbande der C=O-Streckschwingungen liegt in einem von anderen Gruppen nur

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

wenig beanspruchten Gebiet zwischen 1800 und 1650 cm^{-1} [50]. Bei Proben mit höheren PODIC-Konzentrationen ist diese Bande in Abbildung 3.7 deutlich erkennbar, was darauf schließen lässt, dass die Carbonylgruppe des PODIC bei der Bildung des Radikals nicht als CO_2 abspaltet. Die Ergebnisse in Abbildung 3.4 (b) zeigten ebenfalls, dass die Carbonylbande mit steigender PODIC-Konzentration intensiver wurde.

Im FTIR kann das Vorhandensein von PODIC in den Proben bei erhöhten Konzentrationen ab 5 wt% somit bestätigt werden. Proben, die PODIC enthalten, zeigen gegenüber dem Ausgangsmaterial zusätzlich die Methylen- und Carbonylbanden (siehe Abbildung 3.7). Dieses Ergebnis ist vielversprechend. Es gilt in künftigen Untersuchungen zu klären, ob dies als Nachweis für eine Pfropfungsreaktion ausreicht.

PODIC-Konzentrationen unter 5 wt% sind hingegen nicht detektierbar, da der Effekt, der zur Ausbildung der interessierenden Banden führt, zu gering ist und daher im FTIR die Nachweisgrenze erreicht ist. Auch in [30] wird berichtet, dass Masseanteile unter 3 % im FTIR nicht identifiziert werden können.

Geringe Peroxidkonzentrationen < 1 wt% sind für industrielle Anwendungen jedoch sehr interessant, da erhöhte Peroxidmengen gesundheitsschädlich sein können und der Kostenfaktor ebenso eine große Rolle spielt. Um einen Nachweis bei geringen Konzentrationen zu erbringen, wird daher als weitere Analysemethode die NMR-Spektroskopie untersucht.

3.1.1.2 NMR-Untersuchungen

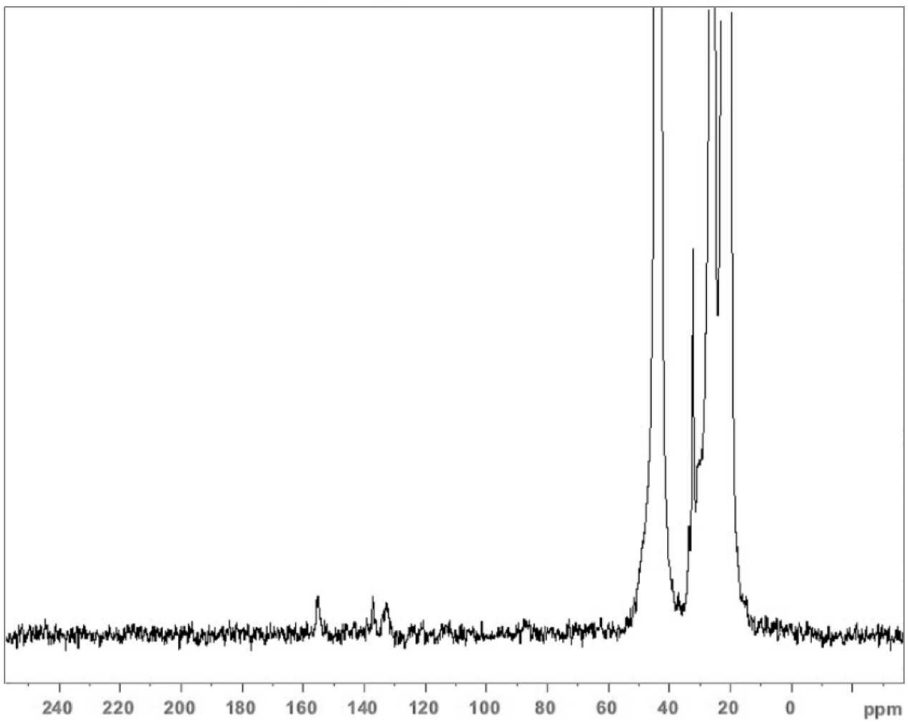
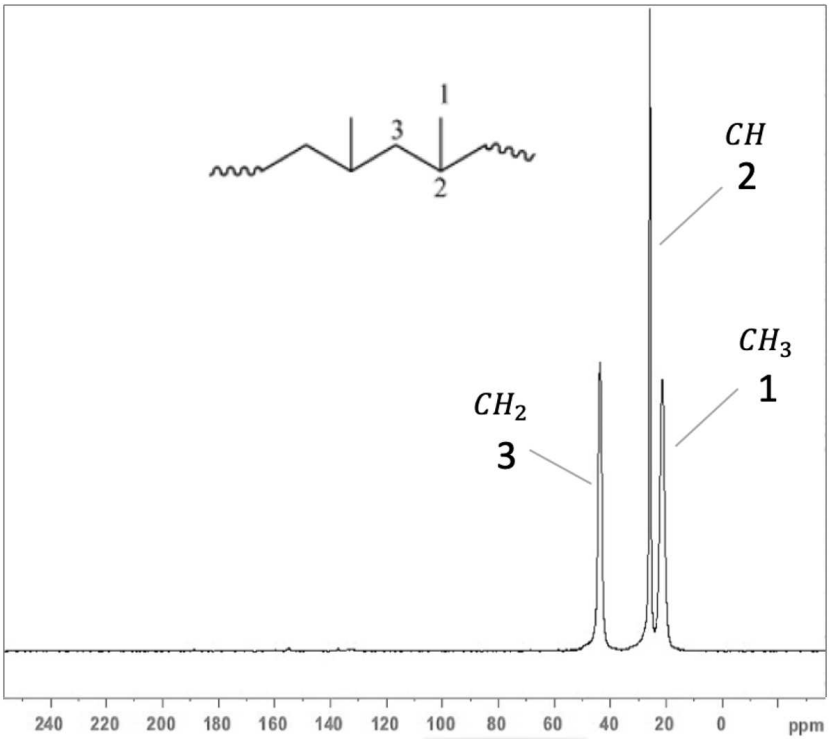
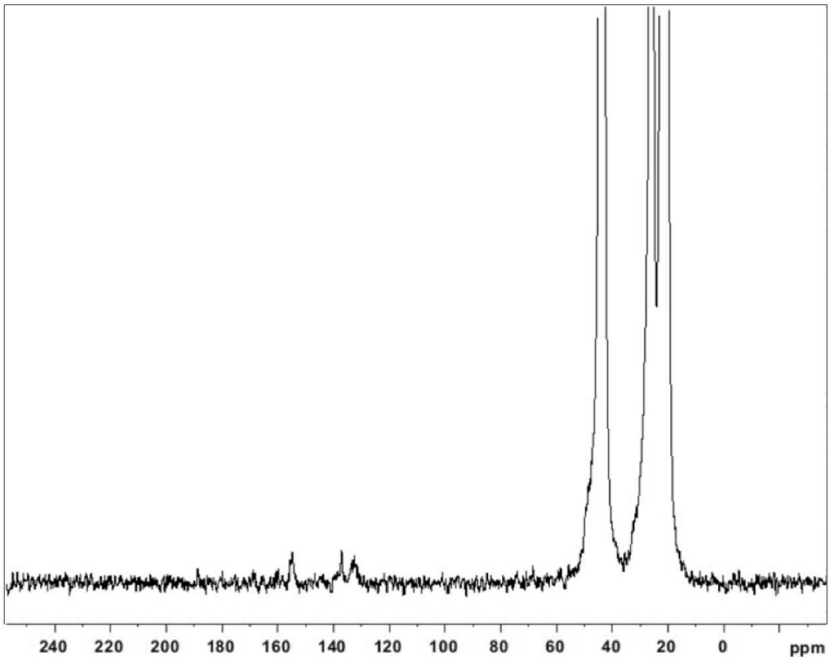


Abbildung 3.8: NMR einer PP2-Probe mit PODIC im 16-fachen Zoom

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub



(a) PP2



(b) PP2 im 16-fachen Zoom

Abbildung 3.9: NMR einer PP2-Probe

Das NMR-Spektrum der Probe mit PODIC (Abbildung 3.8)[2] zeigt zusätzlich zu den für PP charakteristischen Banden (Abbildung 3.9) einen Peak im Bereich 30 ppm. Da-

[2]Die ursprüngliche Messung ohne Zoom befindet sich im Anhang A.5.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

bei könnte es sich um Ether handeln. Da der Pfropfungsmechanismus des PODIC jedoch noch nicht vollständig erforscht ist, sind unterschiedliche Reaktionsverläufe denkbar und die Zuordnung dieses Peaks ist daher nicht eindeutig.

Die Carbonylgruppe im Bereich 180 ppm ist in der Probe mit PODIC nicht vorhanden. Es ist mit dieser Messmethode daher kein Anzeichen für Kettenverzweigungen gegeben. Dies erlaubt keine genaue Charakterisierung der Struktur der gepfropften Ketten mittels Festkörper-NMR bei Konzentrationen von 1 wt% PODIC.

Bettini et al. untersuchten die Pfropfung von Maleinsäureanhydrid (MAH) an PP und fanden in den NMR-Spektren ebenso kein ausgeprägtes Signal des gepfropften MAH. Laut Bettini et al. ist der Grund, warum eine Detektion mittels NMR nicht gelingt, der geringe Pfropfungsgrad [51]. Henry et al. berichten ebenfalls von Einschränkungen, die die Interpretation der NMR-Spektren erschwert. Eine geringe Pfropfungsausbeute bewirkt oftmals schlechte Signal-Rausch-Verhältnisse, wodurch die NMR-Methode zur Analyse der gepfropften Einheiten nicht geeignet ist [52]. Heinen et al. konnten anhand der NMR-Methode gepfropftes MAH charakterisieren, jedoch wurde dazu MAH mit ^{13}C angereichert [53]. Um die gepfropften Ketten jedoch ohne ^{13}C Anreicherung zu detektieren, sind meist hohe Pfropfungsgrade notwendig (2.5 wt% und höher).

Da das PP Signal um ein Vielfaches stärker erscheint als das Signal der Kettenverzweigungen, wird es erschwert, Letzteres zu detektieren. Die Ursache für die Undetektierbarkeit der Carbonylgruppe liegt daher vermutlich an der geringen PODIC-Konzentration von 1 wt%, die nur geringe Pfropfungsgrade $\leq$ 1 wt% ermöglicht. Um genauere Aussagen anhand von NMR-Messungen treffen zu können, wäre es sinnvoll, weitere Untersuchungen mit höheren Konzentrationen an PODIC durchzuführen.

Zusätzlich ist zu beachten, dass bei Festkörper-NMR eine hohe spektrale Auflösung nur mit speziellen, hochauflösenden Verfahren wie z.B. Magic Angle Spinning erzielt werden kann. Im Allgemeinen weisen Festkörper-NMR im Vergleich zu Lösungs-NMR eine schlechtere Auflösung auf, was bewirkt, dass in Lösung der strukturelle Aufbau wesentlich besser ersichtlich ist. Daher besteht weiteres Potenzial in der Anwendung von Lösungs- anstatt Festkörper-NMR.

Da aufgrund der vorliegenden NMR-Messung nicht auf das Vorhandensein von Langkettenverzweigungen geschlossen werden kann, ist die Dehnrheologie als Analysemethode weiterhin zu bevorzugen. Die Dehnrheologie zeichnet sich als geeignetere Methode heraus, da sie empfindlicher gegenüber strukturellen Veränderungen wie die Pfropfung von Langkettenverzweigungen ist. Mit der Dehnrheologie gelingt es (im Gegensatz zum NMR), bereits bei geringen Konzentrationen (1 wt% PODIC), Hinweise auf das Vorhandensein von langkettigen Verzweigungen zu erhalten.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

3.1.2 Peroxan HX

3.1.2.1 FTIR-Untersuchungen

Im System HX+Styrol wird die Ring-Vibration des Aromaten in der Literatur oft als Nachweis für die Pfropfung von Langkettenverzweigungen an die PP-Kette herangezogen [54–58].

Styrol kann jedoch unter Einfluss der Temperaturbelastung im Extrusionsprozess im System PP+HX+Styrol auch Polystyrol (PS) bilden und nicht vollständig als Langkettenverzweigung die Radikalpositionen der PP-Kette besetzen oder zu einem gewissen Anteil unreagiert vorhanden bleiben. Der Aromat kann also im Allgemeinen auf das Vorhandensein von nicht gepfropften PS-Einheiten, von Langkettenverzweigungen oder von unreagiertem Styrol hindeuten.

Ziel der kommenden Abschnitte ist daher zu beweisen, dass Styrol vollständig abreagiert ist und dass keine ungepfropften PS-Einheiten gebildet wurden. Erst dann kann der Aromat als Nachweis für die Pfropfung der Langkettenverzweigungen herangezogen werden.

3.1.2.1.1 Unreagiertes Styrol

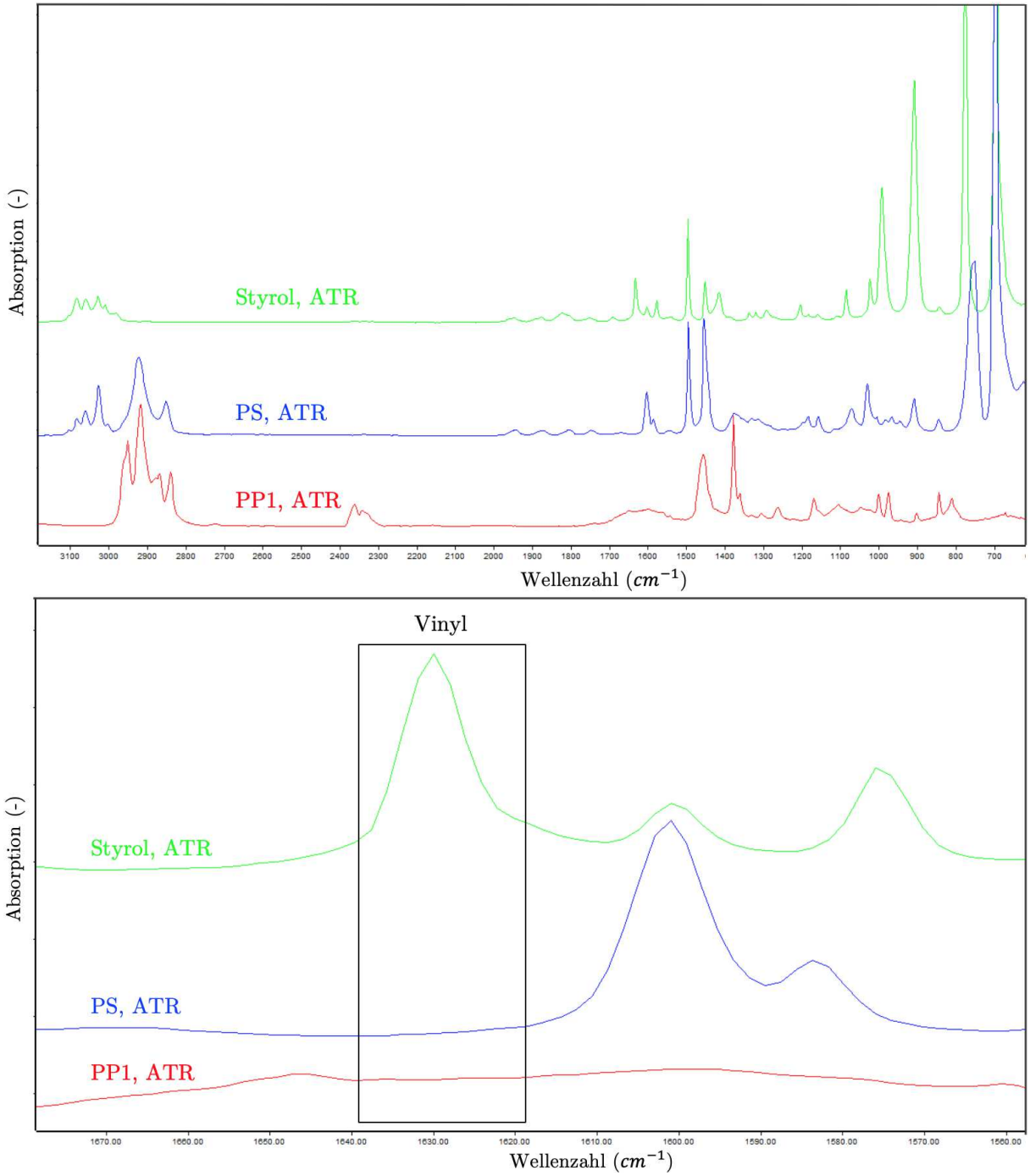
Da Styrol gesundheitsschädlich ist, ist vor allem für das industrielle Umfeld von großem Interesse zu beweisen, dass dieses abreagiert ist. Unter Idealbedingungen soll daher Styrol bereits bei der ersten Extrusion vollständig abreagieren. Eine vollständige Pfropfung des Styrols an die PP-Kette bedeutet, dass Styrol abreagiert (und somit nicht mehr schädlich) ist, was eine industrielle Anwendung dieser Methode ermöglicht.

Um mittels FTIR nachweisen zu können, dass in den Proben kein unreagiertes Styrol vorhanden ist, muss eine Bande gefunden werden, die allein dem unreagierten Styrol zuzuordnen ist. Diese Aufgabe ist erschwert, da es dazu möglichst keine Überlagerung mit Banden von PP oder PS geben darf.

Nach Vergleich der ATR-Spektren in Abbildung 3.10 und zusätzlicher Literaturrecherche [59] wurde die Bande bei $1630\,\mathrm{cm}^{-1}$ zur Charakterisierung des unreagierten Styrols herangezogen, diese ist auf die Vinylgruppe zurückzuführen[3]. Die Versuche sind danach auszurichten, die Vinyl-Bande (die nur im reinen Styrol vorhanden ist) zu minimieren. Ein Verschwinden dieser ist erwünscht, da dies bedeutet, dass Styrol vollständig abreagiert ist.

[3] Im Anhang A.1 und A.3 sind Vergleichsspektren von PP und PS (mit Zuordnung der charakteristischen Banden) zu finden.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN



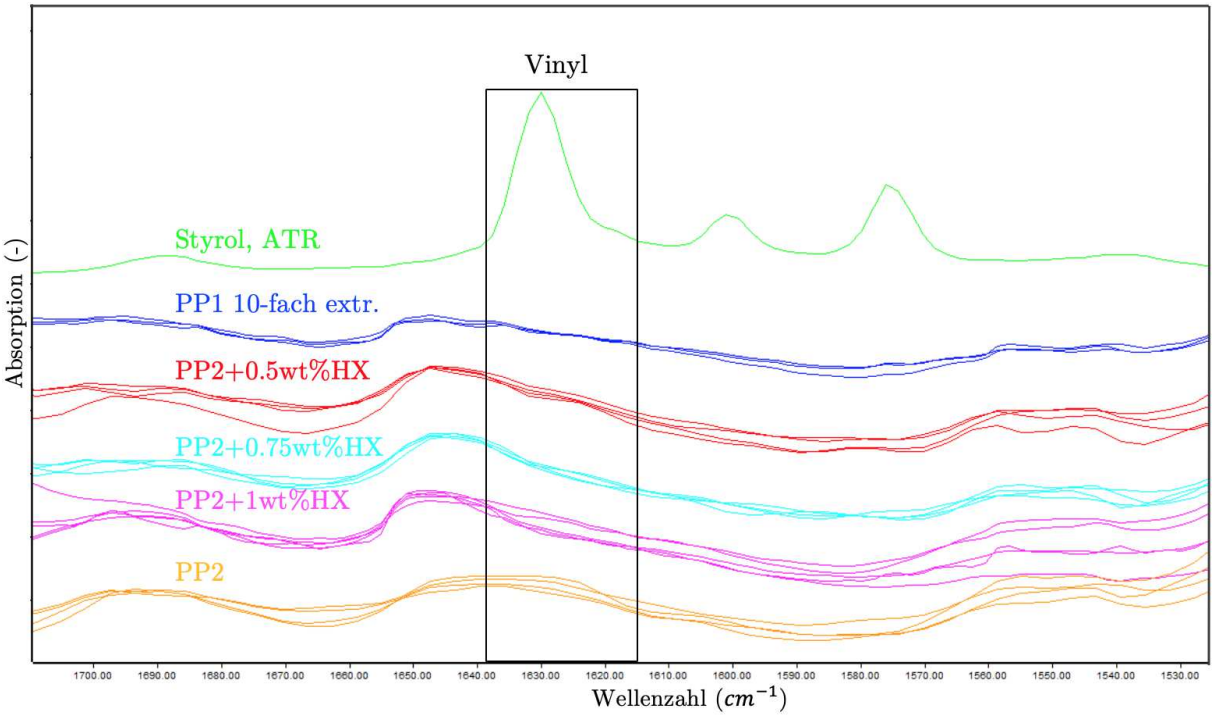
Anmerkung: die Spektren wurden zur besseren Veranschaulichung vertikal verschoben.

Abbildung 3.10: ATR-Spektren des Styrol, PS und PP1

Unstabilisiertes PP ist, besonders in Gegenwart von Luft, sehr anfällig für Oxidation und Abbau [60]. Durch die Degradation von PP kann ebenfalls eine Bande im Bereich 1630 - 1645 cm^{-1} entstehen [61]. Tritt dieser Fall ein, so ist unklar, ob die Vinyl-Bande auf unreagiertes Styrol oder auf die C=C-Bindung des degradierten PP zurückzuführen ist. Um den Ursprung der Vinyl-Bande zu klären, wurden chemisch und thermisch degradierte PP-Proben untersucht. Die thermische Degradation der PP-Ketten wurde durch einen 10-

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

fachen Extrusionsprozess induziert, die chemische hingegen durch die Zugabe von HX.



Anmerkung: die Spektren wurden zur besseren Veranschaulichung vertikal verschoben.

Abbildung 3.11: Vinyl-Bande von Styrol im Vergleich zu reinem und degradiertem PP

Es sei an dieser Stelle auf die Schwierigkeiten bei der Verarbeitbarkeit durch hohe HX-Konzentrationen hingewiesen[4].

Die Ergebnisse in Abbildung 3.11 zeigen, dass die Vinyl-Bande nur im Styrol-Spektrum sichtbar ist, bei degradierten PP-Proben also nicht vorhanden ist. Da es zu keiner Überlagerung der Banden kommt, darf der Peak als Kriterium für das Vorhandensein von unreagiertem Styrol herangezogen werden.

Variation der Styrol-Konzentration

Um zu untersuchen, wie sich die Vinyl-Bande bei Veränderung der Styrolmenge verhält, wurden Proben aus PP2-Granulat mit 5, 10 und 20 wt% Styrol erstellt[5]. Abbildung 3.12 zeigt, dass eine Zugabe von HX eine Abnahme der Vinyl-Bande im Vergleich zu Proben ohne HX bewirkt, da erst dann ausreichend Radikale geschafft werden, die eine Pfropfung des Styrols ermöglichen. Die Vinyl-Bande nimmt bei der Probe mit 10 wt% Styrol um ca.

[4] Anmerkung: Eine Konzentration von 0.5 wt% HX degradierte die PP-Kette so stark, dass die Verarbeitbarkeit beeinträchtigt wurde, jedoch waren Proben mit 0.58 wt% HX + 5 wt% Styrol noch gut extrudierbar. Dies lässt vermuten, dass Styrol die PP-Kette stabilisiert und eine gewisse Eigenschaftenverbesserung stattfindet, wodurch eine völlige Degradation verhindert werden kann.

[5] Bei der Probe mit 20 wt% Styrol wurde ersichtlich, dass trotz der Wartezeit von über 12 Stunden das flüssige Styrol nicht vollständig in das PP-Granulat diffundieren konnte, da die Sättigung bereits erreicht wurde.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

die Hälfte ab, bei den Proben mit 5 wt% Styrol und 20 wt% Styrol verändert diese sich jedoch nur geringfügig.

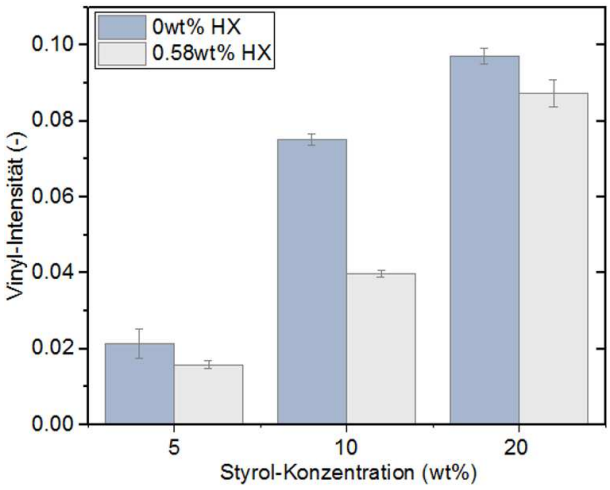
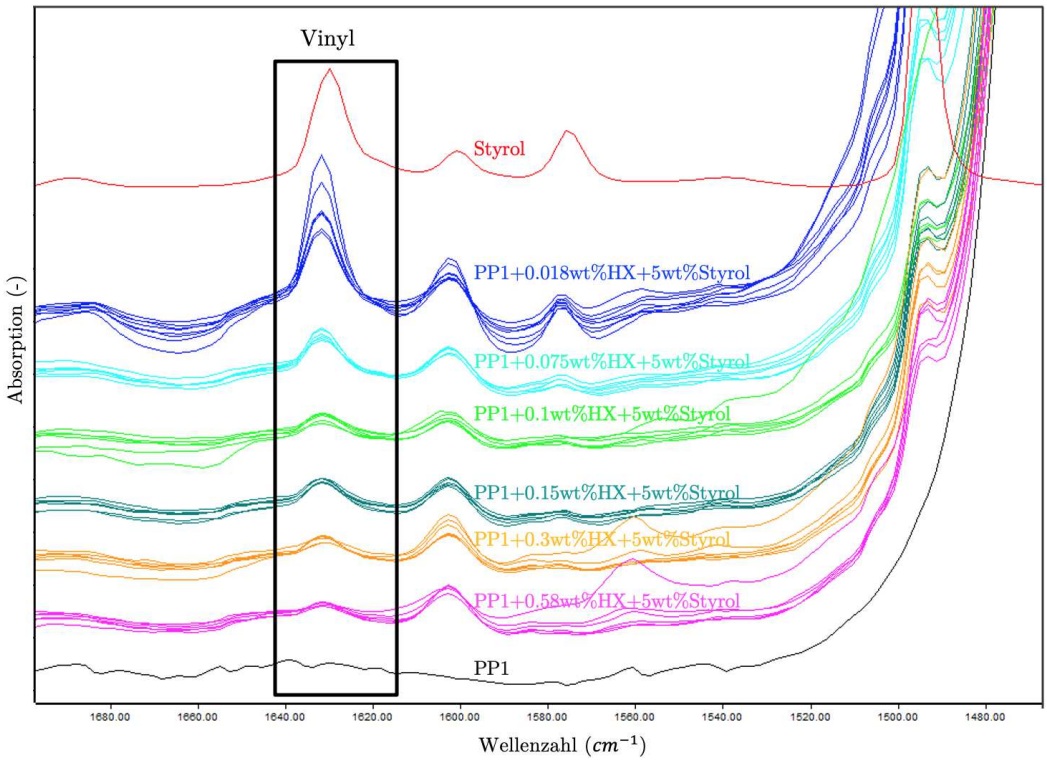


Abbildung 3.12: Intensität der Vinyl-Bande bei PP2-Proben mit und ohne HX

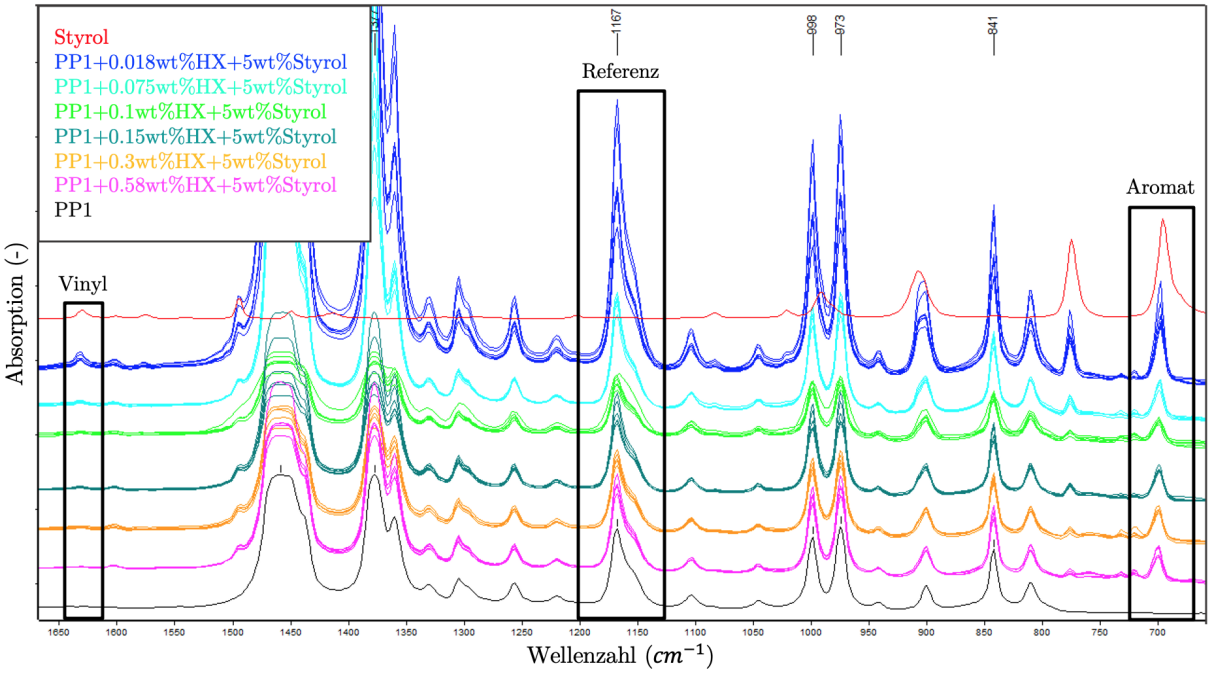
Variation der HX-Konzentration



Anmerkung: die Spektren wurden zur besseren Veranschaulichung vertikal verschoben.

Abbildung 3.13: Einfluss der HX-Konzentration auf die Vinyl-Bande

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN



Anmerkung: die Spektren wurden zur besseren Veranschaulichung vertikal verschoben.

Abbildung 3.14: Einfluss der HX-Konzentration auf die Entwicklung der Banden

Um die optimale HX-Konzentration für ein Abreagieren des Styrols zu ermitteln, wurde die Vinyl-Bande von PP1-Proben mit 5 wt% Styrol bei variabler HX-Konzentration untersucht. Zwecks Vergleichbarkeit und um die charakteristischen Banden leichter im FTIR zu detektieren, wurden ebenfalls PP2-Proben mit 10 wt% Styrol und entsprechend doppelten HX-Konzentrationen untersucht. Die Ergebnisse der Proben mit 5 wt% Styrol sind in den Abbildungen 3.13 und 3.14 dargestellt. Die Spektren der Proben mit 10 wt% Styrol befinden sich im Anhang A.4.

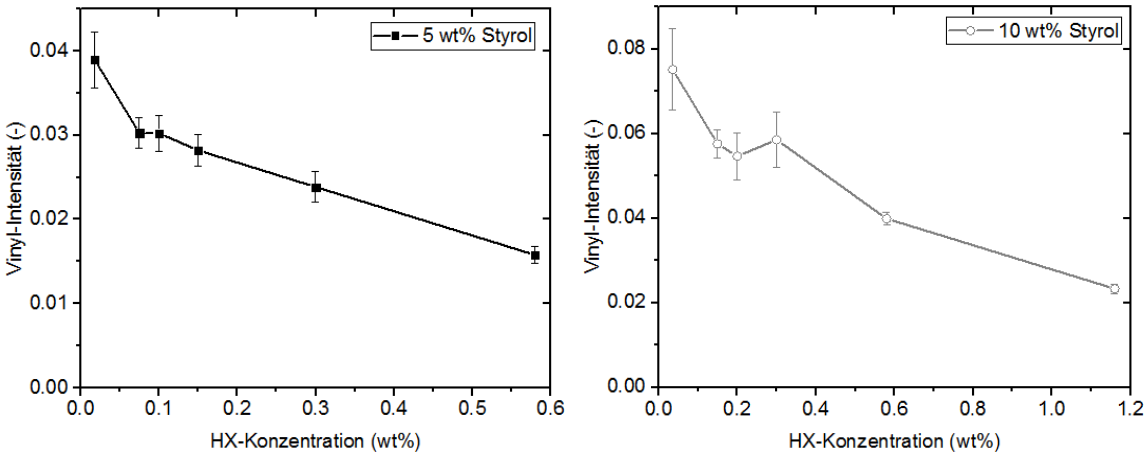


Abbildung 3.15: Verlauf der Vinyl-Bande bei Variation der HX-Konzentration

Es wurde gemäß Abbildung 3.15 beobachtet, dass die Intensität der Vinyl-Bande bei

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Proben mit 10 wt% Styrol ca. dem doppelten Wert der Proben mit 5 wt% Styrol entspricht. Dies beweist, dass eine Verdoppelung der Konzentration an Styrol mittels FTIR erkennbar ist. Der abfallende Verlauf der Kurven deutet darauf hin, dass erhöhte Konzentrationen an HX eher zum Abreagieren des Styrols führen. Daher wurde beschlossen, weitere Interpolationspunkte zu bestimmen, d.h. weitere Proben zu erstellen, die noch höhere Konzentrationen an HX beinhalten.

Nach weiterer Erhöhung der HX-Konzentration zeigt die Kurve der Vinyl-Bande ein Minimum bei Konzentrationen von 0.58 wt% HX und 5 wt% Styrol oder bei 1.16 wt% HX und 10 wt% Styrol in Abbildung 3.16. Diese Konzentrationen wurden daher als Optima gewählt und für die Herstellung der Blends herangezogen. Die Verläufe zeigen jedoch, dass durch Variation bzw. Erhöhung der Peroxidkonzentration die Intensität der Vinyl-Bande nicht auf Null reduziert werden konnte.

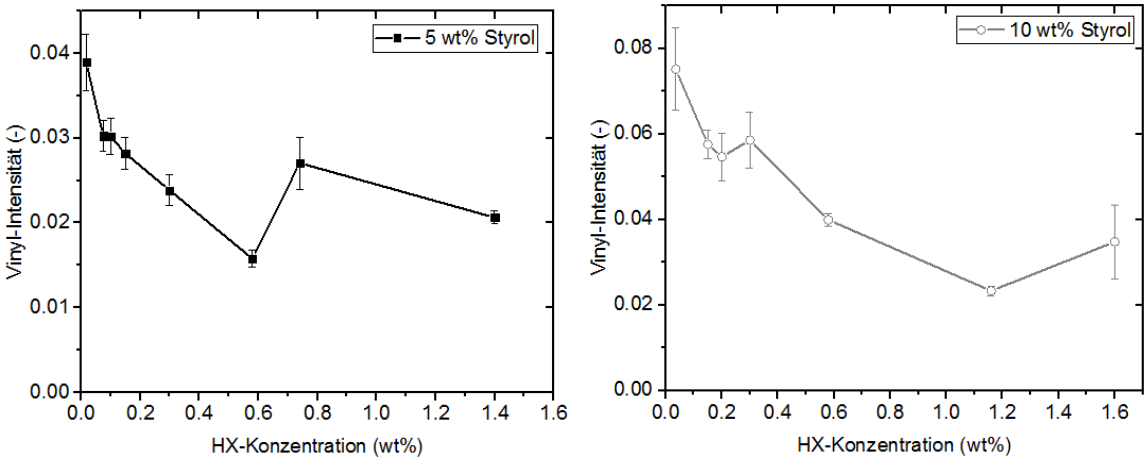


Abbildung 3.16: Verlauf der Vinyl-Bande nach Erhöhung der HX-Konzentration

Tabelle 3.1: Thermische Nachbehandlungen von Proben

Versuch	**Beschreibung**
Ofen	Die Platte wurde 30 Minuten bei 160 °C erhitzt. Die Siedetemperatur des Styrols (145 °C) wird dabei überschritten, sodass unreagiertes Styrol die Möglichkeit hat, zu verdampfen.
Heizpresse	Die Platte wurde zusätzlich für eine Stunde in der Presse bei 240 °C thermisch belastet.
Zweite Extrusion	Die Probe wurde laut Temperaturprofil 1 aus Tabelle 2.9 extrudiert, gemäß Tabelle 2.10 bei 240 °C gepresst und im FTIR gemessen. Die Platte wurde anschließend zerschnitten, nochmals mit dem selben Temperaturprofil extrudiert, verpresst und erneut gemessen.
Doppelschneckenextruder	Die Versuchsparameter sind in Abschnitt 2.2.1 dargelegt.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Es folgt daher eine Reihe an Versuchen (Tabelle 3.1), um ein vollständiges Abreagieren des Styrols zu induzieren. Die Vinyl-Bande sollte nach den durchgeführten Versuchen demnach verschwinden.

Wie Abbildung 3.17 zeigt[6], führten all diese Versuche zu einer Abnahme der Vinyl-Bande, ein vollständiges Verschwinden dieser konnte jedoch nicht erreicht werden.

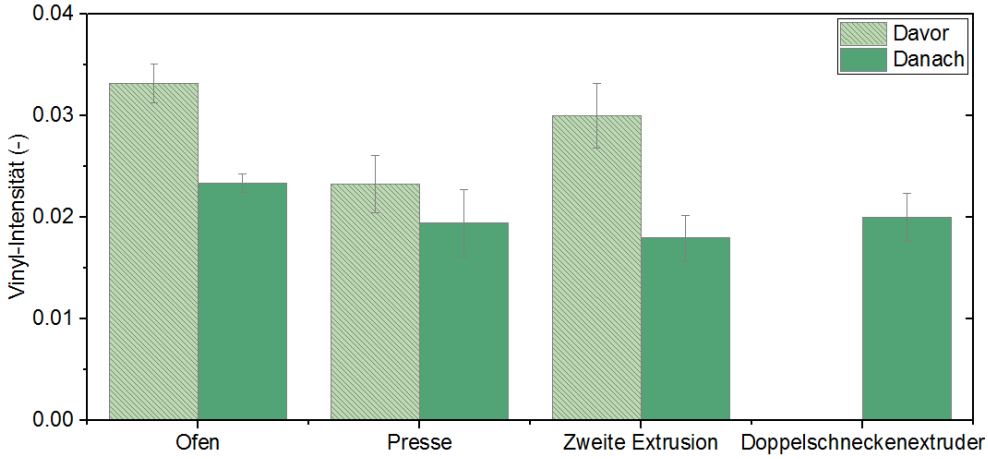
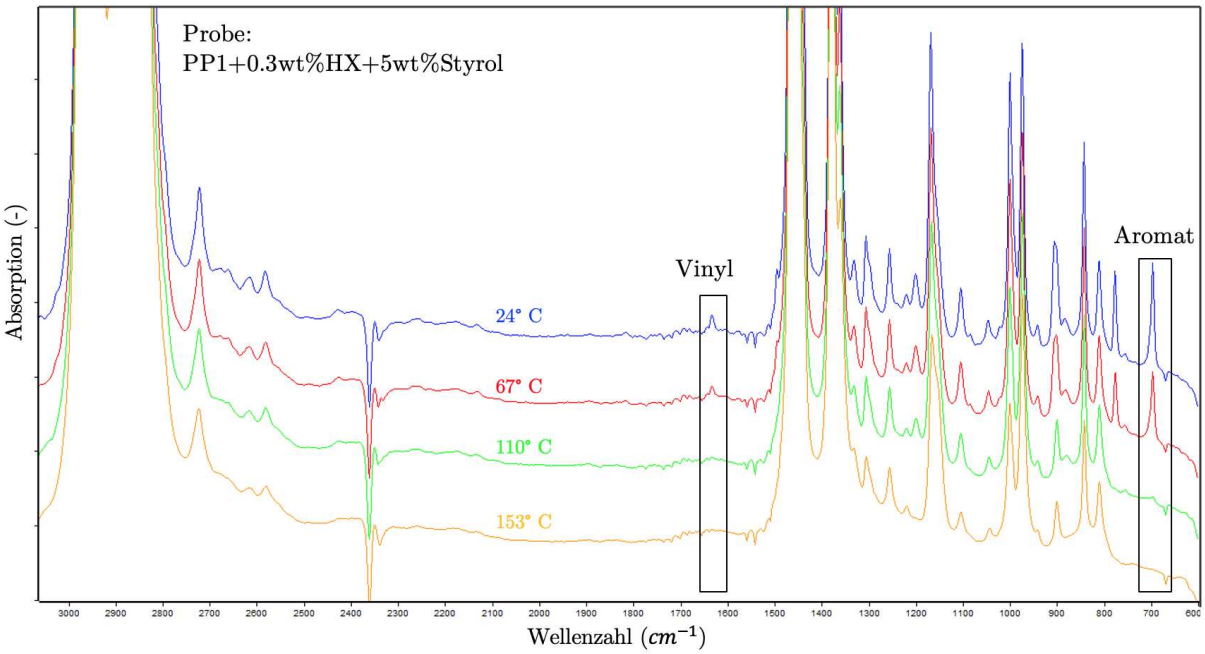


Abbildung 3.17: Intensität der Vinyl-Bande nach verschiedenen Behandlungen

Variation der Temperatur



Anmerkung: die Spektren wurden zur besseren Veranschaulichung vertikal verschoben.

Abbildung 3.18: FTIR-Messungen am Heiztisch

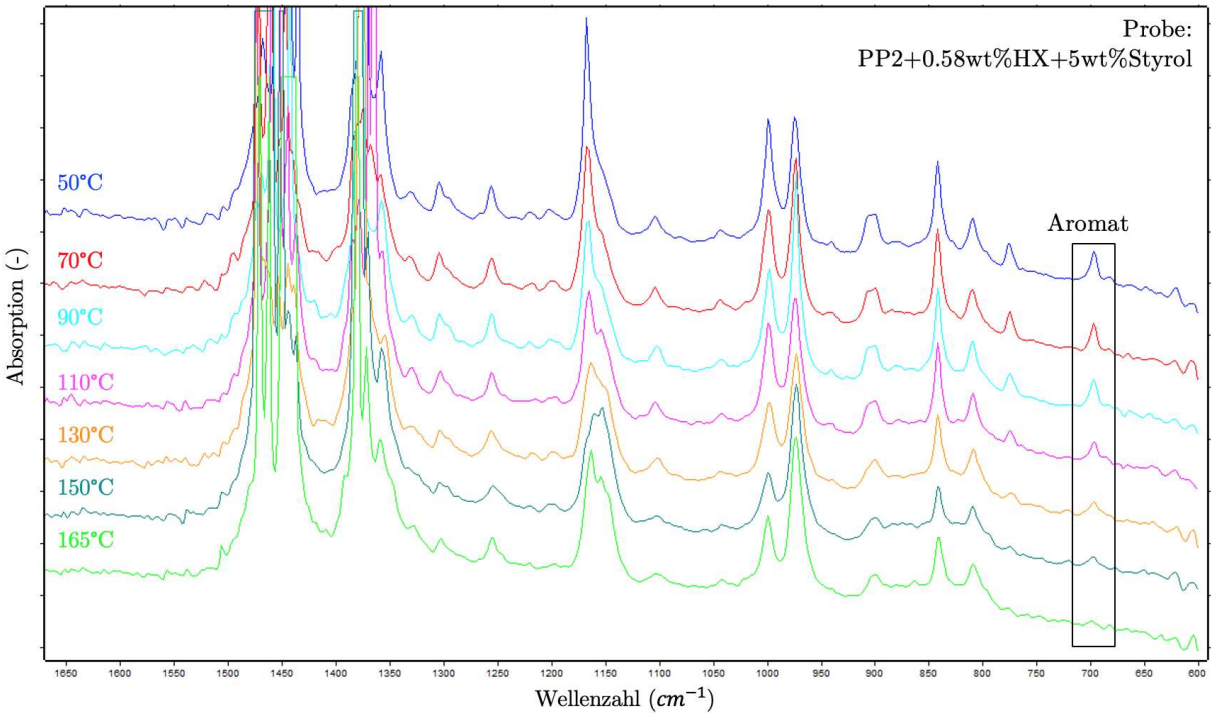
[6]Bei den Proben in Abbildung 3.17 handelt es sich stets um PP2 mit 1.16 wt% HX und 10 wt% Styrol

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Um die Entwicklung der Styrol-Banden in Abhängigkeit der Temperatur zu analysieren, wurden FTIR-Messungen an einem Heiztisch durchgeführt.

Bei dem Versuch wurde ab einer Temperatur von ca. 110 °C das Verschwinden des Aromaten bei 700 cm^{-1} und der Vinylgruppe bei 1630 cm^{-1} beobachtet (siehe grüne und gelbe Kurve in Abbildung 3.18). Verursacht wurde dies durch das Verdampfen des Styrols. Bemerkenswert ist jedoch, dass dieser Effekt bereits bei ca. 110 °C eintritt, obwohl der Siedepunkt des Styrols bei 145 °C liegt.

Eine zweite Probe wurde in einem KBr-Pressling versiegelt und ebenfalls untersucht. Bei dieser verschwanden die Styrol-Banden bei Temperaturen über 145 °C (Abbildung 3.19). Vermutlich da die KBr-Presslingform das frühzeitige Verdampfen verhindert. Dennoch verdampfte Styrol ab einer Temperatur von ca. 165 °C. In Anbetracht der vorherigen Ergebnisse kann daher geschlussfolgert werden, dass sich Styrol verflüchtigt, sobald es die Möglichkeit dazu hat.



Anmerkung: die Spektren wurden zur besseren Veranschaulichung vertikal verschoben.

Abbildung 3.19: FTIR-Messungen eines KBr-Presslings am Heiztisch

Am Heiztisch können jedoch die Bedingungen beim Extrusionsprozess nicht nachgebildet werden. Der Extruder stellt einen nahezu geschlossenen Raum dar, wohingegen am Heiztisch die Proben der Luft und dem Sauerstoff ausgesetzt sind. Im Extruder wird außerdem das Material durch die Schnecke geschert, diese Kombination aus thermischer und mechanischer Belastung des Materials kann Reaktionen verursachen, die am Heiztisch ebenfalls nicht abgebildet werden können. So zeigen die Spektren der extrudierten Proben (Abbildung 3.14) die Bande des Aromaten bei 700 cm^{-1} noch deutlich. Dies bedeutet, dass

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

sich Styrol (im Gegensatz zu den Versuchen am Heiztisch) nicht während des Extrusionsprozesses – oder zumindest nicht vollständig – verflüchtigte, und dies trotz der erhöhten Extrusionstemperatur von 240 °C.

Grenzen der FTIR-Methode

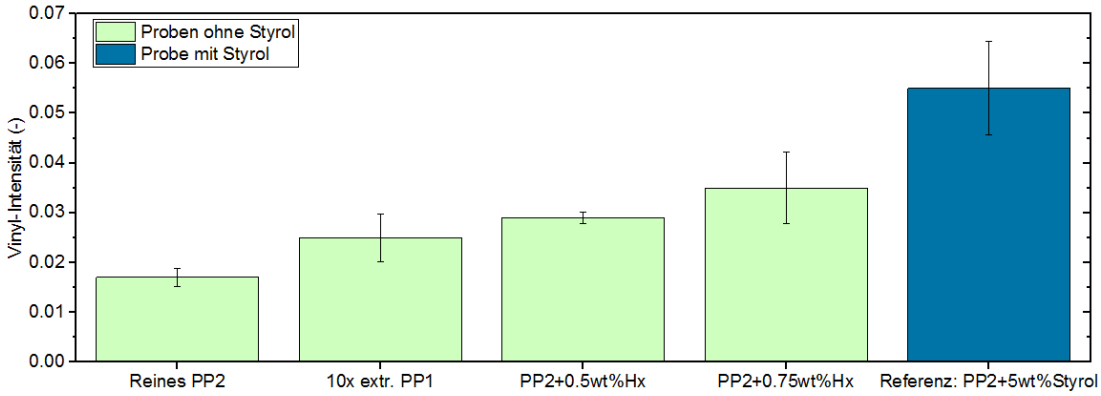


Abbildung 3.20: Intensität der Vinyl-Bande bei Proben ohne Styrol

Wertet man die Vinyl-Banden von Proben, die kein Styrol beinhalten, aus, so ist erkennbar, dass der Unterschied in der Peak-Intensität zwischen jenen Proben ohne Styrol (grün in Abbildung 3.20) und einer Probe mit 5 wt% Styrol (blau in Abbildung 3.20) nicht so groß ist wie erwartet, obwohl Proben ohne Styrol eigentlich eine Intensität von Null zeigen müssten und der Unterschied daher beträchtlich höher sein sollte.

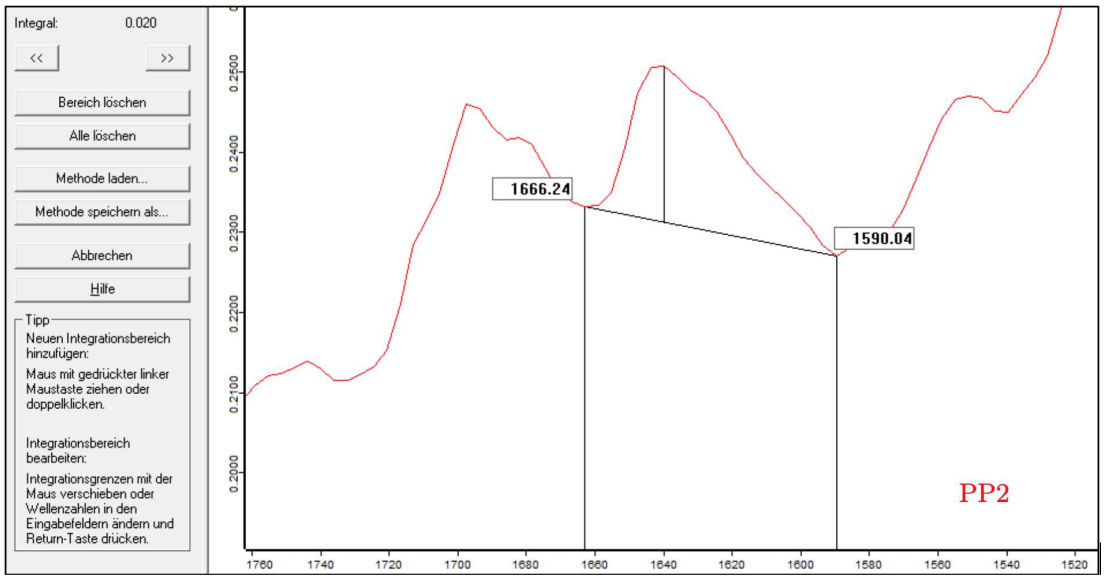


Abbildung 3.21: Auswertung der Höhe der Vinyl-Bande in der Software OPUS

Bei der Auswertung der Peakhöhe mit Hilfe der Software erhält man also auch für Proben die kein Styrol enthalten, einen von Null verschiedenen Wert als Intensität (siehe Abbil-

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

dung 3.21), obwohl grafisch auf den ersten Blick kein ausgeprägter Peak erkennbar ist.

Die Erklärung dafür, warum es nie gelang, die Vinyl-Bande verschwinden zu lassen, liegt nun auf der Hand: selbst bei einem qualitativ flach erscheinenden Bereich (wie es bei reinem PP der Fall ist) wird durch starkes Zoomen mittels der Software ein Peak ersichtlich, sodass bei der Auswertung ein von Null verschiedener Wert wiedergegeben wird. Eine Intensität gleich Null ist daher nicht erfassbar.

Unter diesen Umständen wurde in Erwägung gezogen, PP+HX Proben – ohne Styrol – für jede untersuchte Konzentration zu erstellen, um den Wert des »Restpeaks« als Referenz heranzuziehen und diesen Wert anschließend von den Intensitäten der Proben mit PP+HX+Styrol zu subtrahieren (Benchmark). Diese Überlegung wurde jedoch letztendlich verworfen, da zwei konkurrierende Reaktionen bei der Extrusion eintreten: einerseits die Degradation und andererseits die Pfropfung. Durch die Pfropfung wird die Degradation verhindert bzw. unterdrückt, sodass ein Subtrahieren des Wertes das Ergebnis verfälschen würde.

Somit stoßt man beim Versuch zu beweisen, dass Styrol vollständig abreagiert ist, auf die Nachweisgrenzen der FTIR-Methode. Um den Beweis zu erbringen, werden daher weitere Untersuchungen mit anderen Methoden notwendig sein.

3.1.2.1.2 Polystyrol

Styrol ist zur thermischen Polymerisation fähig, diese Selbstinitiierung ist in Abschnitt 1.4.5 beschrieben. Im folgenden Abschnitt wurde daher mittels FTIR untersucht, ob es zu einer Bildung von Polystyrol (PS) gekommen ist.

Eine nicht so triviale Aufgabe ist es, Banden zu finden, die nicht von Styrol stammen, sondern nur auf PS zurückzuführen sind. Die Ähnlichkeit der Spektren von reinem Styrol und PS erschwert also die Charakterisierung des PS.

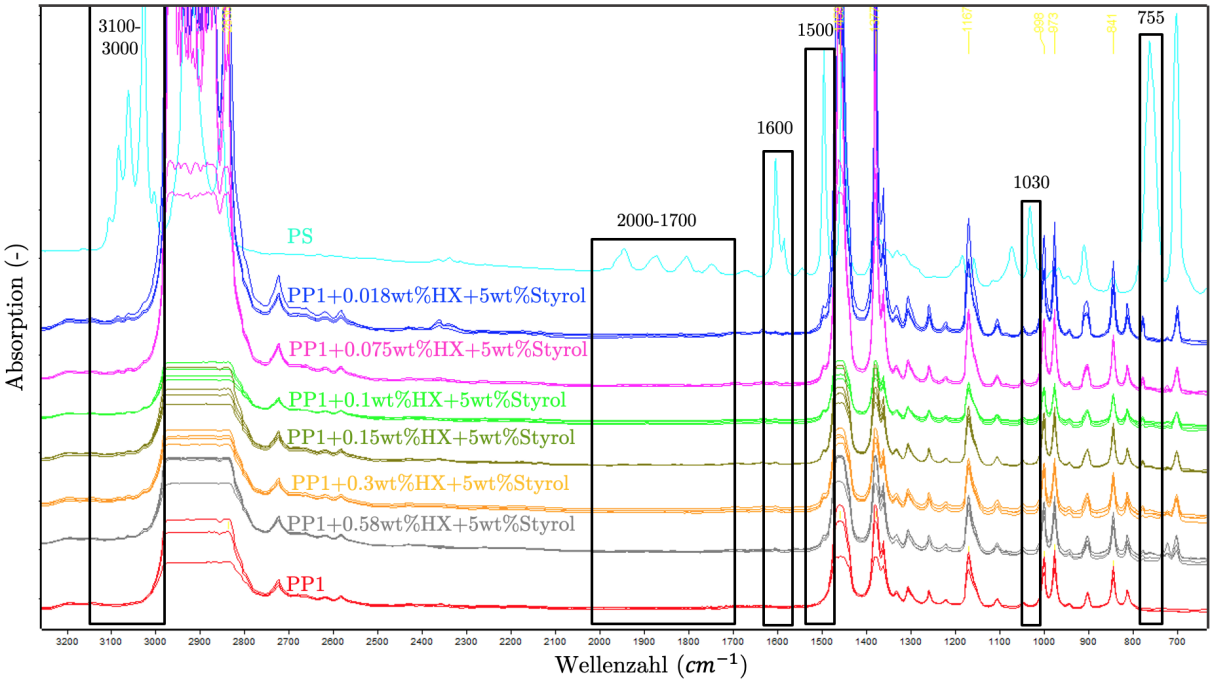
Die Spektren von bisher erstellten Proben wurden mit einem PS-Spektrum in Abbildung 3.22 verglichen[7]. In den Spektren der Proben mit HX und Styrol sind folgende charakteristische Banden des PS nicht stark ausgeprägt vorhanden:

- die Peaks im Bereich 3100 - 3000 cm^{-1} (CH Streckschwingungen des Rings)
- die Peaks im Bereich 2000 - 1700 cm^{-1} (Ring-Obertöne)
- der Doppelpeak bei 1600 - 1580 cm^{-1} (C=C Streckschwingung des Rings)
- der Peak bei 1500 cm^{-1} (C=C Streckschwingung des Rings)
- der Peak bei 1030 cm^{-1} (=C ebene Deformationsschwingung des Rings)
- der Peak bei 755 cm^{-1} (C-H nicht-ebene Deformationsschwingung des Rings)

[7]Im Anhang A.3 befindet sich ein Vergleichsspektrum des PS, wo die charakteristischen Banden zugeordnet werden.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

Daraus lässt sich vermuten, dass sich in den Proben kein PS gebildet hat.



Anmerkung: die Spektren wurden zur besseren Veranschaulichung vertikal verschoben.

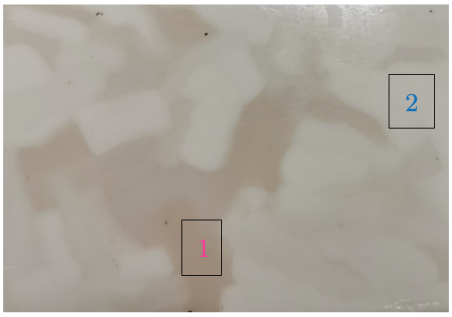
Abbildung 3.22: Untersuchung der charakteristischen PS-Banden in den Proben

Die vorherige Aussage muss jedoch überprüft werden, denn bei den Proben wurde mit geringen Mengen von 5 - 10 wt% Styrol gearbeitet, was zu einer Bildung von maximal 5 - 10 wt% PS führen könnte. Die PS-Banden wären dadurch im FTIR nur sehr schwach ausgeprägt. Außerdem kommt dem hinzu, dass bei einem Blend (in dem Fall PP/PS-Blend) das resultierende FTIR-Spektrum in der Regel nicht einfach aus der Addition der Spektren der Komponenten entsteht. Ein Blend weist nicht zwingendermaßen alle charakteristischen Banden der enthaltenen Komponenten auf [62].

Die Proben wurden daher zusätzlich mit PP/PS-Blends verglichen, da diese eine sinnvollere Referenz darstellen, um die Bildung von PS nachzuweisen. Ein Blend mit 50 % PS wurde herangezogen, um die Banden des PS deutlich zu erkennen und ein weiterer Blend mit 5 % PS, um den Styrolgehalt der Proben zu approximieren.

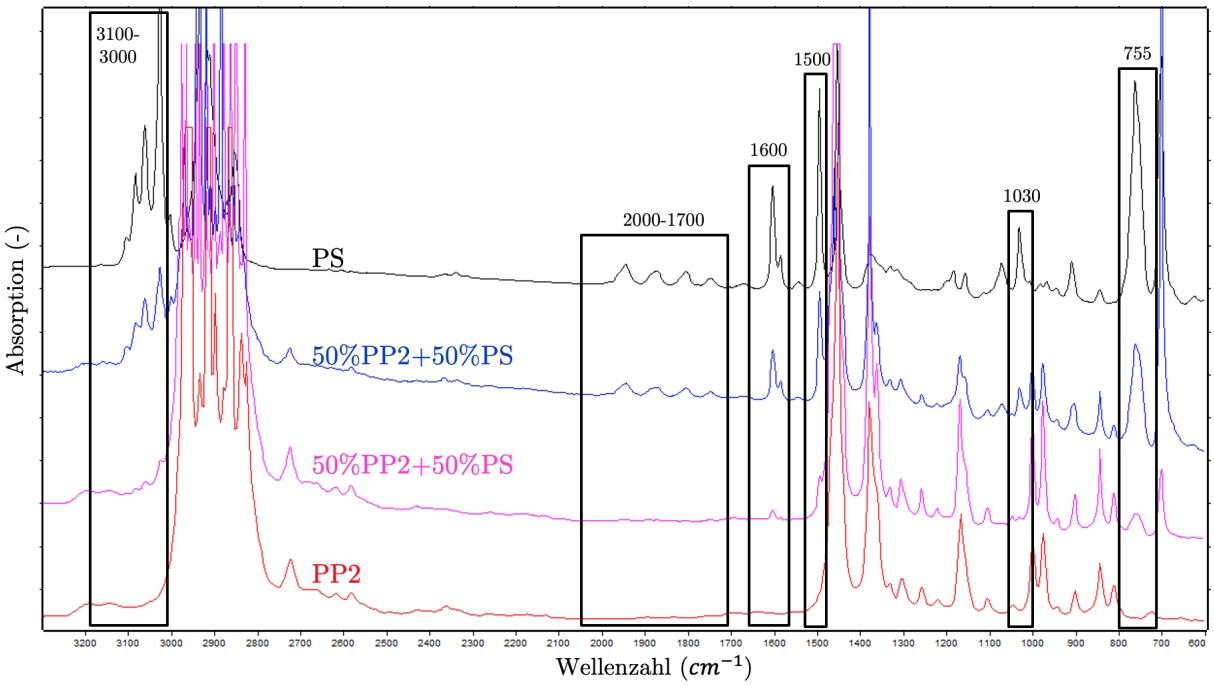
Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass durch die Unmischbarkeit von PS und PP die untersuchten PP/PS-Platten stark inhomogen sind (siehe Abbildung 3.23 (a)). Wie bereits bekannt, wird die Morphologie der Polymermischungen durch die Unverträglichkeit der Polymerkomponenten bestimmt, die eine Phasentrennung verursacht [63]. Je nach untersuchter Stelle der Platte erschienen die Intensitäten der PS-Banden stärker oder schwächer. Die Stelle 1 (vermutlich PP) zeigt in Abbildung 3.23 (b) schwächere Peaks bei den charakteristischen PS-Banden als die Messungen an der Stelle 2 (vermutlich PS). Laut [30] ist eine Aussage innerhalb inhomogener Zusammensetzungen erschwert, da das Massenverhältnis im Spektrum unter Umständen verfälscht dargestellt wird.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub



Messungen an Stelle 1 (pink)
Messungen an Stelle 2 (blau)

(a)



(b)

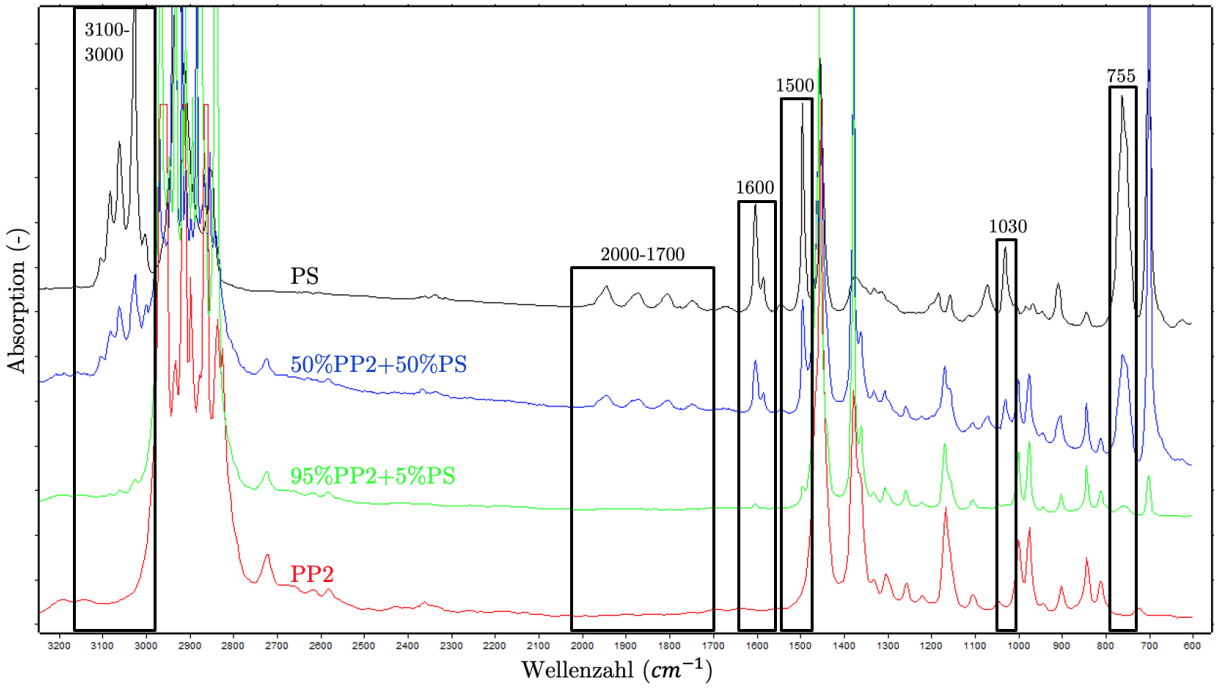
Anmerkung: die Spektren wurden zur besseren Veranschaulichung vertikal verschoben.

Abbildung 3.23: Einfluss der Messstelle auf die Spektren von PP/PS-Blends

Alle Peaks, die von PS stammen und nicht von PP-Banden überlagert werden (siehe Auflistung der Banden auf Seite 52), wurden in den PP/PS-Blends untersucht.

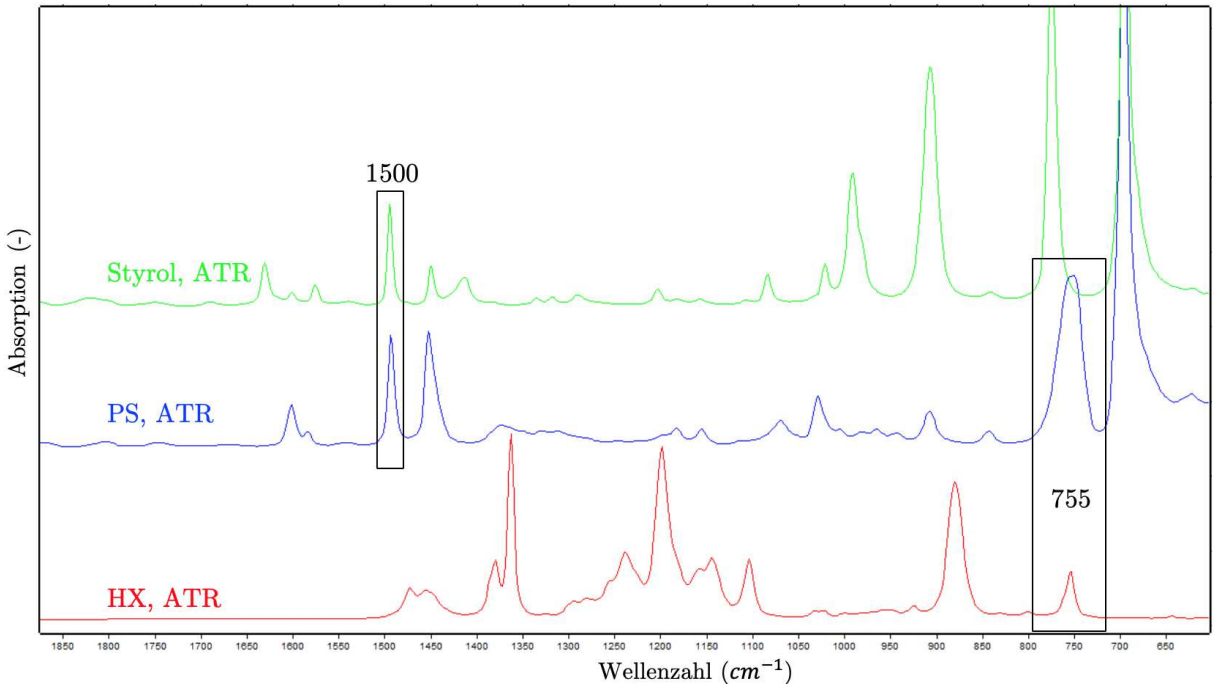
Aus den Messungen in Abbildung 3.24 ist zu erkennen, dass die PS-Banden in einem Blend mit 5 % PS (grüne Kurve) nur sehr schwach vertreten sind und dass das PP-Spektrum deutlich dominiert. Die PS-Banden bei 1030 cm^{-1}, im Bereich 2000 - 1700 cm^{-1} und im Bereich 3100 - 3000 cm^{-1} sind bei einem Blend mit 5 % PS nicht mehr deutlich erkennbar, können daher nicht als Unterscheidungsmerkmal herangezogen werden. Es bleiben daher nur mehr die Banden 1600, 1500 und 755 cm^{-1} übrig, um PS zu charakterisieren.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU WIEN Bibliothek Your knowledge hub



Anmerkung: die Spektren wurden zur besseren Veranschaulichung vertikal verschoben.

Abbildung 3.24: Einfluss der PS-Menge auf die PS-Banden in PP/PS-Blends



Anmerkung: die Spektren wurden zur besseren Veranschaulichung vertikal verschoben.

Abbildung 3.25: ATR-Spektren von HX, Styrol und PS

Nach Vergleich der Spektren von PS und Styrol in Abbildung 3.25 muss auf die Überlage-

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

rung der Banden hingewiesen werden. Der 1500 cm^{-1}-Peak kann sowohl von PS als auch reinem Styrol stammen, daher ist er zur Charakterisierung von PS nicht geeignet.

Ebenso besteht die Möglichkeit, dass die Bande bei 755 cm^{-1} von reinem HX stammt, da diese im ATR-Spektrum des reinen, flüssigen HX vorkommt (siehe Abbildung 3.25). Durch diese Überlagerung ist eine konkrete Aussage erschwert. Diese Bande kann nicht mehr zur Charakterisierung des PS herangezogen werden.

Um PS zu charakterisieren, könnte schlussendlich nur der Peak bei 1600 cm^{-1} herangezogen werden. Abbildung 3.26 zeigt eine Korrelation zwischen den Banden 1600 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} bei Proben mit 5 wt% Styrol. Bei einem Steigen der 1600 cm^{-1}-Bande wurde ein Sinken der Intensität bei der 1630 cm^{-1}-Bande beobachtet und vice versa. Der 1630 cm^{-1}-Peak ist auf die Vinylgruppe zurückzuführen und steht für unreagiertes Styrol. Dieser Zusammenhang deutet daraufhin, dass je weniger unreagiertes Styrol vorhanden ist, desto eher eine PS-Bildung bzw. eine Pfropfungsreaktion stattfindet.

In [54] wurde die 1600 cm^{-1}-Bande herangezogen, um die Anwesenheit von Styrol in den gepfropften Ketten zu bestätigen. Sie kann daher nicht als Beweis für die Bildung von ungepfropften PS-Einheiten dienen.

Zusammenfassend zeigen die FTIR-Messungen keine eindeutigen Beweise, die für die Bildung von ungepfropften PS-Einheiten sprechen. Es gibt ebenfalls zu viele Überlagerungen der charakteristischen Banden, sodass sie nicht eindeutig zugewiesen werden können. Gleichzeitig sind die Banden aufgrund der geringen Styrol-Konzentrationen nicht stark ausgeprägt, sodass das PP Spektrum stets dominiert. Um die Bildung von PS näher zu untersuchen, wurde daher die Nutzung weiterer Methoden erforderlich. Dazu wurden REM- und NMR-Messungen durchgeführt.

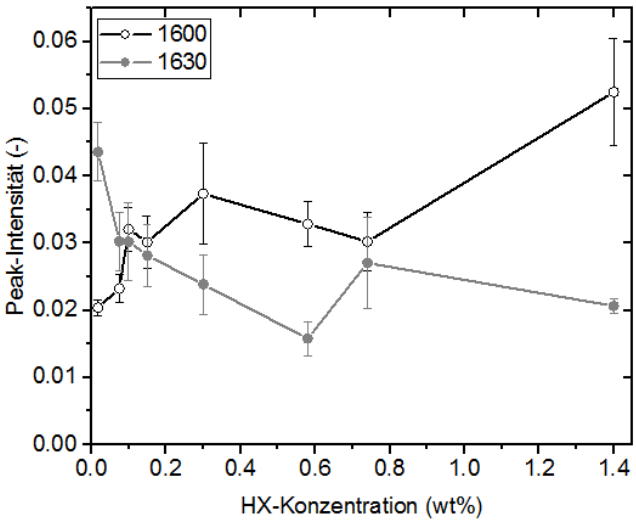


Abbildung 3.26: Verlauf der 1600 und 1630 cm^{-1}-Banden bei PP2-Proben mit 5 wt% Styrol

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

3.1.2.2 REM-Untersuchungen

Nicht mischbare Polymere wie PP und PS zeigen üblicherweise eine starke Phasentrennung unter Bildung großer Partikel. Oft bildet die Nebenkomponente (hier PS) Partikel, die in der Hauptkomponente, die die Matrix bildet (PP), verteilt sind. Unter Last folgen Risse der Partikelgrenzfläche, lösen Partikel von der Matrix und enthüllen schlussendlich die Kugelform der PS-Partikel [63].

Obwohl üblicherweise mit 5 wt% Styrol gearbeitet wurde, wurden im REM PP2-Proben mit 10 wt% Styrol untersucht. Die erhöhte Styrol-Konzentration soll die Bildung von PS erleichtern und PS-Partikel besser sichtbar machen. Die Proben wurden gekerbt, in flüssigen Stickstoff getaucht und anschließend gebrochen, um eine Bruchfläche zu erzeugen, die anschließend untersucht wurde. An der Bruchstelle sollten sich PS-Partikel ansammeln und in den REM-Bildern kugelförmig erkennbar sein.

Blends mit PS zeigen deutlich kugelförmige Einschlüsse in den Abbildungen 3.27 und 3.28. Bei 50 % PS klarerweise in höherem Ausmaß als bei 5 % PS.

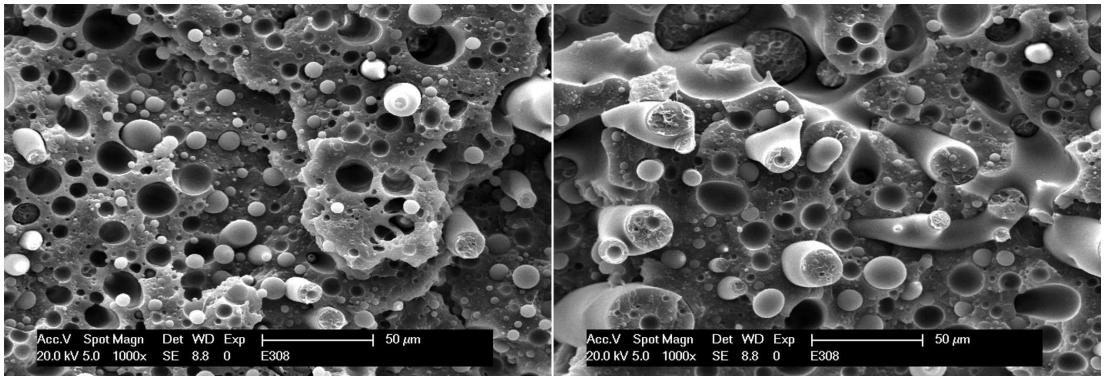


Abbildung 3.27: REM eines Blends mit 50 % PP2 und 50 % PS

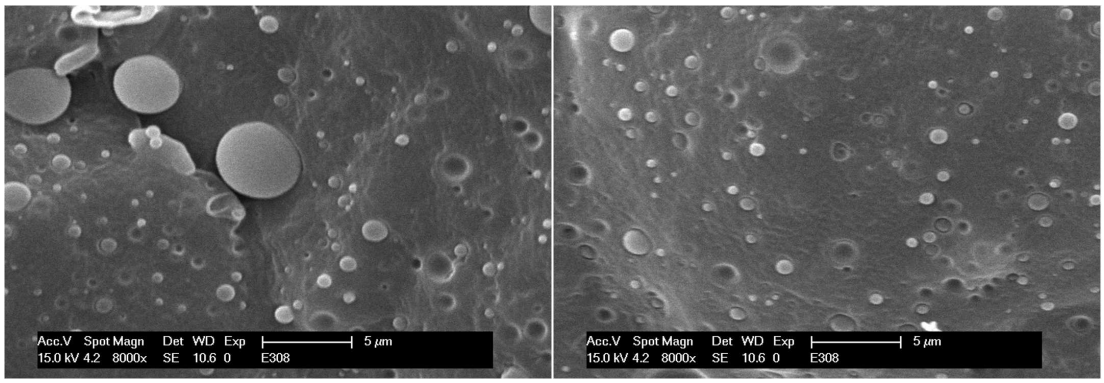


Abbildung 3.28: REM eines Blends mit 95 % PP2 und 5 % PS

Reines PP zeigt in Abbildung 3.29 ebenso einige Partikel. Die in der PP-Probe sichtbaren Einschlüsse sind laut energiedispersiver Röntenspektroskopie (EDX) organischer Herkunft

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

und könnten Stabilisatoren oder Verunreinigungen sein. Die Partikel treten jedoch nur vereinzelt auf und die Häufigkeit für dessen Auftreten ist wesentlich geringer als bei einem Blend in dem PS vorhanden ist, sodass die REM-Bilder zur Charakterisierung von PS-Partikel herangezogen werden können.

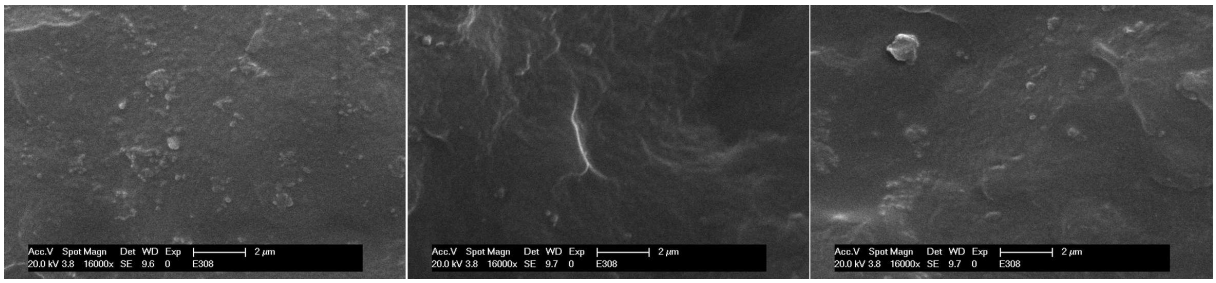


Abbildung 3.29: REM einer Schlagzug-Probe aus reinem PP2

Proben mit HX-Konzentrationen von 0.15 wt% und 0.58 wt% zeigen in Abbildungen 3.30 und 3.31 nahezu keine kugelförmigen Partikel, was darauf schließen lässt, dass sich in diesen Proben kein PS gebildet hat.

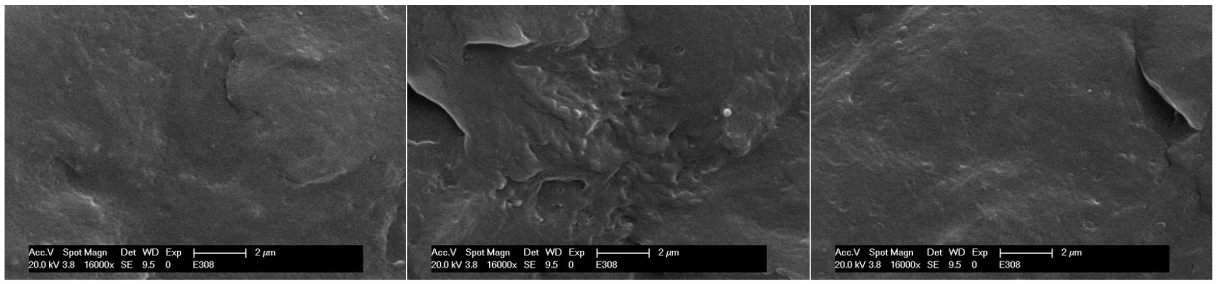


Abbildung 3.30: REM einer Probe mit 0.15 wt% HX

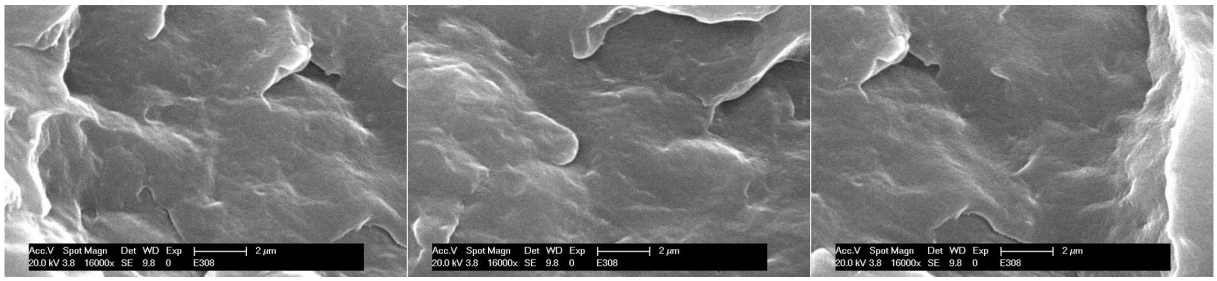


Abbildung 3.31: REM einer Probe mit 0.58 wt% HX

Da eine erhöhte Zugabe von Initiatoren (in Form von Peroxid) die Polymerisation von Styrol induzieren und beschleunigen kann [58], ist zu erwarten, dass Proben mit höheren HX-Konzentrationen eher kugelförmige Partikel zeigen. Die REM-Bilder der Abbildung 3.32 zeigen jedoch, dass in Proben mit 1.6 wt% HX keinerlei Kugeln ersichtlich sind. In diesen Proben ist es also höchstwahrscheinlich nicht zur Bildung von PS gekommen.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

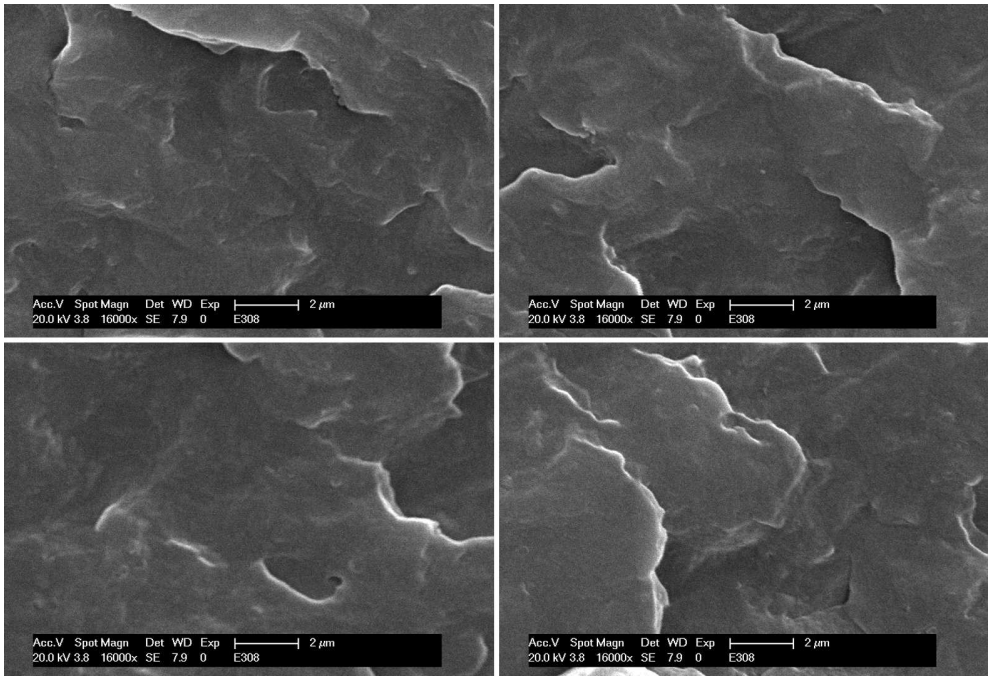


Abbildung 3.32: REM einer Probe mit 1.6 wt% HX

Aus Erfahrung ist bekannt, dass eine Bruchfläche, die mittels einer schlagartigen Beanspruchung bei Raumtemperatur erzeugt wurde, oftmals die bessere Sichtbarkeit der Partikel fördert. Daher wurden neue Bruchflächen mittels Schlagzug (gemäß ISO 8256) erstellt. Erneut zeigten die Ergebnisse laut Abbildung 3.33 bei einer Probe mit 1.6 wt% HX keine kugelförmigen Einschlüsse. Dies deutet erneut daraufhin, dass es in den Proben nicht zur Bildung von PS-Partikel kam.

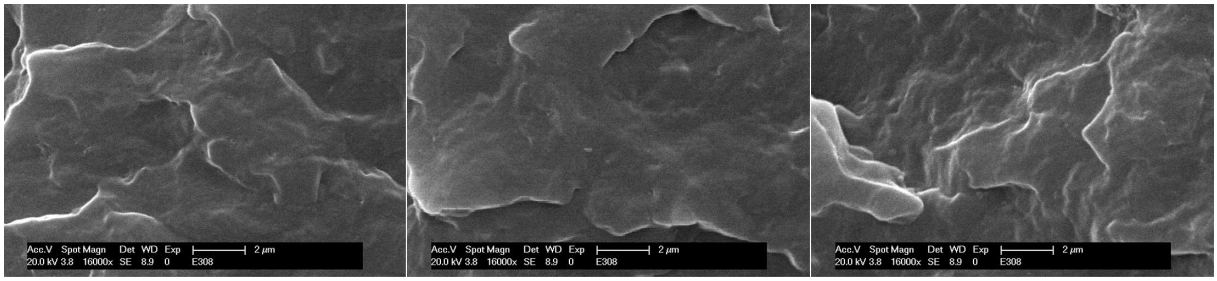


Abbildung 3.33: REM einer Schlagzug-Probe mit 1.6 wt% HX

3.1.2.3 NMR-Untersuchungen

Um die REM-Ergebnisse hinsichtlich der Bildung von PS zu bekräftigen, wurden NMR-Messungen durchgeführt. Gemessen wurden dazu eine PP2-Probe mit 0.58 wt% HX und 5 wt% Styrol und eine PS-Probe (die als Referenz dienen soll).

Verglichen mit dem Spektrum des PS in Abbildung 3.35 zeigt die Probe mit HX und

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Styrol in Abbildung 3.34 die charakteristischen Banden des PS nicht[8]. Es ist somit in der Probe höchstwahrscheinlich nicht zur Bildung von PS gekommen. Diese Schlussfolgerung stimmt mit den REM-Ergebnissen überein.

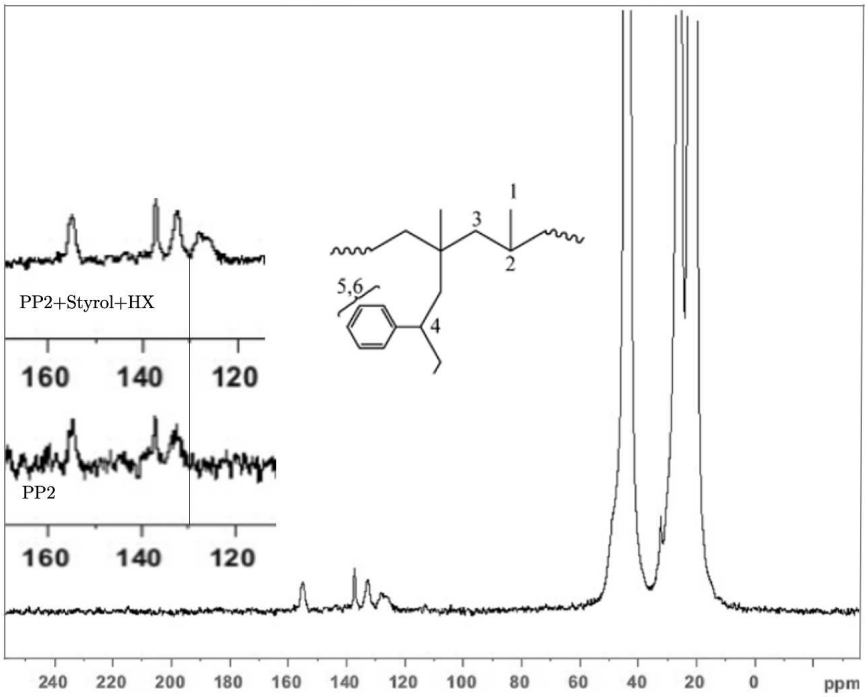


Abbildung 3.34: NMR einer PP2-Probe mit HX und Styrol im 16-fachen Zoom [54]

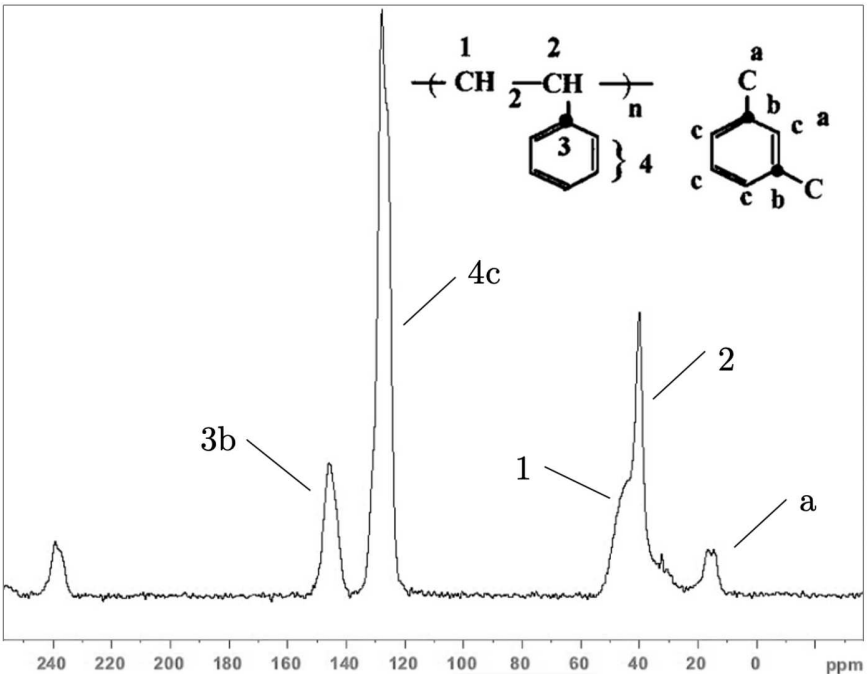


Abbildung 3.35: NMR einer PS-Probe [64]

[8]Die ursprüngliche Messung ohne Zoom befindet sich im Anhang A.6

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

3.1.2.4 TGA-Untersuchungen

NMR- und REM-Messungen zeigten, dass es in den Proben nicht zur Bildung von PS kam. Wenn es nun gelingt zu beweisen, dass kein unreagiertes Styrol in den Proben vorhanden ist, so kann man von einer Pfropfung von Langkettenverzweigungen ausgehen und den Aromaten in den FTIR-Messungen als Nachweis dafür heranziehen. Das vollständige Abreagieren des Styrols zu beweisen, gelang jedoch nicht mit der FTIR-Methode. Daher werden nun TGA-Untersuchungen durchgeführt.

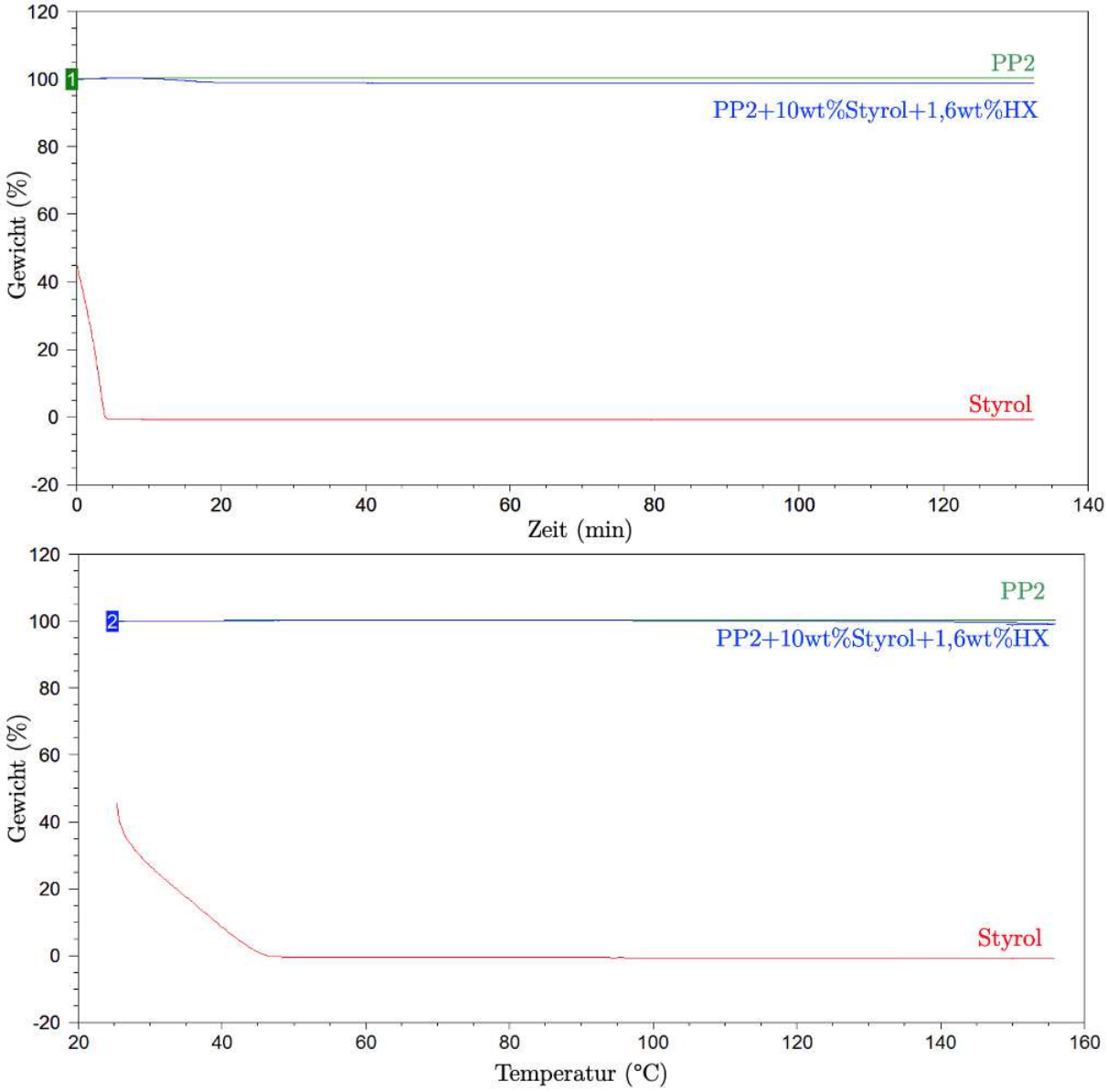


Abbildung 3.36: TGA-Messungen; isothermes Halten bei 150 °C

Styrol ist aufgrund seiner Reaktionsfreudigkeit bekannt, daher wird es als Monomer bevorzugt angewendet, um eine Pfropfungsreaktion zu erreichen. Sollte Styrol großteils unreagiert in den Proben vorhanden sein, so versucht es, bei gegebener Möglichkeit stets

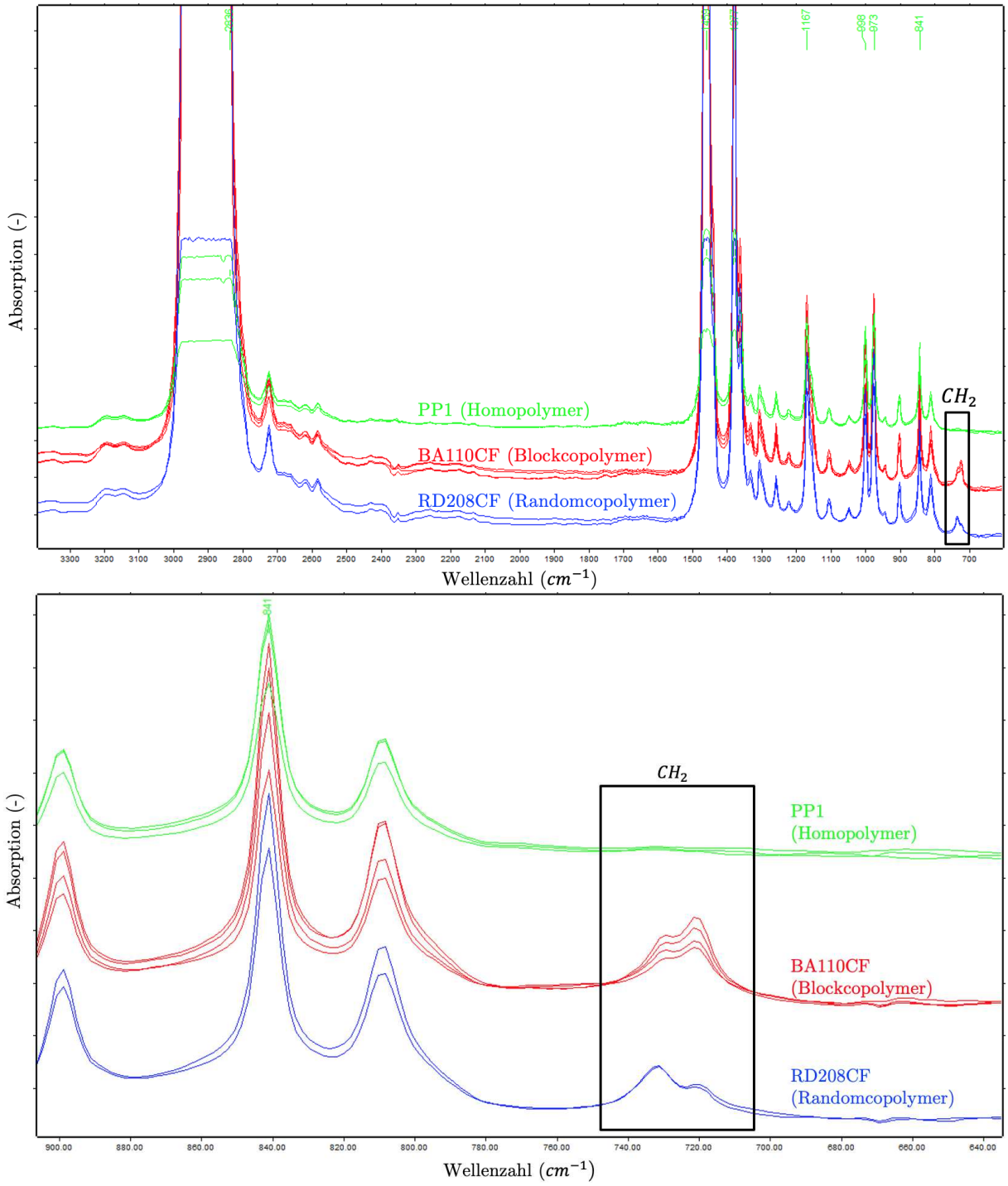
Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

zu verdampfen, wie die Versuche am Heiztisch (Abbildung 3.18) bereits bewiesen haben. Die TGA-Messung einer PP2-Probe mit HX und Styrol zeigt trotz einer zweistündigen, isothermischen Wärmebehandlung bei 150° C keinen beträchtlichen Masseverlust im Vergleich zum reinen Styrol (siehe Abbildung 3.36).

Da kein Verdampfen von Styrol in der modifizierten PP-Probe beobachtet wurde, wird das Vorhandensein von großen Mengen an unreagiertem Styrol ausgeschlossen und es ist davon auszugehen, dass der größte Teil des Monomers an der Pfropfungsreaktion beteiligt war. Auch die Parameter wie Halbwertszeit des HX (siehe 2.1.2), Verweilzeit im Extruder von ca. 30 Sekunden und Extrusionstemperaturen von 230 - 240 °C sprechen dafür, dass eine Reaktion stattfinden muss. Die Aromatenbande, die die extrudierten Proben im FTIR zeigen, ist somit ein Anzeichen für das Vorhandensein von Langkettenverzweigungen. Diese Aussage kann jedoch erst an dieser Stelle getroffen werden, in Kombination mit den Ergebnissen der Analysemethoden wie REM, NMR und TGA. Durch alleinige Verwendung der FTIR-Methode konnte der Nachweis jedoch nicht erbracht werden. Daher ist nach wie vor die Dehnrheologie die einfachste und rascheste Methode, um die Pfropfung von Langkettenverzweigungen zu beweisen.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU WIEN Bibliothek Your knowledge hub

3.2 Polypropylen/Polyethylen-Blends



Anmerkung: die Spektren wurden zur besseren Veranschaulichung vertikal verschoben.

Abbildung 3.37: FTIR-Spektren von PP Homo-, Random-, und Blockcopolymeren

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Nach umfassender Untersuchung des Systems PP werden nun PP2/PE-Blends analysiert. Da bei den Untersuchungen im System PP gezeigt wurde, dass eine Aussage zur Pfropfung von Langkettenverzweigungen allein durch FTIR-Untersuchungen nicht möglich ist, wird nun bei PP2/PE-Blends das Augenmerk auf weitere Methoden gelegt und auf FTIR-Messungen verzichtet.

Des Weiteren sei angemerkt, dass aufgrund des Vorhandenseins von PE in PP/PE-Blends mittels FTIR nicht zwischen einem PP-Homopolymer und einem PP-Copolymer unterschieden werden kann. Wie die Messungen in Abbildung 3.37 zeigen, unterscheiden sich die Polypropylen-Typen lediglich in der CH_2-Bande, die für PE charakteristisch ist und daher ohnehin vorhanden wäre (siehe Spektrum des PE im Anhang A.2). Durch diese Überlagerung ist die FTIR-Methode nicht nützlich, um zu sagen, ob das im PP/PE-Blend vorkommende PP ein Homo-, Random-, oder Blockcopolymer ist.

In kommenden Abschnitten werden daher die Blends mittels – der bereits gängingen Methode – der Rheologie gemessen, wodurch diese Messungen als Referenzdaten dienen um anschließend mit temperierten Zugversuchen verglichen zu werden. Dabei wird getestet, ob die Zugversuche bei 80 °C als neuartige Methode dienen können, um die Pfropfung der Langkettenverzweigungen zu beweisen oder eventuell sogar zusätzliche, neuartige Erkenntnisse liefern.

Für die Erstellung der Blends wurden Peroxidkonzentrationen von 1 wt% PODIC und 0.58 wt% HX herangezogen. Die Styrol-Konzentration wurde mit 5 wt% gewählt. Die prozentuellen Anteile der Peroxide und des Styrols beziehen sich dabei stets auf das Gesamtgewicht des Polymergemisches (Summe aus PP und PE). Die Proben wurden, wenn keine weiteren Angaben vorhanden sind, gemäß Temperaturprofil 2 aus Tabelle 2.9 extrudiert.

3.2.1 Peroxan C126

3.2.1.1 Dehnrheologie

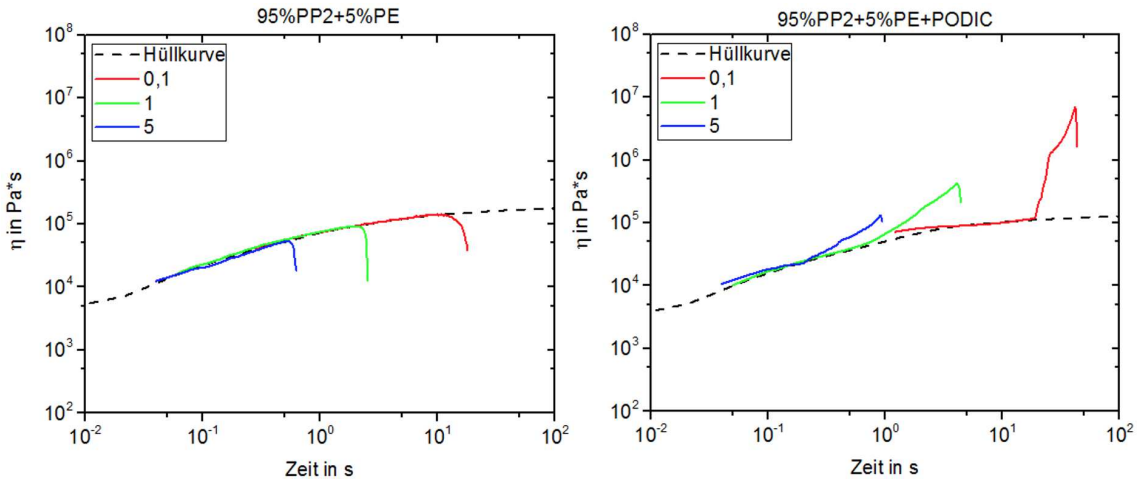


Abbildung 3.38: Dehnrheologie der 5 % PE-Blends ohne und mit PODIC

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

Die unmodifizierten Proben (ohne PODIC) in Abbildungen 3.38 und 3.39 zeigen keinerlei Dehnverfestigung. Der Widerstand gegen die Dehnverformung verläuft mit steigender Dehngeschwindigkeit parallel zur Scherviskosität und ist somit ein Zeichen von linearen Polymeren [6]. Wie bereits bekannt, ist der starke Anstieg des Widerstandes der Dehnverformung ein Zeichen für das Vorhandensein von Langkettenverzweigungen in den modifizierten Proben. Eine Zugabe von bis zu 10 % PE wirkt sich somit nicht maßgeblich auf das dehnrheologische Verhalten aus, es konnten durch die peroxid-induzierte Reaktivextrusion die Blends langkettenverzweigt werden.

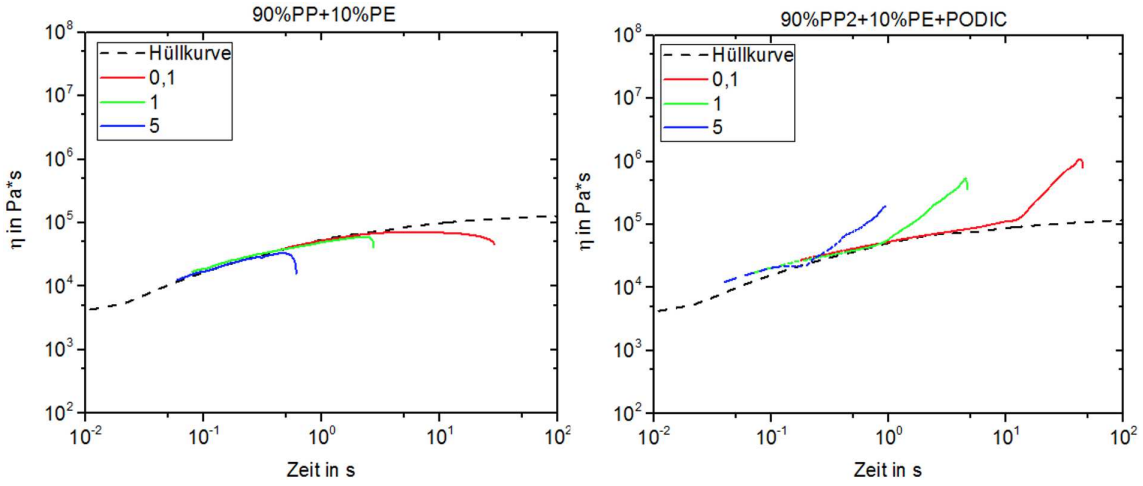


Abbildung 3.39: Dehnrheologie der 10 % PE-Blends ohne und mit PODIC

3.2.1.2 Oszillationsrheologie

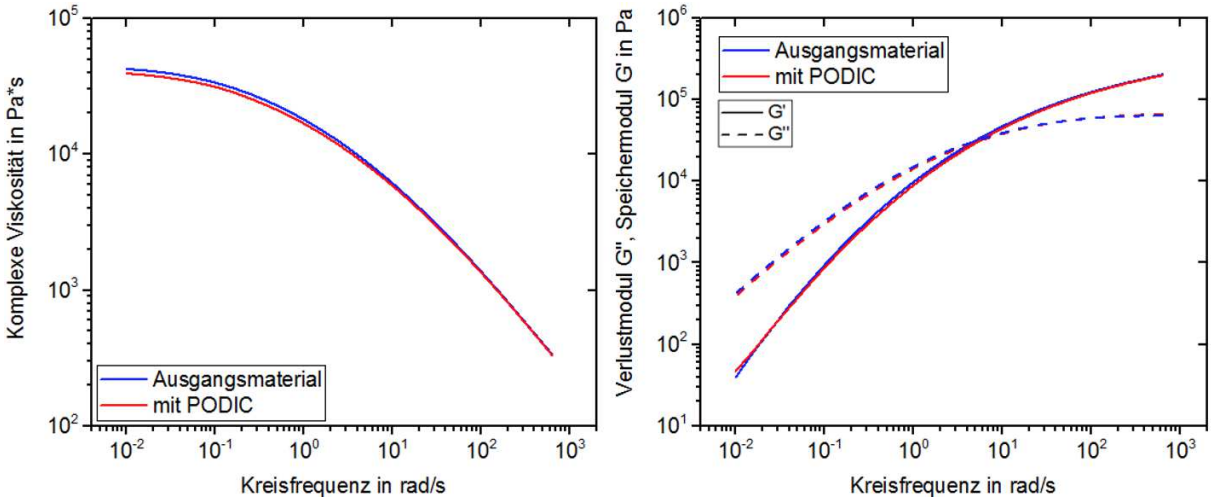


Abbildung 3.40: Frequenzsweep der Blends mit 5 % PE

Die Ergebnisse der Abbildungen 3.40, 3.41 und 3.42 zeigen, dass Blends mit PODIC sich nur geringfügig von dem Ausgangsmaterial (Blends ohne PODIC) unterscheiden. Es sind

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

keine Anzeichen der Vernetzung des PE oder der Degradation des PP erkennbar. Dies spricht dafür, dass PODIC die Blends nicht so stark angreift wie HX (siehe Abschnitt 3.2.2.2) und dass keine unkontrollierte Degradation durch die erhöhten Temperaturen im Extrusionsprozess stattgefunden hat. Daraus lässt sich ebenfalls schließen, dass neben kontrollierten Degradationsmechanismen auch Prozesse zur Pfropfung von Langkettenverzweigungen eingetreten sind, sodass die Verschlechterung der Eigenschaften aufgrund der Degradation durch die Pfropfung kompensiert wurde.

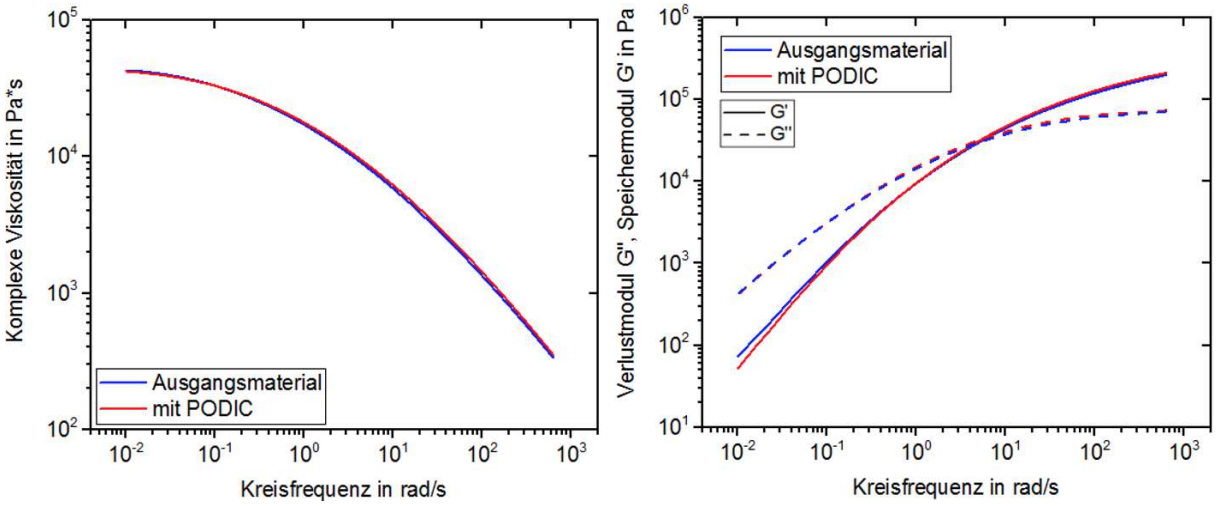


Abbildung 3.41: Frequenzsweep der Blends mit 10 % PE

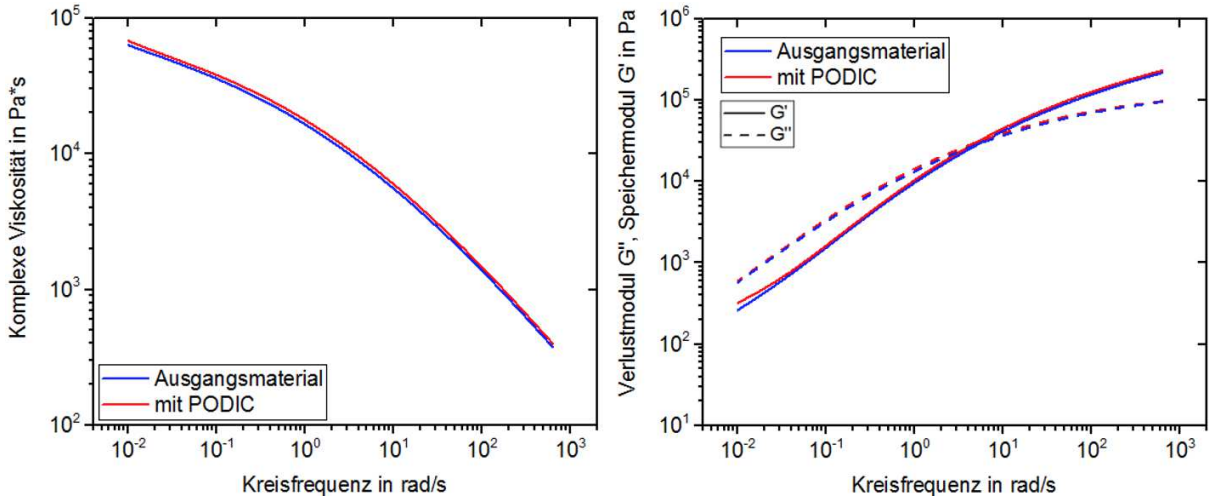


Abbildung 3.42: Frequenzsweep der Blends mit 50 % PE

Abbildung 3.42 zeigt, dass auch ein Blend mit erhöhten PE-Anteilen von 50 % keine erkennbaren Anzeichen für Vernetzung durch die Peroxidzugabe liefert (im Gegensatz zu HX, das PE ab Anteilen von 10 % bereits vernetzt). Dies ist eine positive Eigenschaft des PODIC und beweist, dass es auch bei erhöhten Anteilen an Verunreinigungen nicht maßgeblich negative Nebenreaktionen eingeht.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

3.2.1.3 Zugversuch

In Abbildung 3.43 zeigen sowohl die Ausgangsmaterialien als auch alle mit PODIC modifizierten Proben eine Dehnverfestigung. Es sei angemerkt, dass die Dehnverfestigung bzw. die Bruchdehnung des modifizierten PP besser ausfällt als jene der modifizierten Blends, vermutlich da sich die Verunreinigung negativ auf die Eigenschaften auswirkte. Die PP-Modifikation durch PODIC ist jedoch offensichtlich kontrollierter als jene durch HX, sodass zusätzlich zur Kettenspaltung die Pfropfungsreaktion vermehrt eintritt, wodurch die Langkettenverzweigungen die Degradation kompensieren und somit die Eigenschaften sich nicht all zu sehr von jenen des Ausgangsmaterials unterscheiden. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Frequenzsweeps (Abschnitt 3.2.1.2) überein: die Festkörpereigenschaften korrelieren also mit den Eigenschaften in der Schmelze und die bei 80 °C durchgeführten Zugversuche haben in diesem Fall eine ähnliche Aussagekraft wie die Rheologie.

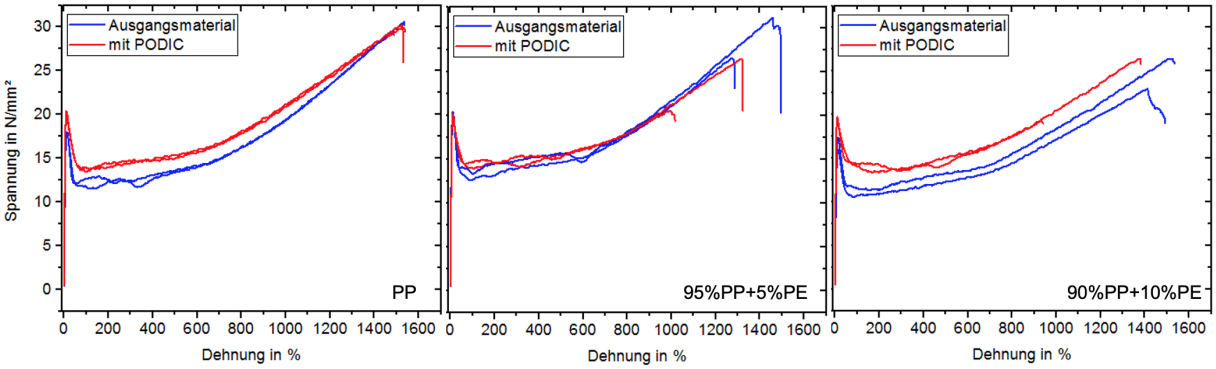


Abbildung 3.43: Zugversuche von Proben mit und ohne PODIC bei 80 °C

3.2.2 Peroxan HX

3.2.2.1 Dehnrheologie

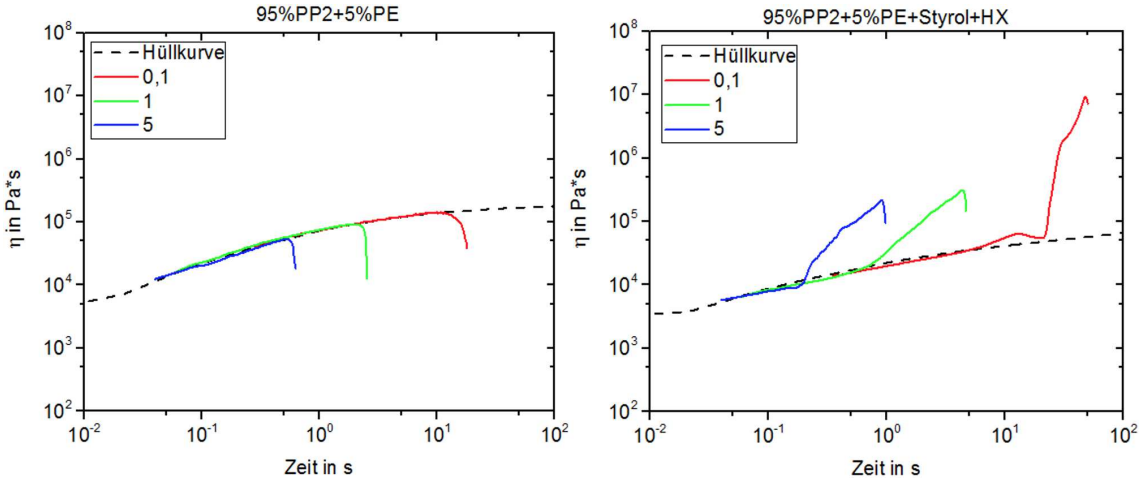


Abbildung 3.44: Dehnrheologie der 5 % PE-Blends ohne und mit HX+Styrol

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

In Abbildungen 3.44 und 3.45 zeigen die Blends eine Dehnverfestigung nach der Zugabe von HX und Styrol, was auf das Vorhandensein von langkettigen Verzweigungen schließen lässt. Eine Zugabe von bis zu 10 % PE wirkt sich somit nicht maßgeblich auf das dehnrheologische Verhalten aus.

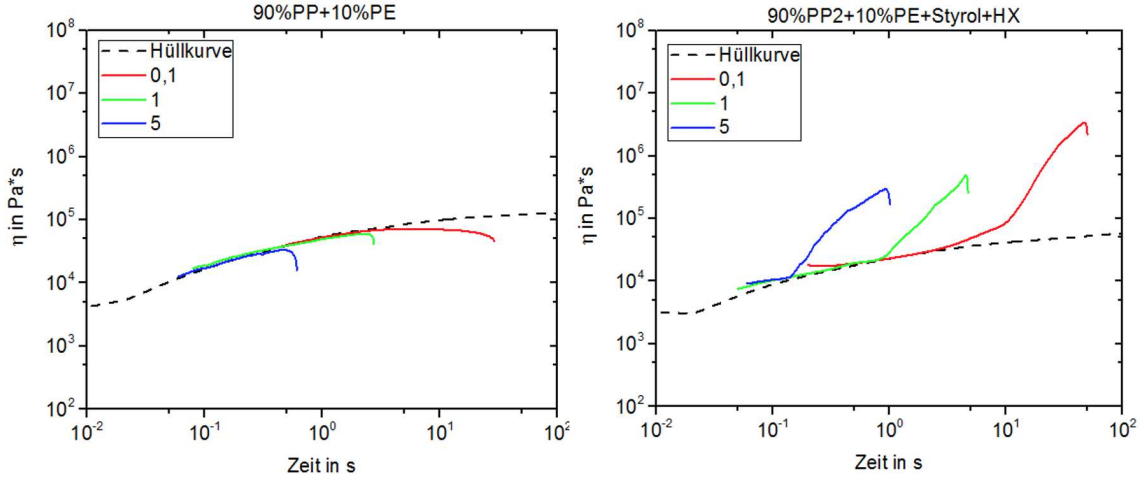


Abbildung 3.45: Dehnrheologie der 10 % PE-Blends ohne und mit HX+Styrol

3.2.2.2 Oszillationsrheologie

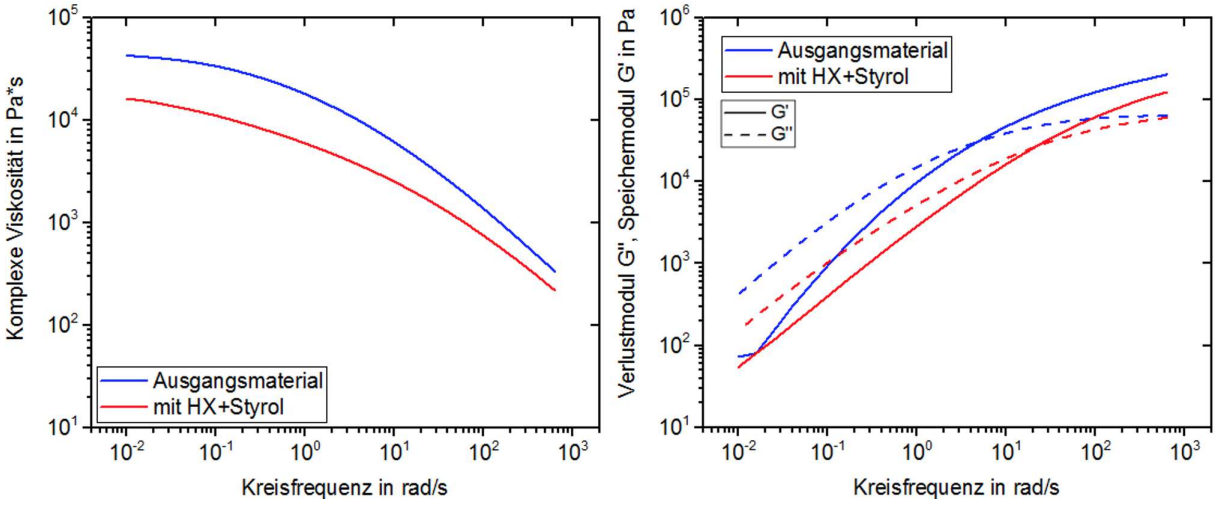


Abbildung 3.46: Frequenzsweep der mit HX und Styrol modifizierten Blends mit 5 % PE

In Abbildungen 3.46 und 3.47 ist ersichtlich, dass die Zugabe von HX und Styrol zu einer Verringerung der Viskosität führt. Die Ergebnisse der 5 % und 10 % PE-Blends sind ähnlich: der COP wandert bei den modifizierten Proben nach höheren Kreisfrequenzen, was auf ein Sinken der Molmasse zurückzuführen ist, ebenso wandert der COP nach unten, was auf eine breitere Molmassenverteilung deutet. Trotz des Sinkens der Nullviskosität ist jedoch anzumerken, dass Styrol die durch HX induzierte Degradation der Ketten mildert.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Dies ist beim Vergleich zu den Messungen ohne Styrol (beispielsweise in Abbildung 3.49) erkennbar, bei denen die Degradation der PP-Ketten eine noch stärkere Verringerung der Viskosität bewirkte.

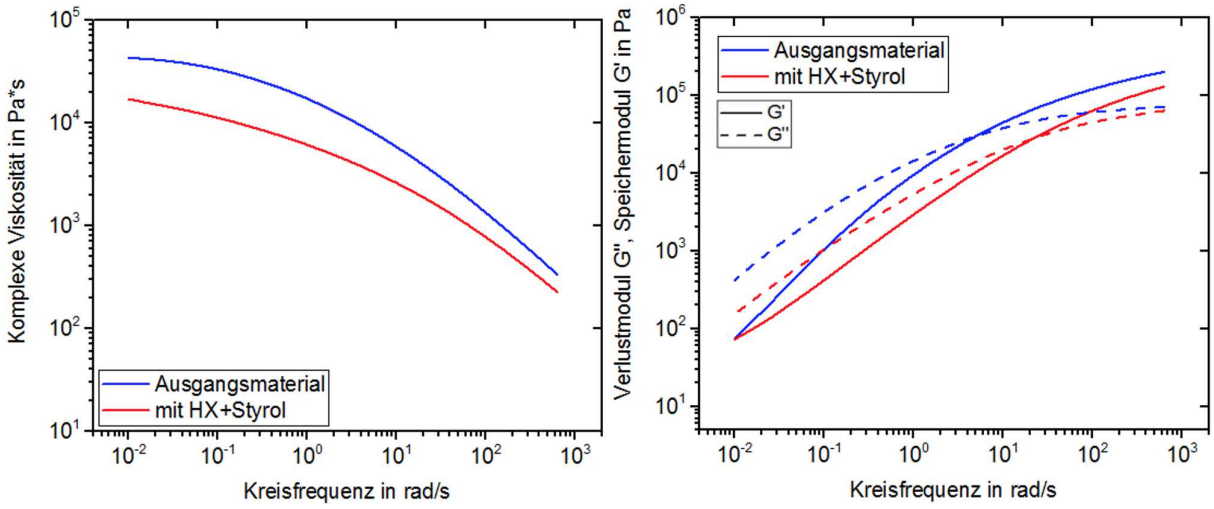


Abbildung 3.47: Frequenzsweep der mit HX und Styrol modifizierten Blends mit 10 % PE

Frequenzsweep-Untersuchungen von PP/PE-Blends mit HX (ohne Styrol) wurden anschließend durchgeführt, um zu erkennen, ob in den Proben durch die Peroxidzugabe eher eine Vernetzung des PE oder eine Degradation des PP eintritt. Ebenso wichtig ist die Kenntnis darüber, ab welchen Konzentrationen an PE eine Vernetzung eintritt.

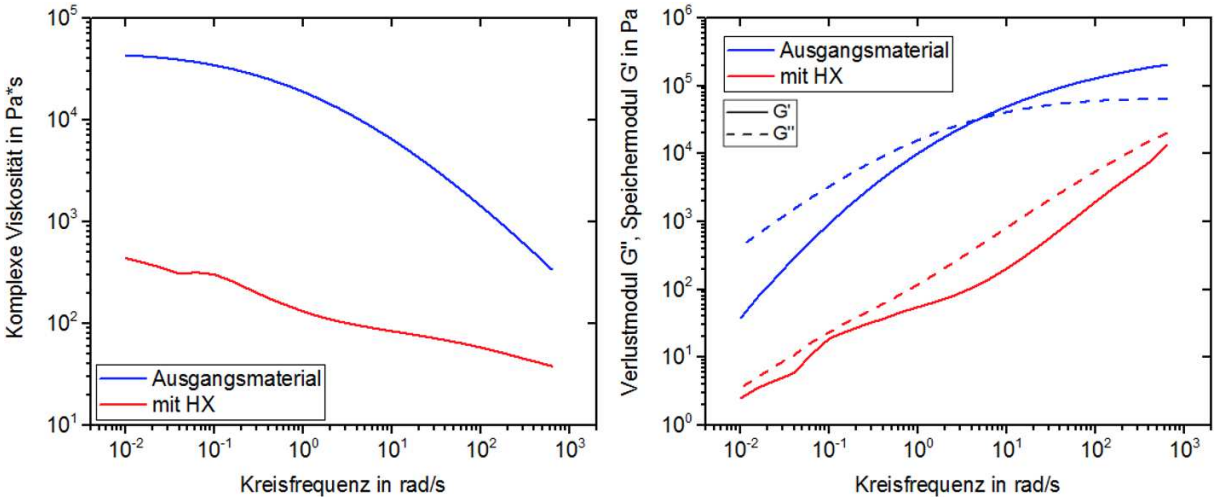


Abbildung 3.48: Frequenzsweep des PP2

Beim Vergleich zwischen reinem PP2 und PP2+HX in Abbildung 3.48 ist, wie erwartet, die Degradation des PP zu sehen. Die Nullviskosität sinkt durch die Zugabe von Peroxid. Der Verlustmodul liegt stets über dem Speichermodul, das Material zeigt daher überwiegend viskose Eigenschaften. Es gibt keinen Cross-Over-Point, da durch die starke Degradation, die Ketten einfach aneinander vorbeigleiten.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

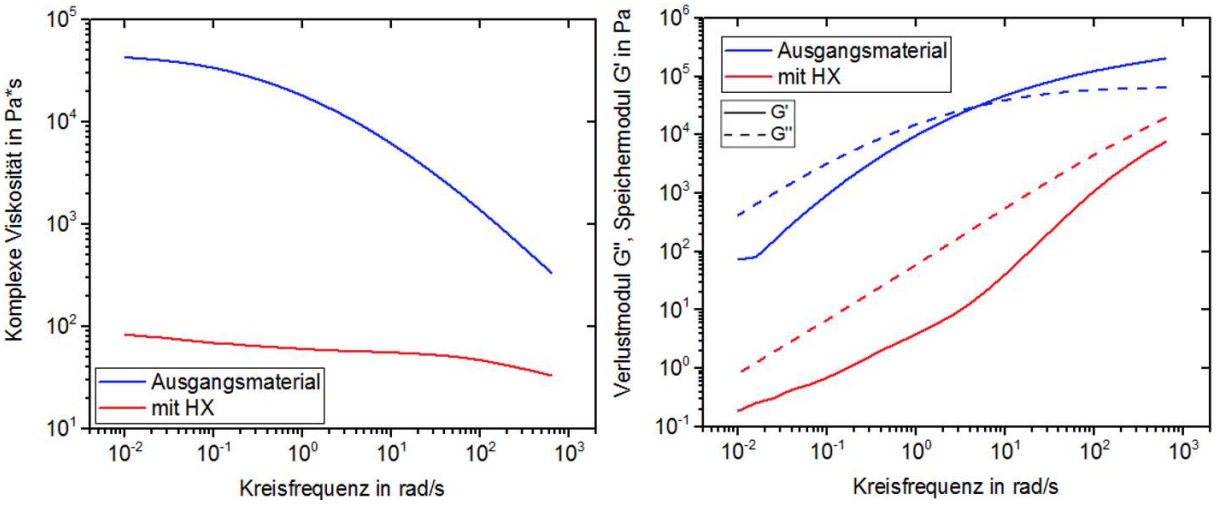


Abbildung 3.49: Frequenzsweep der mit HX modifizierten Blends mit 5 % PE

Bei einem Blend mit 5 % PE und HX ist ebenfalls kein COP in Abbildung 3.49 zu sehen, der Verlustmodul liegt stets über dem Speichermodul. Bei dieser Probe überwiegen ebenfalls (wie bei PP mit HX in Abbildung 3.48) die viskosen Eigenschaften, was auf die Degradation hindeutet. Die Ergebnisse zeigen keine Anzeichen von Vernetzung des PE, wobei zwei mögliche Ursachen für dieses Phänomen denkbar sind. Einerseits könnte dies darauf beruhen, dass bei Mengen von 5 % PE in einem Blend Peroxid die PP-Degradation bevorzugt und eine PE-Vernetzung nicht stattfindet. Andererseits besteht die Möglichkeit, dass Peroxid PE vernetzt, jedoch der vernetzte Anteil so gering ist, dass dies keine messtechnisch erkennbaren Auswirkungen auf die rheologischen Eigenschaften hat.

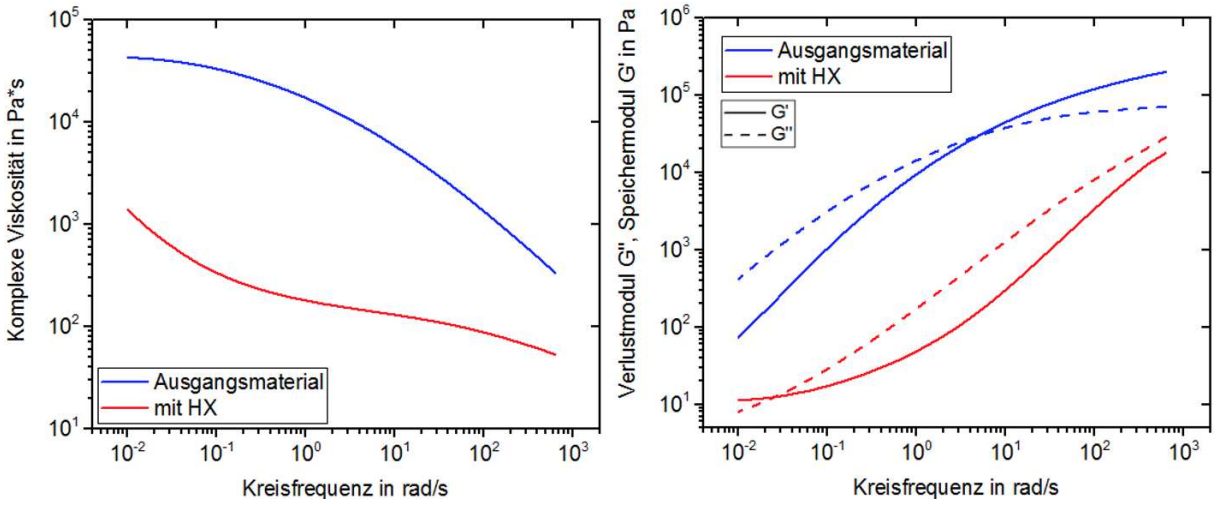


Abbildung 3.50: Frequenzsweep der mit HX modifizierten Blends mit 10 % PE

Ein Blend mit 10 % PE zeigt gemäß Abbildung 3.50 rechts eine Verschiebung des COP zu niedrigeren Kreisfrequenzen, was auf ein Steigen der Molmasse und somit ein Sinken des MFI hindeutet. Der COP wandert zusätzlich nach unten, was auf eine breitere Molmassenverteilung deutet. Bei niedrigen Frequenzen überwiegen die elastischen Eigenschaften,

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

da der Speichermodul über dem Verlustmodul liegt. Dies ist ein Zeichen für die Vernetzung des PE. Der Anstieg der Viskositätskurve (Abbildung 3.50 links) deutet ebenfalls auf eine Vernetzung des PE hin. Daraus lässt sich schließen, dass im System HX Mengen von 10 % PE in einem Blend bereits erste Anzeichen von Vernetzung aufweisen.

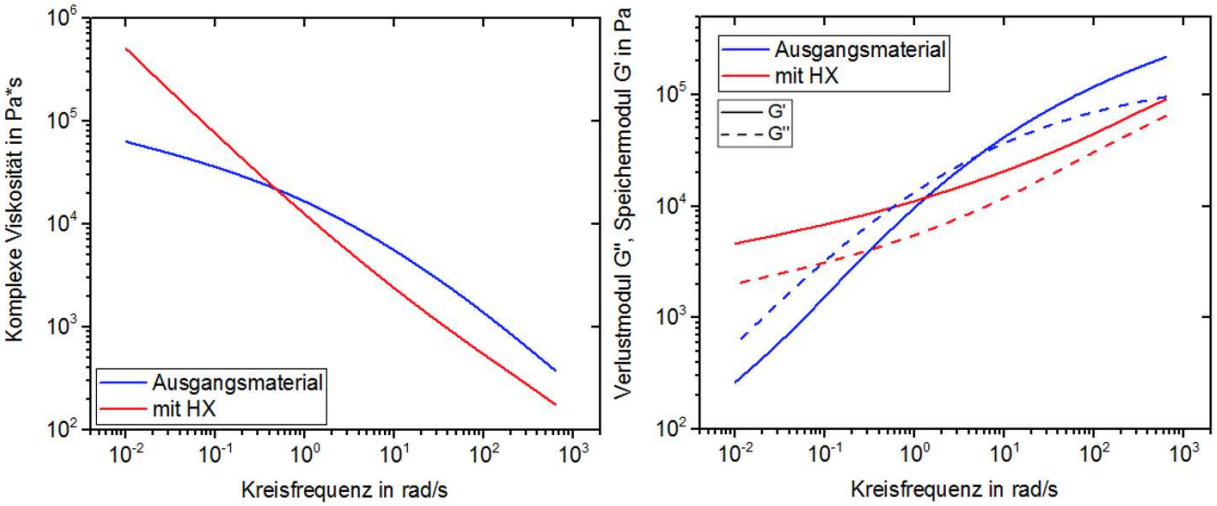


Abbildung 3.51: Frequenzsweep der mit HX modifizierten Blends mit 50 % PE

Bei einer Erhöhung des PE-Anteils auf 50 % wird die Auswirkung der Vernetzungen noch deutlicher. Ein Blend mit 50 % PE zeigt in Abbildung 3.51 rechts die Vernetzung des PE, da der Speichermodul stets über dem Verlustmodul liegt und es zu keinem Cross-Over kommt. Die elastischen Eigenschaften überwiegen. In Abbildung 3.51 links deutet der starke Anstieg der Nullviskosität auf eine höhere Molmasse hin und ist somit ebenfalls ein Zeichen für die Vernetzung des PE. Dies weist darauf hin, dass in einem Blend in dem PP und PE im gleichem Anteil vorhanden sind, eine eventuell stattfindende PP-Degradation einen viel geringeren Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften ausübt als die PE-Vernetzung. Daher ist in den Messungen nur die Vernetzung deutlich erkennbar, da die Viskosität stärker auf den vernetzten PE-Anteil reagiert.

Dieser Effekt verschärfte sich noch weiter bei Proben, die Anteile $\geq$ 90 % PE enthielten, sodass diese nach der Zugabe von HX nicht mehr gemessen werden konnten. Sowohl PE und Blends mit 90 und 95 % PE wurden durch die Peroxidzugabe so stark vernetzt, dass sie trotz der Erhöhung der Messtemperatur im Rheometer auf 230 °C nicht aufschmelzbar waren. Dieses Phänomen ist insofern erklärbar, da bei vernetzten Polymeren neben den Verschlaufungen die Vernetzungen die Moleküle miteinander verbinden. Da sich die Vernetzungen aber auch bei sehr hohen Temperaturen nicht lösen, bleibt der kautschukelastische Zustand bis zu der Temperatur bestehen, bei der eine chemische Zersetzung der Molekülstruktur beginnt. Folglich wird kein Schmelzezustand beobachtet [32].

Da eine Vernetzung des PE unerwünscht ist, wurden Blends bei 190 °C extrudiert (statt den üblichen 230 °C), um zu untersuchen, ob eine geringere Extrusionstemperatur die Vernetzung des PE verhindern kann. Dazu wurden Proben mit 90 und 95 % PE und HX gemäß dem Temperaturprofil 3 aus Tabelle 2.9 extrudiert und gemäß der Einstellungen

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

in Tabelle 2.11 gepresst. Sowohl die MFI- als auch die Rheologie-Messungen waren trotz Erhöhung der Messtemperatur nicht durchführbar. Die Ergebnisse zeigen somit, dass bei einem Blend, in dem PE überwiegt, dieses bereits bei einer Extrusionstemperatur von 190 °C vernetzt.

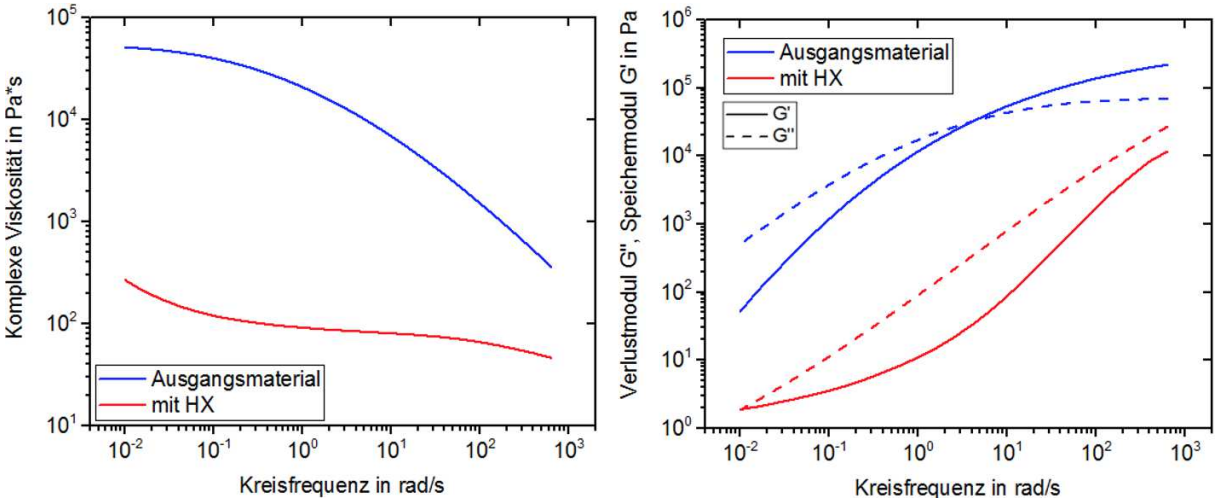


Abbildung 3.52: Frequenzsweep der bei 190 °C extrudierten und mit HX modifizierten 10 % PE-Blends, gemessen bei 180°C

Die Messung eines bei 190 °C extrudierten Blends mit 10 % PE in Abbildung 3.52 rechts zeigt die Verschiebung des COP zu niedrigeren Frequenzen, was auf das Steigen der Molmasse und somit Sinken des MFI hindeutet. Der COP wandert zusätzlich nach unten, was auf eine breitere Molmassenverteilung deutet[9]. Bei niedrigen Frequenzen überwiegen die elastischen Eigenschaften, da der Speichermodul über dem Verlustmodul liegt. Laut diesen Ergebnissen vernetzt ein PP/PE-Blend mit HX ab PE-Anteilen von 10 % auch bei Extrusionstemperaturen von 190 °C[10].

3.2.2.3 Zugversuch

In Abbildung 3.53 ist ersichtlich, dass sowohl Ausgangsmaterial als auch die modifizierten Blends mit 5 % PE eine Dehnverfestigung zeigen. Die Zugabe von HX und Styrol führt jedoch im Vergleich zum Ausgangsmaterial zu einer verringerten Dehnverfestigung. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass HX durch die β-Spaltung die PP-Ketten kürzt und diese kurzen Kettensegmente eine höhere Beweglichkeit ermöglichen. Eine Vernetzung der PE-Phase bei den 5 % PE-Blends ist nicht auszuschließen, wodurch sich die vernetzte Phase weniger mit der Matrix mitdeformiert und ein frühzeitiges Aufreißen der Grenzfläche verursacht (Grenzflächeneffekt).

[9] Um genauere Aussagen betreffend der Molmasse und der Molmassenverteilung zu tätigen, ist jedoch eine GPC-Analyse zu empfehlen.

[10] Es ist nicht auszuschließen, dass eine Nachvernetzung während der Messung im Rheometer stattfindet. Man beachte dass die Messzeit nahezu 2 Stunden beträgt, die verglichen mit der Extrusionszeitdauer von 30-60 Sekunden relativ hoch ist.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

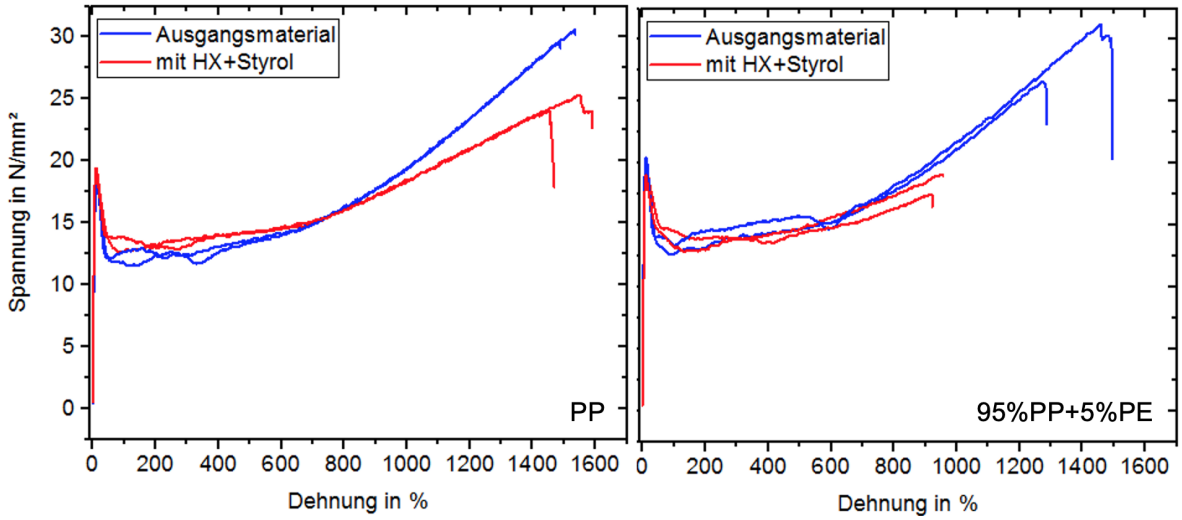


Abbildung 3.53: Zugversuche von PP2 und eines 5 % PE-Blends bei 80 °C

In Abbildung 3.54 wird ersichtlich, dass obwohl die Reinmaterialien eine Dehnverfestigung zeigen, die modifizierten Proben dieses Verhalten nicht aufweisen. Die Ursache dafür liegt höchstwahrscheinlich in der Vernetzung des PE. Da Vernetzungspunkte einen Teil der Ketten kovalent zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbinden, führt die aufgebrachte Deformation der Probe zur Orientierung der Ketten und damit zur Verfestigung (höhere Streckgrenze im Vergleich zum Ausgangsmaterial), vergleichbar mit dem mechanischen Verhalten von Elastomeren. Die kovalenten Bindungen verhindern jedoch gleichzeitig ein Abgleiten der vernetzten Ketten und führen somit zur Reduzierung der Bruchdehnung [40, 42]. Dem oben genannten Grenzflächeneffekt ist in diesem Zusammenhang ebenfalls Beachtung zu schenken.

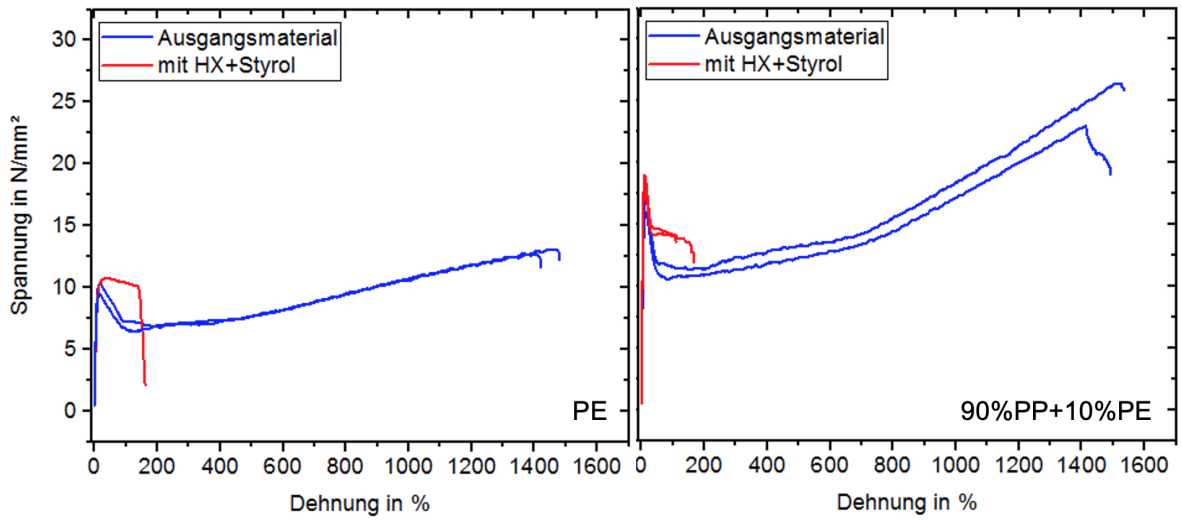


Abbildung 3.54: Zugversuche von PE und eines 10 % PE-Blends bei 80 °C

Laut Frequenzsweep-Untersuchungen zeigten sowohl PE als auch Blends, die 10 % PE beinhalten (in Abbildung 3.50), Anzeichen für Vernetzung durch die Zugabe von HX.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Die bei 80 °C durchgeführten Zugversuche korrelieren in dieser Hinsicht mit dem Frequenzsweep der Proben ohne Styrol, ermöglichen jedoch noch zusätzlich weitere Erkenntnisse.

Laut Münstedt et al. spielen die Verschlaufungen der Polymerketten nur eine wichtige Rolle für die mechanischen Eigenschaften, wenn die Anzahl der Vernetzungen gering ist. Bei hoch vernetzten Polymeren bestimmen hingegen die Vernetzungen das mechanische Verhalten [32]. Seefried et al. berichten beispielsweise über einen Zusammenhang zwischen dem Gelwert und dem Spannungs-Dehnungs-Verhalten bei Polyamid-Folien. Im Vergleich zu unvernetzten Schmelzen führte in deren Untersuchungen eine Vernetzung auch zur Verfestigung der Proben bei Dehnung, das Ausmaß der Verfestigung stieg mit dem Gelwert während die Bruchdehnung sank [40].

Die Vernetzung des PE durch die Zugabe von HX führte in vorliegenden Untersuchungen also zu einer Behinderung für das Abgleiten der Ketten und äußerte sich in einer verringerten Dehnung bzw. keiner Dehnverfestigung. Mit Zugversuche bei 80 °C ist daher die Auswirkung der Vernetzungen deutlicher ersichtlich als mit herkömmlichen Methoden. In dieser Hinsicht haben Zugversuche eine höhere Aussagekraft als dehnrheologische Untersuchungen, denn oftmals ist in solchen keine Unterscheidung zwischen Vernetzung und Langkettenverzweigung möglich, sodass die Ursache für die Dehnverfestigung nicht eindeutig zugeordnet werden kann. Zugversuche bieten sich daher als einfach realisierbare Methode an, um die Dehnverfestigung zu untersuchen, da in diesen Versuchen die Vernetzungen zu keiner Dehnverfestigung führen, wodurch eine Unterscheidung möglich ist.

In den Abbildungen 3.55 und 3.56 ist die fotografische Dokumentation zweier Versuche ersichtlich. Die Auswirkung der Vernetzung ist deutlich erkennbar und äußert sich, indem die 10 % PE-Blends mit HX und Styrol eine wesentlich geringere Dehnung als die reinen 10 % PE-Blends erfahren.

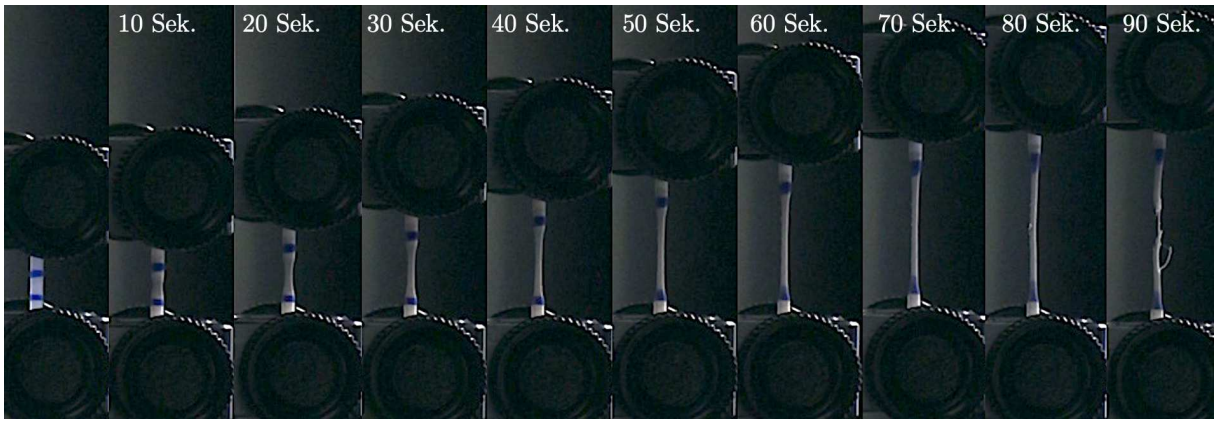


Abbildung 3.55: Zugversuch eines 10 % PE-Blends mit HX und Styrol bei 80 °C

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

Abbildung 3.56: Zugversuch eines 10 % PE-Blends bei 80 °C

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Kapitel 4

Zusammenfassung und Ausblick

Peroxan C126

Der Mechanismus der Reaktion des Peroxan C126 (PODIC) ist in der Literatur noch nicht vollständig erforscht. Es ist somit nicht eindeutig, nach welchen charakteristischen Gruppen im Spektrum gesucht werden muss, um die Pfropfung nachzuweisen. Die Anwesenheit der Methylen- und Carbonylgruppe in den FTIR-Spektren beweist jedoch das Vorhandensein von PODIC in den in vorliegender Arbeit untersuchten Proben.

Es konnte festgestellt werden, dass eine Konzentration von 1 wt% PODIC zu gering ist, um im FTIR detektiert zu werden. Daher kann die Pfropfung bei dieser oder noch geringeren Konzentrationen nicht mittels FTIR nachgewiesen werden. Konzentrationen von 5 - 10 wt% PODIC erleichtern den Nachweis, allerdings ist man industriell daran interessiert, aus gesundheitlichen und ökonomischen Gründen mit so geringen Mengen Peroxid wie möglich zu arbeiten. Ein weiterer Versuch, um den Nachweis bei geringen Konzentrationen zu erbringen, wurde daher mittels Festkörper-NMR durchgeführt. In dieser Messung war jedoch die Carbonylgruppe nicht erkennbar.

Eine Charakterisierung von PP/PE-Blends mit PODIC ist mittels FTIR nicht realisierbar, da es zu einer Überlagerung der CH_2-Banden bei 720 cm^{-1} kommt. Diese kann in einem solchen System sowohl von PE als auch von PODIC stammen, wodurch eine eindeutige Zuordnung nicht möglich ist und weitere Methoden herangezogen werden müssen.

In den Frequenzsweep-Untersuchungen ist nach der Zugabe von PODIC in einem PP/PE-Blend weder eine PP-Degradation noch eine PE-Vernetzung ersichtlich. Die Messungen (der Blends mit PODIC) ergeben Verläufe, die nahezu deckungsgleich zum Ausgangsmaterial (Blends ohne PODIC) sind, was darauf hindeutet, dass die Pfropfung von Langkettenverzweigungen dazu beigetragen hat, die Degradationsprozesse zu hemmen, sodass sich die Eigenschaften der modifizierten Proben im Vergleich zum Ausgangsmaterial nicht maßgeblich verschlechtern. Des Weiteren zeigen die dehnrheologischen Untersuchungen eine Dehnverfestigung durch die Zugabe von PODIC, was als Beweis für Langkettenverzweigungen herangezogen werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals die Methode der Zugversuche bei 80 °C ebenfalls

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU WIEN Bibliothek Your knowledge hub

herangezogen, um das Verhalten der Blends zu untersuchen. In den Ergebnissen zeigten die mit PODIC modifizierten Proben eine Dehnverfestigung, woraus geschlossen werden kann, dass das Verhalten der Proben in der Schmelze und im festen Zustand korreliert und dass die Zugversuche ähnliche Aussagekraft wie die Rheologie besitzen und daher Potential in dieser Methode steckt, das in Zukunft weiter erforscht werden kann.

Peroxan HX

Im System HX+Styrol wurde ein Nachweis der Pfropfung von Langkettenverzweigungen mittels FTIR dadurch erschwert, da die Bande des Aromaten nicht eindeutig auf diese hinweist, sondern auch von unreagiertem Styrol oder nicht gepfropftem PS stammen kann.

Trotz zahlreicher Versuche zeigten die Auswertungen, dass die FTIR-Methode nur bedingt geeignet ist, um das Abreagieren des Styrols nachzuweisen, da eine Peak-Intensität von Null nicht erfasst werden kann.

Sowohl die REM- als auch die NMR-Ergebnisse deuten darauf hin, dass es in den Proben nicht zur Bildung von ungepfropften PS-Einheiten kam. Dies ist eine vorteilhafte Erkenntniss, denn die Polymerisation von Styrol ist eine unerwünschte Nebenreaktion, die mit der Pfropfung konkurriert und somit die Ausbeute an Langkettenverzweigungen verringern hätte können.

Verglichen mit Blends ohne Styrol, zeigten die Frequenzsweeps der Blends mit Styrol eine nicht so starke Abnahme der Viskosität. Dies deutet daraufhin, dass Styrol die durch HX induzierte Degradation der PP-Ketten durch die Pfropfung mildert.

Die Ergebnisse der Zugversuche bei 80 °C zeigten, dass bei Proben mit bis zu 5 % PE eine Dehnverfestigung nach der Zugabe von HX+Styrol auftritt. Ab einem Anteil an 10 % PE tritt keine Dehnverfestigung auf. Dies deutet auf die Vernetzung von PE durch die Zugabe von HX hin, die sich negativ auf den Widerstand gegen langsame Rissausbreitung auswirkt. Anhand der Zugversuche kann somit eine Unterscheidung der Dehnverfestigung aufgrund von Langkettenverzweigungen oder Vernetzung erfolgen (was mittels Dehnrheologie nicht möglich war). Diese Methode scheint in dieser Hinsicht vielversprechend und kann daher Ausgangspunkt für weitere Forschungen auf diesem Gebiet sein.

Schlussendlich wurde beim Vergleich der Peroxide HX und PODIC ersichtlich, dass sich bei einer PODIC-Modifizierung die Zugabe von PE nicht so negativ auf die Eigenschaften auswirkt wie bei einer HX-Modifizierung. PODIC tendiert nicht so stark dazu, unerwünschte Nebenreaktionen einzugehen (wie die Vernetzung von PE und Degradation von PP) die mit der Pfropfungsreaktion interferieren und die Ausbeute bzw. den Pfropfungsgrad dadurch verringern könnten. Daher wird empfohlen, bei höheren Konzentrationen an Verunreinigungen (z.B. hohen PE-Anteilen) PODIC zu bevorzugen, da HX dazu tendiert, die PE-Phase zu vernetzen. Dies ist vermutlich der höheren Reaktivität von HX zu verschulden, die dafür sorgt, dass mehr Radikale erzeugt werden, als bei der Anwendung von PODIC.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

Literaturverzeichnis

[1] N. Rudolph, R. Kiesel, and C. Aumnate. *Einführung Kunststoffrecycling: Ökonomische, ökologische und technische Aspekte der Kunststoffabfallverwertung*. Carl Hanser Verlag, 2020.

[2] P. Eyerer, T. Hirth, and P. Elsner. *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*. Springer-Verlag, 2012.

[3] P. Eyerer, T. Hirth, and P. Elsner. *Polymer engineering*. Springer-Verlag, 2008.

[4] A. Frick and C. Stern. *Praktische Kunststoffprüfung*. Carl Hanser Verlag, 2011.

[5] G. Menges, E. Haberstroh, W. Michaeli, and E. Schmachtenberg. *Werkstoffkunde Kunststoffe*. Carl Hanser Verlag, 2011.

[6] C. Bonten. *Kunststofftechnik: Einführung und Grundlagen*. Carl Hanser Verlag, 2016.

[7] O. Schwarz and F. Ebeling. *Kunststoffkunde*. Vogel Business Media GmbH Co KG, 2016.

[8] R. Maier and M. Schiller. *Handbuch Kunststoff Additive*. Carl Hanser Verlag, 2016.

[9] S. Koltzenburg, M. Maskos, and O. Nuyken. *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*. Springer-Verlag, 2013.

[10] Struktur des PE und PP. `https://blog.ratioform.at/hdpe-ldpe-pp-pvc-und-was-sich-dahinter-verbirgt-eine-materialkunde/`. [Online; accessed 04-March-2020].

[11] U. Bruder. *Kunststofftechnik*. Carl Hanser Verlag, 2016.

[12] P. Galli, T. Simonazzi, and D. Del Duca. New frontiers in polymers blends: The synthesis alloys. *Acta polymerica*, 39(1-2):81–90, 1988.

[13] F. Köller. *Dissertation: Modifizierte Polypropylene durch Metallocen-Katalyse*. ULB Sachsen-Anhalt, 1998.

[14] Selbstinitiation des Styrols. `http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/9/mac/radpolystyren/grundreaktionen/initiation.vlu/Page/vsc/de/ch/9/mac/radpolystyren/grundreaktionen/initiation/selbst/selbstinitiation.vscml.html`. [Online; accessed 05-January-2020].

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU WIEN Bibliothek Your knowledge hub

[15] Polymerisation von Styrol. https://www.chids.de/dachs/praktikumsprotokolle/PP0071Polymerisation_von_Styrol.pdf. [Online; accessed 18-February-2020].

[16] Datenblatt HC600TF. https://www.borealisgroup.com/product/hc600tf/data-sheets?context=https://www.borealisgroup.com&search-global-search&index-search=products&id-search=336136. [Online; accessed 11-January-2020].

[17] F. Kamleitner. *Dissertation: Innovative Upcycling of Polypropylene*. TU Wien, 2017.

[18] Datenblatt HA104E. http://www.lookpolymers.com/pdf/Borealis-HA104E-Polypropylene-Homopolymer.pdf. [Online; accessed 11-January-2020].

[19] Datenblatt BA110CF. https://www.borealisgroup.com/product/ba110cf/data-sheets?context=https://www.borealisgroup.com&search-global-search&index-search=products&id-search=340383. [Online; accessed 11-January-2020].

[20] Datenblatt RD208CF. https://www.borealisgroup.com/product/rd208cf-1/data-sheets?context=https://www.borealisgroup.com&search-global-search&index-search=products&id-search=447085. [Online; accessed 11-January-2020].

[21] Datenblatt Hostalen GF4750. https://www.lyondellbasell.com/en/polymers/p/Hostalen-GF-4750/035ad967-663a-4e09-a48e-a4849bc17930. [Online; accessed 02-February-2020].

[22] Datenblatt GP 152. https://www.synthosps.com/fileadmin/user_files/ps/pdf/1/TDS_GP_152_EN.pdf. [Online; accessed 14-January-2020].

[23] Pergan. Peroxan HX. https://www.pergan.com/de/produkte/peroxan-hx.html. [Online; accessed 05-January-2020].

[24] Pergan. Peroxan C126. https://www.pergan.com/de/produkte/peroxan-c126.html. [Online; accessed 06-January-2020].

[25] Datenblatt Styrol. https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/s4972?lang=de&region=AT. [Online; accessed 01-February-2020].

[26] Styrol. https://de.wikipedia.org/wiki/Styrol. [Online; accessed 22-February-2020].

[27] C. Hopmann and W. Michaeli. *Einführung in die Kunststoffverarbeitung*. Carl Hanser Verlag, 2017.

[28] A. Limper. *Verfahrenstechnik der Thermoplastextrusion*. Carl Hanser Verlag, 2012.

[29] W. Grellmann and S. Seidler. *Kunststoffprüfung*. Carl Hanser Verlag, 2015.

[30] T. Allscher and E. Emmerling. Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) in Abgeschwächter Totalreflexion (ATR) und Externer Reflexion (ER) an Kunststoffen. https://www.ar.tum.de/fileadmin/w00bfl/rkk/media_rkk/downloads/Seminararbeiten/Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie__FTIR_

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

_in_Abgeschwaechter_Totalreflexion__ATR__und_Externer_Reflexion__ER_
_an_Kunststoffen.pdf, 2013-2015. [Online; accessed 10-January-2020].

[31] M. Hesse, H. Meier, and B. Zeeh. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Georg Thieme Verlag, 2016.

[32] H. Münstedt and F.R. Schwarzl. *Deformation and flow of polymeric materials*. Springer-Verlag, 2014.

[33] E. Macherauch. *Praktikum in Werkstoffkunde: Skriptum für Ingenieure, Metall-und Werkstoffkundler, Werkstoffwissenschaftler, Eisenhüttenleute, Fertigungs-und Umformtechniker*. Springer-Verlag, 2011.

[34] J. Bauch and R. Rosenkranz. *Physikalische Werkstoffdiagnostik: Ein Kompendium wichtiger Analytikmethoden für Ingenieure und Physiker*. Springer-Verlag, 2017.

[35] W.F. Hemminger and H.K. Cammenga. *Methoden der thermischen Analyse*. Springer-Verlag, 1989.

[36] G. Ehrenstein, G. Riedel, and P. Trawiel. *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*. Carl Hanser Verlag, 2003.

[37] T. Schröder. *Rheologie der Kunststoffe: Theorie und Praxis*. Carl Hanser Verlag, 2018.

[38] H. Münstedt. *Elastic behavior of polymer melts: rheology and processing*. Carl Hanser Verlag, 2019.

[39] M. Pahl, W. Gleißle, and H. Laun. *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*. VDI-Verlag Düsseldorf, 1991.

[40] A. Seefried and D. Drummer. Multiaxiales dehnverhalten strahlenvernetzter polyamidschmelzen. *Zeitschrift Kunststofftechnik*, 9(6):296–319, 2013.

[41] J. Aho, J. Boetker, S. Baldursdottir, and J. Rantanen. Rheology as a tool for evaluation of melt processability of innovative dosage forms. *International journal of pharmaceutics*, 494(2):623–642, 2015.

[42] B. Gerets, K. Engelsing, T. Hochrein, and M. Bastian. *Charakterisierung der Spannungsrissbeständigkeit von Thermoplasten*. Shaker Verlag, 2019.

[43] DIN EN ISO 527-2. *Kunststoffe–Bestimmung der Zugeigenschaften–Teil 2: Prüfbedingungen für Norm- und Extrusionsmassen*. 2012.

[44] R.P. Lagendijk, A.H. Hogt, A. Buijtenhuijs, and A.D. Gotsis. Peroxydicarbonate modification of polypropylene and extensional flow properties. *Polymer*, 42(25):10035–10043, 2001.

[45] B. Wong and WE. Baker. Melt rheology of graft modified polypropylene. *Polymer*, 38(11):2781–2789, 1997.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

[46] F. Kamleitner, B. Duscher, T. Koch, S. Knaus, and V.M. Archodoulaki. Long chain branching as an innovative up-cycling process of polypropylene post-consumer waste–possibilities and limitations. *Waste management*, 68:32–37, 2017.

[47] M. Sclavons, M. Laurent, J. Devaux, and V. Carlier. Maleic anhydride-grafted polypropylene: Ftir study of a model polymer grafted by ene-reaction. *Polymer*, 46(19):8062–8067, 2005.

[48] Y. Li, X. Xie, and B. Guo. Study on styrene-assisted melt free-radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene. *Polymer*, 42(8):3419–3425, 2001.

[49] S.H.P. Bettini and J.A.M. Agnelli. Evaluation of methods used for analysing maleic anhydride grafted onto polypropylene by reactive processing. *Polymer testing*, 19(1):3–15, 2000.

[50] H. Günzler and H. Gremlich. *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*. John Wiley & Sons, 2012.

[51] S.H.P. Bettini and J.A.M. Agnelli. Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*, 85(13):2706–2717, 2002.

[52] G.R.P. Henry, X. Drooghaag, D. Rousseaux, M. Sclavons, J. Devaux, J. Marchand-Brynaert, and V. Carlier. A practical way of grafting maleic anhydride onto polypropylene providing high anhydride contents without sacrificing excessive molar mass. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46(9):2936–2947, 2008.

[53] W. Heinen, C.H. Rosenmöller, C.B. Wenzel, H.J.M. De Groot, J. Lugtenburg, and M. Van Duin. 13c nmr study of the grafting of maleic anhydride onto polyethene, polypropene, and ethene- propene copolymers. *Macromolecules*, 29(4):1151–1157, 1996.

[54] F. Sun, Z. Fu, J. Xu, Q. Deng, and Z. Fan. Characterization of a poly (propylene-g-styrene) graft copolymer by temperature rising elution fractionation. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 14(5):437–453, 2009.

[55] C.Y. Huang and C.L. Chen. The effect of plasma surface modification from a rotary plasma reactor on the styrene grafting onto a polypropylene surface. *Surface and Coatings Technology*, 153(2-3):194–202, 2002.

[56] Y. Miwa, K. Yamamoto, M. Sakaguchi, and S. Shimada. Well-defined polystyrene grafted to polypropylene backbone by "living" radical polymerization with tempo. *Macromolecules*, 34(7):2089–2094, 2001.

[57] D. Jia, Y. Luo, Y. Li, H. Lu, W. Fu, and W.L. Cheung. Synthesis and characterization of solid-phase graft copolymer of polypropylene with styrene and maleic anhydride. *Journal of Applied Polymer Science*, 78(14):2482–2487, 2000.

[58] S. Zhou, J. Zhou, L. Li, S. Zhao, Y. Shi, and Z. Xin. Relationship between peroxide initiators and properties of styrene grafted polypropylene via reactive extrusion. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 57(5):377–394, 2018.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

[59] V. Herman, H. Takacs, F. Duclairoir, O. Renault, J.H. Tortai, and B. Viala. Core double–shell cobalt/graphene/polystyrene magnetic nanocomposites synthesized by in situ sonochemical polymerization. *RSC Advances*, 5(63):51371–51381, 2015.

[60] N. Pasquini. *Polypropylene Handbook*. Carl Hanser Verlag, 2005.

[61] C. Longo, M. Savaris, M. Zeni, R. Brandalise, and A. Grisa. Degradation study of polypropylene and bioriented polypropylene in the environment. *Materials Research*, 14(4):442–448, 2011.

[62] N. Zander, M. Gillan, and D. Sweetser. Composite fibers from recycled plastics using melt centrifugal spinning. *Materials*, 10(9):1044, 2017.

[63] G.H. Michler. *Atlas of polymer structures: Morphology, deformation and fracture structures*. Carl Hanser Verlag, 2016.

[64] Y. Yamamoto, M. Kishi, D. Amutharani, M. Sivakumar, Y. Tsujita, and H. Yoshimizu. Study on δ-form complex in syndiotactic polystyrene-organic molecules system iii. fine structures of complexes with xylene isomers by means of high-resolution solid-state 13 c nmr spectroscopy. *Polymer journal*, 35(6):465–469, 2003.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

Abkürzungsverzeichnis

ε	Dehnung
η	Viskosität
σ	Spannung
ΔL	Längenänderung
A_0	Anfangsquerschnitt
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
bzw.	beziehungsweise
COP	Cross-Over-Point
CR	Controlled Rheology
d.h.	das heißt
DCM	Dichlormethan
DIN	Deutsches Institut für Normung
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EDX	Energiedispersive Röntenspektroskopie
EN	Europäische Norm
F	Kraft
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
G'	Speichermodul
G"	Verlustmodul
GPC	Gelpermeations-Chromatographie
IR	Infrarot
ISO	Internationale Organisation für Normung

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

KBr	Kaliumbromid
MAH	Maleinsäureanhydrid
MFI	Melt-Flow-Index
M_n	Zahlenmittlere Molmasse
M_w	Gewichtsmittlere Molmasse
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
PE	Polyethylen
PE-HD	High-Density-Polyethylen
PE-LD	Low-Density-Polyethylen
PODIC	Peroxydicarbonat
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
REM	Rasterelektronenmikroskopie
Sek./sec	Sekunden
SER	Sentmanat Extensional Rheometer
TGA	Thermogravimetrische Analyse
wt%	Gewichts-Prozent
z.B.	zum Beispiel

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub

Abbildungsverzeichnis

1.1 Unterteilung der Kunststoffe [6] 2
1.2 Aufbau von Polypropylen [10] 3
1.3 Aufbau von Polyethylen [10] 4
1.4 Unterschiedliche Konstitution des Polyethylens [6] 4
1.5 Modifizierung von Polymeren [11] 5
1.6 Formen der Copolymerisation [6] 5
1.7 Aufbau von Polystyrol [10] 11

2.1 Struktur des HX [23] 14
2.2 Struktur des PODIC [24] 15
2.3 Struktur des Styrols [26] 15
2.4 Prinzipdarstellung eines Extruders [27] 16
2.5 Lokalisierte Molekülschwingungen der Methylgruppe [31] 20
2.6 Schematischer Aufbau eines FTIR-Spektroskops [29] 20
2.7 Messprinzip der abgeschwächten Totalreflexion [4] 21
2.8 Schematische Darstellung einer unterschaligen Thermowaage [35] 23
2.9 Messung des Schmelzflussindex [6] 24
2.10 Platte-Platte Rheometer [29] 26
2.11 Verschiebung des Cross-Over-Points als Funktion der Molmasse und der Molmassenverteilung [37] 27
2.12 Speicher-, Verlustmodul und Verlustfaktor für einen Kunststoff [37] 28
2.13 Prinzipskizze eines »Sentmanat extensional rheometer« [41] 29
2.14 Interpretation der Deformationsphasen im Zugversuch [29] 31
2.15 Spannungs-Dehnungs-Diagramme in Abhängigkeit von der Prüfgeschwindigkeit (a) und der Temperatur (b) [29] 32
2.16 Probekörpertyp 5B gemäß DIN EN ISO 527-2 [43] 34
2.17 Versuchsaufbau für die Zugversuche bei 80 °C 34

3.1 Dehnrheologie des reinen und modifizierten PP2 35
3.2 Einfluss der Anwendung von gemahlenem Granulat und Lösungsmittel auf die CH_2-Bande 36
3.3 Einfluss der PODIC-Konzentration auf die CH_2-Bande 37
3.4 Intensität der Banden bei Variation der PODIC-Konzentration 37
3.5 Einfluss der Extrusionstemperatur auf die CH_2-Bande 38
3.6 Intensität der CH_2-Bande bei Variation der Extrusionstemperatur 39
3.7 Einfluss der PODIC-Konzentration auf die CH_2- und Carbonylbande . . . 39
3.8 NMR einer PP2-Probe mit PODIC im 16-fachen Zoom 40
3.9 NMR einer PP2-Probe 41

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU WIEN Bibliothek Your knowledge hub

3.10 ATR-Spektren des Styrol, PS und PP1 44
3.11 Vinyl-Bande von Styrol im Vergleich zu reinem und degradiertem PP . . . 45
3.12 Intensität der Vinyl-Bande bei PP2-Proben mit und ohne HX 46
3.13 Einfluss der HX-Konzentration auf die Vinyl-Bande 46
3.14 Einfluss der HX-Konzentration auf die Entwicklung der Banden 47
3.15 Verlauf der Vinyl-Bande bei Variation der HX-Konzentration 47
3.16 Verlauf der Vinyl-Bande nach Erhöhung der HX-Konzentration 48
3.17 Intensität der Vinyl-Bande nach verschiedenen Behandlungen 49
3.18 FTIR-Messungen am Heiztisch 49
3.19 FTIR-Messungen eines KBr-Presslings am Heiztisch 50
3.20 Intensität der Vinyl-Bande bei Proben ohne Styrol 51
3.21 Auswertung der Höhe der Vinyl-Bande in der Software OPUS 51
3.22 Untersuchung der charakteristischen PS-Banden in den Proben 53
3.23 Einfluss der Messstelle auf die Spektren von PP/PS-Blends 54
3.24 Einfluss der PS-Menge auf die PS-Banden in PP/PS-Blends 55
3.25 ATR-Spektren von HX, Styrol und PS 55
3.26 Verlauf der 1600 und 1630 cm^{-1}-Banden bei PP2-Proben mit 5 wt% Styrol 56
3.27 REM eines Blends mit 50 % PP2 und 50 % PS 57
3.28 REM eines Blends mit 95 % PP2 und 5 % PS 57
3.29 REM einer Schlagzug-Probe aus reinem PP2 58
3.30 REM einer Probe mit 0.15 wt% HX 58
3.31 REM einer Probe mit 0.58 wt% HX 58
3.32 REM einer Probe mit 1.6 wt% HX 59
3.33 REM einer Schlagzug-Probe mit 1.6 wt% HX 59
3.34 NMR einer PP2-Probe mit HX und Styrol im 16-fachen Zoom [54] 60
3.35 NMR einer PS-Probe [64] 60
3.36 TGA-Messungen; isothermes Halten bei 150 °C 61
3.37 FTIR-Spektren von PP Homo-, Random-, und Blockcopolymeren 63
3.38 Dehnrheologie der 5 % PE-Blends ohne und mit PODIC 64
3.39 Dehnrheologie der 10 % PE-Blends ohne und mit PODIC 65
3.40 Frequenzsweep der Blends mit 5 % PE 65
3.41 Frequenzsweep der Blends mit 10 % PE 66
3.42 Frequenzsweep der Blends mit 50 % PE 66
3.43 Zugversuche von Proben mit und ohne PODIC bei 80 °C 67
3.44 Dehnrheologie der 5 % PE-Blends ohne und mit HX+Styrol 67
3.45 Dehnrheologie der 10 % PE-Blends ohne und mit HX+Styrol 68
3.46 Frequenzsweep der mit HX und Styrol modifizierten Blends mit 5 % PE . . 68
3.47 Frequenzsweep der mit HX und Styrol modifizierten Blends mit 10 % PE . 69
3.48 Frequenzsweep des PP2 69
3.49 Frequenzsweep der mit HX modifizierten Blends mit 5 % PE 70
3.50 Frequenzsweep der mit HX modifizierten Blends mit 10 % PE 70
3.51 Frequenzsweep der mit HX modifizierten Blends mit 50 % PE 71
3.52 Frequenzsweep der bei 190 °C extrudierten und mit HX modifizierten 10 % PE-Blends, gemessen bei 180°C 72
3.53 Zugversuche von PP2 und eines 5 % PE-Blends bei 80 °C 73
3.54 Zugversuche von PE und eines 10 % PE-Blends bei 80 °C 73

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

3.55 Zugversuch eines 10 % PE-Blends mit HX und Styrol bei 80 °C 74
3.56 Zugversuch eines 10 % PE-Blends bei 80 °C 75

A.1 FTIR-Spektrum mit Zuordnung der Banden des PP [30] 89
A.2 FTIR-Spektrum mit Zuordnung der Banden des PE [30] 90
A.3 FTIR-Spektrum mit Zuordnung der Banden des PS [30] 91
A.4 Einfluss der HX-Konzentration auf die Vinyl-Bande bei PP2-Proben mit 10 wt% Styrol 92
A.5 NMR einer PP2-Probe mit 1 wt% PODIC 94
A.6 NMR einer PP2-Probe mit 0.58 wt% HX und 5 wt% Styrol 95

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU WIEN Bibliothek Your knowledge hub

Tabellenverzeichnis

2.1 Eigenschaften des PP HC600TF (PP1) 12
2.2 Eigenschaften des PP HA104E (PP2) 13
2.3 Eigenschaften des PP BA110CF 13
2.4 Eigenschaften des PP RD208CF 13
2.5 Eigenschaften des PE GF4750 14
2.6 Eigenschaften des PS GP 152 14
2.7 Eigenschaften des HX 15
2.8 Eigenschaften des PODIC 15
2.9 Temperatureinstellungen des Einschneckenextruders 17
2.10 Einstellungen der Heizpresse für Extrudertemperatur-Profile 1 und 4 . . . 18
2.11 Einstellungen der Heizpresse für Extrudertemperatur-Profile 2 und 3 . . . 18
2.12 Verwendetes Gerät und Einstellungen für die FTIR-Messungen 21
2.13 Verwendetes Gerät und Einstellungen für die TGA-Messungen 24
2.14 Einstellungen für die Scherrheologie 28
2.15 Verwendetes Gerät und Einstellungen für die Dehnrheologie 30
2.16 Maße der Probekörper für die Zugversuche bei 80 °C 33
2.17 Einstellungen für die temperierten Zugversuche 34

3.1 Thermische Nachbehandlungen von Proben 48

A.1 Einstellungen für die NMR-Messungen 93

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU WIEN Bibliothek Your knowledge hub

Anhang

A

Wellenzahl-Bereich	Zuordnung
2975-2950 cm^{-1}	CH_3 asymmetrische Streckschwingung
2940-2915 cm^{-1}	CH_2 asymmetrische Streckschwingung
2885-2865 cm^{-1}	CH_3 symmetrische Streckschwingung
2870-2840 cm^{-1}	CH_2 symmetrische Streckschwingung
1480-1440 cm^{-1}	CH_2 Deformationsschwingung
1465-1440 cm^{-1}	CH_3 Deformationsschwingung
1390-1370 cm^{-1}	CH_3 Deformationsschwingung
1360-1320 cm^{-1}	CH Deformationsschwingung
1170-1160 cm^{-1}	CH_3 Kombination Deformationsschwingung / Kippen
1000-950 cm^{-1}	CH_3 Kombination Deformationsschwingung / Pendeln
825-790 cm^{-1}	CH_2 Kombination Deformationsschwingung / Pendeln

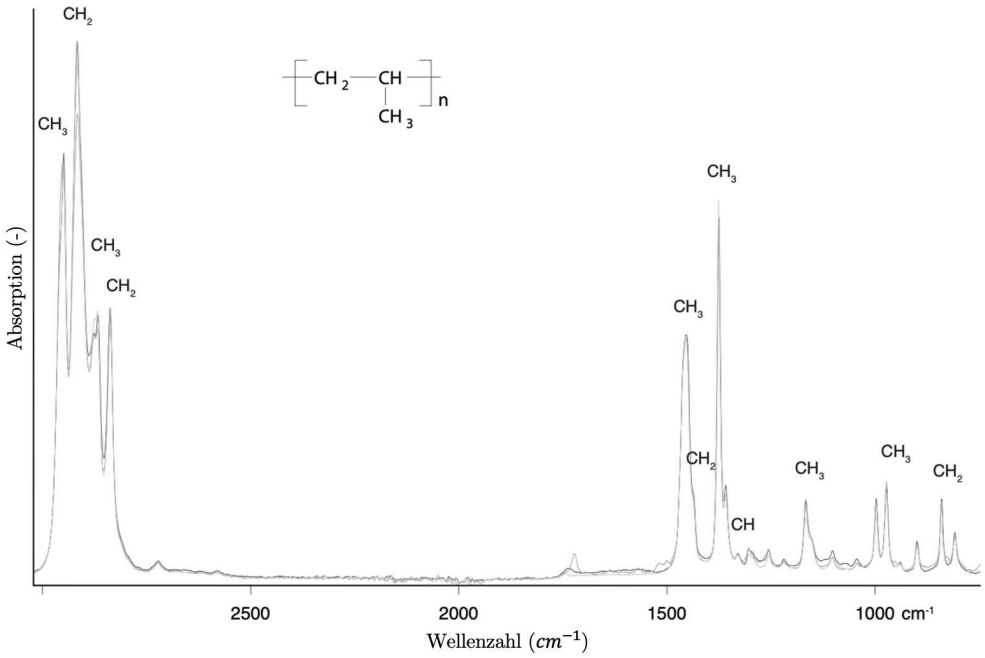


Abbildung A.1: FTIR-Spektrum mit Zuordnung der Banden des PP [30]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Wellenzahl-Bereich	Zuordnung
2975-2950 cm^{-1}	CH_3 asymmetrische Streckschwingung
2940-2915 cm^{-1}	CH_2 asymmetrische Streckschwingung
2870-2840 cm^{-1}	CH_2 symmetrische Streckschwingung
1480-1440 cm^{-1}	CH_2 Deformationsschwingung
1465-1440 cm^{-1}	CH_3 asymmetrische Deformationsschwingung
1390-1370 cm^{-1}	CH_3 symmetrische Deformationsschwingung
732-728 cm^{-1}	CH_2 Pendeln
722-712 cm^{-1}	CH_2 Pendeln

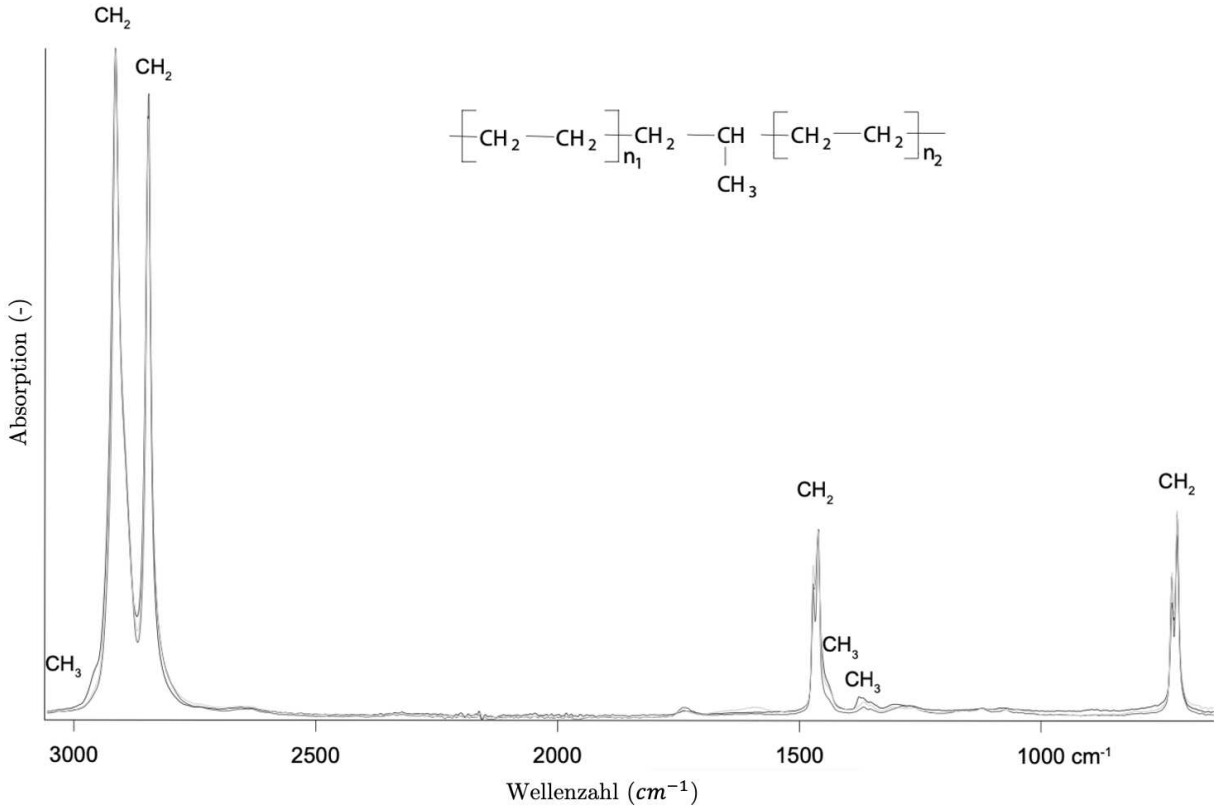


Abbildung A.2: FTIR-Spektrum mit Zuordnung der Banden des PE [30]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Wellenzahl-Bereich	Zuordnung
3090-3070 cm^{-1}	Ring - CH Streckschwingung
3065-3045 cm^{-1}	Ring - CH Streckschwingung
3030-3020 cm^{-1}	Ring - CH Streckschwingung
2940-2915 cm^{-1}	CH_2 asymmetrische Streckschwingung
2870-2840 cm^{-1}	CH_2 symmetrische Streckschwingung
1615-1590 cm^{-1}	Ring Vibration/C=C Streckschwingung
1590-1575 cm^{-1}	Ring Vibration/C=C Streckschwingung
1510-1485 cm^{-1}	Ring Vibration/C=C Streckschwingung
1465-1440 cm^{-1}	Ring Vibration/C=C Streckschwingung
1035-1010 cm^{-1}	Ring - =C ebene Deformationsschwingung
910-900 cm^{-1}	Ring - CH nicht-ebene Deformationsschwingung
770-730 cm^{-1}	Ring - nicht-ebene Deformationsschwingung
710-690 cm^{-1}	Ring - CH nicht-ebene Deformationsschwingung
560-530 cm^{-1}	Ring - nicht-ebene Deformationsschwingung

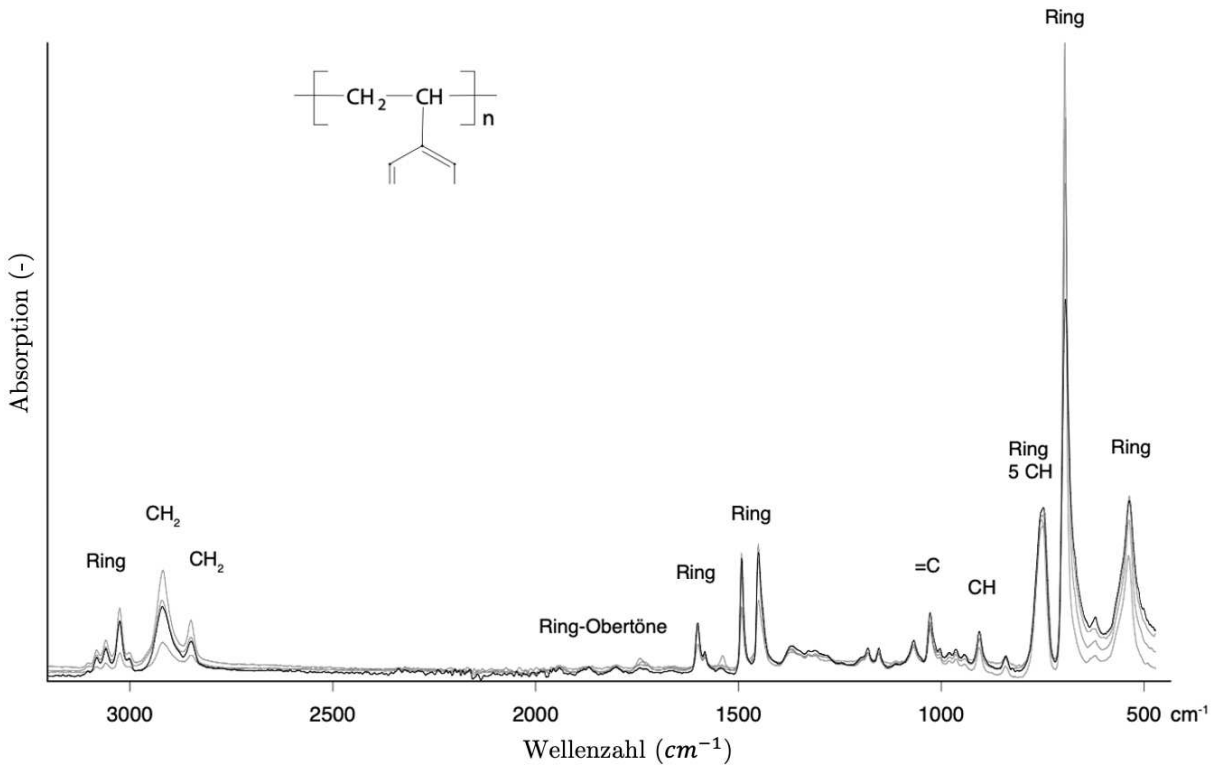
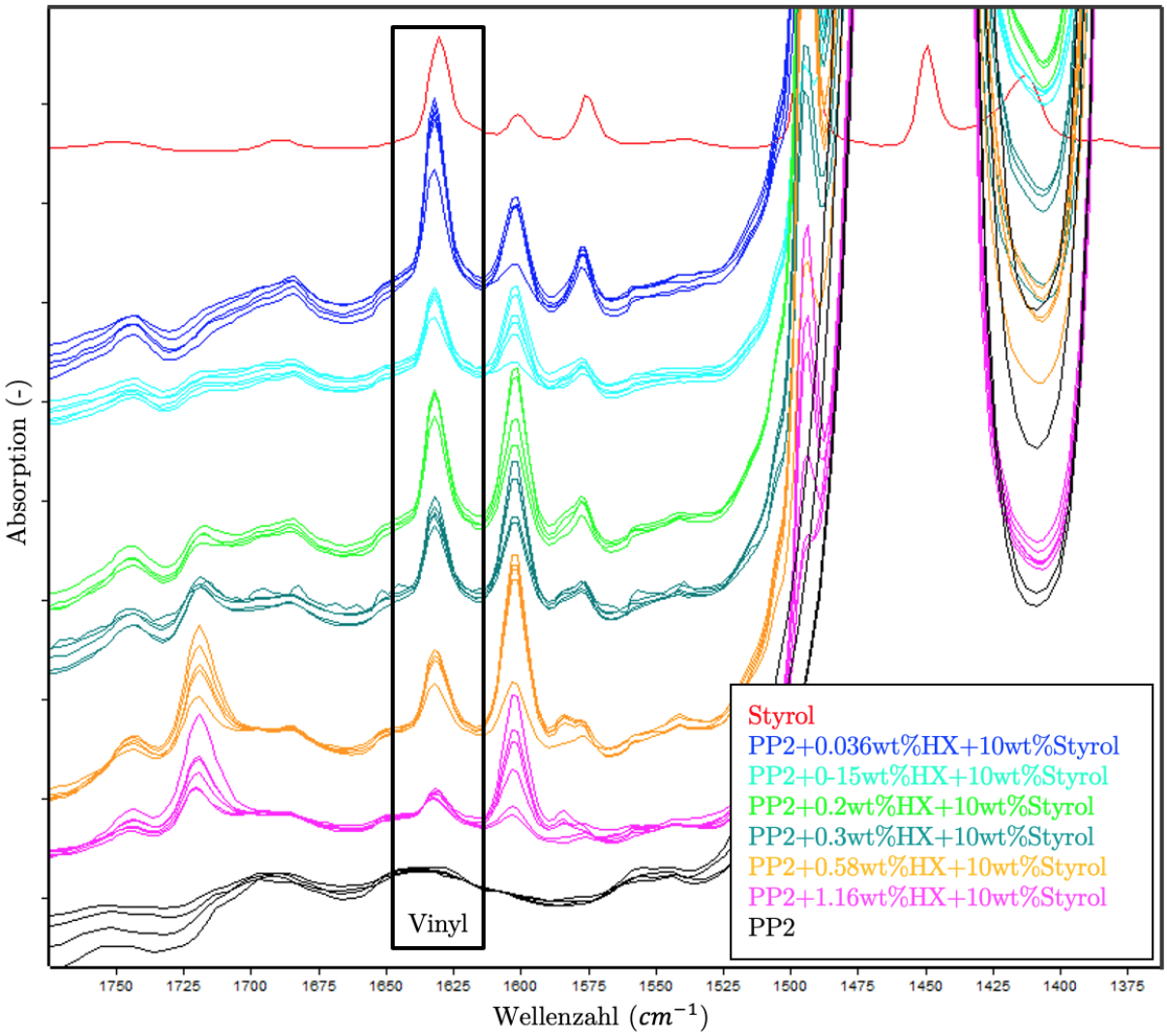


Abbildung A.3: FTIR-Spektrum mit Zuordnung der Banden des PS [30]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.



Anmerkung: die Spektren wurden zur besseren Veranschaulichung vertikal verschoben.

Abbildung A.4: Einfluss der HX-Konzentration auf die Vinyl-Bande bei PP2-Proben mit 10 wt% Styrol

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU WIEN Bibliothek Your knowledge hub

Tabelle A.1: Einstellungen für die NMR-Messungen

	Acquisition parameters	
TIME	Time	10.48 h
PULPROG	Pulse program used for the acquisition	cp
SOLVENT	Sample solvent	None
DS	Number of dummy scans	0
SWH	Spectral width	37037.35 Hz
FIDRES	FID resolution	36.168980 Hz
AQ	Time to acquire one scan	0.0276480 sec
RG	Receiver gain	32
DW	Dwell time	13.5 microsec
DE	Pre-scan delay	6.75 microsec
TE	Demand temperature on the temperature unit	298 K
D1	Relaxation delay	4 sec
SFO1	Irradiation (carrier) frequency for channel f1	125.7942549 MHz
NUC1	Nucleus for frequency channel f1	13C
P15	Array of pulse lengths	3000 microsec
SFO2	Irradiation (carrier) frequency for channel f2	500.222 MHz
NUC2	Nucleus for frequency channel f2	1H
CNST21	Array of constants used in pulse programs	1
CPDPRG	Names of CPD programs	spinal64
P3	Array of pulse lengths	2.5 microsec
PCPD2	Array of CPD pulse lengths	4.8 microsec
SPNAM	Shaped pulse definition	ramp50100.100
SPOAL0	Phase alignment	0.5
SPOFFS0	Shaped pulse frequency offset	0 Hz
	Processing parameters	
SF	Spectral reference frequency	125.7804290 MHz
WDW	Window multiplication mode	EM

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU WIEN Bibliothek Your knowledge hub

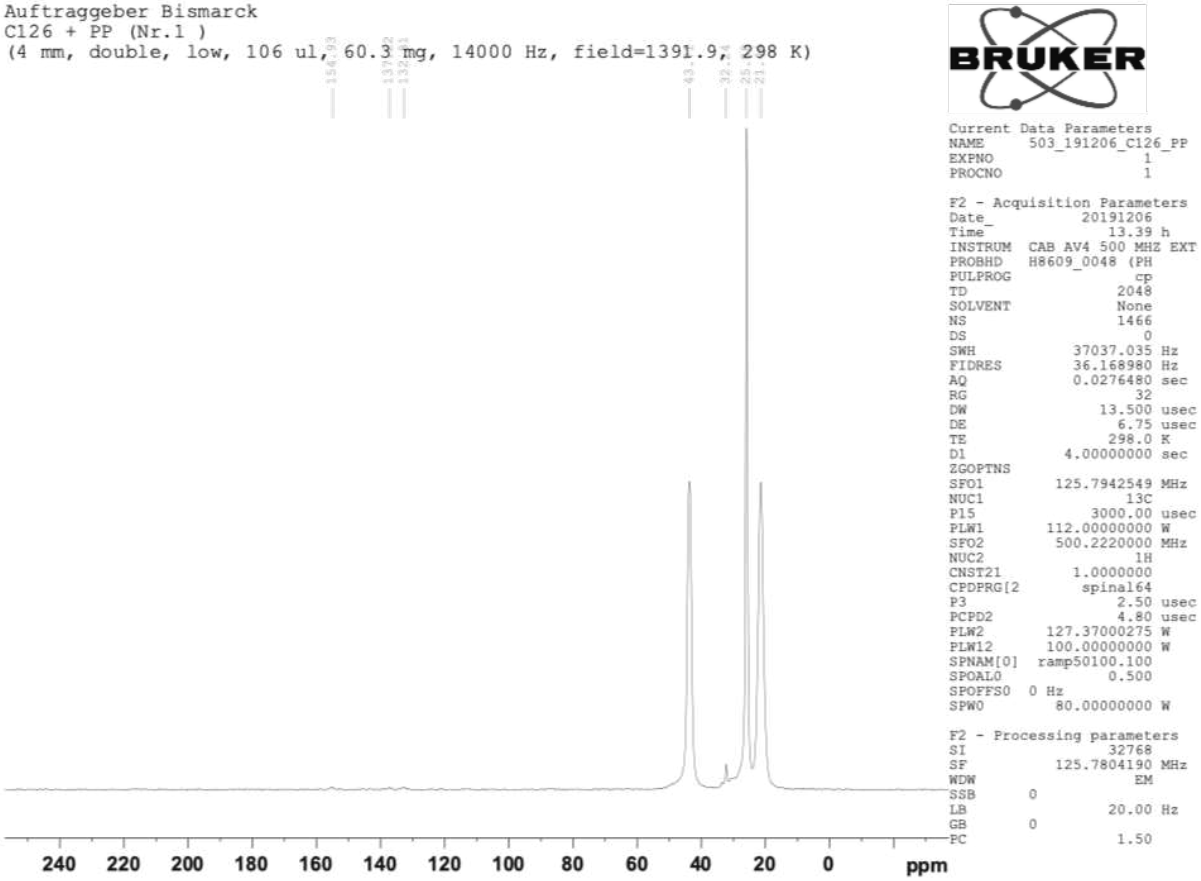


Abbildung A.5: NMR einer PP2-Probe mit 1 wt% PODIC

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

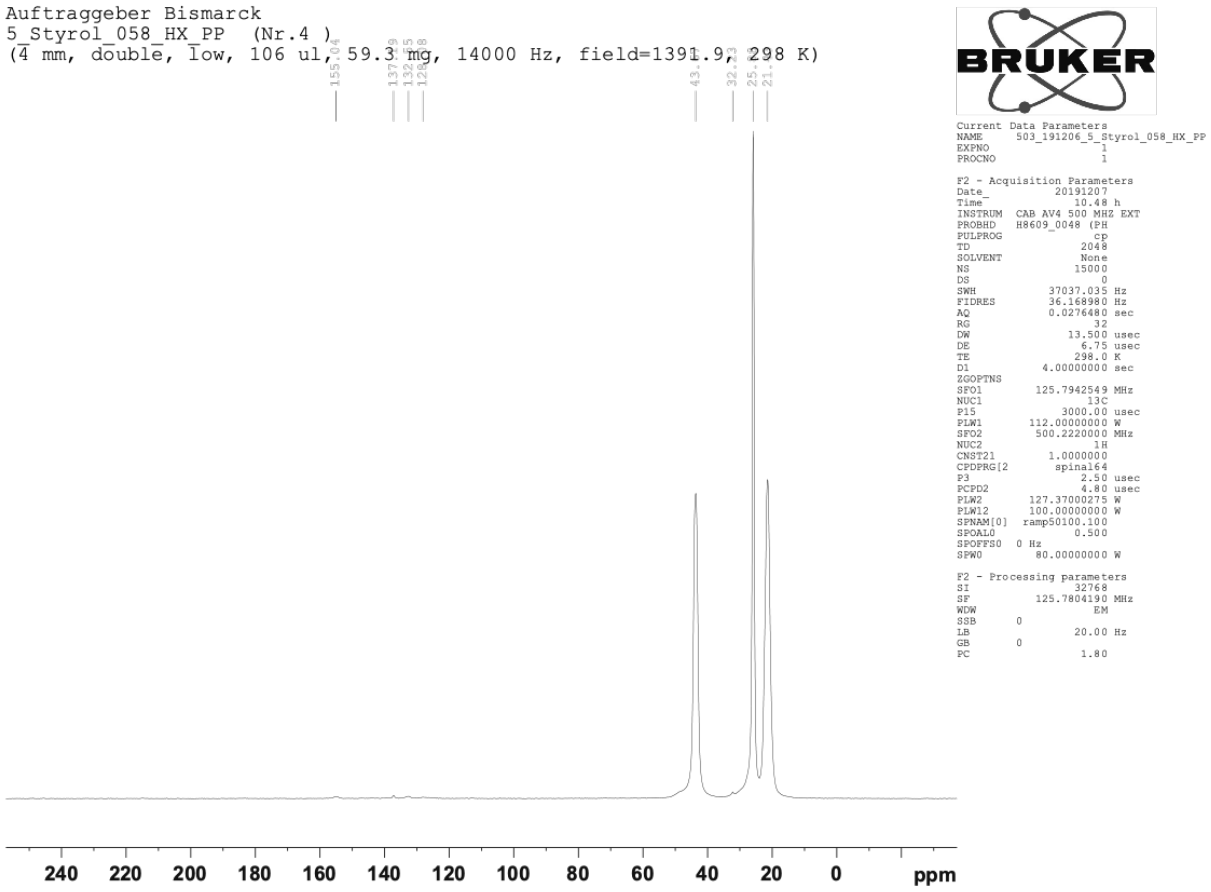


Abbildung A.6: NMR einer PP2-Probe mit 0.58 wt% HX und 5 wt% Styrol

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar.
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek WIEN Your knowledge hub