

Phasenverhalten von Polyethylen in Mischsystemen

Dissertation

Zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Matthias Schnell

geboren in Limburg an der Lahn

Mainz 2003

Tag der mündlichen Prüfung:

14. Mai 2003

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Phasenverhalten von Polyethylen (PE) in nicht-reaktiven und in reaktiven Systemen.

Von drei eng verteilten Polyethylenen ($M_w = 6,4, 82$ bzw. 380 kg mol^{-1}) in n-Hexan sowie für das System 2,2-Dimethylbutan / PE 82 wurde die Entmischung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, dem Druck und der Temperatur experimentell bestimmt. Die Modellierung der Trübungskurven erfolgte nach der Theorie von Sanchez und Lacombe. Dieser Ansatz beschreibt die Ergebnisse qualitativ und kann in einem engen Temperatur- und Druckbereich für gegebenes Molekulargewicht die kritische Temperatur und den kritischen Druck quantitativ vorhersagen. Durch Extrapolation der kritischen Temperatur der verschiedenen Lösungen von PE in n-Hexan auf unendliches Molekulargewicht nach Shultz-Flory wurde im Druckbereich von 20 bis 100 bar und im Temperaturbereich von 130 bis 200 °C eine Grenzlinie bestimmt. Diese Linie trennt unabhängig vom Molekulargewicht des Polymers und der Zusammensetzung der Mischung das Zweiphasengebiet vom homogenen Bereich.

Im Fall des Mischlösungsmittels n-Hexan / 2,2-Dimethylbutan wurde für eine annähernd kritische Polymerkonzentration die Abhängigkeit der Entmischungsbedingungen von der Zusammensetzung untersucht. Durch einfache Erweiterung der Sanchez-Lacombe-Theorie und Einführen eines Fitparameters konnte das ternäre System beschrieben werden.

An einer breit verteilten PE-Probe wurden Experimente zur Fraktionierung von PE in n-Hexan durchgeführt. Die Analyse der in den koexistenten Phasen enthaltenen Polymere lieferte Informationen über die Konzentration und die Molekulargewichtsverteilung des PE in diesen Phasen sowie die kritische Zusammensetzung der Mischung.

Von verschiedenen PE-Lösungen ($M_w = 0,5 \text{ kg mol}^{-1}$) wurde die polymerisationsinduzierte Phasenseparation in Isobornylmethacrylat mit und ohne Vernetzer untersucht. Mit 15 Gew.-% PE und in Abwesenheit von Vernetzer findet die Entmischung erst bei hohen Umsätzen statt. Die Charakterisierung der resultierenden Proben zeigte, dass sich etwas mehr als 5 Gew.-% PE im Polyisobornylmethacrylat lösen. Die Glasübergangstemperaturen der Polymermischungen steigen mit steigender Vernetzer- und sinkender Polyethylenkonzentration. Bei Proben mit 15 Gew.-% PE zeigte sich folgendes: 5 Gew.-% Vernetzer führen zu großen PE-Bereichen (150 - 200 nm) in der Matrix und der Kristallinitätsgrad ist gering. Bei der Polymermischung mit 10 Gew.-% Vernetzer bilden sich sehr kleine Polyethylenkristalle (< 80 nm) und der Kristallinitätsgrad ist hoch. Ohne Vernetzer hängt der Kristallinitätsgrad - wie bei reinem PE - von der Abkühlrate ab, mit Vernetzer ist er von ihr unabhängig.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	3
2 Theoretischer Teil.....	5
2.1 <i>Thermodynamik von Polymerlösungen.....</i>	5
2.2 <i>Systeme mit molekular einheitlichen Komponenten</i>	7
2.3 <i>Quasibinäre Systeme.....</i>	13
2.4 <i>Charakteristische Übergänge in Polymeren.....</i>	15
2.5 <i>Durchdringungsnetzwerke</i>	19
2.6 <i>Polymerisationsinduzierte Phasenseparation (PIPS).....</i>	19
3 Polyethylen in nicht-reaktiven Systemen	28
3.1 <i>Experimentelles.....</i>	28
3.1.1 <i>Substanzen</i>	28
3.1.2 <i>Apparaturen und Methoden</i>	29
3.2 <i>Entmischung von eng verteiltem PE in C₆-Alkanen.....</i>	35
3.2.1 <i>PE in n-Hexan</i>	35
3.2.2 <i>PE in reinem DMB sowie dem Mischlösungsmittel DMB / n-Hexan</i>	55
3.3 <i>Fraktionierung von breit verteiltem PE in n-Hexan.....</i>	69
4 Polyethylen in reaktiven Systemen	79
4.1 <i>Experimentelles.....</i>	79
4.1.1 <i>Substanzen</i>	79
4.1.2 <i>Synthese</i>	82
4.1.3 <i>Apparaturen.....</i>	83
4.2 <i>Ergebnisse.....</i>	91
4.2.1 <i>Polymerisation mit BPO</i>	93
4.2.2 <i>Polymerisation mit DCPO</i>	102
4.2.3 <i>Extraktion der Polymermischungen mit 15 % Polyethylen.....</i>	118

4.3	<i>Diskussion</i>	120
4.3.1	Glasübergangstemperatur.....	120
4.3.2	Kristallinitätsgrad.....	124
4.3.3	Proben bei Raumtemperatur und ternäres Phasendiagramm	128
4.3.4	Schlussbetrachtungen.....	130
5	Ausblick	131
6	Anhang	132
6.1	<i>Symbolverzeichnis</i>	132
6.2	<i>Tabellen</i>	134
7	Literatur	140

1 Einleitung

Polyethylen (PE) gehört zu den technisch wichtigsten Polymeren und kann nach vielfältigen Methoden hergestellt werden. Es wird sowohl ohne weitere Zusätze als auch in Mischungen mit anderen Polymeren verarbeitet. In dieser Arbeit werden zwei Aspekte untersucht: Der erste Teil beschäftigt sich mit dem Lösungsverhalten von PE, der zweite Teil charakterisiert die Eigenschaften einer Mischung von PE mit Polyisobornylmethacrylat.

Es gibt Verfahren, bei welchen PE in Lösung hergestellt wird. In einem Fall werden dazu niedermolekulare Alkane verwendet, dabei wird das Monomer unter erhöhtem Druck und Temperatur umgesetzt¹. Das System zeigt dabei eine Mischungslücke. Es ist daher von Interesse, Vorhersagen über die Abhängigkeit der Ausdehnung dieser Mischungslücke von Druck und Temperatur treffen zu können. Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe von Messungen sowie einer geeigneten Theorie das Verhalten von PE in einem niedermolekularen Alkan zu beschreiben. Da bei der PE-Herstellung unterschiedliche Lösungsmittel eingesetzt werden können, soll der Einfluss ihres räumlichen Baus mit berücksichtigt werden. Aufgrund des schwierig vorhersagbaren Verhaltens von breit verteilten Polymeren in Lösung ist es zweckmäßig, zunächst eng verteilte Polymere in einem Ein-Komponenten-Lösungsmittel zu untersuchen und deren Phasenverhalten mit einer geeigneten Theorie zu beschreiben.

Aus diesem Grund wurden drei eng verteilte Polyethylene mit niedrigem, mittlerem und hohem Molekulargewicht gewählt. Über Lösungen von annähernd monodispersen Polyethylen in Butan und Pentan liegen bereits umfassende Daten vor², daher wurde in dieser Arbeit n-Hexan gewählt. Um den Einfluss der Sterik des Lösungsmittels zu untersuchen, sollte das Phasenverhalten einer PE-Probe in einem weiteren C₆-Lösungsmittel sowie Mischungen aus diesem mit n-Hexan erforscht werden. Es wurde 2,2-Dimethylbutan ausgesucht, da es sich durch seinen räumlichen Aufbau von n-Hexan stark unterscheidet.

Es gibt verschiedene Theorien zur Modellierung von Mischungslücken in Abhängigkeit von Temperatur und Druck. Ein Beispiel für eine solche Theorie ist die Sanchez-Lacombe-Theorie, diese wurde hier zur Berechnung herangezogen.

Nach der Herstellung des technischen Produkts soll oftmals von dem synthetisierten, breit verteilten PE eine Fraktion mit überwiegend kurzen oder überwiegend langen Ketten abgetrennt werden, um ein Material mit bestimmten Eigenschaften zu erhalten. Dies kann durch Absenken des Druckes in die Mischungslücke und anschließende Phasenseparation geschehen. Aus diesem Grund sollte von einem PE mit hoher Polydispersität in n-Hexan dessen Molekulargewichtsverteilungen nach erfolgter Phasenseparation in den Fraktionen untersucht werden.

Polymermischungen (oft auch als Polymerblends bezeichnet) besitzen vielfältige Anwendungsmöglichkeiten und können auf viele verschiedenartige Weisen hergestellt werden. Die Synthese von Kunststoffen mit speziellen Eigenschaften erfolgt gegenwärtig meist durch Copolymerisation von bereits bekannten Monomeren und / oder durch Mischen von Polymeren, weniger dagegen über eine Polymerisation neu entwickelter Monomere. Zur Veränderung der Stoffeigenschaften von Polymeren werden diese oft mit 2 bis 50 Gew.-% Thermoplast (chemisch unvernetztes Polymer) gemischt; in diesem Fall wird die zweite Komponente Modifikator genannt³. Der Modifikator wird zugegeben, um z. B. die Zähigkeit eines Polymernetzwerkes zu erhöhen, die Morphologie zu variieren, ineinandergreifende mikroporöse Strukturen zu ändern oder thermische Spannungen zu verringern. Ein weites Anwendungsgebiet für modifizierte Duroplaste bilden polymer-dispergierte Flüssigkristalle⁴.

Copolymere, bestehend aus Polyolefinen und bicyclischen Monomeren, sind von allgemeinem technischen Interesse und haben große Bedeutung für den Einsatz verschiedener spezieller Materialien, insbesondere medizinischer Einwegartikel wie Spritzen, Küvetten, Flaschen, Verpackungsmaterialien für Pharmazeutika wie Blisterverpackungen, Beutel, optische Artikel wie Linsen, Anzeigen, optische Speicherartikel^{5,6}. Ein technisches Copolymer aus Norbornen und Ethylen befindet sich seit wenigen Jahren auf dem Markt und wird erst seit kurzem in großtechnischem Maßstab produziert⁷. Im zweiten Teil der Arbeit wurde untersucht, ob eine Polymermischung aus zwei Homopolymeren hergestellt werden kann, deren Monomereinheiten denen eines solchen Copolymers ähnlich sind.

Die Bildung einer solchen Polymermischung kann z. B. dadurch erfolgen, dass der Modifikator im Monomer der ersten Komponente zunächst gelöst oder mit diesem gemischt wird und dieses anschließend mit Hilfe eines Starters (und eventuell in Anwesenheit eines Vernetzers) polymerisiert wird. Falls der Modifikator im entstehenden Polymer unlöslich ist und die Mischung während der Polymerisationsreaktion phasensepariert, spricht man hier von reaktions- oder polymerisationsinduzierter Phasenseparation³ (PIPS), welche aufgrund der begrenzten Mischbarkeit eintritt; somit wird eine mehrphasige Polymermischung als Endprodukt erhalten. Die gewünschten Eigenschaften werden z. B. durch Variation der Konzentration, der Reaktionsbedingungen oder den Einsatz von ein oder mehreren Vernetzern erhalten.

Die polymerisationsinduzierte Phasenseparation von PE in verschiedenen (Meth)acrylaten (oder Copolymeren mit (Meth)acrylaten) und die daraus resultierenden Polymermischungen wurde bisher umfassend erforscht⁸⁻¹⁹, allerdings nicht die eines (Meth)acrylates mit bicyclischem Ringsystem. Daher sollte als Monomer Isobornylmethacrylat gewählt und die PIPS von PE in diesem Monomer erforscht werden.

Die meisten Experimente zur PIPS wurden an der Universidad Nacional de MDP, Facultad de Ingeniería, Mar del Plata, Argentinien durchgeführt.

2 Theoretischer Teil

2.1 Thermodynamik von Polymerlösungen

Bei der Herstellung und Verarbeitung von Polymeren werden diese oft in niedermolekularen organischen Lösungsmitteln (LM) gelöst^{1,20-22}. Bei solchen binären Systemen ist das Vorliegen einer homogenen Lösung von Interesse, welche nicht spontan oder nach kurzer Zeit entmischt und dann zu einem mehrphasigen System separiert. Zur thermodynamischen Beschreibung von Mischungen unter isothermen und isobaren Bedingungen ist es zweckmäßig, die Gibbs'sche Mischungsenthalpie (G) zu betrachten, welche sich aus enthalpischen (H) und entropischen (S) Beiträgen zusammensetzt (vgl. Lehrbücher der Physikalischen Chemie). Falls diese für ein vorliegendes binäres System negativ ist, so ist dies ein notwendiges, aber nicht hinreichendes Kriterium für die Mischbarkeit.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1)$$

Die Änderung der Gibbs'schen Energie nach der Stoffmenge der Komponente i ist das chemische Potenzial μ_i dieser Komponente.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{i \neq j}} \quad (2)$$

Es sollen im Folgenden nun die Kriterien für eine Entmischung betrachtet werden, als Beispiel wird ein UCST-Systemⁱ bei einer solchen Temperatur gewählt, bei welcher dieses System bei niedrigen und hohen Konzentrationen homogen und in einem mittleren Konzentrationsbereich inhomogen ist. Liegt ein zweiphasiges System vor, so müssen die chemischen Potenziale jeder Komponente in beiden Phasen gleich sein.

$$\mu_i' = \mu_i'' \quad (3)$$

Da sich beide Phasen ' und '' im gleichen Aggregatzustand befinden, ist nur die Änderung des chemischen Potenzials aufgrund des Mischungsvorganges relevant.

$$\Delta \mu_i' = \Delta \mu_i'' \quad (4)$$

Wird nun der Verlauf der Gibbs'schen Energie eines streng binären Systems über den gesamten Konzentrationsbereich betrachtet, so müssen zwei Punkte bei zwei verschiedenen

ⁱ UCST bedeutet „Upper Critical Solution Temperature“, dt. „Obere kritische Entmischungstemperatur“. Es ist die Temperatur, oberhalb derer (über ein großes Temperaturintervall) ein binäres System über den gesamten Konzentrationsbereich homogen vorliegt.

Konzentrationen eine gemeinsame Tangente besitzen, da nur in diesem Fall die chemischen Potentiale identisch sind.

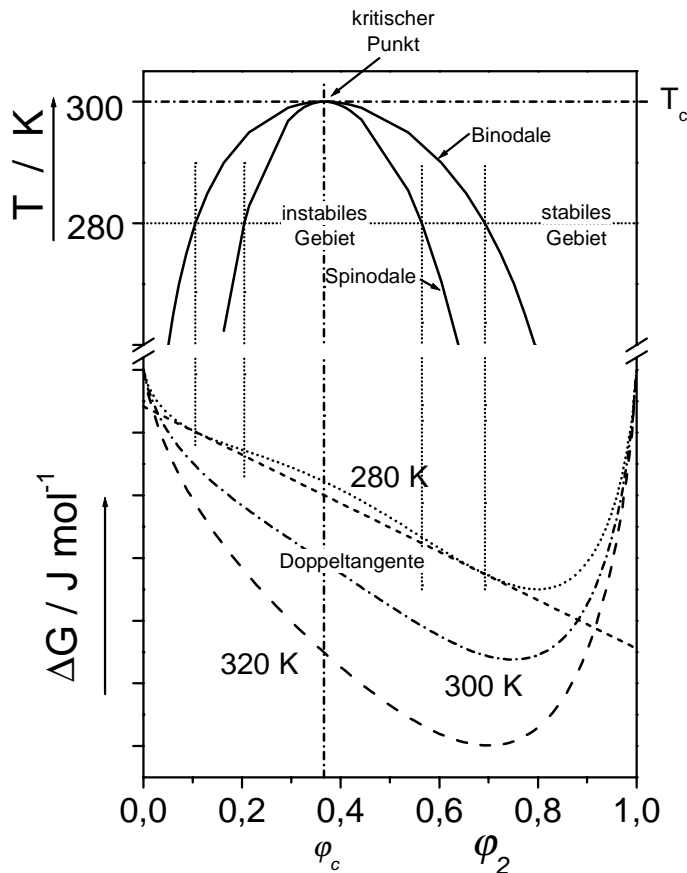


Abb. 1. Flüssig-flüssig Entmischung eines streng binären Systems (oberes Bild) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung φ_2 und dazugehöriger Verlauf der Gibbs'schen Mischungsenthalpie für drei verschiedene Temperaturen²³

Die Kurven im unteren Teil von Abbildung 1 geben die Gibbs'sche Energie für eine konstante Temperatur der homogenen Mischung wieder. Außerhalb der Binodalen (Latein: bi=zwei, nodus=Kopf, Knoten), der beiden Berührungspunkte der Doppel tangente, gibt es keinen energetisch günstigeren Zustand für das System, es verbleibt stabil im homogenen Zustand. Die Binodalendpunkte geben die Konzentrationen der koexistierenden Phasen an, die Verbindungslinie wird Konode genannt.

Bei Erreichen der Binodalen (z. B. durch Temperaturniedrigung) trübt das System ein, daher ist die Binodale bei molekular einheitlichen Systemen identisch mit der Trübungskurve. Innerhalb der Binodalen gibt es zwei Bereiche, welche durch die Spinodale getrennt werden, das metastabile und das instabile Gebiet (s. auch Kapitel über die Direktminimierung der Gibbs'schen Energie).

Im metastabilen Gebiet (dieses erreicht man bei dem gewählten UCST-System in Abbildung 1 z. B. bei einer Konzentration $\varphi_2 = 0,65$ oder $\varphi_2 = 0,15$ durch Temperaturniedrigung von 300 K (homogen) auf 280 K) sind systemspezifische Faktoren dafür verantwortlich, ob

und nach welcher Zeit das System entmischt: Eine Phasenseparation mit geringen Konzentrationsunterschieden der beiden resultierenden Phasen führt zunächst zu einer Erhöhung der Gibbs'schen Energie. Erst bei größeren Konzentrationsunterschieden wird diese kleiner als die der homogenen Mischung, die Phasenseparation erfolgt daher über Keimbildung und Wachstum.

Im instabilen Gebiet dagegen führt auch eine Phasenseparation mit geringen Konzentrationsunterschieden zu einer Erniedrigung der Gibbs'schen Energie, d. h., die homogene Mischung ist instabil bezüglich beliebig kleiner Konzentrationsschwankungen. Daher entmischt in diesem Bereich eine homogene Mischung spontan, die Phasenseparation erfolgt über Spinodalentmischung.

Die Spinodale trennt das metastabile vom instabilen Gebiet, die Spinodalbedingung lautet, dass die zweite Ableitung der Gibbs'schen Energie gleich null ist.

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial \varphi_2^2} = 0 \quad (5)$$

Binodale und Spinodale berühren sich in einem Punkt, dem kritischen Punkt, hier fallen alle vier Endpunkte (2 Binodal- und 2 Spinodalendpunkte) zusammen (Konodenlänge = 0), daher ist in diesem Punkt die dritte Ableitung der Gibbs'schen Energie gleich null.

$$\frac{\partial^3 \Delta G}{\partial \varphi_2^3} = 0 \quad (6)$$

Oberhalb der kritischen Temperatur $T_c = 300 \text{ K}$ in Abbildung 1 verschwindet der Wendepunkt in der Kurve der Gibbs'schen Energie, die Mischung ist über den ganzen Konzentrationsbereich stabil und homogen.

2.2 Systeme mit molekular einheitlichen Komponenten

Direktminimierung der Gibbs'schen Energie

In der vorliegenden Arbeit wurde die Methode der Direktminimierung der Gibbs'schen Energie zur Bestimmung von Binodalen und Spinodalen verwendet²⁴.

Bei diesem Verfahren wird der gesamte Konzentrationsbereich in n Einheiten unterteilt, im Beispiel von Abbildung 2 sind dies fünf Punkte, üblicherweise werden zu Berechnungen binärer Systeme 1000 gewählt. Das Programm prüft jeden dieser Punkte außer den beiden Randpunkten.

Spinodale. An jedem der Punkte führt das Programm eine „Testentmischung“ ΔG^\ddagger durch, welche zwei hypothetische koexistierende Phasen φ^1 und φ^2 mit gleichen Volumina liefert (in Abbildung 2 sind zwei Testentmischungen mit der gesamten Gibbs'schen Mi-

schungsenergie bei dieser Zusammensetzung und den Gesamtzusammensetzungen (o.a. = „over all“) $\varphi^{o.a.}=0,4$ und $\varphi^{o.a.}=0,8$ dargestellt). Nun wird die Gibbs'sche Energie der Testentmischung ΔG^\ddagger (Punkt auf Testkonode) mit der des hypothetischen homogenen Gesamtsystems (Punkt auf kurzgestrichelter Linie) verglichen. Die Spinodale ist dann an dem Vorzeichenwechsel der Differenz ($\Delta G - \Delta G^\ddagger$) erkennbar. Ist ΔG^\ddagger kleiner als ΔG , so liegt dieser Punkt im instabilen Gebiet, dies ist im vorliegenden Beispiel bei $\varphi^{o.a.}=0,4$. Im umgekehrten Fall, $\varphi^{o.a.}=0,8$, ist ΔG^\ddagger größer als ΔG und der Punkt liegt außerhalb des instabilen Gebiets.

Zur Berechnung ternärer Systeme rotieren die Testkonoden der Länge $1/n$ um die vorgegebene Gesamtzusammensetzung, bis das Minimum gefunden ist.

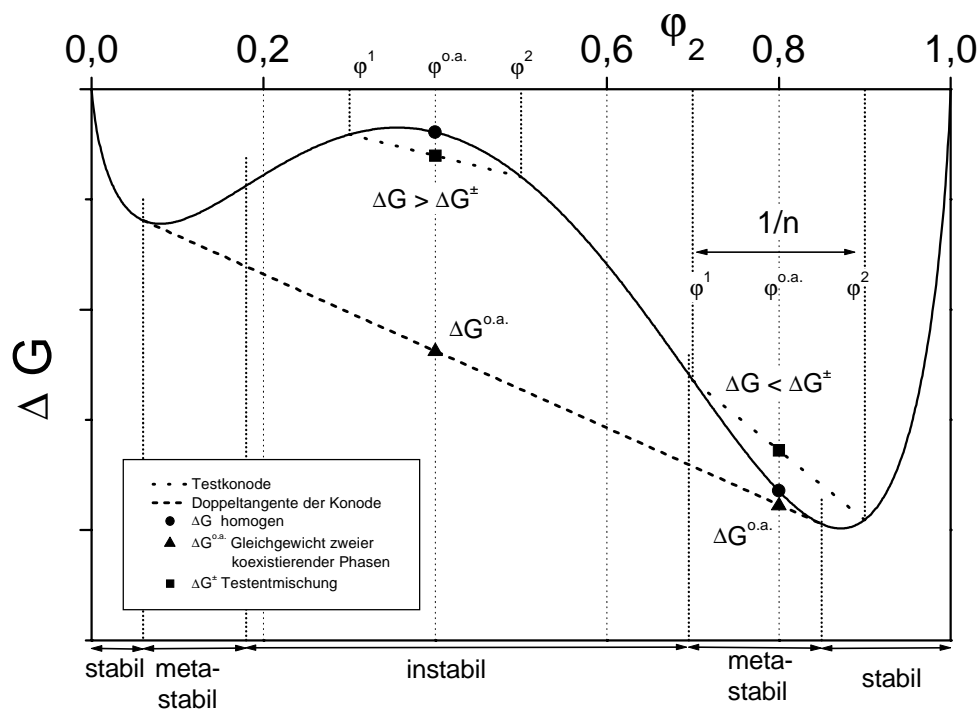


Abb. 2. Gibbs'sche Mischungsenergie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für ein binäres System²⁵

Binodale. Die Konzentrationsachse wird auch wieder in $1/n$ Bereiche unterteilt, allerdings wird mit einem Startwert, möglichst dicht an der kritischen Zusammensetzung begonnen. Die verschiedenen Parameter werden nun so lange variiert, bis die Gibbs'sche Energie $\Delta G^{o.a.}$ ihren Minimalwert erreicht, das Programm berechnet dies durch ein Iterationsverfahren. Die so ermittelten Volumenbrüche der Komponenten in beiden Phasen liegen auf den Endpunkten der Doppeltangente d. h. den Konodenendpunkten und geben somit die Punkte an, die auf der Binodalen liegen.

Bei beiden Verfahren (Berechnung der Spinodalen und Binodalen) wird ein Temperaturintervall (oder Druckintervall) vorgegeben, welches in festgesetzter Schrittweite berechnet wird.

Sanchez-Lacombe-Theorie

Um das Phasenverhalten von Polymerlösungen zu beschreiben, wurden in der Vergangenheit verschiedene Modelle entwickelt. Viele dieser theoretischen Beschreibungen wurden aufgestellt für Lösungen unter Normaldruck wie z. B. die Theorie von Flory²⁶ und Huggins²⁷. Das Phasenverhalten der in dieser Arbeit untersuchten eng verteilten Polyethylenlösungen wurde in Abhängigkeit von Druck und Temperatur ermittelt, daher muss ein Modell benutzt werden, welches auch den Druckeinfluss mit berücksichtigt. Dazu gibt es in der Literatur verschiedene Theorien, wie die Simha-Somcynsky-Theorie²⁸, das Mean-Field-Lattice-Gas-Modell^{29,30}, die Born-Green-Yvon-Theorie^{31,32}, die Theorie nach Sako-Wu-Prausnitz³³, die SAFT³⁴⁻³⁶- und PC-SAFT^{37,38}-Theorie und die Theorie nach Sanchez und Lacombe³⁹⁻⁴³ mit der Erweiterung von Sanchez und Balazs⁴⁴, welche in dieser Arbeit verwendet wird.

Sanchez und Lacombe entwickelten eine Theorie, welche sowohl für niedermolekulare Lösungen als auch für Polymerlösungen das Phasenverhalten in Abhängigkeit von Druck und Temperatur beschreiben soll. Die zugrunde liegende Idee basiert auf einem „Löchermodell“: Die Lösung wird mit Hilfe eines Gitters eingeteilt, in welchem Lösungsmittelmoleküle und Polymersegmente Gitterplätze besetzen. Da allerdings nicht alle Gitterplätze besetzt sind, gibt es auch „Löcher“, die Lösung wird daher als 3-Komponentensystem betrachtet. Bei tiefen Temperaturen und hohen Drücken weist das System nur wenige Löcher auf, bei Temperaturanstieg und/oder Druckabfall steigt die Anzahl der Löcher, d. h., das Volumen ist eine Funktion der Lochkonzentration und somit von T und p abhängig.

Reinstoff. Reduzierte Größen werden mit einer Schlangenlinie über den Buchstaben gekennzeichnet, die Reduktionsparameter mit einem Stern. Mit Hilfe folgender Zustandsgleichung wird das reine Lösungsmittel mit Dichte ρ bei einem Druck P beschrieben:

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T} \left[\ln(1 - \tilde{\rho}) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \tilde{\rho} \right] = 0 \quad (7)$$

In einem System mit N Molekülen der Molmasse M besetzt jedes Molekül r Gitterplätze, d. h., r ist die Anzahl der Segmente der Moleküle, die je einen Gitterplatz besetzen können. Ein Molekül wird also als „ r -mer“ betrachtet.

Mit Hilfe eines Programmesⁱ werden PVT-Daten eines Reinstoffes (sowohl niedermolekulares Lösungsmittel als auch Polymer, für ein hochmolekulares Polymer vereinfacht sich die Gleichung wegen $r \rightarrow \infty$) im untersuchten Temperatur- und Druckbereich an diese Gleichung angepasst, d. h., die PVT-Daten werden durch drei Reduktionsparameter mit Hilfe von Gleichung 7 beschrieben. Diese Reduktionsparameter werden durch alle PVT-Daten mit möglichst kleinem Fehler angepasst. Der Reduktionsparameter für den Druck ist der charakte-

ⁱ Das Programm wurde von R. Horst auf der Grundlage von zwei Veröffentlichungen^{45,46} geschrieben

ristische Druck P^* , für die Temperatur ist dieser die charakteristische Temperatur T^* und für die Dichte die Massendichte ρ^* .

Es gilt:

$$\tilde{T} = T/T^*; \quad T^* = \varepsilon^*/k \quad (8)$$

$$\tilde{P} = P/P^*; \quad P^* = \varepsilon^*/v^* \quad (9)$$

$$\tilde{v} = \frac{1}{\tilde{\rho}} = \frac{V}{V^*}; \quad V^* = Nr v^* \quad (10)$$

$$RT^* \cdot \frac{\rho^*}{P^*} = v^* \rho^* = \frac{M}{r} \quad (11)$$

$$\frac{P^* v^*}{RT^*} = 1 \quad (12)$$

k ist die Boltzmannkonstante, v^* das Volumen eines Gitterplatzes und ε^* die Segment-Kontaktenergie, welche nach den Gleichungen 8 und 9 gegeben ist durch

$$\varepsilon^* = kT^* = P v^* \quad (13)$$

Binäre Mischungen. In einer Mischung, bestehend aus zwei Komponenten, sind T_i^* , P_i^* und die Molmasse M_i der beiden Reinkomponenten gegeben.

Die Segment-Kontaktenergie ε_{12}^* der Mischung wird gleich dem geometrischen Mittel der beiden Werte der Reinstoffe gesetzt:

$$\varepsilon_{12}^* = \sqrt{\varepsilon_1^* \varepsilon_2^*} \quad \text{mit } \varepsilon_i^* = kT_i^* \quad (14)$$

v^* , das mittlere dichtgepackte Volumen eines Segmentes, ist identisch für beide Komponenten und kann daher als die Summe beschrieben werden:

$$v^* = \sum_{i=1}^2 \phi_i^0 v_i^* \quad (15)$$

mit

$$v_i^* = \frac{\varepsilon_i^*}{P_i^*} \quad (16)$$

$$\phi_i^0 = \frac{r_i^0 x_i}{r} \quad (17)$$

$$r_i^0 = \frac{M_i}{\rho_i^* v_i^* N_L} \quad (18)$$

$$r = \sum_{i=1}^2 x_i r_i^0 \quad \text{mit} \quad x_i = \frac{\phi_i}{r_i^0 v_i^* \cdot \sum_{i=1}^2 \phi_i \cdot \frac{1}{r_i^0 v_i^*}}; \quad \sum_{i=1}^2 x_i = 1 \quad (19)$$

ϕ_i ist der Volumenbruch und x_i der Molenbruch der Komponente i , und r ist die mittlere Anzahl von Segmenten pro Molekül. Die Beziehung zwischen der Anzahl von Segmenten pro Molekül i in der Mischung, r_i , und die des Reinzustandes r_i^0 ist gegeben durch

$$r_i = r_i^0 \frac{v_i^*}{v} \quad (20)$$

Zur Bestimmung der Binodalen und Spinodalen muss die Gibbs'sche Energie der Mischung berechnet werden. Die Segment-Kontaktenergie ε_{12}^* wird nach Gleichung (14) in folgender Form berechnet:

$$\varepsilon_{12}^* / k = \sqrt{T_1^* T_2^*} \quad (21)$$

Die Gibbs'sche Energie pro Segment (gekennzeichnet mit einem Doppelstrich über dem Symbol) lässt sich mit Hilfe der vorhergehenden Gleichungen schreiben als⁴¹

$$\overline{\overline{G}}_M = \frac{G_M}{rN} = \varepsilon^* \left\{ -\tilde{\rho} + \tilde{P}\tilde{v} \left[(1-\tilde{\rho})\ln(1-\tilde{\rho}) + \frac{\tilde{\rho}}{r} \ln \tilde{\rho} \right] + \tilde{T} \left[\frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 \right] \right\} \quad (22)$$

mit

$$N = \sum_{i=1}^2 N_i \quad (23)$$

rN ist die Gesamtanzahl an Segmenten, wobei

$$\varepsilon^* = \phi_1^2 \cdot \varepsilon_1^* + \phi_2^2 \cdot \varepsilon_2^* + 2\phi_1\phi_2\varepsilon_{12}^* \quad (24)$$

gilt. Darüber hinaus hängt die maximale Dichte ρ^* der Mischung mit den Werten der Reinstoffe wie folgt zusammen:

$$\rho^* = 1 / \left(\sum_{i=1}^2 \frac{m_i}{\rho_i^*} \right) \quad (25)$$

mit dem Gewichtsbruch

$$m_i = \frac{x_i M_i}{\sum_{i=1}^2 x_i M_i} \quad (26)$$

In dieser Form beinhaltet die Sanchez-Lacombe-Theorie keinen anpassbaren Parameter und kann viele binäre Systeme gut darstellen. Zur Erweiterung der Anzahl der beschreibbaren Systeme wurden von Sanchez und Lacombe systemspezifische, anpassbare Parameter zusätzlich eingeführt und eine Gleichung für die Gibbs'sche Energie aufgestellt. Sie lautet

$$\frac{\bar{G}_M}{rN} = \frac{G_M}{rN} = \varepsilon^* \left\{ -\tilde{\rho} + \tilde{P}\tilde{v} + \tilde{T} \left[(\tilde{v}-1) \ln(1-\tilde{\rho}) + \frac{1}{r} \ln \tilde{\rho} + \frac{\phi_1}{r_1} \ln \frac{\phi_1}{\omega_1} + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \frac{\phi_2}{\omega_2} \right] \right\} \quad (27)$$

mit

$$\omega_i = \delta_i r_i / \sigma_i e^{r_i} - 1 \quad (28)$$

und

$$\delta_i = z(z-1)^{r_i-2} \quad (29)$$

δ_i ist ein charakteristischer Flexibilitätsparameter der Komponente i , er ist gleichbedeutend mit der Anzahl von Möglichkeiten, in welchen ein r -mer in einem Gitter angeordnet werden kann, falls eines der Segmente auf einem Gitterplatz festgesetzt wurde. σ ist eine Symmetriezahl und z die Koordinationszahl des Gitters.

Sanchez-Balazs-Theorie

Die Sanchez-Lacombe-Theorie ist in ihrer bisherigen Form zur Darstellung einer großen Auswahl an Systemen, insbesondere von niedermolekularen gut geeignet. Da sie viele binäre Polymermischungen und -lösungen nicht sehr gut beschreibt, wurde sie von Sanchez und Balazs erweitert⁴⁴.

Gleichung 24 wird modifiziert zu

$$\varepsilon^* = \phi_1^2 \cdot \varepsilon_1^* + \phi_2^2 \cdot \varepsilon_2^* + 2\phi_1\phi_2 f_{12} \quad (30)$$

mit

$$f_{12} = \varepsilon_{12}^* + \delta\varepsilon^* - \frac{z}{2} \cdot k \cdot T \cdot \ln \left(\frac{1+q}{1+q \cdot \exp\left\{-\frac{2\delta\varepsilon^*}{zkT}\right\}} \right) \quad (31)$$

Dies ermöglicht eine genauere Charakterisierung der 1-2 Wechselwirkung: Ist der Energieparameter $\delta\varepsilon^* = 0$, so führt dies zu Gleichung 24. q repräsentiert einen Entropieparameter. Das Vorzeichen der Mischungswärme ist durch das Vorzeichen von

$$\Delta\varepsilon^* = \varepsilon_{11}^* + \varepsilon_{22}^* - 2(\varepsilon_{12}^* + \delta\varepsilon^*) \quad (32)$$

festgelegt und sollte im Fall der Mischungen von PE und niedermolekularen Alkanen negativ sein. Ist $\Delta\varepsilon^*$ positiv, wird die Phasenseparation bei niedrigen Temperaturen stattfinden (UCST). Ist es gleich null oder negativ, so liegt bei niedrigen Temperaturen ein homogenes System vor, bei Temperaturerhöhung kann das System mehrphasig werden (LCST).

Erweiterung auf ternäre Systeme

Die Sanchez-Lacombe-Theorie für ternäre Systeme (LM 1 / LM 2 / Pol A) lautet (die Gleichungen 15 bis 21, 25 und 26 werden von $i=1,2$ (binäres System) auf $i=1$ bis 3 (ternäres System) erweitert):

$$\bar{G}_M = \varepsilon^* \left\{ -\tilde{\rho} + \tilde{P}\tilde{v} \left[(1-\tilde{\rho}) \ln(1-\tilde{\rho}) + \frac{\tilde{\rho}}{r} \ln \tilde{\rho} \right] + \tilde{T} \left[\frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 + \frac{\phi_3}{r_3} \ln \phi_3 \right] \right\} \quad (33)$$

Da die Erweiterung der verschiedenen Parameter aus der Sanchez-Lacombe-Theorie (Gleichungen 24, 28 und 29) oder Sanchez-Balazs-Theorie (Gleichungen 30 und 31) auf ternäre Systeme⁴⁷ sehr aufwändig ist⁴⁸, wird der Fitparameter f , dessen physikalische Bedeutung offen bleibt, entsprechend folgender Gleichung eingeführt:

$$\varepsilon^* = \phi_1^2 \varepsilon_1^* + \phi_2^2 \varepsilon_2^* + \phi_3^2 \varepsilon_3^* + 2\phi_1\phi_2 \varepsilon_{12}^* + 2\phi_1\phi_3 \varepsilon_{13}^* + 2\phi_2\phi_3 \varepsilon_{23}^* + f\phi_1\phi_2\phi_3 \varepsilon_{123}^* \quad (34)$$

mit

$$\varepsilon_{123}^* = \sqrt[3]{\varepsilon_1^* \varepsilon_2^* \varepsilon_3^*} \quad (35)$$

2.3 Quasibinäre Systeme

In der Regel sind Polymere molekular uneinheitlich, d. h., sie bestehen nie aus Molekülen gleicher Kettenlänge. Daher wird das Molekulargewicht immer als Mittelwert angegeben, üblich sind das Gewichtsmittel M_w und das Zahlenmittel M_n .

Es gilt

$$M_w = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} \quad (36)$$

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (37)$$

mit N_i als Anzahl der Moleküle der Komponente i und $m_i = N_i M_i$ als Masse der Komponente i . Mit Hilfe dieser beiden Angaben sind die Polydispersität D und die Uneinheitlichkeit U definiert als

$$D = \frac{M_w}{M_n} \quad (38)$$

$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1 \quad (39)$$

Es ist möglich, Polymere mit einer sehr kleinen Uneinheitlichkeit ($U < 0,1$) mit Hilfe der lebenden Polymerisation zu synthetisieren. Technische Polymere weisen dagegen in der Regel sehr hohe Uneinheitlichkeiten auf.

Im Gegensatz zu Mischungen mit - theoretisch - molekular einheitlichen Polymeren liegen bei polydispersen Mischungen (sowohl Polymermischungen als auch Polymerlösungen) die Endpunkte der Konoden (Binodale) nicht mehr auf der Trübungskurve. Die Ursache hierfür liegt darin, dass bei einer Phasentrennung nicht nur zwei Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung entstehen, sondern vielmehr auch eine Fraktionierung nach dem Molekulargewicht auftritt, kürzere Ketten wandern bevorzugt in die Solphase, längere in die Gelphase. Da aber die Mischungslücke vom Molekulargewicht des Polymers abhängig ist, liegen die Zusammensetzungen nach Phasenseparation und Fraktionierung nicht mehr auf der Trübungskurve der ursprünglichen Probe.

Die sogenannte Schattenkurve gibt die Zusammensetzung der ersten abgeschiedenen Phase wieder und schneidet sich mit der Trübungskurve im kritischen Punkt. Auch die Spinodale berührt den kritischen Punkt; dieser ist im Phasendiagramm bezüglich des Maximums der Trübungskurve zu höheren Konzentrationen der Polymerkomponente verschoben (Abbildung 3).

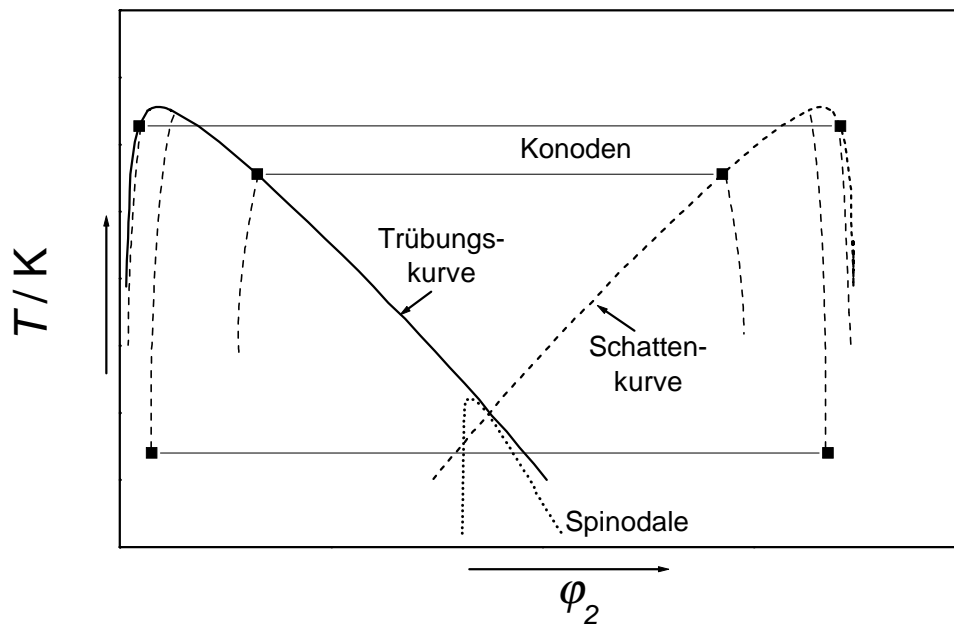


Abb. 3. Schematisches Phasendiagramm eines quasibinären Systems (breit verteiltes Polymer in einem niedermolekularen Lösungsmittel) mit einer UCST

Für jede Ausgangskonzentration gibt es eine charakteristische Binodalkurve, bei Lösungen mit monodispersen Polymeren dagegen nur eine solche Kurve. Wie in Abbildung 3 zu erkennen, starten die beiden Äste einer Koexistenzkurve an der Trübungs- bzw. Schattenkurve. Nur bei einer einzigen Konzentration, nämlich der kritischen, beobachtet man eine geschlossene Koexistenzkurve.

2.4 Charakteristische Übergänge in Polymeren

Polymere weisen innerhalb eines großen Temperaturbereiches verschiedene Übergänge auf, welche durch Bewegungen der Molekülketten zustande kommen und auch als Relaxationsübergänge bezeichnet werden; sie beeinflussen die mechanischen, optischen, elektrischen und Diffusionseigenschaften des Polymers⁴⁹.

Der wichtigste Relaxationsübergang ist der Glasübergang mit der Glasübergangstemperatur T_g , er wird bei amorphen Polymeren auch als α -Relaxation bezeichnet. Weitere Relaxationsübergänge, welche bei Temperaturerniedrigung folgen können, werden mit β , γ , δ bezeichnet⁵⁰, die mit Temperaturerhöhung mit Ω , Ψ , X , Φ . Viele - allerdings nicht alle - amorphen Polymere besitzen mehrere Übergänge.

Die meisten teilkristallinen Polymere weisen zwischen 80 K und dem Schmelzpunkt drei verschiedene Relaxationsübergänge auf. Der Schmelzübergang wird mit α bezeichnetⁱ, die

ⁱ Es handelt sich hier um eine thermische Umwandlung und nicht um einen Relaxationsübergang, welchem ein kinetischer Effekt zugrunde liegt.

erste Relaxation unterhalb des Schmelzübergangs mit β , es handelt sich dabei oft um den Glasübergang. Die zweite Relaxation wird als γ -Relaxation bezeichnet. Im Gegensatz zu amorphen Polymeren weisen teilkristalline Polymere Übergänge auf, welche mit beiden Phasen assoziiert sind.

Verschiedene Relaxationsübergänge können z. B. durch intramolekulare Rotationsbewegungen, durch Seitenkettenbewegungen mit Wechselwirkung mit der Hauptkette oder durch interne Bewegungen innerhalb einer Seitenkette ohne Wechselwirkung mit der Hauptkette auftreten.

Der Glasübergang

Der Glasübergang findet bei der Temperatur statt, ab welcher eine kooperative Bewegung einer großen Anzahl von Kettensegmenten in der amorphen Phase stattfindet, dies gilt auch für den amorphen Anteil teilkristalliner Polymere⁴⁹. Die Glasübergangstemperatur wird durch verschiedene Faktoren bestimmt: Die *chemische Struktur* hat einen wichtigen Einfluss: Polymere, welche aus langen Ketten ohne Seitenketten bestehen, weisen eine niedrige T_g auf; das Einführen von Seitenketten reduziert die Mobilität der Ketten und das freie Volumen und führt somit zu einem Ansteigen der T_g . Mit ansteigendem *Molekulargewicht* steigt auch die T_g , bis ein Grenzwert für unendliches Molekulargewicht erreicht wird. Viele lineare Polymere weisen unterschiedlich starke lineare Anstiege in drei unterschiedlichen Regionen auf⁴⁹. Die Glasübergangstemperaturen von *stereospezifischen* Polymeren können sich auch unterscheiden, Beispiele bilden syndiotaktische und isotaktische Methacrylate, z. B. beträgt der Unterschied in T_g für die verschiedenen Methylmethacrylate über 100 K⁵¹.

Ebenso übt der kristalline Bereich eines teilkristallinen Polymers einen Einfluss auf den amorphen Bereich aus, z. B. führt ein Anstieg des Kristallinitätsgrades α (bei Homopolymeren) zu einem Ansteigen von T_g , da die kristallinen Bereiche die Mobilität der Polymerketten im amorphen Bereich erniedrigen⁴⁹. Es gibt allerdings auch Ausnahmen: Wenn z. B. die kristallinen Bereiche die Taktizität des Polymers beeinflussen, überlagern sich verschiedene Einflüsse auf T_g .

Es ist möglich, die Viskosität eines Polymers auch unterhalb seiner T_g durch Extrapolation der Viskositäten von Polymerlösungen auf den Reinstoff zu bestimmen. Dazu wurde in der Literatur ein Ansatz aufgestellt, welchem Oberflächenbrüche statt Volumenbrüche zugrunde liegen und welcher Exzessviskositäten über den gesamten Konzentrationsbereich beschreibt⁵²⁻⁵⁴.

Zur gezielten Variation der T_g kann diese z. B. durch den Einsatz von Vernetzer erhöht und durch Modifikator herabgesetzt werden. Zur Beschreibung der Erhöhung der T_g von Duroplasten mit steigender Vernetzerkonzentration gibt es verschiedene theoretische Ansätze⁵⁵. Zur Herabsetzung der T_g durch Modifikator muss dieser eine niedrigere T_g aufweisen.

Bestimmung der Glasübergangstemperatur

Eine wichtige allgemeine Methode zur Untersuchung von Wärmekapazitäten, Polymerisationsenthalpien, Schmelzenthalpien, Kristallisationsgraden oder Glasübergangstemperaturen ist die Wärmefluss-Kalorimetrie, oft wird die Methode der Abtast-Kalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) angewendet^{49,50,56,57}. Die Glasübergangstemperatur kann auch z. B. mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) bestimmt werden. Ihre Bedeutung liegt außerdem darin, dass ein Experiment einen direkten Zugang zu dem mechanischen Verhalten der Probe erlaubt.

Bei der DMA gibt es verschiedene Auswertungsmethoden zur Bestimmung von T_g . Die in dieser Arbeit verwendete ist die Bestimmung des extrapolierten Abfalls des Speichermoduls (E'), dieser Wert ist gleich dem Maximum des Verlustmoduls (E'')⁵⁸. Mit Beginn des Abfallens des Speichermoduls können sich die ersten Polymerketten bewegen, daher wird dieser Punkt zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur benutzt.

Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung des Peakmaximums von $\tan \delta$, dieser Punkt liegt ungefähr in der Mitte des Übergangs des Speichermoduls. Bei den meisten linearen amorphen Polymeren weicht er nur gering vom Maximum des Verlustmoduls ab, bei teilkristallinen können diese beiden Temperaturen weit auseinander liegen⁴⁹ (Abbildung 4).

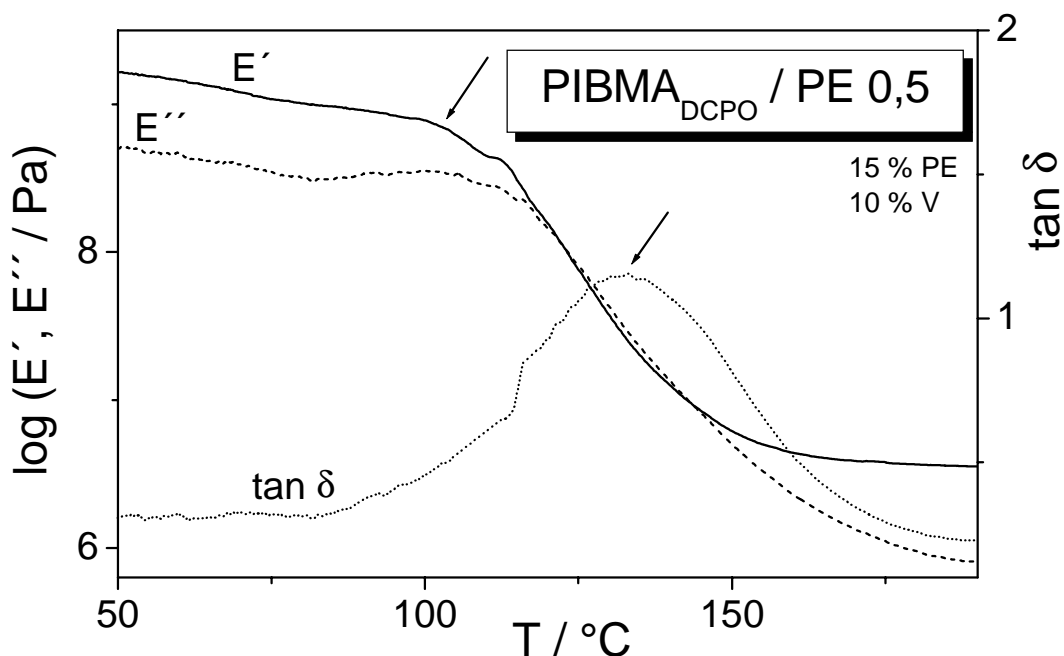


Abb. 4. Beispiel für eine DMA-Messung der Polymermischung Polyisobornylmethacrylat (PIBMA) / Polyethylen (PE); das PIBMA wurde mit Hilfe des Starters Dicumylperoxid (DCPO) polymerisiert und ist mit 10 % Butandiol-dimethacrylat (V) vernetzt. Heizrate: 5 °C / min. Die Auswertung von E' ergibt eine T_g von 105 °C, die von $\tan \delta$ 132 °C

Es ist zu beachten, dass die Glasübergangstemperatur als absolute Größe nicht bestimmt werden kann, da es sich um einen kinetischen Prozess handelt⁵⁰ und sie z. B. von der Heizrate abhängtⁱ. Darüber hinaus gibt es auch in der Literatur verschiedene Auswertemethoden^{49,57-60} (z. B. bei DMA s. o.). Vergleicht man die Ergebnisse der verschiedenen Methoden direkt (also T_g -Werte, die mittels DMA bestimmt wurden, mit den aus DSC-Messungen erhaltenen), so weichen auch diese voneinander ab. Daher muss bei Angabe der Glasübergangstemperatur immer die experimentelle Methode (z. B. DMA oder DSC) und die Auswertemethode (Anfangs- oder Mittelwert, Heizrate, Frequenz) angegeben werden.

Bei DSC-Messungen kann analog zu DMA-Messungen der Anfangswert des Glasübergangs (dies entspricht dem rapiden Abfall von E') wie auch der mittlere Wert (dieser ist bei vielen amorphen Polymeren analog zum Maximum von $\tan \delta$, für PIBMA gilt dies allerdings nicht) angegeben werden. In dieser Arbeit wird immer der Beginn des Glasübergangs bei einer Heizrate von $10 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ ausgewertet (Abbildung 5).

Mittels DSC-Messungen kann von den verschiedenen möglichen Relaxationsübergängen im Polymer nur der Glasübergang bestimmt werden, da die übrigen Übergänge nur sehr kleine Wärmeeffekte beinhalten.

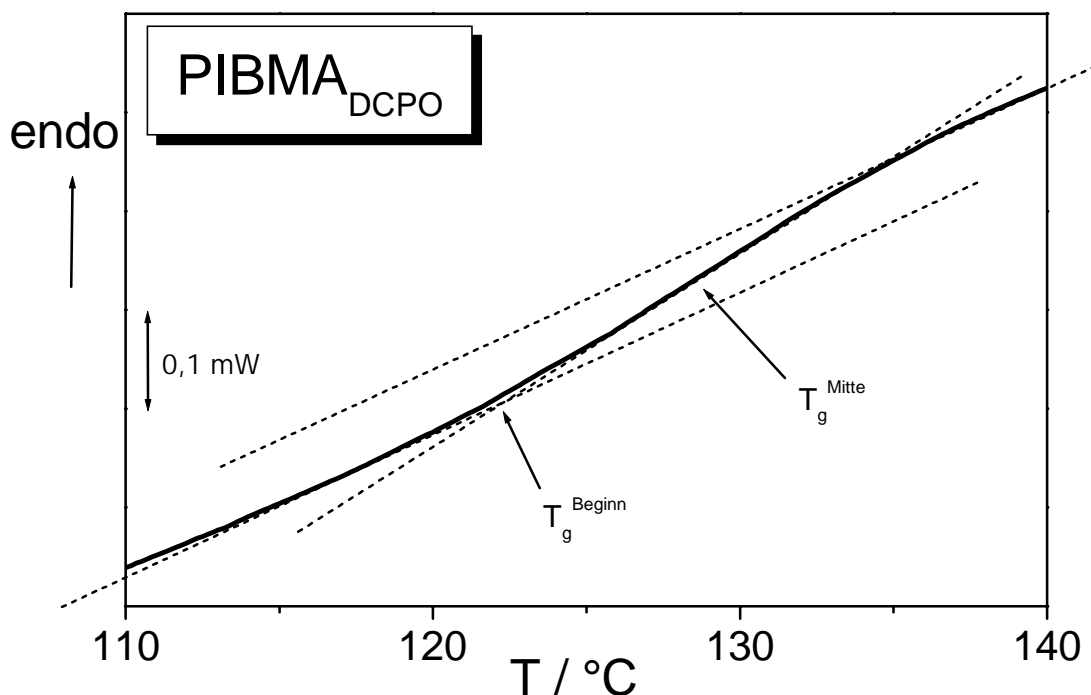


Abb. 5. Auswertung einer DSC-Messung nach T_g

Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur von Polyethylen (Literaturwert für niedermolekulares PE⁶¹: 153 K) kann sich schwierig gestalten, da in PE, wie in vielen teilkristallinen Polymeren, der Glasübergang unterdrückt wird, falls ein hoher Kristallinitätsgrad vor-

ⁱ Die Glasübergangstemperatur kann als Funktion der Zeit oder der Heizrate angegeben werden.

liegt. In diesem Fall ist nur ein kleiner Effekt zu messen, oder der Glasübergang erscheint im Diagramm verbreitert⁴⁹.

2.5 Durchdringungsnetzwerke

Liegen in einer Polymermischung zwei oder mehr Polymernetzwerke vor, die nicht miteinander vernetzt sind, so spricht man von Durchdringungs- oder interpenetrierenden Netzwerken (IPN)⁹. Diese können auf verschiedene Arten synthetisiert werden:

- Sequentielle IPN: Zunächst wird Polymernetzwerk I hergestellt, anschließend werden Monomer II und eventuell Vernetzer und Starter zugegeben, wobei Netzwerk I quillt und die Polymerisation gestartet wird. Bei diesem IPN dominiert Netzwerk I die makroskopischen Eigenschaften.
- Simultan durchdringende Netzwerke (SIN): Die beiden Monomere, Vernetzer und Starter werden gemischt und polymerisiert. Beide Polymerisationen finden gleichzeitig nebeneinander statt.
- Gradientendurchdringungsnetzwerke: Zu dieser Art zählen Materialien, bei welchen sich die Zusammensetzung oder Vernetzungsdichte an verschiedenen Orten unterscheidet.
- Semi-Durchdringungsnetzwerke: Bei diesen Netzwerken liegen ein oder mehrere Polymere vernetzt neben einem oder mehreren linearen oder verzweigten Polymeren vor.

2.6 Polymerisationsinduzierte Phasenseparation (PIPS)

Meist wird die polymerisationsinduzierte Phasenseparation mittels Polykondensation, Polyaddition oder radikalischer Polymerisation durchgeführt³. Um die Phasenseparation vor Einsetzen der Reaktion zu erreichen, kann ein Polymer mit einem Monomer, in welchem es sich nicht löst, dispergiert werden. Die Vorteile bei diesem Verfahren liegen in der guten Kontrolle sowohl der entstehenden Morphologien als auch der Partikelgröße. Darüber hinaus kann der Anteil der zweiten Phase besser kontrolliert werden, da der Modifikator nicht im Polymer bleibt, was ansonsten zur Änderung der T_g führt und das entstehende Polymer weicher macht.

Eine andere Möglichkeit der Synthese einer Polymermischung durch polymerisationsinduzierte Phasenseparation besteht darin, zunächst eine homogene Lösung des Modifikators im Monomer herzustellen. Die Phasenseparation findet dann nach Einsetzen der Polymerisation statt. Die Vorteile bei diesem Verfahren zeigen sich darin, dass das Netzwerk zäher wird, die Handhabbarkeit der Synthese durch eine niedrige Viskosität der Ausgangslösung besser ist und die Variationsmöglichkeiten bezüglich des Herstellens vieler verschiedener Strukturen größer sind.

Im Folgenden wird nur letzterer Fall betrachtet.

PIPS durch Polykondensation oder Polyaddition

Ein Beispiel ist die Reaktion zwischen einem Epoxid und einem Amin (in Anwesenheit eines Modifikators)⁶². Die stattfindenden Reaktionen können gut mit Hilfe eines Zeit-Temperatur-Umsetzungsdiagramms beschrieben werden (Abbildung 6)^{55,63}.

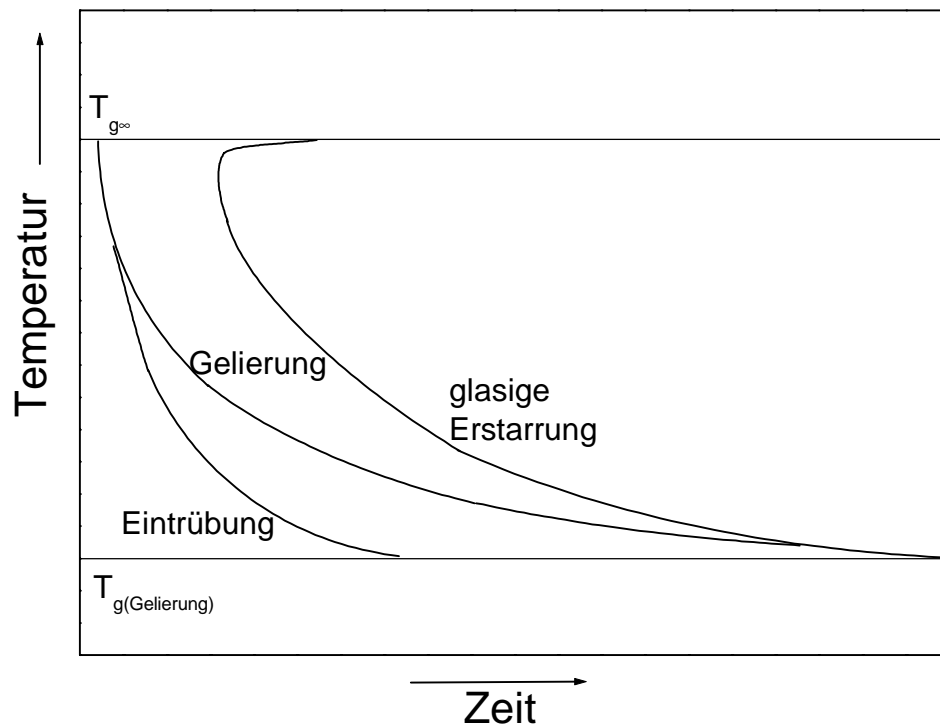


Abb. 6. Zeit-Temperatur-Umsetzungsdiagramm für die isotherme polymerisationsinduzierte Phasenseparation mittels Polykondensation oder Polyaddition⁶²

Dieses Diagramm gilt für eine polymerisationsinduzierte Phasenseparation, bei welcher eine Lösung von Monomer und einer weiteren Komponente, die sowohl nieder- als auch hochmolekular sein kann, mittels Polykondensation oder Polyaddition vernetzt wird. Es ist in waagerechter Richtung, also isotherm zu lesen. Oberhalb von $T_{g^{\infty}}$, der Glasübergangstemperatur für unendliches Molekulargewicht, wird das System - auch nach beliebig langer Zeit - nicht glasig erstarren. Im mittleren Temperaturbereich wird nach einem bestimmten Umsatz der Trübungspunkt erreicht; nach weiterer Polymerisation entsteht ein Gelⁱ, was zum Einfrieren der Morphologie führt. Diese ist daher ab diesem Zeitpunkt vorgegeben (Abbildung 7).

ⁱ Der Begriff „Gel“ ist an dieser Stelle nicht zu verwechseln mit der Bildung einer Gel- und Solphase nach erfolgter Phasenseparation. Gelbildung bzw. Gelierung beschreibt in diesem Zusammenhang den abrupten Anstieg der Viskosität und somit das Einfrieren der Morphologie.

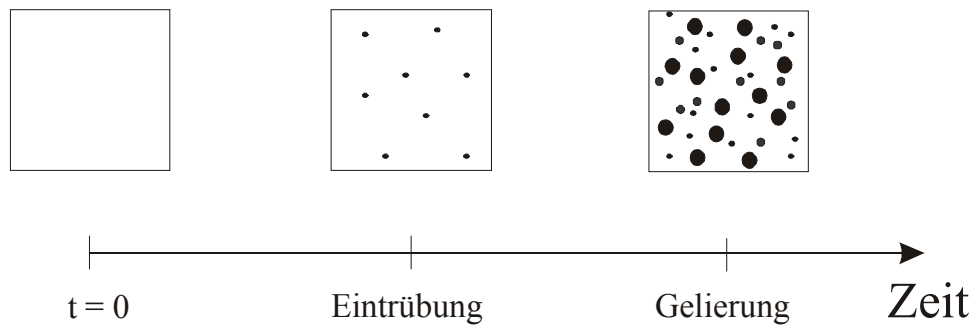


Abb. 7. Struktur der Lösung bei fortschreitender Polymerisation⁶²

Die Polymerisation schreitet noch weiter fort, bis das entstehende Polymer durch Kettenwachstum seine Glasübergangstemperatur erreicht, an dieser Stelle erstarrt dann die Lösung glasig.

Bei Temperaturen weit unterhalb von T_g^∞ findet die Phasenseparation vor Gelbildung oder glasiger Erstarrung (das hier betrachtete System (Abbildung 6) zeigt UCST-Verhalten) statt. Bei höheren Temperaturen kann die Phasenseparation nach kürzeren Zeiten und nach Gelbildung stattfinden, ebenso wurden auch Systeme untersucht, die bei hohen Temperaturen keine Phasenseparation zeigen⁶⁴. Die Verzögerung der glasigen Erstarrung bei höheren Temperaturen kann durch Verbleiben größerer Mengen Modifikator in Lösung erklärt werden.

PIPS durch radikalische Polymerisation

Zur Beschreibung dieser Reaktion ist es zweckmäßig, ein ternäres Phasendiagramm zu benutzen (Abbildung 8).

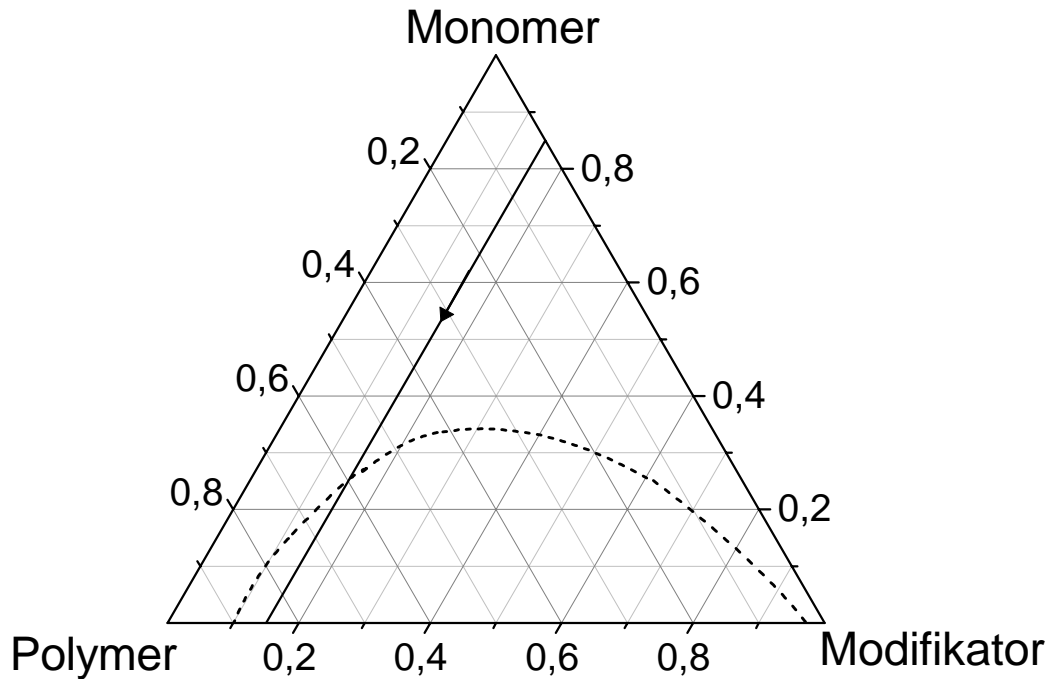


Abb. 8. Schematische Darstellung des Reaktionsverlaufes bei polymerisationsinduzierter Phasenseparation mittels radikalischer Polymerisation

Die eingezeichnete durchgezogene Linie gibt die eingesetzte konstant bleibende Modifikatorkonzentration wieder; das Fortschreiten der Polymerisation wird durch diese Linie in Pfeilrichtung beschrieben. Die gestrichelte Linie markiert das metastabile Gebiet. Zu Beginn der Reaktion ist die Ausgangskonzentration (nur Monomer und Modifikator) durch den Beginn der Linie auf der Achse Monomer-Modifikator gegeben; der Endpunkt dieser Linie auf der Achse Polymer-Modifikator ist gleich der Zusammensetzung der Mischung nach vollständiger Reaktion (der Starter wird in diesem Diagramm vernachlässigt). Am Schnittpunkt der Linie mit dem eingezeichneten metastabilen Gebiet findet die Eintrübung des Systems statt.

Wird noch Vernetzer zugegeben, lässt sich dieses Phasendiagramm nicht mehr verwenden, da es sich anfangs um ein Vierkomponentensystem handelt; darüber hinaus verändert sich das Phasendiagramm bei Vernetzung aufgrund des hohen Molekulargewichts des entstehenden Polymers viel stärker als bei linearen Polymeren.

Für beide Arten der polymerisationsinduzierten Phasenseparation gilt³: Liegt die Temperatur, bei welcher polymerisiert wird, unterhalb der Glasübergangstemperatur der entstehenden Polymermischung (für unendliches Molekulargewicht), findet während der polymerisationsinduzierten Phasenseparation bei einer konstanten Temperatur dann eine glasige Erstarrung statt, wenn die Glasübergangstemperatur von dem Teil des Systems, welcher bereits reagiert hat, gleich der Reaktionstemperatur ist, bei welcher polymerisiert wird. Beim Erreichen dieser Temperatur fällt die Polymerisationsrate stark ab und Diffusionsprozesse, welche für die Phasenseparation verantwortlich sind, verlangsamen.

Eintrübung und Entmischung und Folgen für die Produkteigenschaften

Nach Eintrübung eines Systems mit niedriger Modifikatorkonzentration wird dieses zweiphasig, es besteht aus einer modifikatorreichen, dispergierten Tröpfchenphase und einer modifikatorarmen, kontinuierlichen Matrixphase; hauptsächlich in dieser findet die Polymerisation statt. Die Viskosität der Tröpfchenphase ist viel größer als die der Matrixphase; diese Phase kann auch weiteres Monomer und andere niedermolekulare Verbindungen aufnehmen (das sich bildende Polymer wird allerdings nicht in diese Phase wandern). Mit anderen Worten, es werden aufgrund des Einschlusses durch die erhöhte Viskosität keine niedermolekularen Verbindungen zurück in die Matrixphase wandern, die Tröpfchen sind semipermeabel. Bei fortschreitender Polymerisation steigt das Volumen der modifikatorreichen Phase schon nach geringen Umsätzen sehr stark an, die entstehende Morphologie der Polymermischung hängt also hauptsächlich von der Struktur ab, welche die Lösung schon kurz nach Eintrübung aufweist. Falls sich in der Tröpfchenphase darüber hinaus auch noch genügend Monomermoleküle befinden, kann es durch weiteres Fortschreiten der Polymerisation dann zu einer zweiten Phasenseparation innerhalb der Tröpfchenphase kommen⁶⁵: Die dabei gebildete kontinuierliche Phase ist reich an Modifikator und die sich darin befindliche dispergierte Tröpfchenphase reich an gebildetem Polymer. Aus diesem Grund kann die Polymerisation und somit die Phasenseparation auch nach Gelbildung oder glasiger Erstarrung der Matrixphase weiter fortschreiten.

Zur weiteren Diskussion wird die Phasenseparation in einem binären Diagramm dargestellt, zur Vereinfachung ist ein molekular einheitliches System gewählt (Abbildung 9)ⁱ.

ⁱ Es muss an dieser Stelle berücksichtigt werden, dass dieses Phasendiagramm für monodisperse Polymere gilt. Die qualitativen Überlegungen, die folgen, gelten auch für Mischungen, bestehend aus ein oder zwei polydispersen Polymeren. Die Schwierigkeit für letztere besteht in der Bestimmung des kritischen Punktes.

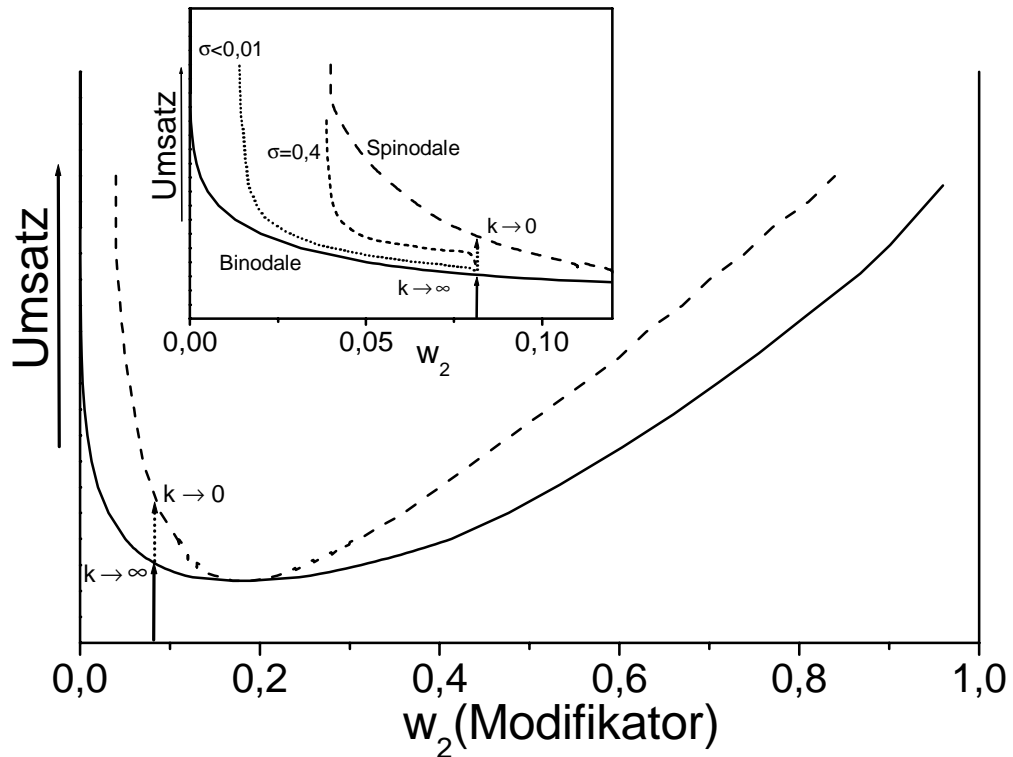


Abb. 9. Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Binodalen und Spinodalen von Umsatz und Modifikatorkonzentration. k ist definiert laut Gleichung 40, σ bezeichnet die Grenzflächenspannung

Nach Eintrübung befindet sich das System im metastabilen Gebiet. Der weitere Verlauf der Phasenseparation ist von dem Verhältnis der Phasenseparations- zur Vernetzungsgeschwindigkeit abhängig (Gleichung 40)³.

$$k = \frac{\text{Phasenseparationsgeschwindigkeit}}{\text{Vernetzungsgeschwindigkeit}} \quad (40)$$

Läuft die Vernetzung viel schneller als die Phasenseparation ab ($k \rightarrow 0$), so wird das metastabile Gebiet durchwandert und es kommt bei Erreichen der Spinodale zur spontanen Spinodalentmischung. Im umgekehrten Fall, bei schnell ablaufender Phasenseparation ($k \rightarrow \infty$), ist das Gleichgewicht sofort erreicht und die Phasenseparation verläuft entlang der Binodalen (Abbildung 9). Es ist zu beachten, dass dieses Diagramm nur zu Beginn der Reaktion gültig ist. Nachdem bereits ein Teil oder das System vollständig vernetzt ist, weist die Mischungslücke eine andere Form auf.

Meist läuft die Phasenseparation zwischen diesen beiden Grenzfällen ab (s. Ausschnitt in Abbildung 9), der Verlauf ist von der Grenzflächenspannung σ beider Phasen abhängig. Bei sehr geringen Grenzflächenspannungen erfolgt die Phasenseparation dichter an der Binodalen, also hauptsächlich durch Keimbildung, wohingegen im umgekehrten Fall (bei Vorliegen einer hohen Grenzflächenspannung) die Vernetzungsgeschwindigkeit stark ansteigt und eine Phasenseparation durch Spinodalentmischung stattfindet, was bedeutet, dass der Prozess der Pha-

senseparation durch Keimbildung zurückgedrängt wird. Im Grenzfall führt dies zu einem direkten Durchlaufen des metastabilen Gebietes ohne einsetzende Phasenseparation. Findet aufgrund der eingesetzten Modifikatorkonzentration die Polymerisation nahe am kritischen Punkt statt, so ist eine Phasenseparation durch Spinodalentmischung bevorzugt.

Möglich ist auch, dass die Keimbildung (beim Mechanismus der Phasenseparation durch Keimbildung) bei breit verteilten Polymeren (dem Modifikator) mit den Molekülen mit der längsten Kette beginnt⁶⁶. Für eng verteilte Polymere bedeutet dies, dass die meisten Keimbildungsprozesse ungefähr gleichzeitig beginnenⁱ.

Mit steigendem Molekulargewicht des Modifikators beginnt die Eintrübung bei niedrigeren Umsätzen, darüber hinaus wandert der kritische Punkt zu kleineren Modifikatorkonzentrationen (Abbildung 10)⁶⁹.

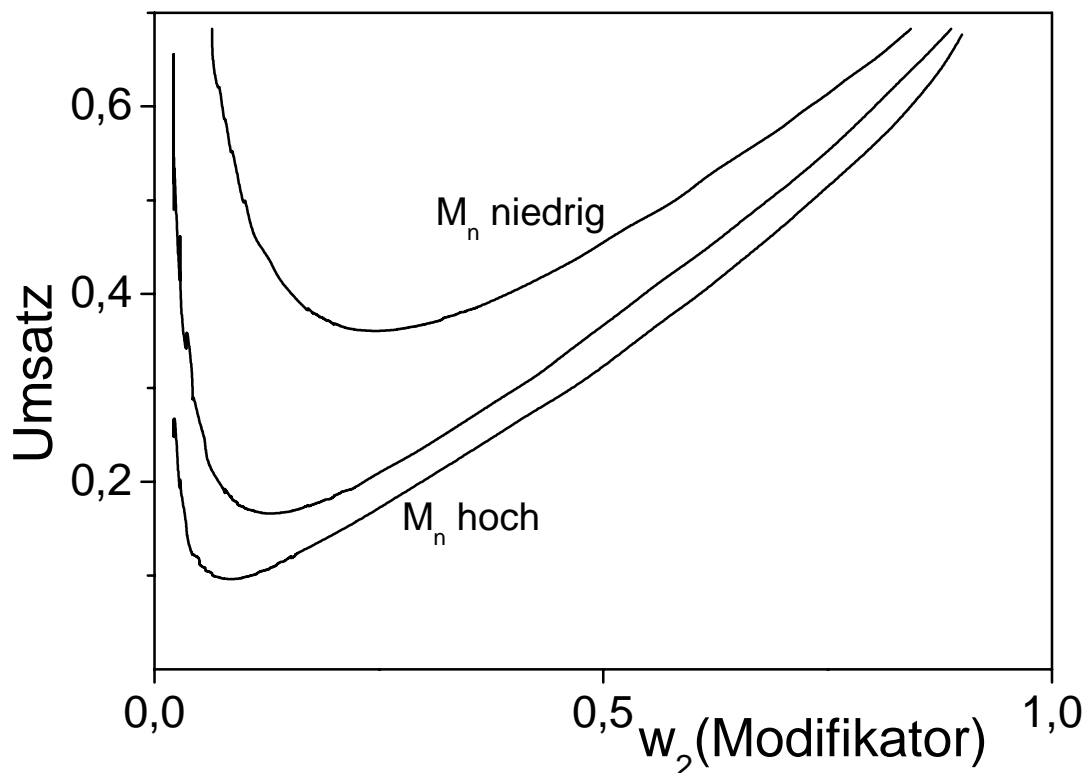


Abb. 10. Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Mischungslücke vom Molekulargewicht des Modifikators, von Umsatz und von der Modifikatorkonzentration⁶⁹

ⁱ In der Literatur⁶⁷ wird argumentiert, dass die polymerisationsinduzierte Phasenseparation über Keimbildung und Wachstum nicht ablaufen kann, da a) dieser Prozess nur sehr langsam abläuft und b) Keimbildung zufällig stattfindet und das daraus folgende Wachstum nur unregelmäßige Strukturen ausbildet. Aus den vorhergehenden Überlegungen wird klar, dass dies nicht richtig ist, da a) die Energiebarriere für die Keimbildung von der Grenzflächenspannung in 3. Potenz abhängt³, was bedeutet, dass die Grenzflächenspannung einen maßgeblichen Einfluss auf das Einsetzen eines homogenen Keimbildungsprozesses hat und b) gleichmäßige Strukturen nach oben aufgeführten Überlegungen vorkommen können. Darüber hinaus wurde dieser Mechanismus experimentell bestätigt⁶⁸.

Folgerungen für die Produkteigenschaften

Mit Hilfe des Modifikators können die Eigenschaften der synthetisierten Polymermischung beeinflusst werden³, d. h., der Modifikator dient der gezielten Produktveränderung eines Polymers. Es muss daher sowohl ein geeigneter Modifikator als auch der günstige Konzentrationsbereich gewählt werden. Ein Polymer kann z. B. durch eine in einer zweiten Partikelphase dispergierten Komponente gehärtet werden. Ist diese dagegen überwiegend in der Matrixphase gelöst, so kann die Glastemperatur eines synthetisierten Polymers gezielt herabgesenkt werden. Ist das Phasendiagramm bekannt, so kann durch Wählen einer geeigneten Konzentration die Produkteigenschaft in die gewünschte Richtung gesteuert werden, da die Phasenseparation gezielt durch Spinodalentmischung oder durch Keimwachstum erfolgen kann: Wird z. B. die Konzentration so gewählt, dass die Phasenseparation stärker durch Keimwachstum erfolgt (also bei Konzentrationen in größerem Abstand zum kritischen Punkt), so befinden sich in der entstehenden Polymermischung mehr Partikel einer zweiten Phase als bei Phasenseparation durch Spinodalentmischung.

Wird bei niedrigen Modifikatorkonzentrationen, also bei Konzentrationen niedriger als der kritischen, polymerisiert, so führt dies zu einer dispergierten Tröpfchenphase, welche hauptsächlich Modifikator beinhaltet. Bei Polymerisationen mit hohen Modifikatorkonzentrationen, also höher als der kritischen, findet eine Phasenumwandlung statt. Nahe des kritischen Punktes ist es möglich, kokontinuierliche Phasen zu synthetisieren. Bei sehr niedrigen Modifikatorkonzentrationen ist es außerdem möglich, dass die Spinodale durch Polymerisation nicht erreicht wird (Abbildung 9) und somit nur sehr kleine dispergierte Tröpfchen oder eine kontinuierliche Phase erhalten werden.

Da die Viskosität der Tröpfchenphase ebenfalls einen Einfluss auf die Morphologie hat (s. o.), kann durch Variation der Temperatur die Viskosität und somit die Morphologie in eine gewünschte Richtung geändert werden. Es kann die Morphologie von einer geringen Konzentration an großen Partikeln (bei niedrigen Viskositäten) zu hohen Konzentrationen an kleinen Partikeln (bei hohen Viskositäten) verändert werden. Weitere Möglichkeiten zur Variation der Produkteigenschaften sind das Polymerisieren unter- oder oberhalb der Glasübergangstemperatur oder starkes Abschrecken nach Vernetzen bei hohen Temperaturen.

Durch Variation der Endgruppen des Modifikators ist es möglich, die Löslichkeit oder auch die Grenzflächenspannung Modifikator-Polymer zu verändern; dadurch kann die Art der Phasenseparation in Richtung Keimwachstum oder Spinodalentmischung geschoben werden (Abbildung 9). Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass dadurch auch das Phasendiagramm signifikant verändert werden kann. Eine andere Möglichkeit besteht darin, einen Modifikator mit entsprechenden Endgruppen so zu wählen, dass dieser mitvernetzt wird.

Bei Verwendung von zwei (oder mehreren) Modifikatoren kann eine bimodale Tröpfchenverteilung, z. B. bezüglich der Tröpfchengröße, erreicht werden. Durch den Einsatz einer

ternären Mischung kann eine doppelte Phasenseparation durch Polymerisation induziert werden, das Ergebnis ist eine Polymermischung, bestehend aus drei Phasen⁷⁰.

Darüber hinaus gibt es Polymermischungen, bei welchen die Produkteigenschaften durch Variation des Vernetzungszyklus verändert werden können, z. B. durch Herstellung von Sandwich-Strukturen⁶⁴. Weitere Variationsmöglichkeiten sind der Einsatz von Modifikatoren mit bestimmten magnetischen, elektrischen oder optischen Eigenschaften, oder zur direkten Herstellung anisotroper Materialien.

Eine zusätzliche Möglichkeit zur Veränderung der Morphologie des phasenseparierten Produkts ist durch Scherung der Mischung gegeben⁷¹. Die polymerisationsinduzierte Phasenseparation unter Scherung wurde ebenfalls untersucht⁷². Auch können mit Hilfe der polymerisationsinduzierten Phasenseparation Polymermischungen mit Partikelgrößen im Nanometerbereich hergestellt werden.

Insgesamt erlaubt das Verfahren der PIPS die Synthese vielfältiger Kunststoffe mit gewünschten speziellen Eigenschaften durch den Einsatz bereits bekannter Polymere.

3 Polyethylen in nicht-reaktiven Systemen

3.1 Experimentelles

3.1.1 Substanzen

Organische Lösungsmittel

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zu Entmischungsexperimenten n-Hexan (n-C₆) und 2,2-Dimethylbutan (DMB) und zur Reinigung durch Umkristallisation von Polyethylen (PE) o-Xylol und 2-Isopropoxyethanol verwendet. Alle Lösungsmittel wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt, sie wurden allerdings kurz vor Einsatz für 20 Minuten im Ultraschallbad entgast; anschließend wurde für 10 Minuten Argon durchgeleitet. Dieses Verfahren ist notwendig, um das Lösungsmittel von Luftsauerstoff zu befreien, da dieser PE in Lösung bei erhöhten Temperaturen leicht zersetzen kann.

Tab. 1. Organische Lösungsmittel

Lösungsmittel	Hersteller	Reinheitsgrad
n-Hexan	Fluka, Deutschland	> 98 %
2,2-Dimethylbutan	Fluka, Deutschland	> 99 %
o-Xylol	Acros, Belgien	> 98 %
2-Isopropoxyethanol	Fluka, Deutschland	> 98 %

Polymere

Es wurden eine breit verteilte und drei eng verteilte Polyethylenproben untersucht. Da es sich bei letzteren um Modellschubstanzen handelt, mussten diese über mehrere Zwischenstufen synthetisiert werden, was für die großtechnische PE-Darstellung nicht üblich ist.

Darstellung der eng verteilten PE-Proben. Die PE-Proben mit geringer Uneinheitlichkeit wurden von Polymer Source Inc., Dorval, Kanada bezogen. Der Hersteller hat folgende Synthesebeschreibung mitgeliefert:

Gereinigtes Butadien wird in einer Cyclohexanlösung mit sec-BuLi als Starter anionisch polymerisiert. Das erhaltene Polybutadien wird mit Hilfe von Wasserstoff und dem Wilkinson-Katalysator Tris(Triphenylphosphin) Rhodium(I)chlorid in p-Xylol hydrogenisiert, was zu dem Endprodukt Polyethylen führt.

Die Eigenschaften der eingesetzten eng verteilten PE-Proben sind in Tabelle 2 aufgelistet, das Molekulargewicht wurde mit Hilfe von GPC bei Nova Chemicals, Calgary, Kanada bestimmt.

Tab. 2. Molmassen und Polydispersitäten der eng verteilten PE-Proben

Probe	$M_w / \text{g mol}^{-1}$	D
PE 6,4	6 430	1,05
PE 82	81 600	1,04
PE 380	380 000	1,12

Umkristallisieren des PE. Die erhaltenen PE-Proben wurden, da sie stellenweise dunkel erschienen, durch Umkristallisieren gereinigt. Dazu wurden sie in o-Xylol bei 110 °C gelöst. Anschließend wurden sie mit Hilfe des Fällungsmittels 2-Isopropoxyethanol ausgefällt (diese Komponente wurde bis zur vollständigen Fällung hinzugegeben), in einem Eisbad abgekühlt und abgesaugt.

Tab. 3. Bei der Reinigung eingesetzte Konzentrationen an PE in o-Xylol

PE-Probe	Konzentration / Gew.-%
PE 6,4	5,5
PE 82	3,9
PE 380	0,7

Breit verteilte PE-Probe. Auch diese Probe ist eine Modellsubstanz. Nach Herstellerangaben (Nova Chemicals) handelt es sich um ein Ethylen/1-Octen Copolymer, welches 9,4 Verzweigungen pro 1000 C-Atome besitzt. Bei der Herstellung wurde das Comonomer 1-Octen in einer Konzentration von 7,1 Gew.-% eingesetzt.

Tab. 4. Molmasse und Polydispersität der breit verteilten PE-Probe

Bezeichnung	$M_w / \text{g mol}^{-1}$	D
PE 72,5	72500	4,65

3.1.2 Apparaturen und Methoden

Faltenbalgzelle und Trübungspunktbestimmung

Faltenbalgzelle. Trübungspunkte wurden mit Hilfe einer Faltenbalgzelle bestimmt. Bei dieser Zelle handelt es sich um eine Eigenbauapparatur von Prof. Lentz, GHS Siegen. Das Gehäuse besteht aus Baustahl RGT 601. Vor dem ersten Einsatz wurde die Faltenbalgzelle bis 4000 bar und 450 °C getestet. Eine Schemazeichnung der Faltenbalgzelle ist in Abbildung 11 zu sehen.

Innerhalb des Faltenbalges (FB) befindet sich Öl, welches mit Hilfe einer Handspindel- presse hineingedrückt wird, in der Abbildung ist die Zuführung unten zu sehen. Am Ende des FB ist innen ein Metallstab befestigt, an dessen anderem Ende sich ein kleiner Magnet befindet, somit kann die Position bzw. Ausdehnung des FB bestimmt werden. Im Innenraum befindet sich die Probe; Öl und zu messende Substanz sind also durch den Faltenbalg getrennt. Der Druck wird an einem sich am Drucktisch befindlichen Manometer abgelesen, dieses ist ein Piccolo Digitales Manometer von Keller Druckmesstechnik, Jestetten mit einem Messbereich von 0 bis 200 bar und einer Genauigkeit von 0,5 % des abgelesenen Wertes.

Der FB hat eine Länge von 10 cm, welche um nicht mehr als ± 2 cm verändert werden sollte, da ansonsten seine Lebensdauer stark herabgesetzt wird. Im Laufe der Messungen hat sich der FB aufgrund der Belastungen auf 14 cm ausgedehnt. Der FB ist ein „Hydra-Metallfaltenbalg“ aus Nirosta-Stahl, Werkstoffnr. 1.4571, der Hersteller ist Witzenmann, Pforzheim. Das Druckrohr, an welchem der FB mit Hilfe einer speziellen Laserschweißnaht (Witzenmann) befestigt ist, besteht aus Tinidur K.

Am anderen Ende der Zelle befindet sich ein Saphirfenster, Durchmesser 12 mm, Höhe 9 mm, von Bieg GmbH, Elzach. Das Fenster ist durch eine Goldfolie, Dicke 0,1 mm, abgedichtet. Mit Hilfe dieses Fensters ist es möglich, Trübungspunkte visuell zu bestimmen, dazu wird mit einer Kaltlichtquelle mit Glasfaserkabel hineingeleuchtet und gleichzeitig die Lösung betrachtet.

Die FB-Zelle wird mit einem Glasseide-Heizband Serie S 45 mit 625 W von Isopad, Heidelberg, umwickelt und damit geheizt. Zwischen Heizband und FB-Zelle befindet sich ein Mantelthermoelement NiCr-Ni Typ K mit PVC Ausgleichsleitung, von Conrad Electronics, Hirschau. Dieses Thermoelement ist an einen Eurotherm 2416 Temperaturregler von Eurotherm Deutschland GmbH, Limburg/Lahn angeschlossen, welcher die vorgegebene Temperatur regelt.

Da die von außen gesteuerte Temperatur von der Temperatur der zu messenden PE-Lösung innerhalb der Zelle abweicht, wird diese durch ein Thermometer gemessen, welches durch einen der beiden Ausgänge ins Innere der Zelle ragt. Die Messspitze des Thermometers taucht dabei 1 mm vom inneren Zellenrand in die Lösung. Es handelt sich um ein Pt-100 Mantel-Widerstandsthermometer mit einem Temperaturbereich von -50 bis $+450$ °C, 4-Leiter Anschluss technik, Mantelwerkstoff W 1.4541, Durchmesser 1,5 mm, von Unitherm Messtechnik GmbH, Bruchköbel. Der Ablesefehler eines solchen Messinstrumentes ist sehr gering (ca. $\pm 0,1$ °C) und kann vernachlässigt werden, da der Temperaturfehler durch Temperaturschwankungen höher ist. Temperaturschwankungen treten z. B. an den Kopfen der FB-Zelle auf, die nicht mit Heizband umwickelt sind. Es wird ein Temperaturfehler von ± 2 °C angenommen.

Im Inneren der Zelle befindet sich zur Homogenisierung der PE-Lösung eine kleine Mutter mit Außendurchmesser = 9 mm.

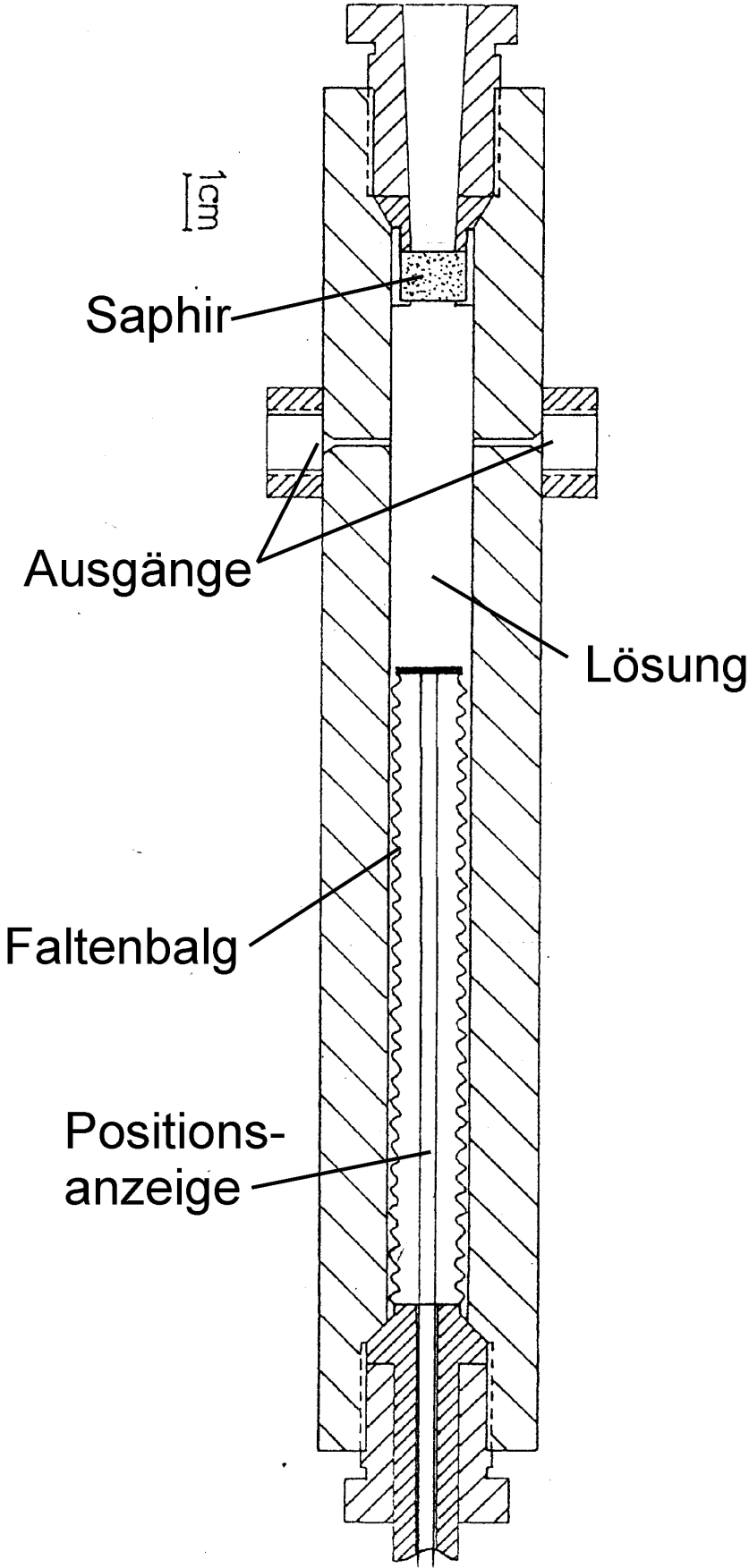


Abb. 11. Faltenbalgzelle

Probenpräparation in der Zelle. Zur Homogenisierung der PE-Lösung wird der FB um 2 cm vom belastungsfreien Zustand ausgehend über den Öldruck geregelt gedehnt und an das Gehäuse der Zelle geschraubt. Die FB-Zelle wird dann mit Argon gespült, sie befindet sich dabei in senkrechter Haltung (der FB befindet sich unten, der gegenüberliegende Eingang mit dem Saphirfenster ist noch offen). Anschließend wird von Sauerstoff befreites Lösungsmittel soweit eingefüllt, dass der FB gerade mit diesem bedeckt ist. Dies ist wichtig, da ansonsten bei größeren Mengen an PE dieses auf dem FB liegt und für weiteres LM den Weg nach unten ‚versperrt‘. Anschließend werden PE und die Mutter in die Zelle gegeben. Dann wird LM bis zum oberen Rand eingefüllt, nochmals kurz mit Argon durchspült und die Zelle verschlossen.

Die Zelle wird dann waagrecht positioniert und auf 150 °C Außentemperatur aufgeheizt. Nach ca. 1 Stunde sind Innentemperatur (ca. 130 °C) und Druck konstant, der Druck wird auf ca. 60 bar geregelt und die PE-Lösung homogenisiert. Dazu wird die FB-Zelle über einen Zeitraum von 15-20 Stunden alle 20-30 Minuten um 180° gedreht, so dass sie immer senkrecht steht. Dadurch fällt die Mutter im Inneren immer durch die Lösung, wodurch diese homogenisiert wird. Die FB-Zelle mit Lösungen niedriger Viskosität (kleines M_w oder w_2) wird alle 20 Minuten, die mit Lösungen hoher Viskosität alle 30 Minuten gedreht, es handelt sich hierbei um Erfahrungswerte.

Trübungspunktbestimmung. Die Zelle wird wieder waagrecht positioniert, so dass sich das Thermometer unten befindet. Anschließend wird die Temperatur auf den gewünschten Wert geregelt. Da bei den meisten Experimenten der Druckbereich bekannt ist, innerhalb welchem die Lösung inhomogen ist, wird auch der Druck eingestellt, nämlich auf einen Wert kurz oberhalb des Entmischungsdruckesⁱ. Wenn Innentemperatur und Druck konstant sind, kann ein Trübungspunkt bestimmt werden. Dazu wird der Zelleninhalt mit Hilfe der Kaltlichtquelle beleuchtet und der Druck mit 0,05 bar / s gesenkt. Wichtig ist dabei die Position der sich in der Lösung befindlichen Mutter: Diese sollte sich in einer Entfernung von ca. 1-2 cm vom Saphirfenster befinden, da dann durch Lichtreflexion an ihr eine Eintrübung der PE-Lösung leicht festgestellt werden kann. Nach Erreichen des inhomogenen Gebietes wird der Druck erhöht, um etwaige Ablesefehler (z. B. durch zu schnelles Regeln des Druckes) zu minimieren. Nachdem ein Trübungspunkt bestimmt ist, wird die Außentemperatur um 10 °C erhöht und nach Temperierung der nächste Trübungspunkt gemessen. Dieser Vorgang wird bis zu einer maximalen Temperatur von 260 °C wiederholt.

ⁱ Bei den untersuchten PE-Lösungen handelt es sich um LCST bzw. UCSP-Systeme

Erweiterte Apparatur und Probenentnahme

Von Lösungen mit der breit verteilten PE-Probe werden nicht nur Trübungspunkte bestimmt, sondern auch nach erfolgter Phasenseparation Proben entnommen. Dazu musste die Apparatur erweitert werden (Abbildung 12).

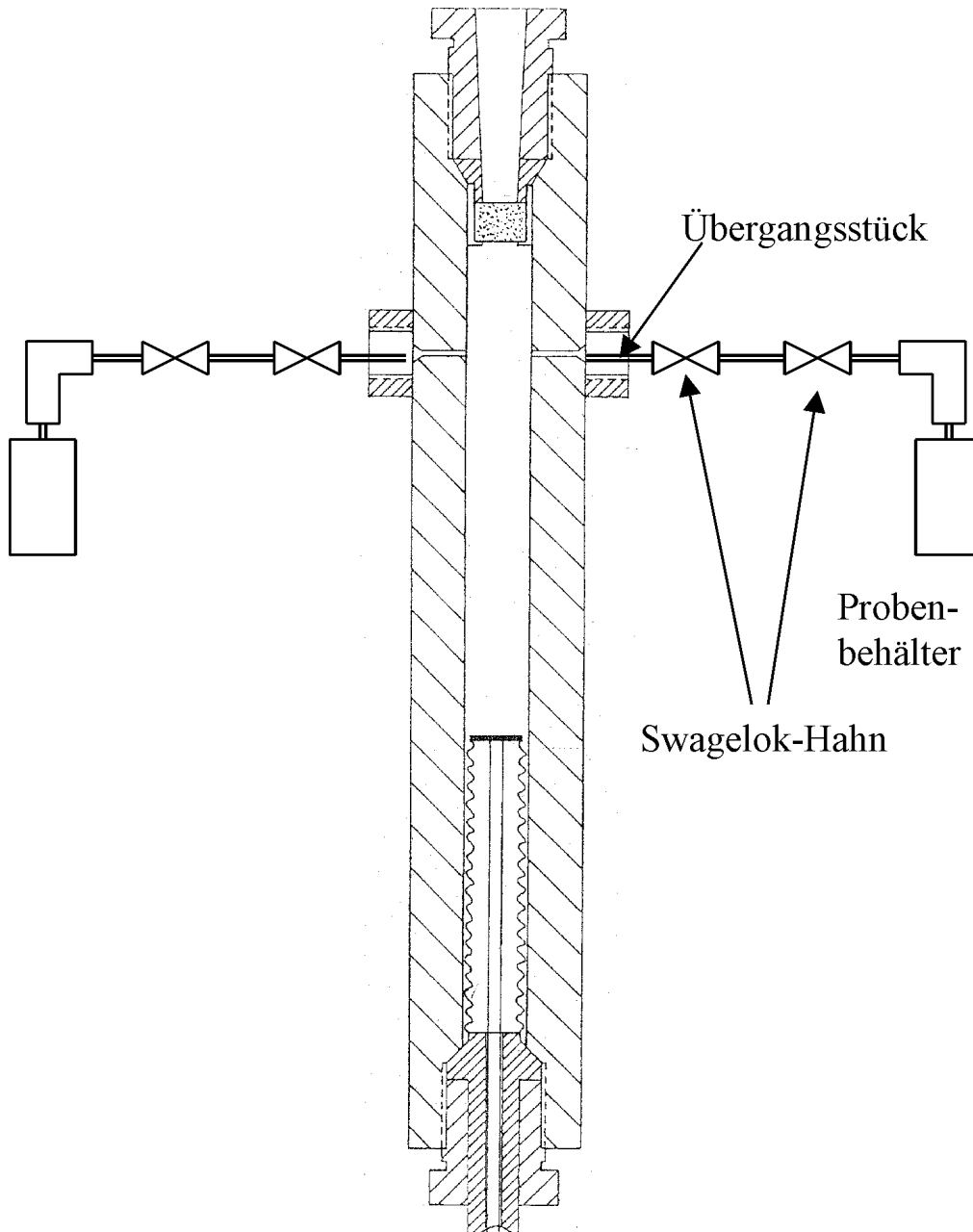


Abb. 12. Zusatz an der FB-Zelle zur Probenentnahme

Um von Sol und Gel Proben zu entnehmen, werden die beiden seitlichen Ausgänge an der Zelle genutzt. Die dazu benötigten Zusatzteile sind vom Hersteller Swagelok und wurden durch BEST Ventil+Fitting GmbH, Maintal bezogen. Das Übergangsstück von der FB-Zelle zur Swagelok-Apparatur wurde in der universitätseigenen Werkstatt angefertigt. Bis zur Trü-

bungspunktbestimmung ist nur jeweils ein Swagelok-Hahn an beiden Ausgängen an der Zelle befestigt.

Zunächst wird nach dem gleichen Verfahren wie oben beschrieben, ein Trübungspunkt bestimmt. Die Innentemperatur kann durch vorherige Experimente (Vergleich Innen- und Außentemperatur) abgeschätzt werden, der genaue Wert ist jedoch irrelevant, weil bei diesen Experimenten nur die Druckdifferenz maßgeblich ist: Da der Entmischungsdruck bei PE-Lösungen innerhalb eines größeren Temperaturbereiches von der Temperatur linear abhängt, ist das Messergebnis eines Fraktionierungsexperimentes mit gleicher Druckdifferenz bei einer nur geringfügig unterschiedlichen Temperatur identisch.

Nachdem ein Trübungspunkt bestimmt ist, kann mit den Vorbereitungen zur Probenentnahme begonnen werden. Die Zelle befindet sich dabei in waagerechter Position, so dass sich ein Probenentnahmebehälter über ihr und der andere unter ihr befindet.

Probenentnahme. Um Proben zu entnehmen, wird an jeden Swagelok-Hahn ein weiterer Hahn mit Probenbehälter, welcher zuvor unter Vakuum gesetzt wurde, befestigt. Anschließend wird der sich am Probenbehälter befindliche Hahn geöffnet und jede Probenentnahmeapparatur mit Hilfe einer Glasseide-Heizschnur Serie SP mit 330 W von Isopad, Heidelberg auf die gleiche Außentemperatur wie die der FB-Zelle aufgeheizt.

Nach Temperatur- und Druckkonstanz wird der Druck um den gewünschten Betrag abgesenkt, was zur Entmischung führt. Die Zelle wird nun so lange bei konstanter Temperatur und konstantem Druck belassen, bis im Sichtfenster eine homogene Lösung, mit oder ohne Phasengrenze sichtbar ist. Anschließend wird der an der FB-Zelle sich befindende obere Hahn etwas geöffnet und Sol in den Probenbehälter überführt; der Druck wird über den Drucktisch dabei gleichzeitig nachreguliert. Anschließend wird dieser Hahn geschlossen und auf die gleiche Weise der untere Probenbehälter mit Gel beschickt.

Die Probenbehälter werden vor und nach Probenentnahme gewogen; anschließend werden sie im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Mittels einer GPC-Analyse wird die Molekulargewichtsverteilung von den getrockneten Proben ermittelt. Zur Überprüfung des Verfahrens der Probenentnahme wurde bei allen Proben eine homogene Probe gezogen.

Gelpermeationschromatographie

Alle GPC-Analysen wurden bei Nova Chemicals, Calgary, Kanada durchgeführt, eine genaue Beschreibung dieser Anlage liegt nicht vor. Da keinerlei Spezifikationen hinsichtlich der benutzten PE-Eichstandards noch Eichkonstanten bekannt sind, handelt es sich bei den hier ermittelten Molekulargewichten um scheinbare.

3.2 Entmischung von eng verteiltem PE in C₆-Alkanen

3.2.1 PE in n-Hexan

Experimentelle Ergebnisse

Von den drei eng verteilten PE-Proben wurden Trübungspunkte in n-Hexan (n-C₆) auf der niedrig konzentrierten Seite gemessen. Dieses System zeigt LCST-Verhalten⁷³; auf der niedrig konzentrierten Seite befindet sich einerseits der kritische Punkt, außerdem lassen sich PE-Lösungen in diesem Konzentrationsbereich aufgrund der niedrigen Viskosität besser messen als auf der konzentrierten Seite. Zwei Polyethylene ($M_w = 6,4$ bzw. 82 kg mol^{-1}) wurden bis zu 30 Gew.-% und das höhermolekulare PE ($M_w=380 \text{ kg mol}^{-1}$) bis zu 24 Gew.-% gemessen.

Alle auf diese Weise gewonnen Messdaten sind in den Abbildungen 13, 14 und 15 zu sehen. Einige Messreihen mit konstanter Zusammensetzung wurden der Übersicht halber um einen Wert X auf der y-Achse verschoben, dieser Wert X ist in der Graphik eingetragen. Es wird angenommen, dass innerhalb des gemessenen Temperaturintervalls die Abhängigkeit des Entmischungdruckes von der Temperatur linear ist, daher werden Ausgleichsgeraden durch jeweils eine Messreihe mit konstanter Zusammensetzung gelegt. Von allen Steigungen dieser Ausgleichsgeraden wird der Mittelwert gebildet und durch jede einzelne Messreihe wird mit Hilfe dieses Mittelwertes eine neue Gerade gelegt. Daher weisen alle Geraden in den Abbildungen 13, 14 und 15 die gleiche Steigung auf.

Über größere Intervalle ist mit einer leichten Krümmung der Punkte unterhalb ihrer Tangente zu rechnen. Wie an verschiedenen Messreihen zu erkennen ist, weisen sie tatsächlich eine solche Krümmung auf.

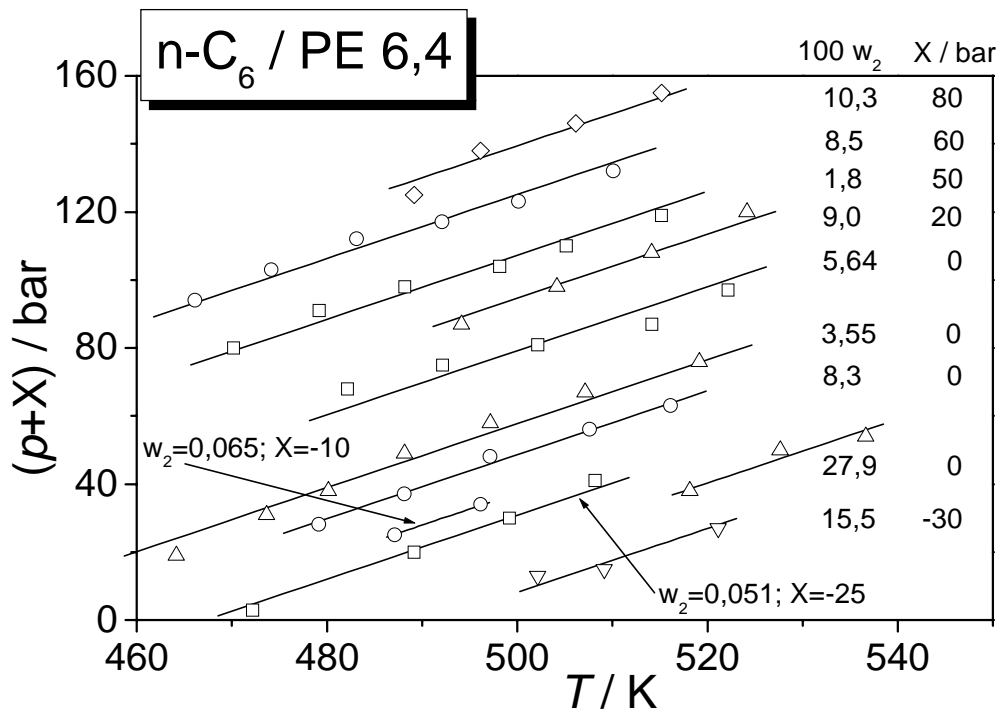


Abb. 13. Messdaten und Ausgleichsgeraden für das System n-C₆ / PE 6,4. Angegeben sind die Zusammensetzungen in Gew.-% sowie der Wert X für die Achsenverschiebung in bar.

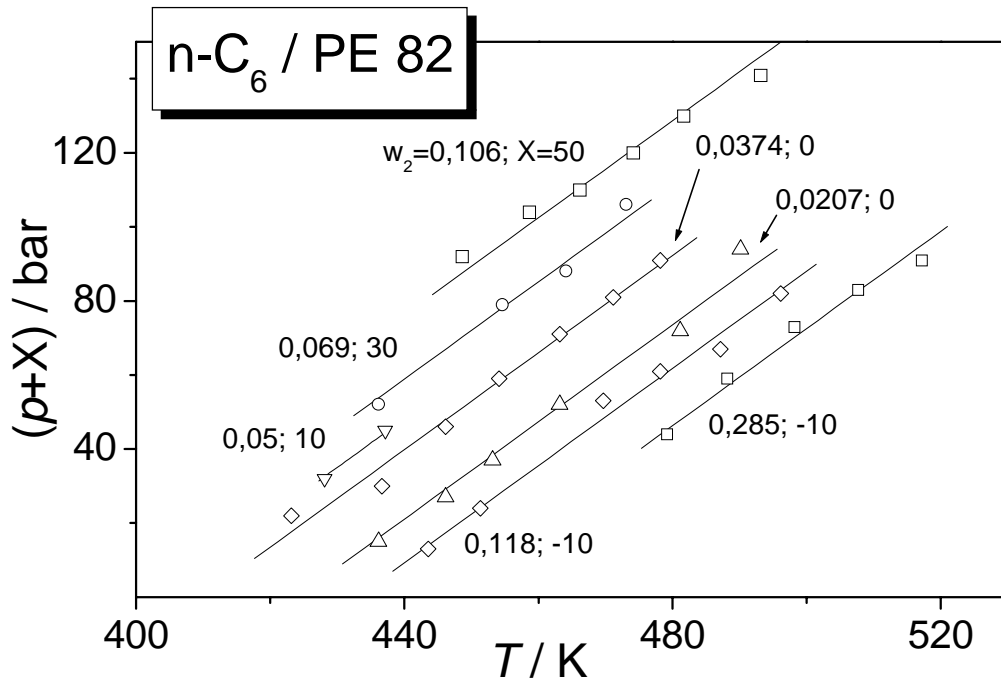


Abb. 14. Messdaten und Ausgleichsgeraden für das System n-C₆ / PE 82. Angegeben sind die Zusammensetzungen in Gew.-% sowie der Wert X für die Achsenverschiebung in bar.

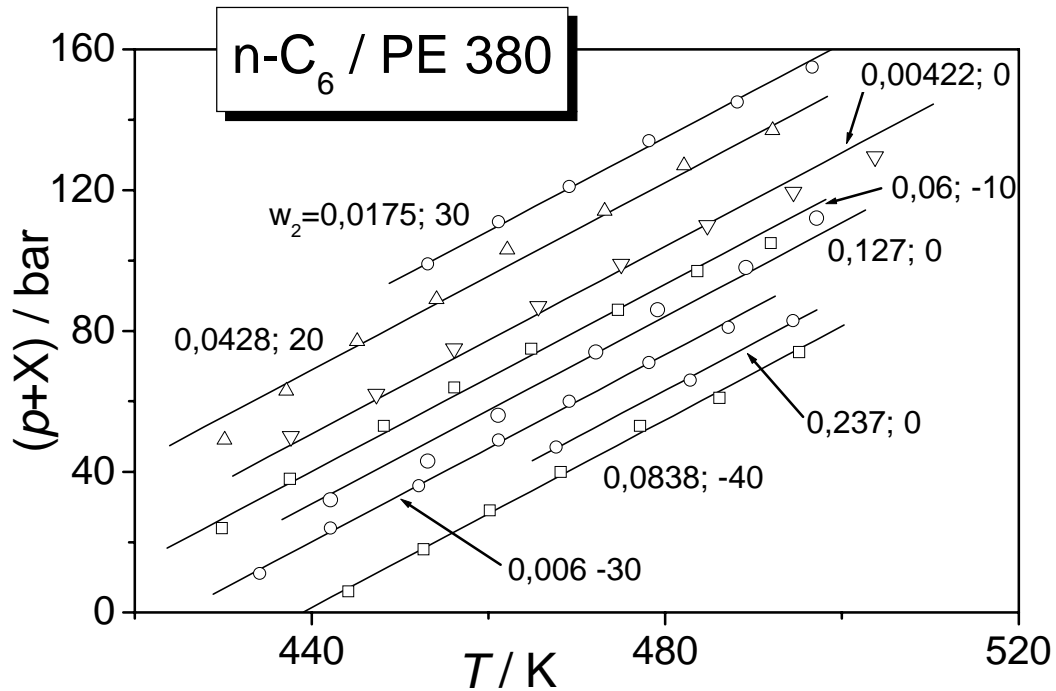


Abb. 15. Messdaten und Ausgleichsgeraden für das System $n\text{-C}_6 / \text{PE 380}$. Angegeben sind die Zusammensetzungen in Gew.-% sowie der Wert X für die Achsenverschiebung in bar.

Mit Hilfe der so ermittelten Ausgleichsgeraden können Isothermen und Isobaren über den gemessenen Konzentrationsbereich interpoliert bzw. extrapoliert werden. Da es sich bei den verwendeten Polyethylenen um eng verteilte Polymere handelt (Tabelle 2), wird die Näherung getroffen, dass die so erhaltenen Kurven gleich den Binodalen sind. Ein Beispiel für die Isotherme bei $T=500 \text{ K}$ ist in Abbildung 16 zu sehen. Sie wurde erhalten, indem in Abbildung 15 bei $T=500 \text{ K}$ die Entmischungsdrücke für die einzelnen Konzentrationen abgelesen wurden. Der kritische Punkt ist mit dem Maximum der Binodalen identisch und liegt bei sehr geringen PE-Konzentrationen.

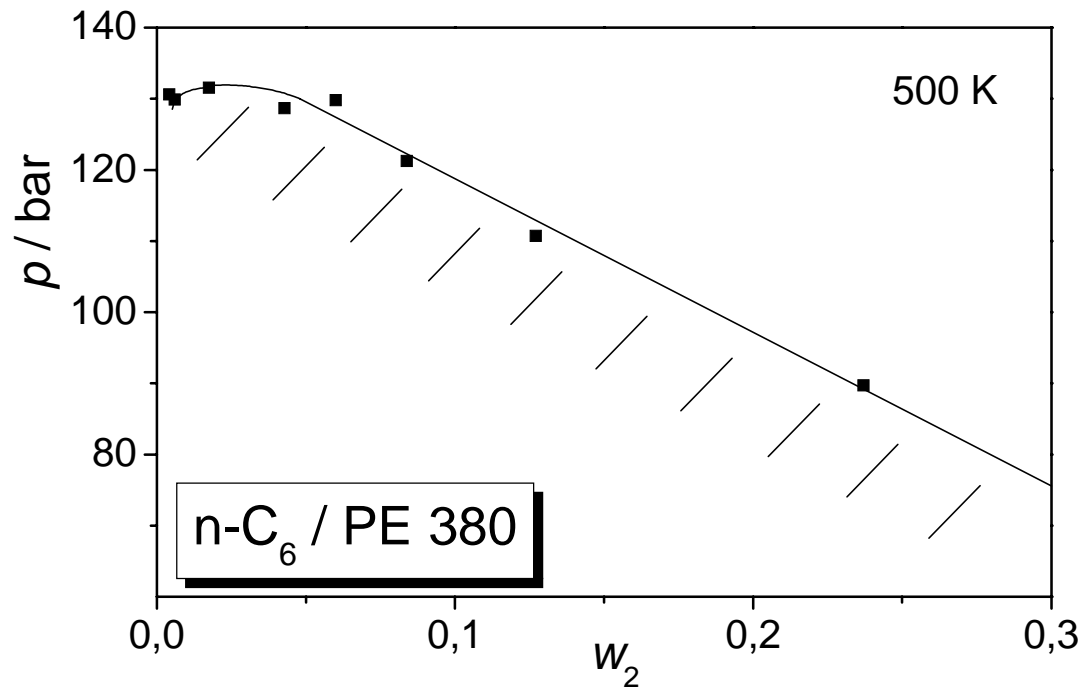


Abb. 16. Isotherme für das System n-C₆ / PE 380; der Bereich der Zweiphasigkeit ist durch Striche gekennzeichnet.

Entsprechende Graphen lassen sich für andere Temperaturen (im gemessenen Temperaturintervall) sowie für die Lösungen mit PE 6,4 und PE 82 erstellen. Analog geht man zur Bestimmung der Isobaren vor: Legt man in den Abbildungen 13 bis 15 eine waagerechte Gerade, so kann man an dieser Isobaren die Entmischungstemperaturen ablesen. Für verschiedene Drücke erhält man dann die dazugehörigen Isobaren über den gemessenen Konzentrationsbereich.

Ein Beispiel für eine solche Auftragung ist in Abbildung 17 für das System n-C₆ / PE 82 zu sehen, für die beiden anderen PE-Proben lassen sich solche Diagramme analog erstellen. Aus dieser Graphik wird ersichtlich, dass es sich um ein System mit einer LCST handelt.

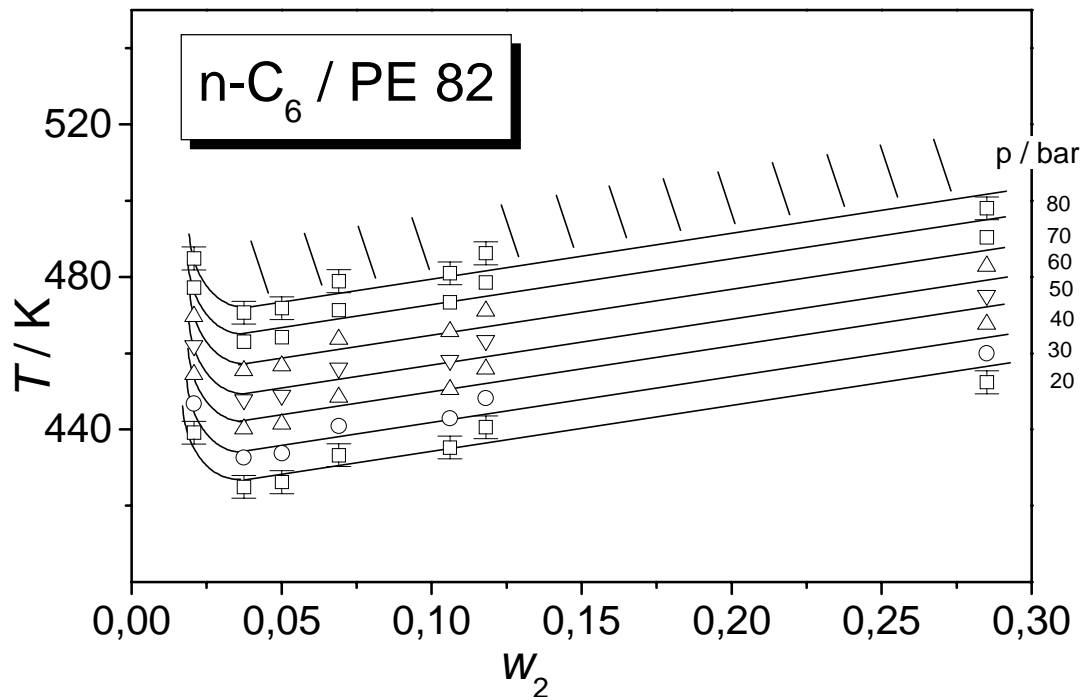


Abb. 17. Isobaren für das System n-C₆ / PE 82. Die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen einem Temperaturfehler von ± 3 °C an, der Bereich der Zweiphasigkeit ist durch Striche gekennzeichnet

Theoretische Berechnungen

SL-Theorie ohne anpassbaren Parameter

Zur Berechnung von Binodalen und Spinodalen nach der Sanchez-Lacombe-Theorie⁴³ werden zunächst die Reduktionsparameter berechnet. Dazu werden pVT-Daten für n-Hexan⁷⁴, 2,2-Dimethylbutan (DMB)⁷⁵, 2,3-Dimethylbutan⁷⁶, 2-Methylpentan⁷⁴, 3-Methylpentan⁷⁷, n-Heptan⁷⁸ und PE⁷⁹ nach Gleichung 7 im experimentellen Messbereich mit Hilfe eines Rechnerprogramms mit Simplex-Fit angepasst^{45,46}.

In Tabelle 5 sind alle berechneten Reduktionsparameter aufgeführt, die in dieser Arbeit verwendet werden.

Tab. 5. Reduktionsparameter, berechnet nach Sanchez-Lacombe. Die Werte mit der Angabe „SL“ sind die von Sanchez und Lacombe veröffentlichten für verschiedene Alkane⁴⁰ bzw. PE⁴²

Substanz	T*/K	P*/bar	$\rho^*/\text{g cm}^{-3}$
PE	646,2	4244	0,905
PE, SL	649,0	4200	0,904
n-Hexan	516,9	2470	0,745
n-Hexan, SL	476,0	2940	0,775
2,2-DMB	507,3	2131	0,756
2,2-DMB, SL	455,0	2710	0,773
2,3-DMB	511,1	2426	0,756
2,3-DMB, SL	463,0	2850	0,781
2-Methylpentan	508,7	2371	0,746
3-Methylpentan	540,5	2064	0,746
n-Heptan	562,4	2510	0,751
n-Heptan, SL	487,0	3050	0,902

Mittels dieser Reduktionsparameter lassen sich die Gibbs'sche Mischungsenergie nach Gleichung 22 und daraus die Binodalen und Spinodalen berechnen. Die selbst berechneten Reduktionsparameter in Tabelle 5 für PE und n-Hexan weichen geringfügig von denen ab, welche Sanchez und Lacombe veröffentlicht haben. Dies ist vermutlich auf den kleineren Bereich von p und T, in dem die Daten ausgewertet wurden, zurückzuführen.

Um die erhaltenen Binodalen bezüglich verschiedener Molekulargewichte zu vergleichen, werden für eine Temperatur (Abbildung 18) bzw. einen Druck (Abbildung 19) die entsprechenden Kurven in ein Diagramm eingetragen. Mit Hilfe der ppT-Daten für n-Hexan⁸⁰ lassen sich die Gewichtsbrüche in Volumenbrüche umrechnen; die Dichte für PE⁸¹ wird mit $0,92 \text{ g cm}^{-3}$ als konstant angenommen. Diese Vereinfachung kann getroffen werden, da sich die Dichte im gewählten Druck- und Temperaturbereich nur gering ändert.

Qualitativ lassen sich die erhaltenen Messdaten durch die SL-Theorie berechnen. Wie in der Literatur beschrieben²⁹ steigt mit steigendem Molekulargewicht der Entmischungsdruk bei konstanter Temperatur an bzw. fällt die Entmischungstemperatur bei konstantem Druck ab. Der kritische Punkt wandert mit steigendem Molekulargewicht zu geringeren Konzentrationen (Abbildung 19).

Je höher das Molekulargewicht einer PE-Lösung ist, desto genauer lassen sich die Entmischungsdrücke bestimmen, dies wird an den Messdaten der Lösung mit PE 6,4 besonders deutlich: Diese Werte streuen stark.

Die kritische Konzentration wandert für $M \rightarrow \infty$ zu $\phi_c \rightarrow 0$; bei dem System mit PE 380 liegt der Wert für diese Konzentration schon sehr nahe am Wert Null.

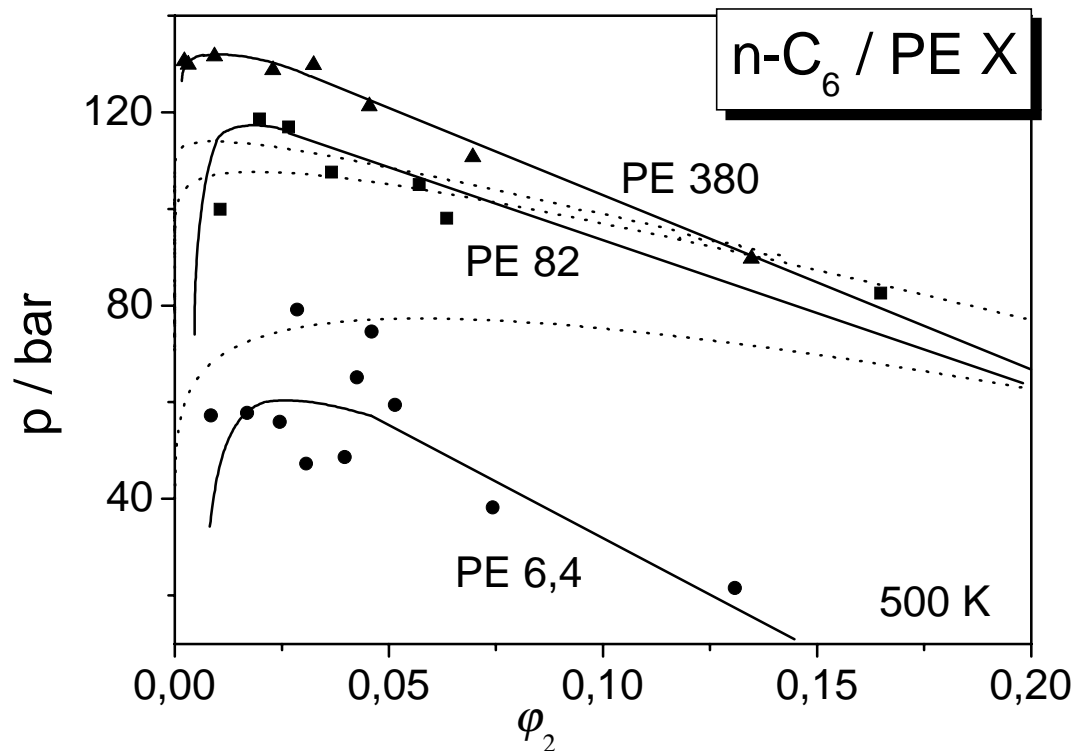


Abb. 18. Experimentell (durchgezogene Linien) und nach Sanchez-Lacombe theoretisch (gestrichelte Linien) bestimmte Isothermen der gemessenen Systeme

Die theoretischen Isothermen in Abbildung 18 wurden ohne anpassbaren Parameter ermittelt und beschreiben das experimentelle Verhalten nicht sehr gut.

Analog zur Abbildung 18 sind in Abbildung 19 die Isobaren für $p = 60$ bar eingezeichnet. Auffällig ist, dass hier die Abweichung der theoretischen von der experimentellen Messkurve geringer ist als in Abbildung 18.

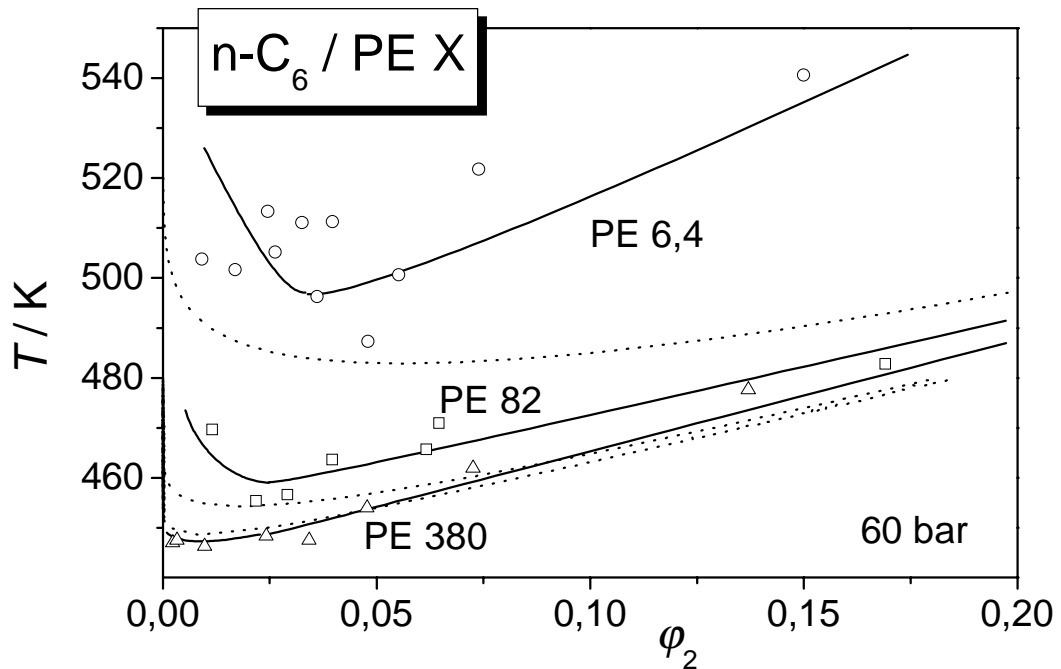


Abb. 19. Experimentell (durchgezogene Linien) und nach Sanchez-Lacombe theoretisch (gestrichelte Linien) bestimmte Isobaren der gemessenen Systeme

Der Grund für diese Diskrepanz wird aus Abbildung 20 ersichtlich, in welcher die experimentell bestimmten kritischen Temperaturen des Systems $n-C_6 / PE 82$ für verschiedene Drücke mit den nach Sanchez-Lacombe berechneten verglichen werden. Bei $T = 469 \text{ K}$ und $p = 75 \text{ bar}$ schneiden sich die beiden Geraden. Dies bedeutet, dass bei dieser Temperatur der experimentelle Entmischungsdampfdruck bzw. bei diesem Druck die experimentelle Entmischungstemperatur mit der theoretisch ermittelten übereinstimmt, Abweichungen werden es allerdings nach Abbildung 19 für die übrigen Konzentrationen geben. Bemerkenswert an diesem Ergebnis ist, dass die nach SL bestimmten theoretischen Binodalen für das System mit PE 82, obwohl sie ohne anpassbaren Parameter berechnet sind, eine derart gute Übereinstimmung aufweisen.

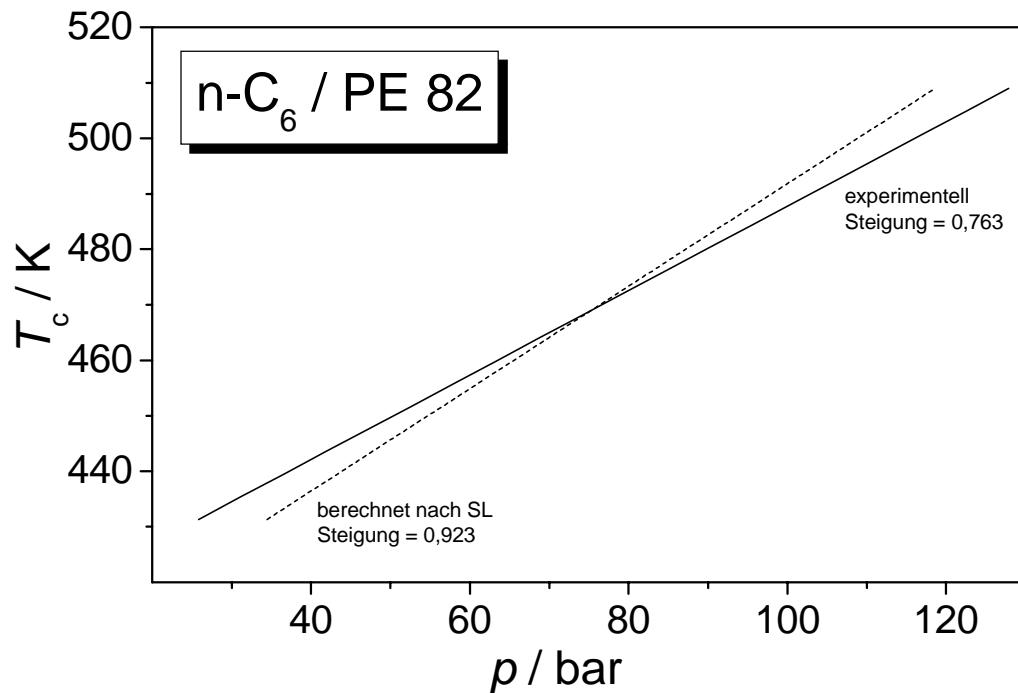


Abb. 20. Vergleich der gemessenen (durchgezogene Linie) und theoretisch berechneten (gestrichelte Linie) kritischen Temperatur über einen Temperaturbereich von 60 K

Von praktischer Bedeutung ist das Entmischungsverhalten für die untersuchte Lösung mit theoretisch unendlichem Molekulargewicht: Falls das System $n\text{-C}_6 / \text{PE}^\infty$ (das PE bei diesem System weist eine theoretisch unendliche Kettenlänge auf) homogen vorliegt, so liegen alle anderen Systeme $n\text{-C}_6 / \text{PE}$ mit PE mit niedrigerem Molekulargewicht auch homogen vor. Ein Verfahren zur Extrapolation auf unendliches Molekulargewicht wurde von Shultz und Flory beschrieben⁸²: Es werden für einen konstanten Druck die kritischen Temperaturen sowohl für die Systeme mit den drei untersuchten Molekulargewichten als auch für nach der SL-Theorie berechnete T_c abgelesen und dann auf unendliches Molekulargewicht extrapoliert. Dies wird nach Gleichung 41 für verschiedene Drücke durchgeführt, und anschließend werden die kritischen Temperaturen für unendliches Molekulargewicht in Abhängigkeit vom Druck aufgetragen.

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{\theta} \left(1 + \frac{1}{\Psi} \left(\frac{1}{\sqrt{M}} + \frac{1}{2M} \right) \right) \quad (41)$$

T_c : kritische Temperatur

θ : kritische Temperatur für unendliches Molekulargewicht

Ψ : Steigung

M : Molekulargewicht des Polymers

Die Steigung Ψ ist ein Entropieparameter und für die nachfolgenden Berechnungen nicht von Bedeutung, von Interesse ist der Kehrwert des Achsenabschnittes $1/\theta$.

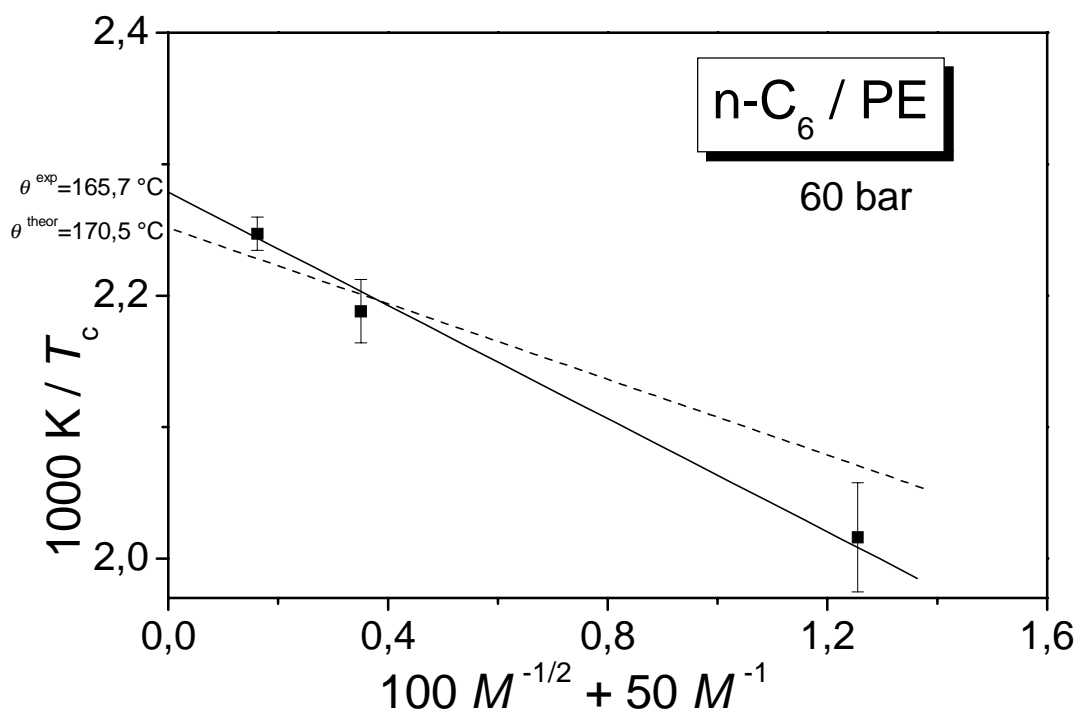


Abb. 21. Auftragung nach Shultz und Flory zur Bestimmung der kritischen Temperatur für unendliches Molekulargewicht. Die durchgezogene Linie ist experimentell ermittelt, die gestrichelte Linie nach Sanchez-Lacombe berechnet. Die Fehler in der kritischen Temperatur wurden für die Lösungen wie folgt abgeschätzt: PE 6,4 mit ± 10 K, PE 82 mit ± 5 K und PE 380 mit $\pm 2,5$ K

Die nach Sanchez-Lacombe ohne anpassbaren Parameter erhaltenen kritischen Temperaturen, extrapoliert für unendliches Molekulargewicht, liegen sehr dicht bei den experimentell bestimmten, der Fehler ist mit 5 K relativ klein.

Analog zur Temperatur θ kann auch ein entsprechender Π -Druck⁸³ in Abhängigkeit vom Molekulargewicht analog zu Shultz und Flory aufgetragen werden:

$$p_c = \Pi \left(1 + \frac{1}{\Psi} \left(\frac{1}{\sqrt{M}} + \frac{1}{2M} \right) \right) \quad (42)$$

p_c : kritischer Druck

Π : kritischer Druck für unendliches Molekulargewicht

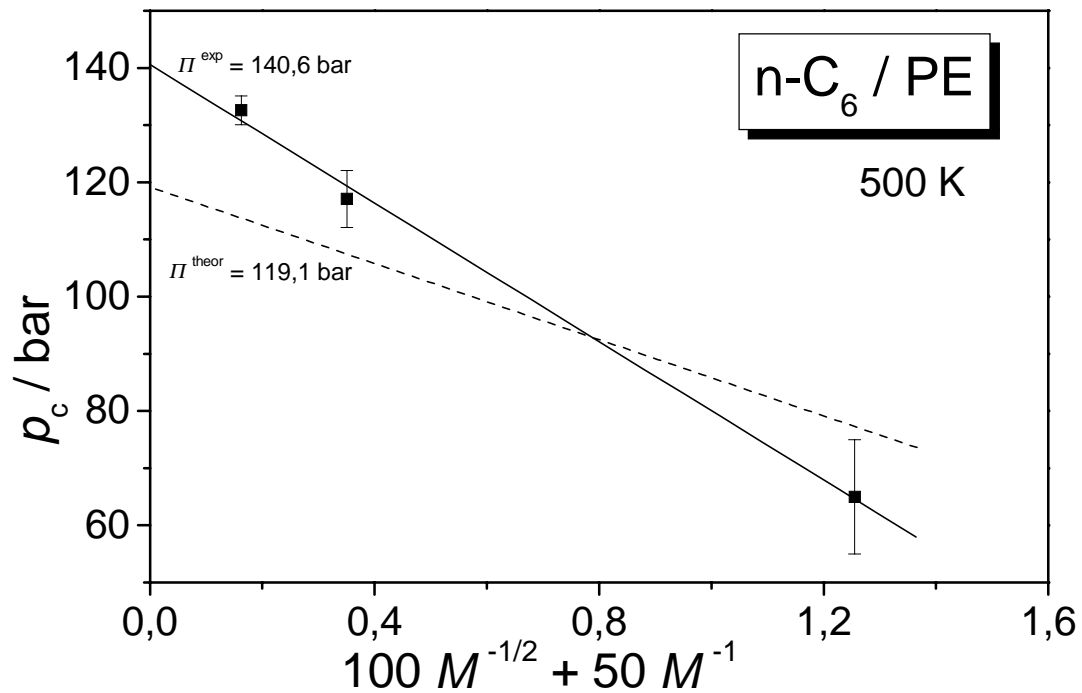


Abb. 22. Auftragung analog zu Shultz und Flory zur Bestimmung des kritischen Druckes für unendliches Molekulargewicht. Die durchgezogene Linie ist die experimentell ermittelte, die gestrichelte Linie die nach Sanchez-Lacombe berechnete. Die Fehler im kritischen Druck wurden für die Lösungen wie folgt angenommen: PE 6,4 mit ± 10 bar, PE 82 mit ± 5 bar und PE 380 mit $\pm 2,5$ bar

Die Abweichung zwischen theoretisch und experimentell bestimmtem kritischem Druck für PE-Lösungen mit unendlichem Molekulargewicht beträgt 21 bar.

Die kritische Konzentration wird nach Shultz und Flory durch eine Auftragung in Abhängigkeit von der Wurzel des Molekulargewichts extrapoliert.

$$\varphi_c = b \cdot \frac{1}{1 + \sqrt{M}} \approx b \cdot \frac{1}{\sqrt{M}} \quad (43)$$

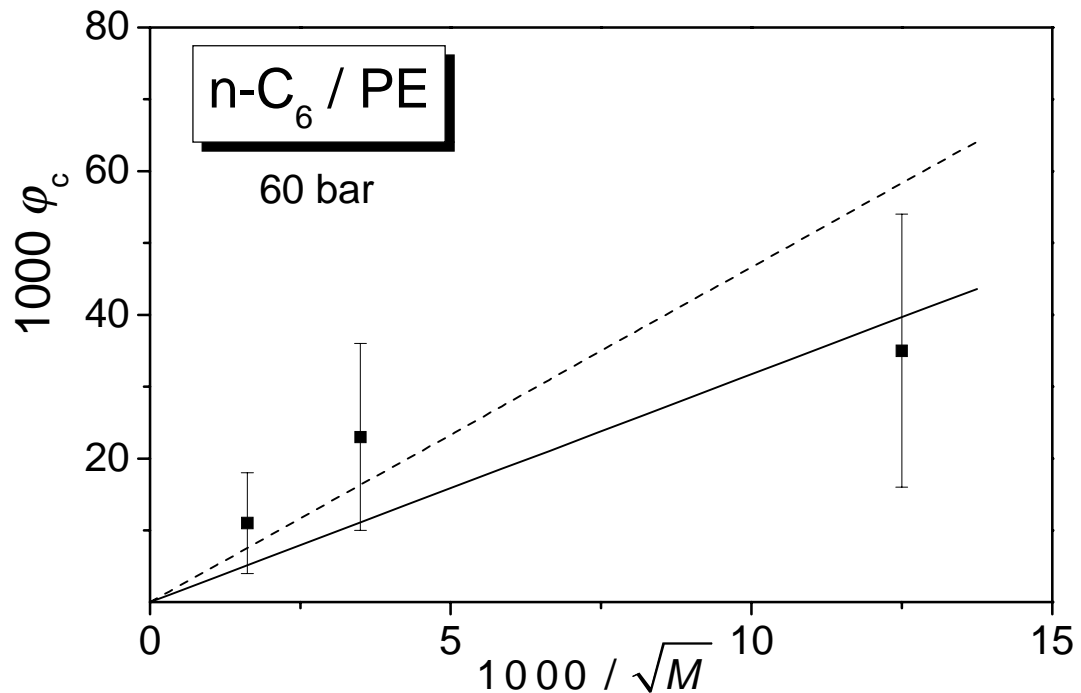


Abb. 23. Auftragung nach Shultz und Flory zur Bestimmung der kritischen Zusammensetzung (Volumenbruch) für unendliches Molekulargewicht. Die durchgezogene Linie ist die experimentell ermittelte, die gestrichelte Linie die nach Sanchez-Lacombe berechnete. Die Fehler in der kritischen Konzentration wurden für die Lösungen wie folgt angenommen: PE 6,4 mit $\Delta\phi_c=0,019$, PE 82 mit $\Delta\phi_c=0,013$ und PE 380 mit $\Delta\phi_c=0,007$

Die experimentelle und die berechnete Gerade weichen im Bereich niedriger Molekulargewichte (experimenteller Wert für $M_w=6,4 \text{ kg mol}^{-1}$) stark voneinander ab; die nach SL berechnete Gerade verläuft allerdings innerhalb der Fehlergrenzen der experimentell ermittelten Werte für Lösungen mit PE 82 und PE 380 kg mol^{-1} . Die kritische Konzentration für $M_w=6,4 \text{ kg mol}^{-1}$ ist stark fehlerbehaftet, dies wird auch aus den Abbildungen 18 und 19 deutlich. Sie müsste in Abbildung 23, wenn man die beiden höheren Molekulargewichte betrachtet, einen höheren Wert aufweisen. Ein solcher höherer Wert würde auch in den Abbildungen 18 und 19 in einem sinnvollen Bereich liegen.

Bei Konzentrationen, die sich von der kritischen stark unterscheiden, erfolgt die Entmischung bei langsamen Zustandsänderungen durch Keimbildung und Wachstum, bei der kritischen dagegen durch Spinodalentmischung. Dies hat einen wesentlichen Einfluss auf die Morphologie des entstehenden Produktes (PE wird auch aus überkritischen Lösungen auf diese Art hergestellt)²⁰. Die Bestimmung der kritischen Konzentration ist daher auch von technischem Interesse, bei Konzentrationen unterhalb der kritischen bildet bei Entmischung die polymerreiche Phase in der polymerarmen Phase Keime, bei Konzentrationen größer als der kritischen ist dies umgekehrt.

Werden nun für verschiedene Drücke die auf unendliches Molekulargewicht extrapolierten kritischen Temperaturen, wie in Abbildung 21 dargestellt, ermittelt, so können diese auch in einem Diagramm gegeneinander aufgetragen werden (Abbildung 24).

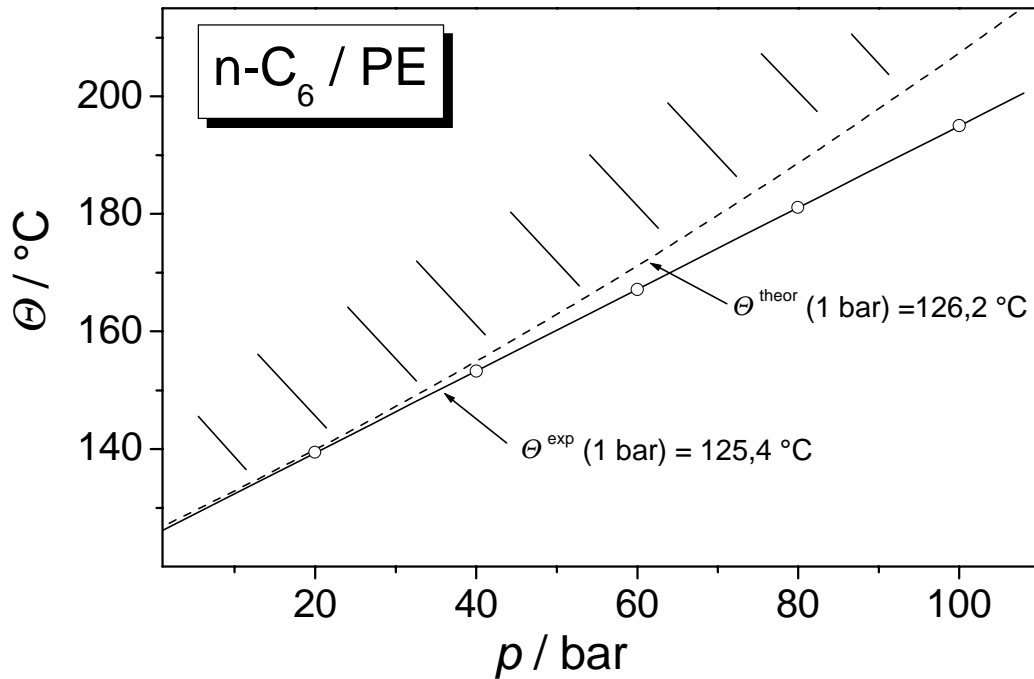


Abb. 24. Auftragung von θ , der kritischen Temperatur für unendliches Molekulargewicht (extrapoliert) in Abhängigkeit vom Druck. Die durchgezogene Kurve ist die experimentell ermittelte, die gestrichelte Kurve die nach Sanchez-Lacombe berechnete, die Striche kennzeichnen das inhomogene Gebiet.

Von besonderer Bedeutung ist, dass unterhalb der eingezeichneten Kurve das System n-C₆ / PE homogen ist, unabhängig vom Molekulargewicht und der Konzentration. Für 1 bar wurde in der Literatur⁸⁴ mit $\theta = 133,3$ °C ein ähnlicher Wert für dieses System gefunden.

Bemerkenswert ist, dass bei niedrigen Drücken die experimentell bestimmte Kurve mit der nach der Sanchez-Lacombe-Theorie berechneten innerhalb geringer Fehlergrenzen zusammenfällt. Auch bei hohen Drücken, z. B. $p=100$ bar, ist die Abweichung mit 12 °C nur gering.

Vergleicht man dieses Ergebnis mit anderen Theorien aus der Literatur, so zeigt sich, dass es keine Theorie gibt, nach welcher eine experimentell bestimmte Trübungskurve eines eng verteilten Polyethylen in einem niedermolekularen n-Alkan ohne anpassbaren Parameter quantitativ beschrieben werden kann. Dies gilt für die Theorie nach Sako-Wu-Prausnitz³³, die Born-Green-Yvon lattice-Theorie^{31,32}, die group contribution lattice-fluid equation of state⁸⁵, das mean-field lattice-gas model³⁰, die SAFT-Theorie³⁴⁻³⁶ und ihre erweiterte Theorie PC-SAFT^{37,38} und die Sanchez-Lacombe-Theorie^{2,86-91}.

Im Folgenden wird daher die SL-Theorie mit anpassbaren Parametern untersucht. Zunächst wird die Theorie in ihrer bisherigen Form belassen und ein aus Reinstoffdaten erhaltener Parameter, T_2^* , wie ein anpassbarer Parameter behandelt. Anschließend wird die erweiterte SL-Theorie mit weiteren physikalisch sinnvollen Parametern verwendet, bei welcher diese Parameter als anpassbar betrachtet werden. Im darauffolgenden wird die Sanchez-Balazs-Theorie auf das System n-C₆ / PE angewendet.

SL-Theorie mit anpassbaren Parametern und Variation zu SB

SL-Theorie mit einem anpassbaren Parameter. Viele Theorien, wie auch die SL-Theorie, können die Form von Binodalen nicht gut beschreiben. Die nach SL berechnete Binodale z. B. weist gegenüber der experimentell ermittelten Trübungskurve eine weniger starke Krümmung auf (Abbildung 18).

Aus diesem Grund wird bei der SL-Theorie in ihrer bisherigen Form zunächst ein Parameter variiert. Ein Parameter, dessen Variation eine starke Änderung in der Gibbs'schen Energie hervorruft, ist T_2^* , die charakteristische Temperatur für Polyethylen. Zunächst wird der Einfluss dieses Parameters, welcher in den vorherigen Berechnungen durch Anpassung an Reinstoffdaten bestimmt wurde, auf die Krümmung der Kurve untersucht: Die Breite der Spinodalen (bei konstantem Druck und Temperatur), im Folgenden mit $\Delta\varphi_{\text{spin}}$ bezeichnet, wird bei $1,05 \cdot T_c$ graphisch ermittelt und diese in Abhängigkeit von T_2^* betrachtet.

Es wird zur Betrachtung der Änderung der Trübungskurve, welche bei den untersuchten Systemen gleich der Binodalen ist, immer die Änderung in der Krümmung der Spinodalen untersucht, da sich diese Kurve einfacher berechnen lässt. Die Ergebnisse wurden durch zusätzliches Berechnen einiger Binodalen, welche hier nicht dargestellt sind, verifiziert.

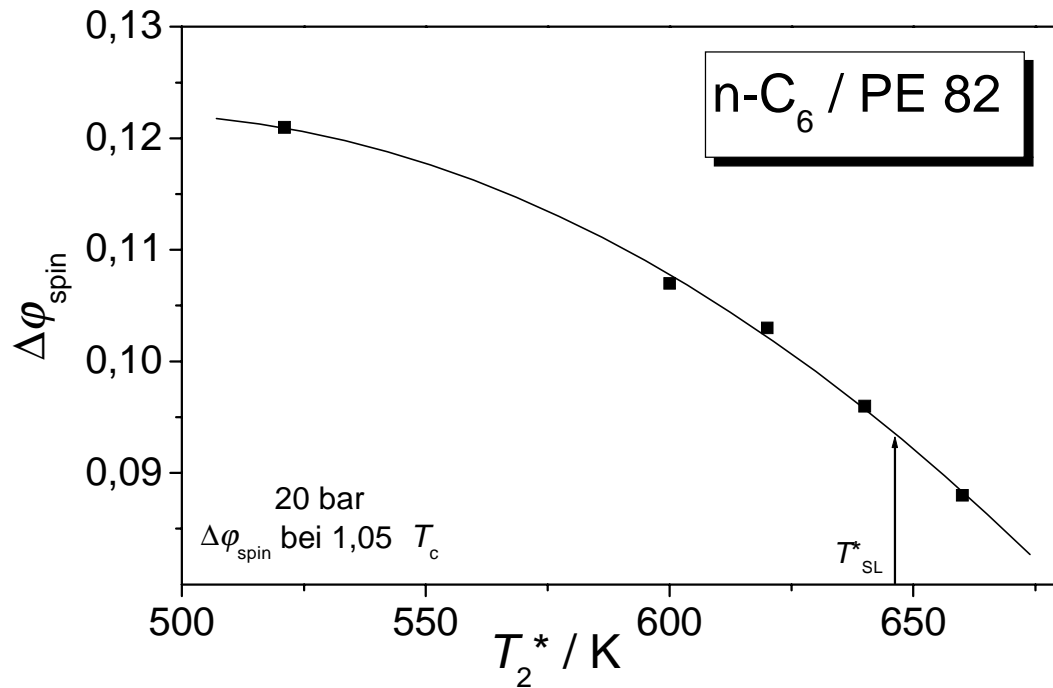


Abb. 25. Einfluss der Variation von T_2^* für das System n-C₆ / PE 82 auf die Krümmung der Spinodalen. Es wird die Änderung in $\Delta\phi_{\text{spin}}$ bei $1,05 \cdot T_c$ untersucht

Aus Abbildung 25 wird ersichtlich, dass sich die Krümmung der Spinodalen durch Variation von T_2^* verändern lässt. Wie aus den Abbildungen 18 und 19 ersichtlich ist, müsste die Krümmung der Binodalen und somit auch der Spinodalen stärker sein, was nach Abbildung 25 durch ein Erhöhen von T_2^* erreicht werden kann. Wird dies durchgeführt, so verschiebt sich allerdings die kritische Temperatur zu ungünstigen Werten hin (Abbildung 26).

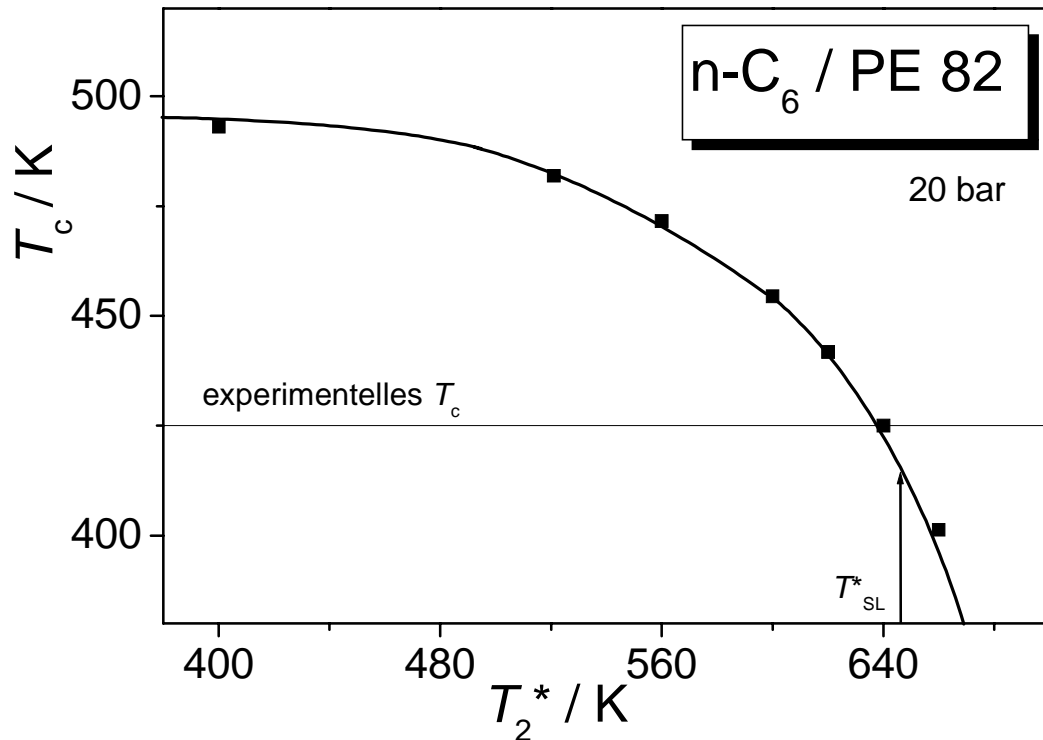


Abb. 26. Einfluss der Variation von T_2^* auf T_c für das System n-C₆ / PE 82. T_{SL}^* ist der nach der Sanchez-Lacombe-Theorie bestimmte Wert (Tabelle 5)

Es reicht bei der SL-Theorie in ihrer bisherigen Form nicht aus, nur einen einzigen Parameter (T_2^*) zu variieren, um die Trübungskurve quantitativ wiederzugeben. Aus diesem Grund müssen weitere Parameter angepasst werden.

SL-Theorie mit zwei anpassbaren Parametern. Die Sanchez-Lacombe-Theorie beinhaltet die Parameter (Gleichungen 27 bis 29) σ , die Symmetriezahl und z , die Koordinationszahl des Gitters. Beide Größen besitzen eine physikalische Bedeutung; im Gegensatz zu T_1^* folgen sie aber nicht aus den Reinstoffdaten. Es wird untersucht, ob durch Variation dieser Größen die daraus resultierende Binodale mit der experimentell ermittelten Trübungskurve zusammenfällt. Die Zielsetzung bei Variation dieser beiden Parameter besteht darin, wie auch im vorhergehenden Abschnitt, zunächst die Krümmung der Binodalen zu verändern. Die folgende Diskussion wird nur in $\Delta\varphi_{\text{spin}}$ geführt.

In Abbildung 27 ist die Variation der beiden Parameter σ und z zu sehen. Nur im Bereich niedriger σ - und z -Werte kann der Wert $\Delta\varphi_{\text{spin}}$ und somit die Konodenlänge verkürzt werden. Diese Variation ist notwendig, damit die Krümmung der berechneten Binodalen den Verlauf der Trübungspunkte wiedergibt. Wird eine Binodale mit Werten in diesem Bereich berechnet, so liegt sie allerdings bei Temperaturen weit unterhalb der experimentell bestimmten Trübungskurve. Weitere Berechnungen haben gezeigt, dass die Parameter beliebig variiert werden können, jedoch mit keinem Wertepaar eine vollständige Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erreicht werden kann.

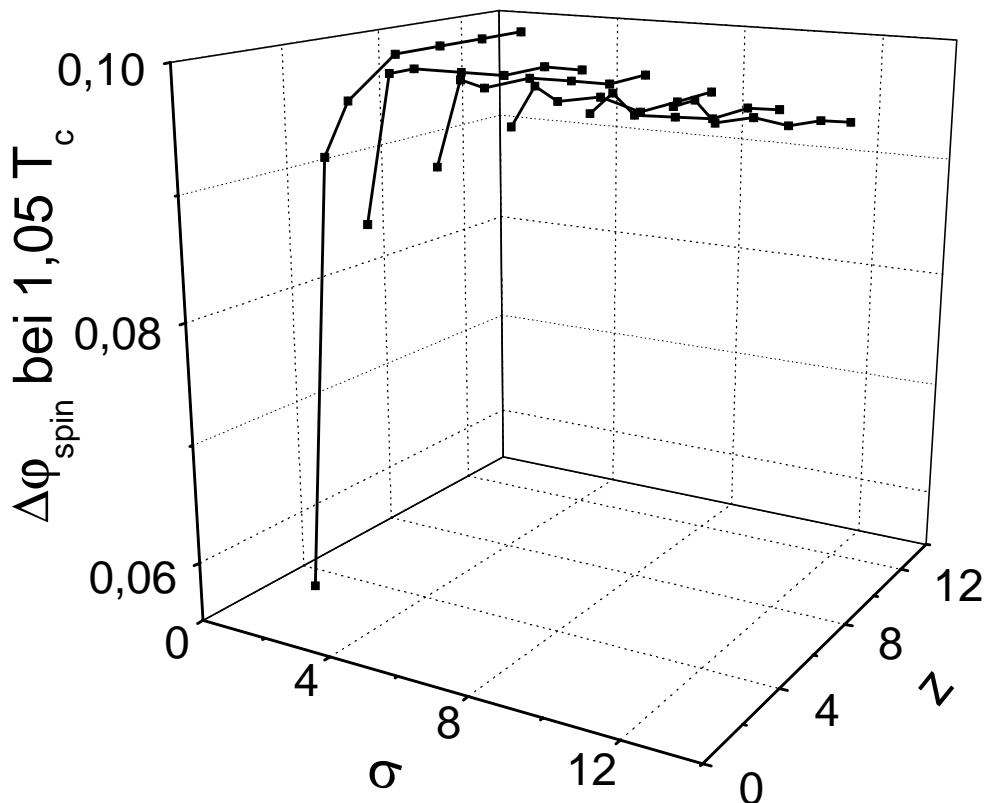


Abb. 27. Abhängigkeit von $\Delta\varphi_{\text{spin}}$ bei $1,05 T_c$ von σ und z für das System n-C₆ / PE 82 bei 20 bar

Sanchez-Balazs-Theorie. Aufgrund der bisherigen Ergebnisse wird versucht, die experimentell bestimmten Binodalen mit einer Theorie, welche auf der SL-Theorie basiert, zu beschreiben. Dazu wird die erweiterte Gleichung nach Sanchez und Balazs⁴⁴ (Gleichungen 30 bis 32), welche weitere physikalisch sinnvolle Parameter für spezielle Wechselwirkungen beinhaltet, angewendet. Diese Gleichung kann für einige Polymermischungen die Mischungslücke über den gesamten Konzentrationsbereich gut wiedergeben.

Im Folgenden werden die Parameter q und $\delta\varepsilon^*/k$ aus dieser Theorie variiert und die daraus resultierenden Binodalen und Spinodalen mit den experimentell erhaltenen Größen verglichen.

Die Binodalen zeigen nur eine geringfügige Änderung bei Variation des Entropieparameters q und eine signifikante bei Variation des Energieparameters $\delta\varepsilon^*/k$, daher ist im Folgenden nur die Variation des Energieparameters bei konstantem $q=10$ und $z=8$ dargestellt.

In Abbildung 28 ist zu erkennen, dass durch Variation von $\delta\varepsilon^*/k$ sowohl die Krümmung der Spinodalen (und somit auch der Binodalen) als auch die Lage des kritischen Punktes stark beeinflusst wird. Mit ansteigendem Wert werden sowohl φ_c als auch $\Delta\varphi_{\text{spin}}$ immer kleiner, die kritische Temperatur durchläuft dagegen ein Maximum.

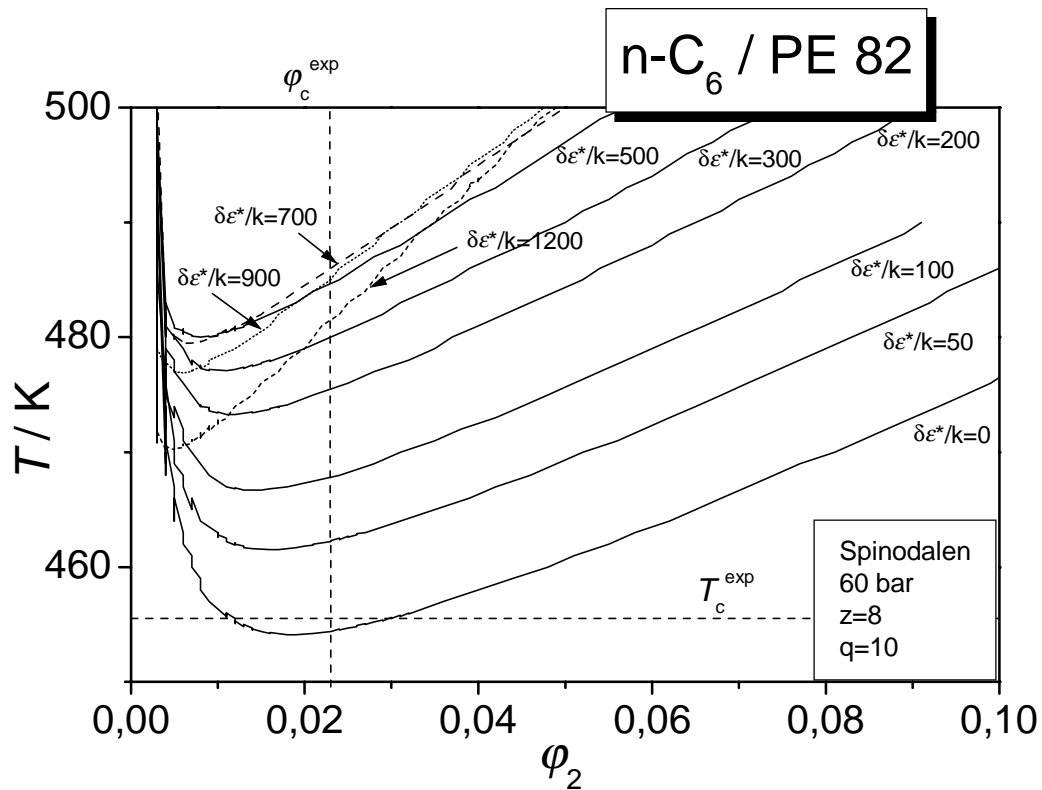


Abb. 28. Einfluss des Energieparameters $\delta\epsilon^*/k$ auf den kritischen Punkt und auf die Krümmung der Spinodalen bei 60 bar

Das Verhalten für die kritische Temperatur bei Variation von $\delta\epsilon^*/k$ ist in Abbildung 29 dargestellt. Für $\delta\epsilon^*/k=7$ stimmt die kritische Temperatur mit der experimentell ermittelten überein. Werte niedriger als $\delta\epsilon^*/k=3,6$ sind verboten, da das Vorzeichen der Mischungswärme $\Delta\epsilon^*$ nach⁴⁴

$$\Delta\epsilon^* = \epsilon_{11}^* + \epsilon_{22}^* - 2(\epsilon_{12}^* + \delta\epsilon^*) \quad (32)$$

für das betrachtete System negativ sein muss, dies ist im Ausschnitt in Abbildung 29 zu erkennen.

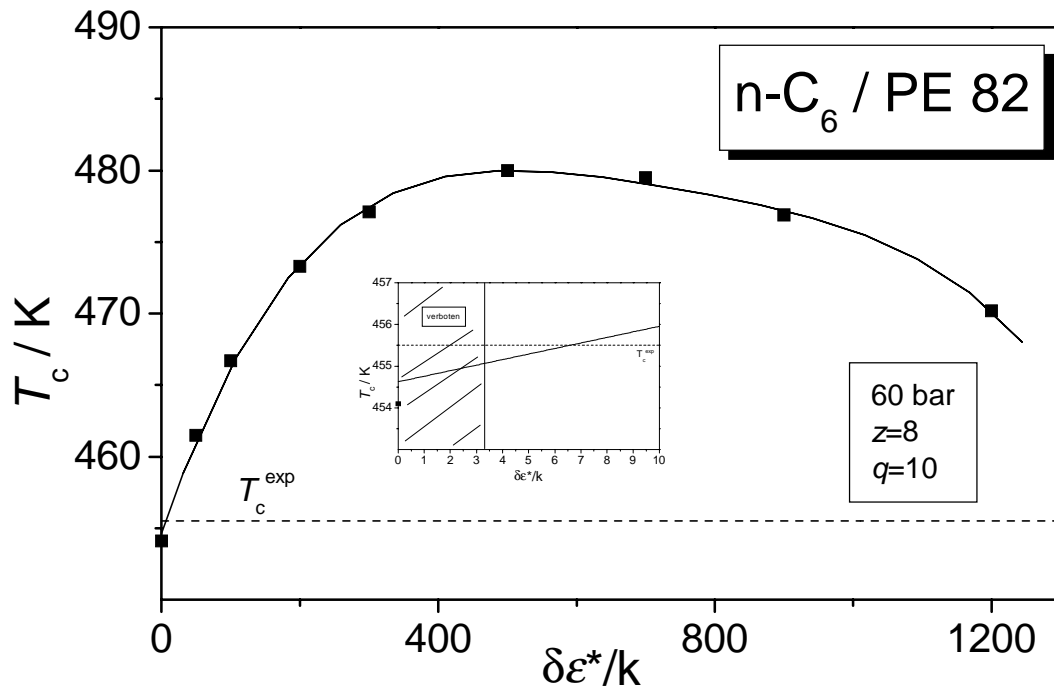


Abb. 29. Abhängigkeit der kritischen Temperatur vom Energieparameter $\delta\epsilon^*$

Die Abhängigkeit der kritischen Zusammensetzung vom Energieparameter ist in Abbildung 30 veranschaulicht. Bei beliebigem $\delta\epsilon^*/k$ stimmt kein ϕ_c mit der experimentell ermittelten überein, lediglich für kleine Werte nähert sich der berechnete dem experimentellen.

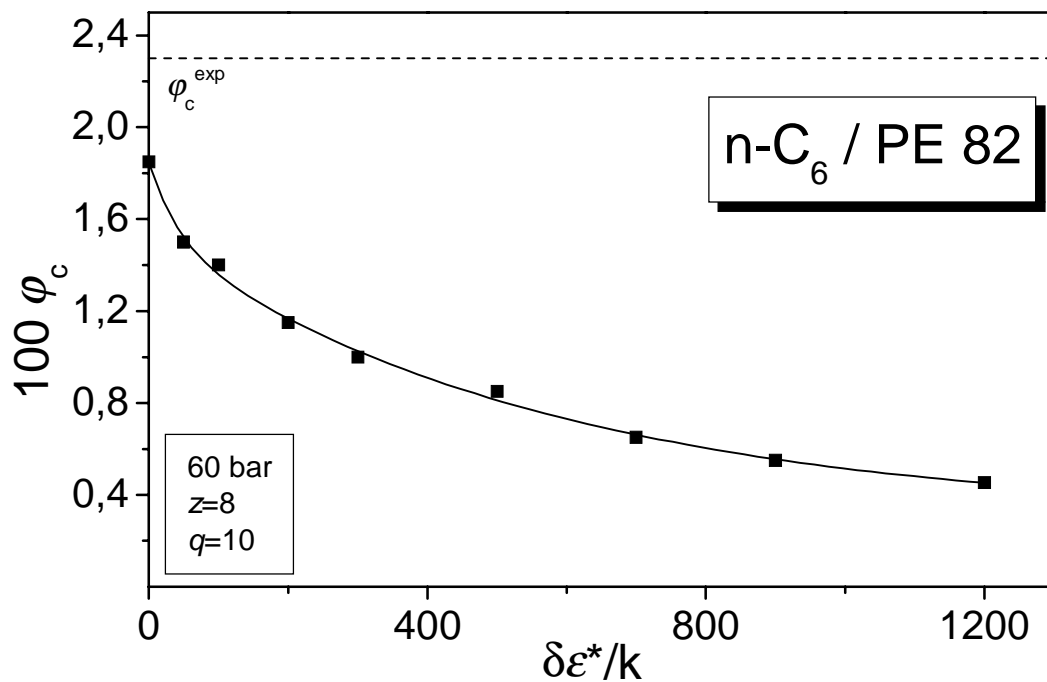


Abb. 30. Abhängigkeit der kritischen Zusammensetzung vom Energieparameter $\delta\epsilon^*$

Der kritische Punkt, gegeben durch die kritische Temperatur und die kritische Zusammensetzung kann mit Hilfe eines niedrigen Energieparameters dargestellt werden, die Abwei-

chung mit ca. 20 % für die kritische Zusammensetzung liegt im Rahmen der Messgenauigkeit (Abbildung 19).

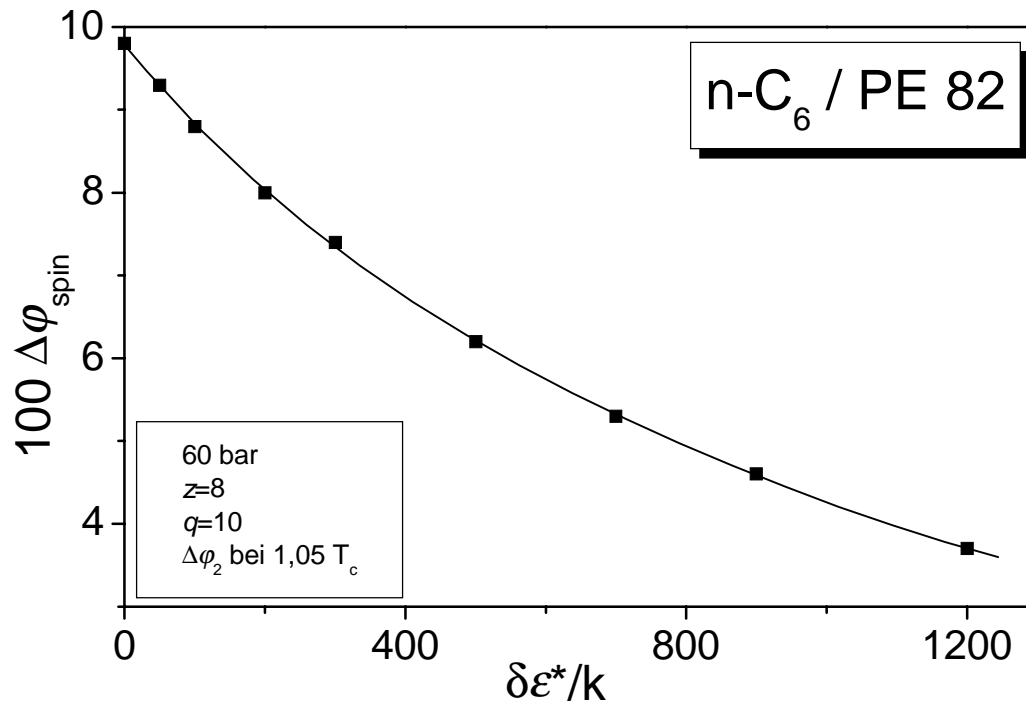


Abb. 31. Abhängigkeit von $\Delta\varphi_{\text{spin}}$ bei $1,05 \cdot T_c$ vom Energieparameter $\delta\epsilon^*/k$

In diesem Wertebereich wird allerdings die Krümmung der Spinodalen und somit Binodalen weniger stark (Abbildung 31). Wird die Krümmung der Binodalen berechnet, so zeigt sich, dass erst für einen höheren $\delta\epsilon^*/k$ -Wert ($\delta\epsilon^*/k = 300$) der Verlauf der Binodalen mit der experimentell ermittelten übereinstimmt (hier nicht dargestellt).

Auch durch Variation von q und z lässt sich keine Binodale berechnen, welche die experimentell bestimmte wiedergibt. Sobald der kritische Punkt im Bereich des experimentellen Wertes liegt, ist die Mischungslücke zu groß. Es lässt sich daher die komplette Binodale weder mit Hilfe der Sanchez-Lacombe-Theorie mit Variation der verschiedenen Parameter noch durch die erweiterte Theorie nach Sanchez und Balazs beschreiben. Die Lage des kritischen Punktes ist dagegen auch ohne anpassbare Parameter innerhalb eines bestimmten Druck- und Temperaturbereiches (Abbildung 20) gut bestimmbar.

Weitere Möglichkeiten, Daten mit Hilfe der SL-Theorie anzupassen, wurden bereits in der Literatur beschrieben. Eine Möglichkeit besteht darin, Reinstoffdaten mit Hilfe eines anpassbaren Parameters über eine selbst aufgestellte Gleichung zu berechnen, dies wurde für das System n-C₆ / PE schon durchgeführt⁸⁶⁻⁹⁰. Auch wurde T_2^* (für PE) variiert, bis die kritische Temperatur der berechneten Kurve mit den experimentellen Messpunkten bei dem System n-C₅ / PE mit einem festen Molekulargewicht für PE übereinstimmt, allerdings lassen sich mit diesem Wert Systeme mit anderen Molekulargewichten nicht mehr beschreiben^{2,91}, ebenso

nicht das in dieser Arbeit untersuchte System $n\text{-C}_6 / \text{PE}$. Für das System $n\text{-C}_5 / \text{PE}$ wurde weiterhin die Kinetik der Phasenseparation untersucht^{92,93}.

Die Sanchez-Lacombe-Theorie kann das Verhalten von PE in niedermolekularen n -Alkanen ohne anpassbare Parameter qualitativ gut beschreiben. Werden verschiedene Parameter bei der SL-Theorie bzw. SB-Theorie variiert, so können entweder kritische Temperatur, Krümmung oder kritische Zusammensetzung der Trübungskurve angepasst werden.

3.2.2 PE in reinem DMB sowie dem Mischlösungsmittel DMB / n -Hexan

Experimentelle Ergebnisse

Bei der Herstellung von PE wird dieses oft in einem Mischlösungsmittel in einem oder mehreren Produktionsschritten gelöst. Daher werden analog zu den Messungen der drei eng verteilten PE-Proben in n -Hexan diese in einem weiteren Lösungsmittel untersucht und die Ergebnisse mit Hilfe der Sanchez-Lacombe-Theorie ohne anpassbaren Parameter beschrieben. In der Literatur ist für das System von eng verteiltem PE in linearem Alkan bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck die Variation der Kettenlänge des LM (Butan², Pentan^{2,91}) bereits untersucht, ebenso für Systeme von PE in $n\text{-C}_6$ bis $n\text{-C}_{13}$ unter Normaldruck⁹⁴, daher wird ein C_6 -Isomer als Lösungsmittel gewählt. Wie sich im theoretischen Teil zeigt, ist für das System DMB / PE die Abweichung der Lage der Mischungslücke von $n\text{-C}_6 / \text{PE}$ am größten, daher wird dieses System sowie das Mischlösungsmittel (MLM) $n\text{-C}_6 / \text{DMB}$ bei verschiedenen MLM-Zusammensetzungen untersucht.

Mit Hilfe der bisher gewonnenen Ergebnisse lassen sich Binodalen in Abhängigkeit vom Molekulargewicht des PE für das System $n\text{-C}_6 / \text{PE}$ beschreiben. Nun wird die Variation des LM untersucht, dazu wird das Phasenverhalten der Probe PE 82 im Lösungsmittel DMB untersucht.

Alle Messdaten für DMB / PE sind in Abbildung 32 zu sehen. Eine Messreihe mit konstanter Zusammensetzung wurde der Übersicht halber um einen Wert X auf der y -Achse verschoben, dieser Wert ist in der Graphik zu lesen. Analog zu den Systemen $n\text{-C}_6 / \text{PE}$ wird die Annahme getroffen, dass innerhalb des gemessenen Temperaturintervalls die Abhängigkeit des Entmischungsdruckes von der Temperatur linear ist, was zu den Ausgleichsgeraden mit gemittelter Steigung durch jeweils eine Messreihe mit konstanter Zusammensetzung führt.

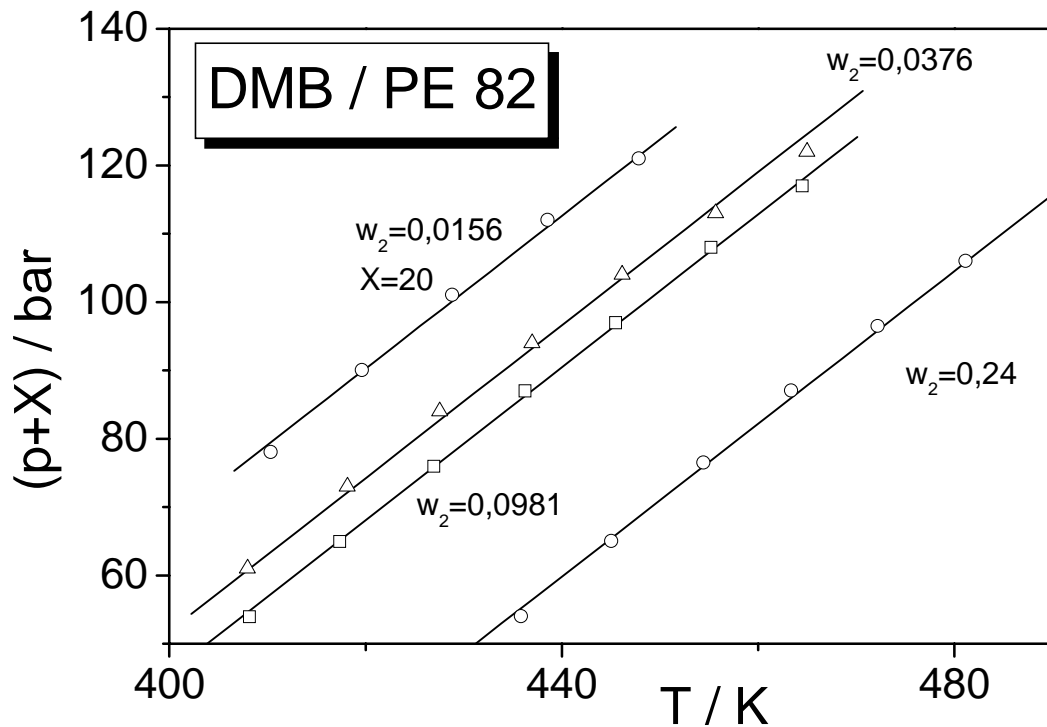


Abb. 32. Messdaten und Ausgleichsgeraden für das System DMB / PE 82

Die aus diesen Messdaten gewonnene Isobare für 60 bar ist in Abbildung 33 dargestellt. In diesem Diagramm sind zum Vergleich die experimentell bestimmte Isobare für das System n-C₆ / PE 82 aus Abbildung 19 sowie die nach Sanchez-Lacombe berechneten Binodalen eingezeichnet.

Dieses System lässt sich mit Hilfe der SL-Theorie qualitativ beschreiben: Die Binodale für $p = 60$ bar für das System DMB / PE 82 liegt bei niedrigeren Temperaturen im Vergleich zum System n-C₆ / PE 82. Die experimentell bestimmte Binodale (DMB / PE 82) liegt gegenüber der berechneten zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben. Die Abweichung des berechneten kritischen Punktes vom experimentell bestimmten ist sehr hoch, sie beträgt z. B. für $p = 60$ bar ca. 20 K.

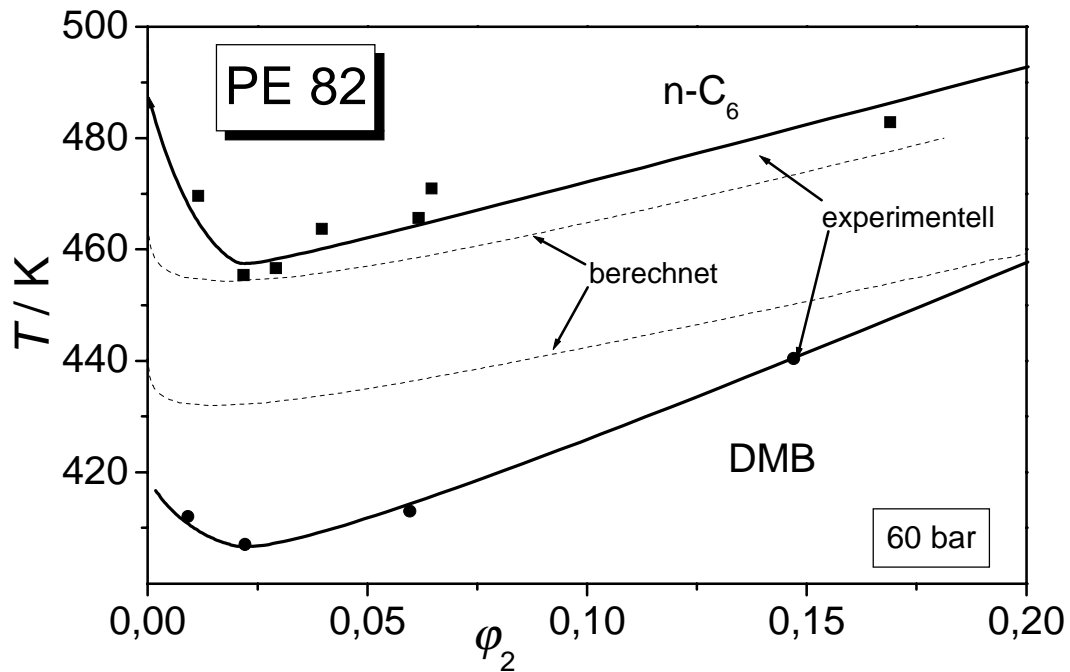


Abb. 33. Berechnete und experimentell bestimmte Isobaren für das System C_6 / PE 82 mit den beiden Isomeren $n-C_6$ und DMB

Zur Untersuchung des gesamten Zusammensetzungsbereiches des MLM (DMB / $n-C_6$) wird (um diesen Teil in einem begrenzten experimentellen Rahmen zu halten) eine konstante PE-Konzentration gewählt. Diese liegt mit 0,037 Gew.% nahe der kritischen Konzentration. Es werden drei verschiedene MLM-Zusammensetzungen gewählt, 25:75, 50:50 und 75:25 Gew.-% (Verhältnis DMB : $n-C_6$). Darüber hinaus werden bei der Zusammensetzung von 50:50 noch zwei weitere Messungen bei hohen PE-Konzentrationen durchgeführt, um zu untersuchen, ob sich die Krümmung dieser Binodalen stark von denen der Systeme mit reinem Lösungsmittel unterscheidet.

Alle Messdaten für diese verschiedenen Konzentrationen sind in Abbildung 34 zu sehen. Es zeigt sich, dass auch im Falle der Mischlösungsmittel unterschiedlicher Zusammensetzung die Steigung durch alle Geraden gemittelt werden kann. Bei einer Konzentration von $w_2 = 0,037$ wird die MLM-Zusammensetzung variiert, da diese Konzentration sehr dicht an der experimentell ermittelten kritischen Konzentration liegt.

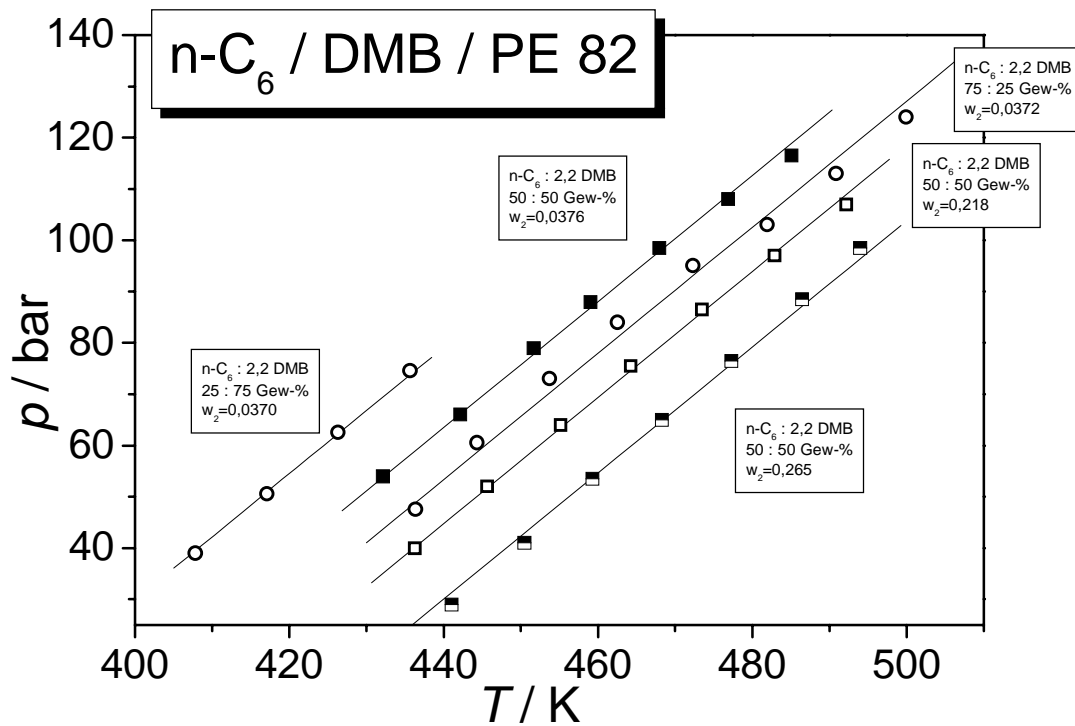


Abb. 34. Messdaten und Ausgleichsgeraden für die Messungen mit Mischlösungs-
mittel n-C₆ / DMB

Die Entmischungstemperatur nahe der kritischen Zusammensetzung steigt mit steigendem n-C₆-Anteil. Innerhalb der Fehlergrenzen verläuft diese linear; es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass ein nicht-linearer Verlauf vorliegt. (Abbildung 35).

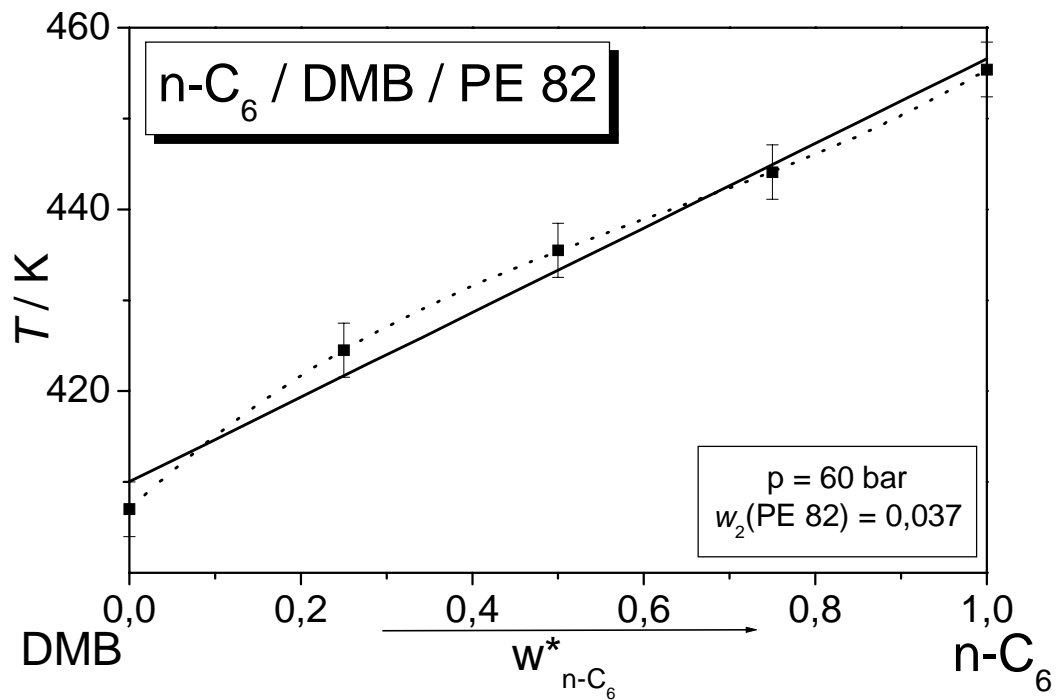


Abb. 35. Abhängigkeit der Entmischungstemperatur von der MLM-Zusammensetzung bei $w_2(\text{PE 82}) = 0,037$. Die durchgezogene Linie ist eine Ausgleichsgerade, die gepunktete ein Polynom dritten Grades durch die Messdaten. Es wird ein Fehler von $\pm 3 \text{ K}$ angenommen.

Die Binodale der Probe mit MLM mit der Zusammensetzung 50 : 50 besitzt ungefähr die gleiche Krümmung wie die der Binodalen mit den Systemen mit reinem Lösungsmittel (Abbildungen 36 und 37).

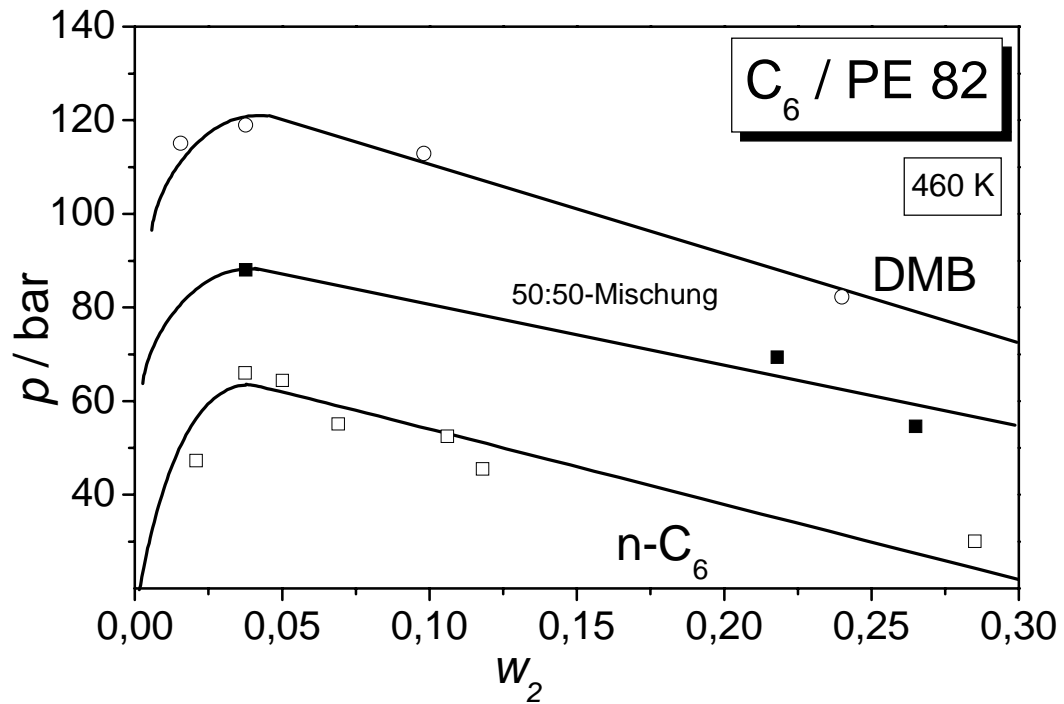


Abb. 36. Binodalen (unter isothermen Bedingungen) der Systeme C_6 / PE 82 mit reinem $n-C_6$, reinem DMB sowie dem MLM aus diesen beiden C_6 -Isomeren im Verhältnis 50 : 50

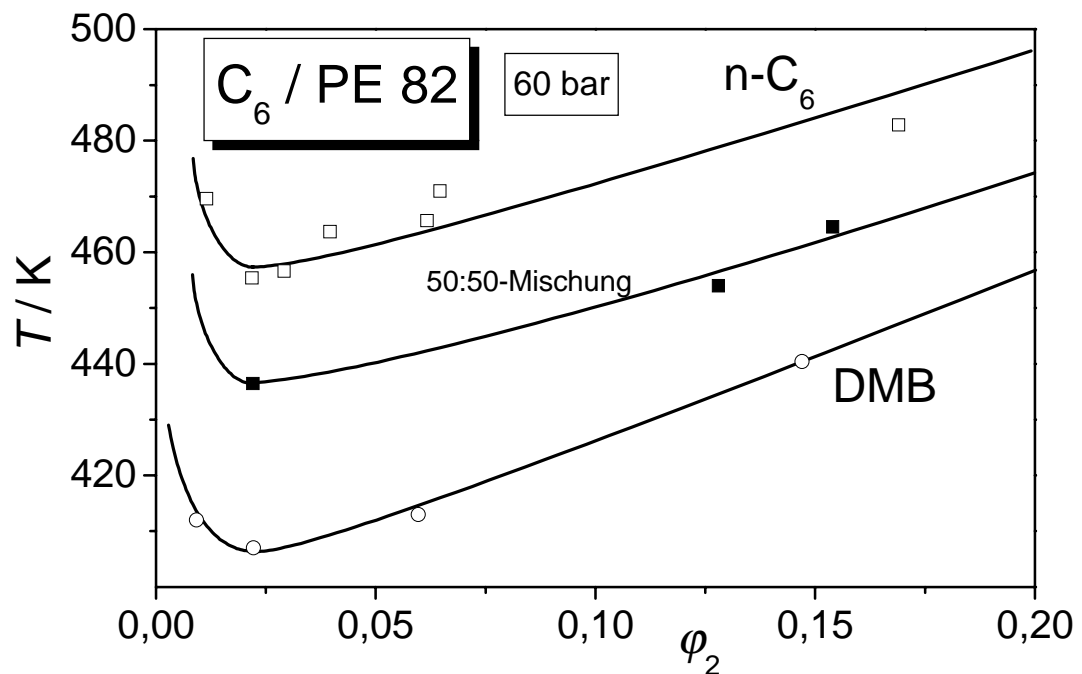


Abb. 37. Analog zu Abbildung 36, jedoch unter isobaren Bedingungen

Theoretische Berechnungen

SL-Theorie ohne anpassbaren Parameter

In Kapitel 3.2.1 ist die Abhängigkeit der Binodalen des binären Systems n-C₆ / PE vom Molekulargewicht des PE mit Hilfe der Sanchez-Lacombe-Theorie und Sanchez-Balazs-Theorie beschrieben, dabei wurde auch der Einfluss von verschiedenen variierbaren Parametern untersucht. In diesem Kapitel wird das LM variiert und die erhaltenen Trübungskurven mit Hilfe der SL-Theorie berechnet.

Der Einfluss der Zahl der C-Atome des Lösungsmittels auf die Lage der Mischungslücke wird aus Abbildung 38 ersichtlich: Mit steigender Anzahl verschiebt sich bei konstantem Druck die Mischungslücke zu höheren Temperaturen, d. h., die Lösungsmittelgüte steigt. Dieses Verhalten ist auch in der Literatur beschrieben²⁹.

Allgemein zeigen Lösungen von n-C_x / PE einen Wechsel von UCST-Verhalten mit PE in Ethan oder Propan zu LCST-Verhalten mit PE in Butan, Pentan, oder einem LM mit mehr C-Atomen⁹⁵. In der Literatur wurden auch die Trübungskurven vieler Systeme n-C_x / PE unter Normaldruck gemessen^{94,96}.

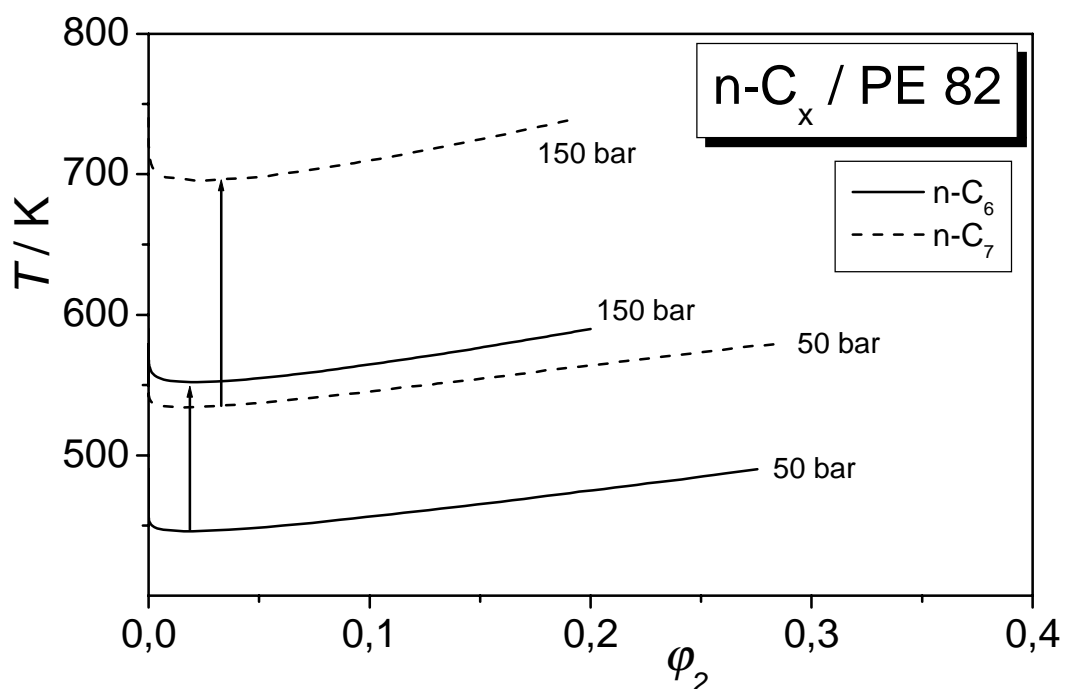


Abb. 38. Nach der SL-Theorie berechnete Binodalen bei verschiedenen Drücken für die Systeme n-C₆ / PE 82 und n-C₇ / PE 82

Analog zu Abbildung 24 kann für alle C₆-Isomere die kritische Temperatur für unendliches Molekulargewicht mit Hilfe der Sanchez-Lacombe-Theorie bestimmt werden. Es zeigt sich, dass n-Hexan die höchste und 2,2-Dimethylbutan die niedrigste theoretisch ermittelte

Temperatur besitzt (Abbildung 39). Bemerkenswert ist auch, dass sich die für n-Hexan erhaltenen kritischen Temperaturen von den übrigen Systemen im gesamten untersuchten Druckbereich deutlich unterscheiden. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ergibt sich aus der Sterik der Lösungsmittelmoleküle: n-Hexan ist Polyethylen am ähnlichsten, 2,2-Dimethylbutan dagegen am unterschiedlichsten und weist die größte sterische Hinderung auf.

Dieses Ergebnis für die beiden Systeme n-Hexan / PE und 3-Methylpentan / PE ist auch in der Literatur experimentell bestätigt worden⁹⁷.

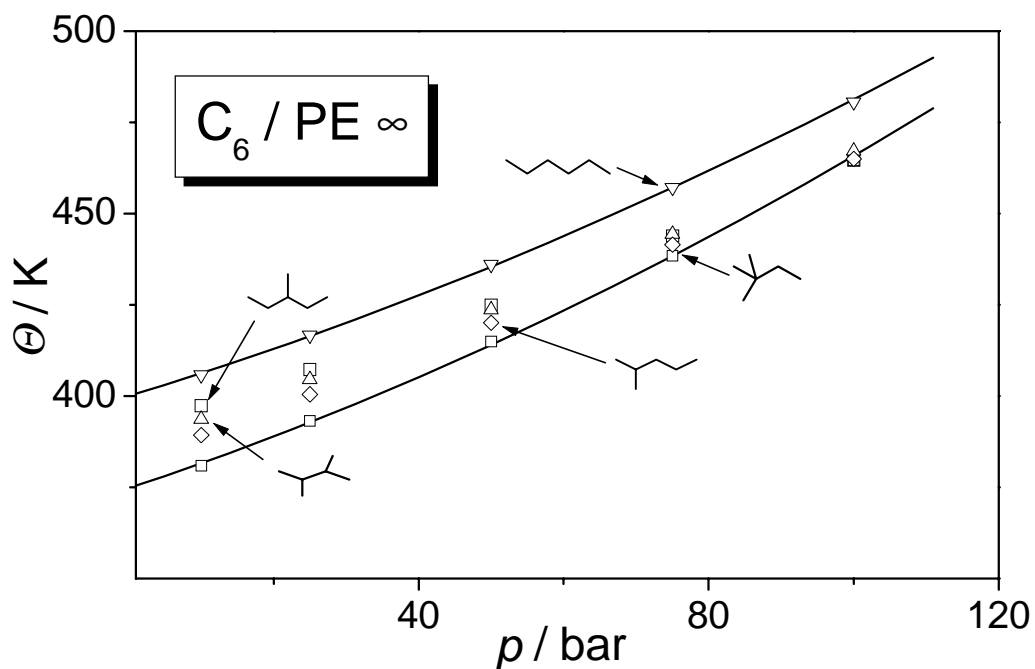


Abb. 39. Abhängigkeit der kritischen Temperatur für das System C_6 / PE mit unendlichem Molekulargewicht, angepasst für alle C_6 -Isomere

Aus Abbildung 33 wird ersichtlich, dass sich die Binodale des Systems DMB / PE mit Hilfe der Sanchez-Lacombe-Theorie nicht sehr gut anpassen lässt. Die Reduktionsparameter sind, wie im theoretischen Teil von Kapitel 3.2.1 beschrieben, fehlerbehaftet. Daher wird T_1^* variiert. T_2^* wird nicht verändert, da, wie bereits ausführlich erläutert, mit diesem Wert die berechnete kritische Temperatur des Systems n- C_6 / PE 82 den experimentell erhaltenen Wert gut darstellt. Eine Absenkung von T_1^* um 15 K bewirkt, dass die theoretische mit der experimentell bestimmten kritischen Temperatur übereinstimmt. Dies ist eine tolerierbare Abweichung, da sowohl die in der Literatur angegebenen pVT-Daten, die aus diesen Daten ermittelten Reduktionsparameter und auch die experimentell ermittelten Trübungspunkte fehlerbehaftet sind.

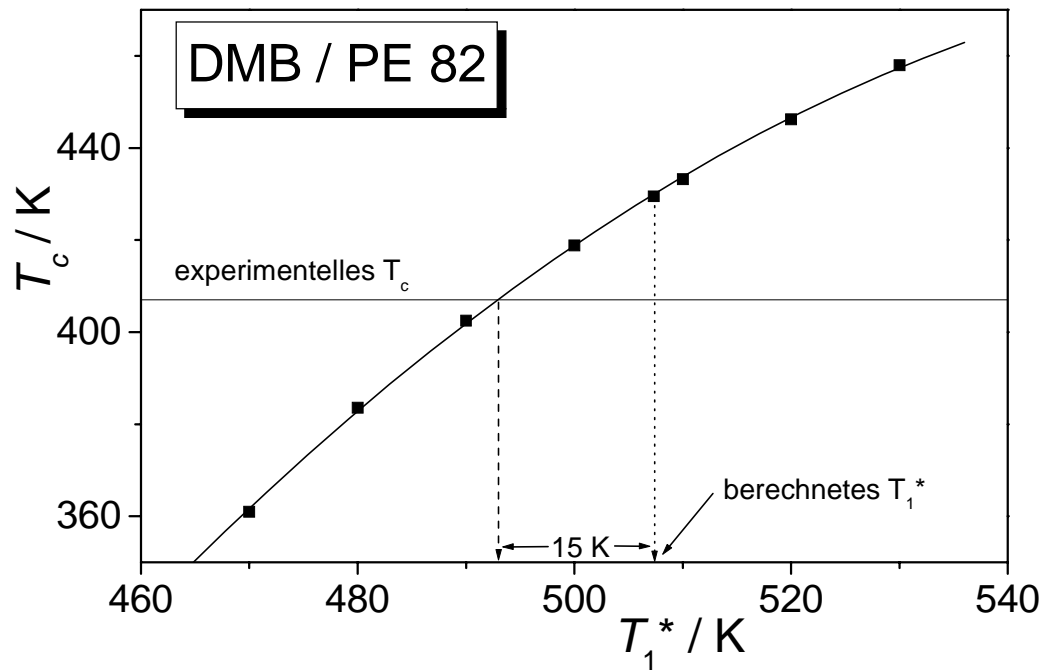


Abb. 40. Einfluss von T_1^* auf die kritische Temperatur und Vergleich des gemessenen mit berechnetem T_1^*

Die SL-Theorie ist ursprünglich zur Beschreibung binärer Systeme formuliert. Eine Erweiterung auf multinäre Systeme wurde später von Sanchez aufgestellt⁴⁷, diese ist allerdings zur Berechnung ternärer Systeme sehr aufwändig. Zum Modellieren von Phasendiagrammen sollten Vereinfachungen bei dieser Erweiterung getroffen werden⁴⁸. Daher wird zur Berechnung des ternären Systems n-C₆ / DMB / PE diese Erweiterung nicht verwendet, sondern die flüchtigen Bestandteile als eine Komponente modelliert (single liquid approximation): Der Reduktionsparameter für das LM (des quasibinären Systems) setzt sich als Linearkombination der beiden Einzelkomponenten zusammen. In diesem Fall liegen die berechneten Binodalen und Spinodalen für die verschiedenen MLM-Konzentrationen zwischen denen der Reinstoffe (Abbildung 41).

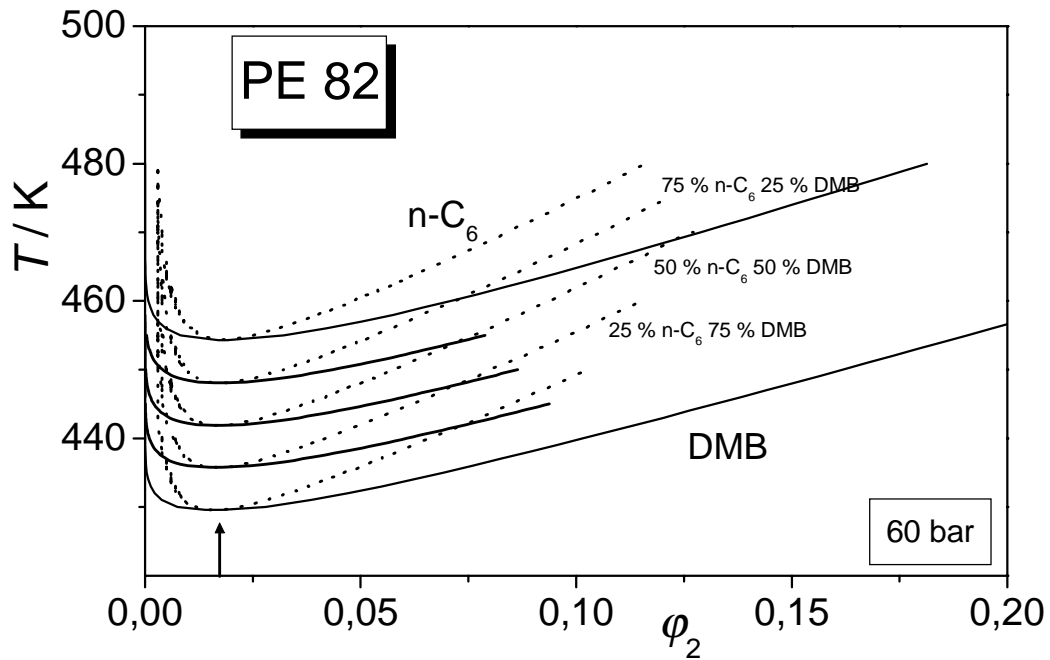


Abb. 41. Theoretische Berechnung nach SL für das ternäre System $n\text{-C}_6$ / DMB / PE bei verschiedenen MLM-Zusammensetzungen, dieses wird dabei als ein quasibinäres System behandelt. Der Pfeil zeigt den Volumenbruch an, bei welchem die Messungen bei den verschiedenen Zusammensetzungen durchgeführt wurden. Die durchgezogenen Linien sind die Binodalen, die gestrichelten die Spinodalen.

Zur Veranschaulichung dieser theoretischen Berechnungen und zum Vergleich zwischen Experiment und Theorie werden die Entmischungstemperaturen bei der konstanten Zusammensetzung von $\varphi_2 = 0,019$ ($w_2 = 0,037$) in Abhängigkeit von der MLM-Zusammensetzung aufgetragen (Abbildung 42).

Die gemessenen Entmischungstemperaturen können sowohl mit Hilfe eines Polynom 3. Grades beschrieben werden, als auch, nimmt man einen Messfehler von ± 3 K an, mit Hilfe einer Geraden. Die nach SL berechneten Entmischungstemperaturen für ein quasibinäres System liegen auf einer Geraden. Wie bereits aus Abbildung 33 ersichtlich, ist für $p = 60$ bar die Abweichung auf Seiten von DMB größer als auf der von n-Hexan.

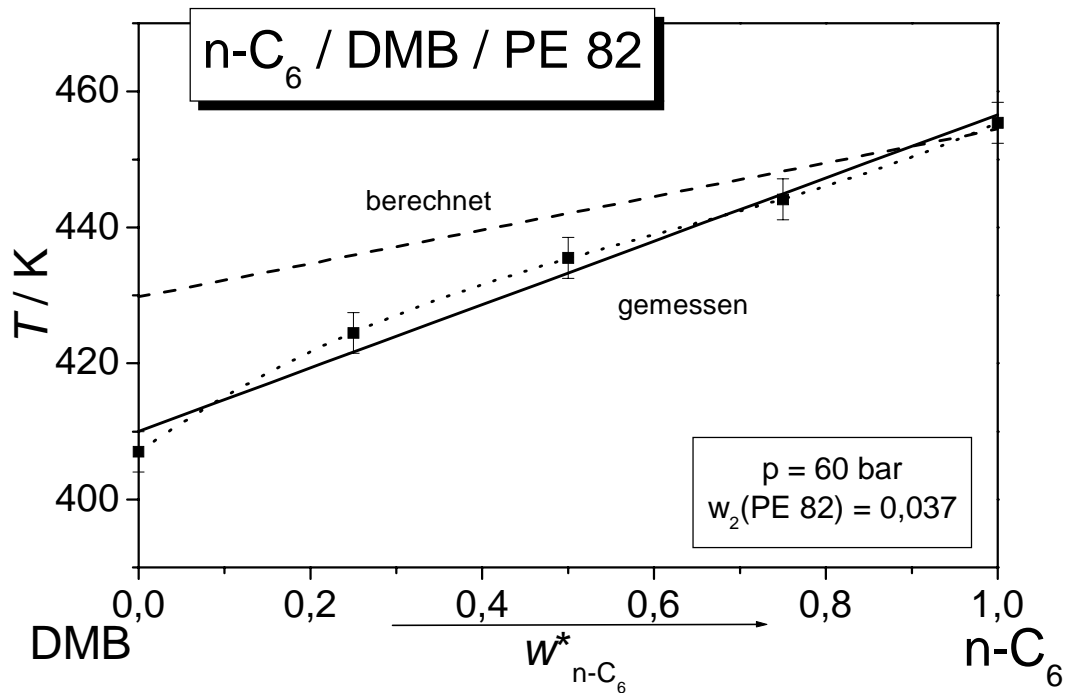


Abb. 42. Abhängigkeit der Entmischungstemperatur von der MLM-Zusammensetzung bei $w_2(\text{PE 82}) = 0,037$. Die durchgezogene Linie ist eine Ausgleichsgerade, die gepunktete ein Polynom dritten Grades durch die Messdaten. Die gestrichelte Linie ist berechnet nach SL für ein quasibinäres System nach Abbildung 41. Für die Messdaten wird ein Fehler von ± 3 K angenommen.

Bei den bisherigen Berechnungen wurde das ternäre System als ein quasibinäres behandelt, da die SL-Theorie, aufgestellt für multinäre Systeme⁴⁷, sehr komplex ist⁴⁸. Es wird nun überprüft, ob die SL-Theorie auch durch eine einfache Erweiterung auf ternäre System übertragen werden kann (Gleichung 30 mit $f = 0$).

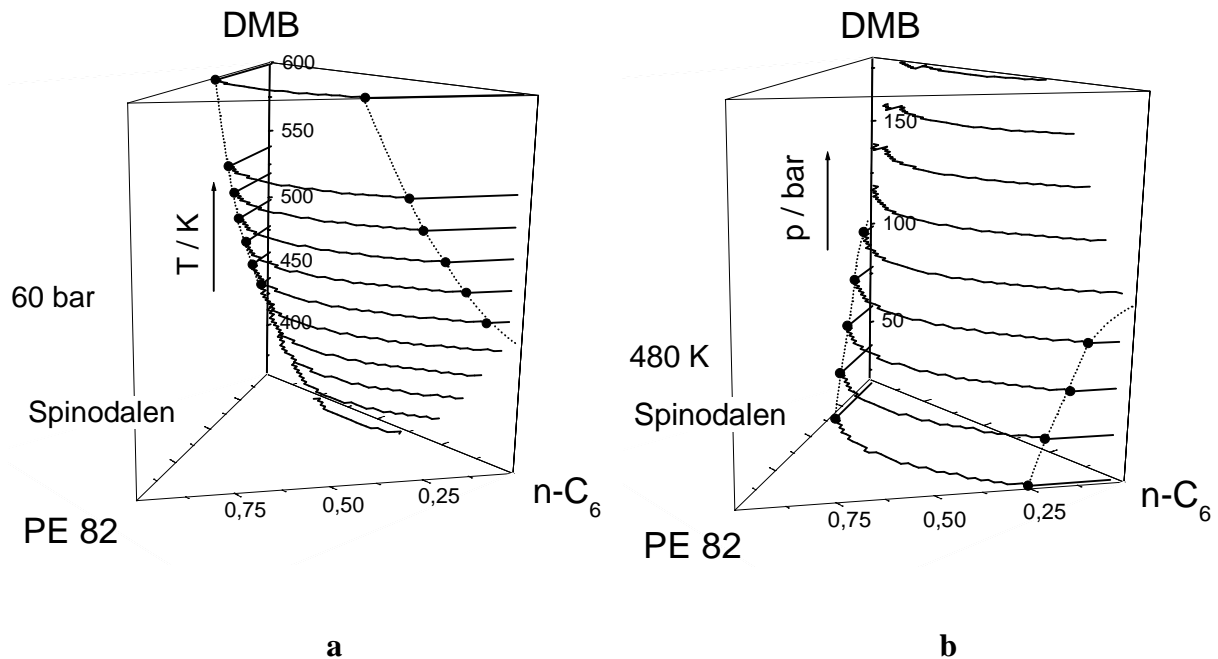


Abb. 43. Nach der modifizierten SL-Theorie berechnete Spinodalen für das ternäre System $n\text{-C}_6$ / DMB / PE 82 in Abhängigkeit von Temperatur **(a)** und Druck **(b)**. Die gepunkteten Linien geben die Zusammensetzung an, ab welcher die Spinodale entlang der Achse des binären Subsystems verläuft.

Aus Abbildung 43 wird ersichtlich, dass die nach dieser Theorie berechneten Spinodalen keinen linearen Verlauf bei Variation der Zusammensetzung des Mischlösungsmittels zeigen. Darüber hinaus ist das Entmischungsgebiet größer als das der eingezeichneten Spinodalen, d. h., das Mischlösungsmittel ist nach diesen Berechnungen thermodynamisch ungünstiger als seine Reinkomponenten.

Für die Temperatur von $T = 460$ K und den Druck $p = 60$ bar ist in Abbildung 44 der Vergleich mit experimentellen Werten zu sehen. Die experimentelle Trübungskurve wurde unter der Annahme eingezeichnet, dass sich die Krümmung der Trübungskurve für jede beliebige MLM-Zusammensetzung nicht ändert, d. h., dass alle solche Trübungskurven die gleiche Gestalt besitzen (dies ist in den Abbildungen 36 und 37 für die Systeme mit den Reinkomponenten sowie für dieses mit einer MLM-Zusammensetzung von 50 : 50 eingezeichnet).

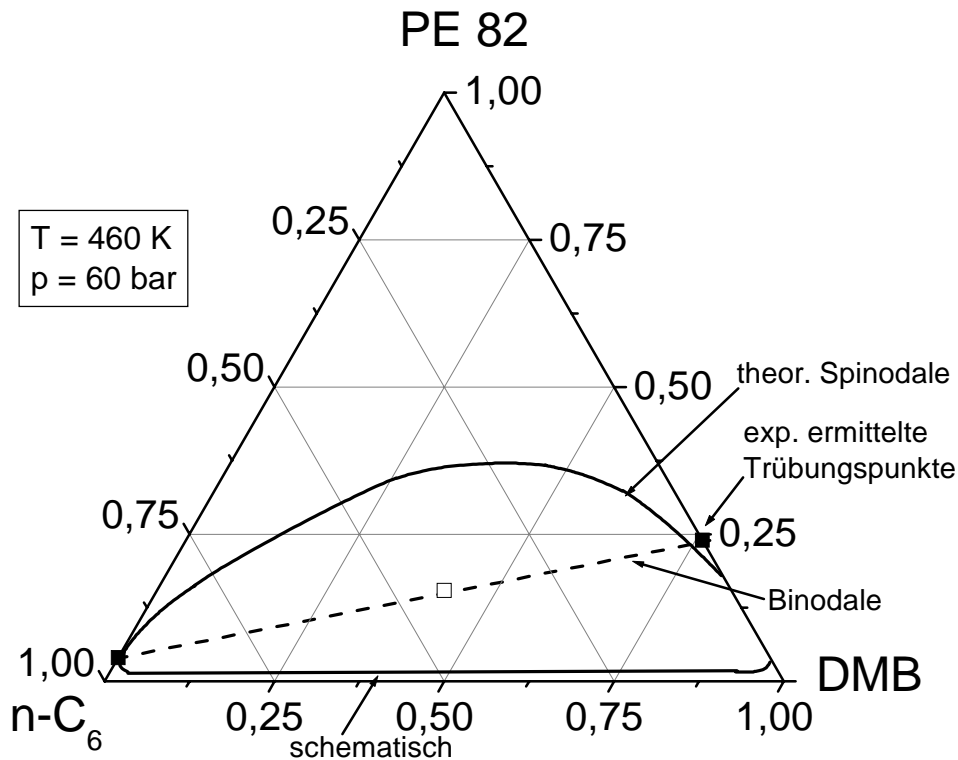


Abb. 44. Vergleich von experimenteller Binodale (gestrichelte Linie) und theoretisch bestimmter Spinodale (durchgezogene Linie). Die vollen Punkte geben die experimentell bestimmten für die binären Subsysteme wieder, der offene Punkt ist der experimentell ermittelte Trübungspunkt für das System mit einer MLM-Zusammensetzung von 50 : 50.

Da das Entmischungsgebiet, welches durch die Binodale beschrieben wird, einen noch größeren Bereich abdeckt als die berechnete Spinodale, ist die Abweichung der theoretischen von der experimentellen Trübungskurve sehr stark. Dies zeigt, dass die Erweiterung der SL-Theorie vom binären zum ternären Fall wie in Kapitel 2.2 berechnet, zumindest in der vorliegenden Form nicht zulässig ist. Insbesondere ist die Erweiterung des Energieparameters ϵ^* vom binären zum ternären System fragwürdig, da im binären Fall die 2. Wurzel aus dem Produkt der charakteristischen Temperaturen gezogen wird, im ternären Fall die 3. Wurzel angenommen wurde.

SL-Theorie mit anpassbarem Parameter

Es wird versucht, die auf ternäre Systeme erweiterte SL-Theorie so zu variieren, dass eine Beschreibung der experimentellen Ergebnisse möglich ist. Daher wird ein anpassbarer Parameter f eingeführt (Kapitel 2.2). Der ternäre Parameter ϵ^*_{123} , welcher seinerseits die spezifischen Wechselwirkungen quantifiziert, wird dadurch so variiert, dass die Modellierung das experimentelle Verhalten ergibt.

Wird $f=0$ gesetzt, so zeigt sich (Abbildung 43), dass beim Mischen der beiden Lösungsmittel diese ein thermodynamisch schlechteres Lösungsmittel ergeben.

Für positive f (insbesondere bevorzugte ternäre Kontakte ijk) wird das instabile Gebiet kleiner (Abbildung 45 a). Andererseits, für negative f (ungünstige ternäre Kontakte ijk) wird das instabile Gebiet größer (Abbildung 45 b). Die beste Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie wird für $f=0,15$ erhalten (Abbildung 45 c). In diesem Fall wird die Spinodale (welche durch den Rand des instabilen Gebietes gegeben ist) ungefähr linear. Das Auftreten oder Fehlen eines Maximums auf der Seite des Lösungsmittels DMB ist unklar, da in diesem Bereich keine Messdaten vorliegen.

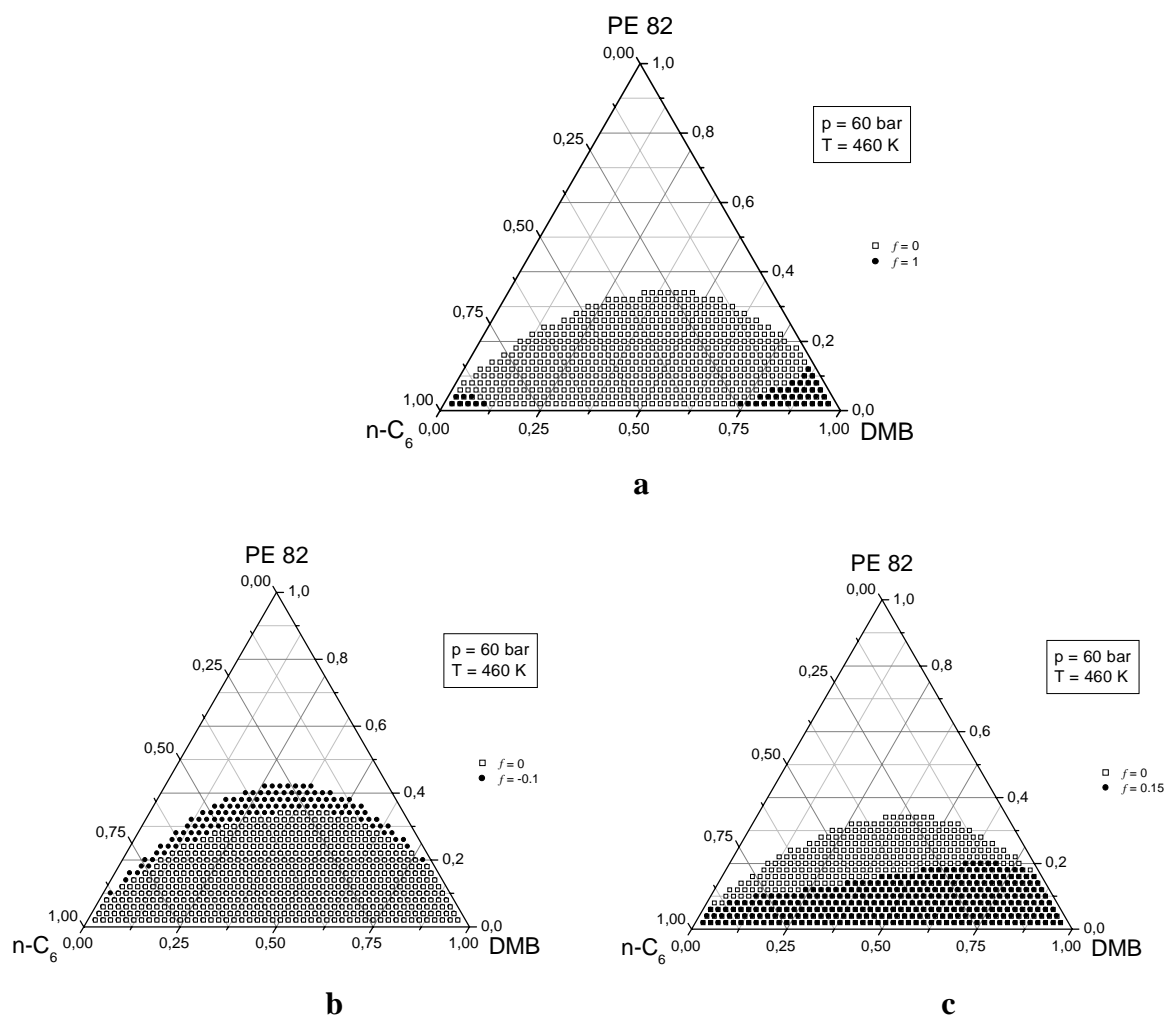


Abb. 45. Berechnung des instabilen Gebietes (der Rand entspricht der Spinodalen) für das ternäre System $n\text{-C}_6$ / DMB / PE 82 mit Hilfe eines anpassbaren Parameters f

Mit Hilfe des Fitparameters f kann das ternäre System beschrieben werden (vgl. mit Abbildung 44 und Abbildung 45c). Direkt können die erhaltenen Ergebnisse nicht mit Literaturdaten verglichen werden, da in der Literatur für Systeme mit eng verteiltem PE in niedermo-

lekularen n-Alkanen diese weder für n-Hexan noch für DMB untersucht wurden. Trübungskurven von PE in n-Hexan wurden entweder nur für breit verteilte PE-Proben oder für eng verteiltes PE in n-Alkanen unter Normaldruck bestimmt^{30,73,84,94,96,97}.

3.3 Fraktionierung von breit verteiltem PE in n-Hexan

Bei manchen Verfahren der PE-Herstellung wird das Polymer fraktioniert, indem der Druck soweit abgesenkt wird, bis das instabile Gebiet erreicht ist, und von der anschließend mehrphasigen Lösung eine Phase abgetrennt wird^{1,21}. Bei einem breit verteilten Polymer findet eine Fraktionierung in eine polymerarme Sol- und eine polymerreiche Gelphase statt. Daher ist es von Interesse, die Aufteilung des Polymers in der Sol- und Gelphase zu kennen, um Vorhersagen treffen zu können.

Wie schon in Kapitel 3.2.1 wird auch hier das System n-C₆ / PE untersucht, dabei liegt die Probe PE 72,5 breit verteilt vor, sie hat ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 72,5 kg mol⁻¹ mit D = 4,65. Von technischem Interesse ist auch das System Ethylen / PE, dieses wurde in der Literatur schon eingehend untersucht^{21,98-100}. Im Gegensatz zu diesem System übt, wenn PE in einem n-Alkan mit 6 oder mehr C-Atomen gelöst ist, der Verzweigungsgrad auf das Phasenverhalten des PE kaum einen Einfluss aus¹.

Von dem System n-C₆ / PE 72,5 wurden bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen nach erfolgter Phasenseparation Proben der Sol- und der Gelphase entnommen. Dazu wurde von einer homogenen Lösung bei einer konstanten Temperatur von ca. 190 °Cⁱ der Eintrübungsdruck bestimmt; anschließend wurde der Druck um $\Delta p = 5, 10$ oder 20 bar in die Mischungslücke gesenkt und die Lösung separierte in zwei Phasen.

Die eingesetzten Ausgangskonzentrationen w_2^0 mit der dazugehörigen Druckdifferenz sind in Tabelle 6 aufgelistet.

ⁱ Die Kenntnis der exakten Temperatur ist nicht notwendig, da der Druck um einen konstanten Wert in die Mischungslücke gesenkt wird. Es sollte immer im gleichen Temperaturbereich (± 5 °C) gemessen werden.

Tab. 6. Ausgangskonzentrationen für die Fraktionierungsexperimente und dazugehörige Druckabsenkungen Δp

Ausgangskonzentration w_2^0	Druckdifferenz Δp
5,2	10
8,9	10
10,2	10
10,7	20
11,0	5
14,5	5
15,6	10
16,9	10
18,1	10
19,6	10
19,9	10
17,7	10
24,3	10
24,7	10
32,0	10

Durch teils apparative Schwierigkeiten und teils, weil eine Phase nur in geringen Mengen vorlag, konnte nicht von allen eingesetzten Konzentrationen sowohl Sol als auch Gel entnommen werden. Dementsprechend sind in den folgenden Abbildungen nicht alle Konzentrationen zu finden.

Für das eingesetzte System liegt kein Phasendiagramm vor. Bei den Systemen mit eng verteiltem PE ist der kritische Punkt mit dem Maximum der Trübungskurve identisch; bei dem vorliegenden System mit breit verteiltem PE ist dies nicht mehr der Fall. Um den kritischen Punkt zu bestimmen, sind in der Literatur verschiedene Verfahren beschrieben. Die Methode²⁰, bei welcher das Aufsteigen bzw. Absinken einer Phase beobachtet wird, kann nicht eingesetzt werden, da das Sichtfenster bei der verwendeten Apparatur klein ist. Daher wird folgende in der Literatur¹⁰¹ beschriebene Methode gewählt:

Es wird die PE - Konzentration für die Sol- und Gelphasen in diesen einzelnen Phasen bestimmt, für die Solphase ist dies w_2' , für die Gelphase w_2'' . Die beiden Konzentrationen werden in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration w_2^0 , aufgetragen (Abbildung 46).

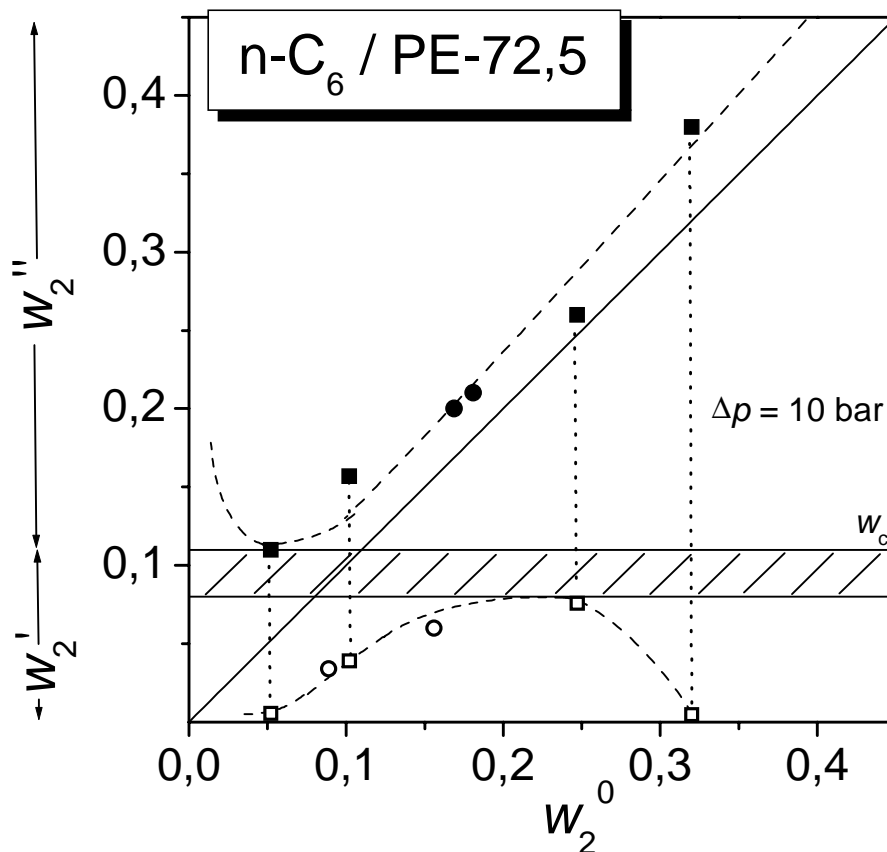


Abb. 46. Abhängigkeit der Zusammensetzungen von Sol- und Gelphase von der Ausgangskonzentration nach erfolgter Phasenseparation bei einer Druckabsenkung von 10 bar in die Mischungslücke. Die vollen Punkte stellen die Gelphase, die offenen die Solphase dar. Die Quadrate sind Messungen, von welchen Sol- und Gelphase vorliegen, bei den Punkten wurde die Zusammensetzung von nur einer der beiden Phasen ermittelt. Das schraffierte Gebiet stellt den Bereich dar, in welchem die kritische Konzentration liegt.

Bei einer solchen Auftragung trennen die Winkelhalbierende und eine Gerade bei w_c parallel zur x-Achse die Sol- von der Gelphase; die Winkelhalbierende stellt die Trübungskurve dar. Wie aus Abbildung 46 ersichtlich, kann bei diesem System (mit $\Delta p = 10$ bar) die Lage der Geraden für w_c abgeschätzt werden, sie liegt bei einer Konzentration zwischen 8 und 11 Gew.-% (schraffiertes Gebiet). Vergleicht man dieses Ergebnis mit der kritischen Zusammensetzung für das System n-C₆ / PE 82 mit 3,5 Gew.-% (Abbildung 17), so muss w_c für ein Polymer mit niedrigerem Molekulargewicht zu höheren Werten hin verschoben sein, der Unterschied in w_c bei den beiden Systemen ist allerdings zu groß.

Bei Konzentrationen über 30 Gew.-% scheidet sich nur noch sehr wenig Sol mit wenig PE in dieser Phase ab, der größte Teil des Polymers wandert in die Gelphase. Bei niedrigen Ausgangskonzentrationen (unter 5 Gew.-%) wird die Menge an Gelphase kleiner, jedoch die PE-Konzentration in dieser Phase größer.

Die GPC-Ergebnisse für das PE aus den entnommenen Sol- und Gelphasen können nicht für alle Proben zur Auswertung herangezogen werden. Der Grund liegt darin, dass bei einigen

Proben beim Entnehmen kleine Mengen der anderen Phase mitgezogen wurden, was im GPC-Diagramm zu stark veränderten Kurven führt. Daher werden im Folgenden nur Experimente mit vollständiger Trennung diskutiert.

Zur Auswertung wird die flächennormierte Sol-Kurve im GPC-Diagramm mit dem Faktor x (Gewichtsanteil des Ausgangspolymers im Sol, $0 \leq x \leq 1$) multipliziert und mit der Gelkurve, die mit dem Faktor $1-x$ multipliziert wird, addiert. Der Faktor x wird solange variiert, bis die so erhaltene Summenkurve mit der Kurve der Ausgangsprobe möglichst gut übereinstimmt.

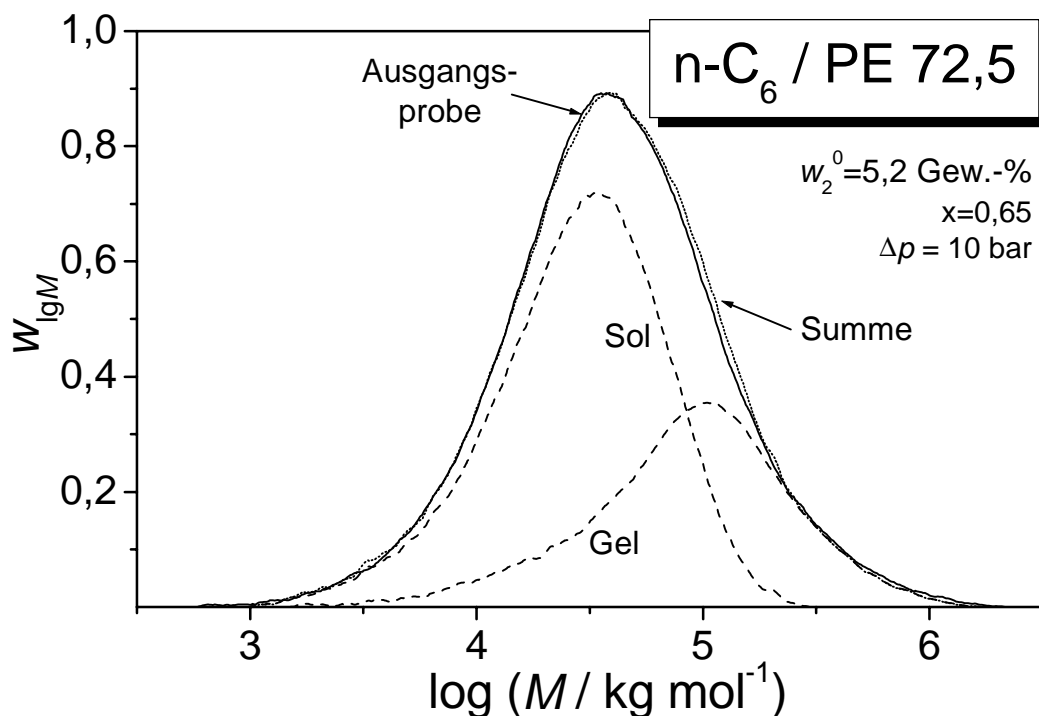


Abb. 47. Flächennormiertes GPC-Diagramm von PE 72,5 sowie der beiden Einzelproben nach erfolgter Fraktionierung (Ausgangskonzentration: $w_2^0 = 5,2$ Gew.-%; $\Delta p = 10$ bar) in Sol und Gel. Die Solkurve ist mit dem Faktor $x = 0,65$ multipliziert, die Gelkurve mit $(1-x) = 0,35$. Diese beiden Kurven addiert ergeben die eingezeichnete Summenkurve.

Bei einer relativ niedrigen Ausgangskonzentration von $w_2 = 5,2$ Gew.-% beträgt der Faktor $x = 0,65$ (Abbildung 47). Dies bedeutet, dass nach Fraktionierung der Anteil des eingesetzten PE im Sol im Vergleich zum PE-Anteil im Gel größer ist.

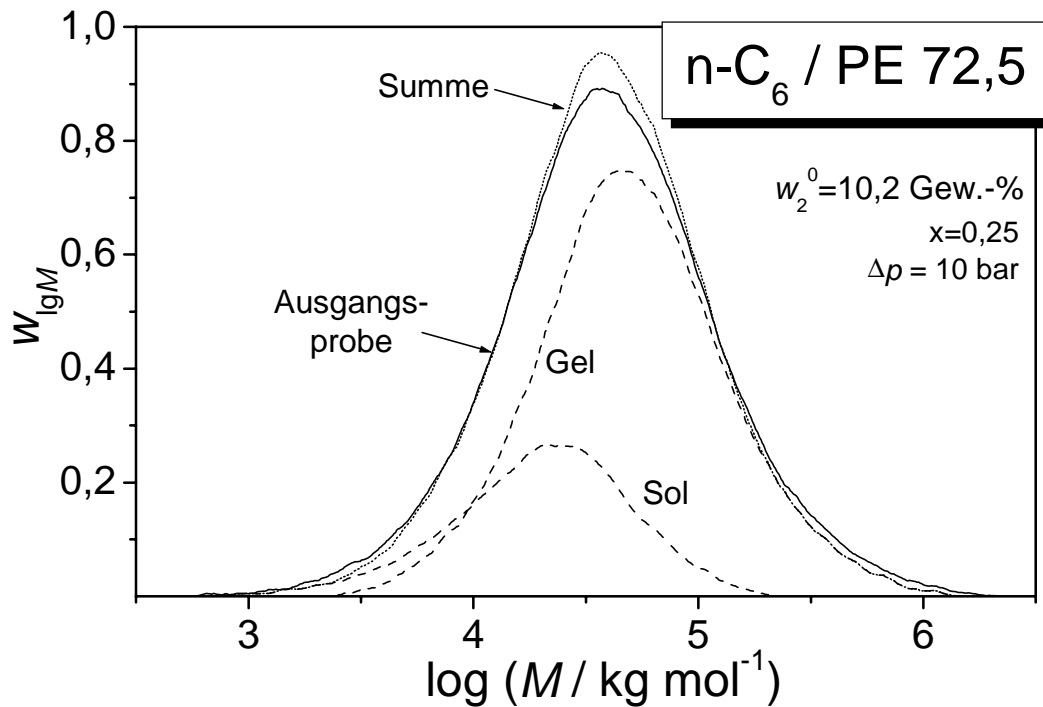


Abb. 48. Flächennormiertes GPC-Diagramm von PE 72,5 sowie der beiden Einzelproben nach erfolgter Fraktionierung (Ausgangskonzentration: $w_2^0 = 10,2$ Gew.-%; $\Delta p = 10$ bar) in Sol und Gel. Die Solkurve ist mit dem Faktor $x = 0,25$ multipliziert, die Gelkurve mit $(1-x) = 0,75$. Diese beiden Kurven addiert ergeben die eingezeichnete Summenkurve.

Wird die Ausgangskonzentration (bei konstanter Druckänderung) erhöht, so führt dies zu einem größeren Gelanteil, d. h. einem kleineren x -Wert. Bei einer Ausgangskonzentration von $w_2^0 = 10,2$ Gew.-% (Abbildung 48) beträgt dieser Faktor $x = 0,25$.

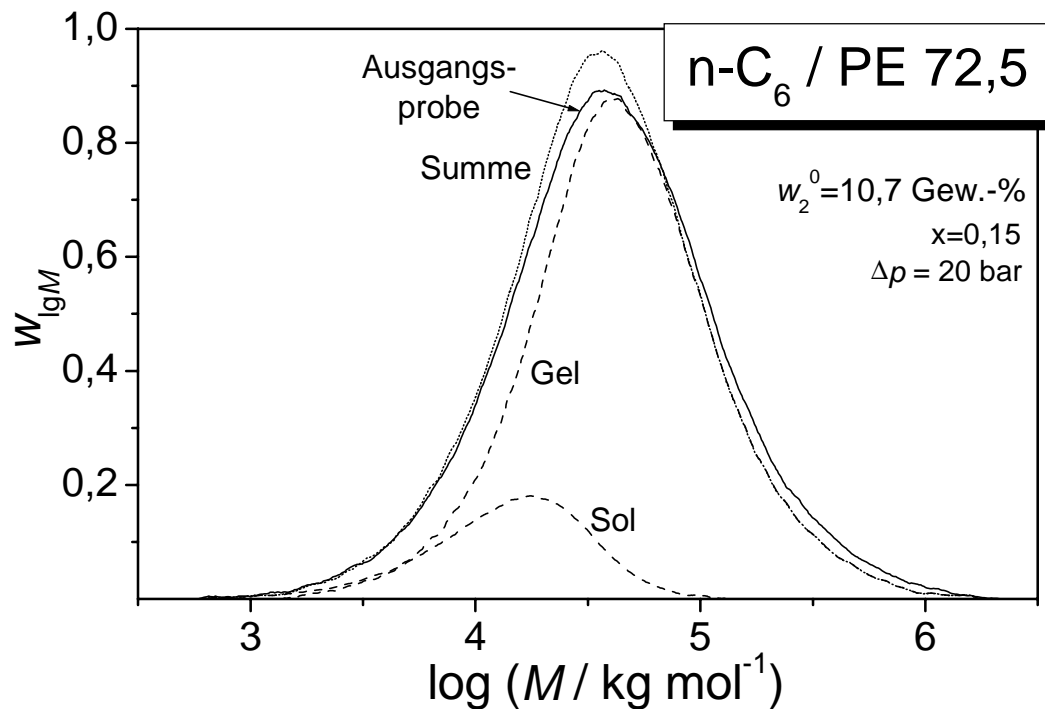


Abb. 49. Flächennormiertes GPC-Diagramm von PE 72,5 sowie der beiden Einzelproben nach erfolgter Fraktionierung (Ausgangskonzentration: $w_2^0 = 10,7$ Gew.-%; $\Delta p = 20$ bar) in Sol und Gel. Die Solkurve ist mit dem Faktor $x = 0,15$ multipliziert, die Gelkurve mit $(1-x) = 0,85$. Diese beiden Kurven addiert ergeben die eingezeichnete Summenkurve.

Senkt man bei gleicher Ausgangskonzentration den Druck doppelt so tief ab, so beobachtet man im vorliegenden Fall, dass sich noch mehr Polymer im Gel befindet (Abbildungen 48 und 49). Dieses Ergebnis wird bei Lösungen von molekular einheitlichem Polymer immer gefunden. Bei Lösungen mit polydisperssem Polymer gilt diese Aussage nicht für alle Ausgangskonzentrationen.

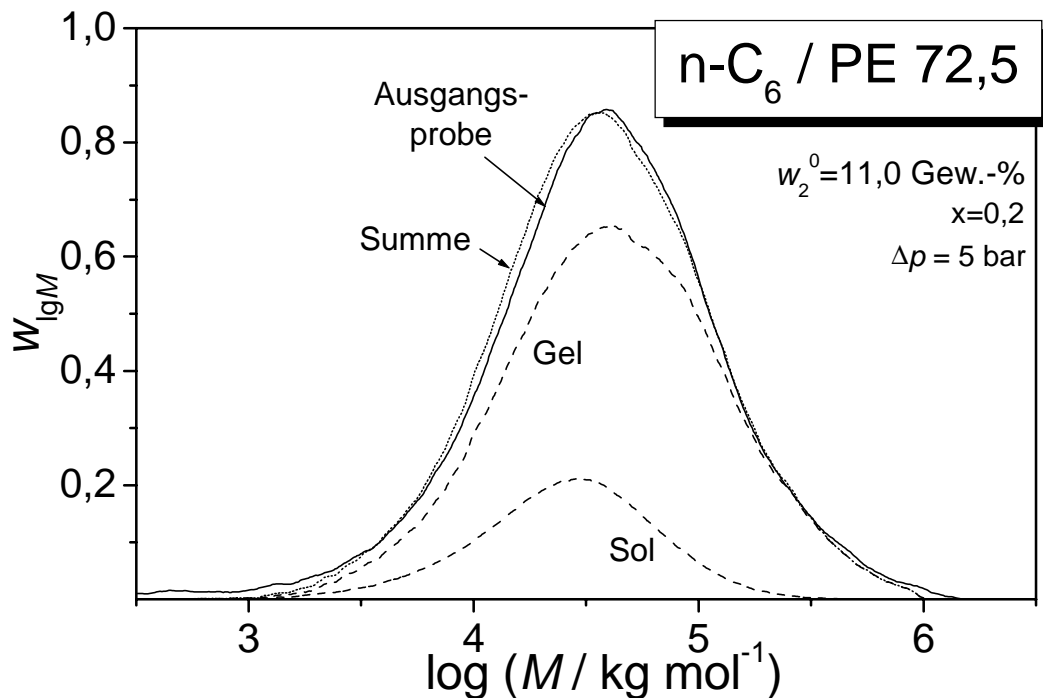


Abb. 50. Flächennormiertes GPC-Diagramm von PE 72,5 sowie der beiden Einzelproben nach erfolgter Fraktionierung (Ausgangskonzentration: $w_2^0 = 11,0$ Gew.-%; $\Delta p = 5$ bar) in Sol und Gel. Die Solkurve ist mit dem Faktor $x = 0,2$ multipliziert, die Gelkurve mit $(1-x) = 0,82$. Diese beiden Kurven addiert ergeben die eingezeichnete Summenkurve.

Wird der Druck bei gleicher Ausgangskonzentration weniger stark abgesenkt, sollte der Anteil des Polymers im Sol größer werden. Im vorliegenden Fall wird folgendes Ergebnis gefunden: Bei einer Ausgangskonzentration von $w_2^0 = 11,0$ Gew.-% und einer Druckabsenkung um $\Delta p = 5$ bar (Abbildung 50) ist der Anteil des Polymers im Sol im Vergleich zur Messung mit $w_2^0 = 10,2$ Gew.-% und einer Druckabsenkung um $\Delta p = 10$ bar etwas kleiner. Es ist zu beachten, dass ein Vergleich schwierig ist, da hier zwei gegenläufige Effekte auftreten: Einerseits steigt aufgrund der geringeren Druckabsenkung der Anteil des Polymers im Sol, andererseits wird dieser Anteil bei höheren Ausgangskonzentrationen geringer.

Vergleicht man die Anteile des Polymers im Sol von der Messung mit $\Delta p = 5$ bar bei einer Ausgangskonzentration von $w_2^0 = 11,0$ Gew.-% (Abbildung 50) mit der Messung mit $\Delta p = 20$ bar und $w_2^0 = 10,7$ Gew.-% (Abbildung 49), zeigt sich, dass hier eine weniger starke Druckabsenkung zu einem höheren Anteil des Polymers im Sol führt.

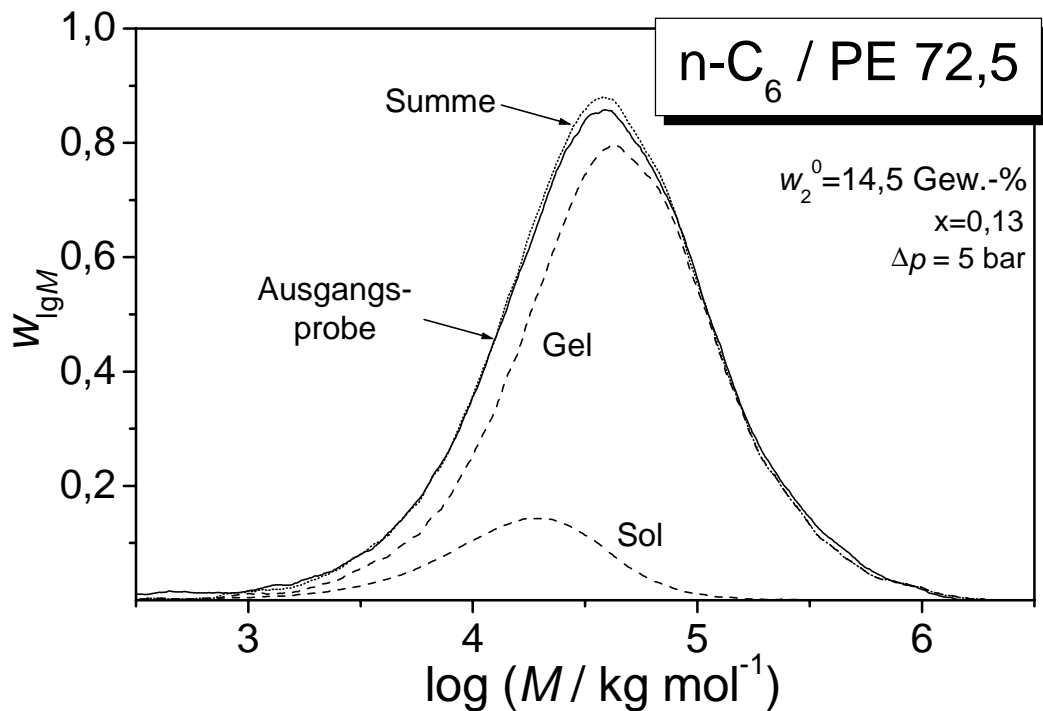


Abb. 51. Flächennormiertes GPC-Diagramm von PE 72,5 sowie der beiden Einzelproben nach erfolgter Fraktionierung (Ausgangskonzentration: $w_2^0 = 14,5$ Gew.-%; $\Delta p = 5$ bar) in Sol und Gel. Die Solkurve ist mit dem Faktor $x = 0,13$ multipliziert, die Gelkurve mit $(1-x) = 0,87$. Diese beiden Kurven addiert ergeben die eingezeichnete Summenkurve.

Wird die Konzentration bei gleicher Druckdifferenz $\Delta p = 5$ bar erhöht, so führt dies zu einem größeren Gelanteil (Abbildung 51), der Faktor x sinkt von $x=0,2$ auf $x=0,13$. Dieses Ergebnis entspricht dem Verhalten einer Lösung mit eng verteiltem PE.

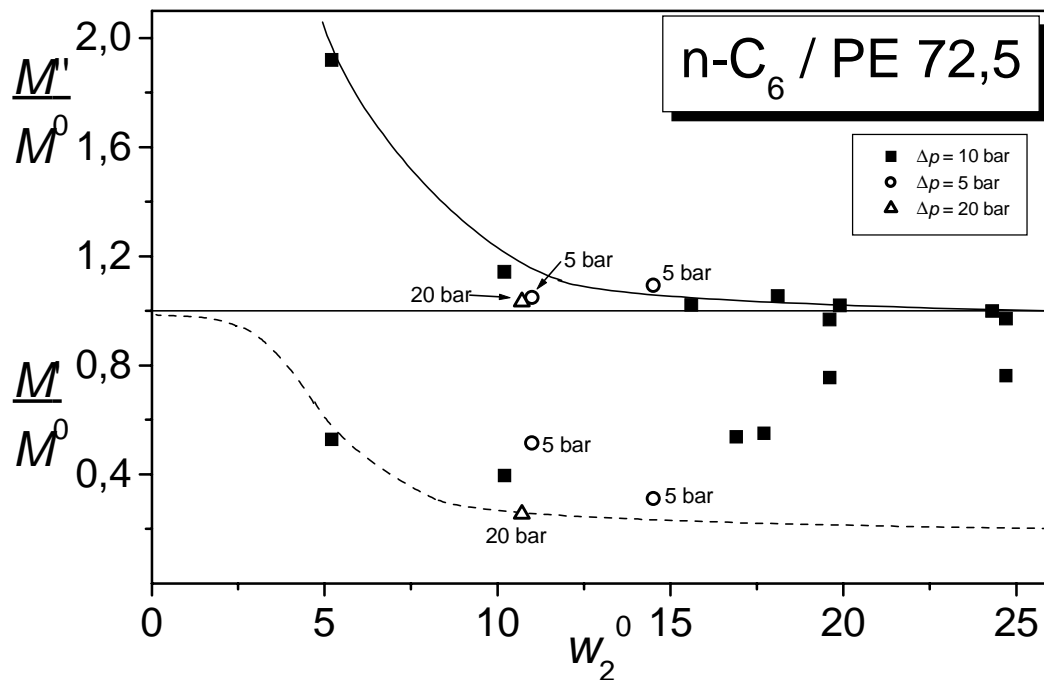


Abb. 52. Reduzierte Molmassen des Polymers im Sol bzw. Gel als Funktion der Ausgangskonzentration bei unterschiedlicher Eindringtiefe in das Zweiphasengebiet (Δp). Die eingezeichneten Linien sind Führungslinien für die Fraktionierungsexperimente mit $\Delta p = 10$ bar.

Dividiert man das mit Hilfe der GPC bestimmte Gewichtsmittel von Gel- (M') und Solphase (M) durch das Gewichtsmittel der Ausgangsprobe (M^0) und trägt die auf diese Weise erhaltenen Daten in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration w_2^0 auf, so sollten diese Werte für die Gel- und die Solphase den gleichen Verlauf zeigen (Abbildung 52): Zu niedrigeren Ausgangskonzentrationen hin nehmen die reduzierten Molekulargewichte zu, da sich in diesem Bereich nur wenig Gelphase abscheidet, in welcher sich dann bevorzugt die langen Ketten befinden (Die absolute Menge ist nicht sehr groß, es befinden sich allerdings in dieser Phase die langen Ketten, daher ist das Verhältnis der Gewichtsmittel zueinander groß.). Die Solphase ist relativ groß, daher treten in dieser auch im Vergleich zu den Fraktionierungsexperimenten mit höherer Ausgangskonzentration längere Ketten auf. Bei hohen Ausgangskonzentrationen wird der Anteil der Gelphase größer, in dieser befindet sich dann der größte Anteil an Polymer, der Unterschied zur Ausgangszusammensetzung ist gering. Die Solphase ist sehr klein, und in dieser befinden sich bevorzugt sehr kurze Ketten, wodurch das Verhältnis der Gewichtsmittel auch kleiner wird.

Die Messdaten für $\Delta p = 10$ bar zeigen für die Gelproben eine gute Übereinstimmung von Experiment und den geschilderten Überlegungen. Für die Solphase ergeben sich dagegen Abweichungen: Die experimentell bestimmten Daten sollten den Verlauf aufweisen, wie er durch die gestrichelte Linie in Abbildung 52 gekennzeichnet ist. Ein möglicher Grund für das Abweichen liegt darin, dass bei der Probenentnahme der Solphase geringe Mengen an Gel mitgezogen wurden, welche ausreichen, die GPC-Analyse stark zu verändern. Umgekehrt

verändern in diesem Konzentrationsbereich geringe Mengen an Sol das Ergebnis der GPC-Analyse für die Gelphase nur unwesentlich.

Bezüglich des Verlaufs der experimentellen Ergebnisse für $\Delta p = 20$ bar und 5 bar im Vergleich zu den übrigen Werten mit $\Delta p = 10$ bar kann keine klare Aussage getroffen werden.

Die Ergebnisse der GPC-Analyse können in Form eines Breitenbach-Wolf-Plottes dargestellt werden (Abbildung 53)¹⁰²: Die erhaltenen Kurven weisen eine nur geringe Steigung auf, was bedeutet, dass die Fraktioniergüte nicht sehr gut ist. Mit Druckerhöhung sinkt der Solanteil (Vergleich für $w_2^0 = 10,2$ und 10,7), die Kurve ist auf der y-Achse zu niedrigeren Werten hin verschoben. Mit Absenken der Ausgangskonzentration auf einen kleinen Wert ($w_2^0 = 5,2$) steigt der Solanteil, die Kurve ist auf der y-Achse zu höheren Werten hin verschoben.

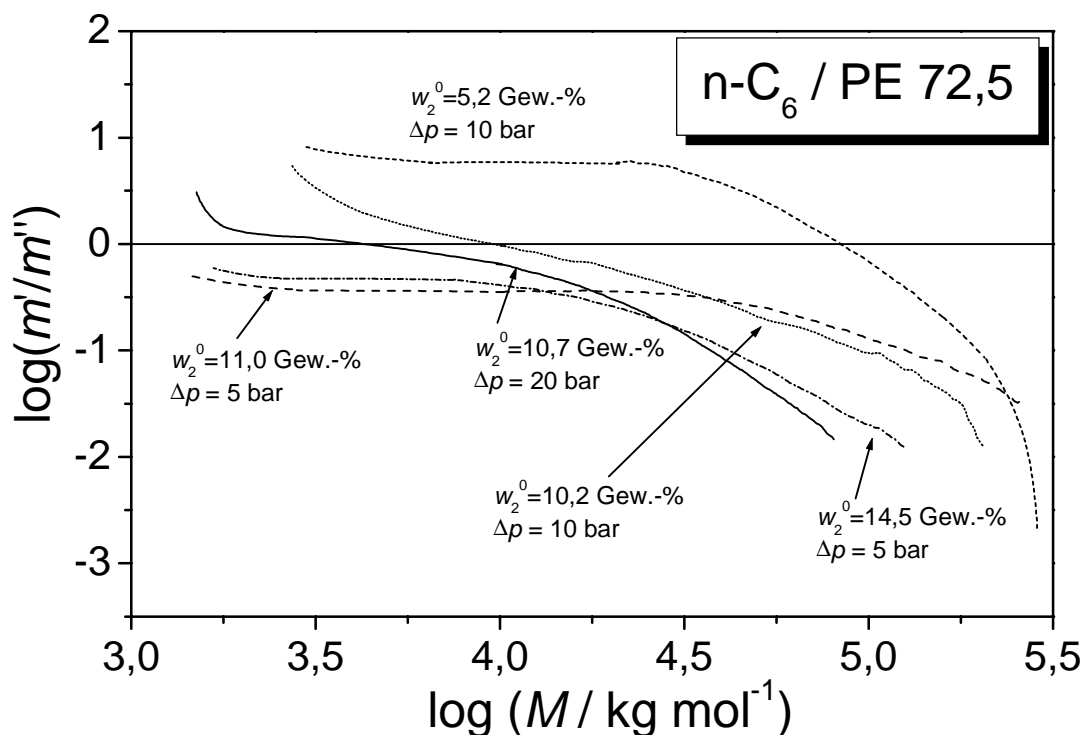


Abb. 53. Auftragung des Verhältnisses der Molekulargewichte von Sol- zu Gelphase in Abhängigkeit des Molekulargewichtes nach Breitenbach-Wolf

Aus den Experimenten wird ersichtlich, dass bei niedrigen Ausgangskonzentrationen die Fraktionierung bei einer Druckabsenkung um 10 bar in die Mischungslücke wirksamer ist als bei höheren.

4 Polyethylen in reaktiven Systemen

4.1 Experimentelles

4.1.1 Substanzen

Organische Lösungsmittel

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Extraktion der Polymermischungen die drei verschiedenen Lösungsmittel Methanol, 2-Butanon und o-Xylol verwendet (Tabelle 7). Diese wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Tab. 7. Zur Extraktion verwendete Lösungsmittel

Lösungsmittel	Hersteller	Reinheitsgrad
Methanol	Riedel-de Haën, Deutschland	p. a. > 99,8 %
2-Butanon	Acros, Belgien	> 99 %
o-Xylol	Acros, Belgien	99 %

Monomere

Zur Untersuchung der polymerisationsinduzierten Phasenseparation wurde eines der beiden Polymere aus dem Monomer synthetisiert. Als Modifikator wurde PE gewählt, das Monomer muss einen hohen Siedepunkt besitzen und PE lösen. Mit vielen (Meth)acrylaten wurde die PIPS mit PE schon untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit ist diese Komponente so zu wählen, dass sich PE in ihr löst. So ist z. B. PE in Methylmethacrylat (MMA) nicht löslich, dagegen in solchen Methacrylaten mit längeren aliphatischen Estergruppen^{17,18,49}. Das verwendete (Meth)acrylat soll darüber hinaus einen hohen Siedepunkt besitzen, es wird daher Isobornylmethacrylat (IBMA, Methacrylsäureisobornylester) (Abbildung 54) eingesetzt. Da die Produkteigenschaften durch die Zugabe eines Vernetzers stark variiert werden können, wird darüber hinaus in einigen Mischungen auch Butandioldimethacrylat (V) (Abbildung 55) mit polymerisiert (Tabelle 8).

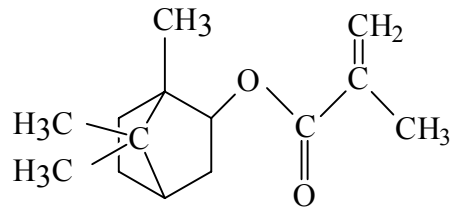


Abb. 54. Isobornylmethacrylat (IBMA)

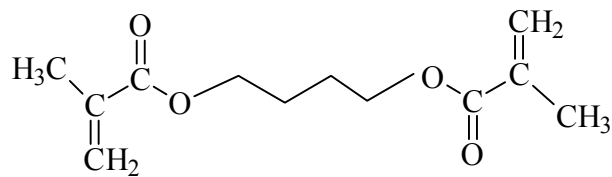


Abb. 55. Butandioldimethacrylat (V)

Tab. 8. Eingesetzte Monomere

Monomer	Hersteller	Reinheitsgrad
IBMA	Aldrich, D	85-90 %
V	Aldrich, D	95 %

Die Monomere wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. IBMA enthält ca. 150 ppm an Inhibitor (MEHQ, Monomethyletherhydrochinon, 4-Methoxyphenol), dieser wurde im Monomer belassen, da er bewirkt, dass beim Mischen der Proben bei 80 °C die Polymerisation nicht direkt startet. Dieser Effekt ist in den DSC-Aufnahmen an einem anfänglichen kleinen Plateau deutlich zu erkennen (Abbildung 63).

Polymer

Das eingesetzte Polymer ist ein niedermolekulares, eng verteiltes lineares Polyethylen (PE) von Petrolite (USA).

Tab. 9. Eigenschaften der eingesetzten Polyethylenprobeⁱ

$M_w / \text{g mol}^{-1}$	$M_n / \text{g mol}^{-1}$	D	Dichte	α
548	484	1,08	0,93	81 %

α ist die Abkürzung für den Kristallinitätsgrad. Es handelt sich um ein Polymerwachs mit einem sehr niedrigen Molekulargewicht.

Starter

Zur Polymerisation wird ein Starter benötigt, welcher frühestens bei der Temperatur zerfällt, bei welcher die Lösung aus IBMA und PE bereits homogen vorliegt. Als untere Grenze wurden 75 °C ermittelt. Die obere Grenze ist durch das Verdampfen der im DSC quantitativ messbaren Mengen des Monomers gegeben, da die verwendeten Probenbehälter nicht gasdicht waren. Obwohl IBMA einen relativ hohen Siedepunkt besitzt (245 °C, Herstellerangabe), ist der Dampfdruck so hoch, dass bei einer dynamischen Messung mit 10 °C / min über 100 °C mehr als 20 % verdampfen.

Darüber hinaus muss der Starter mit der Polymer (Modifikator) / Monomerlösung im unteren Konzentrationsbereich mischbar sein. Als ein brauchbarer Starter hat sich Benzoylperoxid (Abbildung 56) erwiesen. Alle PIBMA-Proben, welche mit Hilfe dieses Starters polymerisiert wurden, erhalten als Index „BPO“.

Um die verschiedenen Polymerproben mit Hilfe der DMA zu charakterisieren, werden diese in Form von Polymerplatten hergestellt. Da bei der zur Herstellung dieser Platten verwendeten Probenform im Vergleich zur gesamten Polymermischung nur wenig Monomer verdampft, kann ein Starter verwendet werden, welcher erst bei höheren Temperaturen zerfällt. Der Vorteil bei Einsatz eines solchen Starters besteht darin, dass durch das größere Temperaturfenster eine weitere Variationsmöglichkeit zur Produktherstellung besteht. Darüber hinaus lassen sich größere Mengen an IBMA, PE und Starter besser mischen, da sie bei 80 °C stabil sind und bei dieser Temperatur während eines längeren Zeitraumes homogenisiert werden können. Daher werden die Polymerplatten mit Hilfe von Dicumylperoxid (DCPO) (Abbildung 57) synthetisiert, welches erst bei 130 °C mit für diese Reaktion günstiger Geschwindigkeit zerfällt. Alle PIBMA-Proben, welche mit Hilfe dieses Starters polymerisiert wurden, erhalten als Index „DCPO“.

Tab. 10. Eingesetzte Starter

Starter	Hersteller	Reinheitsgrad
BPO	Akzo Chemicals	75 %
DCPO	Merck-Schuchardt	< 96 %

ⁱ Die Daten wurden selbst gemessen, mündliche Mitteilung von R. J. J. Williams.

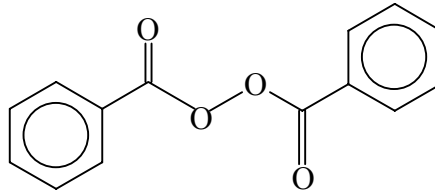


Abb. 56. Benzoylperoxid (BPO)

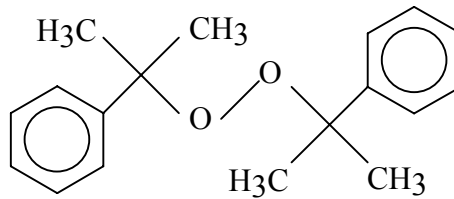


Abb. 57. Dicumylperoxid (DCPO)

4.1.2 Synthese

Polymerplatten. Zur Untersuchung der Polymermischung mittels DMA, REM und TEM ist es notwendig, diese in größeren Mengen zu synthetisieren. Zur Charakterisierung mittels DMA werden Platten mit einer gleichmäßigen Dicke von ca. 2-3 mm benötigt.

Als Form zur Herstellung der Polymerplatten werden zwei Glasplatten mit einem Gummiring verwendet. Zunächst werden die Glasplatten und der Gummiring mit einem Polysiloxan beschichtet und für 1 Stunde bei 100 °C in den Ofen gestellt. Dadurch verdampft das Lösungsmittel, in welchem das Polysiloxan gelöst ist und eine dünne Schicht an Polymer bleibt auf der Oberfläche zurück. Der Gummiring (Durchmesser 2,5 mm) dient als Begrenzung der „Gussform“, er befindet sich zwischen den beiden parallel angeordneten Glasplatten.

Zunächst werden homogene Lösungen, bestehend aus den gewünschten Konzentrationen an IBMA, PE, V und DCPO, bei 80 °C im Ofen hergestellt. Anschließend wird diese Lösung zwischen die sich ebenfalls im Ofen befindlichen Glasplatten gegossen. Die Ofentemperatur wird anschließend mit Hilfe eines computergestützten Thermostaten gesteuert.

Temperaturprogramm. Die Proben werden zunächst innerhalb von 15 Minuten auf 130 °C aufgeheizt; bei dieser Temperatur wird für 2 Stunden polymerisiert, anschließend wird der Ofen innerhalb von 10 Minuten auf 150 °C aufgeheizt. Diese Temperatur wird für 2 Stunden beibehalten, anschließend kühlt der Ofen über Nacht auf Raumtemperatur ab (Der im Temperaturprogramm vorgegebene Zeitraum von 2 Stunden wurde überschritten.).

Polymermischung zu Extraktionsexperimenten. Die drei zur Extraktion benötigten Polymermischungen mit 15 % PE werden in Reagenzgläsern polymerisiert, da hier im Vergleich zur Herstellung von Polymerplatten der Aufwand geringer und eine bestimmte vorgegebene Form (im Gegensatz zur DMA) zur Extraktion nicht notwendig ist, da die Proben gemörsert werden. Die Polymerisation erfolgt mit dem gleichen Temperaturprogramm wie bei der Synthese der Polymerplatten.

Die Kristallinitätsgrade dieser Proben stimmen nach DSC-Messungen mit denen der Polymerplatten überein, daher wird auf eine weitergehende Charakterisierung verzichtet.

4.1.3 Apparaturen

Trübungsapparat

Zur Aufnahme des Phasendiagramms dient eine Trübungsapparat. Es handelt sich hierbei¹⁰³ um ein selbstkonstruiertes Gerät, bei welchem die Durchlässigkeit der Probe mit Hilfe eines Lasers bestimmt wird. Die Polymerlösung befindet sich in einem abgeschlossenen Reagenzglas, welches seinerseits in ein durchsichtiges Temperierbad taucht, dessen Temperatur mit Hilfe eines Computers gesteuert wird. An denselben Computer ist auch der Laser angeschlossen. Da es sich um ein System mit einer oberen kritischen Entmischungstemperatur (UCST) handelt, wird die Lösung bei hohen Temperaturen homogenisiert und anschließend computergestützt mit 0,1 °C / min abgekühlt. Der Laserstrahl eines Diodenlasers ($\lambda = 670 \text{ nm}$) wird durch einen Strahlteiler geleitet, ein Strahl trifft auf eine Photodiode als Referenz, der zweite auf eine Linse zur Fokussierung und dann auf eine Photodiode hinter der Lösung im Temperierbad. Mit Hilfe dieser Anordnung lässt sich die Extinktion der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmen.

Lichtmikroskop

Nach erfolgter Phasenseparation werden Bilder in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit mit Hilfe eines Olympus BX 50 Durchlichtmikroskops mit ca. 200-facher Vergrößerungⁱ mit angeschlossener CCD-Kamera Jai M10 (8 bit Graustufen, Jai, DK) aufgenommen, die Temperierung der Probe erfolgt mittels der optischen Zelle CSS 450 (Linkam Scientific Instruments, UK).

GPC

Zur Charakterisierung der Polymerproben bezüglich ihres Molekulargewichts und ihrer Molekulargewichtsverteilung wird eine Säulenausschlusschromatographieanlage (SEC, oder Gelpermeationschromatographie, GPC) verwendet. Die an diese Anlage angeschlossenen

ⁱ Aufgrund der unterschiedlich langen optischen Wege im Mikroskop für Okular und Kamera ist die Vergrößerung nicht genau 200-fach. In jedem Bild ist daher eine genaue Skala eingefügt.

Detektoren sind ein Shodex SE-71 Differenzial-Refraktometer und ein Knauer Spektralphotometer, als Eluent dient THF mit Toluol (20 ppm) als interner Standard, die Eichung für PS erfolgt mit Hilfe von PS-Proben mit einer Uneinheitlichkeit $< 0,06$ (PSS, Mainz). Da weder PIBMA-Eichstandards noch KMH-Eichkonstanten vorliegen, handelt es sich bei den ermittelten Molekulargewichten um scheinbare, bezogen auf Polystyrol.

Soxhlet

Zur Extraktion der Polymermischungen wird eine Soxhlet-Apparatur eingesetzt. Die Polymerproben werden zunächst gemörsert und dann in Extraktionshülsen MN 645 (Macherey-Nagel) eingefüllt. Anschließend werden sie mit den Lösungsmitteln Methanol, Butanon und o-Xylol (Tabelle 7) in dieser Reihenfolge nacheinander extrahiert. Jeder Extraktionsschritt dauert 24 Stunden, darauf erfolgt Trocknen im Vakuumtrockenschrank bei $65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Temperatur in der Hülse ist niedriger als die des siedenden Lösungsmittels, für o-Xylol, welches bei $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ siedet, beträgt sie z. B. ca. $125\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Differential Scanning Calorimetry

Das bei dieser Arbeit verwendete Gerät Perkin-Elmer Pyris 1 basiert auf dem Prinzip der dynamischen Differenz-Leistungs-Kalorimetrie (DDLK). Bei dieser Methode sind in einem DSC-Messgerätⁱ zwei separate Mikroöfen eingebaut, in einem befindet sich die zu untersuchende Probe in einem Probenbehälter und in einem weiteren ein leerer Probenbehälter als Referenz (Abbildung 58)⁵⁶.

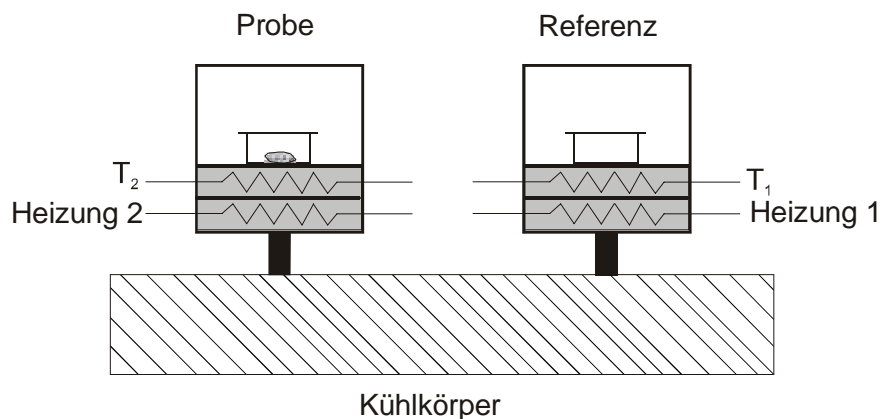


Abb. 58. Schematischer Aufbau eines dynamischen Differenz-Leistungs-Kalorimeters

Jeder Probenbehälter ist mit einem Thermometer und einer Heizung versehen. Durch die Probenbehälter wird Stickstoff mit 20 mL / min zum Schutz der Proben und zur Vermeidung von Temperaturinhomogenitäten geleitet. Diese können besonders bei hohen Temperaturen

ⁱ Es wird im Folgenden der Begriff „DSC“ verwendet, da sich dieser auch in der deutschsprachigen Literatur durchgesetzt hat; er wird bei den verschiedenen Typen (Leistungs-Kalorimetrie, DDLK und Wärmestrom-Kalorimetrie, DDWK) ohne Unterscheidung benutzt.

auftreten, da hier der Wärmeaustausch der Probenbehälter mit der Umgebung besonders groß ist, verglichen mit dem zu messenden Probeneffekt. Dieser ist aufgrund der geringen Probenmenge (< 10 mg) klein.

Zunächst wird eine Anfangstemperatur von 40 °C eingestellt. Nachdem diese Temperatur konstant ist, wird der γ -Anfangswert auf 20 mW gesetzt. Anschließend werden die beiden Probenbehälter mit 10 °C / min aufgeheizt. Die Temperaturen T_1 (Referenz) und T_2 (Probe) werden durch ein eingebautes Regel- und Steuergerät ständig gemessen und miteinander verglichen. Weicht z. B. durch eine Reaktion T_2 von T_1 ab, so regelt das Steuergerät Heizung 2 derart, dass die Temperaturdifferenz ΔT gleich Null wird. Die zur Kompensation (ansteigende oder abfallende Heizleistung) der Temperaturdifferenz erforderliche elektrische Leistung ist in diesem Fall proportional zur Wärmekapazität der Probe. Das ausgehende Signal ist im Fall des vorliegenden Gerätes bereits kalibriert.

Jeden Tag wird vor Beginn der Messungen eine Basislinie aufgenommen, um Effekte durch leichte Schwankungen (z. B. unterschiedliche Außentemperaturen) zu minimieren. Es wurde für alle Messungen eine Basislinienkorrektur durchgeführt.

Auswertung. Das Signal, welches das DSC – Gerät ausgibt, entspricht dem Wärmefluss zur Probe, die Einheit ist mW. Wird bei einer **isothermen** Aufnahme einer Reaktion die Fläche eines Peaks integriert, so ist die Einheit mW·min, bei allen Aufnahmen ist die x-Achse in Minuten angegeben. Um die Reaktionsenthalpie zu berechnen, wird daher folgende Gleichung verwendetⁱ:

$$\frac{\text{Fläche} [mW \cdot \text{min}]}{\% \text{ Substanz} \cdot \text{Einwaage} [mg]} \cdot 60 \left[\frac{s}{\text{min}} \right] \cdot \frac{M_{\text{gesamt}} [g \cdot \text{mol}^{-1}]}{1000} = \Delta H_r [kJ \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (44)$$

Zur Berücksichtigung der korrekten Einheiten ist in der Gleichung 60 s / min geschrieben. M_{gesamt} setzt sich zusammen aus dem prozentualen Anteil der Molmasse des Monomers und dem prozentualen Anteil der *halben* Molmasse des Vernetzers, da dieser zwei reaktive Gruppen besitzt. % Substanz ist die eingesetzte Menge der Substanz, die in der jeweiligen Gleichung berechnet wird (z. B. 0,85 für das System IBMA mit 15 % PE oder 0,15 bei dem gleichen System zur Berechnung des Kristallinitätsgrades).

Bei **dynamischen** Messungen wird die Probe mit 10 °C / min aufgeheizt; die Einheit einer über die Temperatur integrierten Peakfläche ist daher mW·°C. Zur Berechnung der Reaktionsenthalpie gilt folgende Gleichung:

ⁱ Mündliche Mitteilung von R. J. J. Williams

$$\frac{\text{Fläche} [mW \cdot ^\circ C]}{\% \text{Substanz} \cdot \text{Einwaage} [mg] \cdot 10 [^\circ C / \text{min}]} \cdot 60 \left[\frac{s}{\text{min}} \right] \cdot \frac{M [g \text{ mol}^{-1}]}{1000} = \Delta H_r [kJ \text{ mol}^{-1}] \quad (45)$$

Zur Berechnung des Kristallisationsgrades vereinfacht sich die Gleichung, es muss zunächst die Schmelzenthalpie des PE in der untersuchten Probe berechnet werden:

$$\frac{\text{Fläche} [mW \cdot ^\circ C]}{\% \text{Substanz} \cdot \text{Einwaage} [mg] \cdot 10 [^\circ C / \text{min}]} \cdot 60 \left[\frac{s}{\text{min}} \right] = \Delta H_m \left[\frac{J}{g} \right] \quad (46)$$

Zur Bestimmung des Kristallisationsgrades wird außerdem die Schmelzenthalpie des reinen PE mit einem theoretischen Kristallisationsgrad von 100 % benötigt. Dazu muss die Schmelzenthalpie einer PE-Probe mit bekanntem Kristallinitätsgrad mit Hilfe der DSC bestimmt und der erhaltene Wert auf 100 % umgerechnet werden. Für Proben mit unbekanntem Kristallinitätsgrad ergibt sich dieser dann aus der Schmelzenthalpie nach folgender Gleichung:

$$\frac{\Delta H_m [J/g]}{\% \text{Substanz} \cdot \Delta H_m^{PE, \alpha=100\%} [J/g]} = \alpha [\%] \quad (47)$$

Befüllen der DSC-Behälter. Das Auflösen von BPO in IBMA muss entweder bei Raumtemperatur oder innerhalb sehr kurzer Zeit bei höheren Temperaturen (maximal 80 °C) erfolgen, da ansonsten zuviel Starter zerfällt und die Polymerisation zu früh einsetzt. Die verwendete Polyethylenprobe ist nur oberhalb von 74 °C in IBMA löslich. Da das Auflösen von BPO in IBMA relativ lange dauert, werden zwei getrennte Lösungen angesetzt, eine mit BPO in IBMA und eine mit PE (und eventuell V) in IBMA. Nachdem beide Lösungen homogenisiert sind, werden sie vereinigt und einige Tropfen (ca. 5-10 mg) mit Hilfe einer vorgeheizten Pipette in einen DSC-Probenbehälter gefüllt, dieser wird dann verschlossen und gewogen. Die Lösung kühlt dabei ab, es wird davon ausgegangen, dass aufgrund der vorherigen Homogenisierung und der geringen Probenmenge die Probe beim Aufheizen durch kurze Diffusionswege sofort wieder homogen wird.

Dynamisch-mechanische Analyse

Die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) ist eine Messmethode, bei welcher durch das Messinstrument eine Spannung oder Dehnung auf die Probe periodisch angelegt wird¹⁰⁴. Es werden mechanische Eigenschaften wie Speicher- und Verlustmodul bestimmt.

In elastischen Festkörpern ist die Spannung proportional zur Deformation und unabhängig von der Deformationsgeschwindigkeit (Hooke'sches Gesetz). In rein-viskosen Flüssigkeiten ist die Spannung proportional zur Deformationsgeschwindigkeit und unabhängig von der Deformation (Newton'sches Gesetz, die Proportionalitätskonstante ist die Viskosität). In

vielen Materialien liegt allerdings die Beziehung zwischen Spannung und Deformation zwischen diesen beiden Grenzfällen, sie weisen viskoelastisches Verhalten auf. Die mechanischen Eigenschaften sind sowohl Funktionen der Zeit oder Frequenz als auch der Temperatur⁵⁹.

Bei einer dynamisch-mechanischen Messung wird die Probe einer sinusförmigen Spannung σ ausgesetzt; die resultierende Deformation ε ist auch sinusförmigⁱ, allerdings um den Winkel δ phasenversetzt.

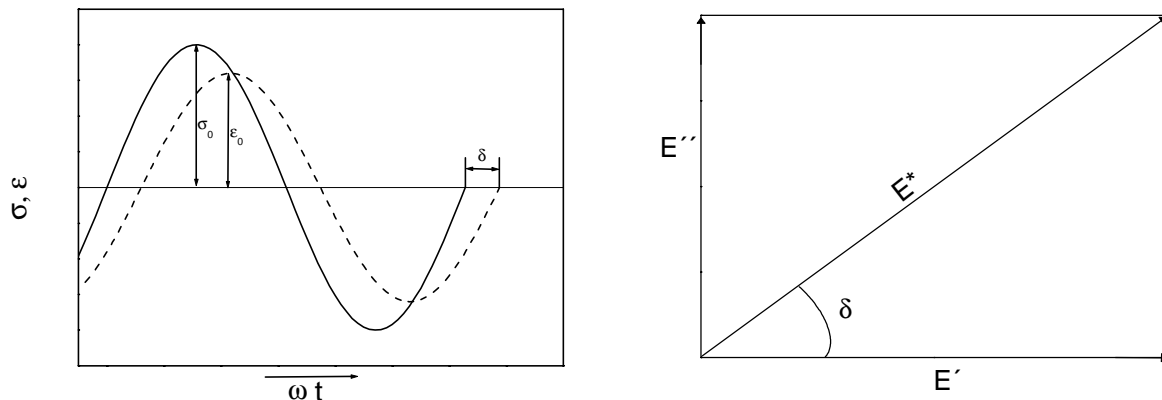


Abb. 59. a) Sinusförmige Spannung und Deformation bei einem DMA-Experiment
b) Zusammensetzung des komplexen mechanischen Moduls aus Speichermodul und Verlustmodul¹⁰⁵

Es gilt⁵⁸

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \quad (48)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t - \delta \quad (49)$$

mit σ_0 = Spannungsamplitude, ε_0 = Deformationsamplitude und ω = Winkelgeschwindigkeit.

Um die Spannung und die gewünschten Module (s. u.) zu beschreiben, wird die Phasenverschiebung δ der Spannung zugeordnet⁵⁹:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (50)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (51)$$

Die Spannung kann in zwei Teile aufgespalten werden, einen Teil, $\sigma_0 \cos \delta$, welcher in Phase schwingt und einen um 90° phasenverschobenen Teil, $\sigma_0 \sin \delta$:

ⁱ Dies gilt nur im linear-viskoelastischen Bereich.

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta \quad (52)$$

Das Verhältnis von Spannung zu Deformation ist das komplexe dynamisch-mechanische Modul E^* , auch als Elastizitätsmodul oder Young'sches Modul bezeichnet, es setzt sich zusammen aus dem Speichermodul E' (Realteil) und dem Verlustmodul E'' (Imaginärteil). Das Verhältnis der Spannung zur angelegten Verformung in Phase ist das Speichermodul, den phasenverschobenen Anteil gibt das Verlustmodul wieder. E' beschreibt die mechanische Energie, die pro Zyklus gespeichert wird und E'' die Energie, die via Dissipation in Wärme umgewandelt wird. Der Materialverlustfaktor oder Verlusttangens ist $\tan \delta$ und gibt das Verhältnis der dissipierten Energie zur gespeicherten Energie pro Zyklus oder Deformation wieder. Es gilt

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t \quad (53)$$

Der Vergleich mit Gleichung 52 liefert die Ausdrücke der beiden Module:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (54)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (55)$$

Mit einer komplexen Beschreibung erhält man

$$\sigma = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (56)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i\omega t} \quad (57)$$

$$\frac{\sigma}{\varepsilon} = E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = E' + iE'' \quad (58)$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (59)$$

Ein DMA-Experiment kann sowohl bei der Resonanzfrequenz der Probe bzw. Messanordnung als auch bei einer fest vorgegebenen Frequenz durchgeführt werden¹⁰⁵. Die erste Methode besitzt den Vorteil, dass ein starkes Signal erhalten wird, was zum Messen kleiner Effekte nützlich ist. Der Nachteil liegt darin, dass beim Erhöhen der Temperatur das Modul E^* und somit die Frequenz kleiner wird, d. h., verschiedene Relaxationen können nicht bei einer festen Frequenz gemessen werden. Daher wird meist bei einer fest vorgegebenen Frequenz gemessen, üblich ist 1 Hz.

Die Messungen wurden mit einem Perkin-Elmer DMA 7e Messgerät mit einer Dreipunktbiegung-Messgeometrie (Abbildung 60) durchgeführt. Bei dieser Geometrie liegt die Polymerplatte auf zwei parallel angeordneten Probenhaltern, während durch einen Stempel von oben die Kraft f auf die Polymerplatte gegeben wird.

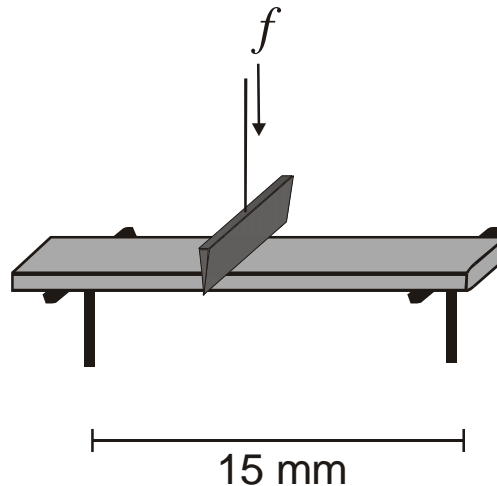


Abb. 60. Dreipunktbiegung – Messgeometrie

Das gemessene Biegemodul kann mit dem Young'schen Modul gleich gesetzt werden^{50,58}. Die Heizrate stellt mit 5 °C / min einen für dieses Messinstrument geeigneten Erfahrungswert dar. Die statische Spannung, mit welcher der Stempel permanent auf die Probe drückt, beträgt 300 kPa, die dynamische Spannung, welche periodisch variiert wird, 100 kPa, die Frequenz 1 Hz. Diese Werte liegen in einem für die verwendeten Proben günstigen Messbereich¹. Die Probe ist einem Stickstoffstrom von 20 mL / min ausgesetzt, der Abstand der beiden Probenhalter beträgt 15 mm.

Die Dicke der synthetisierten Polymerplatten beträgt ca. 2 mm. Sie wurden auf eine Breite von ca. 3,5 – 4 mm und eine Länge von ca. 20 mm mit Hilfe von grobem und feinem Sandpapier geschliffen. Zu jeder unterschiedlichen Polymermischung wurden drei bis fünf gleiche Proben hergestellt und untersucht. Die Maße der einzelnen Polymerplatten sind zur Messung des Moduls erforderlich⁵⁸; sie wurden an den beiden Enden gemessen, gemittelt und in das Steuerprogramm des Messgerätes eingegeben.

Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopiebilder wurden mit Hilfe eines LEO Gemini 1530 der Leo Elektronenmikroskopie GmbH, Oberkochen aufgenommen. Die verwendete Kathode ist vom Typ Schottky Feld Emitter, die Beschleunigungsspannung betrug je nach Bild 1 oder 3 kV.

ⁱ Dieser wurde durch Variation der Messgrößen ermittelt.

Es wurden Bilder von Bruchoberflächen der Proben aufgenommen. Dazu wurden die Polymerplatten kurz vor der Untersuchung bei Raumtemperatur gebrochen und auf einen Objektträger geklebt. Die Proben wurden nicht beschichtet.

Oftmals ist es üblich, Proben in flüssigem Stickstoff zu brechen, um etwaige Verformungen der Polymerketten durch den Bruch zu vermeiden. Die Glasübergangstemperatur des Polyethylens liegt weit unter Raumtemperatur, die der Matrixphase (Polyisobornylmethacrylat) darüber, daher kommen Veränderungen durch Brechen nur für das Polyethylen in Frage. Allerdings zersprangen die Polymerproben schon beim Eintauchen in flüssigen Stickstoff, es wird in diesem Fall im Rasterelektronenmikroskop eine Bruchstelle betrachtet, die durch das Zerspringen stark verändert sein kann. Es wird davon ausgegangen, dass die Morphologie des Polyethylens durch Einbau in die Matrix beim Brechen nicht sehr stark verändert wird, und daher werden nur bei Raumtemperatur gebrochene Polymerplatten untersucht.

Transmissionselektronenmikroskopie

Hellfeld-Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen wurden mit Hilfe eines Zeiss Elektronenmikroskop CEM 902 mit einer Beschleunigungsspannung von 80 kV durchgeführt.

Von den Polymerproben wurden dünne Scheiben mit Hilfe eines Reichert-Jung Ultracut E Microtome, welches mit einem Diamantmesser ausgestattet ist, abgetrennt. Anschließend wurden diese dünnen Scheiben OsO₄ - Dampf für 45 Minuten ausgesetzt. Dabei wurden die Carboxylgruppen präferentiell bespattert und können somit von den übrigen Molekülgruppen unterschieden werden¹⁰⁶.

Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie

Fouriertransformations-Infrarotaufnahmen wurden mit Hilfe eines Nexus-FTIR der Thermo Nicolet GmbH, Neu-Isenburg durchgeführt. Die Proben wurden zunächst in einer Kugelmühle fein gemahlen und dann mit KBr zu einem Pressling geformt.

4.2 Ergebnisse

Untersuchte Systeme

Es wird die Polymerisation von IBMA mit PE und Vernetzer (V) in regelmäßigen Konzentrationsabständen untersucht:

0 Gew-%, 5 Gew-% und 15 Gew-% PE

0 Gew-%, 5 Gew-% und 10 Gew-% V

Die Konzentrationsangaben für PE beziehen sich auf die Gesamtlösung, die des Vernetzers nur auf das Monomer, damit in allen Polymeren die gleiche Anzahl an Netzpunkten vorhanden ist. Somit ergeben sich neun verschiedene Systeme. Zur Untersuchung der Reaktion mit Hilfe der DSC wird BPO als Initiator verwendet ($\text{PIBMA}_{\text{BPO}}$), zur Herstellung von Polymerplatten dient DCPO als Initiator ($\text{PIBMA}_{\text{DCPO}}$).

Löslichkeit

Zunächst wird das Löslichkeitsverhalten von PE in IBMA untersucht, da diese Eigenschaft eine grundlegende Voraussetzung zur reaktionsinduzierten Phasenseparation ist. In Handversuchen zeigt sich, dass bei über 100 °C die verwendete PE-Probe über einen weiten Konzentrationsbereich (es wurde ein Bereich von ca. 0 bis 30 % untersucht) in IBMA löslich ist. Obwohl IBMA mit 245 °C einen relativ hohen Siedepunkt besitzt, verdampfen während einer DSC-Messung bei schon 100 °C im DSC mehr als 20 % der eingewogenen Substanz; daher ist diese Temperatur auch für die Untersuchungen im Lichtmikroskop ungeeignet, es muss eine niedrigere Temperatur zur Polymerisation gewählt werden. Dicumylperoxid scheidet als Starter für die radikalische Polymerisation also aus, da es erst bei ca. 130 °C mit genügend hoher Geschwindigkeit zerfällt.

Von Bedeutung ist daher die Temperatur, bei welcher eine 15 %ige PE-Lösung (maximal verwendete PE – Konzentration) in IBMA zweiphasig wird. Die Eintrübungstemperatur wird bei einer Abkühlrate von $-0,1 \text{ °C / min}$ bestimmt und beträgt 74,4 °C (Abbildung 61). 15 % Polyethylen sind also bei 80 °C in IBMA vollständig löslich und dieses System ist daher zur Untersuchung der polymerisationsinduzierten Phasenseparation geeignet.

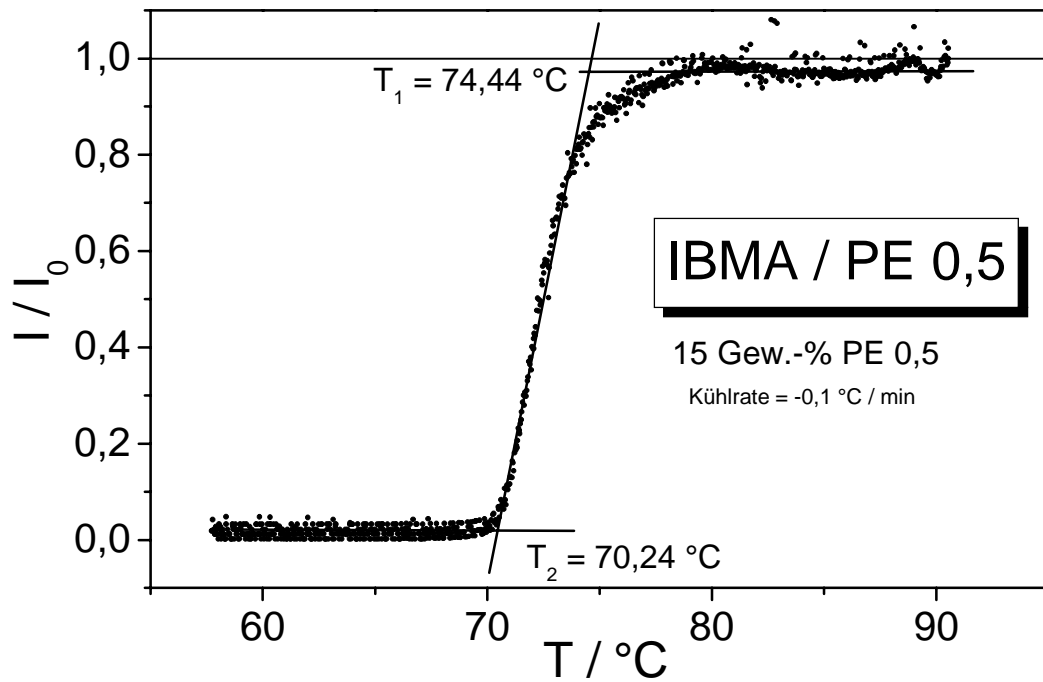


Abb. 61. Trübungspunktmessung einer 15 %igen Lösung von PE in IBMA

Schmelzwärme des eingesetzten PE

Die verwendete Polyethylen – Probe besitzt ein geringes Molekulargewicht (s. Tabelle 9) und schmilzt daher bereits unter $80\text{ }^\circ\text{C}^i$ (Abbildung 62).

ⁱ Polymere schmelzen über einen Temperaturbereich; meist wird das Peakmaximum als Schmelzpunkt angegeben⁴⁹.

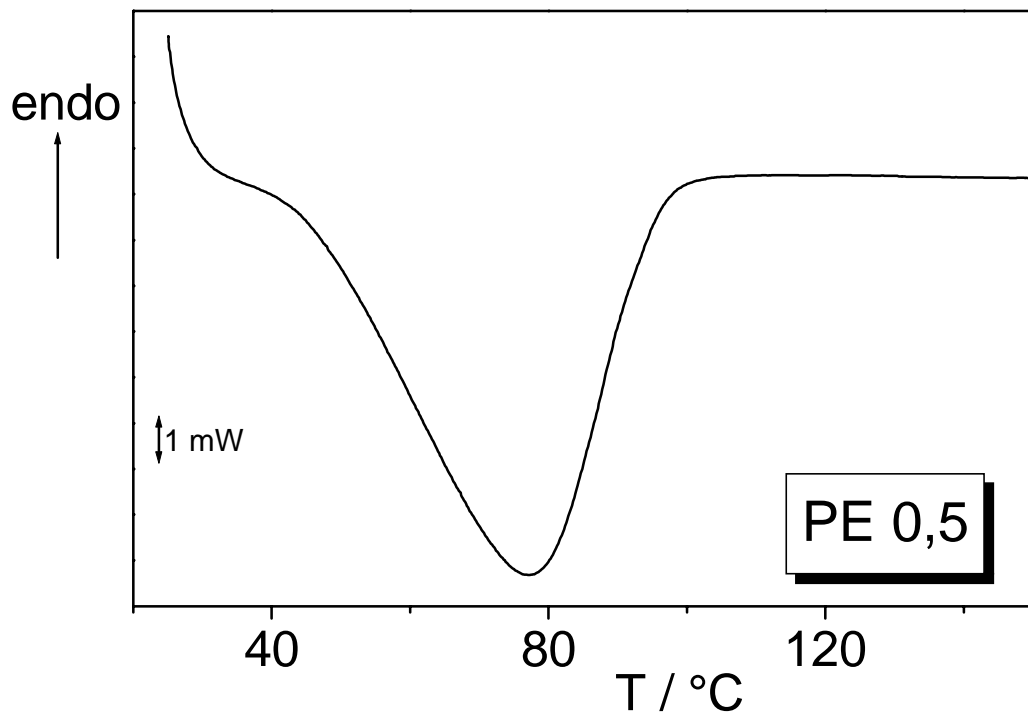


Abb. 62. DSC-Diagramm (10 °C / min) von 6,5 mg reinem Polyethylen

Die Integration der Fläche ergibt eine Schmelzwärme von 237 J / g (Gleichung 46). Mit dem vom Hersteller angegebenen Kristallinitätsgrad von 81 % (Tabelle 9) ergibt dies eine theoretische Schmelzwärme von 293 J / g für 100 % kristallines PE.

4.2.1 Polymerisation mit BPO

DSC-Messungen

IBMA wird im DSC - Gerät isotherm bei 80 °C mit BPO polymerisiert. Nach 30 Minuten ist keine signifikante Änderung des Wärmeflusses mehr zu erkennen (Abbildung 63), daher wird nach dieser Zeit die Probe abgekühlt, worauf eine dynamische Messung bis 180 °C folgt. Bei dieser Messung reagiert aufgrund der höheren Temperatur noch nicht umgesetzter Initiator, außerdem tritt eine thermische Initiierung der Reaktion ein.

In Abbildung 63 sind Aufnahmen der isothermen Polymerisation von IBMA mit verschiedenen Vernetzerkonzentrationen zu sehen.

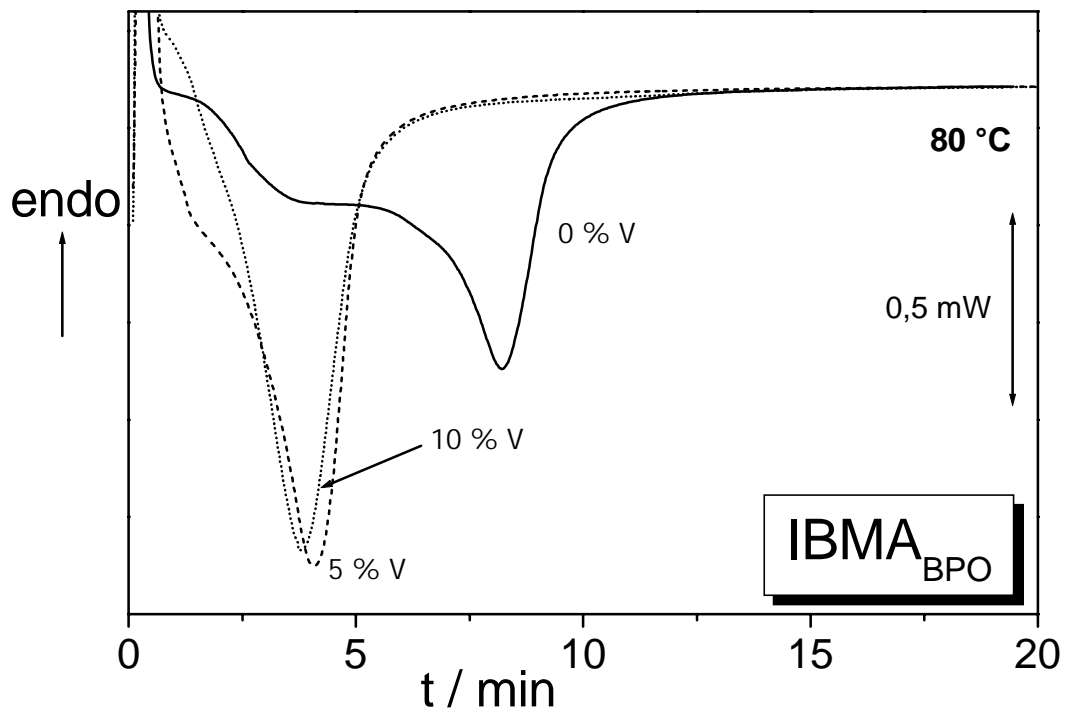


Abb. 63. Auf 1 mg normierte Reaktionswärme der isothermen Polymerisation von IBMA mit verschiedenen Vernetzerkonzentrationen in Abhängigkeit von der Zeit, beobachtet im DSC-Gerät

Die Polymerisation des reinen Monomers weist zu Beginn einen stationären Zustand der Reaktion auf. Außerdem ist zu Beginn der Reaktion eine kleine Stufe zu sehen, während dieser Zeit reagiert der Inhibitor. Aufgrund dieser Stufe lässt sich die Fläche exakter bestimmen als für den Fall, dass sie fehlen würde. Mit steigender Vernetzerkonzentration steigt die Anzahl der reaktiven Zentren¹⁰⁷ und der stationäre Zustand verschiebt sich zu kürzeren Reaktionszeiten bzw. verschwindet.

Diese Selbstbeschleunigung der Reaktion ist der Trommsdorff-Effekt, das Ansteigen des Umsatzes nach kürzeren Reaktionszeiten bzw. das Ansteigen der Polymerisationsgeschwindigkeit mit dem Umsatz. Durch die Polymerisation steigt die Viskosität der Lösung, die Polymerketten beginnen sich zunehmend zu verhaken, wodurch die Diffusion zweier Polymerradikale zueinander zusätzlich behindert wird, d. h., es gibt weniger Abbruchreaktionen, durch Initiatorzerfall steigt jedoch die Anzahl der Polymerradikale in der Lösung. Durch diesen starken Anstieg nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit sprunghaft zu. Dieser Effekt steigt mit Zunahme der Viskosität der Lösung. In Anwesenheit von PE steigt die Viskosität der Polymerlösung, wodurch der stationäre Zustand verschwindet (Abbildung 64).

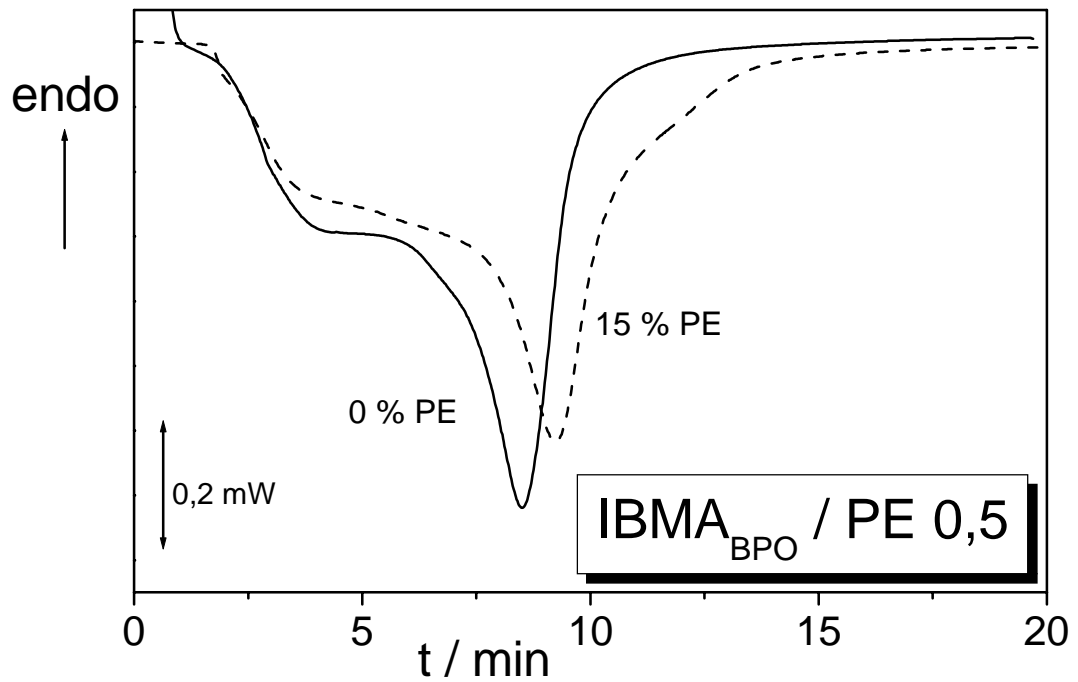


Abb. 64. Auf 1 mg normierte Reaktionswärme der isothermen Polymerisation von IBMA und von IBMA mit 15 % PE in Abhängigkeit von der Zeit, beobachtet im DSC-Gerät

Auf die isotherme Reaktion folgen zwei dynamische Messungen mit $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ von $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bei der ersten Messung reagiert noch nicht umgesetzter Initiator, zudem erfolgt eine thermische Initiierung von weiteren Reaktionen wie die von nicht umgesetzten Monomer^{108,109}, es sind zwei Peaks im DSC - Diagramm zu sehen. Mit Hilfe der zweiten Messung kann die Glasübergangstemperatur des entstandenen Polymers bestimmt werden (siehe Abbildung 65).

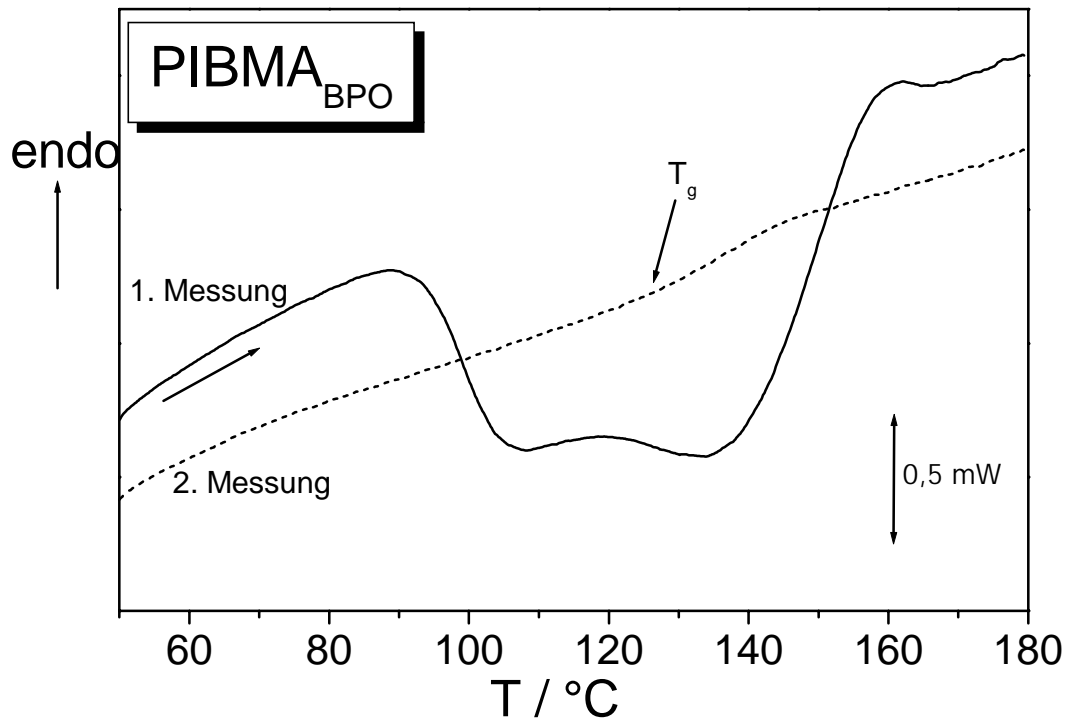


Abb. 65. Zwei aufeinanderfolgende DSC-Messungen von PIBMA, welches zuvor (s. Abbildung 63) isotherm bei 80 °C polymerisiert wurde

Die Auswertung der Glasübergangstemperatur bei den Proben mit 15 % PE ist schwierig, da diese am Rand des PE-Schmelzpeaks liegen (Abbildung 66).

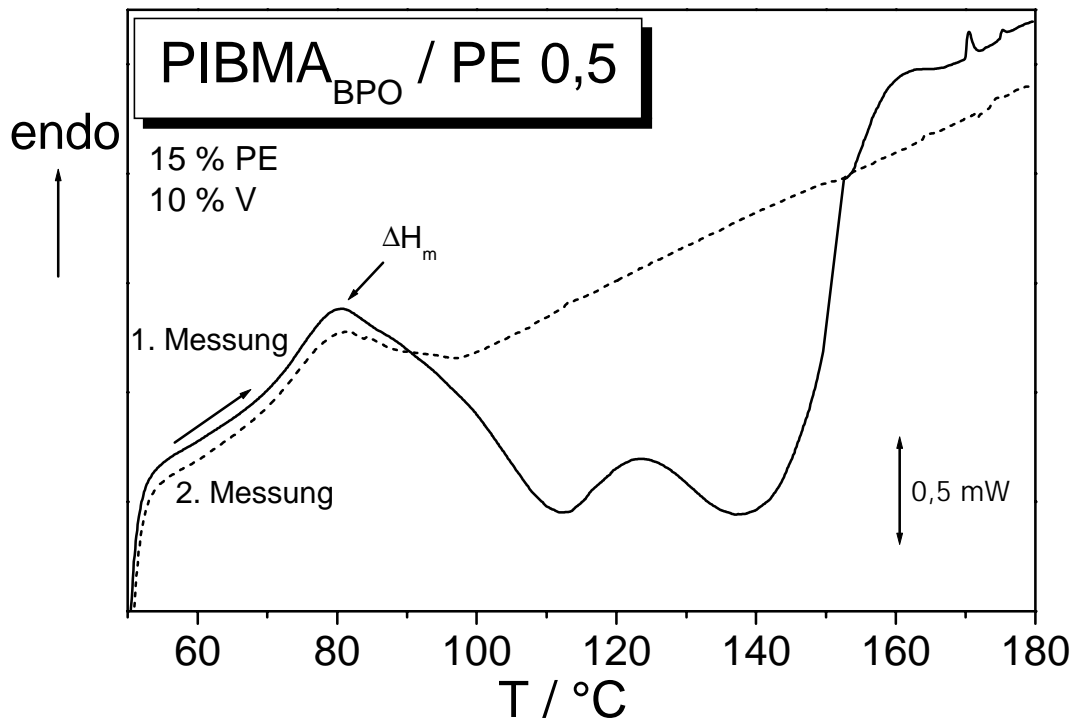


Abb. 66. Zwei aufeinanderfolgende DSC-Messungen einer Mischung bestehend aus vernetztem PIBMA mit 15 % PE. Zuvor wurden 15 % PE und 10 % V in IBMA gelöst, dieses wurde anschließend isotherm bei 80 °C mit Hilfe von BPO polymerisiert.

Da das reine PIBMA keinen Schmelzpeak im gemessenen Bereich aufweist (Abbildung 65), wird dieser dem PE komplett zugeordnet. Mit dessen Hilfe kann die Schmelzenthalpie und somit der Kristallisationsgrad des PE in der Mischung berechnet werden. Die Proben mit 5 % PE weisen im Rahmen der Messgenauigkeit keinen Schmelzpeak auf (Abbildung 67).

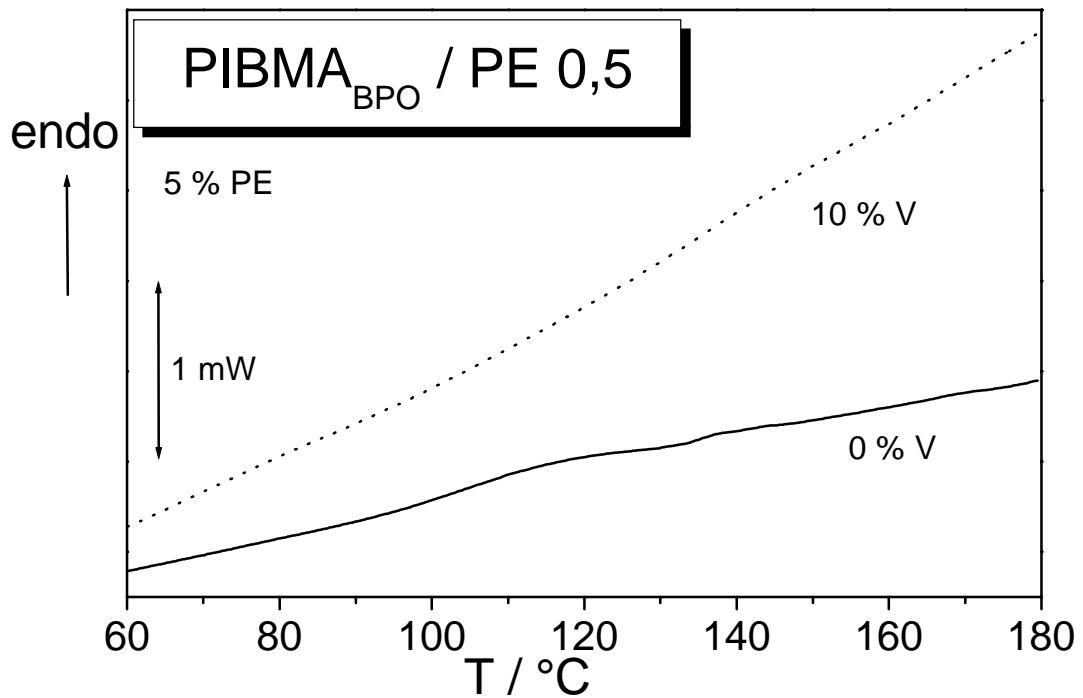


Abb. 67. DSC-Messungen zweier verschiedener Mischungen, bestehend aus vernetztem (10 % V) oder unnetztem PIBMA, beide mit 5 % PE. Zuvor wurden 5 % PE (und 10 % V) in IBMA gelöst, dieses wurde dann isotherm bei 80 °C mit Hilfe von BPO polymerisiert, anschließend folgte eine DSC-Messung von 40 °C bis 180 °C.

Die Untersuchungen der mit BPO und 15 % PE synthetisierten Polymermischungen zeigen eine Abhängigkeit des Kristallinitätsgrades von der Vernetzerkonzentration (Tabelle 12). Bei einer Konzentration von 5 % PE liegt in allen Proben dieses vollständig amorph vor, unabhängig von der Vernetzerkonzentration.

Die Stufe des Glasübergangs ist bei den Polymermischungen mit Vernetzer kleiner als bei denen ohne (Abbildung 67), da mit steigender Vernetzerkonzentration die Wärmekapazität der Probe abnimmt^{57,110}.

Reaktionsenthalpien und Kristallinitätsgrade

Durch Integration der Flächen der DSC-Aufnahmen lassen sich die Reaktionsenthalpien von IBMA bestimmen. Dazu werden die Reaktionsenthalpien bei isothermer Reaktionsführung und die der sich anschließenden dynamischen Messung addiert; dies ist notwendig, um bei der zweiten Messung noch nicht umgesetzten Initiator und Monomer zu erfassen.

Die Ergebnisse liegen im für Methacrylate typischen Bereich von -50 kJ / mol (Literatur: -56,5 kJ / mol für MMA¹¹¹) (Tabelle 11).

Tab. 11. Reaktionsenthalpien bei Polymerisation von IBMA mit BPO bei 80 °C und anschließender dynamischer Reaktionsführung

PE / %	V / %	Methode	$-\Delta H_r / \text{kJ mol}^{-1}$	Summe
0	0	isotherm	38,5	
0	0	dynamisch	14,3	52,8
0	10	isotherm	43,3	
0	10	dynamisch	12,5	54,8
5	0	isotherm	41,9	
5	0	dynamisch	3,5	45,4
5	5	isotherm	44,7	
5	5	dynamisch	16,4	61,1
5	10	isotherm	45,8	
5	10	dynamisch	11,8	55,6

Bei einer Konzentration von 15 % PE wird bei der dynamischen Messung der Reaktionspeak von PE überlagert, daher ist eine Auswertung nicht möglich. Bei beiden Messreihen (mit und ohne PE) ist die Reaktionsenthalpie der Proben mit Vernetzer größer als die der reinen Methacrylate.

Bei den Messungen mit 15 % PE kann dagegen aus der dynamischen DSC-Messung, die auf eine isotherme und anschließende dynamische folgt, der Kristallinitätsgrad bestimmt werden (Tabelle 12).

Tab. 12. Kristallinitätsgrade der Polymermischungen mit 15 % PE und verschiedenen Vernetzerkonzentrationen nach Polymerisation mit BPO

% V	α
0	1,7
5	6
10	9,8

Der Kristallinitätsgrad nimmt mit steigender Vernetzerkonzentration zu, er bezieht sich auf die Gesamtkonzentration. Ein Teil des Polyethylens kann in der Matrix gelöst sein, was bedeutet, dass der Kristallinitätsgrad, nur auf Phase 2 bezogen, größer ist.

Untersuchungen mit dem Lichtmikroskop

Bei einer Konzentration von 15 % PE muss eine reaktionsinduzierte Phasenseparation stattfinden, da das Produkt auch kristallines PE aufweist, welches nur in der PE-reichen Phase vorliegt. Bei einer Konzentration von 5 % PE kann nicht eindeutig bestimmt werden, ob die Lösung und die synthetisierte Mischung phasensepariert. Die Polymermischungen erscheinen klar, und mit Hilfe des Lasers kann während der Polymerisation eine Eintrübung, welche durch Phasenseparation aufgrund des Polyethylens zustande kommt, nicht bestimmt werden, da die Durchlässigkeit auch bei einer Lösung ohne PE schon bei Einsetzen der Polymerisation auf Null abfällt. Daher wird nur die Phasenseparation der Lösungen mit 15 % PE und verschiedenen Vernetzerkonzentrationen mit Hilfe des Lichtmikroskopes näher untersucht.

Die Phasenseparation tritt nach ca. 12 Minuten ein. Da die Probe zum Durchmischen vorgeheizt wurde, die optische Zelle ca. 2 Minuten benötigt, um die Probe auf 80 °C aufzuheizen, und aufgrund des nur kleinen Unterschieds in den Brechungsindices der beiden entstehenden Phasen der genaue Beginn der Phasenseparation im Lichtmikroskop sehr schwierig zu erkennen ist, lässt sich der Zeitpunkt der Phasenseparation nur mit einem größeren Zeitfehler bestimmen. Anhand der isothermen DSC-Messungen kann man erkennen, dass der weitaus größte Umsatz innerhalb von ca. 2 Minuten stattfindet (Abbildungen 63 und 64); dieses Zeitfenster entspricht etwa der Fehlergrenze. Daher kann bei der mikroskopischen Beobachtung die Abhängigkeit der Dauer bis zur einsetzenden Phasenseparation von der Vernetzerkonzentration nicht festgestellt werden.

Nach 30 Minuten isothermer Reaktionsführung bei 80 °C wird die Probe mit 1 °C / min abgekühlt und mit gekreuzten Polarisatoren beobachtet. Bei ca. 77 °C sind die ersten PE-Kristalle im Lichtmikroskop (mit gekreuzten Polarisatoren) sichtbar; auch hier ist die Abhängigkeit der Temperatur, bei welcher die ersten PE-Kristalle erscheinen, von der Vernetzerkonzentration aufgrund von Messunsicherheiten und dem geringen Temperaturfenster nicht feststellbar. Es werden während der Abkühlphase Photos der Polymermischung ohne (Abbildung 68 a) und mit gekreuzten Polarisatoren aufgenommen (Abbildung 68 b bis d).

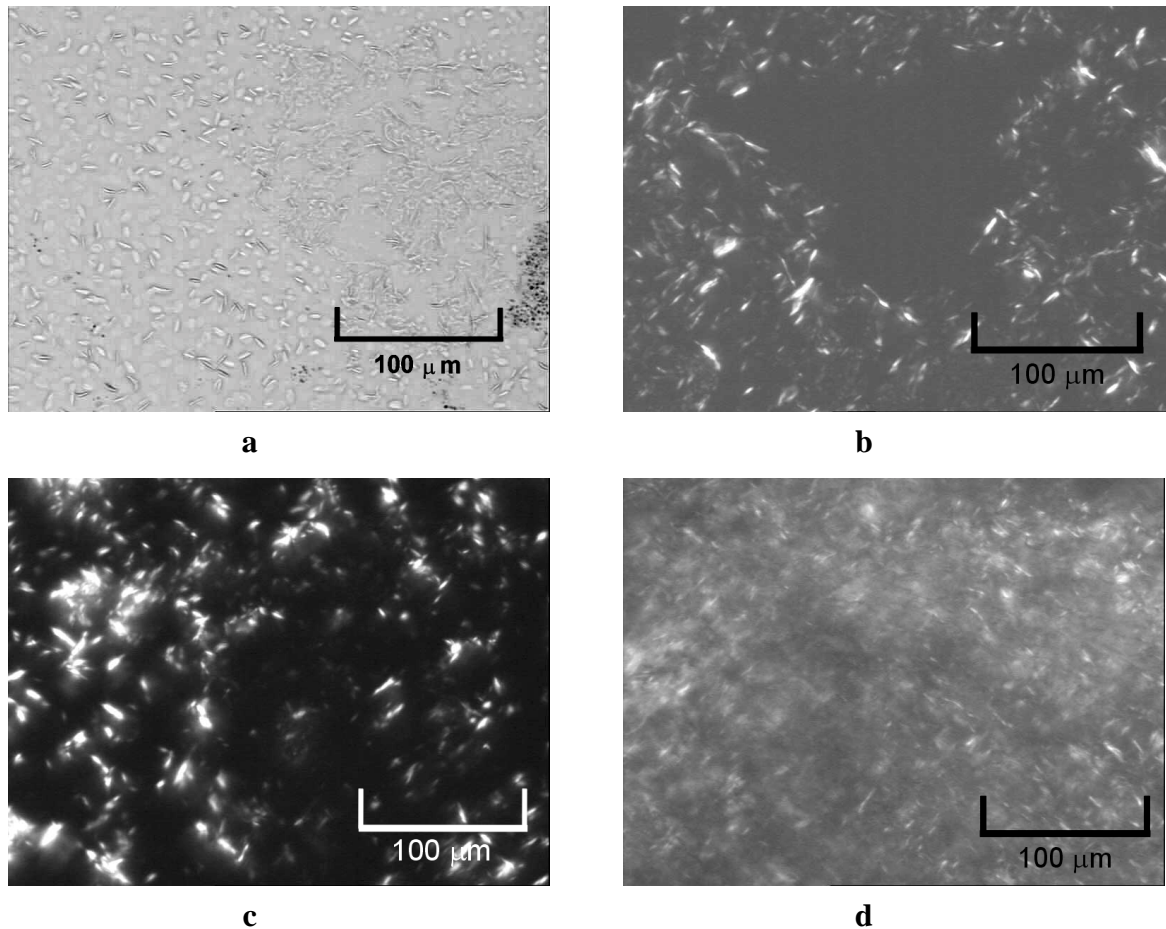


Abb. 68. Aufnahme der durch PIPS entstandenen Strukturen nach isothermer (80 °C) Polymerisation verschiedener Mischungen von vernetztem und unvernetztem IBMA mit 15 % PE (200fache Vergrößerung im Lichtmikroskop)

a: Wenige Minuten nach erfolgter Phasenseparation (diese erfolgte nach ca. 12 Minuten) bei 80 °C (Mischung ohne Vernetzer)

b-d: Nach Reaktionsende und Abkühlung auf weniger als 75 °C ($<T_m$, s. Abbildung 62) mit gekreuzten Polarisatoren

b: ohne Vernetzer; **c:** mit 5 % Vernetzer; **d:** mit 10 % Vernetzer

Die Probe ohne Vernetzer (Abbildung 68 b) weist eine hohe Anzahl an Kristallen auf. Dies zeigt sich auch an dem - im Vergleich zur Probe mit 5 % V - relativ hellen Bild: Der Grund für das etwas hellere Erscheinen liegt darin, dass sich in der Probe sehr viele Kristalle in unterschiedlichen Ebenen befinden, was durch Fokussieren durch die verschiedenen Ebenen festgestellt wurde. Da diese das polarisierte Licht drehen, wird es durch den zweiten Polarisator nicht absorbiert, was zu einem Aufhellen der Probe führt. Im Vergleich dazu erscheint die Probe mit 5 % V sehr viel dunkler; es kommen in dieser weniger Kristalle vor. Die Polymermischung mit 10 % V ähnelt dagegen der ohne Vernetzer, diese weist daher auch sehr viele Kristalle auf.

4.2.2 Polymerisation mit DCPO

GPC

Von den neun hergestellten Polymerproben mit $\text{PIBMA}_{\text{DCPO}}$ wird nur von dieser aus reinem PIBMA (ohne PE, ohne Vernetzer) eine GPC-Messung durchgeführt. Von den anderen Proben ohne Vernetzer ist dies nur mit erhöhtem Aufwand möglich, deshalb wird darauf verzichtet. Analog wird nur eine GPC-Messung von reinem PIBMA von den neun Polymerproben mit $\text{PIBMA}_{\text{BPO}}$ vorgenommen (Abbildung 69).

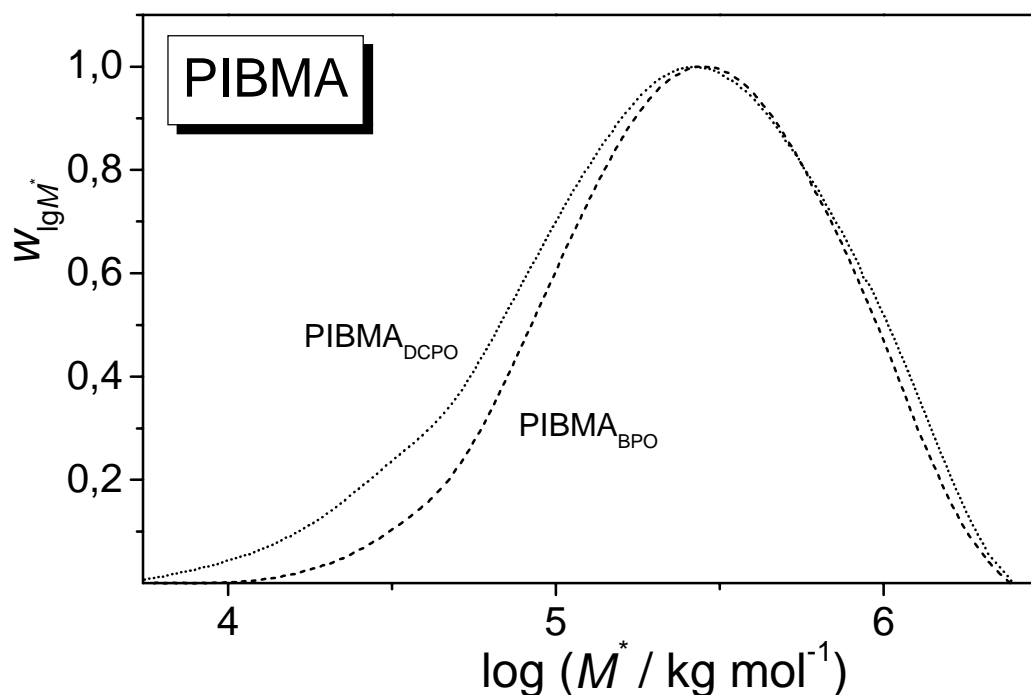


Abb. 69. GPC-Diagramm von PIBMA, welches mit Hilfe von DCPO polymerisiert wurde (Temperaturprogramm s. Kapitel 4.1.2) und von PIBMA, welches mit Hilfe von BPO polymerisiert wurde (Kapitel 4.2.1)

Beide Proben unterscheiden sich bezüglich der Molekulargewichtsverteilungen nur geringfügig (Tabelle 13).

Tab. 13. Molekulargewichtsverteilung von $\text{PIBMA}_{\text{DCPO}}$ und $\text{PIBMA}_{\text{BPO}}$

	$M_w / \text{kg mol}^{-1}$	$M_n / \text{kg mol}^{-1}$	D
$\text{PIBMA}_{\text{BPO}}$	370	110	3,2
$\text{PIBMA}_{\text{DCPO}}$	380	165	3,0

Ternäres Phasendiagramm

Die DSC-Messungen mit dem Starter BPO haben gezeigt, dass bei einer PE-Konzentration von 15 % eine reaktionsinduzierte Phasenseparation zu beobachten ist (Kapitel 4.2.1). Nicht zu ermitteln ist dagegen der Umsatz, ab welchem die Phasenseparation eintritt, da die Reaktion sehr schnell abläuft (das Reaktionsmaximum in Abbildung 64 ist nur sehr klein, d. h., der Zeitraum, in welchem der größte Teil der Monomere polymerisiert, ist nur sehr gering). Daher wird qualitativ ermittelt, bei welcher Konzentration das System IBMA / PIBMA / PE (mit 15 % PE) bei 80 °C zweiphasig wird. Es wird dazu das mit Hilfe von DCPO hergestellte PIBMA verwendet. Zunächst wird PIBMA in IBMA gelöst; anschließend wird PE bis zur Eintrübung (visuell bestimmt) hinzugefügt. Danach wird PIBMA bis zur Homogenisierung dazugegeben und der Trübungsversuch wiederholt.

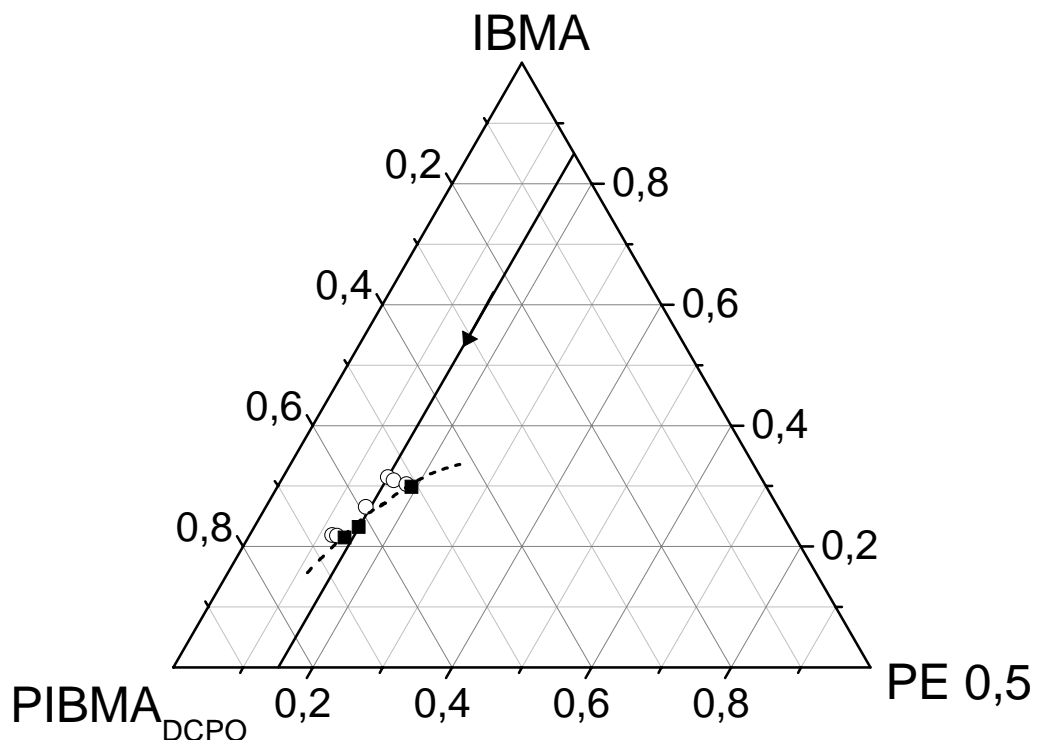


Abb. 70. Ternäres Phasendiagramm des Systems IBMA / PIBMA_{DCPO} / PE bei 80 °C. Die leeren Punkte befinden sich im homogenen, die vollen im inhomogenen Gebiet (experimentelle Bestimmung). Die gestrichelte Linie ist die so ermittelte Trübungskurve, die durchgezogene Linie liegt bei 15 % PE, der Pfeil gibt die Reaktionsrichtung von IBMA zu PIBMA an.

Erst bei hohen Umsätzen, bei einem Gewichtsanteil von etwas mehr als 60 % PIBMA, wird das ternäre System mit 15 % PE zweiphasig (Abbildung 70). Absolut kann dieser Anteil mit den Ergebnissen, die bei der Polymerisation mit BPO erhalten wurden, nicht verglichen werden, da das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung des PIBMA, welches mit DCPO polymerisiert wurde, nicht identisch ist. Da diese sich allerdings nicht stark unter-

scheiden (Tabelle 13) kann qualitativ ausgesagt werden, dass erst bei hohen Umsätzen das System zweiphasig wird.

Messungen mit DSC

Mit Hilfe der DSC können die Glasübergangstemperaturen der Proben sowie bei den Polymermischungen mit 15 % PE der Kristallisationsgrad des PE bestimmt werden. Die Glasübergangstemperaturen wurden sowohl für die mit BPO als auch für die mit DCPO polymerisierten Proben bestimmt. Schwierig gestaltet sich die Bestimmung bei Proben mit 15 % PE, da die T_g -Stufe des PIBMA bei einigen Polymermischungen durch den Schmelzpeak des PE überlagert ist; bei der Polymermischung mit 15 % PE und 10 % V wird ein Ablesefehler von ± 5 K angenommen. Zur Auswertung wird der T_g -Anfangswert bei einer Heizrate von $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ angegeben.

Die Glasübergangstemperaturen der Polymerproben liegen im Temperaturbereich zwischen $70\text{ }^\circ\text{C}$ und $150\text{ }^\circ\text{C}$. Nach der ersten dynamischen Messung mit $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ folgt direkt eine weitere. Bei $\text{PIBMA}_{\text{DCPO}}$ zeigt sich kein signifikanter Unterschied zwischen Messung 1 und Messung 2 (Abbildung 71), die Stufe der T_g erscheint bei Messung 1 geringfügig größer, da noch von der Polymerisation verbleibende reaktive Zentren in diesem Bereich und bei höheren Temperaturen reagieren können.

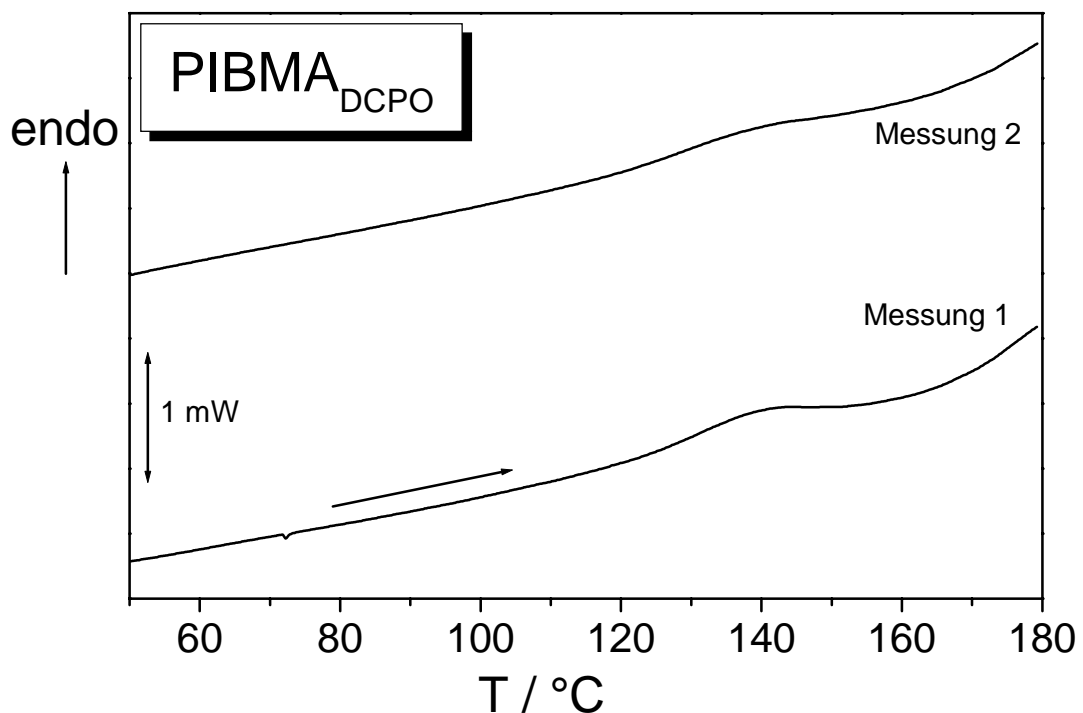


Abb. 71. Zwei aufeinanderfolgende DSC-Messungen von $\text{PIBMA}_{\text{DCPO}}$

Bemerkenswert ist, dass auch - wie bei der Polymerisation mit BPO - die Polymermischungen mit 5 % PE keinen PE-Schmelzpeak aufweisen (Abbildung 72). Auch alle anderen Messungen mit 5 % PE (und 5 % bzw. 10 % V) zeigen keinen solchen Schmelzpeak.

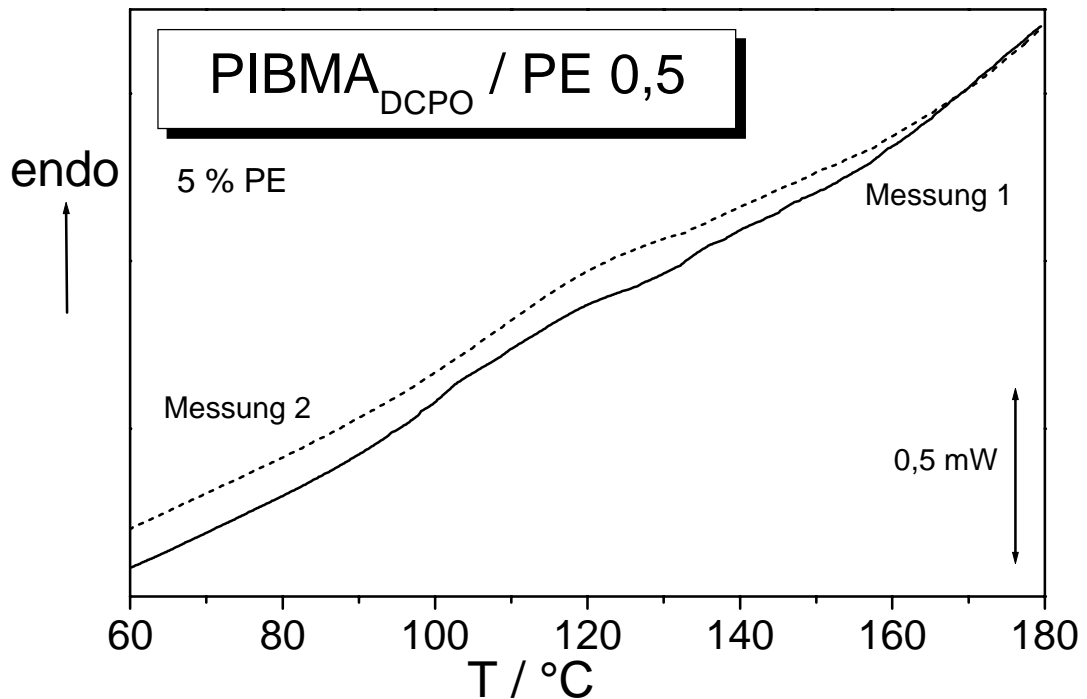


Abb. 72. Zwei aufeinanderfolgende DSC-Messungen der Polymermischung von PIBMA_{DCPO} mit 5 % PE

Erwartungsgemäß weisen alle Messungen mit 15 % PE einen Peak auf, mit dessen Hilfe der Kristallisationsgrad berechnet werden kann (Abbildungen 73 bis 75). Die Polymermischung ohne Vernetzer zeigt bei der ersten dynamischen Messung einen großen PE-Schmelzpeak, welcher bei der anschließenden Messung viel kleiner ist (Abbildung 73). Dies bedeutet, dass sich ein Teil des zuvor kristallinen PE durch Erhitzen und schnellesⁱ Abkühlen in amorphes umgewandelt hat.

ⁱ Das DSC-Messgerät kühlt innerhalb von weniger als 10 Minuten von 180 °C auf 40 °C ab.

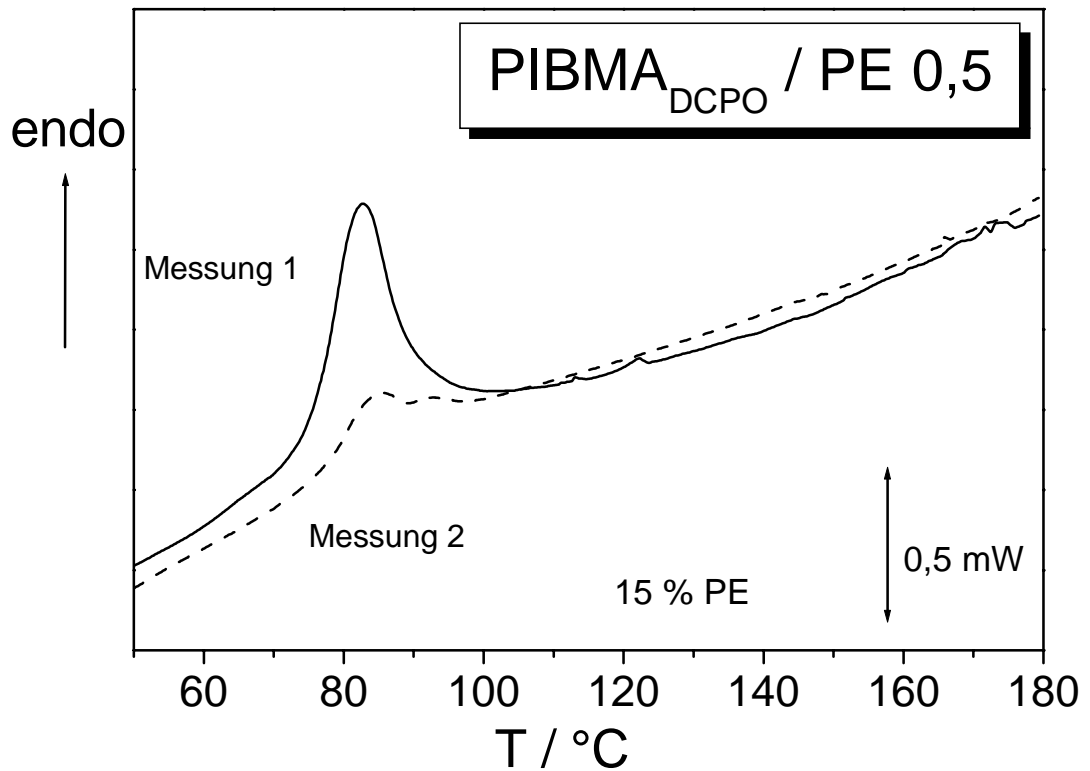


Abb. 73. Zwei aufeinanderfolgende auf 1 mg normierte DSC-Messungen der Polymischung von PIBMA_{DCPO} mit 15 % PE

Die Fläche des PE-Schmelzpeaks ändert sich bei den Polymischungen mit Vernetzer von Messung 1 zu Messung 2 nicht. Bei der Probe mit 5 % PE ist dieser viel geringer als bei der mit 10 % PE (Abbildungen 74 und 75), die Peakhöhen differieren ungefähr um den Faktor 5.

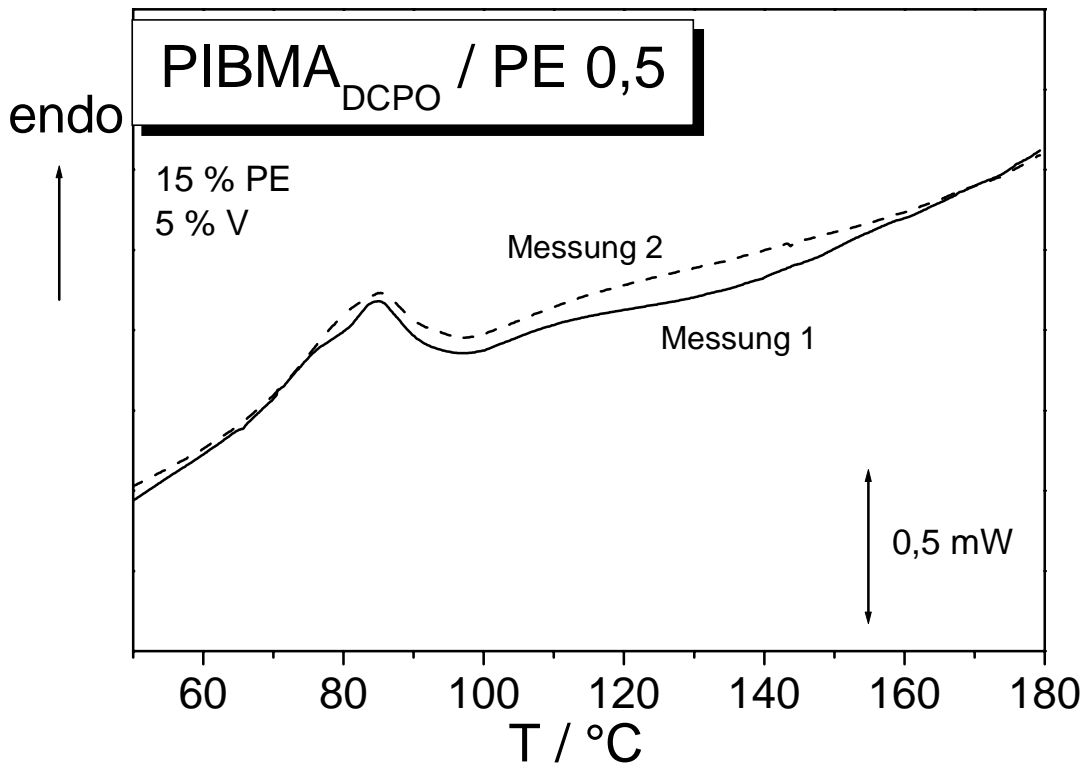


Abb. 74. Zwei aufeinanderfolgende auf 1 mg normierte DSC-Messungen der Polymischung von mit 5 % V vernetztem PIBMA_{DCPO} und 15 % PE

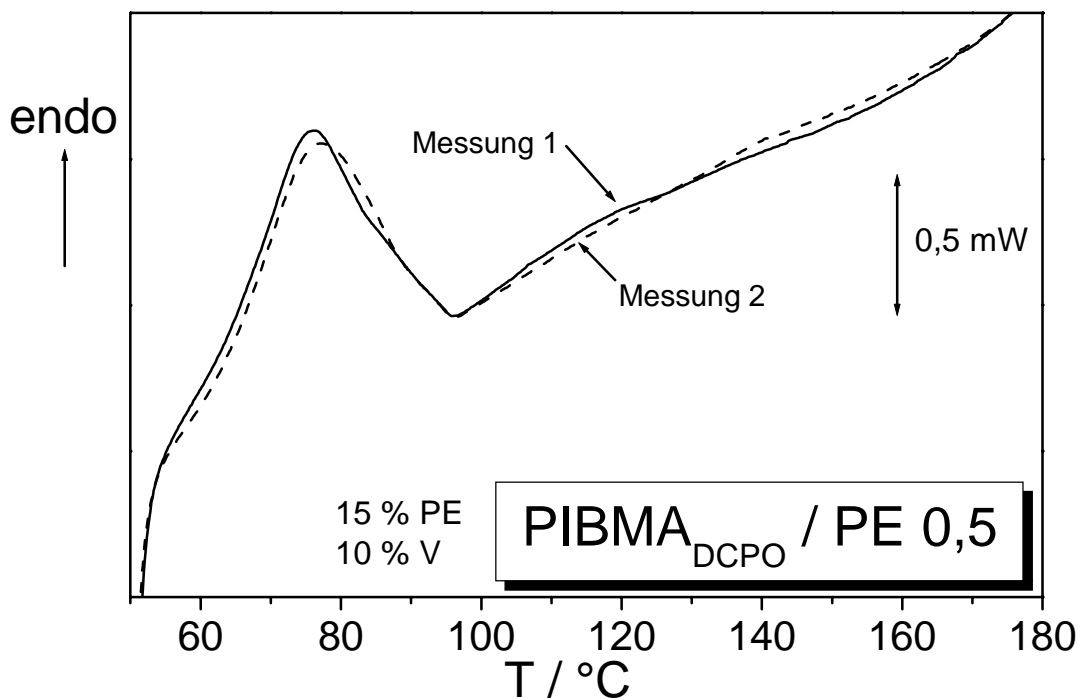


Abb. 75. Zwei aufeinanderfolgende auf 1 mg normierte DSC-Messungen der Polymischung von mit 10 % V vernetztem PIBMA_{DCPO} und 15 % PE

Die Glasübergangstemperaturen lassen sich bei den Polymermischungen mit 15 % PE nur schwierig ermitteln, da sie am Rand des PE-Schmelzpeaks liegen.

Messungen mit DMA

Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur mit Hilfe eines dynamisch-mechanischen Messinstruments besitzt den Vorteil, dass im Gegensatz zur DSC die Kristallisation von PE keinen störenden Einfluss auf die Bestimmung von T_g ausübt.

Für eine Messung werden aus einer Polymerplatte mehrere Proben hergestellt und mit diesen drei bis fünf Einzelmessungen durchgeführt. Die Polymerproben ohne Vernetzer brechen kurz oberhalb der Glastemperatur (Abbildung 76).

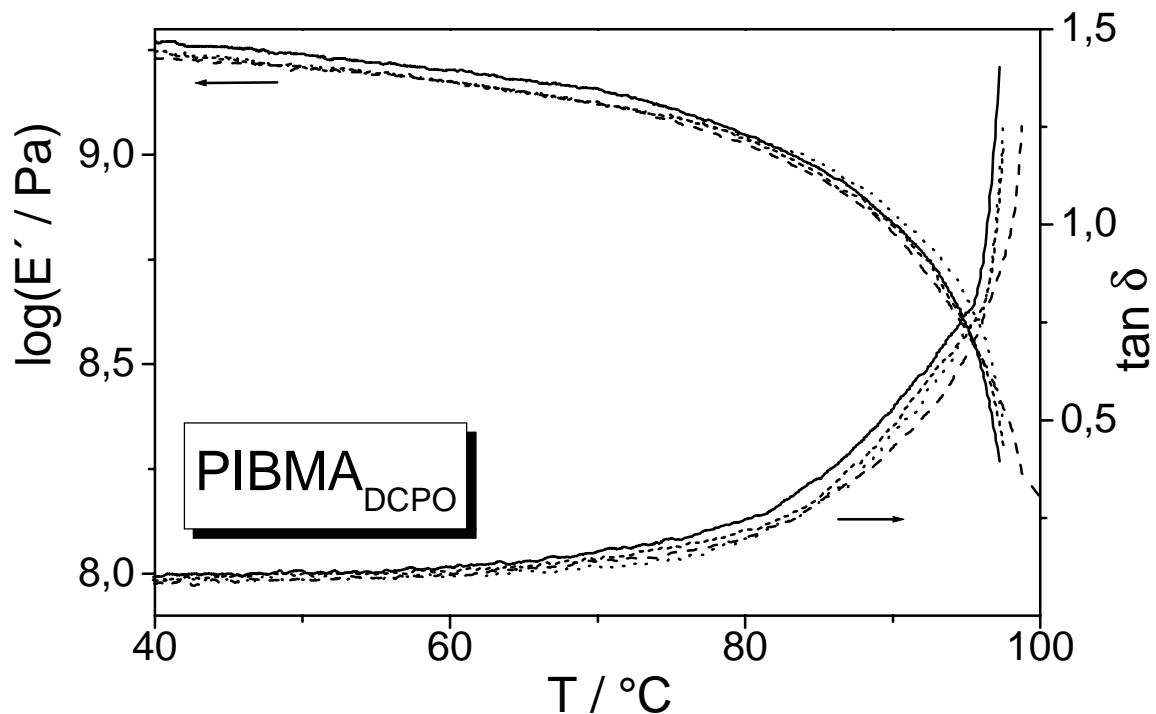


Abb. 76. DMA-Messung von PIBMA_{DCPO}. Die Pfeile kennzeichnen die zu den jeweiligen Messwerten zugehörige y-Achse.

Der Vernetzer dagegen erhöht die Stabilität der Probe, so dass die Probe auch bei 200 °C im DMA – Gerät nicht bricht (Abbildung 77).

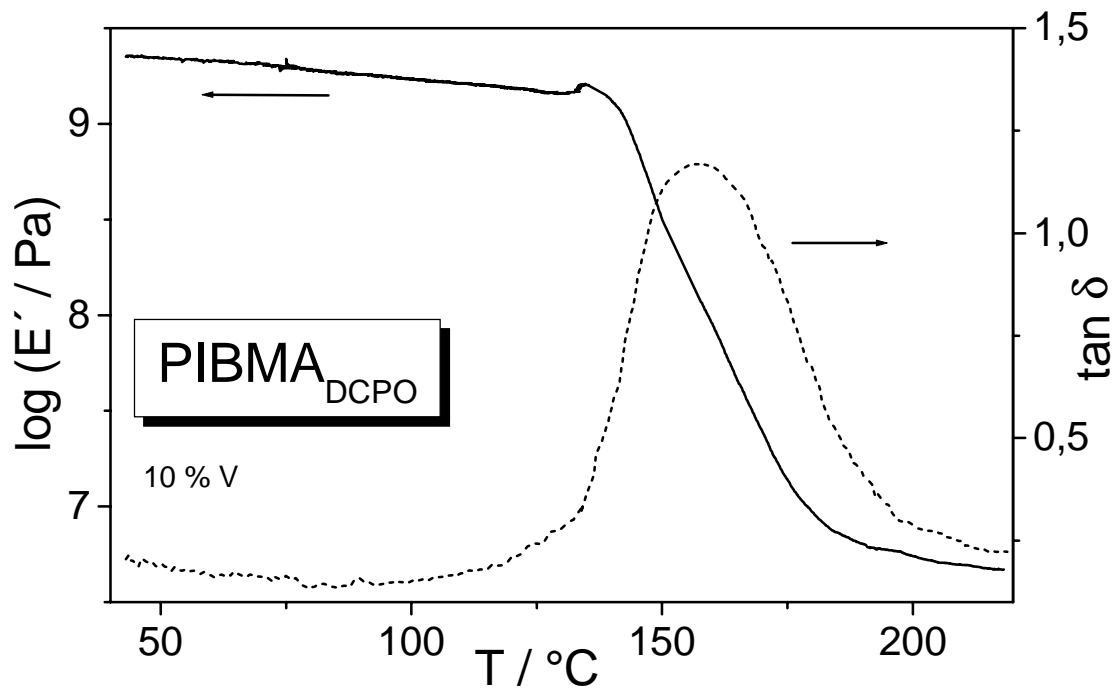


Abb. 77. DMA-Messung von PIBMA_{DCPO}, vernetzt mit 10 % V

Wie bei den DSC-Messungen zeigt sich hier, dass die Zugabe von Polyethylen zu PIBMA zu einer Erniedrigung der Glasübergangstemperatur führt; auch diese Probe bricht etwas oberhalb von T_g (Abbildung 78). Bei dieser Messkurve wird deutlich, dass die Bestimmung der Glasübergangstemperatur (Abknicken der Messkurve des Speichermoduls) schwierig ist.

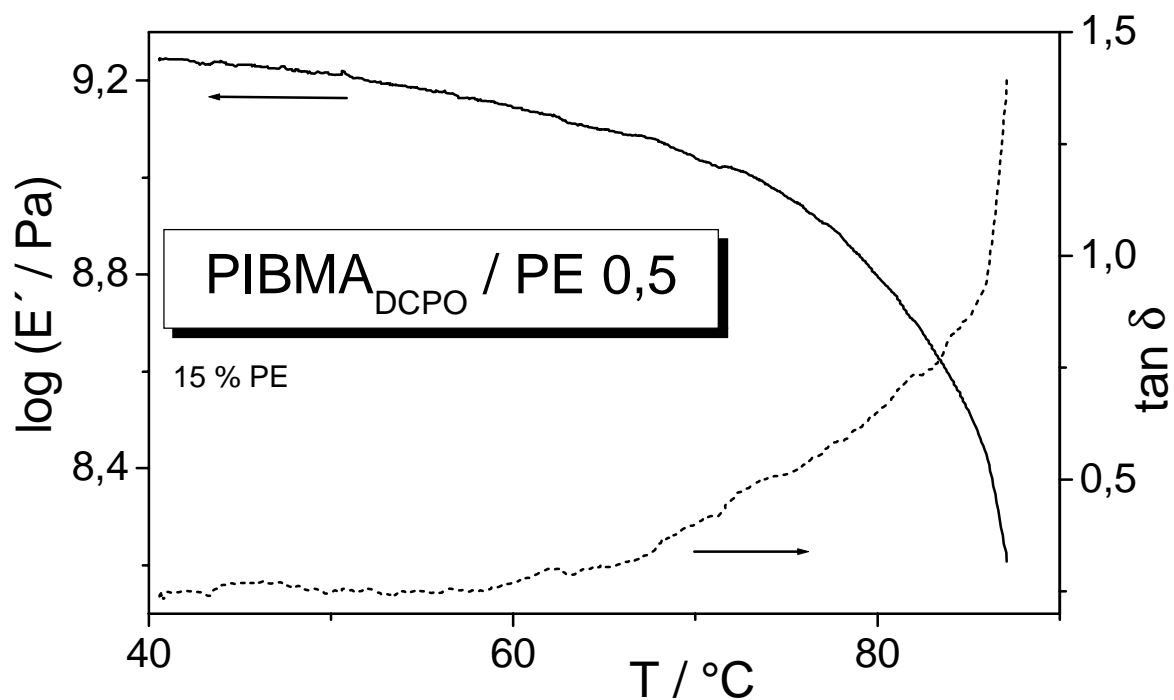


Abb. 78. DMA-Messung der Mischung von PIBMA_{DCPO} mit 15 % PE

Bei der vernetzten Probe ist auch die Polymermischung mit 15 % PE bis 200 °C stabil (Abbildung 79).

Wird die Messkurve des Speichermoduls betrachtet, so fällt bei einigen Proben auf, dass kurz vor dem Abknicken, also bei einer Temperatur kurz unterhalb von T_g , eine leichte Krümmung erkennbar ist (z. B. in Abbildung 79: Die Krümmung ist erst bei Vergrößerung gut zu erkennen). Dies ist die erste unterhalb von T_g erkennbare Relaxation, die β -Relaxation, sie gibt die Temperatur wieder, ab welcher die Seitenketten sich beginnen zu bewegen.

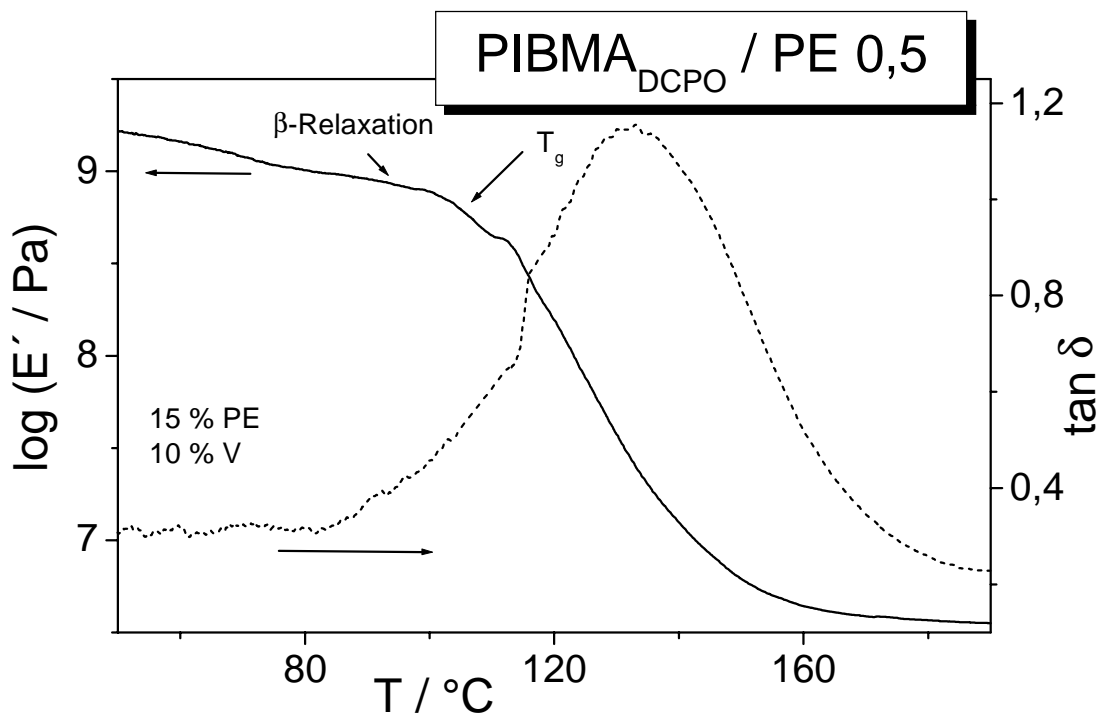


Abb. 79. DMA-Messung der Mischung von mit 10 % V vernetzten PIBMA und 15 % PE

Messungen mit REM

Es wurden von allen als Platten synthetisierten Polymermischungen Bilder mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops aufgenommen.

In jeder Bildunterschrift ist die Probenzusammensetzung und die Länge des Skalierstabs, welcher sich im Bild befindet, zu lesen.

Die Bilder der Polymermischungen ohne PE und solcher mit 5 % PE zeigen homogene Strukturen wie z. B. die Aufnahme mit 5 % PE und 10 % V (Abbildung 80), daher werden weitere mit diesen Zusammensetzungen hier nicht mehr gezeigt. Deutliche Unterschiede lassen sich bei den Aufnahmen mit 15 % PE erkennen.

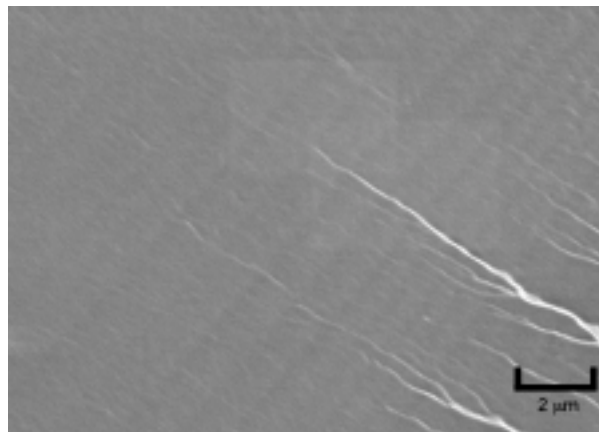
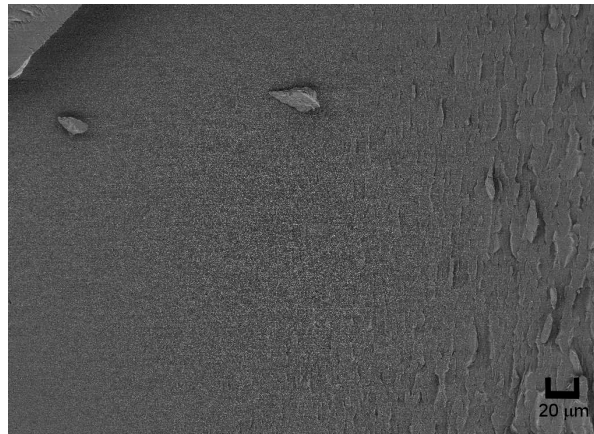


Abb. 80. REM-Bild der Bruchfläche einer Polymermischung von mit 10 % V vernetztem PIBMA_{DCPO} und 5 % PE; 2 µm

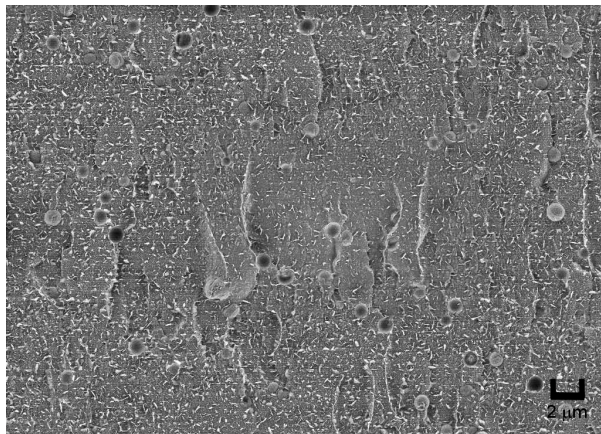
Die Linien in den Proben, welche in verschiedenen Bildern zu sehen sind (z. B. in Abbildung 80), sind durch das Brechen bei der Probenvorbereitung (Zug und Dehnung) zustande gekommen.

Im Folgenden werden nur die Proben mit 15 % Polyethylen und verschiedenen Vernetzerkonzentrationen betrachtet.

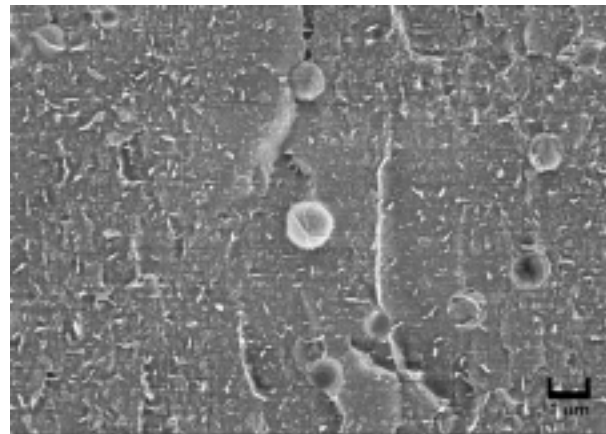
In der Probe ohne Vernetzer (Abbildungen 81 a) bis c)) sind einzelne Domänen gut sichtbar. Dies sind Bereiche mit einem hohen Anteil an PE (oder reinem PE). Aufgrund der geringen Verträglichkeit der beiden Polymere (Abbildung 70) wird diese Phase nur wenig PIBMA enthalten, welches dagegen die Matrixphase bildet. Bei den einzelnen hellen Nadeln kann es sich um kristalline PE-Nadeln handeln.



a) 20 µm



b) 2 µm



c) 1 µm

Abb. 81. REM-Bilder der Bruchfläche einer Polymermischung von PIBMA_{DCPO} und 15 % PE in verschiedenen Vergrößerungen. Nach Synthesisierung wurde die Probe langsam abgekühlt.

Da der Kristallisationsgrad von Polyethylen von der Abkühlrate abhängt, und da bei der Probe mit 15 % PE ohne Vernetzer im Gegensatz zu den beiden anderen eine solche Abhängigkeit experimentell gefunden wurde (Abbildung 73 bis 75), wird untersucht, ob diese Probe auch strukturelle Änderungen bei Variation der Abkühlrate aufweist. Dazu wird eine Probe auf 180 °C aufgeheizt und schnell abgekühlt. Die Probe erscheint danach nicht mehr trüb, sondern klar, und im Elektronenmikroskop wird eine Struktur aus vielen einzelnen Plättchen sichtbar (hier nicht gezeigt). Eine ähnliche Plättchenstruktur zeigt sich auch bei einigen Proben, welche in flüssigem Stickstoff abgekühlt wurden (Abbildungen 82 a) und b)); bei diesem Abschrecken kann dies eine Möglichkeit für das Auftreten dieser Struktur sein, da hierbei wie bei dem schnellen Abkühlen von 180 °C auf Raumtemperatur die Probe über 160 K schnell abgekühlt wurde. Auffällig ist auch, dass die Probe die kugelförmigen Domänen nicht mehr erkennen lässt.

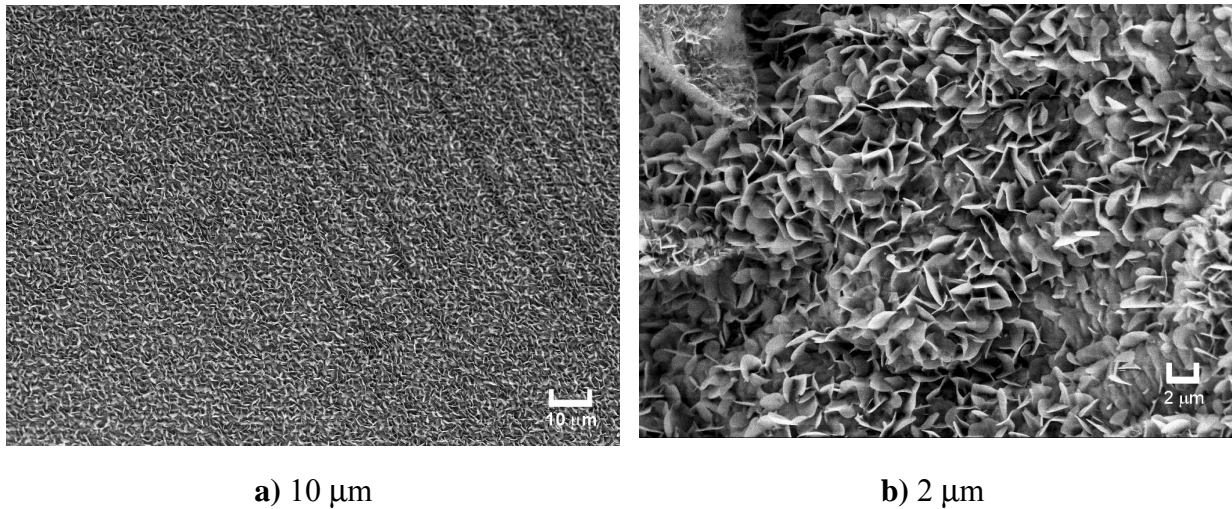


Abb. 82. REM-Bilder der Bruchfläche einer Polymermischung von PIBMA_{DCPO} und 15 % PE in verschiedenen Vergrößerungen. Die Probe wurde von RT schnell mit Hilfe von flüssigem Stickstoff abgekühlt.

Die Probe mit 5 % V ist inhomogen (Abbildung 83 a) und weist ebenfalls wie die Polymermischung ohne Vernetzer kugelförmige Domänen auf, allerdings zeigen sich auf der Probe nicht so viele Nadeln (Abbildung 83 b).

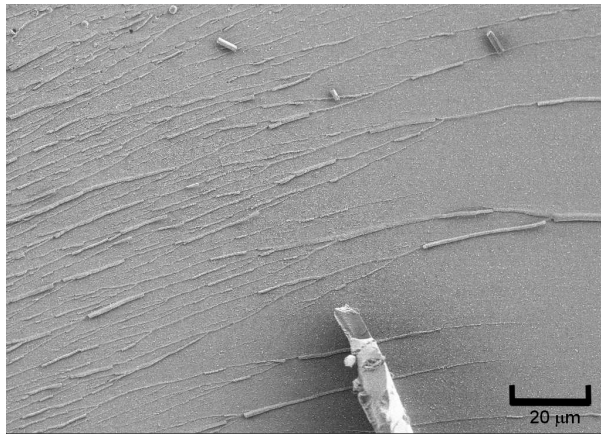
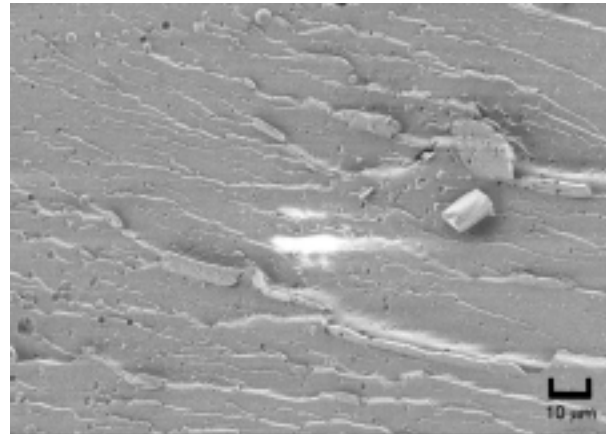
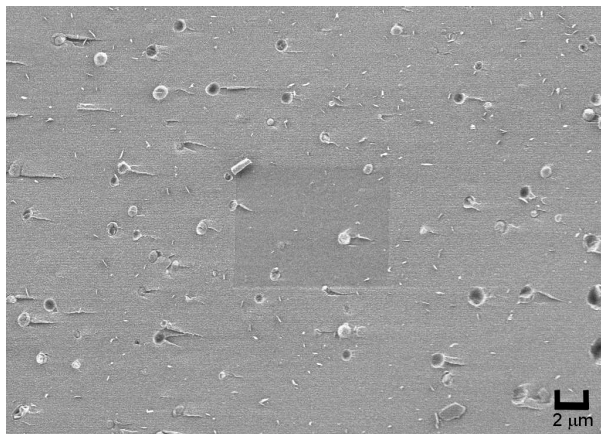
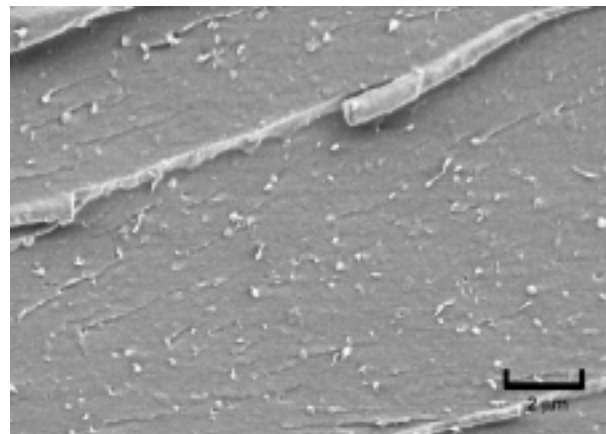
a) 20 μm b) 10 μm c) 2 μm d) 2 μm

Abb. 83. REM-Bilder der Bruchfläche einer Polymermischung von mit 5 % V vernetztem PIBMA_{DCPO} und 15 % PE in verschiedenen Vergrößerungen

Die Proben mit 10 % Vernetzer zeigen eine gleichmäßige Struktur (Abbildung 84 a bis d).

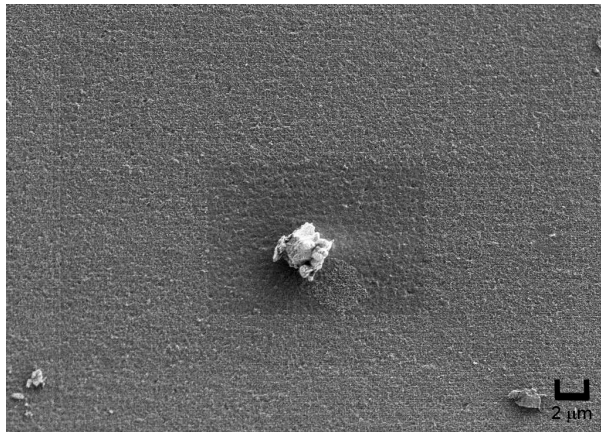
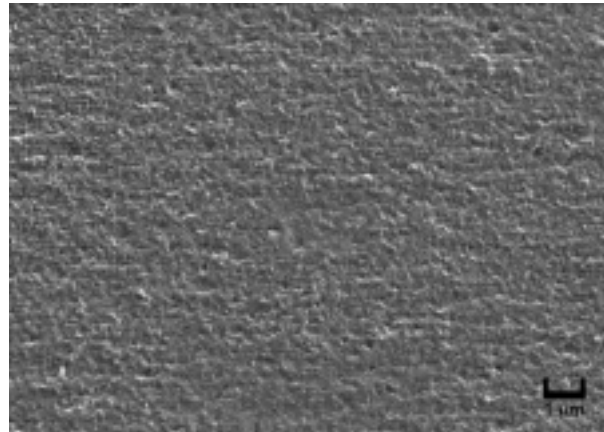
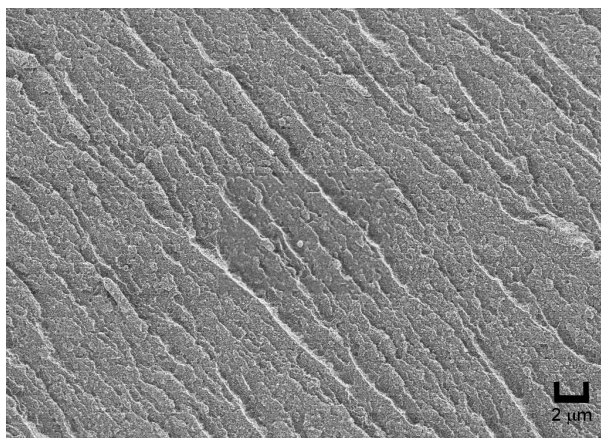
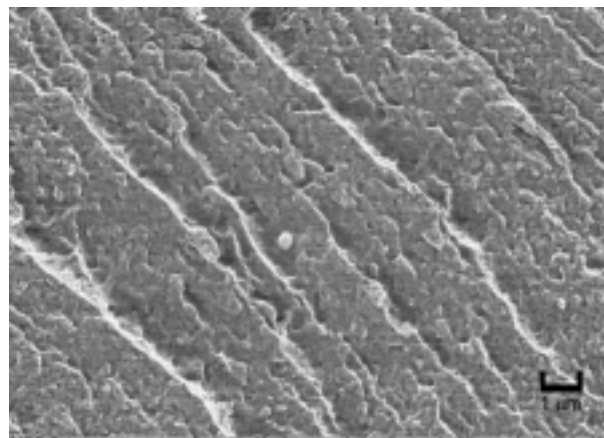
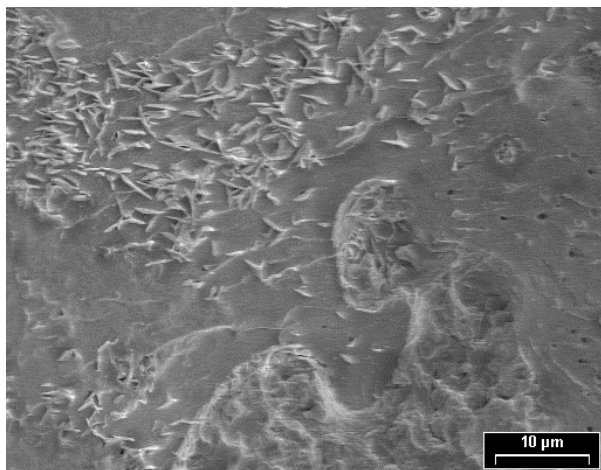
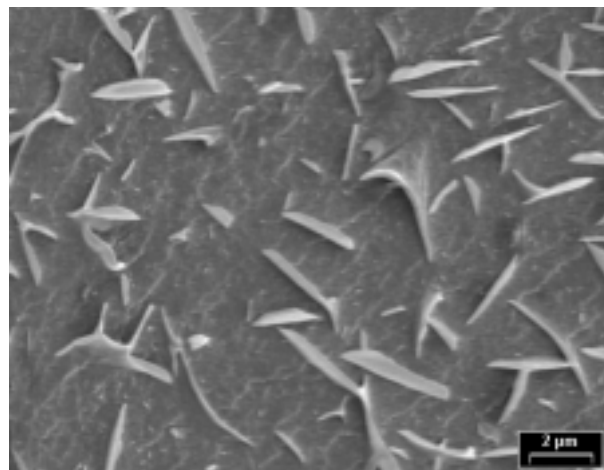
a) 2 μm b) 1 μm c) 2 μm d) 1 μm e) 10 μm f) 2 μm

Abb. 84. REM-Bilder der Bruchfläche einer Polymermischung von mit 10 % V vernetztem PIBMA_{DCPO} und 15 % PE in verschiedenen Vergrößerungen

Das Auftreten von einzelnen Nadeln kann nicht vollständig erklärt werden (Abbildung 84 e) und f)). Es kann sich um Polyethylennadeln handeln. Diese beiden Proben wurden in einem

anderen Labor unter anderen Bedingungen (Beschichtung mit Gold) aufgenommen, sie liefern vergleichbare Ergebnisse und werden deshalb trotzdem mit zur Auswertung herangezogen.

Messungen mit TEM

Es wurden von den Polymermischungen PIBMA_{DCPO} / PE Bilder mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskopes aufgenommen. Die Proben wurden mit OsO₄ bespattert, welches mit der Carboxylgruppe des Methacrylats reagiert. Da hier die Negative gezeigt sind, stellen die hellen Bereiche im Bild Polyethylen dar, die dunklen die Matrix (Die Proben ohne Polyethylen würden homogen schwarz erscheinen.).

Die Vergrößerung der Bilder mit 5 % PE und 15 % PE, beide ohne Vernetzer wurde zu hoch gewählt, d. h., es lassen sich nur homogene Strukturen erkennen; daher werden diese zur Auswertung nicht herangezogen.

Der Hintergrund der Aufnahme mit 5 % PE und 5 % V (Abbildung 85) zeigt eine homogene Mischung von hellen und dunklen Bereichen auf, vermutlich ist dies das PE, welches in der Matrix gelöst ist. Außerdem sind einige helle Punkte zu sehen, bei welchen es sich um kleine Bereiche mit PE handelt.



Abb. 85. TEM-Bilder der Polymermischung von mit 5 % V vernetztem PIBMA_{DCPO} und 5 % PE

Die Bilder mit 5 % PE und 10 % V zeigen analoge Strukturen (Abbildung 86). In beiden Proben ist kein kristallines PE (Abbildung 72) vorhanden.

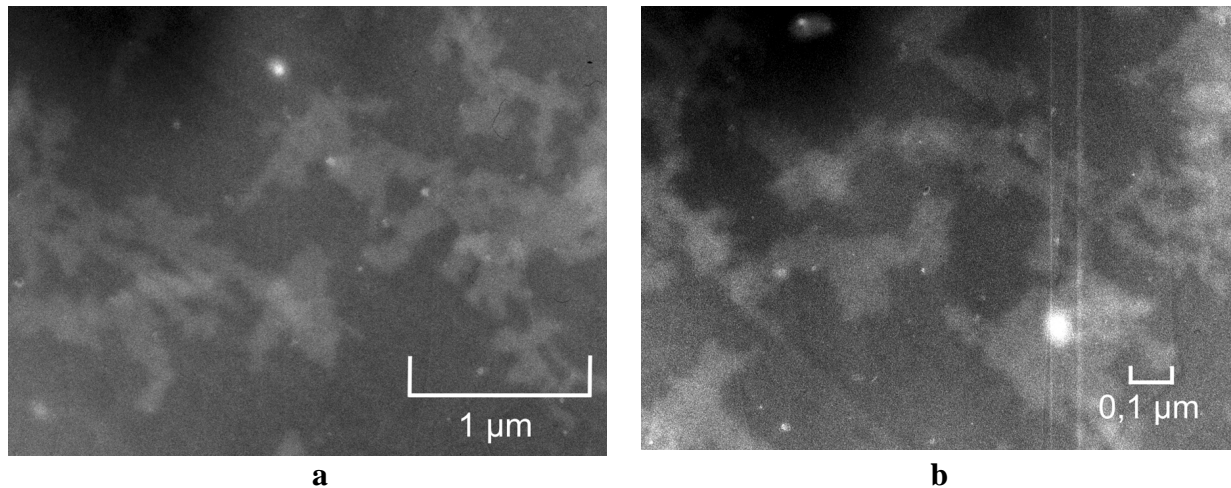


Abb. 86. TEM-Bilder der Polymermischung von mit 10 % V vernetztem PIBMA_{DCPO} und 5 % PE mit unterschiedlichen Vergrößerungen

In den Bildern der Proben mit 15 % PE sind Bereiche mit Polyethylen deutlich sichtbar, da dieses kristallin und somit in einer zweiten Phase vorliegt. In den Bildern der Proben mit 5 % Vernetzer sind nur einige helle Punkte sichtbar (Abbildung 87), in denen mit 15 % Vernetzer dagegen viele einzelne, von welchen die Mehrheit eine nadelförmige Struktur aufweist (Abbildung 88).

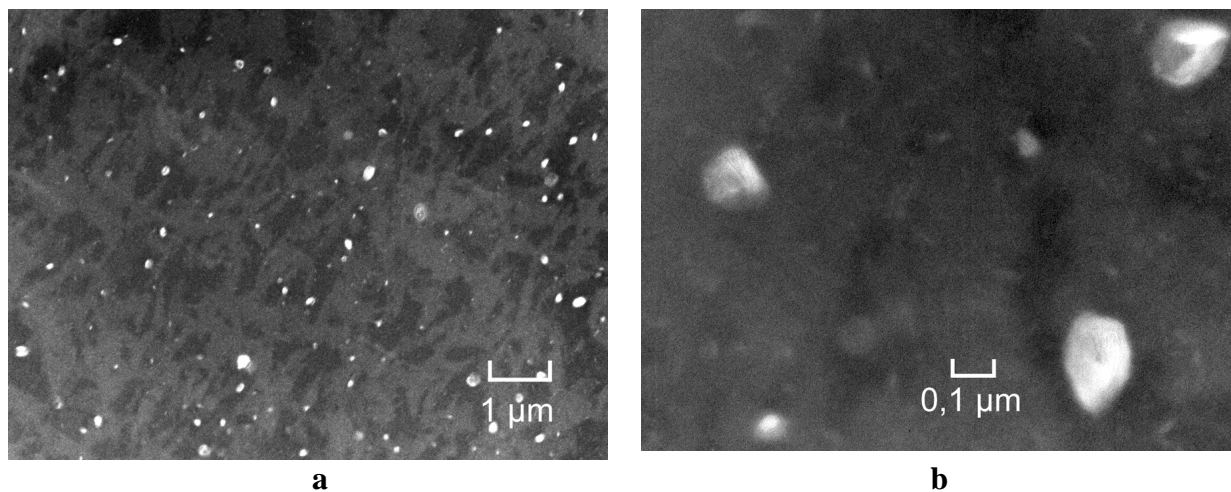


Abb. 87. TEM-Bilder der Polymermischung von mit 5 % V vernetztem PIBMA_{DCPO} und 15 % PE mit unterschiedlichen Vergrößerungen

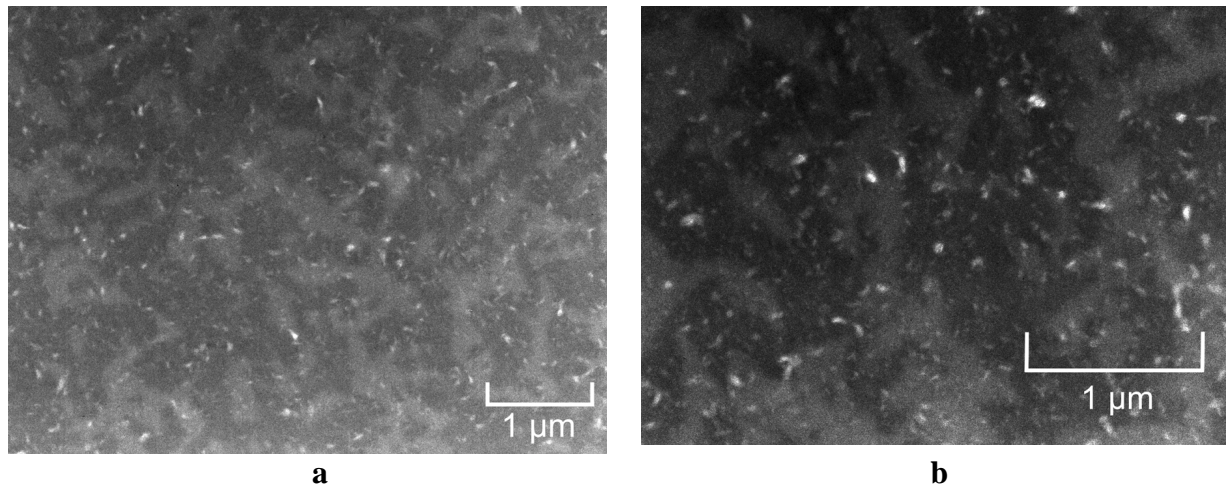


Abb. 88. TEM-Bilder der Polymermischung von mit 10 % V vernetztem PIBMA_{DCPO} und 15 % PE mit unterschiedlichen Vergrößerungen

4.2.3 Extraktion der Polymermischungen mit 15 % Polyethylen

Einige Starter bilden Radikale mit ausreichender Reaktivität, um CH-Bindungen zu brechen und somit PE verschiedener PE-Ketten zu vernetzen. Mit Hilfe der bisherigen Ergebnisse kann noch nicht festgestellt werden, ob Polyethylen während der Polymerisation von IBMA oder V mit vernetzt wird. Die Aktivierungsenergie müsste gering genug zum Ablaufen dieser Reaktion sein, da Low Density-Polyethylen (LDPE) direkt mit Dicumylperoxid (DCPO)^{112,113} vernetzt wurde, mit DCPO Acrylate auf PE gepfropft wurden¹¹⁴ und auch LPDE mit anderen Methacrylaten unter ähnlichen Reaktionsbedingungen (16,5 Gew-% PE in Butylmethacrylat bei 160 °C mit dem Starter 2,5-Dimethyl-2,5-di-(t-butylperoxy)hexan) vernetzt wurde¹⁵. Darüber hinaus ist der Vernetzer reaktiver als das Monomer¹⁰⁷, bzw. kann ein solcher die Effektivität von Peroxid-initiiertem Vernetzen von PE erhöhen¹¹². Es besteht daher die Möglichkeit, dass PE in allen Proben vernetzt ist, oder dass nur in solchen mit hohen Vernetzerkonzentrationen ein Teil des Polyethylens mit in das Netzwerk eingebaut wird.

Aus diesem Grund werden die drei Proben mit 15 % PE nacheinander mit MeOH, MEK und o-Xylol in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Das erste Lösungsmittel löst die niedermolekularen Substanzen, mit Hilfe des zweiten wird das nicht vernetzte PIBMA entfernt und im letzten Schritt soll das nicht vernetzte PE herausgelöst werden¹⁵, so dass zum Schluss das vernetzte PIBMA und PE übrig bleiben.

Allerdings wurde das PE aufgrund des niedrigen Molekulargewichts und des somit niedrig liegenden Schmelzpunktes bereits teilweise mit MEK entfernt und unvernetztes PIBMA wurde auch nur teilweise und nicht vollständig mit MEK herausgelöst (Tabelle 14).

Tab. 14. Ergebnisse der Extraktion der Polymermischungen mit 15 % PE. Die %-Angaben beziehen sich auf den im jeweiligen Extraktionsschritt eingesetzten Feststoff. In Klammern stehen die absoluten Prozentangaben.

Proben-Nr.	Anteil Vernetzer	Mit MeOH extrahierter Anteil	Mit MEK extrahierter Anteil	Mit o-Xylol extrahierter Anteil
A	0 %	11 %	30 % (27 %)	100 % (62 %)
B	5 %	11 %	18 % (16 %)	0 %
C	10 %	11 %	18 % (16 %)	0 %

Alle Proben enthalten 11 % niedermolekularen, mit MeOH auslösbaren Extrakt. Die Polymermischung ohne Vernetzer ist wie erwartet in heißem o-Xylol komplett löslich. Die beiden Proben mit Vernetzer zeigen für sich betrachtet bezüglich der Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln das gleiche Verhalten.

Aufgrund dieser Ergebnisse kann nicht geschlossen werden, ob mit MEK das PE komplett extrahiert wurde. Es besteht auch die Möglichkeit, dass in diesem Schritt wie bei der Probe ohne Vernetzer andere Bestandteile - zum Teil oder auch komplett - herausgelöst wurden. Um das PE nachzuweisen, wird von den Proben ein FTIR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 89). Zur Auswertung werden die charakteristischen Banden bei 719 cm^{-1} und 729 cm^{-1} herangezogen¹¹⁵.

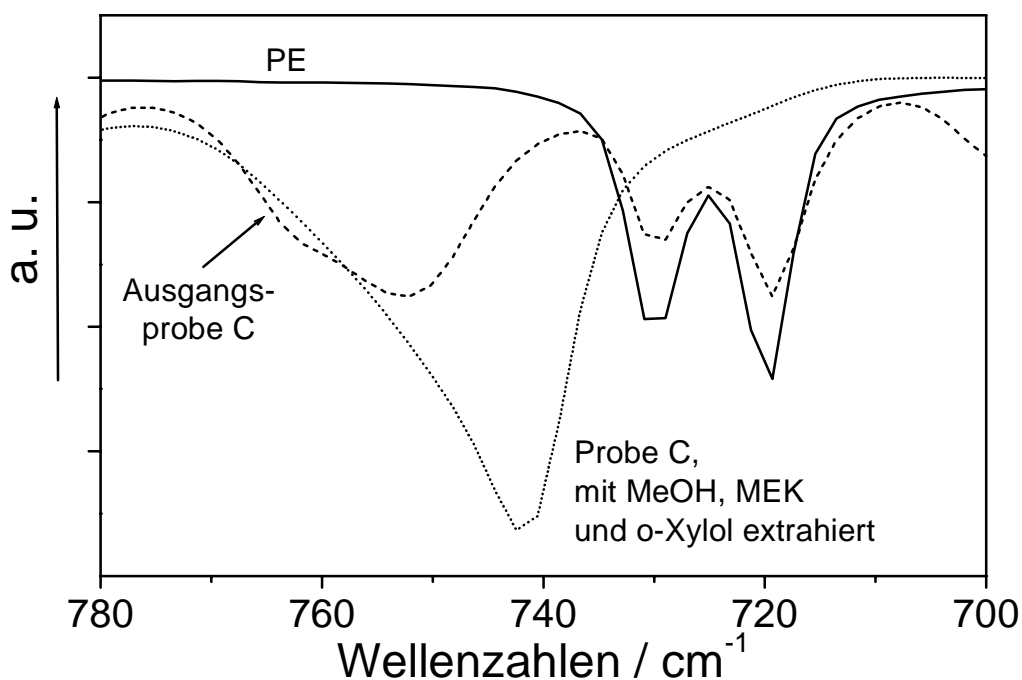


Abb. 89. FTIR-Spektrum von reinem PE und der Polymermischung von mit 10 % Vernetztem PIBMA und 15 % PE (Probe C), vor Extraktion und nach dem letzten Extraktionsschritt

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich nach dem Extrahieren kein PE mehr in der Probe befindet. Das gleiche Ergebnis wurde auch für die Probe mit 5 % V erhalten. Dies bedeutet, dass Polyethylen während der Reaktion bei allen Proben nicht vernetzt wird.

4.3 Diskussion

4.3.1 Glasübergangstemperatur

Es ist davon auszugehen, dass bei der Polymerisation von IBMA mit unterschiedlichen Startern (BPO bzw. DCPO) unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (Polymerisation bei 80 °C bzw. 130 °C) das Polymer PIBMA mit verschiedenen Molekulargewichtsverteilungen synthetisiert wird. Daher können die Polymere unterschiedliche Glasübergangstemperaturen aufweisen (s. Kapitel 2.4). Die Polymerisation von IBMA ohne Vernetzer und ohne Polyethylen führt zu PIBMA, dessen Molekulargewichtsverteilung bei Einsatz von unterschiedlichen Startern (BPO und DCPO) annähernd gleich bleibt; daher sollte sich die T_g von PIBMA_{BPO} und PIBMA_{DCPO} kaum unterscheiden. Bei den vernetzten Polymeren ist die T_g vom Abstand zweier Netzpunkte abhängig⁵⁵. Da jedoch die Vernetzerkonzentration sehr hoch gewählt ist, sollten sich die Glasübergangstemperaturen für die beiden Starter nicht stark unterscheiden. Qualitativ, also bezüglich der Einflüsse von Vernetzer und Polyethylen auf die T_g , sollten gleiche Ergebnisse für verschiedene Starter erhalten werden. Dies bestätigt sich auch bei den neun untersuchten Polymerproben (Abbildung 90).

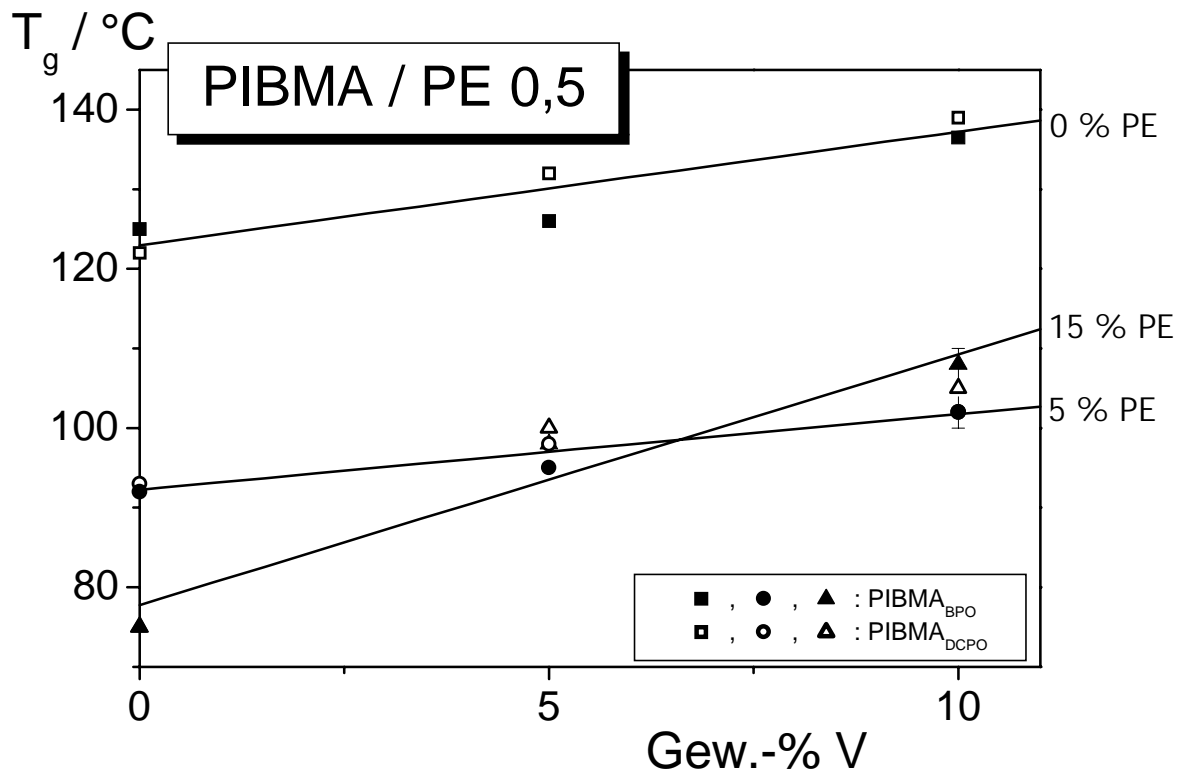


Abb. 90. Glasübergangstemperaturen der Polymermischungen in Abhängigkeit der Vernetzer- und PE-Konzentration, gemessen mit Hilfe der DSC. Die geschlossenen Symbole kennzeichnen die mit Hilfe von BPO synthetisierten Polymerproben, die offenen die mit DCPO hergestellten (Quadrate: 0 % PE, Punkte: 5 % PE, Dreiecke: 15 % PE). Die Linien sind die Ausgleichsgeraden bei konstanter PE-Konzentration. Der eingezeichnete Fehlerbalken gibt den bei dieser Konzentration angenommenen Fehler von ± 5 K wieder.

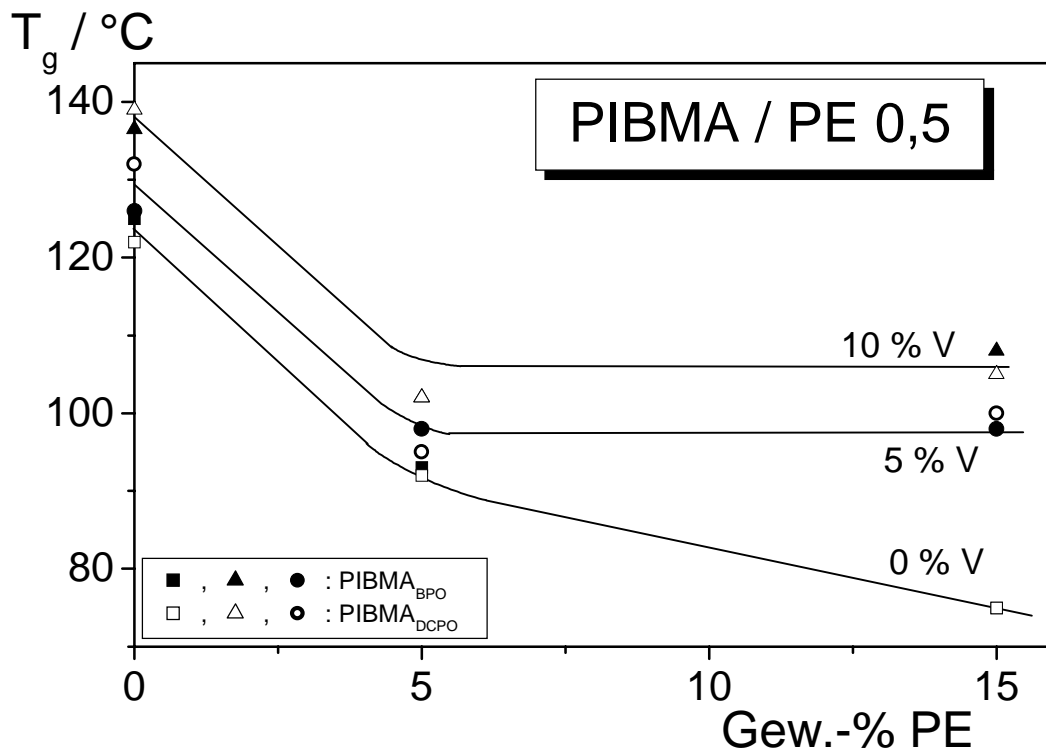


Abb. 91. Analog zu Abbildung 90, jedoch sind hier die Glasübergangstemperaturen in Abhängigkeit von der PE-Konzentration aufgetragen.

Es zeigt sich keine einheitliche Abweichung bei den Proben, welche mit unterschiedlichen Startern synthetisiert wurden, Proben gleicher Zusammensetzung können sowohl mit DCPO als Starter eine Glasübergangstemperatur oberhalb derer mit BPO als Starter besitzen als auch umgekehrt.

Mit steigender Vernetzerkonzentration steigt auch die Glasübergangstemperatur, der Vernetzer übt allerdings nur einen geringen Einfluss auf T_g aus. Einen weitaus signifikanteren Einfluss besitzt die zweite Polymerkomponente PE, ihre Zugabe bewirkt ein starkes Absenken der T_g .

Dies bleibt allerdings bei Erhöhen von 5 % PE auf 15 % PE ungefähr konstant (es werden jeweils Proben mit gleicher Vernetzerkonzentration betrachtet). Dies ist ein Resultat der nicht unbegrenzten Löslichkeit von PE in der Matrix: Ein Einführen von PE in die Matrix senkt zunächst die T_g stark ab. Ab einer bestimmten Konzentration kann die Matrix kein weiteres PE mehr aufnehmen. Wird diese überschritten, reichert sich das PE in der zweiten Phase an, daher übt es keinen oder einen nur sehr geringen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur der ersten Phase auf, welche im Diagramm dargestellt ist. Die Glasübergangstemperatur der zweiten Phase liegt im Bereich von 153 K (T_g von PE) und ist in diesem Diagramm nicht dargestellt.

Hinweise auf eine eigene PE-reiche Phase könnte der Kristallinitätsgrad geben, direkt kann die Glasübergangstemperatur mit dem Kristallinitätsgrad allerdings nicht korreliert werden, es handelt sich vielmehr um einen qualitativen Vergleich.

Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur mittels DMA ist ungenauer als mit Hilfe des DSC, allerdings weichen die Werte nur innerhalb einer Fehlergrenze von 10 % ab (Tabelle 15). Ein Nachteil besteht in der nur ungenauen Temperaturmessung der Probe: Bei dem DMA-Gerät befindet sich ein Thermoelement in einem Abstand von ca. 0,5 cm bis 1 cm von der Probe, welche relativ groß ist (ca. 20 mm x 2 mm x 2 mm). Im DSC-Gerät dagegen liegt eine geringe Probenmenge (ca. 6 bis 10 mg) direkt in dem Probenbehälter, der Wärmekontakt ist hier sehr gut. Die Genauigkeit der Temperaturbestimmung im DMA-Gerät ist daher gering. Ein weiterer Nachteil der DMA gegenüber DSC besteht in der Auswertung, der Abknickpunkt in einer DSC-Messkurve lässt sich genauer als der einer DMA-Messkurve bestimmenⁱ.

Bei dem Vergleich der Glasübergangstemperaturen von Proben gleicher Zusammensetzung, die mit unterschiedlichen Startern (BPO bzw. DCPO) hergestellt wurden, werden die Messwerte aus DMA-Aufnahmen bei der Diskussion nicht herangezogen. Sie werden nur dann verwendet, wenn die Bestimmung mit Hilfe des DSC nicht möglich ist oder sich schwierig gestaltet.

Mit Ausnahme von zwei Werten (5 % PE, mit 5% und mit 10 % Vernetzer) liegen alle mittels DMA gemessenen T_g niedriger als die mittels DSC gemessenen.

Tab. 15. Glasübergangstemperaturen der Proben mit PIBMA_{DCPO}, gemessen mit Hilfe des DSC und des DMA in °C

% PE	% V	DSC	DMA
0	0	122	120
0	5	132	125
0	10	139	135
5	0	92	90
5	5	95	105
5	10	102	115
15	0	75	70
15	5	100	90
15	10	105	105

ⁱ Dies gilt für die in dieser Arbeit gemessenen Systeme.

4.3.2 Kristallinitätsgrad

Der Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf den Kristallinitätsgrad

Die Proben mit 0 % oder 5 % PE weisen keinen Schmelzpeak auf und werden daher nicht hier, sondern in Kapitel 4.3.3 besprochen. Im Folgenden werden die Proben mit 15 % PE betrachtet.

Die beiden DSC-Messungen, die von der mit DCPO synthetisierten Polymermischung ohne Vernetzer direkt hintereinander durchgeführt wurden, sind nicht identisch (Abbildung 73): Bei der zweiten Messung ist der Kristallinitätsgrad sehr stark gesunken. Die Polymermischungen mit Vernetzer zeigen dagegen keine Änderung zwischen der ersten und zweiten dynamischen Messung (Abbildungen 74 und 75).

Es wurde daher ein weiteres Experiment durchgeführt: Die Polymermischung ohne Vernetzer wird zunächst dynamisch mit $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ gemessen; anschließend wurde die Temperatur auf $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gesenkt und die Probe für 3 Stunden im DSC-Messgerät bei dieser Temperatur gehalten. Danach wird die dynamische Messung nochmals durchgeführt (Abbildung 92).

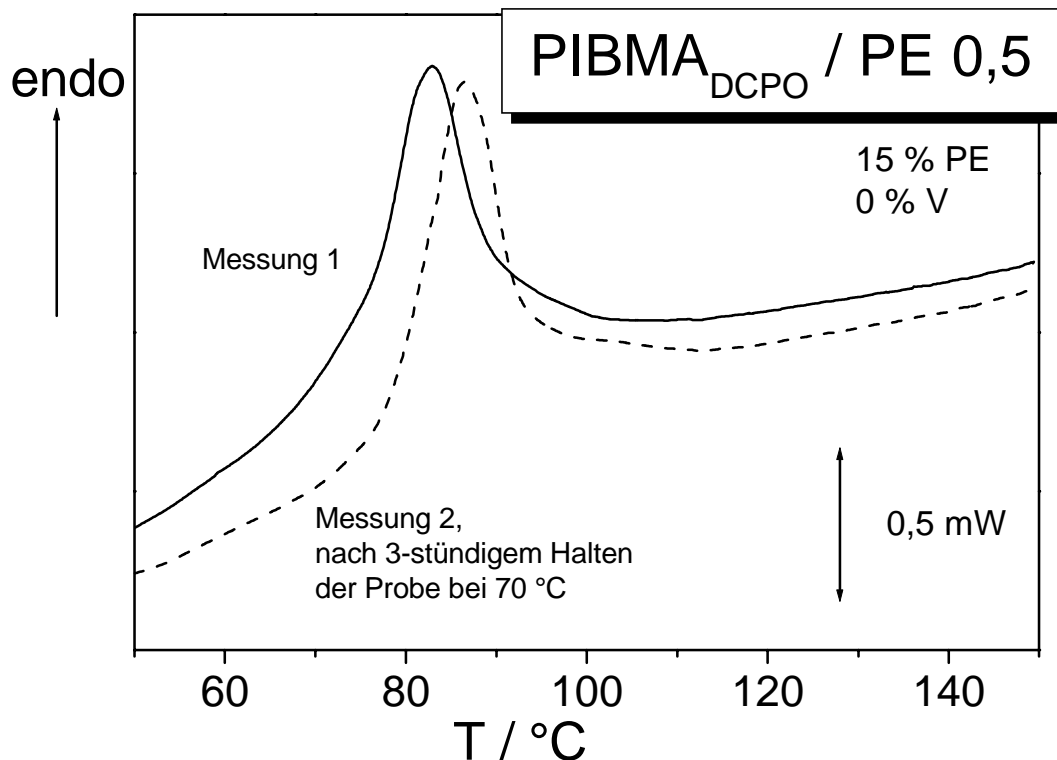


Abb. 92. Zwei aufeinanderfolgende DSC-Messungen der Polymermischung von PIBMA_{DCPO} mit 15 % PE. Nach der ersten Messung wurde die Probe für 3 Stunden im DSC-Gerät bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ belassen, erst dann wurde die zweite Messung durchgeführt.

Bei diesem Experiment ändert sich der Kristallinitätsgrad von der ersten zur zweiten dynamischen DSC-Messung nicht.

Beim Vergleich der beiden Versuche, dem ersten, bei welchem nach der ersten DSC-Messung die PIBMA / PE - Polymermischung im Gerät sehr schnell abgekühlt wird (Abbildung 73) und dem zweiten, soeben beschriebenen Experiment (Abbildung 92), zeigt sich ein Zusammenhang des Kristallinitätsgrades von der thermischen Behandlung: Nach langsamem Abkühlen wie bei der Herstellung der Polymerplatten im Ofen über Nacht, oder nach Tempern bei 70 °C, weist die Polymermischung (ohne Vernetzer) einen hohen Kristallinitätsgrad auf. Nach schnellem Abkühlen im DSC-Gerät (innerhalb von 5 Minuten von 180 °C auf 40 °C) dagegen sinkt der Kristallinitätsgrad stark ab. Das Kristallisieren von PE hängt von der thermischen Behandlung ab, da es sich um einen kinetisch kontrollierten Effekt handelt.

Das gleiche Experiment wurde auch mit der Probe mit 5 % V durchgeführt, da diese im Vergleich zu den beiden anderen einen geringen Kristallinitätsgrad aufweist. Nach Tempern dieser Probe bei 70 °C für 3 Stunden änderte sich der Kristallinitätsgrad dieser Polymermischung nicht.

Der Einfluss des Vernetzers auf den Kristallinitätsgrad

Beim Vergleich der Kristallinitätsgrade der Polymermischung PIBMA_{DCPO} / PE (15 % PE) fällt auf, dass die Polymermischung ohne Vernetzer ungefähr den gleichen Kristallinitätsgrad wie die mit 10 % Vernetzer aufweist. Dieser ist bei der Polymermischung mit 5 % Vernetzer auffallend gering (Tabelle 16).

Tab. 16. Kristallinitätsgrade der Polymermischungen von PIBMA_{DCPO} mit 15 % PE aus DSC-Experimenten

	(0 % V)	(5 % V)	(10 % V)
	% Kristallinität	% Kristallinität	% Kristallinität
1. Aufheizen	21-26	7-12	25
2. Aufheizen	5	7-11	25
2. Aufheizen nach 3-stündigem Tempern bei 70 °C	24	7-11	25

In der Literatur wurde bei dem System PS / PE eine Abhängigkeit des Kristallinitätsgrades von der Netzwerkdicke festgestellt¹¹⁶⁻¹¹⁹: Mit steigender Netzwerkdicke sinkt der Kristallinitätsgrad. Allerdings wurde diese Polymermischung nur bis zu einer Vernetzerkonzentration von 4 % untersucht. Bis zu diesem Anteil an Vernetzer bleibt der Kristallinitätsgrad konstant, unabhängig von dessen Konzentration (es wurde in 0,5 %-Schritten gemessen). Die

erhaltenen Werte stimmen mit denen für PIBMA / PE bei geringen Vernetzerkonzentrationen auch quantitativ annähernd überein¹¹⁸. Darüber hinaus gibt es in der Literatur keine Ergebnisse bezüglich der thermischen Vorgeschichte.

Bei ähnlichen Systemen wurde in der Literatur festgestellt, dass das Polyethylen bei der Polymerisation mit vernetzt wird, was für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Proben nicht der Fall ist (s. Kapitel 4.2.3), d. h., der Grund für den von der Abkühlrate unabhängigen Kristallisationsgrad ist nicht dadurch gegeben, dass eventuell PE in das Netzwerk eingebaut wird. Eine Erklärung für das gefundene Verhalten kann in zwei gegenläufigen Effekten bezüglich des Einflusses der Vernetzerkonzentration auf den Kristallinitätsgrad bestehen: Einerseits führt ein Anstieg an Vernetzer zu einer höheren Entmischung des PE aus der Matrix, was bedeutet, dass die lokale PE-Konzentration und somit auch der Kristallinitätsgrad steigt. Andererseits stört das vernetzte Polymer bei kleinen Vernetzerkonzentrationen den Kristallisationsprozess nur wenig, bei hohen Konzentrationen jedoch stark, wodurch der Kristallinitätsgrad sinkt. Bei hohen Vernetzerkonzentrationen führt dieses Stören zu kleinen Kristallen, es liegen aber, durch das Herausdrängen aus der Matrix bedingt, sehr viele solcher Kristalle vor. Da die Matrix durch Vernetzung eine feste Struktur vorgibt, ist der Kristallinitätsgrad bei den Proben mit Vernetzer unabhängig von der Abkühlrate.

Vergleich mit Messungen mit PIBMA_{BPO}. Bezüglich der Abhängigkeit des Kristallinitätsgrades von der Vernetzerkonzentration zeigen die Polymermischungen, welche mittels BPO synthetisiert wurden, ein analoges Verhalten: Der Kristallinitätsgrad der Probe ohne Vernetzer ist sehr klein (ca. 2 %, Tabelle 12), diese Mischung wurde sehr schnell abgekühlt; der der Probe mit 10 % Vernetzer weist den höchsten Wert auf ($\alpha = 10$ %), die Mischung mit 5 % Vernetzer hat mit 6 % einen Kristallinitätsgrad zwischen den beiden anderen.

Dieses Ergebnis wird auch bei Betrachten der Lichtmikroskopie-Bilder (Abbildungen 68 b bis d) deutlich: Die beiden Polymermischungen ohne und mit 10 % Vernetzer besitzen einen hohen Anteil an Kristallen, die mit 5 % Vernetzer dagegen einen geringeren Anteil an kristallinen Bereichen.

Anteil des PE in beiden Phasen. Der Anteil an Polyethylen in beiden Phasen (Phase 1 wird in diesem Fall als Matrix betrachtet und enthält sowohl PIBMA als auch amorphes PE, Phase 2 wird als Phase mit reinem PE betrachtet, in welcher dieses sowohl kristallin als auch amorph vorliegt) kann mit Hilfe der Gleichung von Fox¹²⁰ abgeschätzt werden (Gleichung 60). Aus diesen Daten kann dann mit Hilfe des experimentell bestimmten Kristallinitätsgrades der Anteil an kristallinem und amorphem Polyethylen in der zweiten Phase berechnet werden.

$$\frac{1}{T_g^{\text{Mischung}}} = \frac{W_{PE}}{T_g^{PE}} + \frac{(1 - W_{PE})}{T_g^{\text{PIBMA}(+BDDMA)}} \quad (60)$$

Wird die Gleichung von Fox auf die Systeme mit 5 % PE angewandt, so sind alle Variablen bekannt, da in diesem Fall eine homogene Mischung vorliegt. Wird die Gleichung nach T_G^{Mischung} aufgelöst und werden die anderen Variablen eingesetzt, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen der so berechneten und der experimentell bestimmten T_g .

Bei der Mischung mit 15 % PE wird davon ausgegangen, dass in der Matrixphase (Phase 1) das PE nicht kristallin, also komplett amorph vorliegt, d. h., dass sich alles kristalline PE nur in Phase 2 befindet, und dass in Phase 2 kein PIBMA in den PE-Tröpfchen gelöst ist. Somit wird Phase 1 als homogene Mischung betrachtet, was bei der Gleichung von Fox vorausgesetzt wird. Außerdem wird die Annahme getroffen, dass Phase 2 keinerlei Einfluss auf die Glasübergangstemperatur von Phase 1 ausübt.

Tab. 17. Anteile an PIBMA und PE in Phase 1, abgeschätzt nach der Gleichung von Fox

V / %	PE / %	PIBMA / %
0	9	91
5	5	95
10	5	95

Tab. 18. Kristalline und amorphe Anteile des PE in den verschiedenen Phasen, abgeschätzt nach der Gleichung von Fox und nach den experimentell bestimmten Kristallinitätsgraden

V	Phase 1 (amorph)	Phase 2 (amorph und kristallin)
0 %	55 %	45 % 56 % amorph 44 % kristallin
5 %	30 %	70 % 90 % amorph 10 % kristallin
10 %	30 %	70 % 56 % amorph 44 % kristallin

Nach der Berechnung nach Fox ist bei den Polymermischungen mit Vernetzer der Anteil an Polyethylen in der vernetzten Matrixphase PIBMA geringer als ohne Vernetzer (Tabelle 17). Darüber hinaus ist bei den vernetzten Proben der Anteil an PE in Phase 1 viel geringer als in Phase 2 (Tabelle 18). Durch den Einsatz von 10 % Vernetzer bleibt zwar der

absolute Anteil an PE in Phase 2 erhalten, der kristalline Anteil in dieser Phase ist allerdings viel höher als bei einer Vernetzerkonzentration von 5 %. Durch den Einsatz an Vernetzer steigt die Reaktionsgeschwindigkeit, der Trommsdorff-Effekt beginnt bei niedrigeren Umsätzen, außerdem wird ein Polymer mit einem viel höheren Molekulargewicht gebildet. Dies hat zur Folge, dass die beiden Polymere unverträglicher werden, daher ist der Anteil an PE in Phase 1 bei dem vernetzten PIBMA geringer.

Bei der Bestimmung der T_g für die Polymermischung mit 15 % PE ohne Vernetzer lässt sich vermuten, dass die Stufe des Glasübergangs innerhalb des Kristallisationspeaks liegt, da die vor diesem Peak sich befindende sehr klein ist (Abbildung 73). In diesem Fall könnte bei der Berechnung nach Fox durch eine höhere Glasübergangstemperatur der theoretisch bestimmte amorphe Anteil an PE in Phase 1 bis auf 30 % sinken, was dem in der Mischung mit Vernetzer gleich käme. Daher muss in diesem Fall das DMA-Ergebnis herangezogen werden: Bei dieser Messung liegt die T_g bei 70 °C (Tabelle 15), d. h., der Glasübergang liegt nicht innerhalb des Schmelzpeaks des PE, und der nach Fox bestimmte amorphe Anteil ist korrekt. Werden zur Bestimmung nicht die T_g -Anfangswerte, sondern die Mitte der Übergänge zur Auswertung herangezogen, so ändert dies an dem Ergebnis qualitativ nicht viel, d. h., auch in diesem Fall führt die Auswertung nach Fox zu einem höheren Anteil an PE in Phase 1 des nicht vernetzten PIBMA im Vergleich zum vernetzten.

Es muss jedoch angemerkt werden, dass die absoluten Mengen an Polyethylen in Phase 1 und Phase 2, die mit Hilfe der Gleichung von Fox berechnet wurden, nur qualitativ ausgewertet werden können, da diese Auswertung eine Annäherung darstellt und keine genaue Messmethode zugrunde liegt.

4.3.3 Proben bei Raumtemperatur und ternäres Phasendiagramm

Die Polymermischungen mit 10 % Vernetzer sind bei Raumtemperatur alle klar bzw. durchsichtig, ebenso die des reinen PIBMA oder mit 5 % PE, beide mit 5 % Vernetzer. Die Proben mit 15 % PE ohne und mit 5 % Vernetzer sind trüb. Die Mischung mit 15 % PE und 10 % Vernetzer weist in der Mitte inhomogene, weiße Strukturen auf; ein Unterschied bezüglich des Kristallinitätsgrades der Probenquerschnitte in der Mitte und am Rand lässt sich anhand der DSC allerdings nicht feststellen. Es ist möglich, dass die einzelnen Kristalle in zwei REM-Aufnahmen diese weißen Strukturen darstellen (Abbildung 84 e) bis f)), also diese beiden Bilder genau in diesem Bereich aufgenommen wurden. Da PE-Kristalle das Licht in verschiedenen Richtungen streuen, müssen sie sehr klein sein, ansonsten würde die Probe optisch trüb und nicht transparent erscheinen.

Bei den Polymermischungen mit 5 % Polyethylen kann kein kristalliner Anteil mit Hilfe der DSC detektiert werden; die Mischungen mit 15 % PE weisen dagegen einen deutlichen PE-Schmelzpeak auf. Zur Erläuterung dieses Befundes kann das bei 80 °C aufgenommene

Phasendiagramm (Abbildung 70) beitragen, da der Schmelzpeak ebenfalls bei 80 °C auftritt und das eingesetzte PIBMA bei den Trübungsmessungen auch aus einer mit DCPO synthetisierten Probe stammt (Abbildungen 62 und 73 bis 75). Wird die experimentell bestimmte Trübungskurve auf die Achse PIBMA-PE verlängert, so endet sie im Bereich zwischen 5 und 15 % PE, d. h., erst ab Konzentrationen höher als 5 % und niedriger als 15 % liegt in diesem Temperaturbereich das PE phasensepariert vor. Visuell lässt sich nicht feststellen, ob ein Teil des PE bei einer Konzentration von 5 % phasensepariert, da auch die Probe des reinen PIBMA_{DCPO} (schon bei Raumtemperatur) etwas trüb erscheint.

Da die Proben mit 5 % bzw. 15 % PE ohne Vernetzer bei RT klar bzw. trüb sind, kann die Trübungskurve aus Abbildung 70 auf die PIBMA-PE-Achse verlängert werdenⁱ. Auch durch dieses Ergebnis wird deutlich, dass ein Teil des PE im PIBMA gelöst ist.

Für die Proben mit Vernetzer kann dieses ternäre Phasendiagramm zu weiteren Vergleichen nicht mehr herangezogen werden, da es sich bei dem PIBMA um ein anderes Polymer handelt. Die Mischungslücke wird bei dem vernetzten PIBMA in der Ecke des IBMA liegen.

REM und TEM-Aufnahmen. Im Folgenden werden die Aufnahmen mit 15 % PE besprochen. In den REM-Bildern ohne Vernetzer sind PE-Domänen zu sehen, welche nach schnellem Abkühlen verschwinden (Abbildungen 81 bis 82). Es kann allerdings daraus nicht geschlossen werden, ob das PE in den Domänen zum größten Teil kristallin oder amorph vorliegt oder ob sich in diesen Domänen außer PE noch PIBMA befindet. Die REM-Aufnahmen mit 10 % V zeigen dagegen eine homogene Mischung, d. h., die PE-Kristalle sind sehr klein (Abbildung 84 a) bis d)) und bilden sich immer wieder aus, da durch das Vernetzen der Matrix die Struktur fest vorgegeben ist, wodurch der Kristallinitätsgrad dieser Proben nahezu konstant bleibt, unabhängig von der Abkühlrate. Das Vorliegen von kleinen Kristallen bei der Polymermischung mit 10 % Vernetzer wird besonders durch die TEM-Aufnahmen deutlich (Abbildung 88). Bei den Proben ohne Vernetzer bilden sich dagegen die vielen kleinen PE-Kristalle bei schnellem Abkühlen nicht wieder aus, wodurch der Kristallinitätsgrad dieser Probe absinkt (Kapitel 4.3.2).

ⁱ Diese Punkte wurden bei Raumtemperatur bestimmt. Da es sich um ein System mit einer UCST handelt, können sie in dieses Diagramm eingezeichnet werden.

4.3.4 Schlussbetrachtungen

Bei den vernetzten Proben handelt es sich um semi-Durchdringungsnetzwerke, da das Polyethylen nicht mit vernetzt ist, bei den unvernetzten Proben um PIBMA / PE - Mischungen mit Tropfen / Matrix-Morphologie, diese zeigen PE-Domänen.

In der Literatur wurde bei ähnlichen Systemen (vernetzte Methacrylat / PE-Mischungen) eine „IPN-analoge“ Struktur gefunden^{8,15,116}. Dieser Begriff wurde für eine Polymermischung, bestehend aus zwei Netzwerken, die miteinander verbunden sind, gewählt.

Außerdem wurden bei den Untersuchungen von vernetzten Methacrylat / PE-Mischungen mit einer PE-Konzentration von 16,4 Gew.-% sowohl kokontinuierliche Strukturen¹⁷ als auch solche mit einer PE-Matrix^{10,16} gefunden. Dies zeigt, dass bei solchen Mischungen unterschiedliche Strukturen leicht erreicht werden können.

Bemerkenswert ist auch die Abhängigkeit des Kristallinitätsgrades von der Vernetzerkonzentration bei 15 Gew.-% PE und das Ausbilden von vielen kleinen PE-Kristallen bei der Mischung mit 10 % V. Das Vorliegen von zwei gegenläufigen Effekten wurde bei Methacrylat / PE-Mischungen bisher nicht beobachtet, da zu solchen Systemen Untersuchungen bei Vernetzerkonzentrationen bis 5 Gew.-% in der Literatur zu finden sind.

5 Ausblick

Wie die vorliegende Arbeit zeigt, können gemessene Trübungskurven der Systeme n-Hexan / PE und DMB / PE mit Hilfe der Sanchez-Lacombe-Theorie qualitativ modelliert werden. Anhand von Literaturdaten für Lösungen von eng verteiltem Polyethylen in den niedermolekularen n-Alkanen Butan bzw. Pentan könnte eine Modellierung, welche die Anzahl der C-Atome des Lösungsmittels mit berücksichtigt, vorgenommen werden. Um den sterischen Einfluss des Lösungsmittels mit zu erfassen, wäre es sinnvoll, als weiteres Lösungsmittel 3-Methylpentan zu wählen, da dieses von allen C₆-Isomeren die höchste Reduktionstemperatur besitzt. Zudem könnte man als weiteres Lösungsmittel eines der in der Copolymerisation in geringer Menge eingesetzten Olefine auswählen. n-Hexen bietet sich hier an, da es die gleiche Anzahl von C-Atomen wie n-Hexan und DMB besitzt.

Die Untersuchungen zur polymerisationsinduzierten Phasenseparation haben gezeigt, dass Isobornylmethacrylat ein adäquates reaktives Lösungsmittel für PE ist. Mit 15 Gew.-% PE findet Phaseseperation statt. Bei dieser PE-Konzentration durchläuft der Kristallinitätsgrad in Abhängigkeit von der Vernetzerkonzentration ein Minimum, was auf das Vorliegen von zwei gegenläufigen Effekten weist. Von Interesse wäre die Untersuchung dieser beiden Effekte: Bei verschiedenen Vernetzerkonzentrationen könnten die Kristallisationsgeschwindigkeit und die Menge an Polyethylen, welche sich in der Matrix löst, bestimmt werden. In Ergänzung sollten die entstehenden Morphologien untersucht werden.

Der Verlauf der Trübungskurve in der Auftragung Umsatz in Abhängigkeit von der Modifikatorkonzentration ist von Bedeutung, sie sollte daher für verschiedene Temperaturen bestimmt werden. Auch Kenntnisse über die kritische Konzentration sind wichtig. Ist sie bekannt, so erlaubt dies die Steuerung der Morphologie der zu synthetisierenden Polymermischung. Es könnten dann gezielt z. B. kokontinuierliche Strukturen oder Suspensionen erzeugt werden.

6 Anhang

6.1 Symbolverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen

BPO	Benzoylperoxid
D	Polydispersität
DCPO	Dicumylperoxid
ΔG	Gibbs'sche Mischungsenergie
ΔH	Mischungsenthalpie
ΔH_r	Reaktionsenthalpie
ΔH_m	Schmelzenthalpie
ΔS	Mischungsentropie
DMA	Dynamisch - mechanische Analyse
DMB	Dimethylbutan; soweit nicht anders vermerkt: 2,2-Dimethylbutan
DSC	Differential Scanning Calorimetry
E'	Speichermodul
E''	Verlustmodul
FB	Faltenbalg
FTIR	Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie
GPC	Gelpermeationschromatographie
IBMA	Isobornylmethacrylat
IPN	Interpenetrierende Netzwerke
LDPE	Low Density Polyethylen
LCSP	Lower Critical Solution Pressure
LCST	Lower Critical Solution Temperature
LM	Lösungsmittel
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
M_w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
M'	Gewichtsmittel des Polymers in der Solphase
M''	Gewichtsmittel des Polymers in der Gelphase
M^0	Gewichtsmittel Ausgangsprobe
M^*	Apparentes Molekulargewicht
m_i	Masse der Komponente i
m' / m''	Verhältnis der Molekulargewichte von Sol- zu Gelphase der einzelnen Komponenten
MEK	Methyl-Ethylketon, 2-Butanon
MeOH	Methanol
MLM	Mischlösungsmittel
MMA	Methylmethacrylat
n	Stoffmenge
N	Anzahl an Molekülen
p	Druck
p_c	kritischer Druck
Π	kritischer Druck, extrapoliert auf unendliches Molekulargewicht
PE	Polyethylen

PIBMA	Polyisobornylmethacrylat
PIPS	Polymerisationsinduzierte Phasenseparation
REM	Rasterelektronenmikroskopie
T	Temperatur
T _c	kritische Temperatur
T _g	Glasübergangstemperatur
Θ	Kritische Temperatur, extrapoliert auf unendliches Molekulargewicht
tan δ	Verlustwinkel
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
U	Uneinheitlichkeit
UCSP	Upper Critical Solution Pressure
UCST	Upper Critical Solution Temperature
V	Vernetzer: Butandioldimethacrylat
w	Gewichtsbruch
w _c	kritische Zusammensetzung, Angabe als Gewichtsbruch
w ₂ ⁰	Ausgangskonzentration (in Gew.-%) des Polymers
w ₂ '	Konzentration des Polymers in der Solphase (in Gew.-%)
w ₂ ''	Konzentration des Polymers in der Gelphase (in Gew.-%)
x	Anteil des Polymers im Sol bezüglich Gesamtmasse des Polymers
φ	Volumenbruch
φ _c	kritische Zusammensetzung, Angabe als Volumenbruch
μ	Chemisches Potenzial
ρ	Dichte

Abkürzungen aus der Sanchez-Lacombe und Sanchez-Balazs-Theorie

f_{12}	Parameter zur Beschreibung der Segment-Kontaktenergie, vgl. Gleichung 31
f	Fitparameter
k	Boltzmannkonstante
m_i	Gewichtsbruch der Komponente i
N	Anzahl an Molekülen
N_L	Avogadro'sche Konstante
P	Druck
q	Entropieparameter
r	Anzahl der Gitterplätze = Anzahl der Segmente eines Moleküls, welches je einen Gitterplatz besetzen kann
r_i	Anzahl von Segmenten pro Molekül i in der Mischung
r_i^0	r_i , bezogen auf Reinzustand
SL	Sanchez-Lacombe
SB	Sanchez-Balazs
V	Volumen
x_i	Molenbruch
X^*	Reduktionsparameter
\tilde{X}	Reduzierte Größe
z	Koordinationszahl des Gitters
δ_i	charakteristischer Flexibilitätsparameter
$\delta\epsilon^*$	Energieparameter
ϵ^*	Segment-Kontaktenergie

σ_i	Symmetriezahl
ϕ_i	Volumenbruch
v^*	Volumen eines Gitterplatzes
ω_i	Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten

6.2 Tabellen

Tab. 19. Entmischungsdrücke für das System n-Hexan / PE 6,43, Daten zur Abbildung 13

$w_2 = 0,018$		$w_2 = 0,0355$		$w_2 = 0,051$		$w_2 = 0,0564$	
T / K	p / bar	T / K	p / bar	T / K	p / bar	T / K	p / bar
470,15	30	464,15	19	472,15	28	482,15	68
479,15	41	473,65	31	489,15	45	492,15	75
488,15	48	480,15	38	499,15	55	502,15	81
498,15	54	488,15	49	508,15	66	514,15	87
505,15	60	497,15	58			522,15	97
515,15	69	507,15	67				
		519,15	76				

$w_2 = 0,065$		$w_2 = 0,083$		$w_2 = 0,085$		$w_2 = 0,090$	
T / K	p / bar	T / K	p / bar	T / K	p / bar	T / K	p / bar
487,15	35	479,15	28	466,15	34	494,15	67
496,15	44	488,15	37	474,15	43	504,15	78
		497,15	48	483,15	52	514,15	88
		507,65	56	492,15	57	524,15	100
		516,15	63	500,15	63		
				510,15	72		

$w_2 = 0,103$		$w_2 = 0,155$		$w_2 = 0,065$	
T / K	p / bar	T / K	p / bar	T / K	p / bar
489,15	45	502,15	43	518,15	38
496,15	58	509,15	45	517,65	50
506,15	66	521,15	57	536,65	54
515,15	75				

Tab. 20. Entmischungsdrücke für das System n-Hexan / PE 82, Daten zur Abbildung 14

$w_2 = 0,0207$		$w_2 = 0,0374$		$w_2 = 0,05$		$w_2 = 0,069$	
T / K	p / bar	T / K	p / bar	T / K	p / bar	T / K	p / bar
436,15	15	423,15	22	428,15	32	436,15	52
446,15	27	436,65	30	437,15	45	454,65	79
453,15	37	446,15	46			464,15	88
463,15	52	454,15	59			473,15	106
481,15	72	463,15	71				
490,15	94	471,15	81				
		478,15	91				

$w_2 = 0,106$		$w_2 = 0,118$		$w_2 = 0,285$	
T / K	p / bar	T / K	p / bar	T / K	p / bar
448,65	92	443,55	13	479,15	44
458,65	104	451,35	24	488,15	59
466,15	110	469,65	53	498,15	73
474,15	120	478,15	61	507,65	83
481,65	130	487,15	67	517,15	91
493,15	141	496,15	82		

Tab. 21. Entmischungsdrücke für das System n-Hexan / PE 380, Daten zur Abbildung 15

$w_2 = 0,00422$		$w_2 = 0,006$		$w_2 = 0,0175$		$w_2 = 0,0428$	
T / K	p / bar	T / K	p / bar	T / K	p / bar	T / K	p / bar
437,65	50	434,15	41	453,15	69	430,15	29
447,35	62	442,15	54	461,15	81	437,15	43
456,15	75	452,15	66	469,15	91	445,15	57
465,65	87	461,15	79	478,15	104	454,15	69
475,05	99	469,15	90	488,15	115	462,15	83
484,75	110	478,15	101	496,65	125	473,15	94
494,55	119,5	487,15	111			482,15	107
503,75	129,5					492,15	117

$w_2 = 0,060$		$w_2 = 0,0838$		$w_2 = 0,127$		$w_2 = 0,237$	
T / K	p / bar	T / K	p / bar	T / K	p / bar	T / K	p / bar
429,85	34	444,15	46	442,15	32	467,65	47
437,55	48	452,65	58	453,15	43	482,85	66
448,15	63	460,15	69	461,15	56	494,45	83
456,15	74	468,15	80	472,15	74		
464,85	85	477,15	93	479,15	86		
474,65	96	486,15	101	489,15	98		
483,65	107	495,15	114	497,15	112		
491,95	115						

Tab. 22. Entmischungsdrücke für das System DMB / PE 82, Daten zur Abbildung 32

$w_2 = 0,0376$		$w_2 = 0,0156$		$w_2 = 0,0981$		$w_2 = 0,24$	
T / K	p / bar	T / K	p / bar	T / K	p / bar	T / K	p / bar
407,95	61	410,35	58	408,15	54	435,85	54
418,15	73	419,65	70	417,35	65	445,05	65
427,55	84	428,85	81	426,95	76	454,45	76,5
436,95	94	438,55	92	436,25	87	463,35	87
446,15	104	447,85	101	445,45	97	472,15	96,5
455,65	113			455,15	108	481,15	106
464,95	122			464,45	117	490,85	116

Tab. 23. Entmischungsdrücke für das System n-Hexan / DMB / PE 82, Daten zur Abbildung 34

$w_{PE} = 0,0372$		$w_{PE} = 0,0370$	
n-C ₆ : DMB = 75 : 25		n-C ₆ : DMB = 25 : 75	
T / K	p / bar	T / K	p / bar
436,35	47,5	407,85	39
444,35	60,5	417,15	50,5
453,75	73	426,35	62,5
462,55	84	435,65	74,5
472,35	95		
481,95	103		
490,85	113		
499,95	124		

$w_{PE} = 0,0376$		$w_{PE} = 0,218$		$w_{PE} = 0,265$	
n-C ₆ : DMB = 50 : 50		n-C ₆ : DMB = 50 : 50		n-C ₆ : DMB = 50 : 50	
T / K	p / bar	T / K	p / bar	T / K	p / bar
432,15	54	436,25	40	441,05	29
442,15	66	445,65	52	450,45	41
451,65	79	455,15	64	459,25	53,5
459,05	88	464,25	75,5	468,25	65
467,95	98,5	473,45	86,5	477,25	76,5
476,85	108	482,85	97	486,45	88,5
485,05	116,5	492,15	107	493,95	98,5

Tab. 24. Zusammensetzungen von Sol- und Gelphase nach Fraktionierung durch Absenken des Druckes um $\Delta p = 10$ bar in die Mischungslücke, Daten zur Abbildung 46

w_2^0 / Gew.-%	w_2' / Gew.-%	w_2'' / Gew.-%
0,052	0,0056	0,11
0,089	0,034	
0,102	0,039	0,157
0,156	0,06	
0,169		0,2
0,181		0,21
0,247	0,076	0,26
0,32	0,0047	0,38

Tab. 25. Gewichtsmittel des Polymers in Sol- bzw. Gelphase und Polydispersitäten, Daten zur Abbildung 52

w_2^0 / Gew.-%	Δp / bar	M' / kg mol ⁻¹	M'' / kg mol ⁻¹
11	5	37,3	76
14,5	5	22,6	79,2
5,2	10	38,3	139,2
10,2	10	28,7	82,9
15,6	10		74,1
16,9	10	39	
17,7	10	40	
18,1	10		76,4
19,6	10	54,8	70,2
19,9	10		74
24,3	10		72,5
24,7	10	55,2	70,4
10,7	20	18,4	74,9

7 Literatur

1. E.L. Cheluget, C.P. Bokis, L. Wardhaugh, C.-C. Chen, J. Fisher "Modeling Polyethylene Fractionation Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State" *Ind. Eng. Chem. Res.* **41** (2002) 968-988
2. Y. Xiong, E. Kiran "Comparison of Sanchez-Lacombe and SAFT Model in Predicting Solubility of Polyethylene in High-Pressure Fluids" *J. Appl. Polym. Sci.* **55** (1995) 1805-1818
3. R.J.J. Williams, B.A. Rozenberg, J.-P. Pascault "Reaction-Induced Phase Separation in Modified Thermosetting Polymers" *Adv. Polym. Sci.* **128** (1997) 95-156
4. J.-M. Jin, K. Parbhakar, L.H. Dao "Effect of Polymerization Reactivity, Interfacial Strength, and Gravity on Polymerization-Induced Phase Separation" *Macromolecules* **28** (1995) 7937-7941
5. H.G. Hauthal "Cycloolefin-Copolymere: Hoechst und Mitsui Sekka gehen zusammen" *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorien* **41** (1993) 724
6. Khanarian G. "Optical properties of cyclic olefin copolymers" *Opt. Eng.* **40** (2001) 1024-1029
7. Gleisberger, P., mündliche Mitteilung, Ticona GmbH, Kelsterbach (2002)
8. E. Borsig, J. Hrouz, A. Fiedlerová, M. Ilavský "The preparation of IPNs of polystyrene-polyethylene and poly(butyl methacrylate)-polyethylene and their dynamic mechanical behavior" *J. Macromol. Sci., Chem.* **A27** (1990) 1613-1620
9. L.H. Sperling "Interpenetrating Polymer Networks: An Overview" *Adv. Chem. Ser.* **239** (1994)
10. E. Borsig, R. Thomann, A. Fiedlerová, R. Mülhaupt "Morphology of the Transparent IPN-like System PE: (BMA-co-S)" *J. Appl. Polym. Sci.* **81** (2001) 2615-2620
11. R. Greco, M. Iavarone, A. Fiedlerová, E. Borsig "Optical properties of IPN-like networks polyethylene/poly(butylmethacrylate-co-styrene) copolymer systems. III. Influence of copolymer crosslinkers" *Polymer* **42** (2001) 5089-5095
12. R. Greco, A. Fiedlerová, U. Schulze, E. Borsig "Polyethylene/poly(butyl methacrylate-co-styrene) copolymers interpenetrating-like networks. I. Influence of the copolymer composition on interpenetrating polymer network properties" *J. Macromol. Sci., Chem.* **A32** (1995) 1957-1972
13. R. Greco, M. Iavarone, A. Fiedlerová, E. Borsig "Optical properties of IPN-like networks. I. Polyethylene/poly(butylmethacrylate-co-styrene) copolymer systems" *J. Macromol. Sci., Chem.* **A36** (1999) 305-325
14. R. Greco, M. Iavarone, A. Fiedlerová, E. Borsig "Optical properties of IPN-like networks. II. Polyethylene/poly(butylmethacrylate-co-methylmethacrylate) copolymer systems" *J. Macromol. Sci., Chem.* **A37** (2000) 433-446
15. M. Lazár, L. Hrcková, U. Schulze, J. Pionteck, E. Borsig "Grafting and degradation reactions at the synthesis of interpenetrating polymer networks in situ from polyethylene and butyl methacrylate" *J. Macromol. Sci., Chem.* **A33** (1996) 261-273

16. U. Schulze, A. Fiedlerová, G. Pompe, E. Meyer et al. "IPN-like systems based on polyethylene and methacrylates: 2. Polyethylene-butyl methacrylate copolymer IPNs" *Polymer* **39** (1998) 1289-1297
17. U. Schulze, G. Pompe, E. Meyer, A. Janke, J. Pionteck "IPN-like systems based on polyethylene and methacrylates" *Polymer* **36** (1995) 3393-3398
18. J. Hu, G. Pompe, U. Schulze, J. Pionteck "Synthesis, electron irradiation modification and characterization of polyethylene/poly(butyl methacrylate-co-methyl methacrylate) interpenetrating polymer network" *Polym. Adv. Technol.* **9** (1998) 746-751
19. J. Hu, U. Schulze, J. Pionteck, E. Borsig "Morphology and degradation behavior of IPN based on polyethylene and polymethacrylate" *J. Macromol. Sci., Chem.* **A35** (1998) 1285-1297
20. Y. Sang-Do, I.-S. Kang, E. Kiran "Critical Polymer concentrations of Polyethylene Solutions in Pentane" *J. Chem. Eng. Data* **47** (2002) 571-574
21. R. Spahl, G. Luft "Fraktionierungserscheinungen bei der Entmischung von Ethylen-Polyethylen-Gemischen" *Angew. Makromol. Chem.* **115** (1983) 87-102
22. B. Folie, M. Radosz "Phase Equilibria in High-Pressure Polyethylene Technology" *Ind. Eng. Chem. Res.* **34** (1995) 1501-1516
23. R. Horst, A. Stammer "Thermodynamik von Polymerlösungen" aus: *Praktikumsskript zum Praktikum Chemie und Physik der Makromoleküle* Mainz (1995)
24. R. Horst "Calculation of phase diagrams not requiring the derivatives of the Gibbs energy demonstrated for a mixture of two homopolymers with the corresponding copolymer" *Macromol. Theory Simul.* **4** (1995) 449-458
25. S. Enders, A. Hinrichs, R. Horst, B.A. Wolf "Influence of molar mass distribution on the compatibility of polymers" *J. Macromol. Sci., Chem.* **A33** (1996) 1097-1111
26. P.J. Flory "Thermodynamics of Heterogeneous Polymers and Their Solutions" *J. Chem. Phys.* **12** (1944) 425-438
27. M.L. Huggins "Some properties of solutions of long-chain compounds" *J. Phys. Chem.* **46** (1942) 151-158
28. E. Nies, R. Simha, R.K. Jain "LCST phase behavior according to the Simha-Somcynsky theory: application to the n-hexane polyethylene system" *Colloid Polym. Sci.* **268** (1990) 731-743
29. L.A. Kleintjens, R. Koningsveld "Liquid-liquid phase separation in multicomponent polymer systems XIX. Mean-field lattice-gas treatment of the system n-alkane/linear-polyethylene" *Colloid Polym. Sci.* **258** (1980) 711-718
30. H.A.J. Kennis, Th.W. De Loos, J. De Swaan Arons, R. Van Der Haegen, L.A. Kleintjens "The influence of nitrogen on the liquid-liquid phase behaviour of the system n-hexane-polyethylene: experimental results and predictions with the mean-field lattice-gas model" *Chem. Eng. Sci.* **45** (1990) 1875-1884
31. J. Luettmer-Strathmann, J.E.G. Lipson "Phase separation in polymer solutions from a Born-Green-Yvon lattice theory" *Fluid Phase Equilib.* **150-151** (1998) 649-656
32. J. Luettmer-Strathmann, J.A. Schoenhard, J.E. Lipson "Thermodynamics of n-Alkane Mixtures and Polyethylene-n-Alkane Solutions: Comparison of Theory and Experiment" *Macromolecules* **31** (1998) 9231-9237

33. T. Tork, G. Sadowski, W. Arlt, A. de Haan, G. Krooshof "Modelling of high-pressure phase equilibria using the Sako-Wu-Prausnitz equation of state II. Vapour-liquid equilibria and liquid-liquid equilibria in polyolefin systems" *Fluid Phase Equilib.* **163** (1999) 79-98
34. C. Pan, M. Radosz "Copolymer SAFT Modeling of Phase Behavior in Hydrocarbon-Chain Solutions: Alkane Oligomers, Polyethylene, Poly(ethylene-co-olefin-1), Polystyrene, and Poly(ethylene-co-styrene)" *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998) 3169-3179
35. K.C. Chan, H. Adidharma, M. Radosz "Fluid-Liquid and Fluid-Solid Transitions of Poly(ethylene-co-octene-1) in Sub- and Supercritical Propane Solutions" *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 3069-3075
36. Prasanna K., W.G. Chapman, K.G. Sumnesh, R.D. Swindoll "Modeling of Liquid-Liquid-Phase Separation in Linear Low-Density Polyethylene-Solvent Systems Using the Statistical Associating Fluid Theory Equation of State" *Ind. Eng. Chem. Res.* **41** (2002) 887-891
37. J. Gross, G. Sadowski "Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules" *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** (2001) 1244-1260
38. J. Gross, G. Sadowski "Modeling Polymer Systems Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theorie Equation of State" *Ind. Eng. Chem. Res.* **41** (2002) 1084-1093
39. I.C. Sanchez, R.H. Lacombe "Theory of liquid-liquid and liquid-vapour equilibria" *Nature* **252** (1974) 381-383
40. I. Sanchez, R.H. Lacombe "An Elementary Molecular Theory of Classical Fluids. Pure Fluids" *J. Phys. Chem.* **80** (1976) 2352-2362
41. I.C. Sanchez, R.H. Lacombe "Statistical Thermodynamics of Fluid Mixtures" *J. Phys. Chem.* **80** (1976) 2568-2580
42. I. Sanchez, R.H. Lacombe "An Elementary Equation of State for Polymer Liquids" *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **15** (1977) 77-75
43. I. Sanchez, R.H. Lacombe "Statistical Thermodynamics of Polymer Solutions" *Macromolecules* **11** (1978) 1145-1156
44. I.C. Sanchez, A.C. Balazs "Generalization of the Lattice-Fluid Model for Specific Interactions" *Macromolecules* **22** (1989) 2325-2331
45. B. Rudolf, J. Kressler, K. Shimomai, T. Ougizawa, T. Inoue "Evaluation of equation-of-state parameters from PVT data" *Acta Polym.* **46** (1995) 321-318
46. R. Horst "Computation of Unstable Binodals Not Requiring Concentration Derivatives of the Gibbs Energy" *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 3243-3248
47. I.C. Sanchez "Polymer Phase Separation" aus: *Encyclopedia of Physical Science and Technology* II, Academic Press, Boston (1987) 1-18
48. Y. Xiong, E. Kiran "Prediction of high-pressure phase behaviour in polyethylene/n-pentane/carbon dioxide ternary system with the Sanchez-Lacombe model" *Polymer* **35** (1994) 4408-4415
49. R.P. Chartoff "Thermoplastic Polymers" aus: E. Turi (Editor) *Thermal Characterization of Polymeric Materials* Band 1 und 2, (2) Academic Press, San Diego (1997)

50. H.-G. Elias "Makromoleküle, Physikalische Strukturen und Eigenschaften" 2, Wiley-VCH, Weinheim (2001)
51. W. Wunderlich "Physical Constants of Poly(methyl methacrylate)" aus: J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke (Editors) *Polymer Handbook* John Wiley & Sons, New York, Chichester, Weinheim (1999)
52. M. Schnell, B.A. Wolf "Molecular Surfaces: An Advantageous Starting Point for the Description of Composition-Dependent Viscosities Applied to Polymer Solutions" *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **37** (1999) 2221-2228
53. M. Schnell, B.A. Wolf "Viscosity of polymer/solvent systems: Quantitative description on the basis of molecular surfaces" *J. Rheol.* **44** (2000) 617-628
54. M. Schnell, B.A. Wolf "Excess viscosity and glass transition" *Polymer* **42** (2001) 8599-8605
55. R.B. Prime "Thermosets" aus: E. Turi (Editor) *Thermal Characterization of Polymeric Materials* Band 1 und 2, (2) Academic Press, San Diego (1997)
56. W. Hemminger "Calorimetric Methods" aus: V.B.F. Mathot (Editor) *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers* Carl Hanser, München, Wien, New York (1994)
57. M.J. Richardson "DSC on Polymers: Experimental Conditions" aus: V.B.F. Mathot (Editor) *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers* Carl Hanser, München, Wien, New York (1994)
58. J.D. Ferry "Viscoelastic properties of polymers" (3) John Wiley & Sons, New York, Weinheim (1980)
59. B. Wunderlich "The Basis of Thermal Analysis" aus: E. Turi (Editor) *Thermal Characterization of Polymeric Materials* Band 1 und 2, (2) Academic Press, San Diego (1997)
60. M.J. Richardson "The Glass Transition Region" aus: V.B.F. Mathot (Editor) *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers* Carl Hanser, München, Wien, New York (1994)
61. Y.-T. Shieh, C.-M. Liu "Phase segregation behavior on PE/DOP blends and glass-transition temperatures of polyethylene" *J. Appl. Polym. Sci.* **82** (2001) 3591-3601
62. R.A. Ruseckaite, L. Hu, C.C. Riccardi, R.J.J. Williams "Castor-Oil-Modified Epoxy Resins as Model Systems of Rubber-Modified Thermosets. 2: Influence of Cure Conditions on Morphologies Generated" *Polym. Int.* **30** (1993) 287-295
63. D. Verchere, H. Sautereau, J.P. Pascault, S.M. Moschiar, C.C. Riccardi, R.J.J. Williams "Rubber-Modified Epoxies. I. Influence of Carboxyl-Terminated Butadiene-Acrylonitrile Random Copolymers (CTBN) on the Polymerization and Phase Separation Processes" *J. Appl. Polym. Sci.* **41** (1990) 467-485
64. D.P. Fang, P.M. Frontini, C.C. Riccardi, R.J.J. Williams "Rubber-Modified Thermosets Cure in Heated Molds: Experimental Study of Phase Separation Profiles" *Polym. Eng. Sci.* **35** (1995) 1359-1368
65. C.C. Riccardi, J. Borrajo, R.J.J. Williams "Thermodynamic analysis of phase separation in rubber-modified thermosetting polymers: influence of the reactive polymer polydispersity" *Polymer* **35** (1994) 5541-5550
66. K. Binder "Collective diffusion, nucleation, and spinodal decomposition in polymer mixtures" *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 6387-6409

67. T. Inoue "Reaction-induced phase decomposition in polymer blends" *Progr. Polym. Sci.* **20** (1995) 119-153
68. G.E. Elicabe, H.A. Larrondo, R.J.J. Williams "Polymerization-Induced Phase Separation: A Maximum in the Intensity of Scattered Light Associated with a Nucleation-Growth Mechanism" *Macromolecules* **30** (1997) 6550-6555
69. D. Chen, J.P. Pascault, H. Sautereau, R.A. Ruseckaite, R.J.J. Williams "Rubber-Modified Epoxies: III. Influence of the Rubber Molecular Weight on the Phase Separation Process" *Polym. Int.* **33** (1994) 253-261
70. M.J. Galante, J. Borrajo, R.J.J. Williams, E. Girard-Reyed, J.P. Pascault "Double Phase Separation Induced by Polymerization in Ternary Blends of Epoxies with Polystyrene and Poly(methyl methacrylate)" *Macromolecules* **34** (2001) 2686-2694
71. M.A. van Dijk, M.B. Eleveld, A. van Veelen "Shear-Induced Homogenization during Cure of Thermoset/Rubber Blends" *Macromolecules* **25** (1992) 2274-2276
72. P. Sivaraman, A. Aggarwal, B. Chatterjee, U. Jain, U.S. Agarwal "Flow effect on phase separation during polymerisation of styrene containing dissolved HDPE" *Polymer* **39** (1998) 997-999
73. A. Nakajima, F. Hamada "Lower Critical Solution Temperature in Linear Polyethylene-n-Alkane Systems" *Rep. Progr. Polym. Phys. Japan* **IX** (1966) 41-42
74. E.A. Kelso, W.A. Felsing "The Pressure-Volume-Temperature Relations of n-Hexane and of 2-Methylpentane" *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 3132-3134
75. W.A. Felsing, G.M. Watson "The Pressure-Volume-Temperature Relations of 2,2-Dimethylbutane" *J. Am. Chem. Soc.* **65** (1943) 1889-1891
76. E.A. Kelso, W.A. Felsing "P-V-T Relations and Derived Quantities for Hexanes" *Ind. Eng. Chem.* **34** (1942) 161-163
77. H.O. Day, W.A. Felsing "The Pressure-Volume-Temperature Relations of 3-Methylpentane" *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1951) 1951-1953
78. L.B. Smith, J.A. Beattie, W.C. Kay "The Compressibilities of Liquid and Gaseous Normal Heptane and an Equation of State for Gaseous Normal Heptane" *J. Am. Chem. Soc.* **59** (1937) 1587-1589
79. O. Olabisi, R. Simha "Pressure-Volume-Temperature Studies of Amorphous and Crystallizable Polymers. I. Experimental" *Macromolecules* **8** (1975) 206-210
80. K. Schäfer, G. Beggerow "1. Teil: Mechanisch-Thermische Zustandsgrößen" aus: H. Borchers, H. Hausen, K.H. Hellwege (Herausgeber) *Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, II. Band: Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen* Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin (1971) 635-636
81. L. Zhu, et. al. "Physical Constants of Poly(ethylene)" aus: J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke (Editors) *Polymer Handbook* John Wiley & Sons, New York, Chichester, Weinheim (1999)
82. A.R. A. R. Shultz, P.J. Flory "Phase Equilibria in Polymer-Solvent Systems" *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 4760-4707
83. B.A. Wolf "Streulichtuntersuchungen an exotherm-pseudoidealen Lösungen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur" *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **75** (1971) 924-933

84. F. Hamada, K. Fujisawa, A. Nakajima "Lower Critical Solution Temperature in Linear Polyethylene-n-Alkane Systems" *Polym. J.* **4** (1973) 316-322
85. W. Wang, D.A. Tree, M.S. High "A comparison of lattice-fluid models for the calculation of the liquid-liquid equilibria of polymer solutions" *Fluid Phase Equilib.* **114** (1996) 47-62
86. K. Gauter, R.A. Heidemann "A Proposal for Parameterizing the Sanchez-Lacombe Equation of State" *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 1115-1117
87. K. Gauter, R.A. Heidemann "Modeling Polyethylene-Solvent Mixtures with the Sanchez-Lacombe Equation" *Fluid Phase Equilib., Sp. Iss.* **183** (2001) 87-97
88. N. Koak, R.A. Heidemann "Phase boundary calculations for solutions of a polydisperse polymer" *AIChE J.* **47** (2001) 1219-1225
89. N. Koak, R.A. Heidemann "Polymer-Solvent Phase Behavior near the Solvent Vapor Pressure" *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996) 4301-4309
90. A.V. Phoenix, R.A. Heidemann "An algorithm for determining cloud and shadow curves using continuous thermodynamics" *Fluid Phase Equilib.* **158-160** (1999) 643-655
91. E. Kiran, Y. Xiong, W. Zhuang "Modeling Polyethylene Solutions in Near and Supercritical Fluids Using the Sanchez-Lacombe Model" *J. Supercrit. Fluids* **6** (1993) 193-203
92. K. Liu, E. Kiran "Pressure-Induced Phase Separation in Polymer Solutions: Kinetics of Phase Separation and Crossover from Nucleation and Growth to Spinodal Decomposition in Solutions of Polyethylene in n-Pentane" *Macromolecules* **34** (2001) 3060-3068
93. W. Zhuang, E. Kiran "Kinetics of pressure-induced phase separation (PIPS) from polymer solutions by time-resolved light scattering. Polyethylene + n-pentane" *Polymer* **39** (1998) 2903-2915
94. Y. Kodama, F.L. Swinton "Lower Critical Solution Temperatures, Part I Polymethylene in n-alkanes" *Brit. Polym. J.* **10** (1978) 191-200
95. P. Ehrlich, J.J. Kurpen "Phase Equilibria of Polymer-Solvent Systems at High Pressures Near Their Critical Loci: Polyethylene with n-Alkanes" *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1** (1963) 3217-3229
96. G. Charlet, G. Delmas "Thermodynamic properties of polyolefin solutions at high temperature: 1. Lower critical solubility temperatures of polyethylene, polypropylene and ethylene-propylene copolymers in hydrocarbon solvents" *Polymer* **22** (1981) 1181-1189
97. Th.W. de Loos, L.J. de Graaf, J. de Swaan Arons "Liquid-liquid phase separation in linear low density polyethylene - solvent systems" *Fluid Phase Equilib.* **117** (1996) 40-47
98. R. Spahl, G. Luft "Entmischungsverhalten von Ethylen und niedermolekularem Polyethylen" *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **85** (1981) 379-384
99. R. Spahl, G. Luft "Einfluß von Molmasse und Molekülverzweigungen auf das Entmischungsverhalten von Ethylen/Polyethylen-Systemen unter Hochdruck" *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **86** (1982) 621-625

100. R. Horst, B.A. Wolf, M. Kinzl, G. Luft, Folie B. "Shear influences on the solubility of LDPE in ethene" *J. Supercrit. Fluids* **14** (1998) 49-54
101. B.A. Wolf "Zur Bestimmung der kritischen Konzentration von Polymerlösungen" *Makromol. Chem.* **128** (1969) 284-287
102. J.W. Breitenbach, B.A. Wolf "Untersuchungen von Phasengleichgewichten an Polymerlösungen mittels Säulenfraktionierung" *Makromol. Chem.* **108** (1967) 263-280
103. C. Krause "Schereinflüsse auf die Entmischung von Lösungsmittel / Polymer A / Polymer B-Systemen" *Dissertation* Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (1996)
104. B. Wunderlich "Thermal Analysis" Academic Press, Boston (1990)
105. P.K. Gallagher "Thermoanalytical Instrumentation, Techniques, and Methodology" aus: E. Turi (Editor) *Thermal Characterization of Polymeric Materials* Band 1 und 2, Academic Press, San Diego (1997)
106. L.C. Sawyer, D.T. Grubb "Polymer Microscopy" (2) Chapman & Hall, London (1996)
107. X. Sun, Y.Y. Chiu, L.J. Lee "Microgel Formation in the Free Radical Cross-Linking Copolymerization of Methyl Methacrylate (MMA) and Ethylene Glycol Dimethacrylate (EGDMA)" *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 1343-1351
108. H. Chen-Wei, Y.-M. Sun, W.-F. Huang "Curing Kinetics of the Synthesis of Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) with Ethylene Glycol Dimethacrylate (EGDMA) as a Crosslinking Agent" *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **35** (1997) 1873-1889
109. K. Pielichowski, D. Bogdal, A. Boron "Post-cure effect of long-chain alkylene dimethacrylates" *Angew. Makromol. Chem.* **252** (1998) 59-62
110. M.J. Richardson "Curing of Thermosets" aus: V.B.F. Mathot (Editor) *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers* Carl Hanser, München, Wien, New York (1994)
111. K. Górna, S. Polowinski "Zastosowanie różnicowej kalorymetrii skaningowej do badania kinetyki polimeryzacji" *Polimery* **42** (1997) 213-218
112. S. Suyama, H. Ishigaki, Y. Watanabe, T. Nakamura "Crosslinking of Polyethylene by Dicumyl Peroxide in the Presence of 2,4-Diphenyl-4-methyl-1-pentene" *Polym. J.* **27** (1995) 371-375
113. W. Zhou, S. Zhu "ESR Study of Peroxide-Induced Cross-Linking of High Density Polyethylene" *Macromolecules* **31** (1998) 4335-4341
114. P. Ghosh, B. Chattapadhyay, A.K. Sen "Modification of low density polyethylene (LDPE) by graft copolymerization with some acrylic monomers" *Polymer* **39** (1998) 193-201
115. K. Tashiro, R.S. Stein, S.L. Hsu "Cocrystallization and Phase Segregation of Polyethylene Blends. 1. Thermal and Vibrational Spectroscopic Study by Utilizing the Deuteration Technique" *Macromolecules* **25** (1992) 1801-1808
116. E. Borsig, A. Fiedlerová, K.G. Hauesler, R.M. Sambatra, G.H. Michler "Structure and properties of an interpenetrating polymer network-like system consisting of polystyrene-polyethylene: 1. Synthesis, elastomeric and thermoanalytical characterization" *Polymer* **34** (1993) 4787-4792

117. E. Borsig, A. Fiedlerová, K.G. Häusler, G.H. Michler, R. Greco "Structure and properties of polystyrene-polyethylene interpenetrating polymer network (IPN)-like systems" *Macromol. Symp.* **83** (1994) 147-156
118. R. Greco, M.F. Astarita, A. Fiedlerová, E. Borsig "Polystyrene-Polyethylene Interpenetrating-Like Networks: Influence of the Vinyl Network Cross-Linking Agent on IPN Properties" *Adv. Polym. Technol.* **13** (1994) 65-73
119. J. Tino, E. Borsig, Z. Hlousková, A. Fiedlerová "Study of Polystyrene-Polyethylene IPN System by the Spin Probe Method" *Polym. Int.* **35** (1994) 389-393
120. T.G. Fox *Bull. Am. Phys. Soc.* **1** (1956) 123