

# IVW - Schriftenreihe Band 13

Institut für Verbundwerkstoffe GmbH - Kaiserslautern

---

Nicolai Papke

Neue thermoplastische Elastomere mit  
co-kontinuierlicher Phasenstruktur auf  
Basis von Polyester / Elastomer Blends  
unter Verwendung gezielt chemisch  
funktionalisierter Elastomere

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Papke, Nicolai

Neue thermoplastische Elastomere mit co-kontinuierlicher Phasenstruktur auf Basis von Polyester / Elastomer Blends unter Verwendung gezielt chemisch funktionalisierter Elastomere / Nicolai Papke. – Kaiserslautern : IVW, 2000 (IVW-Schriftenreihe ; Bd. 13)  
Zugl.: Kaiserslautern, Univ., Diss., 2000  
ISBN 3-934930-09-3

Herausgeber: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH  
Erwin-Schrödinger-Straße  
Universität Kaiserslautern, Gebäude 58  
67663 Kaiserslautern

Verlag: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH

Druck: Universität Kaiserslautern  
ZBT – Abteilung Foto-Repro-Druck

D-386

© Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern 2000

Alle Rechte vorbehalten, auch das des auszugsweisen Nachdrucks, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe (Photographie, Mikroskopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und das der Übersetzung.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISSN 1615-021X  
ISBN 3-934930-09-3

**Neue thermoplastische Elastomere mit co-kontinuierlicher  
Phasenstruktur auf Basis von Polyester / Elastomer Blends  
unter Verwendung gezielt chemisch funktionalisierter  
Elastomere**

Vom Fachbereich für Maschinenbau und Verfahrenstechnik  
der Universität Kaiserslautern  
genehmigte Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

von

**Dipl.-Chem. Nicolai Papke**

aus Reutlingen

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 28. September 2000

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Neitzel

1. Berichterstatter: Prof. Dipl.-Ing. Dr. tech. Bart
2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. habil. Radusch
3. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Karger-Kocsis



**Meinen Eltern gewidmet**

**Alles ist unterschiedlich — selbst Unterschiede**

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 1997 bis Juni 2000 am Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (IVW) der Universität Kaiserslautern.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Neitzel möchte ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes und den Herren Prof. Dipl.-Ing. Dr. tech. Bart und Prof. Dr.-Ing. habil. Radusch für die Berichterstattung herzlich danken.

Für die umfangreiche Betreuung dieser Arbeit und die stetige Diskussionsbereitschaft möchte ich mich herzlich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. J. Karger-Kocsis bedanken.

Bei allen Mitarbeitern des Institut für Verbundwerkstoffe, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich mich hierfür bedanken.

Für die Hilfe bei der Durchführung der NMR-Messungen möchte ich mich bei Frau Anja Müller und Frau Hanna Ruzek vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, sowie bei Frau Ulla Anttila von der Helsinki University of Technology bedanken. Mein Dank gilt auch Frau Tatjana Schaible für die CHN-Elementanalysen (Universität Kaiserslautern).

Ein besonderer Dank gilt Herrn Teo Mihalceanu († Januar 2000) vom Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik der Universität Kaiserslautern für seine Hilfe bei den Extruderversuchen.

Für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projekts "Recycling of Postconsumer PET Bottles by Conversion into Thermoplastic Elastomers", REPETCOTE, (Inco-Copernicus Projekt PL 964056), möchte ich mich bei der Europäische Union bedanken.

Bei den Firmen Bayer AG, DuPont-Dow Elastomers, DuPont de Nemours, Elf Atochem, BASF, DOW, Mitsui Chemicals und Eastman möchte ich mich für die kostenneutralen Ausgangsmaterialien bedanken.

Bei Herrn Michael Hög möchte ich mich für den im Rahmen seiner Diplomarbeit geleisteten Beitrag bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Freunden und Bekannten für ihre Unterstützung im privaten Bereich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern für ihre stete und nie in Frage gestellte Bereitschaft mich zu unterstützen und meinem Bruder Götz für den familiären Zusammenhalt.

Abschließend möchte ich mich besonders herzlich bei Anja Müller bedanken für das großartige Geschenk ihrer bloßen Existenz. Insbesondere in der Endphase dieser Arbeit war Ihre Hilfe wertvoll wie nie...

## Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	.....	I
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	.....	II
<b>Kurzfassung</b>	.....	VI
<b>Abstact</b>	.....	VII
<b>Abkürzungen und Formelzeichen</b>	.....	IX
<b>1 Einleitung</b>	.....	1
<b>2 Grundlagen und Stand der Technik</b>	.....	3
<b>2.1 Polymerblends</b>	.....	3
<b>2.2 Funktionalisierung von Polymeren</b>	.....	5
2.2.1 Prozessbedingungen	.....	6
2.2.2 Die radikalische Pfropfung (Mechanismen, Monomere, Initiatoren)	.....	6
2.2.3 GMA modifizierte Polymere	.....	8
2.2.4 Analytik der GMA-modifizierten Polymere	.....	9
<b>2.3 Thermoplastische Elastomere</b>	.....	10
2.3.1 Dynamische Vulkanisate	.....	11
2.3.2 Co-kontinuierliche Phasenstrukturen	.....	13
2.3.3 Eigenschaften von TPE mit co-kontinuierlicher Phasenstruktur	.....	15
2.3.4 Technische Elastomere und Kunststoffe auf Polyesterbasis	.....	16
<b>3 Aufgabenstellung und Zielsetzung</b>	.....	19
<b>4 Experimenteller Teil</b>	.....	22
<b>4.1 Verwendete Materialien</b>	.....	22
4.1.1 Glycidylmethacrylat	.....	22
4.1.2 Initiatoren	.....	22
4.1.3 EP(D)M Kautschuke	.....	23
4.1.4 NBR-Kautschuke	.....	24
4.1.5 Weitere Kautschuke und kommerzielle Verträglichkeitsmacher	.....	25
4.1.6 Lineare Polyester	.....	26



4.1.7	Lösungsmittel .....	27
<b>4.2</b>	<b><i>Diskontinuierliche Versuchsführung</i></b> .....	<b>27</b>
4.2.1	Versuchsgeräte .....	27
4.2.1.1	<i>Brabender<sup>®</sup> Laborinnenmischer</i> .....	27
4.2.1.2	<i>Werner &amp; Pfleiderer Innenmischer</i> .....	28
4.2.2	GMA-Funktionalisierung .....	28
4.2.3	Melt Blending und reaktives Compoundieren .....	29
4.2.4	Dynamische Vulkanisation .....	30
<b>4.3</b>	<b><i>Kontinuierliche Versuchsführung</i></b> .....	<b>31</b>
4.3.1	Melt Blending und reaktives Compoundieren .....	32
<b>4.4</b>	<b><i>Charakterisierung der funktionalisierten Elastomere</i></b> .....	<b>33</b>
4.4.1	Trennverfahren von homopolymerisiertem und gepfropftem GMA .....	33
1.1.2	Bestimmung des GMA-Pfropfungsgrades mittels FTIR-Spektroskopie .....	33
4.4.2.1	<i>Messprinzip</i> .....	33
4.4.2.2	<i>FTIR Messungen der Elastomerfilme</i> .....	34
4.4.3	Bestimmung des Vernetzungsgrades .....	34
4.4.4	NMR-spektroskopische Untersuchungen .....	34
4.4.5	CHN-Elementanalyse .....	35
<b>4.5</b>	<b><i>Charakterisierung der Polymermischungen</i></b> .....	<b>35</b>
4.5.1	Herstellung der Probekörper .....	35
4.5.2	Mechanische Charakterisierung .....	36
4.5.2.1	<i>Zugversuch</i> .....	36
4.5.2.2	<i>Druckverformungsrest (DVR)</i> .....	36
4.5.2.3	<i>Shore Härte</i> .....	36
4.5.3	Dynamisch-mechanische Thermoanalyse (DMTA) .....	36
4.5.4	Differential-Enthalpie-Kalorimetrie (DSC) .....	37
4.5.5	Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) .....	37
4.5.6	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) .....	38
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b> .....	<b>39</b>
<b>5.1</b>	<b><i>GMA-Funktionalisierung der Elastomere</i></b> .....	<b>39</b>
5.1.1	Einfluss der Temperatur .....	39
5.1.2	Einfluss der Initiatorkonzentration .....	41
5.1.3	Einfluss der Initiatorart .....	43

<b>5.2</b>	<b><i>NMR-Charakterisierung der funktionalisierten Kautschuke</i></b> .....	43
5.2.1	EPDM .....	44
5.2.1.1	<i>Zusammensetzung des EPDM</i> .....	44
5.2.1.2	<i>Quantifizierung der gepfropften GMA-Menge</i> .....	44
5.2.2	EGMA .....	48
5.2.3	Nitrilkautschuk (NBR) .....	49
5.2.3.1	<sup>13</sup> C-NMR-Charakterisierung des NBR .....	49
5.2.3.2	<sup>1</sup> H-NMR des NBR .....	52
5.2.3.3	<sup>13</sup> C-NMR des NBR-2-g-GMA .....	53
5.2.3.4	<i>Zusammensetzung des Nitrilkautschuks</i> .....	54
5.2.3.5	<i>Quantifizierung der gepfropften GMA Menge am NBR</i> .....	56
<b>5.3</b>	<b><i>Korrelation von FTIR und <sup>1</sup>H-NMR spektroskopischen Daten für EP(D)M</i></b> .....	59
<b>5.4</b>	<b><i>Thermoplast / Elastomer Blends und thermoplastische Elastomere</i></b> .....	60
5.4.1	Einfluss der Zusammensetzung auf das Eigenschaftsprofil .....	61
5.4.2	Einfluss der Funktionalisierung .....	63
5.4.3	Einfluss der Verarbeitungsdauer .....	67
<b>5.5</b>	<b><i>Thermoplastische dynamische Vulkanisate (TDV)</i></b> .....	68
5.5.1	Prozessablauf .....	68
5.5.2	Einfluss der Elastomerauswahl .....	68
5.5.3	Einfluss der dynamischen Vulkanisation .....	72
<b>5.6</b>	<b><i>Thermoplast /Elastomer Blends mit unterschiedlichen Elastomersorten</i></b> .....	75
5.6.1	Diskontinuierlich hergestellte TPE .....	75
5.6.2	Kontinuierlich hergestellte TPE .....	77
5.6.2.1	<i>PET / NBR-2-g-GMA</i> .....	78
5.6.2.2	<i>PBT / NBR-2-g-GMA</i> .....	82
5.6.2.3	<i>PBT / EPDM-g-GMA</i> .....	85
5.6.3	Verwendung von recyceltem PET .....	87
<b>6</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b> .....	95
<b>6.1</b>	<b><i>Optimierung der GMA Pfropfungsreaktion</i></b> .....	95
6.1.1	Reaktionstemperatur .....	96
6.1.2	Initiatorkonzentration .....	97
6.1.3	Initiatorart .....	97
6.1.4	Weitere Einflüsse auf die Pfropfungsreaktion .....	98

6.1.5	Fazit.....	99
<b>6.2</b>	<b>Kalibrierung der FTIR-Pfropfungsgradbestimmung mittels <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie .....</b>	<b>99</b>
6.2.1	Gegenüberstellung der zwei Standardisierungskonzepte .....	100
6.2.2	Fazit.....	102
<b>6.3</b>	<b>Bewertung der NMR-spektroskopischen Ergebnisse von NBR-g-GMA .....</b>	<b>103</b>
6.3.1	Gegenüberstellung der verschiedenen Auswertungsmethoden .....	103
6.3.2	Reaktive Folgeprodukte .....	104
6.3.2.1	<sup>1</sup> H-NMR .....	105
6.3.2.2	<sup>13</sup> C-NMR ( <sup>13</sup> C <sub>E</sub> , DEPT).....	106
<b>6.4</b>	<b>Bewertung der dynamischen Vulkanisation in PET / Elastomer TPE (TDV) ..</b>	<b>108</b>
<b>6.5</b>	<b>Thermoplastische Elastomere mit co-kontinuierlicher Phasenstruktur .....</b>	<b>112</b>
6.5.1	Entstehung von IPN Strukturen .....	112
6.5.2	Eigene Elastomer-g-GMA vs. kommerzielle Verträglichkeitsmacher....	113
6.5.3	Kontinuierliche vs. diskontinuierliche Prozessführung .....	113
6.5.4	Einflüsse auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehung .....	114
6.5.4.1	Einflüsse der Elastomerkomponente .....	115
6.5.4.2	Einflüsse der Thermoplastkomponente .....	116
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>119</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>123</b>
<b>9</b>	<b>Liste der Veröffentlichungen .....</b>	<b>133</b>
<b>10</b>	<b>Liste der Diplom- und Studienarbeiten .....</b>	<b>134</b>

## Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von thermoplastischen Elastomeren (TPE) mit co-kontinuierlicher Phasenstruktur auf Basis von Polyester/Elastomer Blends. Die eingesetzten Elastomere wurden dazu gezielt chemisch funktionalisiert, um die Verträglichkeit mit den Polyestern zu verbessern.

Die Funktionalisierung der Elastomere wurde durch radikalisch initiierte Pfropfung von Glycidylmethacrylat (GMA) in der Schmelze erreicht. Anhand von Ergebnissen umfangreicher Untersuchungen an Ethylen/Propylen Copolymeren wurden die wesentlichen Einflussfaktoren auf die Produkteigenschaften, wie dem GMA-Pfropfungsgrad, dem Vernetzungsgrad und dem Anteil Nebenprodukte evaluiert und optimiert.

Zu diesem Zweck wurden entsprechende Analysewerkzeuge entwickelt und an das spezifische System angepasst. Durch Kombination von FTIR- und <sup>1</sup>H-NMR-Analysemethoden konnte eine normalisierte und allgemein auf Polymere mit Ethylenblocksequenzen anwendbare Kalibrierfunktion zur Bestimmung des GMA-Pfropfungsgrades entwickelt werden.

Weiterhin konnte das optimierte Funktionalisierungsverfahren erfolgreich auf andere Elastomere, wie Ethylen/Propylen/Dien Terpolymere (EPDM) und Nitrilkautschuke (NBR) übertragen werden.

Die funktionalisierten Elastomere wurden mit und ohne dynamische Vulkanisation mit Polyethylenterephthalat (PET) bzw. Polybutylenterephthalat (PBT) compoundingiert. Neben PET Neuware wurde auch PET Recyclat aus gebrauchtem Getränkeflaschenmaterial in die Untersuchungen mit einbezogen. Dabei konnten die mechanischen Eigenschaften der TPE nicht durch die dynamische Vulkanisation verbessert werden.

Die Blends wurden diskontinuierlich im Innenmischer und kontinuierlich im Doppelschneckenextruder reaktiv compoundingiert und anschließend mittels mechanischer, thermomechanischer, thermischer und morphologischer Untersuchungsmethoden charakterisiert.

Es zeigte sich, dass die GMA-funktionalisierten Elastomere deutlich verträglicher sind mit den Polyestern als nicht unfunktionalisierte Elastomere. Dies dokumentieren die feineren selbst-durchdringenden Phasenstrukturen, einhergehend mit höheren mechanischen Kennwerten.

Insbesondere GMA-gepfropfter Nitrilkautschuk mit hohem Acrylnitrilgehalt zeigte, auch verglichen mit kommerziellen Verträglichkeitsmachern, ein großes Potential in den hergestellten TPE.

Bei Verwendung von PET Recyclat konnten sehr gute mechanische Kennwerte erzielt werden. Damit stellen solche TPE eine interessante, wertschöpfende Recyclingoption für gebrauchtes PET Getränkeflaschenmaterial dar.

## Abstract

This thesis aimed at developing thermoplastic elastomers (TPE) with co-continuous phase structures based on polyester/elastomer blends. The employed elastomers were chemically functionalized in order to improve the compatibility with the polyesters.

The elastomers were melt functionalized by free-radical initiated grafting of glycidyl methacrylate (GMA). Major parameters of the grafting reaction affecting the grafting degree, the degree of crosslinking and the amount of undesired by-products were studied and optimized for an ethylene/propylene rubber system.

Suitable analytical tools were developed and adapted to characterize the GMA grafting degree. By combining FTIR and  $^1\text{H-NMR}$  techniques a normalized and universally applicable calibration function for the determination of the GMA grafting degree was established for polymers containing ethylene block sequences.

$^1\text{H-NMR}$  measurements evidenced that the epoxide rings of the grafted glycidyl methacrylate were not affected (i.e. ring opened) by the free-radical grafting reaction.

Increasing initiator concentration did not affect the total amount of polymerized GMA but shifted the ratio from grafted to homopolymerized GMA while increasing the crosslinking degree of the elastomer.

In order to achieve a high grafting degree the reaction temperature has to be adjusted as low as possible. Moreover the GMA loss due to evaporation is reduced, too. Even though GMA has a high melting point of  $189^\circ\text{C}$  it is highly volatile at lower temperatures.

The type of initiator proved to be a key parameter of the grafting reaction. All the investigated peroxides can be utilized for the grafting, but the grafted products differed significantly. For a certain type of peroxide no difference between liquid and solid types could be found.

The best grafting performance was reached by using 1,1-bis(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane. This was the only initiator that combined high grafting degrees with an extremely low gel content. Grafting yields of  $\sim 80\%$  were reached without using further coagents or comonomers. Surprisingly, this initiator is not customary used for grafting reactions.

Furthermore the optimized grafting method was successfully transferred to other elastomers, e.g. ethylene/propylene/diene terpolymers (EPDM) and nitrile rubbers (NBR).

NMR-analysis of the NBR-g-GMA revealed that the epoxide rings may react with the nitrile functions forming reactive oxazolines. A stereochemically controlled reaction pathway following Anti-Markoffnikoff rule was supposed for their formation.

The functionalized elastomers with and without dynamic curing were melt blended with poly(ethylene terephthalate) (PET) and poly(butylene terephthalate) (PBT). Beside typical virgin bottle grade PET material, discarded post-consumer softdrink bottle material was employed.

The reactive compounding of the blend was conducted both discontinuously using a batch mixer and continuously in a twin-screw extruder. The blends were characterized according to their mechanical, thermomechanical, thermal and morphological properties.

It was found that GMA functionalized rubber exhibits a much better compatibility towards polyesters than non-functionalized elastomers. This was evidenced by scanning electron microscopy (SEM) and the transmission electron microscopy (TEM) analysis. Improved compatibility was reflected in the formation of a finer dispersed co-continuous phase structure yielding a better mechanical performance.

By varying the blend composition ratio the region of co-continuous phase structures (IPN) was determined. Later, the blend composition was fixed at 50:50 wt.% polyester : elastomer. This composition yielded IPN structures in all examined blends and dynamic vulcanizates.

The technique of dynamic curing could not be adopted to the polyester/elastomer blends. The high melt temperatures for polyester processing were inappropriate for peroxidic curing systems. As a consequence a 2-step dynamic curing sequence was applied. In the first step a dynamic vulcanizate masterbatch using the functionalized elastomer along with a further elastomer was prepared. In the second step this masterbatch was blended with the polyesters. It turned out, that the mechanical performance of the TPE could not be improved by dynamic vulcanization.

All extruded and injection moulded TPE using the prior functionalized elastomers exhibited good mechanical performance. In particular GMA grafted nitrile rubbers with high acrylonitrile content performed very well and showed the capacity to compete with typical commercial ethylene/GMA copolymer grades.

Blends with recycled PET material showed outstanding mechanical performance. As a consequence the production of such TPE materials using discarded PET may be a value-added recycling option for post-consumer PET waste.

## Abkürzungen und Formelzeichen

### Abkürzungen

/A/	Acrylnitrileinheit
/C/	1,4-cis-Butadien
/T/	1,4-trans-Butadien
/V/	1,2-Butadien
CPE	Chloriertes Polyethylen
CPET	Copolyetherester elastomer
CSPE	Chlorosulfoniertes Polyethylen
DCP	Dicumylperoxid
DMTA	Dynamisch-mechanische Thermoanalyse
DSC	Differential-Enthalpie-Kalorimetrie
DVR	Druckverformungsrest
E/ $\alpha$ O	Ethylen/ $\alpha$ -Olefin Copolymer
EGMA	Ethylen/Glycidylmethacrylat Copolymer
ENB	Ethylennorbornen
EP(D)M	Gruppe der Ethylen/Propylen Copolymere und Ethylen/Propylen/Dien Terpolymere
EPDM	Ethylen/Propylen/Dien Terpolymer
EPE	Polyethylen ultraniedriger Dichte
EPM, EPR	Ethylen/Propylen Copolymer
FTIR	Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie
GMA	Glycidylmethacrylat
HNBR	hydrierter Nitrilkautschuk
I•	Initiatorradikal
IMIX	Vormischung aus Peroxid und Elastomer
IPN	Selbstdurchdringende Netzwerkstruktur (Interpenetrating Network)
iPP	isotaktisches Polypropylen
IR	Infrarot
LDPE	Polyethylen niedriger Dichte
LM	Lösungsmittel
M•	Monomerradikal
MAH	Maleinsäureanhydrid
MFD	Fließrichtung der Schmelze (Melt Flow Direction)
MFI	Schmelzindex (Melt Flow Index)
NBR	Nitrilkautschuk
NMR	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie

PA	Polyamid
PBT	Polybutylenterephthalat
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PET-recycl	PET Recyclingware
PET-TDV	Compound aus PRE-BLEND-TDV und PET
PET-virgin	PET Neuware
PGMA	GMA Homopolymer
PP	Polypropylen
PRE-BLEND-TDV	Dynamisches Vulkanisat aus dem Elastomer und einem Plastomer (nicht PET)
REM	Rasterelektronenspektroskopie
rpm	Umdrehungen pro Minute
SBR	Styrol/Butadien Kautschuk
SEBS	Styrol/Ethylen/Butylen/Styrol Copolymer
TDV	Thermoplastische dynamische Vulkanisate
TEM	Transmissionselektronenspektroskopie
TPE	Thermoplastisches Elastomer
TPE-E	Thermoplastisches Copolyester Elastomer
TPE-O	Thermoplastisches Polyolefin Elastomer
TPE-S	Thermoplastisches Polystyrol Elastomer
TPE-V	dynamisch vulkanisiertes thermoplastisches Polyolefin Elastomer
Tri-101	2,5-Bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan (Trigonox 101)
Tri-239	Cumylhydroperoxid (Trigonox 239)
Tri-29	1,1-Bis(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (Trigonox 29 B90)
Tri-C	Tert-butylperoxybenzoat (Trigonox C)
Tri-T	Tert-Butylcumylperoxid (Trigonox T)
ZSE	Zweischneckenextruder

### Formelzeichen lateinische Buchstaben

$a_i$	[ $\mu\text{m}$ ]	Durchmesser der dispergierten Partikel $i$
$A_n$		integrale Absorption im Spektrum an der Stelle $n$
$A_{n \text{ kor}}$		um einen bestimmten Betrag korrigierte integrale Absorption
$c$	[mol/l]	Konzentration der absorbierenden Spezies
Gew. %		Gewichtsanteil in Prozent
$I$		Strahlungsintensität
$K_\eta$		Viskositätsquotient
$l/d$		Verhältnis von Länge und Durchmesser bei Extruderschnecken



$M(X)$	[g/mol]	Molekulargewicht der Komponente X
$M_n$	[mol <sup>-1</sup> ]	Molekulargewicht nach Monomereinheiten
$M_w$	[g/mol]	mittleres Molekulargewicht
$n(X)$	[mol]	Stoffmenge der Komponente X
$N_i$		Polymerisationsgrad der Komponente i
$ E^* $	[MPa]	Betrag des komplexen Modul
$R$	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	allgemeine Gaskonstante
$T$	[°C]	Temperatur
$\tan\delta$		Verlustfaktor
$T_{cf}$	[°C]	Kritische Temperatur
$T_g$	[°C]	Glasübergangstemperatur
$T_{RX}$	[°C]	Relaxationstemperatur
$T_{SM}$	[°C]	Schmelztemperatur
$T_{VK}$	[°C]	Vorkristallisationstemperatur
$V$	[ml]	Gesamtprobenvolumen

### Formelzeichen griechische Buchstaben

$\varepsilon$	[1000 cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> ]	Extinktionskoeffizient
$\nu$	[cm <sup>-1</sup> ]	Wellenzahl
$\Delta G_{mix}$	[J]	Freie Mischungsenergie
$\nu_i$	[ml mol <sup>-1</sup> ]	spezifisches Molvolumen der Komponente i
$\Delta$		Differenz zweier Werte
$\varepsilon_M$	[%]	Zugdehnung
$\eta_i$	[Pa s]	Viskosität der Komponente i
$\sigma_M$	[MPa]	Zugspannung

### Weitere Symbole

$\parallel$	parallel zu
$\perp$	senkrecht auf



## 1 Einleitung

Thermoplastische Elastomere (TPE) sind heutzutage als vielfältig einsetzbare Polymerwerkstoffe nicht mehr wegzudenken. Der weltweite Bedarf für TPE wird im Jahr 2000 bei etwa 1.5 Mio. Tonnen liegen [1]. Damit nehmen die TPE einen Marktanteil von ~10% im Bereich der technischen Elastomere ein. Des Weiteren wächst dieser Marktanteil mit bis zu 9%, verglichen mit konventionellen Elastomeren und Gummis, dynamischer an [2]. Einer der wichtigsten Gründe für diesen Erfolg liegt darin, dass die TPE viele Eigenschaften von konventionellen Elastomeren mit den Vorteilen der thermoplastischen Verarbeitbarkeit vereinigen. Nur so sind niedrige Stückkosten und hohe Durchsätze für Bauteile erreichbar. Außerdem können TPE wiederholt verarbeitet und formgegeben werden. Prinzipiell lassen sich die TPE in zwei Hauptklassen unterteilen: Blockcopolymere und Polymerblends.

Einen interessanten Teilbereich stellen dabei die hochwertigen, elastischen Konstruktionswerkstoffe dar. Traditionell belegen dieses Marktsegment die Copolyester TPE (TPE-E), die wichtige Eigenschaften hochbeanspruchbarer Elastomere und flexibler Kunststoffe in sich vereinigen. Neben hoher Zähigkeit und Biegsamkeit zeichnen sie sich auch durch vergleichsweise hohe Servicetemperaturen aus. Einen echten Klassiker in diesem Bereich stellt HYTREL<sup>®</sup> von DuPont dar. Dabei handelt es sich um ein Blockcopolymer, bei dem die Polymerkette aus harten, kristallinen Polybutylenterephthalat Segmenten (PBT) und weichen, amorphen Polyetherglycol Segmenten aufgebaut ist. Das Weichsegment stellt die Matrix, während die Hartsegmente die Knotenpunkte eines thermoreversiblen Netzwerkes ausbilden.

Polymerblend TPE bestehen in der Regel aus einer Elastomer- und einer Thermoplastkomponente. Typische Vertreter sind die TPE auf Polyolefinbasis (TPE-O), die aus Ethylen/Propylen/(Dien) Elastomeren und Polypropylen (PP) bestehen. Wichtiger Vorteil der TPE-O ist, dass sie aus vielen existierenden Materialkombinationen herstellbar sind. Ein wichtiger Unterschied liegt in der Morphologie. Die höherschmelzende Thermoplastkomponente stellt hier die Matrix, während das Elastomer möglichst fein verteilt wird. Um die Morphologien zu stabilisieren und z.B. die Rückstelleigenschaften zu verbessern, wird das Elastomer (teil-)vernetzt. Den besten Weg dies zu realisieren stellt die dynamische Vulkanisation dar. Dabei wird das Elastomer unter starker Schereinwirkung während der Schmelzverarbeitung simultan "dynamisch" vernetzt und dispergiert. Mit den TPE-O lassen sich sehr gute Materialeigenschaften erzielen, typischerweise aber nicht höhere Servicetemperaturen (Abbildung 1.1)

Diese Lücke könnte mit Blends oder dynamischen Vulkanisaten (TDV) auf Polyester/Elastomer Basis geschlossen werden.

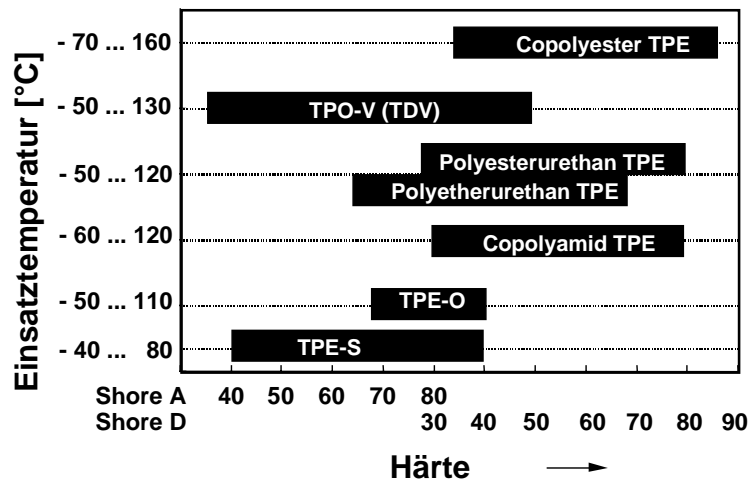


Abbildung 1.1 Übersicht der Einsatztemperaturen von TPE (aus [3])

Polyester weisen allgemein eine schlechte Mischbarkeit mit den üblichen Olefinelastomeren auf. Um gute mechanische Eigenschaften der Blends zu erreichen kommt den Phasengrenzflächen eine wichtige Bedeutung zu, da der Kraftfluss über die Grenzflächen hinweg verläuft. Die Verträglichkeit der Blendkomponenten kann verbessert werden, indem die Grenzflächenspannung abgesenkt und die Haftung der Phasen aneinander erhöht wird. Dies erzielt man meist durch den Einsatz von Verträglichkeitsmachern. Eine interessante Alternative dazu stellt die *in-situ* Verträglichkeitsmachung dar. Hier wird erst beim Blendvorgang der Verträglichkeitsmacher durch chemische Reaktion an der Phasengrenze erzeugt. Anstatt nach neuen polymerisierbaren Monomeren zu forschen, kann auf einfache und kostengünstige Weise die gewünschte Eigenschaft erzielt werden. Dazu wird meist eine der Komponenten so modifiziert, dass diese chemische Ankopplung möglich wird. Man bezeichnet dies als Funktionalisierung der Polymere.

Das Thema dieser Arbeit ist die Herstellung von TPE mit co-kontinuierlicher Phasenstruktur auf Basis von Polyester / Elastomer Blends unter Verwendung gezielt chemisch funktionalisierter Elastomere. Damit gliedert sich die vorliegende Arbeit in zwei große Themenbereiche: Im ersten Teil wird versucht ein Verfahren zu entwickeln, mit dem das eingesetzte Elastomer gezielt chemisch funktionalisiert werden kann. Dieses Verfahren gilt es zu optimieren und möglichst zu generalisieren, um es leicht auf weitere Elastomere übertragbar zu machen. Im zweiten Teil sollen die hergestellten funktionalisierten Elastomere ihr Potential in Polyester / Elastomer Blends oder dynamischen Vulkanisaten unter Beweis stellen.

Im folgenden Kapitel soll zunächst der Stand der Technik zum Modifizieren von Polymeren, zu Polymerblends bzw. TDV und zur Marktsituation beleuchtet werden. Die Folgerungen daraus führen anschließend zur Aufgabenstellung dieser Arbeit.

## 2 Grundlagen und Stand der Technik

### 2.1 Polymerblends

Die treibende Kraft hinter der rasanten Zunahme in der Verwendung von Polymermischungen liegt in den hohen Kosten neue polymere Werkstoffe direkt zu synthetisieren. Dabei sind die anvisierten Materialeigenschaften der Blends mehr als die Summe der Eigenschaften der Einzelkomponenten. Die Mehrzahl der möglichen Blends sind thermodynamisch nicht mischbar [4, 5] und zeigen häufig schlechte mechanische Eigenschaften und instabile Morphologien. Deshalb ist es notwendig sich näher mit der Verträglichkeit der Blendbestandteile zu befassen. Traditionell werden zur Erhöhung der Verträglichkeit Block- oder Pfropfcopolymere verwendet [6, 7]. Mangels Verfügbarkeit von hochspeziellen, an das jeweilige Mischungssystem angepassten, kommerziellen Verträglichkeitsmachern auf Basis direkt synthetisierter Copolymere, nehmen die *in-situ* erzeugten Verträglichkeitsmacher einen wichtigen Platz ein [8]. Heutzutage sind eine Reihe von kommerziellen, reaktiv *in-situ* verträglich gemachter Blends auf dem Markt [9] erfolgreich. Eines der bekanntesten Produkte ist DuPonts "super-zähes" Nylon [10]. Hier wird zunächst Maleinsäureanhydrid (MAH) auf Ethylen/Propylen/Dien Kautschuk (EPDM) aufgepfropft und anschließend reaktiv mit Nylon compoundiert, wobei die terminalen Aminfunktionen mit dem MAH beim Schmelzmischen reagieren.

Um das Konzept die Verträglichkeitsverbesserung verstehen zu können, ist es hilfreich ein prinzipielles Verständnis der Phasentstehung in Polymermischungen zu erzeugen. Die für Polymermischungen geltenden thermodynamischen Zusammenhänge sind mit denen kleiner Moleküle im Wesentlichen identisch. Die früheste Theorie über die Thermodynamik von Polymermischungen (Blends und Lösungen) geht auf Flory, Huggins und Staverman zurück [11]. Die Hauptgleichung für die Freie Mischungsenthalpie zweier Polymere beschreibt die Flory-Huggins-Staverman-Theorie (wobei  $V$ : Gesamtprobenvolumen;  $R$ : allgemeine Gaskonstante;  $T$ : Temperatur in Kelvin;  $N_i$ : Polymerisationsgrad der Komponente  $i$ ;  $\Phi_i$ : Volumenanteil der Komponente  $i$ ;  $v_i$ : spezifisches Molvolumen der Komponente  $i$ ;  $\chi$ : Flory-Wechselwirkungskonstante;  $v$ : definiert als  $\sqrt{v_1 \cdot v_2}$ ) mit:

$$\frac{\Delta G_{mix}}{VRT} = \frac{\Phi_1}{v_1 N_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{v_2 N_2} \ln \Phi_2 + \Phi_1 \Phi_2 \frac{\chi}{v} \quad (2.1)$$

Der entscheidende Unterschied zu Mischungen kleiner Moleküle ist gut erkennbar. Da die meisten interessierenden Polymere Polymerisationsgrade von weit über 100 aufweisen, sind die ersten beiden, die Mischungsentropie repräsentierenden Terme, sehr klein. Hingegen sind die Wechselwirkungen zwischen den Polymeren ähnlich derer für kleine Moleküle. Meist resultieren daraus positive Mischungsenthalpien. Der Grund dafür, dass kleine Moleküle dennoch über weite Temperatur- und Zusammensetzungsbereiche gut mischbar sind, Polymere hingegen nicht, liegt

vor allem in der unterschiedlichen Mischungsentropie. Diese ist für kleine Moleküle hoch, für Polymere hingegen sehr niedrig. Nachfolgend sollen kurz zwei weitere wichtige Begriffe erläutert werden.

**Mischbarkeit:** Unter dem Begriff Mischbarkeit versteht man das Selbe wie unter thermodynamischer Löslichkeit, d.h. zwei Polymere sind mischbar ineinander, wenn die Freie Mischungsenthalpie  $\Delta G_{\text{mix}} \leq 0$  ist. Diese hängt von der chemischen Struktur des Polymers (z.B. Molekulargewicht, Polymerzusammensetzung, ...), sowie von thermodynamischen Parametern, wie Temperatur, Druck und der Mischungszusammensetzung, ab. Eine wichtige Fragestellung hierbei ist, wie weit ein System von der Mischbarkeit der Komponenten entfernt ist.

**Verträglichkeit:** Während die Mischbarkeit eine reine thermodynamische Größe ( $\Delta G_{\text{mix}} \leq 0$ ) ist, versteht man unter der Verträglichkeit eher eine relative Aussage. So können Mischungen mehr oder weniger "gut" mischbar sein. Wie verträglich genau unmischbare Systeme sind, wird auch von der beabsichtigten Anwendung der Mischung bestimmt. Das heißt, höchste Verträglichkeit, nämlich vollständige Mischbarkeit, bedeutet nicht immer die besten mechanischen Werkstoffeigenschaften. In vielen Fällen ist gerade ein gewisser Grad an Phasentrennung wesentlich für die erwünschten mechanischen Eigenschaften notwendig. Ziel hier ist eine "kontrollierte Phasenseparation".

Wie zuvor beschrieben ist gerade die Größe der Polymermoleküle für die Unmischbarkeit von Polymeren verantwortlich. Des Weiteren bewirkt das hohe Molekulargewicht langsamere dynamische Vorgänge, wie hohe Viskositäten und langsame Diffusion der Makromoleküle ( $D \approx 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ , [12]). Deshalb verläuft die Phasentrennung der unmischbaren Phasen sehr langsam. In den meisten Fällen erreichen die Phasen nicht makromolekulare Größe, sondern wachsen im Zeitraum von Wochen bis zu Größen von einigen Mikrometern an.

Ein Konzept die Verträglichkeit der Phasen zu verbessern ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Ein Copolymer, bestehend aus Bereichen, die zu den jeweiligen Phase eine hohe Affinität und damit Mischbarkeit aufweisen überbrückt, als "makromolekulares Tensid" die Phasengrenzfläche [13, 14]. Auf diese Weise wird die Phasengrenzflächenspannung reduziert und die Haftung der Phasen aneinander erhöht [13]. Gleichzeitig wird die Agglomeration der Phasen kinetisch gehemmt. Typischerweise werden Block- oder Pfropfcopolymere eingesetzt.

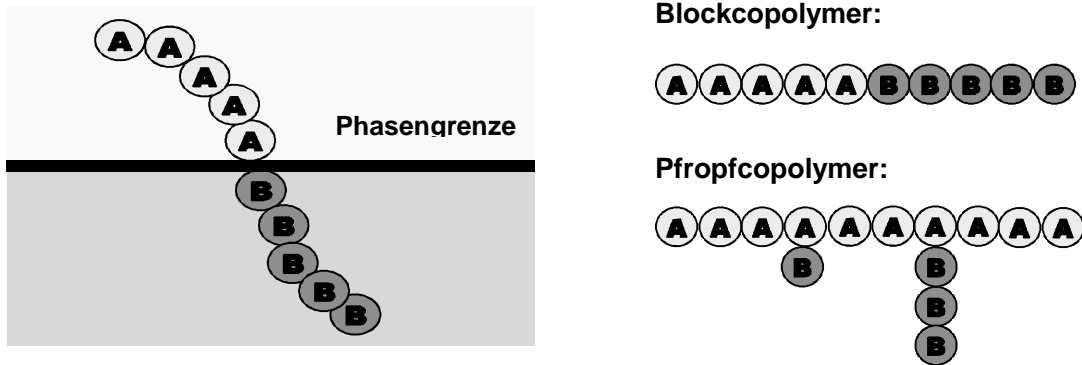


Abbildung 2.1 Verbesserung der Verträglichkeit in Polymerphasen (schematisch)

Eine interessante Alternative zur Verwendung von fertigen Verträglichkeitsmachern ist, diese in-situ, d.h. während des Schmelzmischens durch chemische Reaktion geeignet funktionalisierter Polymerkomponenten erst an der Phasengrenze zu erzeugen. Diese Methode ist deshalb besonders effektiv, da die Verträglichkeitsmacher an der Stelle erzeugt werden, an der sie benötigt werden, nämlich der Phasengrenzfläche.

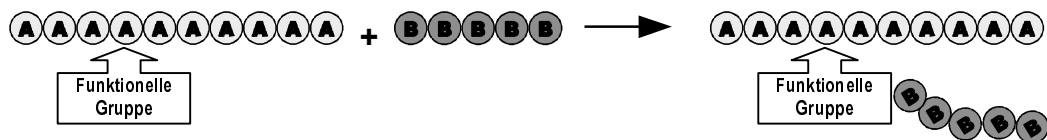


Abbildung 2.2 In-situ Verträglichkeitsmachung (schematisch)

Um die Methode der in-situ Verträglichkeitsmachung in Polymerblends anwenden zu können, ist es notwendig, geeignet funktionalisierte Polymerkomponenten verfügbar zu machen.

## 2.2 Funktionalisierung von Polymeren

Polymere können auf verschiedenste Weisen funktionalisiert werden. Eine der wichtigsten Methoden ist die radikalisch initiierte Aufpfropfung von reaktiven Monomeren. Es ist die älteste, am breitesten eingesetzte und vermutlich kostengünstigste Funktionalisierungsmethode [15]. Ein weiterer Vorteil liegt in der Verwendung von Innenmischern und Extrudern als chemische "Reaktoren". Hierin können die Reaktionen ohne Anwendung von Lösungsmitteln direkt in der Polymerschmelze durchgeführt werden [15]. Die umfassendsten Literaturübersichten dazu stammen von Xanthos [16] und Al-Malaika [17]. Wichtige Übersichtsartikel jüngerer Zeit stammen von Moad [18] und Jois [19].

### **2.2.1 Prozessbedingungen**

Mit äußerster Vorsicht können die Bedingungen zweier Herstellungsprozesse in unterschiedlichen "Reaktoren" miteinander verglichen werden. Dies selbst dann, wenn die Prozessparameter identisch sind [18]. Die innerhalb der Schmelze gefundenen lokalen Scherraten und Temperaturen können deutlich von den eingestellten Parametervorgaben differieren. Der "Pfropfungserfolg" wird meist anhand des erzielten Pfropfungsgrades ermittelt. Um den Pfropfungsgrad zu maximieren, die Nebenreaktionen möglichst zu unterdrücken und weitere Eigenschaften des Produkts zu kontrollieren ist es notwendig, eine Vielzahl von unabhängigen Prozessparametern zu optimieren. Unter anderem sind dies die Effektivität des Mischvorgangs (Rotorgeschwindigkeiten, Design der Rotoren oder Extruderschnecken), die Temperatur (höhere Temperaturen begünstigen die Polymerdegradation und beschleunigen den Initiatorzerfall), der Druck, die Verweilzeiten, der eingesetzte Polymertyp (rheologische Eigenschaften, Molekulargewicht ( $M_w$ )), die reaktiven Monomere (Typ, Konzentration, Löslichkeit in der Schmelze), der Initiator (Typ, Zerfallskinetik, Konzentration, Abstraktionseffizienz für Wasserstoffe) und eventuell die Verwendung spezieller Koagenzien. Bis heute existiert keine umfassende, systematische Studie dieser Parameter und ihrer Zusammenhänge [20].

### **2.2.2 Die radikalische Pfropfung (Mechanismen, Monomere, Initiatoren)**

Als Initiatoren für die radikalische Pfropfung können Luftsauerstoff, ionisierende Strahlung oder, wie am häufigsten praktiziert, organische Peroxide verwendet werden. Die organischen Peroxide  $R-O-O-R'$  zerfallen bei den entsprechenden Temperaturen durch heterolytischen Bindungsbruch zwischen den beiden Sauerstoffatomen. Die entstandenen freien Radikale enthalten ein ungepaartes freies Elektron  $R-O\bullet$  und sind deshalb sehr reaktive Zwischenstufen mit kurzen Lebenszeiten. Die Halbwertszeiten liegen in einer Größenordnung von  $t_{1/2} < 10^{-3}s$  [21]. Der thermisch induzierte Zerfall von Peroxiden folgt im Idealfall einer Kinetik erster Ordnung (inertes Lösungsmittel, sehr hohe Verdünnung). Typische Aktivierungsenergien von organischen Peroxiden liegen zwischen 100-150 kJ/mol [22].

Wong et al. [23] kam zu dem Ergebnis, dass Peroxide mit kurzen Halbwertszeiten höhere Pfropfungsraten und weniger Nebenreaktionen bewirken. Im weiteren Verlauf abstrahieren die Initiatorradikale Wasserstoffe von der Polymerkette – es kommt zur Bildung von Makroradikalen. Welcher Wasserstoff durch die Primärradikale vom Polymer abstrahiert wird, hängt hauptsächlich von den C-H-Bindungsenergien ab. Je niedriger die Bindungsenergien, desto leichter wird Wasserstoff abstrahiert. Ein Vergleich verdeutlicht die Größenordnungen (Tabelle 2.1) [24].



Tabelle 2.1 Übersicht: C–H Bindungsenergien (aus [24])

R = -CH <sub>3</sub>	R-CH <sub>2</sub> -H	R <sub>2</sub> CH-H	R <sub>3</sub> C-H	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -H
ΔH in kJ/mol	406	395	380	355

Einmal gebildete Makroradikale können auf drei verschiedenen Wegen weiterreagieren: Pfropfungsreaktion des Monomer (A), Vernetzungsreaktion (B) und Kettenspaltungsreaktion (Disproportionierung) (C). Reaktionsweg (A) wird als der bevorzugte Weg angesehen, (B) und (C) als unerwünschte Nebenreaktionen. Darüber hinaus kann ein Primärradikal auch zur Homopolymerisation des Monomers führen (D). Auch diese Nebenreaktion ist nicht erwünscht. Eine der wesentlichen Herausforderungen bei Pfropfungsreaktionen ist es, die Reaktionsbedingungen so zu kontrollieren, dass der gewünschte Reaktionsweg maximal favorisiert wird und ein "optimales" Produkt entsteht. Zahlreiche Arbeiten belegen, dass Versuche die Ausbeute zu verbessern nicht durch simples Erhöhen der Initiatormenge erreicht werden können, sondern im Gegenteil gerade Nebenreaktionen begünstigen [15, 23]. Die möglichen Reaktionswege sind schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt.

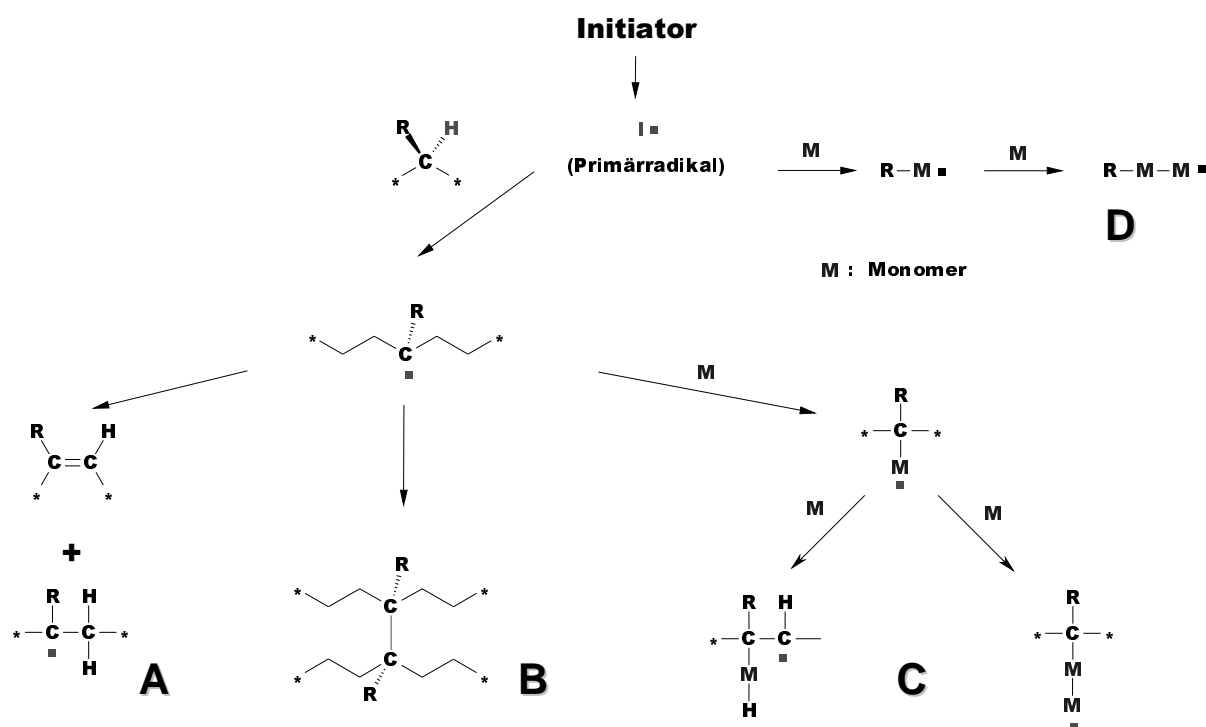


Abbildung 2.3 Reaktionswege der radikalischen Pfropfung: (A) Disproportionierung, (B) Vernetzung, (C) Pfropfung, (D) Homopolymerisation

Typische eingesetzte Monomere [18, 25] sind MAH, Maleinsäure, Dibutylmaleat, 1-substituierte Vinylsilane, Styrol und Oxazoline. In der jüngsten Vergangenheit findet Glycidylmethacrylat (GMA) immer stärkere Beachtung. In der vorliegenden Arbeit wird deshalb GMA verwendet. Dies liegt einerseits an seinem polaren Charakter, vor allem aber an den hochreaktiven

Epoxidfunktionen. Sie können mit einer Vielzahl von Endgruppen, wie z.B. Carbonsäuren, Amiden und Hydroxiden reagieren und dabei chemische Bindungen ausbilden.

### **2.2.3 GMA modifizierte Polymere**

Bereits 1982 konnte Gallucci et al. erfolgreich GMA in Lösung auf Polyethylen (PE) aufpfropfen [26]. Die gefundenen Ausbeuten waren mit bis zu 70% sehr hoch. Erstaunlicherweise konnte unter identischen Bedingungen kein GMA auf PP aufgefropft werden. Pratt und Phadke untersuchten die GMA-Pfropfung auf PE und EPDM in Lösung (Hexan) und in der Schmelze [27]. Sie stellten identische Ergebnisse von Schmelze- und Lösungsfunktionalisierung fest.

Sun et. al. beschreiben in zahlreichen Artikeln die Pfropfung von GMA auf PP in der Schmelze [28, 29]. Die Reaktionen wurden sowohl in einem Innenmischer, als auch im Zweischnellenextruder durchgeführt. Das eingesetzte PP wurde dafür vor der eigentlichen Reaktion mehrere Stunden mit monomerem GMA getränkt und anschließend zur Reaktion gebracht. Als Quelle für freie Radikale diente 1,3-bis(*tert*-butylperoxyisopropyl)benzol. Sun et. al. beschreiben die Ausbeuten der GMA-Pfropfung auf PP als sehr gering. Die GMA-Pfropfungsgrade für PP liegen stets unterhalb 20%. Verantwortlich dafür machten sie die geringe Reaktivität der GMA-Moleküle gegenüber den PP-Makroradikalen. Untersuchungen anderer Autoren, wie Liu et. al. [30], Wong et al. [23] bestätigen diese Aussagen.

Um die Ausbeuten zu erhöhen und den gewünschten Reaktionsweg zu kanalisieren, sind auch sog. Koagenzien (z.B. Styrol als Comonomer) verwendet worden [15, 25]. Die Idee dahinter ist, dass die Koagenzien sowohl effektive Makroradikalfänger sind, als auch eine höhere Reaktivität gegenüber den zu pfropfenden Monomeren aufweisen, als diese gegenüber den Makroprimärradikalen direkt haben. Die Reaktivität gegenüber PP-Makroradikalen liegt von Styrol ca. dreifach höher, als von GMA [29]. Die entstandenen Styrolmakroradikale reagieren ca. 2,4-mal schneller mit GMA als GMA-Makroradikale mit GMA [31]. Auf diese Weise wird GMA nicht direkt auf die Polymerkette, sondern über das Mittlermonomer Styrol an den gepfropften Polymerrücken angehängt. Weiter konnte gezeigt werden, dass die GMA-Pfropfung nicht diffusionskontrolliert abläuft. Sie hängt wesentlich von der Konzentration der Primärradikale ab. Diese wiederum korreliert direkt mit der zugegebenen Menge Initiator. Höhere GMA-Pfropfungsraten erzielten die Autoren bei höheren GMA-Zugabemengen. Die Pfropfungsraten steigen bis zu einem Plateauwert an und können von dort selbst durch erneute Zugabe von GMA nicht gesteigert werden. Eine Erhöhung der Initiatormenge verbessert zwar die Pfropfungsrate, führt dabei aber auch zu einer unerwünschten Kettendegradierung. Dies äußert sich in einem drastischen Abfall des Schmelzindex MFI.

Ähnlich wie bei PP stellt sich die Pfropfung von GMA auf EPR dar, wie sie von Zhang et. al. [32] beschrieben wird. Der im gepfropften EPR (EPR-g-GMA) gefundene Pfropfungsgrad zeigt sich von der Monomerzugabemenge und der Initiatorkonzentration abhängig. Höhere GMA-

Pfropfungsraten erzielt man durch erhöhte GMA Zugabemengen. Dabei konkurrieren die Pfropfungs- und die Kettenabbaureaktion miteinander. Wieder zeigen sich die PP-Einheiten für den Kettenabbau verantwortlich. Höhere Dosen des Initiators lassen auch hier den Schmelzindex MFI drastisch absinken.

Der Parameter Initiatorart wird bei den meisten Untersuchungen nicht ausreichend berücksichtigt. Meist werden für die Pfropfungen die selben Initiatoren eingesetzt (Dicumylperoxid, 2,5-Bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan). Jüngere Arbeiten von Huang et al. [33] belegen, dass die "richtige" Auswahl des Initiatorstyps einen hohen Einfluss auf den Pfropfungsgrad innerhalb des verwendeten Systems ausübt. Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit eine Vielzahl verschiedener Initiatorsysteme sowohl fest, als auch flüssig untersucht. Dabei ist es insbesondere vor dem Hintergrund zu sehen, dass eine Optimierung dieses Parameters eventuell die Verwendung eines Koagens oder Comonomer zur Realisierung hoher Ausbeuten und Pfropfungsgrade nicht notwendig erscheinen lässt.

Weiterhin fällt auf, dass die GMA-Funktionalisierung beinahe ausschließlich auf unpolare Polyolefine beschränkt ist. Betrachtet man die Patentliteratur findet man Patente von Michel [34] und Togo [35], die beide PP-g-GMA nach verschiedenen Verfahren hergestellt schützen. Damit wird ein weiteres Ziel dieser Arbeit klarer: Das Verfahren soll auf weitere Nichtpolyolefine übertragen werden.

#### **2.2.4 Analytik der GMA-modifizierten Polymere**

Gerade um die Pfropfungsbedingungen zu evaluieren und dann gegebenenfalls zu optimieren ist es notwendig, auf eine verlässliche, quantitative Analytik zurückgreifen zu können. Prinzipiell ist bei der Analyse der GMA-gepfropften Polymere zu berücksichtigen, dass die Anzahl durch Pfropfung neu eingefügter Einheiten im Vergleich zu den Monomereinheiten des Polymerrückens gering ist. Typische Funktionalisierungen liegen in der Größenordnung von 0,1-2 mol%. Dies entspricht nur etwa fünf Molekülen pro Polymerkette bei der Annahme eines Molekulargewichts von  $M_n \approx 20000-40000$  [18]. Ein weiteres Problem stellt die geringe Löslichkeit der meisten Polyolefine, speziell von PP und PE, in gängigen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur dar.

In der Literatur werden verschiedene Methoden zur Bestimmung des Pfropfungsgrades beschrieben, darunter die Fourier-transformierte Infrarot Spektroskopie (FTIR), Titrationsmethoden, Elementanalysen [36] und Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR) [37, 38].

Bei der Titration beruht die Bestimmung auf einer hydrolytischen Öffnung der Epoxidfunktionen des GMA [32, 39]. Leider hat diese Methode wesentliche Nachteile. Sie liefert zum Teil schlecht reproduzierbare Ergebnisse aufgrund der auftretenden Phasenseparation zwischen wässriger und organischer Phase. Damit wird der Endpunkt nicht eindeutig detektierbar. Darüber hinaus ist GMA stark flüchtig.

Die am weitesten verbreitete Bestimmungsmethode ist die FTIR-Spektroskopie [40, 41]. Sie zeichnet sich durch einen vergleichsweise geringen zeitlichen und apparativen Aufwand aus. Vermessen werden verpresste Filme. Dabei werden meist sogenannte "vorangefertigte" Kalibrierfunktionen angewendet. Darunter werden Mischungen definierter Zusammensetzung des Monomers [29] oder strukturell ähnlicher Moleküle gleicher charakteristischer Absorptionssignale verstanden. Da die Bestimmung des Pflopfungsgrades mittels FTIR Spektroskopie nur eine quantitative Relativbestimmungsmethode darstellt, ist eine Eichung der FTIR Bestimmung notwendig (nähere Details in Kapitel 3.4.2).

Die NMR-Spektroskopie hat gegenüber den meisten Bestimmungsmethoden einige Vorteile. Die hervorgerufenen chemischen Verschiebungen sind hoch spezifisch und die Signalintensitäten sind proportional zur sie hervorrufenden Spezies. Allerdings leidet die Aussagekraft bisweilen an stark verbreiterten, superpositionierten Banden. Weiterhin ist die quantitative Nachweisgrenze des NMR limitiert. Nachteilig ist der hohe apparative Aufwand, insbesondere dann, wenn die Polymere schlecht in Lösung vermessbar sind. Deshalb wird es in der Literatur an und für sich nicht für GMA-gepfropfte Polymere angewendet.

Trotz aller bisher beschriebener Bestimmungsmethoden gibt es einen Bedarf an eindeutigen, reproduzierbaren und exakten Analysewerkzeugen für die Bestimmung des GMA-Pflopfungsgrades in Elastomeren. In dieser Arbeit sollen diese entwickelt bzw. verfeinert werden. Die relativen, quantitativen Bestimmungen des FTIR sollen mit Hilfe von NMR Messungen geeicht werden. Dabei ist erklärtes Ziel eine normalisierte und damit universell anwendbare Eichfunktion für EP(D)M-g-GMA unterschiedlicher Zusammensetzungen zu generieren.

### 2.3 Thermoplastische Elastomere

Thermoplastische Elastomere (TPE) auf Basis von Thermoplast-/Elastomer-Zusammensetzungen haben in den vergangenen Jahren zunehmend technische Bedeutung gewonnen [42, 43]. Dabei vereinigen sie viele Eigenschaften von Elastomeren mit den Vorteilen der thermoplastischen Verarbeitbarkeit [44]. Die TPE gehen auf F&E Aktivitäten von zähmodifizierten Thermoplasten, vor allem von elastomermodifiziertem (z.B. mit EPR) isotaktischem Polypropylen (iPP) zurück [3]. Um die Morphologie zu stabilisieren und die Agglomeration der Phasen zu verhindern, wurden verschiedentlich die Elastomere partiell vernetzt.

Grundsätzlich unterscheidet man verschiedene Klassen von TPE [45]: Blockcopolymeren und Polymerblends. Zu den Blockcopolymeren zählen Polyetherester, Polyurethane, Polyetheramide und Polystyrole (TPE-S) als die älteste bekannte Variante. Die Blockcopolymeren bestehen meist aus harten und weichen Segmenten. Die weichen Bereiche aus z.T. molekular ineinander verhakten Polymerketten stellen die Matrix des Materials dar, während die harten Segmente

(amorphe oder kristalline Domänen, ionische Cluster bzw. Aggregate) als "physikalische" Knotenpunkte die Netzwerkstruktur thermoreversibel aufbauen [3, 46]. Die Polymerblends umfassen thermoplastische Olefine (unvernetzt: TPE-O, vernetzt: TPE-V), sowie weitere Elastomerlegierungen. Zu den wichtigsten Einsatzbereichen von TPE zählen die Automobil-, die Bau- und die Schuhindustrie [1]. Die höchsten Zuwachsraten verzeichnen die TPE-V, wobei dies vor allem auf deren vielfältiges und interessantes Eigenschaftsprofil zurück zu führen ist. Mengenmäßige Spitzenreiter in Europa sind nach wie vor die TPE-S mit ca. 150.000t und die TPE-O mit ca. 90.000t pro Jahr [47]. In den Polymerblends stellt, im Gegensatz zu den Blockcopolymeren, der Thermoplast die kontinuierliche Matrix dar.

### 2.3.1 Dynamische Vulkanisate

Bei vielen TPE besteht die Zielmorphologie aus fein dispergierten Elastomerpartikeln, die von einer möglichst geringen Menge Thermoplast umgeben sind. Weiterhin sollten die Elastomere vernetzt oder mindestens teilvernetzt sein, um maximale Elastizität und Rückstelleigenschaften zu ermöglichen. Idealerweise sollten die Morphologien stabil genug sein, dass sie bei der weiteren Verarbeitung und Formgebung der Bauteile nicht beeinträchtigt werden.

Zur Realisierung dieser Forderungen wird eine bestimmte Herstellungsmethode angewendet: die dynamische Vulkanisation. Hierbei werden die Blendkomponenten in Innenmischern oder Extrudern zunächst in der Schmelze vermischt. Anschließend wird die Elastomerkomponente unter ständiger, starker Scherbeanspruchung selektiv vernetzt oder teilvernetzt. Dadurch bricht sie in zahlreiche kleinere Gummibereiche auf, die simultan im Thermoplast dispergiert werden.

*Tabelle 2.2 Übersicht der Vorteile von TDV gegenüber Gummi bzw. Thermoplasten (aus [55])*

Vorteile von TDV gegenüber Gummi	Vorteile von TDV gegenüber Thermoplasten
⇔ verbesserte mechanische Eigenschaften	⇔ besseres Rückstellvermögen
⇔ verbesserte Beständigkeit gegen aggressive Medien (Chemikalien, Ozon)	⇔ höhere Servicetemperaturen
⇔ geringere Herstellungskosten	⇔ verbesserte Abriebsbeständigkeit
⇔ schnellere Produktionszyklen	⇔ bessere Kältestabilität
⇔ geringerer Energieaufwand	⇔ keine Weichmacher notwendig
⇔ recyclingfähig	
⇔ Fügetechnik durch Schweißen	
⇔ leicht einfärbbar	

Die dynamische Vulkanisation selbst geht auf Gessler [48] zurück, der Chlorbutylkautschuk und iPP verwendete. Fischer führte dies weiter, variierte den Elastomeranteil (EPDM) und setzte organische Peroxide zur Vernetzung ein [49]. Der kommerzielle Durchbruch wurde von Coran

und Patel [50, 51, 52], sowie Abdou-Sabet und Fath [53] ausgelöst und führte dazu, dass die Firma MONSANTO unter dem Markennamen SANTOPRENE® ein TPE-V aus EPDM und iPP auf dem Markt platzieren konnte [54]. Wichtige Vorteile dynamischer Vulkanisate sind in Tabelle 2.2 wiedergegeben [55].

Dynamische Vulkanisate können aus einer Vielzahl von Thermoplast / Elastomer Komponenten hergestellt werden. Allerdings ergeben sich nur aus einer begrenzten Anzahl von Kombinationen technisch anwendbare und damit "wertvolle" TPE. Betrachtet man die Liste der "wertvollen" TPE können verschiedene gemeinsame Merkmale evaluiert werden: geeignete, ähnliche Grenzflächenenergien zwischen den geschmolzenen Komponenten, eine möglichst geringe Kettenlänge zwischen den Vernetzungsknoten im Elastomer, möglichst keine Degradationserscheinungen innerhalb der Materialien bei der Verarbeitung und der Thermoplast sollte mindestens teilkristallin vorliegen. Typische bei der dynamischen Vulkanisation eingesetzte Vernetzungsmittel sind Schwefel-basierte Systeme, Schwefel-Donor Systeme, Phenolharze, Peroxide und weitere bifunktionelle Moleküle (z.B. Bismaleinimide).

Die Eigenschaften von Polymerblends und TDVs werden nachhaltig von der Morphologie, das heißt der Ausdehnung, Form und Verteilung der Komponentenphasen, bestimmt [13]. Maßgebliche Faktoren, die die Ausbildung der Morphologie bestimmen, sind die Zusammensetzung des Blends, die Phasengrenzflächenspannung bzw. die Adhäsion zwischen den Komponenten [56], rheologische Eigenschaften der Ausgangskomponenten und auch die Herstellungs- bzw. Verarbeitungsbedingungen.

Die resultierende Größe der dispergierten Domänen in Polymerblends kann nach Zhang et al. [57] oder Plochocki et al. [58] berechnet werden. In der Theorie von Rayleigh-Taylor-Tomotika [59] werden das Viskositätsverhältnis und die resultierende Tröpfchengröße miteinander korreliert. In der Konsequenz ergeben sich die kleinsten möglichen Ausdehnungen dann, wenn die Viskositäten einander entsprechen, mit anderen Worten, wenn der Viskositätsquotient = 1 ist [60, 61].

Den Einfluss der Blendzusammensetzung auf die Ausdehnung der Tröpfchen beschreibt z.B. Kumar et al. [62]. Für Polyamid/NBR Blends steigen bis ca. 40 Gew.% Polyamid (PA) die PA Tröpfchendurchmesser an. Bei 40-60 Gew.% PA ist eine co-kontinuierliche Phasenstruktur beobachtbar, während oberhalb 60 Gew.% PA die NBR Domänenausdehnungen wieder abnehmen (Abbildung 2.4).

Für die mechanischen Eigenschaften dispergierter Systeme ist die Domänenausdehnung von nachhaltiger Bedeutung. So findet Coran et al. in iPP/EPDM (66.7:100) TDV Systemen mit absinkenden mittleren Partikelgrößen auch absinkende Zugspannungen und Zugdehnungen [63].

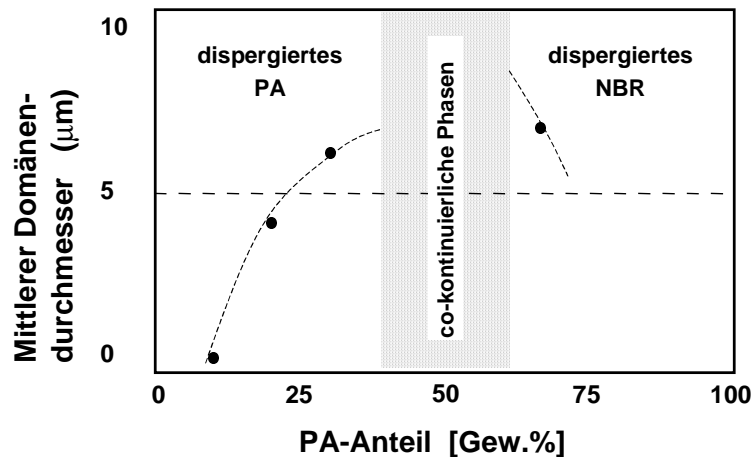


Abbildung 2.4 Auswirkungen des Polyamid Anteils auf den mittlere Domänendurchmesser in PA/NBR Blends (aus [62])

### 2.3.2 Co-kontinuierliche Phasenstrukturen

Prinzipiell können in Polymerblends vier Morphologietypen unterschieden werden: dispergierte Phasen, Schichtstrukturen, co-kontinuierliche Phasenstrukturen und vollständig mischbare Systeme.

Selbstdurchdringende, co-kontinuierliche Phasenstrukturen (Interpenetrating Network, IPN) wurden erstmals 1971 von Klempner, Frisch und Frisch beschrieben [64]. Die Idee hinter dem Konzept der IPN Strukturen war, dass nicht mischbare Komponenten ohne chemische Anbindung durch die entstehende Netzwerkstruktur ineinander verschlungen werden und damit aus der Struktur heraus dem Blend Stabilität verleihen [65].

Lange Zeit wurden co-kontinuierliche Phasenstrukturen nur um den Phaseninversionspunkt vermutet. Systematische Untersuchungen verschiedener Blends zeigten, dass sie innerhalb eines gewissen Zusammensetzungsbereichs der Blends möglich sind. Die Entstehung von co-kontinuierlichen Strukturen wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Diese sind unter anderem die Zusammensetzung des Blends, das Verhältnis der Viskositäten der Komponenten und Verarbeitungsparameter (Temperatur, Mischintensität, etc.). Untersuchungen aus jüngster Zeit belegen, dass IPN-Strukturen über einen sehr weiten Zusammensetzungsbereich möglich sind [66, 67, 68]. Die konkrete Entstehung soll danach von den Verarbeitungsbedingungen bestimmt werden. So ist es beispielsweise möglich, bei sonst identischen Bedingungen wahlweise (z.B. Zusammensetzung, Viskosität) dispergierte oder co-kontinuierliche Strukturen zu erzielen [69].

In Abbildung 2.5 sieht man das Phasendiagramm von EPR/iPP Blends in Abhängigkeit der Zusammensetzung und dem Quotient der Viskositäten wiedergegeben [3]. Man findet co-kontinuierliche Phasenstrukturen über einen weiten Zusammensetzungsbereich realisierbar.

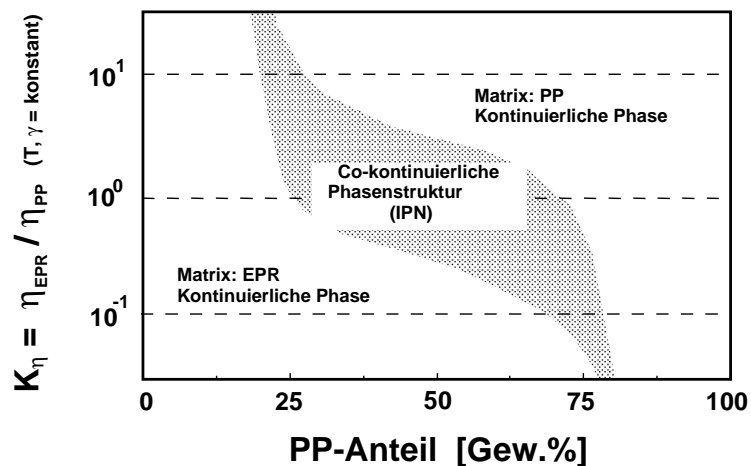


Abbildung 2.5 Phasendiagramm von EPR/iPP Blends in Abhängigkeit der Zusammensetzung und dem Viskositätsquotienten  $K_\eta$  (aus [3])

Betrachtet man die Stabilität der IPN Strukturen näher, zeigt sich, dass die Morphologien z.T. gegenüber Temperaturbelastung labil sind [67, 68]. Setzt man die Morphologien höheren Temperaturen, aus verändert sich neben der Phasenausdehnung auch der Bereich, in dem co-kontinuierliche Phasen beobachtbar sind. Mit fortschreitender Zeit wird eine Agglomeration der jeweiligen Phasen beobachtet. Eindrucksvoll wird dieses Agglomerieren von Veenstra et al. an PE niedriger Dichte (LDPE)/PP (50:50) Blends dokumentiert (Abbildung 2.6, [70]). Die treibende Kraft hinter der Phasenagglomeration ist die Grenzflächenspannung der Komponenten. Dabei ist bei IPN Strukturen eine stabile Komponente ausreichend um die gesamte Struktur zu stabilisieren [46].

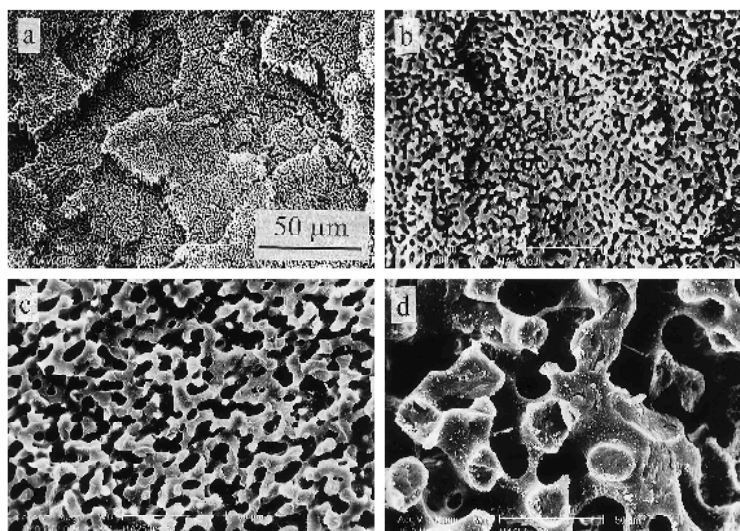


Abbildung 2.6 REM Aufnahmen von LDPE/PP (50:50) Blends bei 210°C: (a) 0, (b) 5, (c) 15, (d) 60 Min. (aus [70])



Eine andere Betrachtungsweise unabhängig von der Zusammensetzung des Blends wählt Lee et al. [71]. Er beschreibt die IPN Struktur als eine Art Übergangszustand oder "metastabile" Morphologie, die um dem Phaseninversionspunkt zwischen dispergierten Phasen auftritt. Nach ihm verläuft die Morphologieentwicklung in Blends bestehend aus zwei amorphen, oder einem amorphen und einem kristallinen Bestandteil folgendermaßen: zuerst bildet die niedriger schmelzende Komponente A die Matrix ( $\eta_A > \eta_B$ ), während B dispergiert wird. Steigt die Temperatur an, schmilzt B auf. Ist jetzt ( $\eta_A < \eta_B$ ) und/oder B im Überschuss vorhanden, dann beginnt eine Phaseninversion, wobei die co-kontinuierliche Struktur einen Übergangszustand darstellt. Unabhängig von der Zusammensetzung bildet sich stets ein IPN wenn die Verarbeitungstemperatur unterhalb von  $T_{cf}$  liegt. ( $T_{cf}$  ist nach Han [72] als "kritische Temperatur" beschrieben; sie liegt ca.  $55^\circ\text{C}$  oberhalb der  $\beta$ -Relaxation der niedriger schmelzenden Komponente). Erst mit fortschreitender Mischungsdauer entscheiden die Schmelztemperaturen, die Zusammensetzung, die Mischintensität und das Viskositätsverhältnis ob dieses erste IPN weiterbestehen bleibt oder nicht.

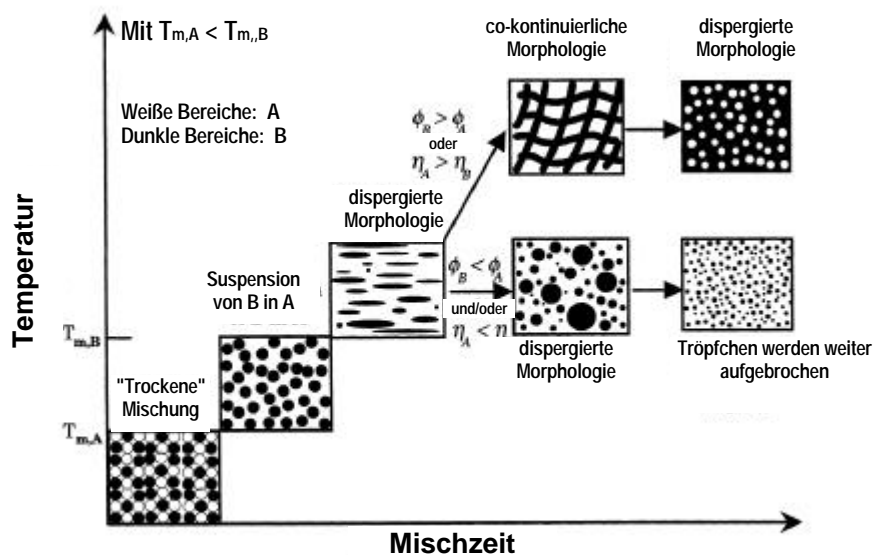


Abbildung 2.7 Morphologieentwicklung (schematisch) während des Mischvorgangs zweier nichtmischbarer Polymere im Innenmischer (aus [71])

### 2.3.3 Eigenschaften von TPE mit co-kontinuierlicher Phasenstruktur

In der Literatur findet man zahlreiche Artikel über die mechanischen Eigenschaften von Polymerblends mit dispergierten Strukturen. Sehr viel weniger ist über die mechanischen Eigenschaften von co-kontinuierlichen Phasenstrukturen bekannt (experimentell: [73, 74, 75] und Modellierung: [76, 77]). Dabei werden verschiedene Einflüsse von IPN Strukturen auf die mechanischen Eigenschaften beschrieben. Mamat et al. belegt verbessertes Impactverhalten [73], während andere Autoren keinen Effekt der IPN Strukturen auf die mechanischen Kennwerte finden [74]. In den beschriebenen Fällen wurden IPN mit dispergierten Strukturen verglichen, bei

denen die Komponente höherer Steifigkeit und Festigkeit die Matrix bildete. Stellt man hingegen Blends mit hohem Elastomeranteil einander gegenüber, dann zeigen die co-kontinuierlichen Phasenstrukturen deutlich verbesserte Steifigkeit und Festigkeit [69].

Mit anderen Worten, co-kontinuierliche Phasenstrukturen können dann Sinn machen, wenn die Phaseninversion zur Elastomermatrix und damit auch Übergangsmorphologien zwischen IPN und dispergiert vermieden werden können.

#### **2.3.4 Technische Elastomere und Kunststoffe auf Polyesterbasis**

Der weltweite Bedarf für thermoplastische Elastomere wird im Jahr 2000 bei ca. 1,5 Mio.t liegen [1]. Die TPE machen damit ca. 10% des Marktes für technische Elastomere (exklusive Autoreifenproduktion) aus. Einen interessanten Teilbereich stellt dabei der Markt für hochwertige, elastische Konstruktionswerkstoffe dar. Dieses Marktsegment belegen traditionell die Copolyester TPE (TPE-E), die wichtige Eigenschaften hochbeanspruchbarer Elastomere und flexibler Kunststoffe miteinander vereinigen. Sie zeichnen sich unter anderem durch sehr gute Zähigkeit und Biegsamkeit, hohe Kriechfestigkeiten, hohe Schlagzähigkeit und Langzeitbiegefestigkeit, Flexibilität bei niedrigen Temperaturen, sowie durch gute Bewahrung des Eigenschaftsprofils bei erhöhten Einsatztemperaturen aus [78].

Kommerziell erfolgreiche Produkte dieses Segments sind z.B. HYTREL<sup>®</sup> von DuPont [79] oder PELPRENE<sup>®</sup> von Toyobo [80]. Dabei handelt es sich um klassische Blockcopolymere, bei denen die Polymerkette aus harten, kristallinen Polybutylenterephthalat (PBT)-Segmenten und weichen, amorphen Polyetherglycol-Segmenten besteht. Die PBT-Segmente sind lamellenartig kristallisiert und bilden eine feste Netzwerkstruktur aus. Dazwischen liegen die weichen Segmente eingebettet. In Abbildung 2.8 ist der Aufbau schematisch skizziert.

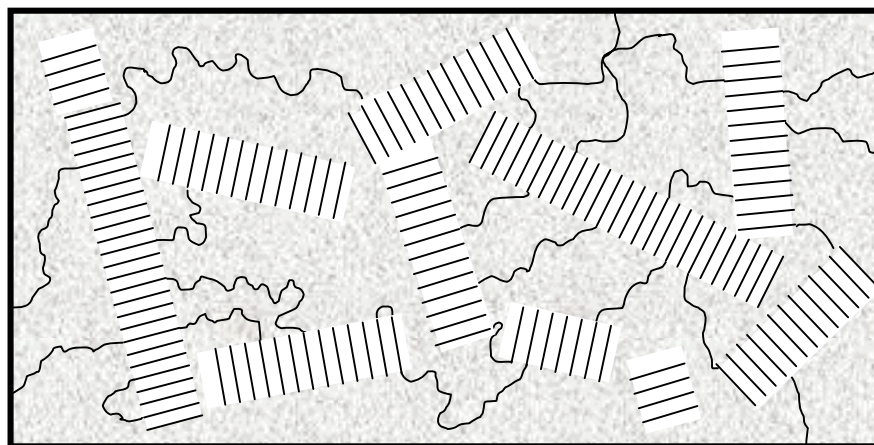


Abbildung 2.8 Schematische Darstellung der Morphologie in Copolyester TPE (aus [46])

Um mit Polymerblends in den Eigenschaftsbereich elastischer Konstruktionswerkstoffe mit höheren Servicetemperaturen zu gelangen, kann man versuchen von den Copolyester TPE zu lernen. Aus Abbildung 1.1 wird deutlich, dass die TPO-V bzw. TDV in ihren Einsatztemperaturen den Copolyester TPE am nächsten kommen. Um die TPE-O bzw. TDV in den Härtebereich und Einsatztemperaturenbereich von Copolyester TPE zu bringen, ist der Einsatz einer höher schmelzenden und härteren Komponente nötig. Überträgt man den Aufbau der TPE-E auf Polymerblend-basierte TPE, dann müssten diese PBT oder andere lineare Polyesterkomponenten, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET) enthalten und eventuell dynamisch vulkanisiert sein.

Im Bereich der Polyester-basierten TDV findet man nur wenige Studien in der Literatur. So untersuchten Okamoto et al. PBT/EGMA [81], Moffet et al. PBT/EPDM-g-GMA [82] und Cai et al. Copolyetherester/NBR TDV [83, 84]. Sämtliche Autoren beschreiben Morphologien mit dispergierten Strukturen. Cai et al. stellt lediglich fest, dass eine Phaseninversion bei Veränderung der Zusammensetzung beobachtbar ist [83, 84]. Auf co-kontinuierliche Phasenstrukturen als Zielmorphologie geht keiner der Autoren ein.

Für die Polyesterblend-basierten TPE kann man auch versuchen von den zähmodifizierten Polyesterblends zu lernen. Betrachtet man die Literatur über zähmodifizierte Polyesterblends zeigt sich, dass die typischerweise eingesetzten Elastomere, wie EPR, EPDM, Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), mit PET oder PBT nicht mischbar sind. Damit wird es notwendig die Verträglichkeit innerhalb der Blends durch gezielte Funktionalisierung zu verbessern. So berichten Sun et al. [28, 85, 86] oder Holsti-Miettinen et al. [87] von PBT/PP Blends in denen verschiedene in-situ Verträglichkeitsmacher eingesetzt werden. Okamoto et al. untersuchte verschiedene PBT/EGMA Blends [81]. Insgesamt fällt auf, dass in der Literatur häufiger Arbeiten über PBT als über PET zu finden sind.

Durch Ozonierung oder Copolymerisation mit verschiedenen Monomeren (Methylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, GMA, MAH oder Ethylacrylat) verträglich gemachte PET/PE Blends beschreiben Boutevin et al. ausführlich [36]. Eine interessante Gegenüberstellung der Effektivität von Verträglichkeitsmachern in PET/PE Blends stammt von Kalfoglou et al. [88, 89] und Pietrasanta et al. [90]. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass GMA eine hochwirksame funktionelle Gruppe zur Verbesserung der Verträglichkeit in PET/PE Blends darstellt. Darüber hinaus hat Akkapeddi et al. in PET/PE Blends die Wirkung kommerzieller EGMA Copolymere untersucht [91]. Dabei wurde EGMA verglichen mit MAH-funktionalisiertem PE, EPR oder Styrol/Ethylen/Butadien/Styrol Copolymer (SEBS) als deutlich effektiverer Verträglichkeitsmacher herausgearbeitet. Ähnliche Befunde werden für PET/PP Blends mit PP-g-GMA von Champagne et al. belegt [92]. Darüber hinaus belegen verschiedene Patente die prinzipiell hohe Effektivität von GMA oder Glycidylacrylat modifiziertem EPDM zur Zähmodifizierung polarer Thermoplasten [27].

Neben PET Neuware ist natürlich auch PET Recyclingmaterial einsetzbar. PET ist ein in vielfältigen Anwendungen eingesetzter ingenieurmäßiger Kunststoff [93] für Fasern, Filme und Flaschen. Gerade im Bereich von Getränkeverpackungen und -flaschen wird ein steiler Anstieg des PET Verbrauchs registriert [94]. Damit werden natürlich große Quantitäten gebrauchten PET Material verfügbar. Die naheliegendste Recyclingoption aus Flaschen wiederum Flaschen herzustellen, birgt einige technische Schwierigkeiten. PET Flaschen werden in einem Ein- oder Zweistufen Spritz-Streck-Blasprozess hergestellt [95], wofür eine hohe spezifische Viskosität notwendig ist. Wie alle Polykondensate unterliegt PET bei der Schmelzeverarbeitung hydrolytischen Kettenabbaureaktionen, insbesondere wenn Spuren von Feuchtigkeit vorhanden sind. Jüngste Studien von Pawlak et al. belegen, dass in fast allen PET Gebrauchsmaterialien 0,1-5 Gew.% sonstige Anteile enthalten sind [96]. Insbesondere die Anwesenheit geringster Spuren von PVC (>50 ppm) machen PET für Anwendungen wie z.B. Filmherstellung unbrauchbar, da sie die hydrolytische Degradation katalysieren. So bleibt die direkte Wiederverwendung im Spritzblasprozess verwehrt. Diese unerwünschte Viskositätsänderung konnte unlängst durch Festphasenpostkondensation ausgeglichen werden [97]. Da dieses Verfahren weiterhin kostenintensiv ist, sind alternative Recyclingoptionen bei Einsatz von gebrauchtem PET Getränkeflaschenmaterial, insbesondere vor dem Hintergrund eines konsequent mit ca. 10% wachsenden weltweiten Verbrauchs von PET (5,8 Mio. t. für 1999, [98]), wobei Verpackungen für Softdrinkflaschen den Löwenanteil ausmachen, interessant.

### 3 Aufgabenstellung und Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit sollte versucht werden, mit Polyesterblend-basierten TPE dem Eigenschaftsprofil von TPE-E nahe zu kommen und damit in das Marktsegment der TPE-E einzudringen. Dazu wurden PBT und PET als Polyesterkomponenten für die Blends ausgewählt. Neben PET Neuware sollte auch PET Recyclingware aus gebrauchtem Getränkeflaschenmaterial Verwendung finden. Damit öffnet man die Tür zu neuartigen Recyclingoptionen von PET Gebrauchsgütern.

Recyciertes PET als Matrixmaterial bringt bei allen Vorteilen auch verschiedene, nicht zu unterschätzende Nachteile mit. Zu nennen sind hier die durch Kettenabbaureaktionen hervorgerufenen Veränderungen in der Molekulargewichtsverteilung und mögliche Verunreinigungsreste aus der vorherigen Gebrauchsanwendung [96]. Weiterhin ist PET bekannt anfällig gegen physikalische Alterung, wie z.B. Verspröden (embrittlement). Für PET Recyclat ist allgemein ein uneinheitliches Eigenschaftsprofil zu vermuten. Aus diesen Gründen wurde eine co-kontinuierliche Phasenstruktur als Zielmorphologie gewählt. Für co-kontinuierliche Morphologien war zu erwarten, dass die vom PET bewirkten Eigenschaftsstreuungen durch die Morphologie gewissermaßen "kompensiert" oder zumindest "gemindert" werden, da hier beide Komponenten isotrop, in sämtliche Raumrichtungen voll zum Eigenschaftsprofil des Blends beitragen. Als weitere Komponente für die Polyesterblend-basierten TPE wurden Kautschukelastomere ausgewählt.

Durch gezielte chemische Funktionalisierung mit GMA sollte die Verträglichkeit der verwendeten Elastomere gegenüber den Polyestern verbessert werden. GMA wurde als reaktives Monomer wegen seiner anerkannt guten Affinität zu polaren Polymeren, und seiner hohen Reaktivität gegenüber polaren funktionellen Gruppen, wie z.B. den Carboxyl- oder Hydroxylendgruppen in Polyestern, ausgewählt. Dabei war es auch beabsichtigt, durch selbst hergestellte funktionalisierte Elastomere, teure kommerzielle Produkte zu substituieren.

Damit gliederte sich die Aufgabenstellung in zwei Themenbereiche. Die erste Aufgabe beschäftigte sich mit der gezielten GMA-Funktionalisierung von Elastomeren. Die zweite Aufgabenstellung war die Herstellung und Charakterisierung der Polyester/Elastomer TPE.

### Teil 1: GMA-Funktionalisierung der Elastomere

Die GMA-Funktionalisierung sollte in der Schmelze durch radikalisch induzierte Pfpfung durchgeführt werden. Die Untersuchungen sollten zunächst an einem ausgewählten EPR bei kontinuierlicher Prozessführung stattfinden. Als Reaktor sollte ein Innenmischer dienen.

Untersucht werden sollte der Einfluss verschiedener Parameter:

- ⇒ Verarbeitungstechnische Einflüsse
    - Starttemperatur (110°, 120°, 145°, 165°, 175°C)
    - Reaktionstemperatur (konstant oder Temperaturprofil)
    - Dosierreihenfolge
    - Mischintensität bzw. Rotorgeschwindigkeit (20, 35, 55 rpm)
  - ⇒ Systemkomponenten
    - Peroxidtyp (anhand von 7 unterschiedlichen Typen)
    - Peroxidart (Aggregatzustand: fest oder flüssig)
    - Peroxidkonzentration (0.25, 0.5, 1.0, 2.0 phr)
- a) Das entstandene Reaktionsprodukt (Elastomer-g-GMA) sollte anhand des GMA-Pfpfungsgrades, des Vernetzungsgrades und dem Anteil an Nebenprodukten charakterisiert werden.
- ⇒ Bestimmung des GMA-Pfpfungsgrades durch FTIR-Spektroskopie für die routinemäßige Anwendung. Die Quantifizierung sollte anhand ausgewählter charakteristischer Signalbanden erfolgen. Diese sollten zunächst identifiziert werden. Weiterhin sollte die Dickenabhängigkeit der Proben eliminiert werden und die Ergebnisse der FTIR-Spektroskopie mittels einer quantitativen Absolutbestimmungsmethode geeicht werden.
  - ⇒ Eindeutige Charakterisierung der Pfpfungsprodukte mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopie.
  - ⇒ Gelgehalt. Hier sollte eine geeignete Bestimmungsmethode entwickelt werden.
  - ⇒ Nebenprodukte. Das bei der GMA-Pfpfung gebildete homopolymerisierte GMA sollte quantifiziert werden. Dazu war zunächst eine Trennmethode von Haupt- und Nebenprodukten zu entwickeln.
- b) Das GMA-Funktionalisierungsverfahren sollte anhand der evaluierten Einflussfaktoren optimiert werden. Vorgaben: maximale Pfpfungsausbeute, minimale Vernetzungsreaktion, vermeiden von Nebenprodukten.
- c) Übertragung des Verfahrens auf weitere Elastomere (EPDM, Naturkautschuk (NR), ...)

## Teil 2: TPE aus Polyester/Elastomer-g-GMA Blends

Für die Herstellung der Polyester / Elastomer-g-GMA TPE sollte PET und PBT verwendet werden. Als Elastomer sollte das zuvor hergestellte Elastomer-g-GMA zum Einsatz kommen. Das reaktive Compoundieren sollte zunächst unter diskontinuierlichen Bedingungen im Innenmischer durchgeführt werden. Die folgenden Einflussfaktoren auf den Blend (Morphologie, mechanische Eigenschaften, ...) sollten untersucht werden:

- Zusammensetzung des Blends
  - Funktionalisierungsgrad des Elastomers
  - Verarbeitungsdauer
  - Elastomertyp (Elastomer-g-GMA)
- a) Untersucht werden sollte der Einfluss der dynamischen Vulkanisation auf das Eigenschaftsprofil der TDV. Dabei waren direkte und die indirekte Prozesse zu untersuchen. Bei der indirekten Methode (Mehrstufenmethode) sollte dazu eine weitere Polymerkomponente (Plastomer) eingesetzt werden.
- b) Optimierung des mechanischen und morphologischen Eigenschaftsprofils der im Innenmischer hergestellten TPE.
- c) Kommerzielle Verträglichkeitsmacher sollten in die Untersuchungen mit einbezogen werden und deren Performance mit den zuvor hergestellten Elastomer-g-GMA verglichen werden
- d) Mengenvergrößerung durch kontinuierliche Prozessführung der TPE Herstellung im Doppelschneckenextruder. In dieser Phase sollte zusätzlich PET Recyclingware eingesetzt werden.

Weitere Untersuchungen der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in den TPE mit co-kontinuierlichen Phasenstrukturen verfolgten das Ziel das Eigenschaftsprofil der TPE auch im Hinblick auf die Verwendung von PET Recyclat zu optimieren.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Verwendete Materialien

#### 4.1.1 Glycidylmethacrylat

Die Pfropfungsreaktionen wurden mit Glycidylmethacrylat (GMA) durchgeführt. Das GMA stammte von der Firma Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Deutschland und wurde ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Als weitere, alternative Namen für GMA sind Methacrylsäureglycidester oder Methacrylsäure-2,3-epoxypropylester bekannt. Die physikalisch relevanten Kenndaten von GMA sind in Tabelle 4.1 beschrieben. Die Strukturformel von GMA ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

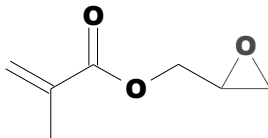


Abbildung 4.1 Strukturformel von Glycidylmethacrylat (GMA)

Tabelle 4.1 Physikalische Kennwerte von GMA [99, 100]

Größe	Wert
Summenformel	$C_7H_{10}O_3$
Molekulargewicht	142,15 g/mol
Siedepunkt	189°C
Dichte	1,042 g/ml (bei 20°C)

#### 4.1.2 Initiatoren

Die zum Start der Pfropfungsreaktion eingesetzten Initiatoren sind ausschließlich Peroxide. Alle Peroxide wurde von der Firma Akzo Nobel Chemicals GmbH, Deutschland zur Verfügung gestellt und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die Zersetzungskinetik des Peroxids ist systemabhängig. Sie wird von der chemischen Umgebung beeinflusst. Die in Tabelle 4.2 angegebene Halbwertszeit kann als Orientierung dienen. Die angegebenen Halbwertszeiten wurden für verdünnte Lösungen von Peroxid in Monochlorbenzol ermittelt. Dieser Wert kann bei Reaktionen in der Schmelze als Anhaltspunkt für typische Zerfalls- und damit Anwendungstemperaturen Anwendung finden.



Tabelle 4.2 Übersicht über die verwendeten Peroxide

Bezeichnung	Name und Handelsbezeichnung	Aggregatzustand	$T_{(t1/2)=0,1 h^1}$
DCP	Dicumylperoxid, Perkadox BC	fest	153°C
Tri-101-s	2,5-Bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan, Trigonox 101	fest	156°C
Tri-C	Tert-butylperoxybenzoat, Trigonox C	flüssig	142°C
Tri-T	Tert-Butylcumylperoxid, Trigonox T	flüssig	159°C
Tri-239	Cumylhydroperoxid, Trigonox 239	flüssig	195°C
Tri-101-l	2,5-Bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan, Trigonox 101-liquid	flüssig	156°C
Tri-29	1,1-Bis(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethyl- cyclohexan, Trigonox 29 B90	flüssig, 90% in Dibutylphthalat	128°C

#### 4.1.3 EP(D)M Kautschuke

Die allgemeine Bezeichnung Ethylen-Propylen-Kautschuk bezieht sich auf zwei verschiedene Kautschuktypen: EPM und EPDM. EPM Kautschuk stellt ein Copolymer aus Ethylen- und Propylen-Einheiten dar, während EPDM ein Terpolymer aus den drei Monomeren Bausteinen Ethylen, Propylen und einem nicht-konjugierten Dien beschreibt. Übliche in diesem Zusammenhang angetroffenen Dienkomponenten sind 1,4-Hexadien, Dicyclopentadien und Ethylidennorbornen (ENB, 5-Ethyliden-bicyclo(2.2.1)hept-2-en). Alle in dieser Arbeit verwendeten EPDM Kautschuke enthalten ENB. Typischerweise werden die ENB Einheiten durch Polymerisation in Suspension homogen über die Molekülkette verteilt [101]. Die Moleküle beider Typen haben eine vollständig gesättigte Hauptkette, wodurch eine hervorragende Ozonbeständigkeit, sowie Beständigkeit gegen Wärme und Oxydation gewährleistet ist. Leider ist die Beständigkeit gegenüber Mineralölen im Allgemeinen nicht gegeben.

EP(D)M Elastomere habend die mit  $0,86 \text{ g/cm}^{-3}$  niedrigste Dichte aller kommerziellen Kautschuke. Sie sind gut zu verpressen, zu extrudieren und weisen als Vulkanisate typischerweise sehr gute mechanische Eigenschaften auf (Zug-Dehnungsverhalten, Druckverformungsrest) [101, 102]. Eine Übersicht über die verwendeten Elastomere liefert Tabelle 4.3.

<sup>1</sup> Halbwertszeit in Monochlorbenzol Lösung des Peroxids.

Für die Pfropfungsexperimente wurde EPR in Granulatform insbesondere deshalb ausgewählt, um im Hinblick auf einen kontinuierlichen, reaktiven Extrusionsprozess die bessere Dosierbarkeit automatischer Dosiereinrichtungen zu ermöglichen. Daraus ergeben sich für die Produktion im kontinuierlichen Prozessbetrieb wesentliche praktische Vorteile. Grundsätzlich kann der Aufbau der EP(D)M Kautschuke entsprechend unten dargestellt beschrieben werden. Dabei ist für den EPR  $z = 0$  zu setzen.

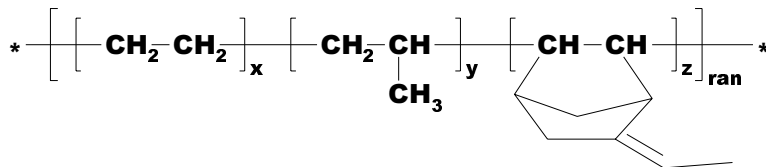


Abbildung 4.2 Strukturformel von EPDM

#### 4.1.4 NBR-Kautschuke

Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR) gehört in die Sparte der Spezialkautschuke. Hergestellt werden diese Nitrilkautschuke auf der Basis von Acrylnitril und Butadien Monomeren typischerweise durch Emulsionspolymerisation. Aufgrund der hervorragenden Beständigkeit gegen Öl, Fett und Kraftstoff sind die Nitrilkautschuke besonders im Maschinen- und Anlagenbau, in der Fahrzeugindustrie und in der Mineralölbranche häufig eingesetzte Materialien. Weiter zeichnen sie sich durch häufig hohe Wärmebeständigkeit (verglichen mit EP(D)M geringer) und Verschleissfestigkeit aus. Die wesentlichen Unterscheidungsmerkmale der NBR Typen sind die "Schmelzeviskosität" und der Acrylnitrilgehalt. Letzterer bestimmt nachhaltig die Polarität des Elastomers. Typischerweise verbessern sich mit steigendem Acrylnitrilgehalt auch die Verarbeitbarkeit (Spritzbarkeit), Verträglichkeit mit polaren Materialien, die Härte bei Raumtemperatur und die Spannungs-Dehnungs-Eigenschaften. Zunehmende Acrylnitrilgehalte führen zu verschlechtertem Druckverformungsrest und niedrigerer Tieftemperaturflexibilität. Eine Übersicht über die verwendeten Elastomere liefert Tabelle 4.3. Grundsätzlich kann der Aufbau der NBR Kautschuke folgendermaßen beschrieben werden:

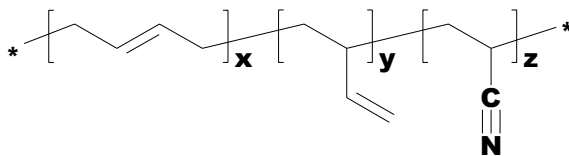


Abbildung 4.3 Strukturformel von NBR Kautschuk

Tabelle 4.3 Übersicht über die verwendeten Elastomere

Bezeichnung	Material	Spezifikationen [Zusammensetzung in Gew.%]
EPR	Tafmer-P 0480; Mitsui Chemicals, Japan	E:P = 80:20 Gew.%; MFI: 1.1 dg/Min (190°C, 2.16 kg Last)
EPDM	Buna AP 447 (EPG6470); Bayer AG, Leverkusen, Deutschland	E:P:ENB = 71 : 24.0 : 5.0; Mooney Viskosität ML (1+4) 100°C: 59
NBR-1	Perbunan NT 2831; Bayer AG, Leverkusen, Deutschland	Acrylnitril Gehalt: 28.6 +-1; Mooney Viskosität ML (1+4) 100°C: 30+-5
NBR-2	Perbunan NT 3946; Bayer AG, Leverkusen, Deutschland	Acrylnitril Gehalt: 40.0+-1; Mooney Viskosität ML (1+4) 100°C: 37+-5
E/αO-1	Engage 8200; DuPont Dow Elastomers GmbH, Deutschland	E : α-Olefin = 90.5 : 9.5; Mooney Viskosität ML (1+4) 100°C: 8; MFI: 5.0 dg/Min, (190°C, 2.16 kg Last)
E/αO-2	Engage 8445; DuPont Dow Elastomers GmbH, Deutschland	E : α-Olefin = 76 : 24; Mooney Viskosität ML (1+4) 100°C: 8.0; MFI: 3.5 dg/Min, (190°C, 2.16 kg Last)
CSPE	Hypalon 40S; DuPont Dow Elastomers GmbH, Deutschland	Chlorosulfoniertes Polyethylen, Chlorgehalt: 35 Gew.%, Schwefelgehalt: 1.0 Gew.%; Mooney Viskosität ML (1+4) 100°C: 46
CPE	Tyrin 3611P; DuPont Dow Elastomers GmbH, Deutschland	Chloriertes Polyethylen, Chlorgehalt: 36 Gew.%, Mooney Viskosität ML (1+4) 100°C: 30
EGMA-1	Lotader AX 8840 Elf Atochem GmbH, Deutschland	Ethylen/GMA Copolymer; ~8 Gew.% GMA
EGMA-2	Igetabond 2C Sumitomo Chemicals, Japan	Ethylen/GMA Copolymer; ~6 Gew.% GMA, MFI: 3,0 dg/Min, (190°C, 2.16 kg Last)
EGMA-3	Igetabond E Sumitomo Chemicals, Japan	Ethylen/GMA Copolymer, ~12 Gew.% GMA, MFI: 3 dg/Min, (190°C, 2.16 kg Last)
EPE	Affinity KC 8850; Dow Plastics, Deutschland	ULDPE, Dichte: 0,875 g/cm <sup>3</sup> , MFI: 3 dg/Min

#### 4.1.5 Weitere Kautschuke und kommerzielle Verträglichkeitsmacher

Neben den oben genannten finden noch weitere Elastomere in dieser Arbeit Anwendung. Ethylen/α-Olefin Elastomere (E/αO) zeigen ähnliche Materialeigenschaften wie EPM und sind im Bereich der kostengünstigen Massenkautschuke angesiedelt. Sie zeigen ähnliche Eigenschaften wie die EPM. Allerdings wurden die Propyleneinheiten durch beliebige α-Olefine ersetzt. Ein in diesem Zusammenhang häufig verwendetes α-Olefin ist 1-Okten. Des weiteren wurden als Spezialitätenelastomere chloriertes Polyethylen (CPE) und chloro-sulfoniertes Polyethylen mit in das Elastomerausleseverfahren eingeschlossen. Der Grund dafür liegt in der deutlich erhöhten Polarität dieser Elastomere verglichen mit den typischen EP(D)M. Innerhalb der jeweiligen Type wurde nach geringster Dichte ausgewählt. In Tabelle 4.3 sind diese Elastomere näher spezifiziert.

Um die eigenen, GMA-funktionalisierten Elastomere im Hinblick auf ihr Potential Polyester/Elastomer Blends verträglich zu machen, mit kommerziell erhältlichen Produkten vergleichen und damit den Erfolg der Funktionalisierung abschätzen zu können, wurden häufig eingesetzte und anerkannt hochwirksame Ethylen/GMA Copolymere mit in die Untersuchungen einbezogen [81].

#### 4.1.6 Lineare Polyester

Bei der Herstellung der Polymerblends dienten lineare Polyester als thermoplastische Komponente. Eingesetzt wurden Polyethylen- (PET) und Polybutylenterephthalat (PBT).

##### PET:

Wichtige charakteristische Merkmale von PET sind die hohe Festigkeit, Steifigkeit und Härte. Daneben zeigt PET eine gute Formbeständigkeit in der Wärme, günstiges Gleit- und Verschleissverhalten, gute Abriebsfestigkeit [93]. PET ist bei tiefen Temperaturen kerbempfindlich. PET ist bei amorphem Vorliegen transparent, bei kristallinem oder teilkristallinem Vorliegen opak weiss. Aufgrund der langsamen Kristallisationsgeschwindigkeit neigt amorphes PET zum Nachaltern. Dabei versprödet das Material stark [103]. Daneben ist PET empfindlich gegenüber durch Feuchtigkeit induzierten hydrolytischen Kettenabbau während der Schmelzverarbeitung.

Das eingesetzte PET entsprach einer typischen, für die Herstellung von Getränkeflaschen verwandten Qualität. Darüber hinaus wurde post-consumer PET Material aus Recycling Getränkeflaschen der Firma Coca-Cola Deutschland GmbH eingesetzt.

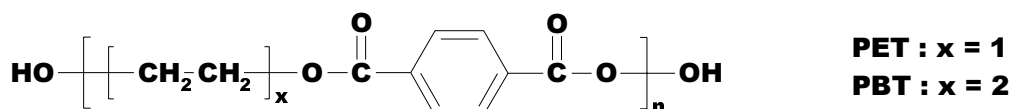


Abbildung 4.4 Strukturformel von PET bzw. PBT

##### PBT:

Die Eigenschaften von PBT ähneln stark denen von PET. Unterschiede findet man im günstigeren Zähigkeitsverhalten bei tiefer Temperatur. Aufgrund des niedrigeren Schmelzpunkts ist die Anwendbarkeit bei hohen Temperaturen reduziert. Günstigere Eigenschaften findet man im Bereich thermischer Alterung. Die Kristallisationsgeschwindigkeit liegt, verglichen mit PET, deutlich höher. Daraus ergibt sich eine geringere Anfälligkeit gegenüber Verspröden durch Nachaltern. Eine Übersicht über die verschiedenen Kennwerte von PET und PBT liefert Tabelle 4.4.

Tabelle 4.4 Kennwerte von PET und PBT

Eigenschaft	PET	PBT
Handelsname	KODAPAK 9921W	ULTRADUR B 4520
Hersteller	Eastman Chemicals	BASF AG
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,4 (kristallin) 1,2 (in Schmelze)	1,3
Schmelztemp. [°C]	249	225
Glasübergangstemp. [°C]	90	60
Lieferform	Granulat (weiß)	Granulat (opak weiß)

#### 4.1.7 Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel stammten von der Firma Sigma-Alrich Chemie GmbH, Deutschland und wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Anwendung fanden Xylol (Isomergemisch, Sdp. ~140°C) und 1,1,2,2-Tetrachlorethan, sowie für die NMR-Messungen CDCl<sub>3</sub> und 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d<sub>2</sub> (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>).

## 4.2 Diskontinuierliche Versuchsführung

Um im Labormaßstab Pfröpfungsreaktionen während des reaktiven Mischens durchzuführen, wurden diskontinuierliche Versuchsbedingungen gewählt. Laborinnenkneteter sind speziell für die diskontinuierliche Schmelz- und Knetverarbeitung geeignet. Insbesondere geringe Materialmengen lassen sich in Innenmischern gut verarbeiten und dabei messend verfolgen. Gerade die Messdatenerfassung über den Reaktionsverlauf ist wichtig, um Einflüsse auf die Pfröpfungsreaktion genauer evaluieren und abschätzen zu können. Das Funktionsprinzip gewährleistet dabei hohe Reproduzierbarkeit.

### 4.2.1 Versuchsgeräte

#### 4.2.1.1 Brabender<sup>®</sup> Laborinnenmischer

Der Innenmischer besteht aus einer metallischen Knetkammer, darin rotierenden Walzenknetschaufeln und der Antriebseinheit. Die Knetschaufeln rotieren im Verhältnis 3:2 in entgegengesetzter Drehrichtung innerhalb der Knetkammer. Die Füllspalte der Kammer kann mittels einem belasteten Stößels (5 kg) verschlossen werden. Die Kammer selbst ist über ihre Außenwände mittels elektrischer Widerstandsheizungen definiert temperierbar. Durch speziell geformte Rotoren wird die Probenmasse intensiv geknetet und dabei durchmischt. Der von der Probenmasse auf die Rotoren ausgeübte Drehwiderstand wird ständig mittels eines Pendeldynamometers erfasst. Zusätzlich sind im Kammerinneren Messfühler für die Temperaturerfassung der Schmelze angebracht. Die erfassten Daten werden online als Drehmoment- bzw. Temperatur- vs. Zeit Diagramm (Plastogramm) dargestellt.

Vor jeder Knetkammerfüllung kalibriert sich das Drehmoment automatisch. Das Gesamtvolumen der Kammer beträgt  $55 \text{ cm}^3$ . Um einer möglichen Volumenexpansion aufgrund der Materialerwärmung Ausdehnungsmöglichkeit zu gewährleisten und damit eine übermäßige Scherbelastung der Probe zu vermeiden, wurde der Füllungsgrad mit 70-80% des Gesamtvolumens gewählt.

#### 4.2.1.2 Werner & Pfeleiderer Innenmischer

Zur Herstellung größerer Mengen funktionalisierten Elastomers würde ein Industrieinnenmischer (Knetervolumen  $1500 \text{ cm}^3$ ) bei der Firma Freudenberg Forschungsdienste, Weinheim, verwendet. Prinzip und Aufbau entsprechen dem Brabender Innenmischer.

#### 4.2.2 GMA-Funktionalisierung

Die Funktionalisierung der Elastomere wurde durch radikalisch initiierte Pflropfung von GMA in der Schmelze erreicht. Bei der GMA-Pflropfung im Laborinnenmischer wurden die in Tabelle 4.5 aufgeführten Einflussparameter im Hinblick auf den Pflropfungsgrad, den Grad der Vernetzung und die allgemeine praktische Durchführbarkeit hin variiert, evaluiert und daraufhin optimiert. Flüssige Peroxide wurden aus zunächst rein praktischen Erwägungen heraus verwendet, um im Hinblick auf eine kontinuierliche, industrielle Prozessführung eine Dosiereinrichtung einzusparen und stattdessen ein Masterbatch aus GMA und Peroxid gemeinsam über eine Flüssigdosiereinheit zuzuführen.

Tabelle 4.5 Übersicht Einflussparameter auf die GMA-Pflropfung

Parameter	Variationen
Starttemperatur [°C]	110, 120, 145, 165, 175
Reaktionstemperatur [°C]	konstant oder Temperaturprofil
Dosierreihenfolge	GMA, Peroxid: nacheinander oder gleichzeitig
Rotorgeschwindigkeit des Mixers [rpm]	20, 35, 55
Peroxidart	fest, flüssig
Peroxidtyp	siehe verwendete Peroxide
Peroxidkonzentration	0.25, 0.5, 1.0, 2.0

Prinzipiell wurde vor jedem Versuch die Knetkammer auf die gewünschte Temperatur vorgeheizt. Der zu funktionalisierende Kautschuk wurde in die Knetkammer portionsweise eingebracht und bei niedrigen Rotordrehzahlen (20 rpm) plastifiziert, ohne die Schmelzetemperatur wesentlich zu erhöhen.

Die Dosierung des flüssigen Monomer erfolgte mittels einer Spritze. Bei Verwendung von flüssigen Peroxiden wurden diese zunächst mit dem GMA vermischt und darauf gemeinsam

langsam dosiert. Gleich danach wurde die Knetkammeröffnung mit dem Stößel verschlossen. Die Pfpfungsreaktion wurde nach kurzem Homogenisieren entweder durch Erhöhen der Werkzeugtemperatur von außen oder durch Erhöhen der Drehzahl und damit einhergehend stärkerer Scherwärme von innen gestartet.

Den Fortschritt der Pfpfungsreaktion kann man anhand des Drehmomentverlaufs verfolgen. Durch die Pfpfung des Monomeren auf die Polymerkette als auch durch die simultan als Nebenreaktion auftretende Homopolymerisation des GMA wächst das Molekulargewicht, die Polymerkettenlänge und damit auch die Viskosität der Schmelze an. Diese Erhöhung wird messend verfolgt. Mit Erreichen eines Drehmomentplateaus kann davon ausgegangen werden, dass alles eingesetzte Peroxid zerfallen und die Reaktion abgeschlossen ist. Bleibt der Drehmomentwert darauf über längere Zeit konstant oder sinkt gegebenenfalls sogar ab, kann die Reaktion abgebrochen werden. Das Absinken der Viskosität rührt daher, dass aufgrund höherer Scherwirkung die Temperatur ansteigt und die Viskosität ihrerseits eine Funktion der Temperatur darstellt. Darüber hinaus ist auch möglich, dass in stark vernetzten Strukturen die hohen Scherkräfte das entstandene Netzwerk aufreißen und damit zerstören.

#### **4.2.3 Melt Blending und reaktives Compoundieren**

Zur diskontinuierlichen Herstellung der Thermoplast / Elastomer Blends wurde wie für die GMA-Pfpfung ein Brabender Laborinnenmischer eingesetzt. Sämtliche Polyester wurden vor der Verwendung bei 100°C und  $10^{-4}$  bar mindestens 24 Stunden getrocknet und anschließend im Exsikkator (evakuiert) über Silicagel aufbewahrt. Die Elastomere wurden im Exsikkator aufbewahrt und ohne vorherige Aufreinigung eingesetzt.

Die Knetkammer wurde vor der Versuchsdurchführung auf 250°C für PBT bzw. 260°C für PET aufgeheizt. Als erste Komponente wurde das Elastomer in die Knetkammer dosiert und plastifiziert (20 rpm). Daraufhin konnten die jeweiligen Thermoplasten in Granulatform portionsweise zugegeben werden. Diese Dosierreihenfolge wurde aus praktischen Erwägungen gewählt. Die harten und kantigen Thermoplastgranulatkörner konnten sich dabei in den plastifizierten Elastomer einarbeiten. Bis zum vollständigen Aufschmelzen der Thermoplaste erhöht sich der Rotorwiderstand erheblich. Als Folge kann der Überlastungsschutz der Mischkammer brechen und aufwendige Reparaturen notwendig machen. Nach vollständiger Zugabe aller Komponenten wurde die Mischgeschwindigkeit auf 35 rpm erhöht und über den Versuch konstant gehalten. Typischerweise wurde für 7-9 Minuten reaktiv compoundiert. Für die Langzeitverarbeitungsversuche wurden 45 Minuten angesetzt. Während des gesamten Experiments wurden Drehmoment / Temperatur vs. Zeit Diagramme (Plastogramme) online aufgezeichnet. Nach Versuchsende wurde die Schmelze der Knetkammer entnommen und auf Raumtemperatur abkühlen gelassen.

Bei der reaktiven Compoundierung wurden die Zusammensetzung des Blends, die Elastomersorte, der Thermoplast, der Grad der GMA-Funktionalisierung des eingesetzten Elastomers und die Verarbeitungsdauer variiert. Die Parametervariationen sind in Tabelle 4.6 dargestellt.

*Tabelle 4.6 Parametervariationen beim reaktiven Compoundieren*

<b>Parameter</b>	<b>Variationen</b>
Polyestertyp	PET, PBT
Elastomertyp	EPR, EPDM, NBR-2, EGMA
GMA-Pfropfungsgrad	variabel: 0-12 Gew.% GMA
Elastomeranteil im Blend [Gew.%]	20, 40, 50, 60, 80
Verarbeitungszeit	7-9 Min., 45 Min. Langzeitverarbeitung

#### **4.2.4 Dynamische Vulkanisation**

Prinzipiell dient die dynamische Vulkanisation dem Zweck, in Polymermischungen bestehend aus Elastomer und Thermoplast die Elastomerkomponente während eines ständigen Plastifizierungs- und Knetprozess in der Schmelze zu vernetzen und gleichzeitig das vernetzte bzw. teilvernetzte Elastomer im Thermoplast zu dispergieren. In dieser Arbeit fanden zwei generelle Herangehensweisen Anwendung: die direkte und die indirekte dynamische Vulkanisation.

Die Zielzusammensetzung des thermoplastische dynamischen Vulkanisat (TDV) wurde mit 50 Gew.% Thermoplast (hier PET), 30 Gew.% GMA-gepfropfter Elastomer (hier EPR-g-GMA) und 20 Gew.% weiteres Elastomer (dynamisch vulkanisiert) gewählt.

#### **VERWENDETE VERNETZUNGSSYSTEME**

Studien in direktem Zusammenhang mit dieser Arbeit, aber an anderer Stelle durchgeführt, untersuchten zunächst Schwefel-, Schwefel-Donor-, Peroxid- und Phenolharz-Vernetzungssysteme [104]. Im Ergebnis zeigte das peroxidische System die vielversprechendsten Eigenschaften und die beste Handhabbarkeit. 1,5 phr DCP lieferte die besten Ergebnisse. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur Dicumylperoxid (1,5 phr) als Vernetzungssystem angewandt.

#### **DIREKTE DYNAMISCHE VULKANISATION**

Hier wird die dyn. Vulkanisation bei den Verarbeitungstemperaturen des Blends durchgeführt. Konkret heißt dies, dass PET und Elastomer bei 260°C im Laborinnenmischer plastifiziert wurden. Daraufhin erfolgte die Zugabe des DCP in die Schmelze



## INDIREKTE DYNAMISCHE VULKANISATION

Um die direkte Exposition des Peroxids mit ca. 260°C heißer Polymerschmelze und dem damit einhergehenden extrem schnellen Zerfall des Peroxids zu vermeiden, wurde ein Mehrstufenprozess generiert. In der ersten Stufe wird die dyn. Vulkanisation bei deutlich niedrigeren, der typischen Anwendungstemperatur der Peroxide entsprechenden, Temperatur durchgeführt. Da bei diesen Temperaturen der Polyester noch nicht aufgeschmolzen vorliegt, wurde zunächst ein Elastomer / Plastomer Blend dyn. vulkanisiert. Dieses Masterbatch wurde anschließend mit PET bei 260°C compoundiert. Um sicherzustellen, dass das DCP homogen im zu Elastomer dispergiert vorliegt und darauf dieses multilokal simultan vulkanisieren kann wurde ein weiterer Schritt vorgelagert. Im Einzelnen sah der Ablauf folgendermaßen aus:

Zunächst wurde eine Peroxid / Elastomer Mischung (**IMIX**) hergestellt, indem das Peroxid bei Temperaturen deutlich unterhalb seiner Zerfallstemperatur im Elastomer vermischt wurde (3,75 phr, 100°C, 20 rpm). Im zweiten Schritt wurde ein Blend aus EPR-g-GMA (60 Gew.%) und IMIX (40 Gew.%) hergestellt (130°C, 30 rpm). Anschließend wurde durch Erhöhung der Rotordrehzahl auf 60 rpm die Schmelzetemperatur bis zur Initiatorzerfallstemperatur angehoben und das Blend 5 Minuten dynamisch vulkanisiert (**PRE-BLEND-TDV**). Das endgültige TDV (**PET-TDV**) wurde durch Schmelzmischen von PET und PRE-BLEND-TDV hergestellt (260°C, 60 rpm, 6 Minuten). Eine schematische Übersicht über die Prozesse ist in Abbildung 6.7 dargestellt.

### 4.3 Kontinuierliche Versuchsführung

Um im größeren Maßstab durch kontinuierliche Prozessführung Polymerblends herstellen zu können, kamen Labordoppelschneckenextruder zum Einsatz. Es sollte die industrielle Anwendbarkeit des Verfahrens (Upscaling) demonstriert werden. Positiver Nebeneffekt der vergrößerten verfügbaren Mengen war es, Probekörper mittels Spritzgussverfahren herstellen zu können.

Tabelle 4.7 Zweischneckenextruder (ZSE)

Kenndaten	ZSE I	ZSE II
Hersteller	Werner & Pfleiderer GmbH, Stuttgart	Werner & Pfleiderer GmbH, Stuttgart
Typ	ZSK 25, Bj. 1990	WPC ZCK 30
Temperierung	9 Segmente separat (bis 300°C), Wasserkühlung	5 Segmente separat (bis 300°C), Wasserkühlung
Schneckendrehzahl	50-500 rpm	50-500 rpm
Schneckendurchmesser	25 mm	21,3 mm
Schneckenlänge	950 mm	750 mm
Düse	Ø = 4 mm, Rundloch	Ø = 4,7 mm, Rundloch
Sonstige Angaben	L/D = 38	L/D = 35

Tabelle 4.8      *Zubehör zu den ZSE*

<b>Angegliederte Geräte</b>	<b>Hersteller und Bezeichnung</b>
Dosiervorrichtung	Maschinenfabrik Engelhardt GmbH, Fürth / Bayern KDE-GL 100 E, Baujahr 1990, Förderung gravimetrisch über Vibrationsrinnen, 2-20 kg/Std.
Wasserbad	Werner & Pfleiderer GmbH, Stuttgart 3/30, Baujahr 1990, Edelstahlwanne auf Rädern
Stranggranulator	C.F. Scheer & CIE GmbH & Co, Stuttgart SGS / 50-E, Baujahr 1990

#### **4.3.1 Melt Blending und reaktives Compoundieren**

Zur kontinuierlichen Herstellung der Thermoplast / Elastomer Blends wurden die oben beschriebenen Doppelschneckenextruder (ZSE) verwendet. Alle eingesetzten Polyester wurden entsprechend Kapitel 4.2.3 beschrieben vorgetrocknet. Zur Beschickung des Extruders wurden automatische Dosiereinrichtungen verwendet. Die eingesetzten Elastomere wurden zunächst kryogen (N<sub>2</sub>) geschreddert, mit Millisil W 10 (feinkörniges Quarzmehl, Quarzwerke GmbH Frechen) gepudert, um ein Zusammenhaften des Elastomers zu verhindern und darauf bei 10<sup>-4</sup> bar und RT getrocknet.

Der Thermoplast und das Elastomer wurden trocken vermengt (Dryblending) und gemeinsam gravimetrisch dosiert. Die Produktionsparameter bei der reaktiven Extrusion sind in Tabelle 3.8 dargestellt. Der Austrag gelangte durch ein Wasserbad zum Stranggranulator. Dort wurde der erkaltete Polymerstrang zu Zylindergranulat zerkleinert.

Tabelle 4.9      *Produktionsparameter der reaktiven Extrusion*

<b>Zusammensetzung</b>	<b>Extruder</b>	<b>Temperaturen [°C]</b>	<b>Rotor [rpm]</b>	<b>Durchsatz [kg/h]</b>
PET / NBR-2-g-GMA 50 / 50	ZSE II	260, 250 (4x)	120	2,8
PBT / NBR-2-g-GMA 50 / 50	ZSE II	250, 240 (4x)	120	2,8
PBT / EPDM-g-GMA 50 / 50	ZSE II	250 (5x)	120	2,4
PET-virgin / EPDM-g-GMA / EPE / NBR-2 = 50 / 20 / 15 / 15	ZSE I	235, 255, 235, 220 (6x)	400	2,5
PET-recycl / EPDM-g-GMA / EPE / NBR-2 = 50 / 20 / 15 / 15	ZSE I	235, 255, 235, 220 (6x)	400	2,5

## 4.4 Charakterisierung der funktionalisierten Elastomere

Um das Ergebnis und damit den Erfolg der GMA-Funktionalisierung quantitativ zu evaluieren und anschließend zu optimieren, wurden die funktionalisierten Elastomere zunächst aufgereinigt. Die wesentlichen charakteristischen Eigenschaften des funktionalisierten Elastomer sind der GMA-Pfropfungsgrad, der Anteil homopolymerisiertes GMA und der Grad der Elastomervernetzung.

### 4.4.1 Trennverfahren von homopolymerisiertem und gefropftem GMA

Durch selektives Lösen und anschließendes Ausfällen wird gefropftes GMA von homopolymerisiertem GMA abgetrennt. Das gesamte Elastomermaterial aus dem Funktionalisierungsprozess wird in siedendem Xylol gelöst (3g Elastomerprobe auf ca. 120 ml Xylol). Im Elastomermaterial ist zu diesem Zeitpunkt Elastomer-g-GMA, nicht funktionalisiertes Elastomer, homopolymerisiertes GMA (PGMA) und Reste monomeren GMA enthalten. Nachdem alles Elastomer gelöst vorliegt, wird tropfenweise kaltes Aceton (oder Methanol) in ca. 7-fachem Volumenüberschuss zugegeben. Das modifizierte Elastomer fällt als weiße Fäden aus, während GMA und PGMA in Lösung verbleiben. Das ausgefallene Material wird über einen Büchnertrichter abfiltriert, mit Aceton nachgewaschen und im Vakuum bei  $10^{-4}$  bar ( $80^{\circ}\text{C}$ ) getrocknet. Das so gewonnene Material kann nun für weitere Charakterisierungen verwendet werden. Das Lösungsmittel kann eingedampft und damit die verbleibende GMA, PGMA Menge bestimmt werden.

### 4.4.2 Bestimmung des GMA-Pfropfungsgrades mittels FTIR-Spektroskopie

Für die FTIR Messung in Transmission mussten ca. 100  $\mu\text{m}$  dicke Filme hergestellt werden. Zu diesem Zweck wurde Elastomermaterial zwischen zwei Teflonfolien in einer Heizpresse zu Filmen verpresst ( $130^{\circ}\text{C}$ , 80kN, 3 Minuten). Abgekühlt wurden die Filme unter Druckbelastung bis auf Raumtemperatur.

#### 4.4.2.1 Messprinzip

Durch Exposition der Probe mit infraroter Strahlung werden bestimmte Atome oder Atomgruppen innerhalb des Molekülverbandes zur Schwingung angeregt. Die dafür benötigte, absorbierte Strahlung, fehlt im ursprünglichen eingestrahlten Spektrum. Der Energiebedarf für solche Schwingungsbewegungen ist für eine molekulare Spezies eindeutig. Aufgrund der als Lambert-Beersches-Gesetz bekannten Beziehung (mit  $I_0$ : eingestrahlte Intensität der Strahlungsquelle;  $\epsilon$ : Extinktionskoeffizient;  $c$ : Konzentration der absorbierenden Spezies;  $d$ : Lichtweg des Strahls durch die Probe) lassen sich mit Hilfe des IR-Spektrums quantitative Analysen durchführen.

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon c d \quad (3.1)$$

#### 4.4.2.2 FTIR Messungen der Elastomerfilme

Die Filme wurden mit einem Nicolet P 510 FTIR-Spektrometer im Transmissionsmodus vermessen und anschließend am Computer ausgewertet. Jeder Film wurde an mindestens 4 Stellen gegen Luft als Background mit 50 Messungen und einer Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  vermessen und die Basislinie korrigiert („auto-correct-tilt“ mode). Die für die Auswertung interessanten charakteristischen Signalbanden im EP(D)M-g-GMA sind die  $\text{CH}_2$ -rocking-Schwingung bei Wellenlänge  $721 \text{ cm}^{-1}$  und die Carbonyl-Streckschwingung bei Wellenlänge  $1728 \text{ cm}^{-1}$ . Die  $\text{CH}_2$ -rocking-Schwingung tritt immer dann auf, wenn mindestens 4 Methyleinheiten in Reihe direkt aufeinanderfolgen  $-\text{[CH}_2\text{]}_{n \geq 4}-$ . Sie ist für die Ethyleneinheiten enthaltende Polymerkette der EP(D)M kennzeichnend. Dem gepfropften GMA wird die Carbonyl-Streckschwingung zugeordnet. Entsprechend der von Fodor et al. [105] beschriebenen Methode, der oxidiertes Polyethylen FTIR spektroskopisch vermessen hatte, wurden die integralen Absorptionen (A) der Signale ausgewertet. Die Auswahl der Integrationsgrenzen erfolgte empirisch. Für die Carbonylbande um  $\nu = 1730 \text{ cm}^{-1}$  wurden die Integrationslimits auf  $1800\text{-}1665 \text{ cm}^{-1}$  festgelegt. Dieses Signal ist gut von weiteren Signalen separiert. Das Signal bei  $721 \text{ cm}^{-1}$  ist nicht deutlich von anderen Signalen separiert. Hier wurden die Integrationslimits mit  $740.94\text{-}702.34 \text{ cm}^{-1}$  symmetrisch um das Peakmaximum gewählt. Um die Filmdickenabhängigkeit zu eliminieren, wurde der Quotient der integralen Absorptionen  $\left( \frac{\text{Int}_{1730}}{\text{Int}_{721}} \right)$  gebildet. Die 4 Messungen wurden, um statistische Abweichungen zu berücksichtigen, gemittelt.

#### 4.4.3 Bestimmung des Vernetzungsgrades

Zur Bestimmung des Vernetzungsgrades (Gelgehalt) der funktionalisierten Elastomerproben wurde eine Gelgehaltsbestimmung nach modifizierter ASTM D 3616 Norm angewandt. Dazu wird die Probe (1,5 g, gleichmäßig fein zerkleinert) in einer Soxhlet-Apparatur für ca. 1,5 h in Xylol (Isomerengemisch, Sdp.  $\sim 140^\circ\text{C}$ ) refluxiert. Der Rückstand wurde dann bei  $10^{-4}$  bar getrocknet und anschließend für mindestens 3h an Luft stehen gelassen. Der Vernetzungsgrad kann ermittelt werden als:

$$\text{Gelgehalt} := \frac{\text{Gewicht nach der Extraktion}}{\text{Gewicht vor der Extraktion}} \cdot 100 \% \quad (3.2)$$

#### 4.4.4 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die Bestimmung des Pfropfungsgrades in EP(D)M mittels FTIR Spektroskopie stellt nur eine relative, quantitative Bestimmungsmethode dar. In der Folge ist eine Eichung der FTIR Bestimmung notwendig. Für die in dieser Arbeit verwendeten Nitrilkautschuke ist darüber hinaus die FTIR Methode nicht anwendbar. Aus diesen Gründen wurde der Pfropfungsgrad mittels kernmagnetischer Resonanzspektroskopie (NMR) ermittelt. Die NMR-Messungen wurden mit

einem Bruker AMX 400 Spektrometer ( $^1\text{H}$ -NMR Spektrum bei 400.13 MHz, das  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum bei 100.62 MHz) durchgeführt. Die Angabe der chemischen Verschiebungen erfolgt in ppm. Tetramethylsilan bzw. 1,1,2,2-Tetrachlorethan- $d_2$  ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) dienten als interner Standard ( $^{13}\text{C} = 74.20$  ppm;  $^1\text{H} = 5.91$  ppm [106]). Die Spektren wurden bei erhöhter Temperatur (333K) aufgenommen. Um die Multiplizität der Kohlenstoffe herauszufinden dienten DEPT Messungen („distortionless enhancement by polarisation transfer technique) jedes protonierten  $^{13}\text{C}$  Peaks. Die Zusammensetzung der Copolymere wurde durch Integration der entsprechenden Signale berechnet.

Aus den EPDM-g-GMA Proben wurde zuerst PGMA, wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben, abgetrennt. Dann wurden die Proben in  $\text{CDCl}_3$  mittels Ultraschall gelöst und bei  $60^\circ\text{C}$  vermessen (64 Scans für  $^1\text{H}$ -NMR). Die EGMA Copolymere wurden ohne weitere Aufreinigung mittels Ultraschallbad gelöst und dann bei  $125^\circ\text{C}$  in  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  vermessen (64-1024 Scans für  $^1\text{H}$ -NMR). Die EGMA wurden darüber hinaus noch auf einem Varian Gemini 2000 BB Spektrometer (300 MHz) vermessen.

Die NBR-g-GMA wurden vorher aufgereinigt, indem sie in heißem 1,1,2,2-Tetrachlorethan gelöst und mittels kaltem Aceton wieder ausgefällt wurden. Verbliebenes Lösungsmittel wurde im Vakuumtrockenschrank bei  $10^{-4}$  bar entfernt. Ca. 30 mg der Proben wurden in ca. 0.5 ml  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_2$  bei  $70^\circ\text{C}$  im Ultraschallbad gelöst und bei  $60^\circ\text{C}$  vermessen.

#### 4.4.5 CHN-Elementanalyse

Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Stickstoff (CHN)-Elementanalyse wurde mit einem Perkin Elmer EA 240 durchgeführt. Die verwendeten Proben werden hierbei verbrannt.

## 4.5 Charakterisierung der Polymermischungen

### 4.5.1 Herstellung der Probekörper

Für die Herstellung der Probekörper wurden zwei Verfahren verwendet.

**Heißverpressen:** Die aus den diskontinuierliche Versuche stammenden Materialien wurden mittels einer Laborheizpresse zu Platten der Dicke 2 mm verpresst (0 kN Druck, 12 Min.,  $300^\circ\text{C}$  vorwärmen; 40 kN, 3 Min. verpresst, Platten unter Druckbelastung abgekühlt).

**Spritzguss:** Material aus der kontinuierlichen Produktion konnte spritzgegossen werden (Arburg Allrounder 270 V 500-150, max. 1450 bar ). Daneben wurden Probekörper auf die oben beschriebene Weise hergestellt.

## 4.5.2 Mechanische Charakterisierung

### 4.5.2.1 Zugversuch

Die Zugversuche wurden auf einer Universalprüfmaschine Zwick 1474 (100 kN, Ulm, Deutschland) durchgeführt. Die Kennwertermittlung (Zugfestigkeit  $\sigma_M$ , Bruchdehnung  $\epsilon_M$ ) erfolgte anhand von DIN ISO 527-1 und 527-2 [107, 108]. Vermessen wurden Probekörper des Typs 1B (ISO 527-1), ausgestanzt aus den unter Kap. 4.5.1 beschriebenen Platten (2 mm Dicke) und spritzgegossene Probekörper mit 4 mm Dicke. Aufgenommen wurden die vollständigen Kraft-/Längenänderungskurven. Die Dimensionen der Probekörper (Dicke, Breite) wurden für jeden Probekörper individuell bestimmt und damit die Spannungs-Dehnungs-Kurven berechnet. Da Thermoplaste, Elastomere und Blends daraus unter vergleichbaren Geschwindigkeiten geprüft werden sollten, wurde eine Prüfgeschwindigkeit von 20 mm/Min gewählt. Alle Versuche erfolgten bei Raumtemperatur und Normalbedingungen.

### 4.5.2.2 Druckverformungsrest (DVR)

Die Relaxationseigenschaften (viskoelastisches Verhalten) der Materialien nach statischer Kompression wurden anhand des Druckverformungsrestes (DVR) entsprechend DIN 53517 [109] ermittelt. Das Verfahren ist anwendbar auf Proben der Shore Härte 30-95 A. Die Probekörper wurden bei 70°C (in einem Wärmeschrank mit Zwangsbelüftung) bzw. RT für 24h um 10% ihrer Ausgangshöhe komprimiert und anschließend entspannt. Zur Rückbildung der Verformung blieben diese für 30 Minuten bei RT auf einer Holzunterlage liegen. Der DVR wurde ermittelt mit  $d_0$ = Ausgangshöhe,  $d_1$ = Dicke im verformten Zustand und  $d_2$ = Dicke nach Rückbildung entsprechend:

$$\text{DVR} = \frac{d_0 - d_2}{d_0 - d_1} \times 100\% \quad (3.3)$$

### 4.5.2.3 Shore Härte

Die Eindringtiefe und damit die Shore Härte wurde nach DIN 53505 [110] mit einer Probekörpergeometrie von 50 x 12 x 2,2 mm (Länge x Breite x Dicke) und 12,5 N Anpresskraft ermittelt. Um die Mindestdicke von 6 mm zu erreichen, wurden jeweils 3 Probekörper geschichtet. Auf die Bestäubung mit Talkum wurde verzichtet.

## 4.5.3 Dynamisch-mechanische Thermoanalyse (DMTA)

Die dynamisch-mechanische Thermoanalyse (DMTA) untersucht das viskoelastische Verhalten der Materialien in Abhängigkeit der Temperatur und der Belastungsfrequenz. Es handelt sich dabei um eine Form der Relaxationsspektroskopie.

Typischerweise findet man in Polymermischungen veränderte viskoelastische Eigenschaften verglichen mit den reinen Ausgangskomponenten. Diese Phänomene stehen meist im

Zusammenhang mit einer veränderten Mischbarkeit bzw. Verträglichkeit der Mischungskomponenten und daraus resultierend veränderter molekularer Beweglichkeit der Polymerketten. Diese Veränderungen lassen sich anhand von Verschiebungen der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) und des Modulverlaufs detektieren. Ermittelt werden der Verlustfaktor  $\tan\delta$  und der Betrag des komplexen Moduls  $|E^*|$ , jeweils in Abhängigkeit der Temperatur.

Das verwendete Gerät Eplexor<sup>®</sup> 150N der Firma Gabo Qualimeter (Ahlden, Deutschland) arbeitet mit erzwungenen Schwingungen außerhalb der Resonanz. Die Probe erfährt bei vorgegebener Temperatur und Frequenz eine bestimmte mechanische Belastung. Die Belastung wird dabei getrennt nach statischer Mittellast und dynamischer Komponente durch Verformungsgeber aufgebracht [111].

Rechteckige Probekörper mit 60 x 10 x 2 mm (Länge x Breite x Dicke) wurden oszillierender Zugbelastung ausgesetzt. Auf eine Vorkraft von  $3,0 \pm 0,3$  N wurde zusätzlich eine oszillierende Kraft von  $1,5 \pm 0,3$  N (sinusförmig) mit 10 Hz Frequenz überlagert. Die Heizrate betrug  $1^\circ\text{C}/\text{Min}$  in einem Temperaturintervall von  $-100$  bis  $280^\circ\text{C}$  abhängig vom Matrixtyp.

#### 4.5.4 Differential-Enthalpie-Kalorimetrie (DSC)

Das Schmelzverhalten der verschiedenen Materialien wurde mittels Differential-Enthalpie-Kalorimetrie (DSC) in einer DSC 821<sup>°</sup> (Mettler Toledo, Deutschland) untersucht. Um eine einheitliche thermische Behandlung und damit „thermische Vorgeschichte“ des Probekörpers sicherzustellen, erfolgte die Durchführung der DSC Messung entsprechend Tabelle 4.10.

Tabelle 4.10 Temperaturprogramm der DSC Messungen

Messung Nr.	Temperaturprogramm
Messung-1	$-100^\circ\text{C}$ für 2 Min isotherm halten. Darauf mit $20^\circ\text{C}/\text{Min}$ von $-100^\circ$ bis $300^\circ\text{C}$ und bei $300^\circ\text{C}$ für 2 Min isotherm halten.
Messung-2	$+300^\circ$ bis $-100^\circ\text{C}$ mit $10^\circ\text{C}/\text{Min}$ .
Messung-3	$-100^\circ$ bis $300^\circ\text{C}$ mit $10^\circ\text{C}/\text{Min}$ .

#### 4.5.5 Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM)

Die Blend-Morphologien wurden an Bruchflächen von unbelasteten Zugversuchsprobekörpern mittels Raster-Elektronen-Mikroskopie (Joel JSM 5400, Tokio, Japan, 25 kV Beschleunigungsspannung) untersucht. Dazu wurden die Proben in flüssigem Stickstoff kryogen gebrochen und mit Pd/Pt Legierung in einem Balzers SCD 050 (Balzers, Lichtenstein) für 140 Sekunden besputtert.

#### **4.5.6 *Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM)***

Aus den Zugversuchsprobekörpern wurden Dünnschnitte von ca. 50 bis 80  $\mu\text{m}$  parallel und senkrecht zum Schmelzfluss (MFD) herausgeschnitten (Probengröße: 0,5 x 0,5 mm). Die Dünnschnitte wurden mit 0,5 Gew.-%-iger wässriger  $\text{RuO}_4$  Lösung ( $2 \text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{NaCl}$ ) 1-2 Tage vor und 1-2 Stunden nach dem Ultradünnschnitt (Leica Ultracut-R A-1171) angefärbt. Die TEM Aufnahmen wurden an einem Jeol JEM 100 CXII TEM bei 100 kV durchgeführt.



## 5 Ergebnisse

### 5.1 GMA-Funktionalisierung der Elastomere

Ziel der Funktionalisierung war es, wirksame Verträglichkeitsmacher für Polymermischungen herzustellen. Zu diesem Zweck wurde GMA als hochwirksames und effektives Monomer ausgewählt.

Die Untersuchungen zur Elastomerfunktionalisierung erfolgten in einem diskontinuierlichen Prozess. Ein Laborinnenmischer diente als Reaktor. Glycidylmethacrylat (GMA) sollte durch radikalisch initiierte Pflropfung während der Schmelzverarbeitung auf das Elastomer aufgepfropft werden (reaktives Mischen). Exemplarisch wurde EPR als Elastomer ausgewählt, da dieses Elastomer einige Vorteile im Hinblick auf spätere kontinuierliche Verarbeitung bietet. EPR liegt als einer der wenigen Elastomersorten in Form von Pellets vor und kann damit ohne weiteren Zerkleinerungsaufwand über automatische, gravimetrische Dosiervorrichtungen in einen reaktiven Extrusionsprozess dosiert werden. In die Versuchsserien wurden neben typischen festen auch flüssige Peroxide einbezogen. Hierdurch sollten Dosierschritte durch die Herstellung eines GMA/Peroxid Masterbatches gespart werden..

Die anhand von EPR gewonnenen Erkenntnisse über das Pflropfungssystem Peroxid / GMA sollen dann auf weitere Elastomere übertragen werden. Konkret gilt es die Einflussfaktoren auf die Funktionalisierungsreaktion zu ermitteln, zu quantifizieren und die Reaktion zu optimieren. Kriterien zur Einschätzung der Güte des funktionalisierten Elastomer sind primär der GMA-Pflropfungsgrad und der Grad der Elastomervernetzung. Weiter von Interesse sind der Anteil an homopolymerisiertem GMA (PGMA) als Nebenprodukt, die Ausbeute der GMA-Pflropfung und verfahrenstechnische Überlegungen.

Die Funktionalisierung wurde entsprechend in Kapitel 4.2.2 beschrieben durchgeführt. Die eingesetzte Menge GMA wurde mit 15 phr konstant gehalten. Im Folgenden sollen verschiedenen Einflussfaktoren auf die Pflropfungsreaktion näher beleuchtet werden.

#### 5.1.1 Einfluss der Temperatur

In Vorversuchen wurde zunächst anhand des Drehmomentverlaufes festgestellt, bei welchen Temperaturen der jeweilige Initiator zerfällt. Dies zeigte sich durch ein plötzliches Ansteigen des Drehmomentkurvenverlaufs. Die Temperatur der Knetkammer wurde von 110°C auf 160°C schrittweise erhöht. Für die folgenden Versuche wurde die Temperatur so gewählt, dass sie von deutlich unterhalb bis deutlich oberhalb der Initiatorzerfallstemperatur lag.

In Abbildung 5.1 und Abbildung 5.2 sind der GMA-Pflropfungsgrad und der Gelgehalt des EPR-g-GMA in Abhängigkeit von der vorgewählten Reaktionstemperatur bei konstanter Initiatormenge von 1,0 phr dargestellt. Neben den konstant vorgewählten Reaktionstemperaturen ist zusätzlich

ein Temperaturprogramm (über den Reaktionsverlauf veränderliche Temperatur) mit aufgenommen.

Betrachtet man den GMA-Pfropfungsgrad, so zeigt sich eine für alle Initiatoren einheitliche Tendenz. Bei niedrigen Temperaturen werden allgemein höhere GMA-Werte gefunden, die mit zunehmender Temperatur abfallen. Man findet 10-12 Gew.% GMA bei Temperaturen um 110°-120°C, gegenüber 6-7 Gew.% bei 160°-170°C. Unterhalb von 130°C ist Tri-101-liquid nicht anwendbar, während DCP und Tri-101-solid nicht unterhalb von 140°C zerfallen. Verwendet man statt fester Reaktionstemperaturen einen Temperaturgradienten, liegen die gefundenen GMA-Werte im jeweils mittleren Bereich für den entsprechenden Initiator. Augenscheinlich unterscheiden sich die GMA-Werte bei verschiedenen Initiatoren nicht wesentlich.

Betrachtet man den Gelgehalt der Proben, findet man eine dem Pfropfungsgrad ähnliche Tendenz. Wieder liegen die Werte bei niedrigen Temperaturen höher als bei hohen Temperaturen. Den höchsten Gelgehalt von ca. 70% findet man für Tri-C. Entgegen der allgemeinen Tendenz, zeigen Tri-239 und Tri-29 bei tiefen Temperaturen von 110°-120°C zunächst niedrigere Gelgehalte, die dann zu höheren Temperaturen ansteigen. Erst dann findet man auch hier wieder ein Absinken mit steigender Temperatur. Weiterhin fällt auf, dass die Absolutwerte stark vom verwendeten Initiator abhängig sind. Die geringste Vernetzung findet man für Tri-29.

Betrachtet man beide Kriterien gemeinsam zeigt sich eine Korrelation von GMA-Wert und Gelgehalt. Hohe GMA-Werte lassen meist auf hohe Gelgehalte schließen. Eine Ausnahme dazu zeigt nur Tri-29. Hier lässt sich trotz niedriger Vernetzung ein hoher Pfropfungsgrad realisieren.

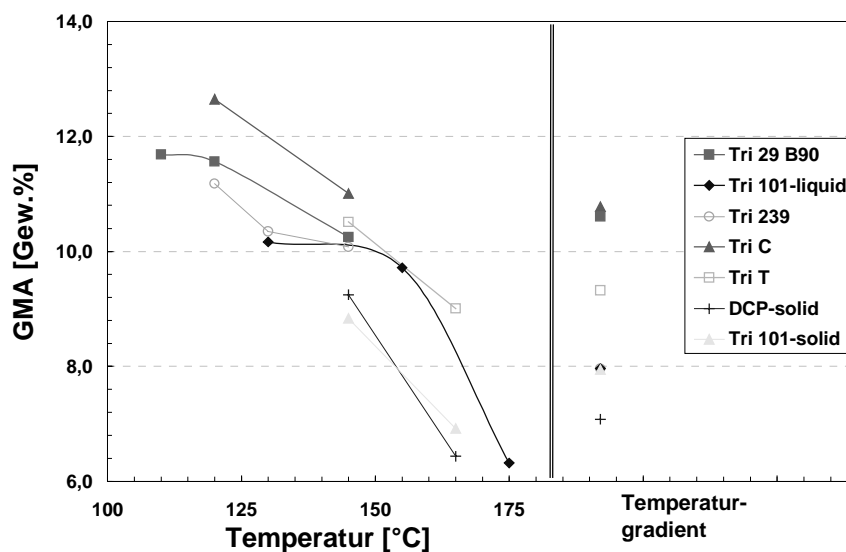


Abbildung 5.1 Abhängigkeit des Pfropfungsgrades von der Temperatur bei konstanter Initiatorkonzentration (1,0 phr)

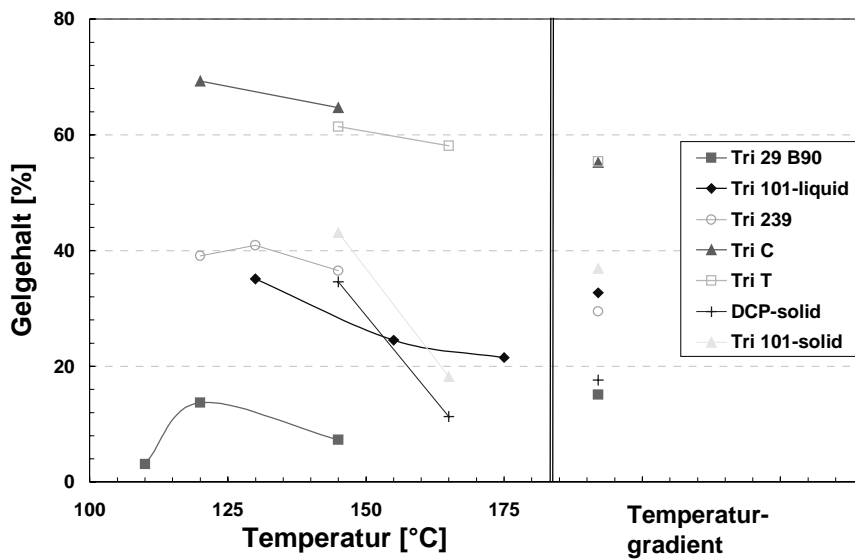


Abbildung 5.2 Abhängigkeit des Vernetzungsgrades von der Temperatur bei konstanter Initiatorkonzentration (1,0 phr)

**5.1.2 Einfluss der Initiatorkonzentration**

Um den Einfluss der Initiatorkonzentration zu evaluieren, wurde die Temperatur und die Versuchsdurchführung konstant gehalten, während die dosierte Initiatormenge zwischen 0,25 und 2,0 phr variiert wurde.

Abbildung 5.3 und Abbildung 5.4 zeigen die GMA-Pfropfungsgrade der EPR-g-GMA bei variabler Initiatormenge. In Abbildung 5.4 ist darüber hinaus der gesamte GMA-Polymerisationsanteil in gepfropft und homopolymerisiert aufgebrochen. Die dazugehörigen Gelgehalte sind in Abbildung 5.5 dargestellt.

Betrachtet man den Pfropfungsgrad, so lässt sich keine einheitliche Tendenz feststellen. Bei Verwendung der Initiatoren Tri-29 und Tri-239 ist nur ein geringer Einfluss der Initiatormenge erkennbar. Tri-T und Tri-101-solid zeigen steigende GMA-Werte mit zunehmender Initiatormenge. Insgesamt fällt wieder auf, dass die Initiatoren deutlich unterschiedliche GMA Werte bei selber Dosierung hervorbringen. Aus der Gesamtbetrachtung ist der Initiator Tri-29 nochmals herausgenommen und detaillierter in Abbildung 5.4 betrachtet. Es zeigt sich, dass ungeachtet der Initiatormenge, die gesamte polymerisierte GMA-Menge, bestehend aus gepfropftem und PGMA, unverändert bleibt. Beeinflussbar hingegen ist die Verteilung der beiden Typen. Unterhalb 0,5 phr Tri-29 ist die Menge PGMA konstant um bei Konzentrationen >0,5 phr anzusteigen.

Die Gelgehalte zeigen bis auf Tri-101-liquid einheitliche Tendenzen. Die Vernetzung wächst mit zunehmender Initiatormenge an. Das Vernetzungsniveau ist für die einzelnen Peroxide stark unterschiedlich. Wieder findet man die niedrigsten Vernetzungen bei Verwendung von Tri-29.

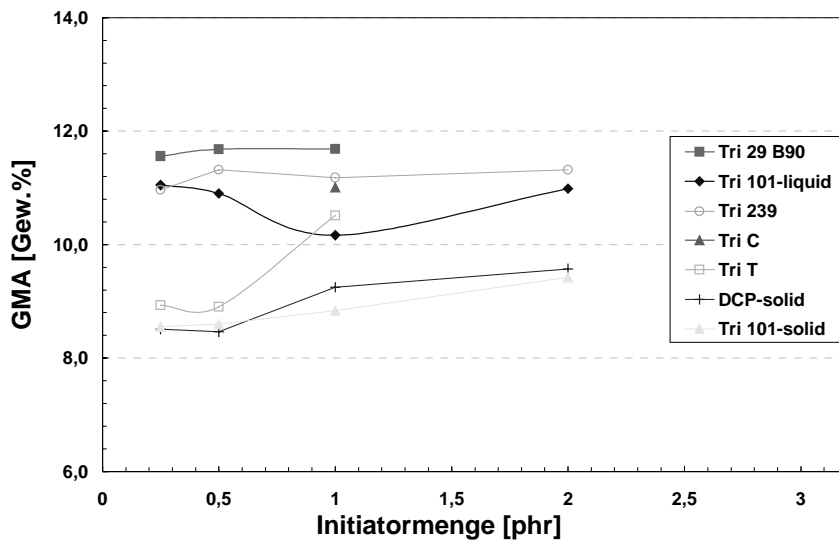


Abbildung 5.3 Abhängigkeit des Pflopfungsgrades von der Initiatorkonzentration bei konstanter Temperatur

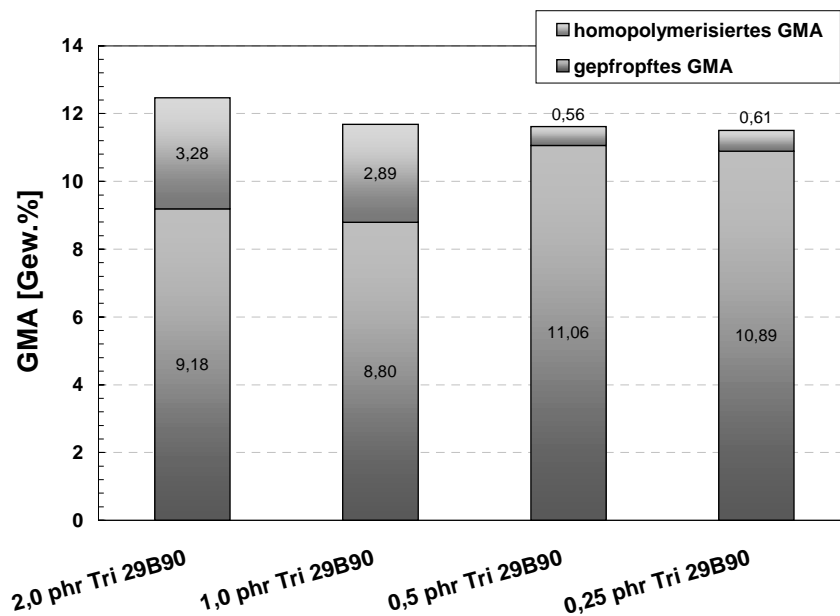


Abbildung 5.4 Darstellung des GMA-Anteils (gefropft oder homopolymerisiert) bei unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen

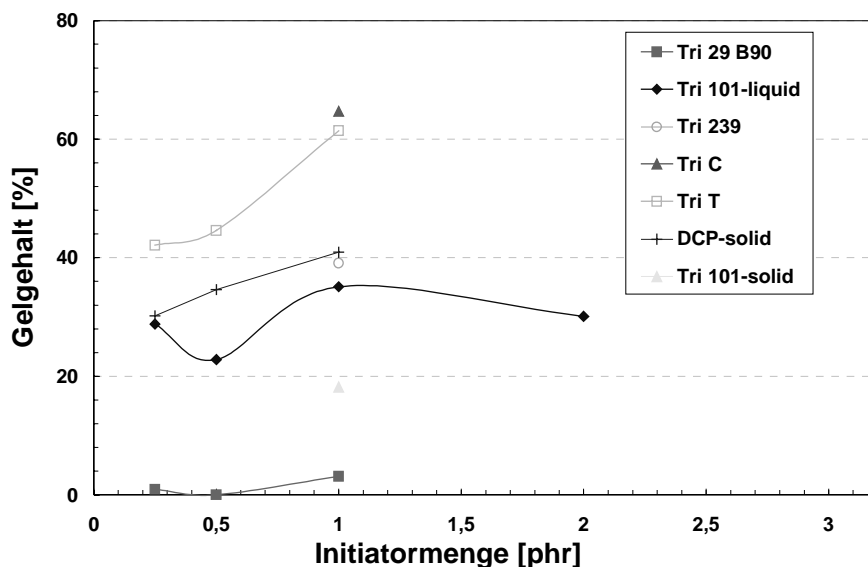


Abbildung 5.5 Abhängigkeit des Vernetzungsgrades von der Initiatormenge bei konstanter Temperatur

### 5.1.3 Einfluss der Initiatorart

Der Vergleichstest verschiedenartiger Initiatoren liefert einen wichtigen Beitrag zur Optimierung der Reaktionsbedingungen. So lässt sich die Initiatorart als wesentlicher Einflussfaktor auf die Güte des Elastomer-g-GMA erkennen. Vergleicht man flüssige mit festen Typen ist kein genereller Vorteil auszumachen. Die beste Kombination aus Pfropfung und Vernetzung findet man für Tri-29. Hier lassen sich höchste GMA-Werte bei gleichzeitig minimaler Vernetzung realisieren. Gerade bei niedrigen Reaktionstemperaturen von 110° bis 120°C ist diese Kombination vielversprechend. Die Zerfallstemperatur von Tri-29 ist die niedrigste im Feld der untersuchten Peroxide und liegt bei ca. 120°C.

Resultierend daraus, wurde für die weitere Optimierung und Herstellung der funktionalisierten Elastomere auf Tri-29 zurückgegriffen. Wie in den späteren Kapiteln beschrieben, sind die für EPR optimierten Reaktionsbedingungen direkt auf weitere Elastomere übertragbar. Das heißt, dass die Reaktionsbedingungen wesentlich vom ausgewählten Initiator/Monomersystem und den eingestellten Parametern Reaktionstemperatur und Initiatorkonzentration abhängen.

## 5.2 NMR-Charakterisierung der funktionalisierten Kautschuke

Die zuvor GMA-funktionalisierten Elastomere wurden mittels  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie charakterisiert. In die Untersuchungen wurden neben EPDM-g-GMA und NBR-2-g-GMA auch die EGMA-(1-3) einbezogen.

Ziel der Untersuchungen ist es, den GMA-Pfropfungsgrad der Elastomerproben zu ermitteln. Des Weiteren sollen für die in Kapitel 5.3 beschriebene Eichung der FTIR Ergebnisse die Zusammensetzung der Elastomere und der EGMA bestimmt werden.

Für die routinemäßige Durchführung der Pfropfungsgradbestimmung wurde eine FTIR-spektroskopische Methode verwendet, da  $^1\text{H-NMR}$  Messungen erheblich aufwendiger und zeitintensiver sind. Allerdings hat die FTIR Methodik einen wesentlichen Nachteil: es ist eine quantitative Relativmethode. Daraus leitet sich ab, dass sie kalibriert werden muss. Prinzipiell eignen sich zur Kalibrierung alle Absolutbestimmungsmethoden. In diesem Zusammenhang wurde die quantitative  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie ausgewählt.

### 5.2.1 EPDM

#### 5.2.1.1 Zusammensetzung des EPDM

Für die Berechnung des GMA-Pfropfungsgrades entsprechend der nachfolgend beschriebenen Methodik ist eine exakte Kenntnis der Zusammensetzung des EP(D)M notwendig. Diese Information ist meist vom Hersteller erfahrbare. Um die vorhandenen Daten über die EPDM Zusammensetzung zu überprüfen, wurde eine CHN-Elementanalyse durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Die berechneten Werte stimmen mit den gemessenen Werten sehr gut überein. Damit kann die Herstellerangabe von 74,0 Gew.% Ethylen, 21,0 Gew.% Propylen und 5,0 Gew.% Ethylidennorbornen (ENB) als bestätigt gelten.

Tabelle 5.1 CHN-Elementanalyse von EPDM

Element	Gemessene Werte	Berechnete Werte
H:	13.85 %	14.16 %
C:	85.86 %	85.84 %
N:	0 %	0 %

#### 5.2.1.2 Quantifizierung der gepfropften GMA-Menge

In den nachfolgenden Berechnungen wird der Pfropfungsgrad definiert als:

$$\text{phr GMA auf EPDM} = \frac{m(\text{GMA})}{m(\text{EPDM})} \cdot 100 \quad (4.1)$$

$$\text{Gew.\% GMA auf EPDM} = \frac{\frac{m(\text{GMA})}{m(\text{EPDM})}}{\left(1 + \frac{m(\text{GMA})}{m(\text{EPDM})}\right)} \cdot 100 \quad (4.2)$$

Für die quantitative Bestimmung ist es notwendig, charakteristische Signale für EPDM und für GMA auszuwählen und deren integrale Absorptionen zu ermitteln.

Die Position des durch freie Radikale gepfropften GMA in der EPDM Polymerkette beeinträchtigt die Auswertung der NMR-Spektren nicht, denn die Doppelbindungen des GMA inserieren [116] in die P-H (P: Makroradikal) Bindungen während der Pfropfungsreaktion (Abbildung 5.6). Den hinterher am terminalen Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff findet man bei ~2,2 ppm [112, 113, 116] und damit innerhalb des Signalbereichs 0,5-2,4 ppm.

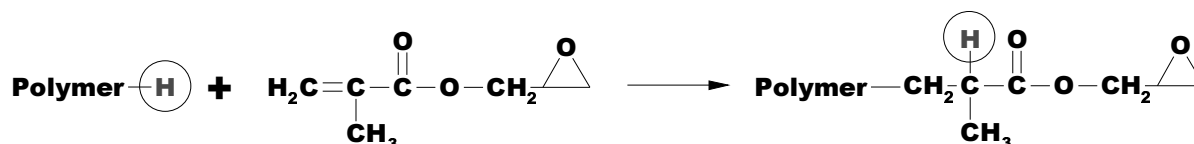


Abbildung 5.6 Insertion des GMA in die Polymerkohlenstoff-Wasserstoff-Bindung

Charakteristisch für den EPDM sind die der Polymerkette zuordenbaren Signale bei 0,5-2,4 ppm ( $A_{0,5-2,3}$ ). Allerdings fallen in diesen Bereich ebenfalls Methyl- und Methylensignale des GMA. Charakteristisch für das GMA sind die zwei Methylenprotonen in  $\alpha$ -Stellung zum Estersauerstoff bei 3,87 ppm und 4.30 ppm ( $A_{3,6-4,4}$ ). In diesem Signalbereich findet man darüber hinaus die 5 Protonen der zwei Methyleneinheiten und der Methantriyleinheit (-CH-) des Glycidylrestes nach Ringöffnung des Epoxids. Weitere charakteristische Signale für GMA sind die zwei Protonen der Methyleinheit im Epoxid bei 3.87 ppm und 4.30 ppm ( $A_{2,6-2,9}$ ). Eine Zusammenfassung der charakteristischen Signale mit deren Zuordnung ist in Tabelle 5.2 wiedergegeben.

Tabelle 5.2 Zuordnung charakteristischer  $^1H$ -NMR-Signale im EPDM-g-GMA, EGMA

Absorption	Signal		Zuordnung der Protonen	
<b>Für EPDM-g-GMA und EGMA:</b>				
$A_{3,6-4,4}$	3.87 ppm, 4.30 ppm	[2H]		GMA
		[5H]		GMA
$A_{2,6-2,9}$	2.63 ppm, 2.83 ppm	[2H]		GMA
<b>Nur EPDM-g-GMA:</b>				
$A_{0,5-2,4}$		[14.0036 H]		EPDM
		[5H]	-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> -	GMA
<b>Nur EGMA:</b>				
$A_{0,5-2,4}$		[4H]	-[CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> -	(E) <sub>n</sub>
		[5H]	-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> -	GMA

Für die Bestimmung der Protonenanzahl pro „gemittelter Struktureinheit“ im EPDM ist es notwendig, die Monomereinheiten (Ethylen, Propylen, ENB) entsprechend ihrer Häufigkeit in der EPDM Polymerkette zu gewichten. In Tabelle 5.3 ist die Vorgehensweise skizziert. Wichtig zu beachten ist, dass von den 12 Protonen des ENB ( $C_9H_{12}$ ) nur 11 in den Signalbereich  $A_{0,5-2,4}$  fallen. Ein Proton (Abbildung 5.7) findet man bei tieferem Feld ( $5 \pm 0,5$  ppm [113]). Für den EPDM berechnet man damit pro „mittlere gewichtete Struktureinheit“ 14,004 Protonen.

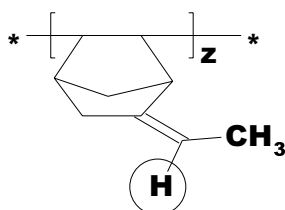


Abbildung 5.7 Proton des ENB außerhalb  $A_{0,5-2,4}$  im  $^1H$ -NMR

Tabelle 5.3 Bestimmung der Protonenanzahl pro gemittelter Zusammensetzungseinheit unter Gewichtung der Monomeranteile

Einheit	Ethylen	Propylen	Ethylidennorbornen
Gew. %	74,0	21,0	5,0
Summenformel	$C_2H_4$	$C_3H_6$	$C_9H_{12}$
Masse einer Einheit [g/mol]	28,05	42,08	120,19
Anzahl Einheiten	$74,0 / 28,05 =$ 2,638	$21,0 / 42,08 =$ 0,4990	$5,0 / 120,19 =$ 0,0416
Verhältnis der Einheiten	63	12	1
Anzahl H pro Einheit	$4 \times 2,638 =$ 10,552	$6 \times 0,4990 =$ 2,994	$11 \times 0,0416 =$ 0,4576
Total		14.0036	

Im Spektrum lassen sich Signale unterscheiden, die vom intakten Epoxidring des GMA (2.63 ppm, 2.83 ppm) bzw. von den Methylenwasserstoffen der Glycidylfunktion  $A_{3,6-4,4}$  herrühren. Damit ist es möglich zwei Fragestellungen zu klären: Wieviel GMA ist am Kautschuk insgesamt gefropft und wieviel GMA enthält noch intakte Epoxidfunktionen. Die intakten Epoxide sind von großer Bedeutung bei der beabsichtigten Anwendung des GMA-funktionalisierten Kautschuk als Verträglichkeitsmacher in Polymerblends. Die Berechnung der gesamten GMA Menge  $n(GMA)_{total}$ , sowie der Menge GMA mit ringgeöffnetem Epoxid  $n(GMA)_{Epoxid\ offen}$  sind nachfolgend beschrieben:



$$n(\text{GMA})_{\text{total}} = \frac{A_{2.6-2.9}}{2} + \left( \frac{A_{3.6-4.4} - A_{2.6-2.9}}{5} \right) \quad (4.3)$$

$$n(\text{GMA})_{\text{Epoxid offen}} = \left( \frac{A_{3.6-4.4} - A_{2.6-2.9}}{5} \right) \quad (4.4)$$

$$\text{geöffnetes Epoxid [\%]} = \frac{n(\text{GMA})_{\text{offen}}}{n(\text{GMA})_{\text{total}}} \quad (4.5)$$

$$n(\text{EPDM}) = \frac{A_{0.5-2.4} - \frac{5}{2} \cdot A_{2.6-2.9}}{14.0036} \quad (4.6)$$

Die Berechnung des Pfropfgrades erfolgt entsprechend:

$$\frac{n(\text{GMA})_{\text{total}}}{n(\text{EPDM})} = \frac{\frac{A_{2.6-2.9}}{2} + \left( \frac{A_{3.6-4.4} - A_{2.6-2.9}}{5} \right)}{A_{0.5-2.4} - \frac{5}{2} \cdot A_{2.6-2.9}} \cdot 14.0036 \quad (4.7)$$

$$\Rightarrow \frac{m(\text{GMA})_{\text{total}}}{m(\text{EPDM})} = \frac{n(\text{GMA})_{\text{total}}}{n(\text{EPDM})} \cdot \frac{M(\text{GMA})}{M(\text{EPDM})} \quad (4.8)$$

In Abbildung 5.8 ist exemplarisch das Spektrum eines EPDM-g-GMA dargestellt. Darüber hinaus, sind die für die Auswertung notwendigen Signalintervalle markiert.

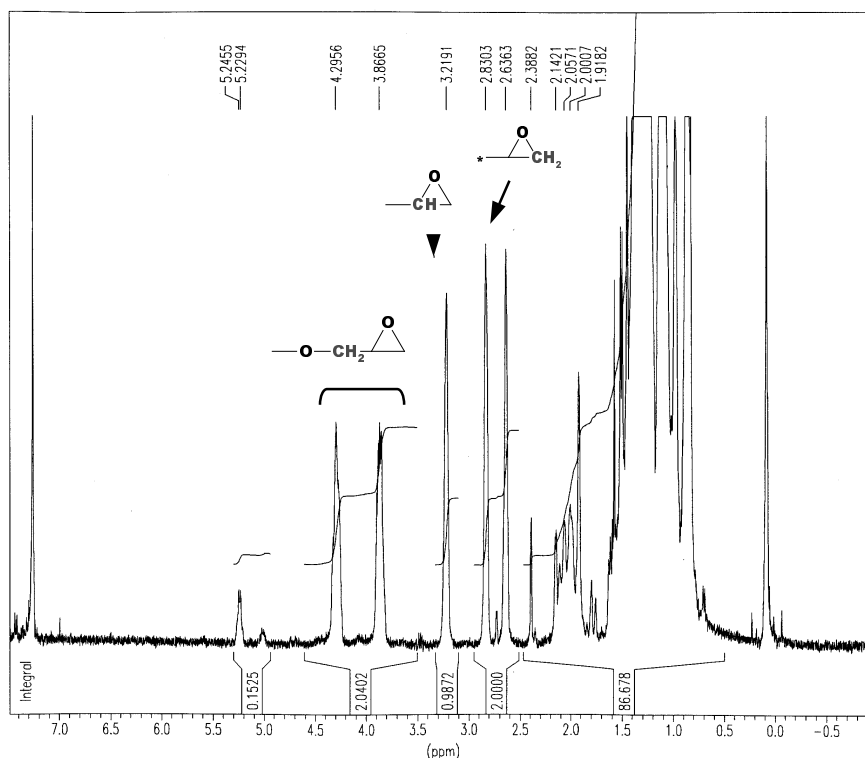


Abbildung 5.8 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eines EPDM-g-GMA (EPDM-NMR-32), Experimentelle Bedingungen: Bruker AMX 400, 400.13 MHz, 333K

In Tabelle 5.4 sind die ermittelten Werte für die gesamte gefropfte Menge GMA und die Menge GMA mit intaktem Epoxidring wiedergegeben.

Tabelle 5.4 GMA Anteile in EGMA und EPDM-g-GMA

Probe	Herstellerangaben	Berechnete Werte	
	GMA <sub>total</sub> [Gew. %]	GMA <sub>total</sub> [Gew. %]	GMA <sub>Epoxid offen</sub> [Gew. %]
EGMA-1	~ 8	8.53	6.21
EGMA-2	~ 6	5.57	4.99
EGMA-3	~ 12	9.20	8.28
EPDM-NMR-A	-	19.72	19.60
EPDM-NMR-B	-	18.33	18.27
EPDM-NMR-C	-	7.79	7.60

Zur Systematik: Der hintere Buchstabe beschreibt die interne Nummerierung der NMR-Messung.

### 5.2.2 EGMA

Die Untersuchungen der EGMA erfolgte analog. Die Zusammensetzung des EGMA und damit die Anteile Ethylen und GMA (mit  $M(\text{GMA}) = 142,15 \text{ g/mol}$ ;  $M(\text{E}) = 28,05 \text{ g/mol}$ ) können berechnet werden als:

$$n(\text{GMA})_{\text{total}} = \frac{A_{2.6-2.9}}{2} + \left( \frac{A_{3.6-4.4} - A_{2.6-2.9}}{5} \right) \quad (4.9)$$

$$n(\text{GMA})_{\text{Epoxid offen}} = \left( \frac{A_{3.6-4.4} - A_{2.6-2.9}}{5} \right) \quad (4.10)$$

$$n(\text{E}) = \frac{A_{0.5-2.4} - \frac{5}{2} \cdot A_{2.6-2.9}}{4} \quad (4.11)$$

Damit ergibt sich:

$$\frac{n(\text{GMA})_{\text{total}}}{n(\text{E})} = \frac{\frac{A_{2.6-2.9}}{2} + \left( \frac{A_{3.6-4.4} - A_{2.6-2.9}}{5} \right)}{\frac{A_{0.5-2.4} - \frac{5}{2} \cdot A_{2.6-2.9}}{4}} \quad (4.12)$$

$$\Rightarrow \frac{m(\text{GMA})_{\text{total}}}{m(\text{E})} = \frac{n(\text{GMA})_{\text{total}}}{n(\text{E})} \cdot \frac{M(\text{GMA})}{M(\text{E})} \quad (4.13)$$

In Tabelle 5.4 sind die Ergebnisse für die gesamte gefropfte Menge GMA und die Menge GMA mit intaktem Epoxidring zu finden. Exemplarisch ist in Abbildung 5.9 ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von EGMA-3 dargestellt.

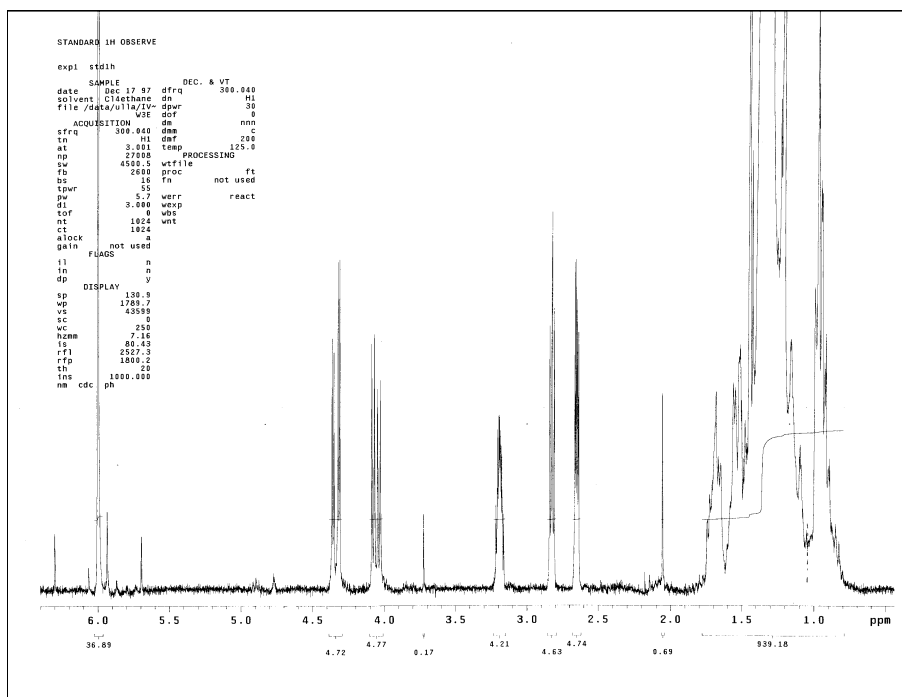


Abbildung 5.9 <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von EGMA-3, Experimentelle Bedingungen: Varian Gemini 200 BB, 300MHz, 396K, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>

### 5.2.3 Nitrilkautschuk (NBR)

#### 5.2.3.1 <sup>13</sup>C-NMR-Charakterisierung des NBR

In Abbildung 5.10 ist das entkoppelte <sup>13</sup>C-NMR Spektrum (<sup>13</sup>C<sub>e</sub>) von NBR wiedergegeben. Es besteht aus einer Kombination von Signalen, die von den Butadien- und den Acrylnitril-Einheiten hervorgerufen werden. Deutlich erkennbar ist, dass die Kohlenstoffatome sich im wesentlichen in zwei Kategorien einteilen lassen: olefinische und aliphatische C-Atome. Die chemischen Verschiebungen der Signale hängen davon ab, ob sich in direkter Nachbarschaft ein Butadien oder ein Acrylnitril befindet. Beim Butadien sind während der ursprünglichen Polymerisation zur Kautschukherstellung darüber hinaus weitere Optionen vorhanden. Es finden 1,2-Butadien und 1,4-Butadien Polymerisationen statt. Der Einbau von 1,4-Butadieneinheiten in die Polymerkette bringt mit den beiden Stereoisomeren cis- und trans-1,4-Butadien weitere mögliche Kettenaufbauvarianten. Für eine ausführliche Diskussion der Signale ist es daher notwendig die verwendete Nomenklatur zu erläutern: A: Acrylnitril; C: 1,4-cis-Butadien; T: 1,4-trans-Butadien, V: 1,2-Butadien; A/T/A: die signalverursachende 1,4-trans-Butadien-Einheit (in der Mitte fett markiert) hat in der direkten Nachbarschaft jeweils eine Acrylnitril-Einheit.

Die Signale werden mit Hilfe in der Literatur beschriebener ähnlicher Substanzen zugeordnet [114, 115]. Eine ausführliche Signalzuordnungstabelle unter Zuhilfenahme zweidimensionaler NMR-Techniken (2D-NMR: DEPT („distortionless enhancement by polarization transfer“), COSY-45 („correlated spectroscopy“), C-H COSY, COLOC („long range two-dimensional heteronuclear chemical shift correlation using Kessler-Griesinger pulse sequence“) von Fang [116] macht die Zuordnung vieler Peaks im Spektrum möglich. Eine vollständige Zuordnung aller über 100 separat aufgelösten Signale des komplizierten  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrums erscheint wegen der Vielfalt optionaler Strukturvarianten nicht möglich.

Im  $^{13}\text{C}$ -DEPT Spektrum lassen sich die gefundenen Signale zu tertiären C-Atomen, Methantriyl- $-\text{CH}$ -, Methylen- $-\text{CH}_2$ - oder Methyl-Kohlenstoffen zuordnen. In dieser Darstellung ist die Pulsverzögerung des DEPT so gewählt, dass die Methantriyl- und Methyl-Kohlenstoffe nach oben, die Methylen-Kohlenstoffe nach unten dargestellt werden.

Bei tiefem Feld findet man die olefinischen Kohlenstoffe des Butadien um  $\sim 130$  ppm. Das Signal bei 134.6 ppm stammt von 1,4-trans-Butadien ( $=\text{CH}$ ) mit 1,4-trans-Butadien und Acrylnitril in als direkten Nachbarn. Das Signal bei 132.8 ppm stammt von 1,4-trans-Butadien ( $=\text{CH}$ ) mit jeweils zwei Acrylnitril als direkten Nachbarn bzw. von 1,4-trans-Butadien umgeben von einer Sequenz von zwei 1,4-trans-Butadien zu einer Seite und Acrylnitril auf der anderen. Das Signal bei 131.7 ppm wird von 1,4-trans-Butadien ( $=\text{CH}$ ) mit einem 1,4-trans-Butadien zur einen Seite und zur anderen 1,4-cis-Butadien oder 1,2-Butadien. Den Signalen bei 130.0 ppm werden 1,4-trans-Butadien ( $=\text{CH}$ ) umgeben von zwei 1,4-trans-Butadien bzw. von 1,4-trans-Butadien und 1,4-cis-Butadien und 1,4-cis-Butadien ( $=\text{CH}$ ) umgeben von je zwei 1,4-trans-Butadien zugeschrieben. Dem Signal bei 128.6 ppm wird 1,4-trans-Butadien ( $=\text{CH}$ ) umgeben von 1,4-trans-Butadien und Acrylnitril zugeordnet. Die Signale bei 126.9 ppm stammen von 1,4-trans-Butadien ( $=\text{CH}$ ) mit Acrylnitril in der direkten Nachbarschaft innerhalb der Kette.

Die beiden Signalansammlungen bei 125.2 ppm und 122.0 ppm werden von Nitril-Kohlenstoffatomen hervorgerufen. Das Signal bei 125.2 ppm wird von  $\text{C}\equiv\text{N}$  im Acrylnitril hervorgerufen, das entweder 1,4-cis-Butadien oder je zwei 1,4-trans-Butadiene benachbart hat. Für das Signal bei 122.0 ppm wird Acrylnitril ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) von einem 1,4-trans-Butadien bzw. einem weiteren Acrylnitril flankiert. Die beschriebenen Signale sind in Abbildung 5.11 dargestellt.

Im Hochfeldbereich des Spektrum findet man die aliphatischen Kohlenstoffe. Das Signal bei 35.2 ppm ist 1,4-trans-Butadien ( $\text{CH}_2$ ) mit jeweils weiteren 1,4-trans-Butadienen zuzuordnen. Die Methylen-Einheiten ( $\text{CH}_2$ ) bzw. die Methantriyl-Einheiten ( $\text{CH}$ ) findet man bei 32.6 ppm bzw. 32.4 ppm. Die beiden am weitesten bei hohem Feld auftretenden Peaks sind Methylen-Gruppen von 1,4-trans-Butadien mit benachbartem Acrylnitril (31.4 ppm) und 1,4-cis-Butadien (30.1 ppm) zuzuschreiben.

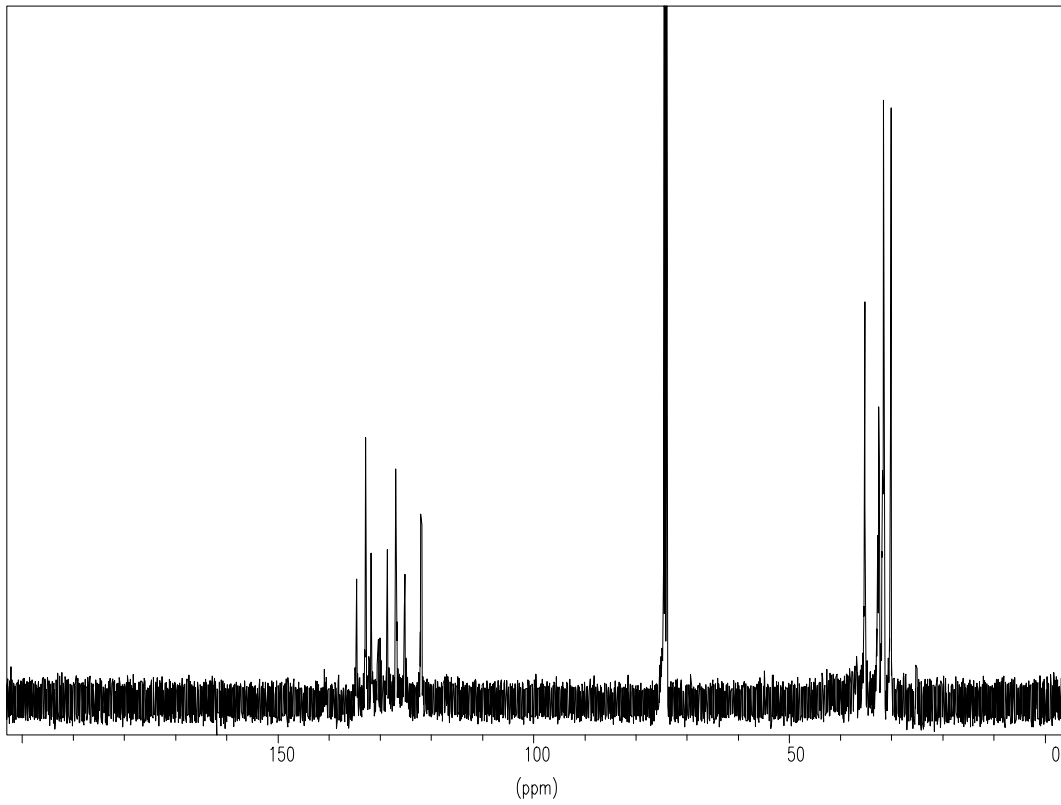


Abbildung 5.10  $^{13}\text{C}$ -NMR von NBR-2 (Gesamtspektrum, 0-200ppm, 333K,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ )

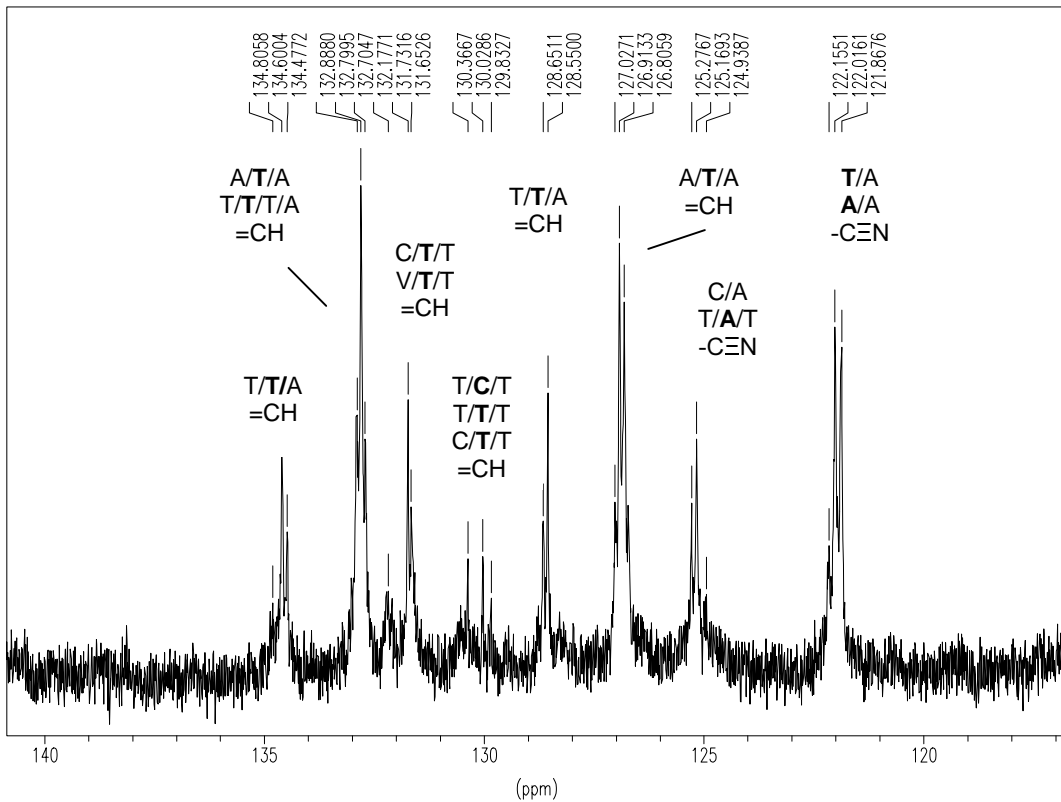


Abbildung 5.11  $^{13}\text{C}$ -NMR von NBR-2 (Tiefeldausschnitt) mit Signalzuordnung

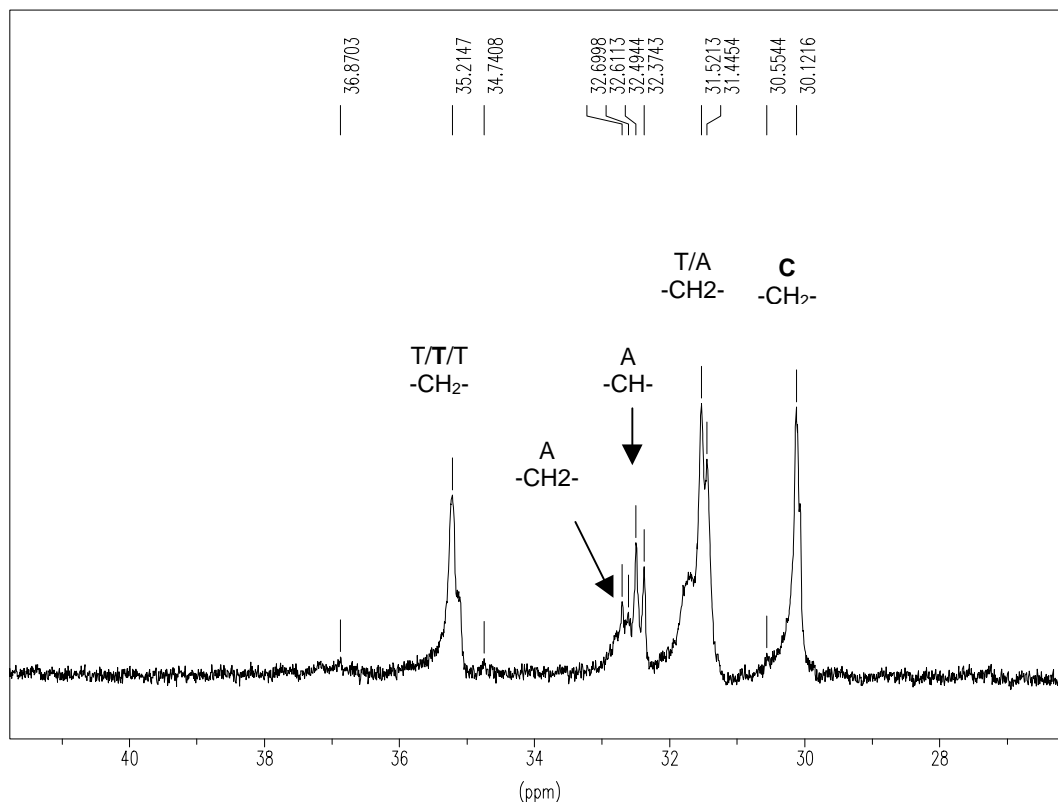


Abbildung 5.12  $^{13}\text{C}$ -NMR von NBR-2 (Hochfeldausschnitt)

### 5.2.3.2 $^1\text{H}$ -NMR DES NBR

In Abbildung 5.13 ist das  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von NBR-2 dargestellt. Man findet wiederum Signale, die von den Butadien- und den Acrylnitril-Einheiten, sowie Kombinationen der beiden hervorgerufen werden. Die Zuordnung der gefundenen Signale erfolgt anhand in der Literatur [114, 116] beschriebener ähnlicher Substanzen. Der Bereich von ca. 3.0 – 4.8 ppm erscheint signalfrei. Dies ist wichtig, da spätere quantitative Spektrenauswertungen die sauber separierte, zweifelsfrei zuordenbare Signale für die Auswertung notwendig machen. Diese Signale können im modifizierten NBR Kautschuk in diesem Bereich erwartet werden.

Bei tiefem Feld findet man die olefinischen Protonen des Butadien. Das Signal von /B/ (=CH) mit jeweils zwei benachbarten /A/-Einheiten wird im Tieffeldbereich bei 5.48 ppm gefunden. Das Signal bei 5.42 ppm wird von Butadien (=CH) hervorgerufen, das zur einen Seite von /B/ mit anschließendem /A/, und zur anderen Seite von mindestens zwei aufeinanderfolgenden /A/-Einheiten flankiert wird. Das geringfügig zu höherem Feld verschobene Signal bei 5.38 ppm wird von einer ähnlichen Strukturvariante hervorgerufen, nur dass anstelle der zwei /A/ nur ein /A/ und dann ein /B/ folgen. Das Signal bei 5.34 ppm wird von /T/ (=CH) mit weiterem /T/ als Nachbarn hervorgerufen. Ein deutlich weniger intensives Signal bei 5.30 ppm (=CH) kann /C/ umgeben von anderen /B/-Einheiten zugeordnet werden. Die sich direkt anschließenden Signale sind nicht eindeutig zuordenbar. Klar ist, dass sie von 1,2-einpolymerisierten Strukturvarianten des Butadien (V) mit wechselnden Partnern stammen und (=CH<sub>2</sub>) sowie (=CH) Protonen zugeordnet

werden können. Diese Signale sind ein Beleg dafür, dass die Copolymerisation von Butadien und /A/ neben hauptsächlich 1,4-polymerisierten Monomeren auch das 1,2-Polymerisationsprodukt mit ungesättigten Nebenketteneinheiten entstehen lässt.

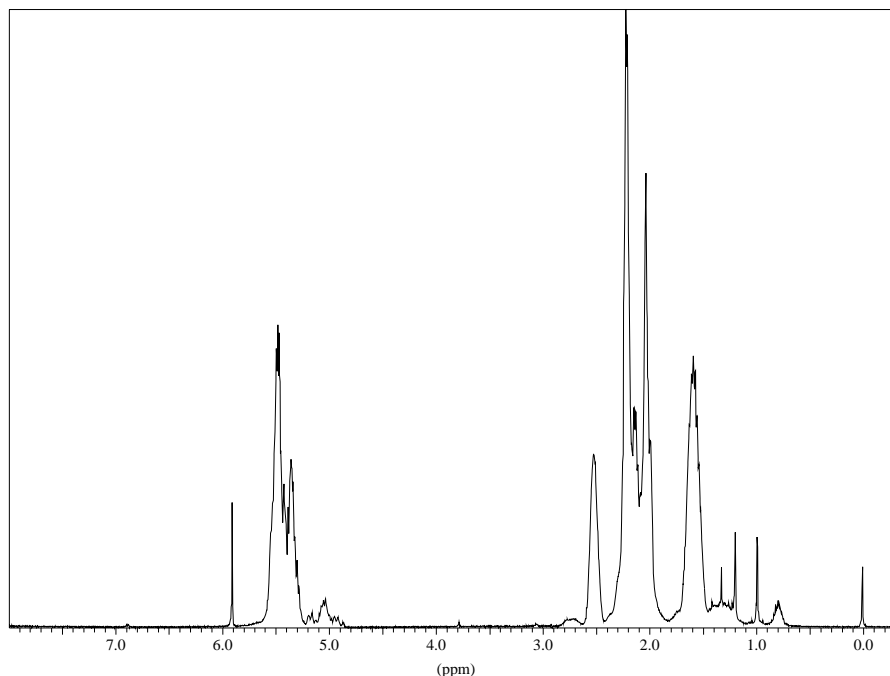


Abbildung 5.13  $^1\text{H-NMR}$  von NBR-2 (Gesamtspektrum, -0.4-8 ppm, 333K,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ )

### 5.2.3.3 $^{13}\text{C-NMR}$ DES NBR-2-g-GMA

Im Spektrum lassen sich Belege für das Entstehen von GMA-gepfropftem NBR-2 Kautschuk finden. Die Zuordnung der Peaks erfolgt anhand von Literaturdaten [106] und eigenen NMR-Messungen von GMA. Das bei tiefstem Feld gefundene Signal (180.6 ppm) stammt vom Carbonyl-Kohlenstoff der Esterfunktion im GMA. Die Signale bei 65.2 ppm, bei 49.7 ppm und bei 44.9 ppm werden vom Glycidylrest des GMA erzeugt (Abbildung 5.14). Sie stammen vom Methylen-Kohlenstoff in  $\alpha$ -Stellung zum Epoxidring, von dem Methantriyl-Kohlenstoff des Epoxids und von dem Methyl-Kohlenstoff innerhalb des Epoxids. Im Bereich des höchsten Feldes können die Signale folgendermaßen zugewiesen werden: Für die beiden Signale bei 22.9 ppm und 14.4 ppm ist die neu entstandene Nebenkette aus GMA Molekülen verantwortlich. Dabei kann ersteres dem Methylenkohlenstoff und letzteres dem tertiären Kohlenstoff der vormals ungesättigten Methacrylsäurefunktion zugeordnet werden. Das Signal bei 18.4 ppm stammt vom Kohlenstoff der Methylgruppe (Abbildung 5.14).





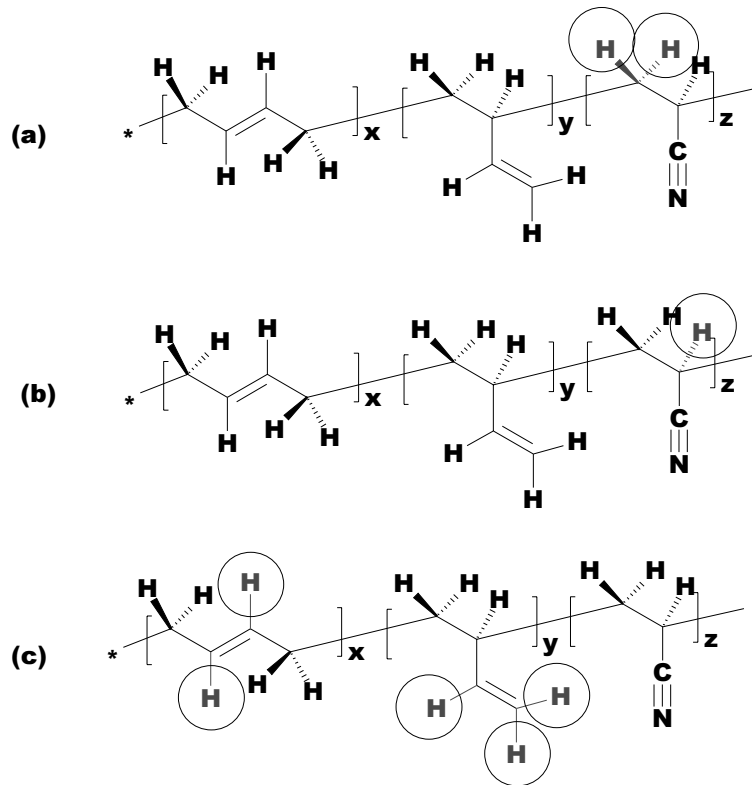


Abbildung 5.15 Zuordnung der charakteristischen Wasserstoffe zu den Signalen: (a) und (b) für Acrylnitril, (c) für Butadien

Daraus ergeben sich prinzipiell zwei Wege:

**WEG I:**

$$\left[ \frac{n(A)}{n(B)} \right]_i = \frac{A_{2.5\text{korr}}}{\left( \frac{A_{4.7-5.8}}{2} \right)} \quad (4.14)$$

$$\left[ \frac{m(A)}{m(B)} \right]_i = \left[ \frac{n(A)}{n(B)} \right]_i \times \frac{M(A)}{M(B)} \quad (4.15)$$

$$\text{Gew.\%-Anteil A am NBR} = \left[ \frac{m(A)}{m(\text{NBR})} \right]_i \quad (4.16)$$

$$= \left[ \frac{m(A)}{m(B) + m(A)} \right]_i \times 100 \quad (4.17)$$

$$= \left[ \frac{n(A) \times M(A)}{n(B) \times M(B) + n(A) \times M(A)} \right]_i \times 100 \quad (4.18)$$

$$= \mathbf{40.0 \text{ Gew.\%}}$$

**WEG II:**

$$\left[ \frac{n(A)}{n(B)} \right]_{II} = \frac{\left( \frac{A_{1.6}}{2} \right)}{\left( \frac{A_{4.7-5.8}}{2} \right)} \quad (4.19)$$

$$\left[ \frac{m(A)}{m(B)} \right]_{II} = \left[ \frac{n(A)}{n(B)} \right]_{II} \times \frac{M(A)}{M(B)} \quad (4.20)$$

$$= \mathbf{40.2 \text{ Gew.}\%}$$

Die Berechnung der entsprechenden Angabe A bzw. B in Gew.% am NBR erfolgt entsprechend den vorgenannten Berechnungen für GMA. Es zeigt sich, dass beide genannten Wege für die Bestimmung der NBR Zusammensetzung geeignet sind. Beide Wege liefern nahezu identische Ergebnisse. Darüber hinaus werden die Herstellerangaben zur Zusammensetzung sehr gut bestätigt.

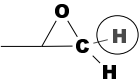
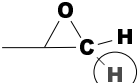
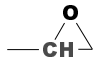
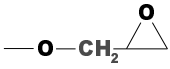
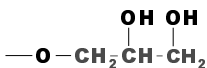
*5.2.3.5 Quantifizierung der gepfropften GMA Menge am NBR*

Zur quantitativen Bestimmung der GMA Menge werden wieder charakteristische Signale von GMA bzw. NBR-2 ausgewertet. Berücksichtigung finden nur ordentlich separierte Peaks, die zweifelsfrei zugeordnet werden können. Das Signal  $A_{2.5}$  erfordert eine zusätzliche Korrektur ( $A_{2.5 \text{ korrt}}$ ). Dem gewünschten Peak des /A/ überlagert sich noch ein Wasserstoff der Methylen-einheit [1H] des Epoxids. Die zusätzliche integrale Absorption entspricht gerade dem Peak  $A_{2.8}$ .

Die für GMA charakteristischen Signale [117] sind in Tabelle 5.5 wiedergegeben. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, dass die Doppelbindungen des GMA bei der radikalisch initiierten Pfropfung formell in die P-H (P: Polymer-Makromolekül) „insertieren“ [112]. Der nun am terminalen Kohlenstoff befindliche Wasserstoff wird bei ca. 2.2 ppm gefunden [112, 113]. Damit liegt dieses H nicht störend innerhalb auszuwertender Intervalle. Im Spektrum lassen sich analog zu Kapitel 5.2.1.1 Signale unterscheiden, die einerseits vom intakten Epoxidring des GMA ( $A_{3.1}$ ,  $A_{2.8}$ ) bzw. andererseits den Methylenwasserstoffen der Glycidylfunktion ( $A_{3.6-4.4}$ ) stammen. Damit wird es möglich zwei wichtige Fragestellungen zu klären: Wieviel GMA ist insgesamt am NBR-Kautschuk gepfropft und wieviel GMA enthält noch intakte Epoxidfunktionen.

Für den NBR-2 findet man, wie in den vorherigen Abschnitten erläutert, drei charakteristische Signale. Bei der ersten Betrachtung wirken diese Signale gleichwertig anwendbar. Bei näherem Betrachten wird deutlich, dass sich die Signale durch die GMA-Aufpfropfungsreaktion ebenfalls verändern können. Alle drei möglichen Referenzpeaks werden separat untersucht. Die sich daraus ergebenden Konsequenzen, veränderlicher innerer Standards, werden in den folgenden Kapiteln erläutert.

Tabelle 5.5 Zuordnung der <sup>1</sup>H-NMR-Signale und integrale Absorptionen

Intervall	Signalmax.	Anzahl H	Struktureinheit	Bezug	Integral
A <sub>1,6</sub>	1.56 ppm	[2H]	Abbildung 5.15a	A	42.0780
A <sub>2,5</sub>	2.52 ppm	[1H]	Abbildung 5.15b	A	12.954
A <sub>2,5</sub> korrr.		$A_{2,5 \text{ korrr}} = A_{2,5} - A_{2,8}$			11.9545
A <sub>2,6</sub>	~2.63 ppm (nicht aufgelöster Peak)	[1H]		GMA	siehe A <sub>2,8</sub>
A <sub>2,8</sub>	2.77 ppm	[1H]		GMA	0.9995
A <sub>3,1</sub>	3.16 ppm	[1H]		GMA	1.0038
A <sub>3,6-4,4</sub>	3.78 ppm, 3.96 ppm, 4.22 ppm, 4.38 ppm	[2H]		GMA	2.2001
-"		[5H]		GMA	dito.
A <sub>4,7-5,8</sub>		[~2H] *	Abbildung 5.15c	B	42.832

### RINGÖFFNUNG DES EPOXIDS

Die Berechnung erfolgt analog Kapitel 5.2.1.2. Im NBR-2-g-GMA werden 3.7 % des gesamten GMA mit geöffnetem Epoxidring gefunden. Oder anders ausgedrückt, liegen 96.3 % des GMA noch mit intaktem Epoxidring vor. Das heisst, bei der stattfindenden GMA-Pfropfung auf NBR wird das mit dem GMA eingeführte Epoxid nicht beschädigt. Bei dem gefundenen Anteil selbst, kann nicht mehr nachvollzogen werden, ob die Ringöffnung im Verlauf der Pfropfung oder erst bei der Probenpräparation zur <sup>1</sup>H-NMR Messung durch Reaktion des Epoxids mit Wasserspuren entstanden ist.

\* Die ineinanderfallenden Peaks erlauben nicht sauber zwischen den 1,2 und 1,4-Butadien Polymerisationsprodukten zu unterscheiden. Annahme: Die 1,2-Variante ist deutlich weniger häufig vorhanden. Der eine zusätzliche Wasserstoff vom 1,2-Butadien wird bei der Berechnung vernachlässigt. Dies kann näherungsweise getan werden, da die Peaks bei 5.2 ppm, 5,1 ppm und 5.0 ppm, die vom =CH der 1,2-Polymerisationsvariante herrühren, verglichen mit dem Signal um 5.5 ppm, das von der 1,4-Butadien Polymerisation herrührt, deutlich kleinere integrale Absorptionen hervorbringen.

**REFERENZPEAK B (A<sub>4.7-5.8</sub>)**

$$\left[ \frac{n(\text{GMA})_{\text{total}}}{n(\text{B})} \right]_{\text{A } 4.7-5.8} = \frac{A_{3.1} + \left( \frac{A_{3.6-4.4} - 2A_{3.1}}{5} \right)}{\left( \frac{A_{4.7-5.8}}{2} \right)} \quad (4.21)$$

$$\left[ \frac{m(\text{GMA})_{\text{total}}}{m(\text{B})} \right]_{\text{A } 4.7-5.8} = \frac{n(\text{GMA})_{\text{total}} \times M(\text{GMA})}{n(\text{B}) \times M(\text{B})} \quad (4.22)$$

$$\left[ \frac{m(\text{GMA})_{\text{total}}}{m(\text{NBR} - 2)} \right]_{\text{A } 4.7-5.8} = \text{Gew.-Anteil B am NBR-2} \times \frac{m(\text{GMA})_{\text{total}}}{m(\text{B})} \quad (4.23)$$

$$\begin{aligned} [\text{Gew.}\% \text{ GMA am NBR}]_{\text{A } 4.7-5.8} &= \frac{m(\text{GMA})_{\text{total}}}{m(\text{NBR} - 2) + m(\text{GMA})_{\text{total}}} \times 100 \quad (4.24) \\ &= \mathbf{7,1 \text{ Gew.}\%} \end{aligned}$$

Mit:  $M(\text{B}) = 54.090 \text{ g/mol}$ ;  $M(\text{A}) = 53.062 \text{ g/mol}$ ;  $M(\text{GMA}) = 142.152 \text{ g/mol}$ ;  
Gew.-Anteil B am NBR = 60 Gew.% (laut Herstellerangabe)

**REFERENZPEAK A (A<sub>2.5 korr</sub>)**

$$\left[ \frac{n(\text{GMA})_{\text{total}}}{n(\text{A})} \right]_{\text{A } 2.5 \text{ korr}} = \frac{A_{3.1} + \left( \frac{A_{3.6-4.4} - 2A_{3.1}}{5} \right)}{A_{2.5 \text{ korr}}} \quad (4.25)$$

Die Berechnung erfolgt wie oben beschrieben.

$$\left[ \frac{m(\text{GMA})_{\text{total}}}{m(\text{A})} \right]_{\text{A } 2.5 \text{ korr}} = \frac{n(\text{GMA})_{\text{total}} \times M(\text{GMA})}{n(\text{A}) \times M(\text{A})} \quad (4.26)$$

$$\left[ \frac{m(\text{GMA})_{\text{total}}}{m(\text{NBR} - 2)} \right]_{\text{A } 2.5 \text{ korr}} = \text{Gew.-Anteil A am NBR} \times \frac{m(\text{GMA})_{\text{total}}}{m(\text{A})} \quad (4.27)$$

$$\begin{aligned} [\text{Gew.}\% \text{ GMA am NBR}]_{\text{A } 2.5 \text{ korr}} &= \frac{m(\text{GMA})_{\text{total}}}{m(\text{NBR} - 2) + m(\text{GMA})_{\text{total}}} \times 100 \quad (4.28) \\ &= \mathbf{8.5 \text{ Gew.}\%} \end{aligned}$$

**REFERENZPEAK A (A<sub>1.6</sub>)**

$$\left[ \frac{n(\text{GMA})_{\text{total}}}{n(\text{A})} \right]_{\text{A } 1.6} = \frac{A_{3.1} + \left( \frac{A_{3.6-4.4} - 2A_{3.1}}{5} \right)}{\frac{A_{1.6}}{2}} \quad (4.29)$$

$$\left[ \frac{m(\text{GMA})_{\text{total}}}{m(\text{A})} \right]_{\text{A } 1.6} = \frac{n(\text{GMA})_{\text{total}} \times M(\text{GMA})}{n(\text{A}) \times M(\text{A})} \quad (4.30)$$

$$\left[ \frac{m(\text{GMA})_{\text{total}}}{m(\text{NBR} - 2)} \right]_{\text{A}1.6} = \text{Gew.-Anteil A am NBR} \times \frac{m(\text{GMA})_{\text{total}}}{m(\text{A})} \quad (4.31)$$

$$\begin{aligned} [\text{Gew.}\% \text{ GMA am NBR}]_{\text{A}1.6} &= \frac{m(\text{GMA})_{\text{total}}}{m(\text{NBR} - 2) + m(\text{GMA})_{\text{total}}} \times 100 \quad (4.32) \\ &= \mathbf{5.0 \text{ Gew.}\%} \end{aligned}$$

### 5.3 Korrelation von FTIR und <sup>1</sup>H-NMR spektroskopischen Daten für EP(D)M

Dieses Kapitel steht in direktem Zusammenhang mit Kapitel 5.2. Da die FTIR Bestimmungsmethode nur eine quantitative Relativmethode darstellt, muss diese kalibriert werden. Ziel der Korrelation von FTIR und <sup>1</sup>H-NMR spektroskopischen Daten ist es, eine geeignete Eichfunktion für die FTIR-spektroskopische Ermittlung des GMA-Pfropfungsgrades zu erstellen. Angestrebt ist eine Zuordnungsfunktion der GMA bzw. EP(D)M Quantitäten und dem Quotient der integralen Absorptionen aus der FTIR Bestimmung. Für das charakteristische FTIR-Signal bei 1728 cm<sup>-1</sup> ist eine gesonderte Betrachtung von ringoffenen und intakten Epoxiden nicht sinnvoll. In ihrem Einfluss auf das Signal unterscheiden sich beide nicht. Berücksichtigung findet vielmehr die gesamte gepfropfte GMA Menge  $m(\text{GMA})_{\text{total}}$ .

#### INDIREKTE STANDARDISIERUNG MIT EGMA

EGMA Copolymere bestehen aus den selben Monomereinheiten, die für die charakteristischen Signale im FTIR-Spektrum bei  $\nu = 721 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu = 1728 \text{ cm}^{-1}$  verantwortlich zeichnen, wie EP(D)M-g-GMA. Obwohl GMA hier nicht gepfropft, sondern copolymerisiert vorliegt, wird angenommen, dass die entsprechenden Signale die selben integralen Absorptionen aufweisen.

Für die Standardisierung wird die Zusammensetzung des EGMA  $(m(\text{GMA})/m(\text{E}))_{\text{EGMA}}$  mit dem Quotient seiner integralen Absorptionen korreliert. Der zentrale Schritt ist dann die Übertragung von  $\text{Int}(1728/721)_{\text{EGMA}}$  auf  $\text{Int}(1728/721)_{\text{EPDM-g-GMA}}$ . Dieses wiederum ist mit  $(m(\text{GMA})/m(\text{E}))_{\text{EPDM-g-GMA}}$  korreliert. Vorausgesetzt die Zusammensetzung des EP(D)M ist bekannt, kann im nächsten Schritt die Umrechnung von  $(m(\text{GMA})/m(\text{E}))_{\text{EPDM-g-GMA}}$  auf  $(m(\text{GMA})/m(\text{EPDM}))_{\text{EPDM-g-GMA}}$  erfolgen.

Das Standardisierungskonzept ist in weiter hinten in Abbildung 6.1 skizziert. In die Auswertung fließen die zuvor ermittelten Zusammensetzungen für EGMA und EPDM ein. In Tabelle 5.6 sind die Quotienten der integralen IR-Absorptionen und die ermittelten Quotienten  $m(\text{GMA})/m(\text{E})$  aufgeführt. Mittels linearer Regression erhält man:

$$\frac{m(\text{GMA})}{m(\text{E})} = 0.0371 \cdot \text{Int} \frac{1730}{721} \quad (R^2 = 0.9962) \quad (4.33)$$

Tabelle 5.6 Mittels  $^1\text{H-NMR}$  berechnete Zusammensetzungen der EPDM-g-GMA bzw. EGMA und deren integrale Absorptionen im FTIR

Probe	$\left(\frac{m(\text{GMA})_{\text{total}}}{m(\text{E})}\right)$	$\left(\frac{m(\text{GMA})_{\text{total}}}{m(\text{EPDM})}\right)$	$\left(\text{Int} \frac{1720}{721}\right)$
EGMA-1	0.09315	-	2.47
EGMA-2	0.05895	-	1.59
EGMA-3	0.1014	-	2.77
EPDM-NMR-A	0.3320	0,2457	11.89
EPDM-NMR-B	0.3032	0,2244	10.18
EPDM-NMR-C	0.1142	0,0845	3.72

#### DIREKTE STANDARDISIERUNG

Neben der oben beschriebenen indirekten Methode ist es möglich ohne externen Standard auszukommen. Das funktionalisierte Material selbst kann als Standard dienen. Hier fließen die zuvor in Kapitel 5.2.1.2 ermittelten Pfropfungsgrade und Zusammensetzungen von EPDM-g-GMA ein. Die Berechnung erfolgt entsprechend:

$$\frac{m(\text{GMA})}{m(\text{E})} = \frac{100,0}{74,0} \cdot \frac{m(\text{GMA})_{\text{total}}}{m(\text{EPDM})} \quad (4.34)$$

Nach linearer Regression erhält man:

$$\frac{m(\text{GMA})}{m(\text{E})} = 0.0288 \cdot \text{Int} \frac{1730}{721} \quad (R^2 = 0.9908) \quad (4.35)$$

Die Resultate der beiden unterschiedlichen Eichungskonzepte (direkt bzw. indirekt) werden in Kapitel 6.2 diskutiert.

## 5.4 Thermoplast / Elastomer Blends und thermoplastische Elastomere

In diesem Kapitel sollen thermoplastische Elastomere bzw. Thermoplast / Elastomer Zusammensetzungen untersucht werden. Dabei finden die in den vorigen Abschnitten funktionalisierten Elastomere in den Polymermischungen Verwendung. Als Thermoplast wird PET ausgewählt. Ziel der Untersuchungen ist es, herauszufinden, welche Einflussfaktoren qualitativ und quantitativ die Materialeigenschaften der Blends bestimmen. Im nächsten Schritt können dann die Eigenschaften der Polymermischungen optimiert werden. Untersucht wird der Einfluss der Mischungszusammensetzung auf das Eigenschaftsprofil. Darüber hinaus gilt es verarbeitungstechnische Aspekte, wie z.B. die Verarbeitungsdauer im Hinblick auf ein beabsichtigtes Materialrecycling zu beleuchten. Weiter sollen Belege dafür geliefert werden, dass der Aufwand zur gezielten Elastomerfunktionalisierung gerechtfertigt ist.

### 5.4.1 Einfluss der Zusammensetzung auf das Eigenschaftsprofil

PET / Elastomer-g-GMA Blends mit variablen EPR-g-GMA Anteilen wurden hergestellt und in ihren mechanischen, thermomechanischen und morphologischen Eigenschaften untersucht. Der Elastomeranteil variierte mit 20, 40, 50, 60 und 80 Gew.%. Hintergrund dieser Untersuchung ist es, eine Zielzusammensetzung des Thermoplast / Elastomer Blends zu ermitteln, deren Eigenschaften maximal thermoplastisch-elastomer ähnlich sind.

#### MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN

In Abbildung 5.16 sind die Spannungs-Dehnungs-Verläufe exemplarischer Blends dargestellt. PET zeigt ein typisches Spannungs-Dehnungs-Verhalten für amorphes Material. Mit zunehmendem Elastomeranteil findet man absinkende Werte für  $\sigma_M$  und ansteigende für  $\epsilon_M$ . Blends mit 20 und 40 Gew.% EPR zeigen noch relativ hohe  $\sigma_M$ . Dies lässt auf ein PET-Matrix dominiertes Verhalten schließen. Bei 50 Gew.% EPR sinkt  $\sigma_M$  bereits deutlich ab - ein Hinweis auf veränderte Morphologie. Liegt der Elastomeranteil >50 Gew.% zeigt sich Elastomer-typischeres Verhalten.  $\epsilon_M$  steigt deutlich an, bei gleichzeitig niedriger Zugfestigkeit.

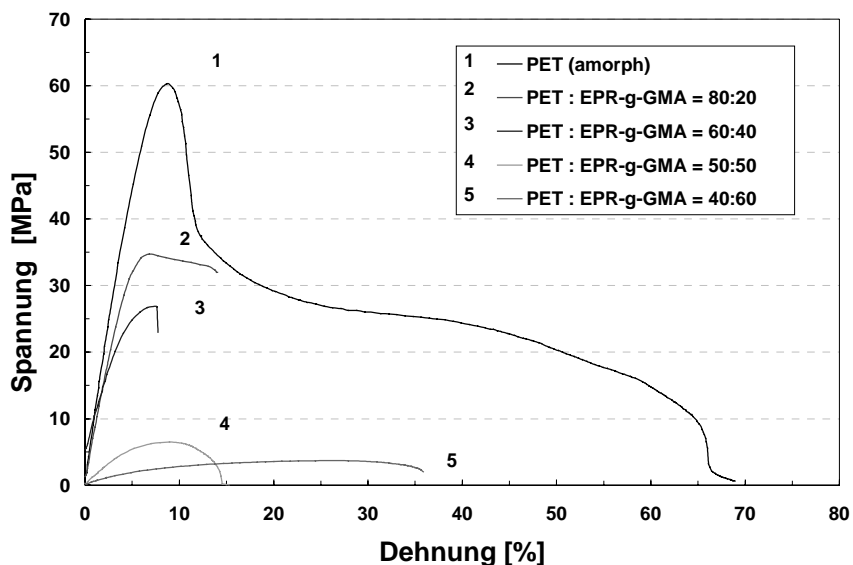


Abbildung 5.16 Zug-Dehnungs-Diagramme für PET / EPR-g-GMA Blends mit variablem Elastomeranteil

#### DYNAMISCH-MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN

Betrachtet man das Verhalten unter thermomechanischer Belastung (Abbildung 5.17) zeigt sich auch hier ein Absinken des  $|E^*|$  mit steigendem Elastomeranteil, bei konstanter Vergleichstemperatur. Die Modulabnahme verläuft morphologieabhängig. Bis 50 Gew.% findet man Modulverläufe, die dem reinen PET ähnlich sind, nur mit betragsmäßig niedrigeren Werten. Ausgenommen ist der Relaxationsbereich des PET um  $\sim 95-110^\circ\text{C}$ . Für 20 und 40 Gew.% EPR

beobachtet man spannungsinduzierte Kristallisation des PET. Blends mit 40 bzw. 50 Gew.% EPR zeigen sehr ähnliches Modulniveau. Erst bei höheren Elastomeranteilen (>50 Gew.%) beobachtet man bereits ab ca.  $-50^{\circ}\text{C}$  stetiges Absinken des  $|E^*|$ . Dies ist ein deutlicher Hinweis auf eine Elastomer-dominierte Morphologie.

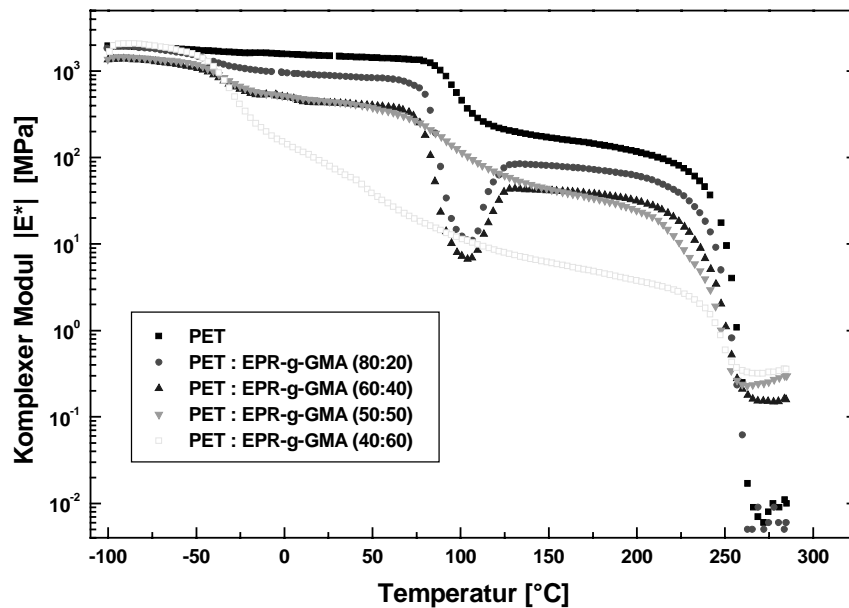
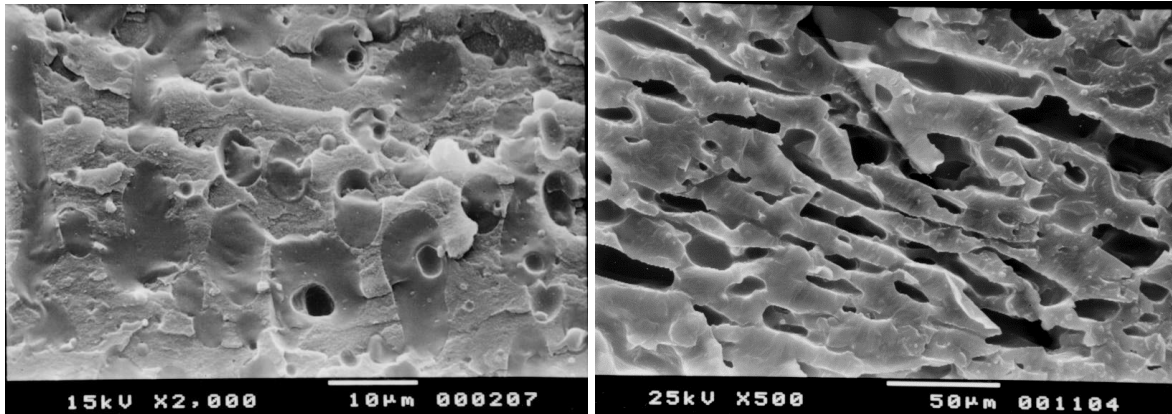


Abbildung 5.17 Komplexer Modul  $|E^*|$  vs. Temperatur von PET / EPR-g-GMA Blends mit variablem Elastomeranteil

## MORPHOLOGIE

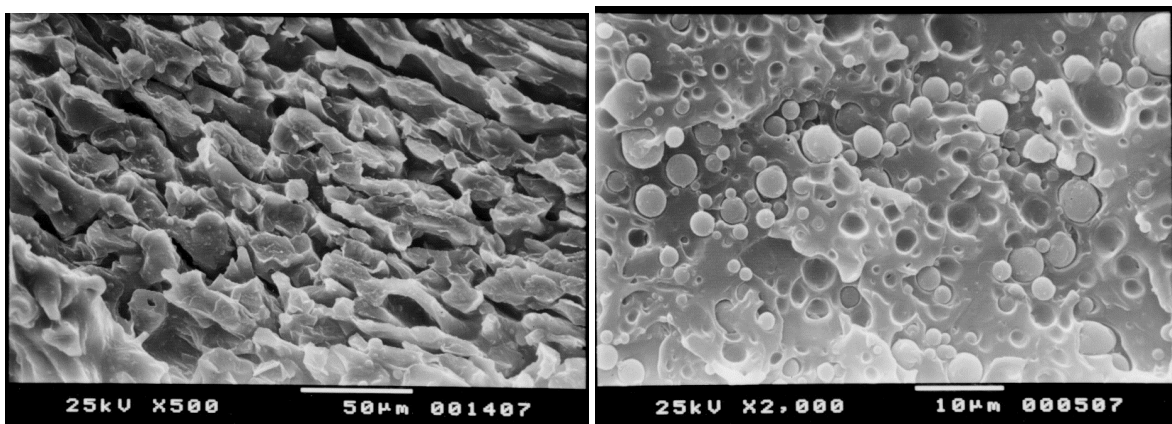
Die sich aus dem (thermo-)mechanischen Verhalten abgezeichneten Vermutungen, können durch REM Aufnahmen der Bruchflächen untermauert werden (Abbildung 5.18). Für 40 Gew.% EPR (a) ist die Morphologie klar von der PET Matrix dominiert. Der EPR liegt in kleinen Domänen dispergiert vor. Bei EPR-Anteilen von 50-60 Gew.% findet man eine co-kontinuierliche Phasenstruktur. Die Elastomerphasen sind in (b), (c) mittels siedendem Xylol herausgeätzt. Bei höheren Elastomeranteilen (80 Gew.%) beobachtet man einen Matrixwechsel. PET ist hier im EPR dispergiert, das damit auch die Matrix stellt. Dieser Fund wird zwar nicht eindeutig durch die REM Aufnahmen belegt, kann aber nach Kenntnis des elastomertypischen DMTA-Verlaufs von (d) belegt werden.





(a) PET : EPR-g-GMA (60:40)

(b) PET : EPR-g-GMA (50:50), geätzt



(c) PET : EPR-g-GMA (40:60)

(d) PET : EPR-g-GMA (80:20)

Abbildung 5.18 REM Aufnahmen von PET / EPR-g-GMA Blends mit variablem Elastomeranteil

#### 5.4.2 Einfluss der Funktionalisierung

Im Folgenden werden PET / EPR Blends mit und ohne GMA-Funktionalisierung untersucht. Dabei gilt es herauszufinden, welchen Einfluss die vorher durchgeführte Funktionalisierung des Elastomers auf das Eigenschaftsprofil der Polymermischung hat. In die Untersuchungen wurden darüber hinaus Blends mit ähnlichem GMA Anteil aber nicht gepfropft, sondern homopolymerisiert (PGMA) mit einbezogen.

Direkt beim Schmelzmischen der Blends findet man erste Unterschiede in den Plastogrammen (Abbildung 5.19). Ohne weitere Energiezufuhr durch externes Heizen und damit konstantem Temperaturverlauf, findet man für unfunktionalisiertes EPR eine sich stetig verringernde Viskosität der Schmelze und damit ein Absinken des Drehmoments. Liegt das Elastomer funktionalisiert vor, dann verläuft das Drehmoment stets höher.

Nach einer bestimmten Verarbeitungszeit beobachtet man ein Ansteigen des Drehwiderstandes (siehe Abbildung 5.19 (b)). Die Gründe dafür sind vermutlich Kopplungsreaktionen des Epoxids. Dieses kann einerseits mit den  $-COOH$  Endgruppen des PET reagieren, als auch in einer Autovernetzungsreaktion mit weiteren Epoxiden. In jedem Fall resultiert eine höhere Viskosität bei stattfindender Vernetzung bzw. Kopplung.

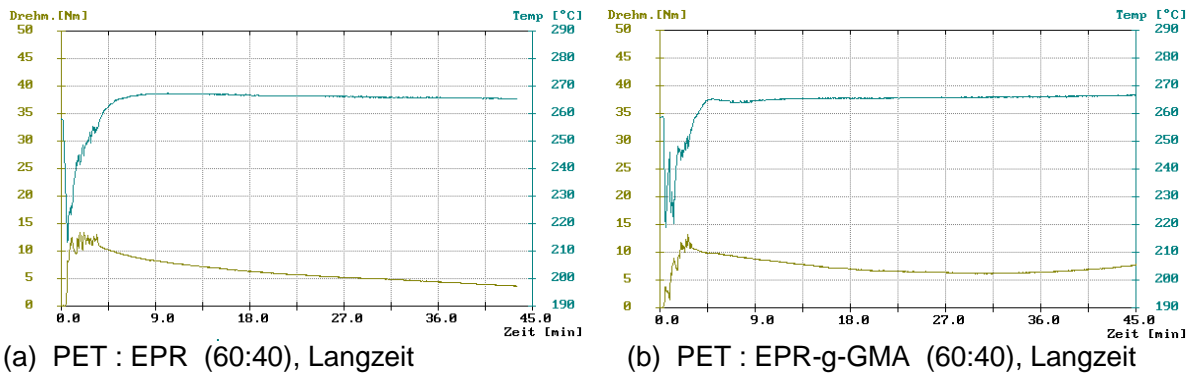


Abbildung 5.19 Plastogramme des Schmelzmischens von PET / EPR(-g-GMA) (40:60)

In Abbildung 5.20 sind die Spannungs-Dehnungs-Kurven von Blends mit 50 bzw. 60 Gew.% EPR mit und ohne GMA-Funktionalisierung gegenübergestellt. Die abgebildeten Kurven sind repräsentativ ausgewählt. EPR-g-GMA zeigt jeweils bessere mechanische Eigenschaften als EPR. Bei Blends mit 50 Gew.% EPR steigt die Zugfestigkeit um den Faktor 3 (von  $\sigma_M = 2,1$  MPa auf 6,4 Pa). Die Zugdehnungen steigen um das 2,6-fache an, von  $\varepsilon_M = 3,4$  % auf 8,9 %. Ähnlich liegen die Verhältnisse für Blends mit 60 Gew.% EPR. Hier steigt die Zugfestigkeit und die Zugdehnung um das ca. 1,5-fache.

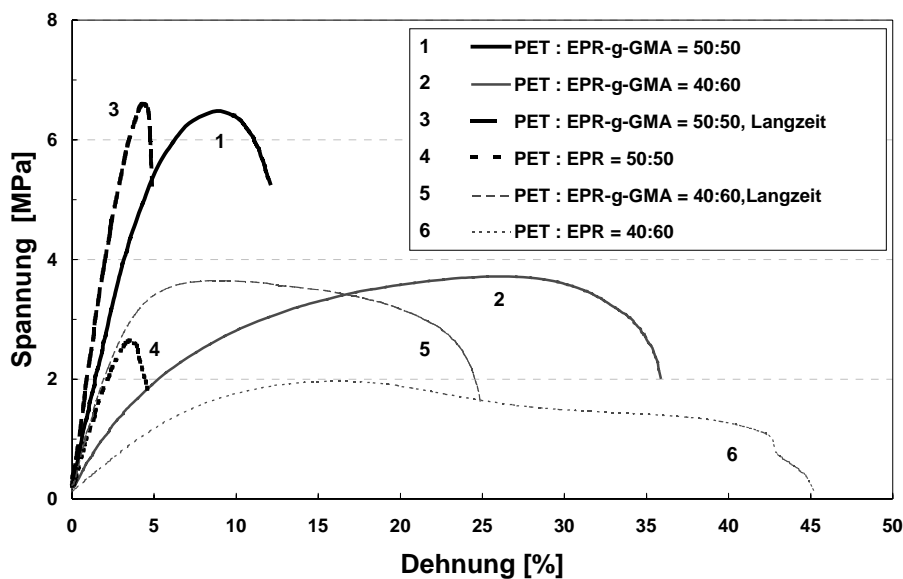


Abbildung 5.20 Spannungs-Dehnungs-Diagramm von PET/EPR(-g-GMA) Blends bei variabler Zusammensetzung und Verarbeitungsdauer

Vergleicht man die DMTA-Eigenschaften miteinander, so zeigt sich kein klarer Unterschied im Dämpfungsverhalten ( $\tan\delta$ ). Bei den komplexen Moduli hingegen detektiert man einen Unterschied. Unterhalb des  $T_g$  von PET (< ca. 100°C) verlaufen die  $|E^*|$  nahezu identisch. Oberhalb des  $T_g$  von PET hingegen laufen sie auseinander. In der unfunktionalisierten Mischung beobachtet man einen deutlich stärkeren Modulabfall bei höheren Temperaturen. Auch dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, dass die Morphologie im unfunktionalisierten Blend thermisch weniger stabil ist. Bei erhöhter Temperatur findet dann Phasenagglomeration statt.

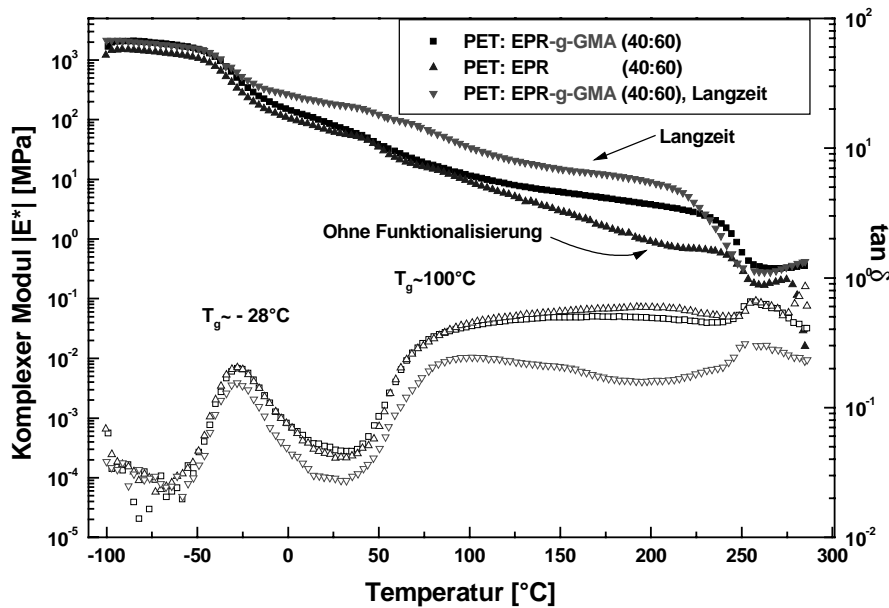


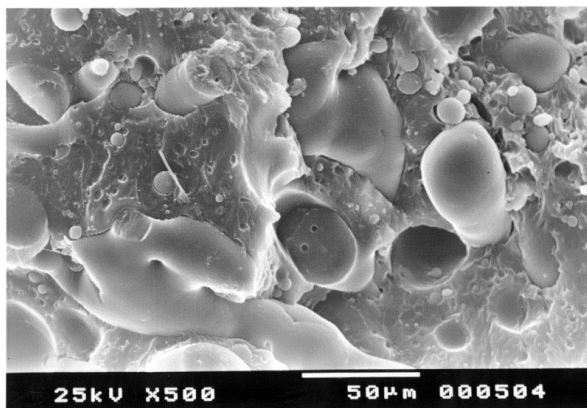
Abbildung 5.21 DMTA Plot von PET/EPR(g-GMA) (40:60), Kurz- und Langzeitverarbeitung

Die REM Untersuchungen belegen die Morphologieunterschiede eindeutig. In Abbildung 5.22 (a) ist die Morphologie der unfunktionalisierten Mischung (60 Gew.% EPR) dargestellt. Vergleicht man diese mit Abbildung 5.18 (c) so findet man eine deutlich gröbere Verteilung der Elastomerphase. Die Elastomerdomänen sind auch größer ausgebildet. In Abbildung 5.22 (b) ist die Morphologie einer Mischung mit vergleichbarer GMA Menge, aber nicht am Elastomer durch Pfropfung fixiert, sondern homopolymerisiert, dargestellt. Hier beobachtet man eine Phaseninversion. Das Elastomer stellt jetzt die Matrix dar. Man findet eine verschlechterte Formbeständigkeit bei erhöhter Temperatur und damit auch keine thermoplastisch-elastomeren Eigenschaften mehr. Diese Funde deuten eindeutig darauf hin, dass die Verträglichkeit der Phasen durch die GMA-Pfropfung des Elastomer nachhaltig verbessert werden konnte.

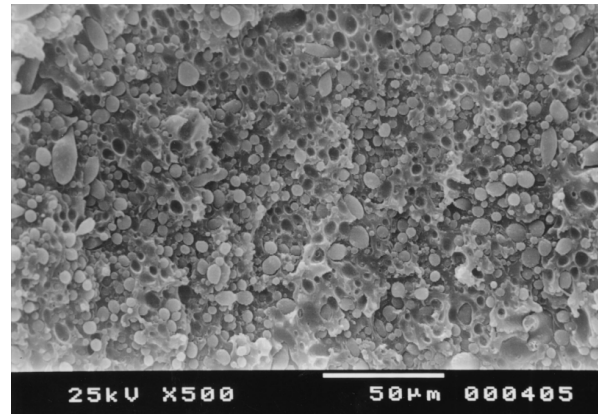
Vergleicht man die Shore A Härten der Blends miteinander, so findet man für Elastomergehalte von < 50 Gew.% mit zunehmender Elastomermenge absinkende Härten. Das Absinken verläuft nicht linear mit dem Elastomergehalt. Funktionalisierte Blends zeigen höhere Härten als unfunktionalisierte (Abbildung 5.23), was vermutlich auf die stets stattfindende

Elastomervernetzung (bei der Pfropfung oder Autovernetzung der Epoxide) und die feiner dispergierten Strukturen zurückzuführen ist.

Die Kraftübertragung innerhalb des Blends über die Phasengrenzflächen hinweg ist durch die GMA-Funktionalisierung deutlich verbessert. Die Verträglichkeit der Phasen wurde erhöht. Außerdem ist durch die Kopplung des Elastomers und des PET über die Glycidylfunktionen eine verbesserte Adhäsion der Phasen möglich.



(a) PET : EPR (40 : 60)



(b) PET : EPR : PGMA (40 : 60 : 8,5)

Abbildung 5.22 REM-Aufnahmen von PET / EPR Blends  
(a) unfunktionalisiert; (b) mit homopolymerisiertem GMA (PGMA)

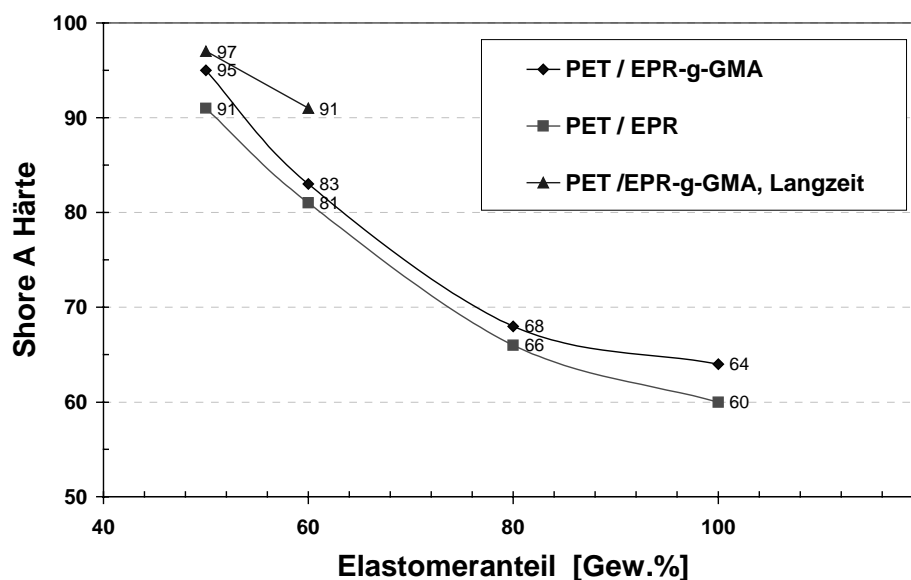


Abbildung 5.23 Shore A Härte von PET / EPR(-g-GMA) Blends bei variablem Elastomeranteil

### 5.4.3 Einfluss der Verarbeitungsdauer

Beim Recyceln von Bauteilen, aber auch in den dem Compoundieren nachgeschalteten Verarbeitungsschritten (z.B. Spritzgießen), spielt die Verarbeitungsdauer eine wichtige Rolle. Untersucht wurde der Einfluss der Verarbeitungsdauer auf die Blends nach 7 bzw. 45 Minuten Verarbeitung.

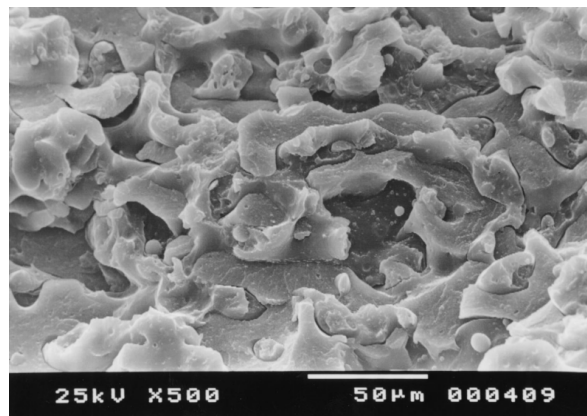


Abbildung 5.24 PET : EPR (40 : 60), Langzeitverarbeitung

Lange Verarbeitungsdauern beeinflussen die Duktilität der Blends. Die Zugdehnungen verschlechtern sich deutlich, während die Festigkeiten konstant bleiben (Abbildung 5.20). Im DMTA-Plot beobachtet man oberhalb der ersten Relaxationstemperatur für Langzeit verarbeitetes Material höhere Moduli  $|E^*|$ . Dieses „Nachhärten“ des Materials wird ebenfalls bei den Shore A Härten gefunden (Abbildung 5.23). Außerdem wird die Morphologie deutlich grober.

Das Elastomer scheint zu agglomerieren. Trotzdem bildet sich eine co-kontinuierliche Phasenstruktur aus (Abbildung 5.24).

Gründe für das „Nachhärten“ könnten die zunehmende Vernetzung der Elastomerphase durch Autovernetzung der Epoxide und chemische Reaktion mit den Endgruppen des PET und damit verbundene Molekulargewichtszunahme sein. Außerdem degradieren die Polymerketten des PET hydrolytisch bei längerer Verarbeitung [118], was dagegen zu einer Zunahme des MFI führt. Die sich ausbildende Morphologie wird auch dadurch beeinflusst, dass sich mit degradierendem PET und zunehmend vernetztem Elastomer der Quotient der Schmelzviskositäten verändert. Dieses Verhältnis ist wesentlich für die Morphologieausbildung mitverantwortlich. Angestrebt sollte daher stets eine minimal notwendige, zum dispergieren geeignete Verarbeitungsdauer des Blends sein.

## 5.5 Thermoplastische dynamische Vulkanisate (TDV)

Die Untersuchungen zur dynamischen Vulkanisation wurden an Thermoplast / Elastomer Zusammensetzungen bestehend aus 50 Gew.% PET, 30 Gew.% EPR-g-GMA und 20 Gew.% weiteres Elastomer durchgeführt [3]. Ziel der Untersuchungen ist es, Erkenntnisse darüber zu gewinnen, welche Eigenschaftsverbesserungen durch dynamische Vulkanisation in den TDV realisiert werden können. Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf der mechanischen Performance. Weiter soll herausgefunden werden, welchen Einfluss die Wahl des zu vulkanisierenden Elastomer im TDV ausübt.

### 5.5.1 Prozessablauf

Vorversuche zur direkten Durchführung haben gezeigt, dass bei den hohen, für PET notwendigen Temperaturen von  $\sim 260^\circ\text{C}$ , keine kontrollierte dynamische Vulkanisation durchführbar ist. Das eingebrachte Peroxid zersetzt sich explosionsartig, noch bevor es in die Schmelze homogen eingearbeitet werden kann.

Um die direkte Exposition des Peroxids mit der heißen Polymerschmelze zu vermeiden, wurde ein Mehrstufenprozess generiert. Die dynamische Vulkanisation wird hier bei einer deutlich niedrigeren, der typischen Anwendungstemperatur der Peroxide entsprechenden, Temperatur durchgeführt. Da bei diesen Temperaturen der Polyester noch unaufgeschmolzen vorliegt, wird zunächst ein Elastomer / Plastomer Blend dyn. vulkanisiert (PRE-BLEND-TDV). Dieses Masterbatch wird anschließend mit PET bei  $260^\circ\text{C}$  compoundingiert (PET-TDV, 2-Stufenprozess). Um sicherzustellen, dass das DCP homogen im Elastomer dispergiert vorliegt und später multilokal vulkanisiert werden kann, wurde ein weiterer Schritt vorgelagert (3-Stufenprozess): die Herstellung einer Peroxid / Elastomer Vormischung (IMIX). Einzelheiten sind dem Experimentellen Teil zu entnehmen. Ein Prozess-Flussdiagramm ist in Abbildung 6.7 skizziert.

### 5.5.2 Einfluss der Elastomerauswahl

Als Elastomerkomponente wurden EPR, EPDM, NBR-1, NBR-2, E/aO-1, E/aO-2, CSPE und CPE entsprechend Tabelle 3.3 eingesetzt. Bei der Herstellung der PRE-BLEND-TDV konnten sämtliche Elastomere uneingeschränkt verwendet werden. Im anschließenden PET-TDV wurden erste Einschränkungen beobachtet. CPE und auch CSPE wurden nach einigen Minuten Schmelzmischen thermisch beschädigt. Die jeweiligen PET-TDV hatten eine krümelige Konsistenz. In der Folge wurden die CPE und CSPE aus den weiteren Untersuchungen ausgeklammert.

## MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN

Eine der Schlüsseleigenschaften in TPEs ist das Spannungs-Dehnungs-Verhalten. Hier gewinnt man bereits erste Informationen über die Verträglichkeit der Polymermischungen [119]. Die

Spannungs-Dehnungs-Verläufe, sowie die Zugfestigkeit und –Dehnung sind in Abbildung 5.25 dargestellt. Die höchsten Dehnungen in Kombination mit den höchsten Zugfestigkeiten werden für NBR-haltige TDV gefunden. Für das PET-TDV mit NBR-2 findet man  $\epsilon_M = 25.8\%$  und  $\sigma_M = 10.0$  MPa, gegenüber NBR-1 mit  $\epsilon_M = 15.2\%$  und  $\sigma_M = 8.8$  MPa. Die  $\epsilon_M$  und  $\sigma_M$  steigen mit zunehmendem Acrylnitrilgehalt im NBR an.

Obwohl PET-TDV mit EPR und EPDM ähnliche mechanische Werte zeigen, ist EPDM die bessere Wahl. In einer Auswahl verschiedener EPDM zeigt er die ausgewogensten Eigenschaften [120]. Für die beiden E/ $\alpha$ O-Elastomere findet man mittlere Dehnungswerte. E/ $\alpha$ O-2 mit dem höheren  $\alpha$ -Olefin-Anteil und damit niedrigeren Anfangsfestigkeit resultiert in niedrigen  $\epsilon_M$  im späteren TDV.

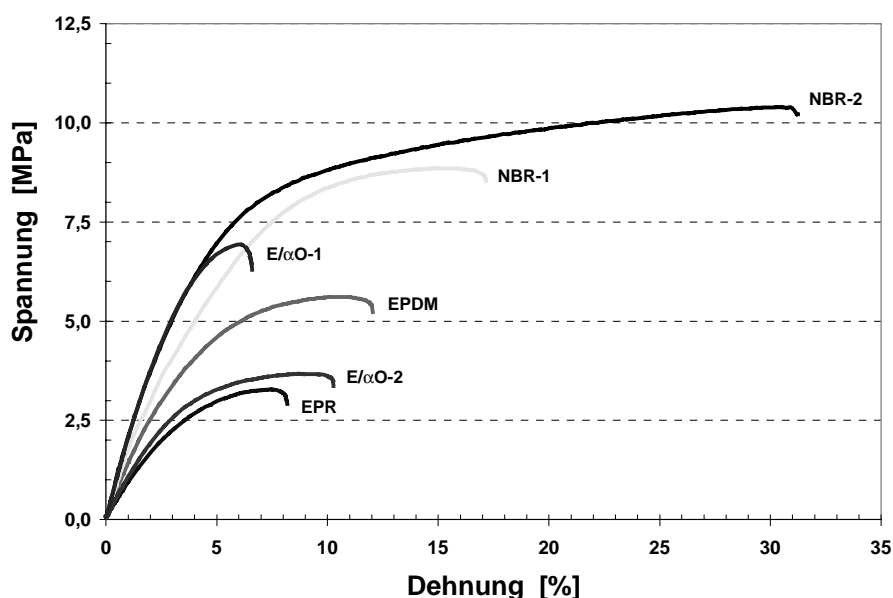


Abbildung 5.25 Spannungs-Dehnungs-Eigenschaften von PET-TDV

#### DYNAMISCH-MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN

Die DMTA Ergebnisse aller PET-TDV sind in Abbildung 5.26 und Abbildung 5.27 dargestellt. Die NBR-haltigen TDV zeigen die höchsten Moduli  $|E^*|$  über den gesamten Temperaturbereich. Die  $|E^*|$  aller TDV fallen oberhalb einer Temperatur von  $\sim 180^\circ\text{C}$  stark ab. Dies kann aus der Morphologie begründet, mehr dem Aufschmelzen des Elastomer, als dem Erweichen des PET zugeschrieben werden. Aufgrund der mehrfachen Relaxationspeaks (Glasübergänge  $T_g$ ) im  $\tan\delta$  kann von klar phasenseparierten TDVs ausgegangen werden [119]. Die TDV mit EP(D)M oder E/ $\alpha$ O zeigen zwei Maxima im Verlustfaktor  $\tan\delta$ , wofür die PET- bzw. Elastomerphasen verantwortlich zeichnen. Dem gegenüber können für NBR-haltige TDV drei Relaxationspeaks aufgelöst werden. Die vom Standpunkt des mechanische Verhaltens interessantesten PET-TDV sind die mit NBR-1, NBR-2 und EPDM. Entsprechende Relaxationen findet man bei  $T(\text{PET-TDV-NBR-2}) = -34^\circ\text{C}, 29^\circ\text{C}, 98^\circ\text{C}$  bzw.  $T(\text{PET-TDV-NBR-1}) = -32^\circ\text{C}, 17^\circ\text{C}, 98^\circ\text{C}$  bzw.  $T(\text{PET-TDV-EPDM}) = -34^\circ\text{C}, 29^\circ\text{C}, 98^\circ\text{C}$ .

EPDM) =  $-25^{\circ}\text{C}$ ,  $97^{\circ}\text{C}$ . An dieser Stelle interessant ist die starke Verschiebung des Relaxationspeaks im PET-TDV-NBR-2 verglichen mit den reinen Komponenten (Abbildung 5.28). Der vom EPR-g-GMA herrührende  $T_g$  verschiebt um 4K (von  $-28^{\circ}\text{C}$  nach  $-32^{\circ}\text{C}$ ) zu niedrigeren Temperaturen. Der Effekt auf den vom PET verursachten Relaxationspeak ist ähnlich. Hier findet eine Verschiebung um 3K (von  $101^{\circ}\text{C}$  nach  $98^{\circ}\text{C}$ ) statt.

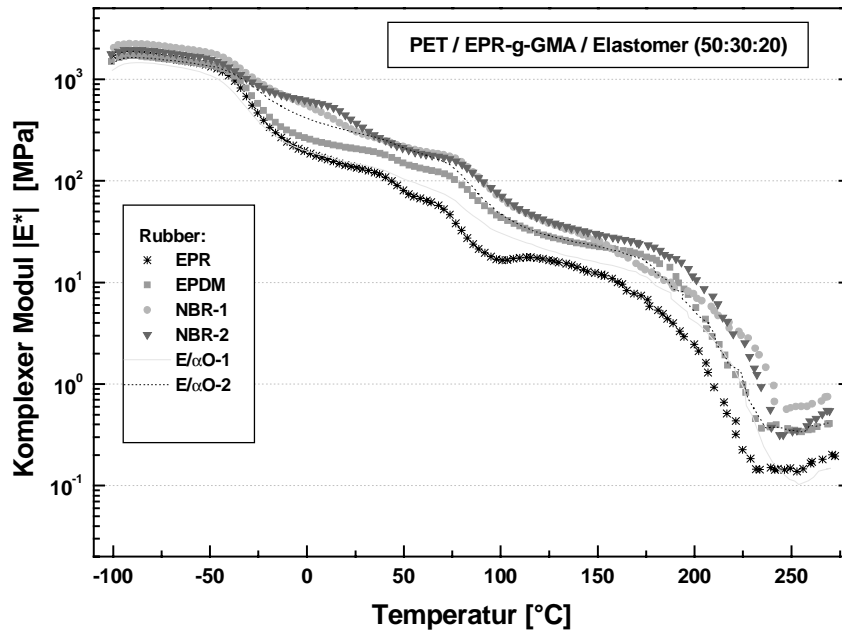


Abbildung 5.26 DMTA-Analyse ( $|E^*|$ ) von PET-TDV

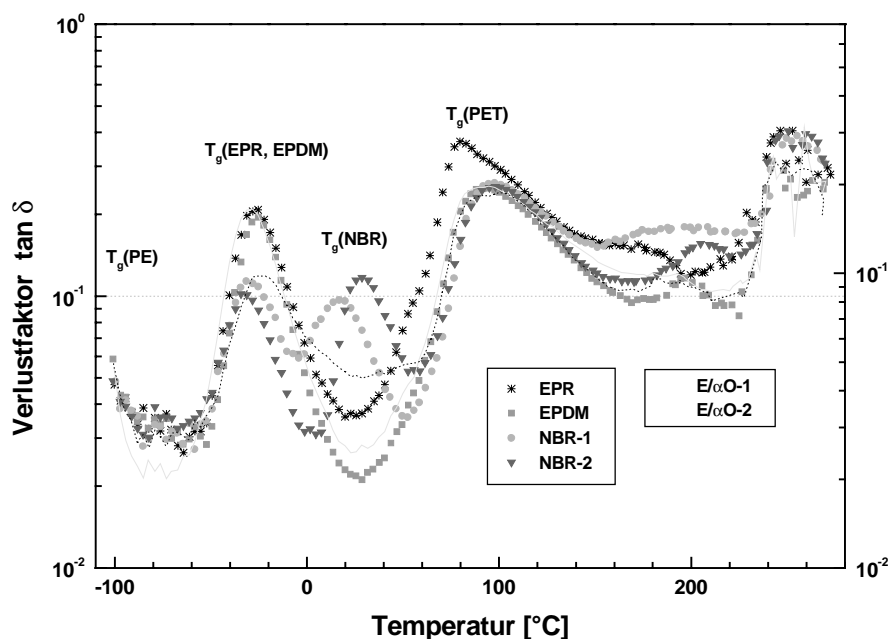


Abbildung 5.27 DMTA-Analyse ( $\tan\delta$ ) von PET-TDV



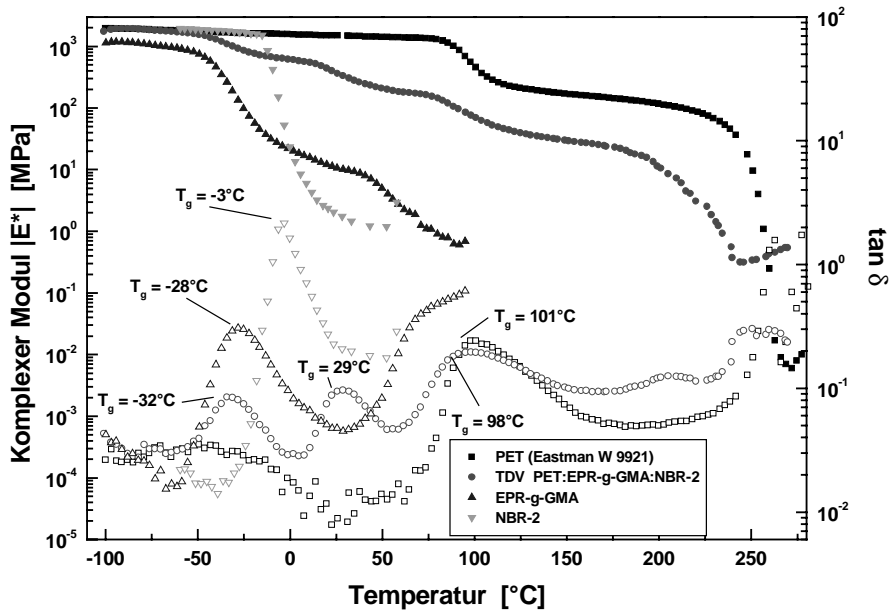
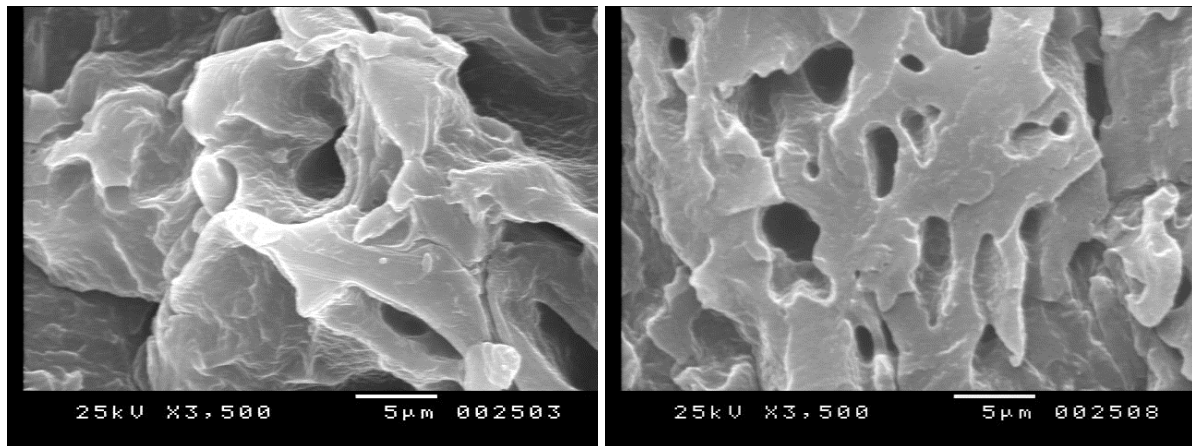


Abbildung 5.28 Gegenüberstellung DMTA-Analyse von PET-TDV-NBR-2 und Einzelkomponenten

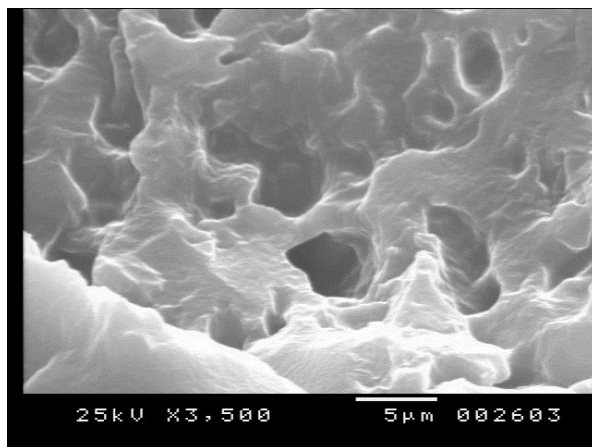
**MORPHOLOGIE**

In Abbildung 5.29 sind REM-Aufnahmen von Bruchflächen geätzter (Xylol) PET-TDV mit EPR, EPDM, NBR-1, -2 dargestellt. In allen TDV kann eine co-kontinuierliche Phasenstruktur erkannt oder zumindest vermutet werden. Damit erklärt sich auch die hohe Festigkeit über einen weiten Temperaturbereich in der DMTA Analyse. Leider gibt es keine eindeutigen Belege für das Entstehen einer ternären IPN Phasenstruktur im REM. Vermutlich ist der dyn. vulkanisierte Elastomer im EPR-g-GMA dispergiert. Bemühungen zur selektiven Ätzung der TDV verliefen negativ. Stets wurde die gesamte Elastomerphase entfernt.



(a) PET/EPR-g-GMA/EPR TDV (50:(30:20))

(b) PET/EPR-g-GMA/EPDM TDV (50:(30:20))



(c) PET/EPR-g-GMA/NBR-2 TDV (50:(30:20))

Abbildung 5.29 REM Aufnahmen von kryogen gebrochenen und geätzten PET-TDV mit verschiedenen Elastomeren

### 5.5.3 Einfluss der dynamischen Vulkanisation

Die Herstellung der beschriebenen PET-TDV besteht aus vier Prozessschritten: GMA-Pfropfung, Mischen, dynamisch Vulkanisieren und Compoundieren. Nachfolgend soll untersucht werden, in wie weit die dynamische Vulkanisation der Verbesserung der Materialeigenschaften dient. Den PET-TDV werden nicht vulkanisierte Blends mit EPR, EPDM und NBR-2 gegenübergestellt.

#### MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN

In Abbildung 5.31 sind die Zugspannungs- und Zugdehnungs-Eigenschaften von PET-BLENDS den PET-TDV gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass der Einfluss der dynamischen Vulkanisation vom verwendeten Elastomer abhängt. Es wird keine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch dynamische Vulkanisation festgestellt. Bei Verwendung von NBR-2 verbessert sich die Zugdehnung erkennbar um  $\Delta \approx 80\%$  (14,4% auf 25,8%).  $\sigma_M$  hingegen steigt

um  $\Delta = 7\%$  (9.3 MPa auf 10.0 MPa). Auf die EP(D)M enthaltenden Mischungen ist kein eindeutiger Einfluss erkennbar. Die dynamische Vulkanisation hat keine Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften.

#### DYNAMISCH-MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN

In Abbildung 5.32 sind die DMTA Eigenschaften von PET Blends und TDV mit NBR-2 abgebildet.  $|E^*|$  des TDV verläuft über den gesamten Temperaturbereich oberhalb  $|E^*|$  des Blends. Dieser Fund steht im Einklang mit den Erkenntnissen aus den Zugversuchen. Während  $|E^*|$  für die Mischung nahezu linear oberhalb 100°C ( $T_g(\text{PET})$ ) absinkt, verläuft der Modul des TDV bis ca. 200°C auf nahezu unverändertem Niveau. Oberhalb dieser Temperatur kann ein scharfer Abfall beobachtet werden. Der Verlauf des  $\tan\delta$  lässt zwei ähnliche Relaxationen für das TDV und den Blend bei  $-32^\circ\text{C}$  und  $98^\circ\text{C}$  erkennen. Die dritte Relaxation stammt vom NBR-2 (im reinen NBR-2 bei  $-3^\circ\text{C}$ ). Im Blend verschiebt diese nach  $17^\circ\text{C}$  (entspricht einer Verschiebung um  $\Delta = 20^\circ\text{C}$ ), im TDV bei  $29^\circ\text{C}$  (entspricht einer Verschiebung um  $\Delta = 32^\circ\text{C}$ ). Der Unterschied zwischen TDV und Blend beträgt  $\Delta(\Delta) = 12^\circ\text{C}$ .

#### MORPHOLOGIE

Wie bereits aus den DMTA Ergebnissen zu schließen, liegt das NBR-2 Blend auch als co-kontinuierliche Phasenstruktur vor. Allerdings sind aus den geätzten REM-Aufnahmen keine eindeutigen Hinweise darauf zu bekommen, dass sich eine ternäre, „selbstdurchdringende“ Phasenstruktur gebildet hat. Im Blend ist die IPN Struktur verglichen (Abbildung 5.30) mit dem TDV (Abbildung 5.29c) feiner ausgebildet.

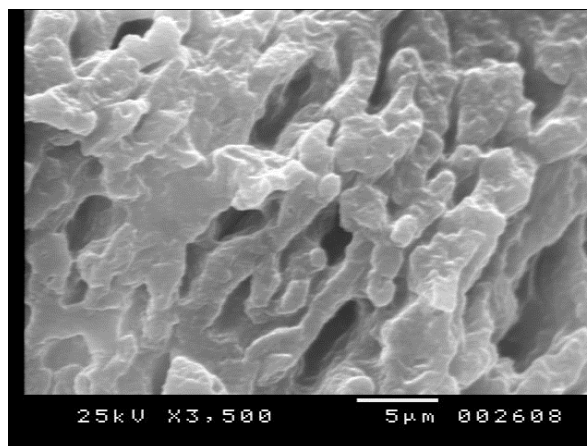


Abbildung 5.30 REM Aufnahmen von kryogen gebrochenen und geätzten PET / EPR-g-GMA / NBR-2 Blend (50:30:20)

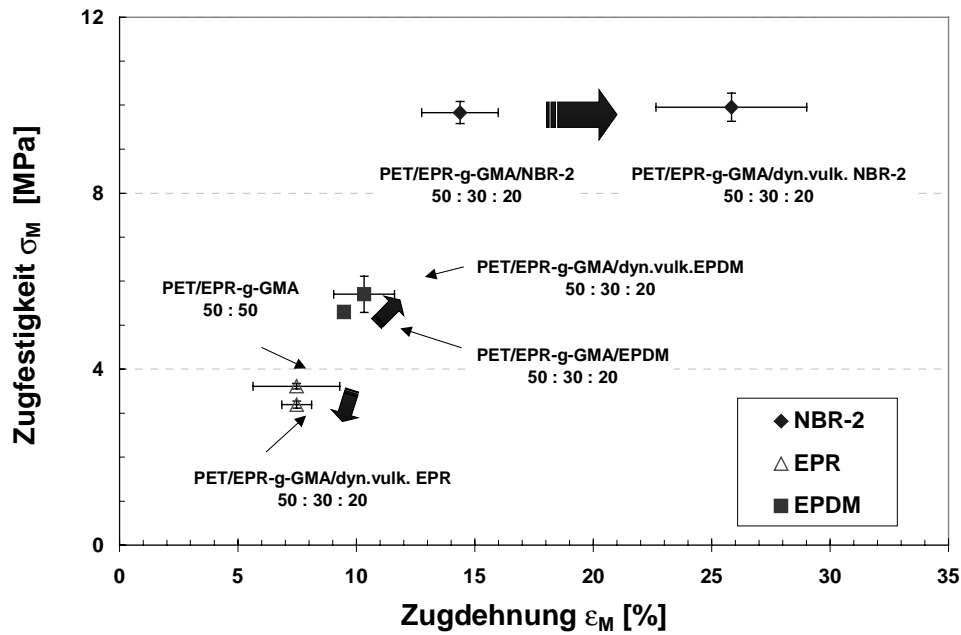


Abbildung 5.31 Gegenüberstellung der mechanischen Eigenschaften von PET-TDV und PET-BLEND (Pfeile zeigen Effekt der dynamischen Vulkanisation an)

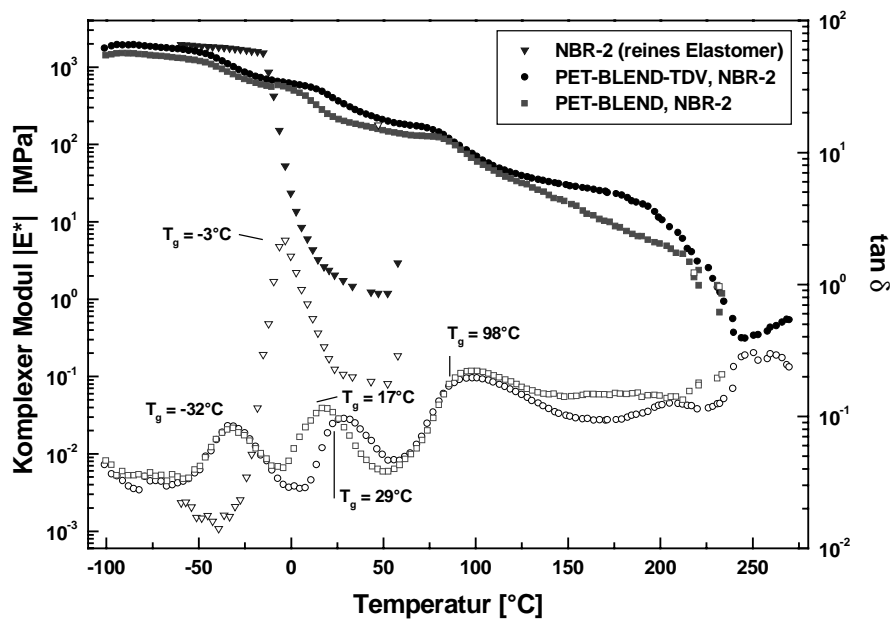


Abbildung 5.32 Gegenüberstellung der DMTA Eigenschaften von PET-TDV und PET-BLEND mit NBR-2

## 5.6 Thermoplast /Elastomer Blends mit unterschiedlichen Elastomersorten

### 5.6.1 Diskontinuierlich hergestellte TPE

Die vorgenannten Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass der verwendete Elastomertyp wesentlichen Einfluss auf das Eigenschaftsprofil der PET- / Elastomer-Mischungen ausübt. Im Folgenden soll der Einfluss verschiedener GMA-funktionalisierter Elastomere herausgearbeitet werden. Außerdem wird eine Gegenüberstellung mit einem häufig verwendeten, kommerziellen Verträglichkeitsmacher [28, 81, 88, 91] angestellt. Zu diesem Zweck werden binäre und ternäre PET BLENDS mit 50 Gew.% PET und 50 Gew.% Elastomer untersucht. Wichtige zu klärende Fragestellungen in diesem Zusammenhang sind, ob die im Rahmen dieser Arbeit GMA-funktionalisierten Elastomere mit kommerziellen Produkten konkurrieren können und ob eine Funktionalisierung des von Natur aus polaren NBR zu einer weiteren Verbesserung der Eigenschaften im TPE beitragen kann.

#### MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN

In Tabelle 5.7 sind die Zugfestigkeiten und Zugdehnungen von PET BLENDS mit unterschiedlichen, GMA-funktionalisierten Komponenten dargestellt. Es zeigt sich, dass EGMA-1 ein wirksamer Verträglichkeitsmacher für PET- / Elastomer-Blends ist. Ersetzt man in den ternären Blends EPDM-g-GMA bzw. EPDM-g-GMA durch EGMA-1, so findet man sowohl die  $\epsilon_M$ , wie auch die  $\sigma_M$  verbessert. Verwendet man den Verträglichkeitsmacher EGMA-1 ohne weitere Elastomerkomponente in einer binären Mischung, dann können zwar hohe  $\sigma_M$  realisiert werden, allerdings sind die gefundenen Dehnungen sehr gering. Dies ist nicht weiter überraschend, als EGMA-1 geringe elastische Eigenschaften aufweist. In ternären Blends zeigt sich EGMA-1 als wirksamer Verträglichkeitsmacher. Vergleicht man das Verhalten von binären Blends mit EPDM-g-GMA bzw. EPDM-g-GMA miteinander, so findet man für EPDM ( $\epsilon_M = 5,8$  MPa,  $\sigma_M = 10,2\%$ ) höhere Festigkeiten und Dehnungen als mit EPDM ( $\epsilon_M = 3,6$  MPa,  $\sigma_M = 7,5\%$ ).

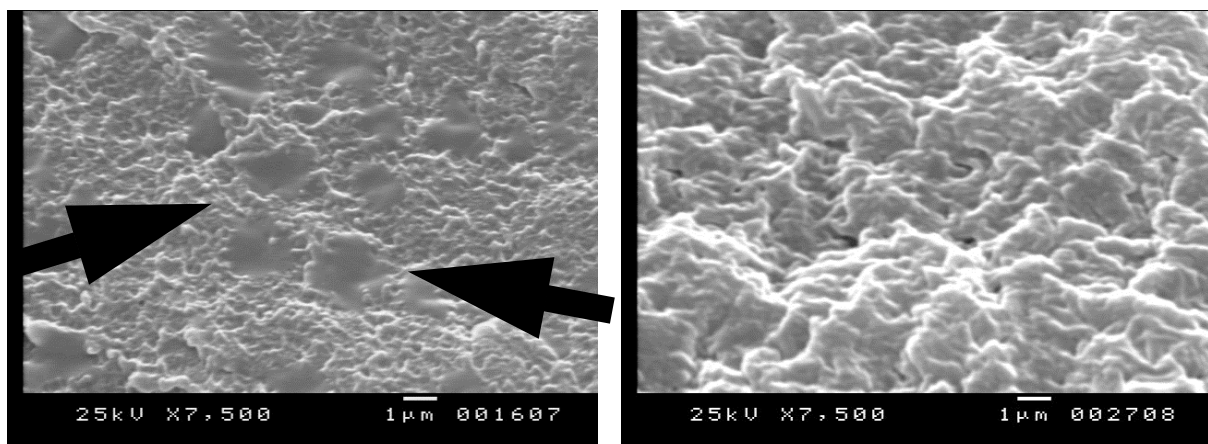
Nachdem in den zuvor untersuchten dynamischen Vulkanisaten NBR-2 bereits die im Vergleich besten mechanischen Eigenschaften gezeigt hat, findet sich dies in den Blends wiederum bestätigt. Die zusätzliche Funktionalisierung von NBR-2 liefert das bis dato höchste Zugspannungs-Zugdehnungs-Paar mit  $\epsilon_M = 17,8$  MPa,  $\sigma_M = 38,8\%$ . Reduziert man den Anteil an funktionalisiertem NBR-2-g-GMA auf 30 Gew.% analog den Zusammensetzungen der PET-TDV, dann findet man noch immer gute, allerdings niedrigere  $\epsilon_M$  und  $\sigma_M$  als bei 50 Gew.% NBR-2-g-GMA. Ist kein GMA-funktionalisiertes Elastomer (EGMA, NBR-2-g-GMA oder EPDM-g-GMA) im Blend sind die gefundenen Spannungen und Dehnungen gering. Hier zeigt sich eindeutig der nachhaltig positive Effekt der GMA-Funktionalisierung.

Tabelle 5.7 Zugfestigkeit und Zugdehnung von PET BLENDS mit unterschiedlicher GMA-funktionalisierter Komponente

GMA-funktionalisiertes Elastomer		weiteres Elastomer	$\sigma_M$ [MPa]	$\epsilon_M$ [%]
EPR-g-GMA	(50 Gew.%)	-	3,6 ±0,1	7,5 ±0,8
EPDM-g-GMA	(50 Gew.%)	-	5,8 ±0,3	10,2 ±0,6
NBR-2-g-GMA	(30 Gew.%)	NBR-2 (20 Gew.%)	9,3 ±0,4	19,7 ±1,7
NBR-2-g-GMA	(30 Gew.%)	NBR-2-g-GMA (20 Gew.%)	17,8 ±0,7	38,8 ±3,3
EGMA	(50 Gew.%)	-	12,2 ±1,0	5,5 ±1,1
EGMA	(30 Gew.%)	NBR-2 (20 Gew.%)	15,3 ±0,2	28,7 ±3,1
-		NBR-2 (50 Gew.%)	3,0 ±0,2	9,3 ±0,7

### MORPHOLOGIE

Die REM Aufnahmen geätzter Bruchflächen eines PET/EGMA-1/NBR-2 (50:30:20) Blend liefern keinen eindeutigen Hinweis auf eine co-kontinuierliche Phasenstruktur. Auf der ungeätzten Bruchfläche in Abbildung 5.33 (a) sind Elastomerbereiche erkennbar (dunkle Stellen, durch Pfeile markiert). Dies weist eher auf eine diskontinuierlich dispergierte Elastomerphase hin. Die Ausdehnung dieser elastomeren Bereiche beträgt bis ~2  $\mu\text{m}$ . In Abbildung 5.33 (b) ist die Bruchfläche nach selektiver Ätzung (Entfernen der Elastomerphase) mit siedendem 1,1,2,2-Tetrachlorethan dargestellt. Auch hier kann kein eindeutiger Hinweis darauf gefunden werden, dass ein IPN vorliegt. Die Oberfläche ist fein strukturiert, was auf eine gute Verträglichmachung durch den eingesetzten EGMA-1 hindeutet. Sollte doch ein IPN vorliegen, dann ist die Ausdehnung der Elastomerphase sehr klein. Bis 7500-facher Vergrößerung ist die Auflösung nicht ausreichend.



(a) Nicht geätzt

(b) Geätzt mit  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$

Abbildung 5.33 REM Aufnahmen von kryogen gebrochenen PET/EGMA-1/NBR-2 Blend (50:30:20); die Pfeile zeigen auf die Elastomerphase

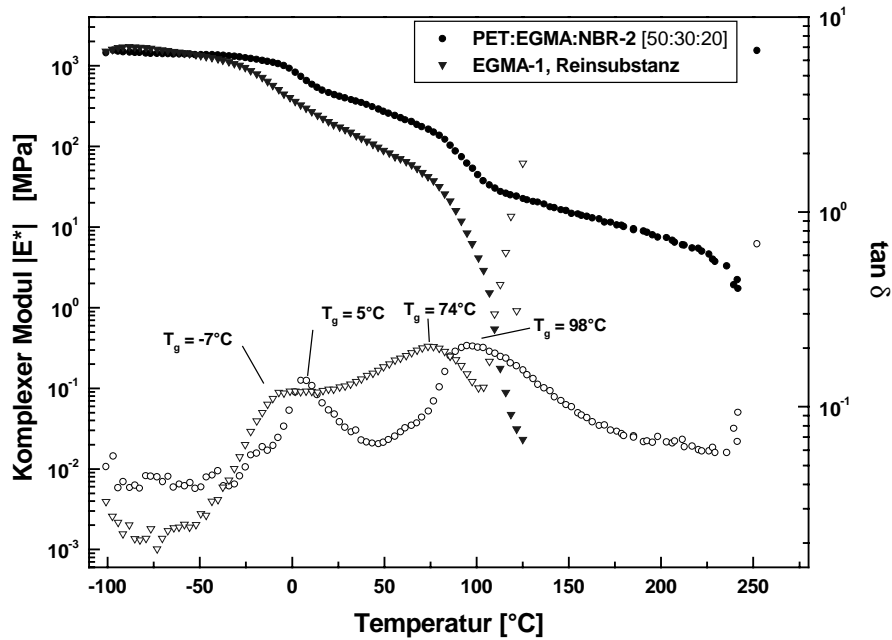


Abbildung 5.34 DMTA Analyse von PET/EGMA-1/NBR-2 (50:30:20)

**DYNAMISCH-MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN**

Im DMTA Diagramm (Abbildung 5.34) des PET/EGMA-1/NBR-2 (50:30:20) Blend ist ein typischer Modulverlauf erkennbar. |E\*| fällt bei Temperaturen oberhalb ~230°C stark ab. Dies deutet auf PET als Matrix hin. Leider kann nicht erkannt werden, ob EGMA-1 und NBR-2 kontinuierlich oder diskontinuierlich dispergiert sind. Im Blend sind zwei deutliche Relaxationspeaks bei 5°C und bei 98°C erkennbar. Die Relaxation bei 5°C wird vermutlich vom NBR-2 hervorgerufen. Damit würde diese um Δ = 8°C zu höheren Temperaturen verschieben. Die Relaxation bei 98°C rührt vom PET her. Sie wird bei der selben Temperatur gefunden, wie im PET/EPR-g-GMA/NBR-2 TDV.

**5.6.2 Kontinuierlich hergestellte TPE**

Die zuvor im diskontinuierlichen Herstellungsprozess gewonnen Erkenntnisse, werden nun auf einen kontinuierlichen Prozess übertragen. Die Herstellung der Blends erfolgte im Doppelschneckenextruder (ZSE II). In diesem Zusammenhang ist es interessant, welche Effekte bei der Vergrößerung des Herstellungsmassstabes zu beobachten sind. Anvisiertes Ziel der PET / Elastomer-g-GMA Blends ist es, Materialien mit maximal thermoplastisch elastomeren und damit marktfähigem Eigenschaftsprofil herzustellen. Für die Blends wurde PET als Neuware und als Recyclingmaterial aus der Coca-Cola Flaschenverarbeitung, sowie PBT eingesetzt. Als Elastomere wurden NBR-2-g-GMA und EPDM-g-GMA als Verträglichkeitsmacher sowie NBR-2 und EPE als weitere Komponenten verwendet. In allen Blends ist der Elastomeranteil auf

50 Gew.% fixiert. Die Blends wurden entsprechend ihren mechanischen, thermomechanischen, thermischen und morphologischen Eigenschaften charakterisiert.

### 5.6.2.1 PET / NBR-2-g-GMA

Das mechanische Verhalten von PET / NBR-2-g-GMA Blends ist in Tabelle 5.8 dargestellt. Man findet mit 16,7 MPa für  $\sigma_M$  und 249,3% Zugdehnung typische Werte für TPE. Verglichen mit dem diskontinuierlich hergestellten Blend hat sich die Duktilität merklich um das 6,4-fache verbessert (diskontinuierlich.:  $\epsilon_M = 38,8\%$ ). Die Zugfestigkeit hingegen ist geringfügig niedriger als bei diskontinuierlicher Prozessführung.

Tabelle 5.8 Zugfestigkeit und –Dehnung spritzgegossener PET bzw. PBT Blends

Thermoplast	Elastomer		$\sigma_M$ [MPa]	$\epsilon_M$ [%]
PET (50 Gew.%)	NBR-2-g-GMA	(50 Gew.%)	16,7 ± 0,0	249,3 ± 8,9
PBT (50 Gew.%)	NBR-2-g-GMA	(50 Gew.%)	18,1 ± 0,2	218,2 ± 11,5
PBT (50 Gew.%)	EPDM-g-GMA	(50 Gew.%)	19,1 ± 0,4	295,9 ± 9,5
Quartäres PET Blend mit PET (Neuware) (50 Gew.%)	EPDM-g-GMA NBR-2 EPE	(20 Gew.%) (15 Gew.%) (15 Gew.%)	10,6 ± 0,1	101,8 ± 3,8
Quartäres PET Blend mit PET (Recyclingware) (50 Gew.%)	EPDM-g-GMA NBR-2 EPE	(20 Gew.%) (15 Gew.%) (15 Gew.%)	13,5 ± 0,4	309,1 ± 28,9
PET (Neuware)	-		58,5 ± 0,1	5,7 ± 0,2
PET (Recyclingware)	-		56,7 ± 0,3	5,6 ± 0,1
PBT (Neuware)	-		53,2 ± 1,5	5,7 ± 0,2

Die dynamisch-mechanischen Eigenschaften des Blends sind in Abbildung 5.35 dargestellt. Im Verlustfaktor  $\tan\delta$  sind 2 Dämpfungsmaxima erkennbar. Bei  $-1^\circ\text{C}$  relaxiert NBR-2-g-GMA. Der Peak bei  $80^\circ\text{C}$  ist eine Überlagerung zweier Signale: der Glasübergang des PET und eine Spannungsrelaxation. Der Modulverlauf  $|E^*|$  zeigt bei Temperaturen um den Glasübergang von PET (ca.  $100^\circ\text{C}$ ) eine spannungsinduzierte Reorientierung des PET („kalte Kristallisation“). Die Ursache hierfür liegt im schnellen Abkühlvorgang des Materials bei der Spritzgussverarbeitung. Von  $110^\circ\text{C}$  bis ca.  $210^\circ\text{C}$  verläuft  $|E^*|$  auf nahezu konstantem Niveau um bei höheren Temperaturen stark abzufallen.



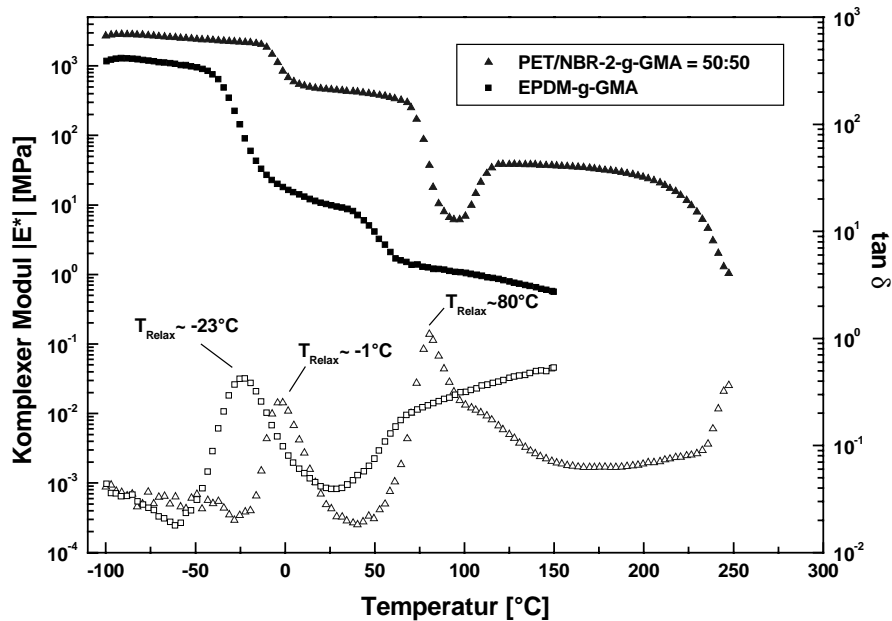


Abbildung 5.35 DMTA Analyse von PET/NBR-2-g-GMA (50:50) und EPDM-g-GMA

In der thermischen Analyse (DSC) findet man beim ersten Aufheizen wiederum eine Reorientierung des beim Spritzguss schnell erstarrten amorphen Anteils. Im reinen PET werden bei  $\sim 71^\circ\text{C}$  und bei  $\sim 134^\circ\text{C}$  Vorkristallisationen beobachtet ( $T_{VK}$ , in Abbildung 5.36). diese Vorkristallisation wird ebenfalls im PET / NBR-2-g-GMA Blend bei  $\sim 134^\circ\text{C}$  beobachtet. Bei  $\sim 80^\circ\text{C}$  relaxiert das Material. Die Vorkristallisation liegt in der DSC Messung deshalb höher als bei der DMTA Messung, da hier keine zusätzlichen oszillierenden Kräfte auf das Material aufgebracht werden. Eine weitere, vom Kautschuk hervorgerufene Relaxation ( $T_{RX}$ ) findet man bei  $\sim 11^\circ\text{C}$ . Dies ist gegenüber der DMTA Messung um  $\Delta = 10^\circ\text{C}$  niedriger.

Im zweiten Aufheizvorgang (Abbildung 5.37) sind keine Vorkristallisationen mehr beobachtbar. Hier sind diese Spannungen bereits beim ersten Aufheizen relaxiert worden. Die Abkühlrate von  $10^\circ\text{C}/\text{Min}$  ermöglicht dem Material keine derartigen Spannungen „einzufrieren“. Beim ersten Aufheizen findet man einen Schmelzpeak ( $T_{SM}$ ) bei  $\sim 250^\circ\text{C}$  im PET und bei  $242^\circ\text{C}$  im Blend. Damit ist der PET Schmelzpeak im Blend um  $\Delta = 8^\circ\text{C}$  zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben. Ähnliche Verhältnisse findet man beim zweiten Aufheizen mit  $\sim 248^\circ\text{C}$  im PET und  $\sim 243^\circ\text{C}$  im Blend. Hier werden darüber hinaus typische PET Glasübergänge detektiert ( $\sim 97^\circ\text{C}$ ).

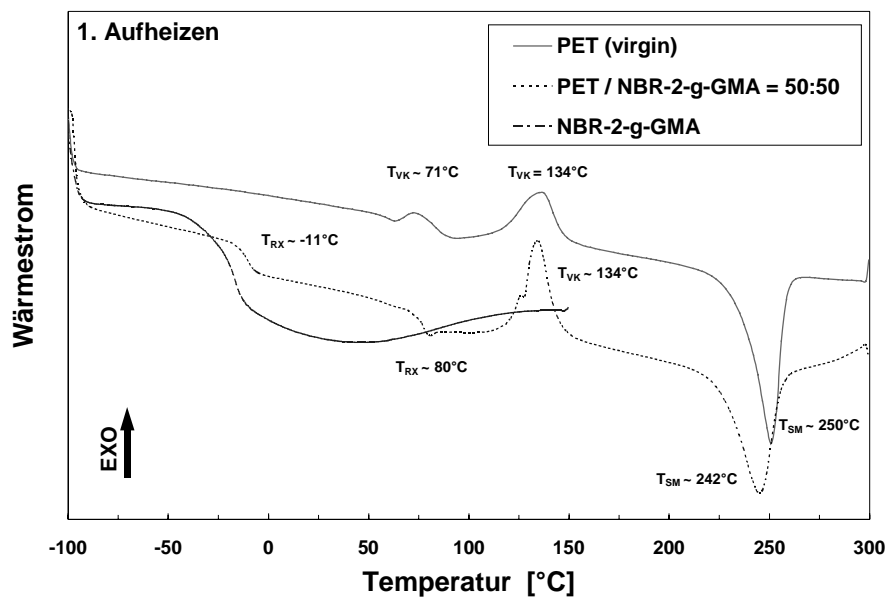


Abbildung 5.36 DSC Analyse (1.Aufheizen) von PET/NBR-2-g-GMA & Reinsubstanzen

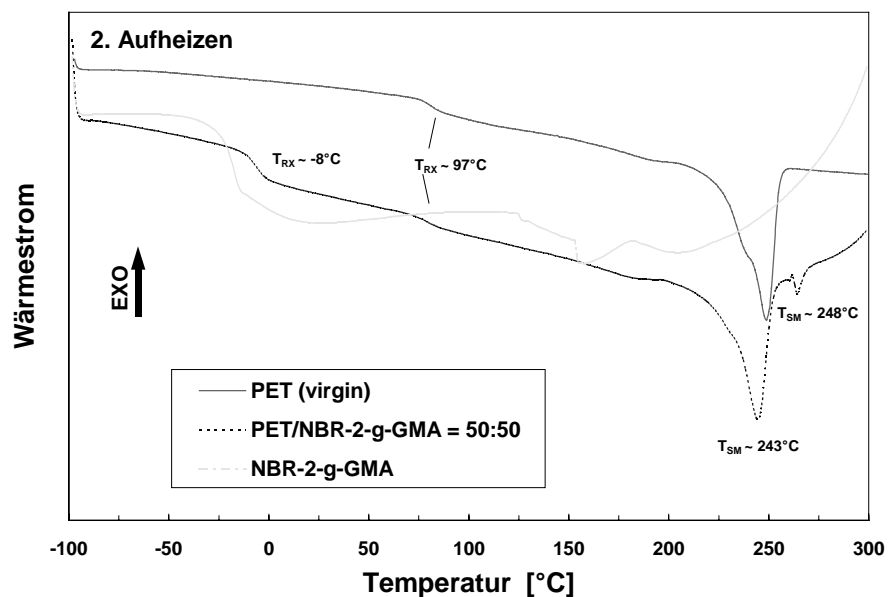


Abbildung 5.37 DSC Analyse (2.Aufheizen) von PET/NBR-2-g-GMA & Reinsubstanzen;  
 Anmerkung:  $T_{RX}$ : Relaxationstemperatur,  $T_{VK}$ : Vorkristallisationstemperatur,  
 $T_{SM}$ : Schmelztemperatur

Die REM Aufnahmen der Morphologie in siedendem 1,1,2,2-Tetrachlorethan geätzter Blends sind in Abbildung 5.38 dargestellt. Man erkennt, dass NBR-2-g-GMA sehr fein verteilt im PET vorliegt. Die Ausdehnung der Elastomerphase ist  $< 1\mu\text{m}$ . Aus den zuvor beschriebenen Daten kann vermutet werden, dass wiederum eine co-kontinuierliche Phasenstruktur vorliegt. In den geätzten Proben sind noch Reste von Elastomer zu erkennen. Dies obwohl die Methode wirkungsvoll NBR-2 entfernt. Dies wäre typisch für eine IPN Struktur. Hier wird beim Ätzen Elastomer aus tieferen Schichten des Blends zur Bruchfläche „befördert“.

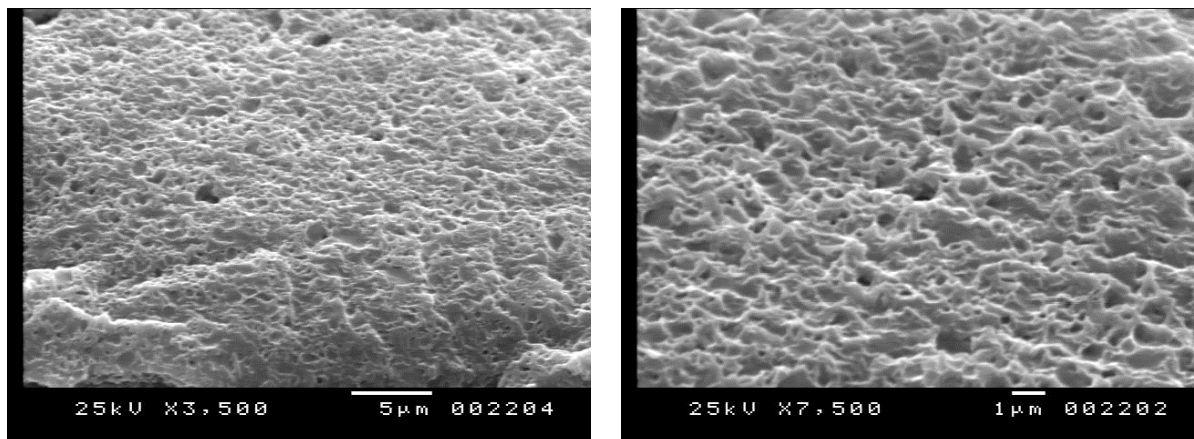


Abbildung 5.38 REM Aufnahmen von kryogen gebrochenem PET/NBR-2-g-GMA (50:50); geätzt in  $C_2H_2Cl_4$

Die TEM Aufnahme ( $\times 20.000$ ) eines Dünnschnitts durch den Blend ist in Abbildung 5.39 dargestellt. Die dunklen Bereiche stammen von NBR-2-g-GMA, das durch  $RuO_4$  oxidiert wurde. Die hell wiedergegebenen Bereiche stammen vom PET. In den Aufnahmen kann deutlich eine co-kontinuierliche Phasenstruktur bestätigt werden. Interessanterweise erscheinen die Randbereiche des PET dunkler. Dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, dass eine Reaktion des PET mit dem funktionalisierten NBR über die Phasengrenzflächen hinweg stattgefunden hat. Damit bestätigt sich auch die *in-situ* Verträglichkeitsmachung in den Blends.

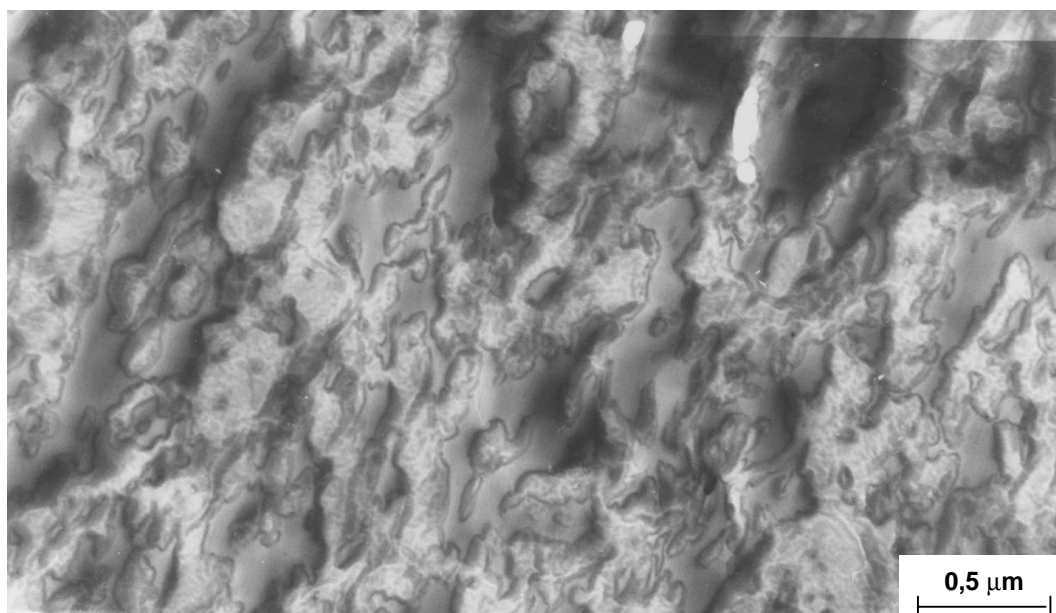


Abbildung 5.39 TEM Aufnahmen von PET/NBR-2-g-GMA (50:50), ( $\times 20.000$ , || MFD)

### 5.6.2.2 PBT / NBR-2-g-GMA

Die Wirksamkeit des NBR-2-g-GMA als Verträglichkeitsmacher soll neben PET auch in PBT untersucht werden. Für die PBT / NBR-2-g-GMA Blends findet man  $\sigma_M = 18,1$  MPa bei  $\epsilon_M = 218,2\%$ . Damit liegt die Zugfestigkeit oberhalb der analoger PET Blends. Dies ist verwunderlich, da die Zugfestigkeit des reinen PBT mit  $\sigma_M = 53,3$  MPa niedriger liegt als die von PET ( $\sigma_M = 58,5$  MPa). Die Dehnungen hingegen liegen unterhalb analoger PET Blends. Die beschriebenen Werte sind in Tabelle 5.8 dargestellt.

Die DMTA Eigenschaften sind in Abbildung 5.40 dargestellt. Der Modulverlauf  $|E^*|$  ist dem reinen PBT sehr ähnlich, außer dass  $|E^*|$  auf niedrigerem Niveau verläuft. Oberhalb  $\sim 210^\circ\text{C}$  ist ein scharfer Abfall detektierbar. Im Verlustfaktor  $\tan\delta$  sind zwei Relaxationen zu finden. Bei  $\sim -7^\circ\text{C}$  relaxiert NBR-2-g-GMA. Damit ist diese Relaxation, verglichen mit dem reinen NBR-2-g-GMA, um  $\Delta = 4^\circ\text{C}$  zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Bei  $\sim 58^\circ\text{C}$  relaxiert PBT und ist damit ebenfalls um  $\Delta = 4^\circ\text{C}$  nach tieferen Temperaturen verschoben.

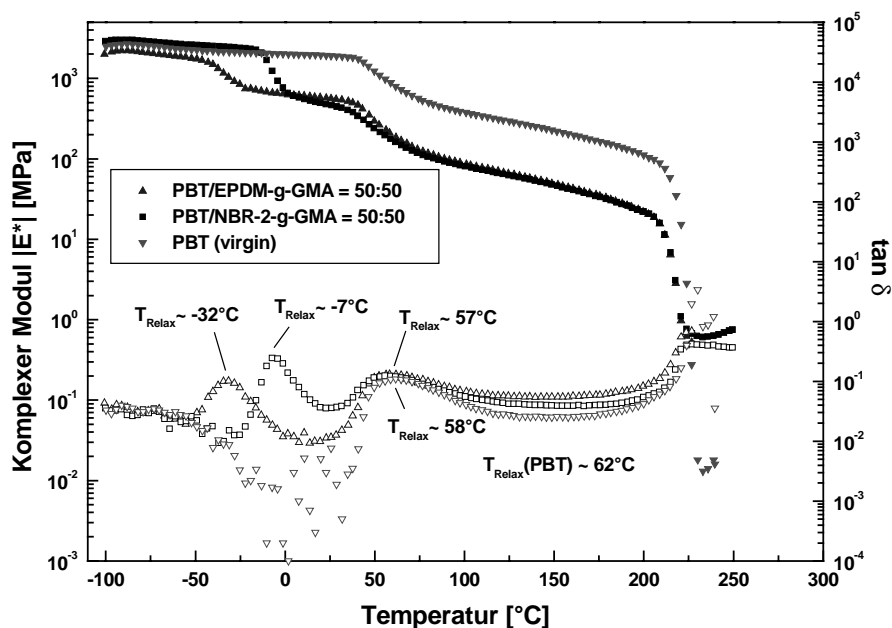


Abbildung 5.40 DMTA Analyse von PBT/NBR-2(EPDM)-g-GMA (50:50) und PBT

In der DSC Analyse (Abbildung 5.41 und Abbildung 5.42) beobachtet man keine Vorkristallisation beim ersten Aufheizen. Dementsprechend erfolgte die Kristallisation von PBT beim Spritzguss nahezu vollständig. Dies steht im Einklang mit der Kenntnis, dass PBT höhere Kristallisationsneigung und -Geschwindigkeit besitzt. Reines PBT zeigt bei  $\sim 62^\circ\text{C}$  eine Relaxation (Glasübergang). Der Schmelzpunkt von reinem PBT und dem Blend liegt bei  $226^\circ\text{C}$  im ersten Aufheizvorgang. NBR-2 zeigt einen stark verbreiterten Erweichungsbereich bis ca.

60°C. Im zweiten Aufheizvorgang verschieben die  $T_{SM}$  zu 224°C für Blend und Reinsubstanz. Darüber hinaus kann bei 217°C eine Schulter im Schmelzpeak detektiert werden. Diese rührt vermutlich von einer zweiten Kristallinen PBT Form her.

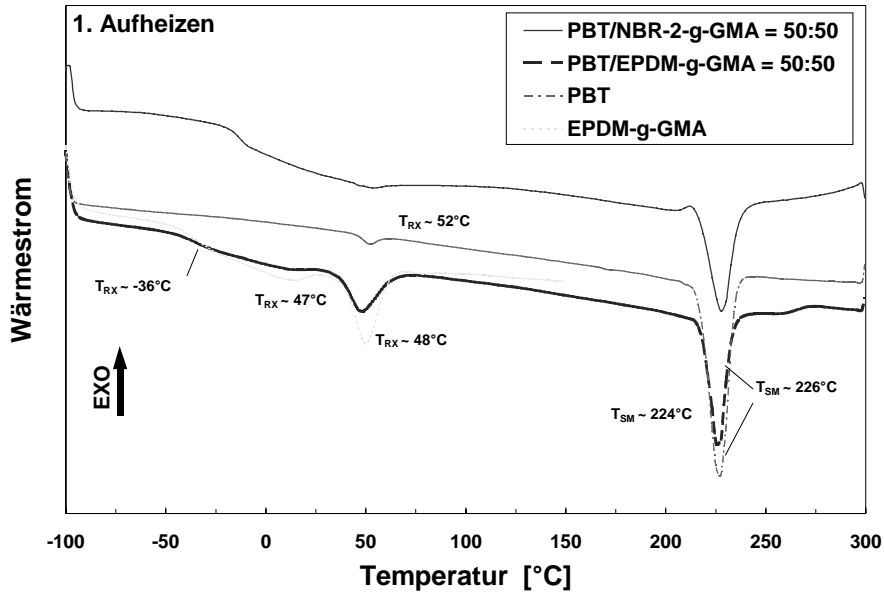


Abbildung 5.41 DSC Analyse (1. Aufheizen) von PBT/NBR-2(EPDM)-g-GMA

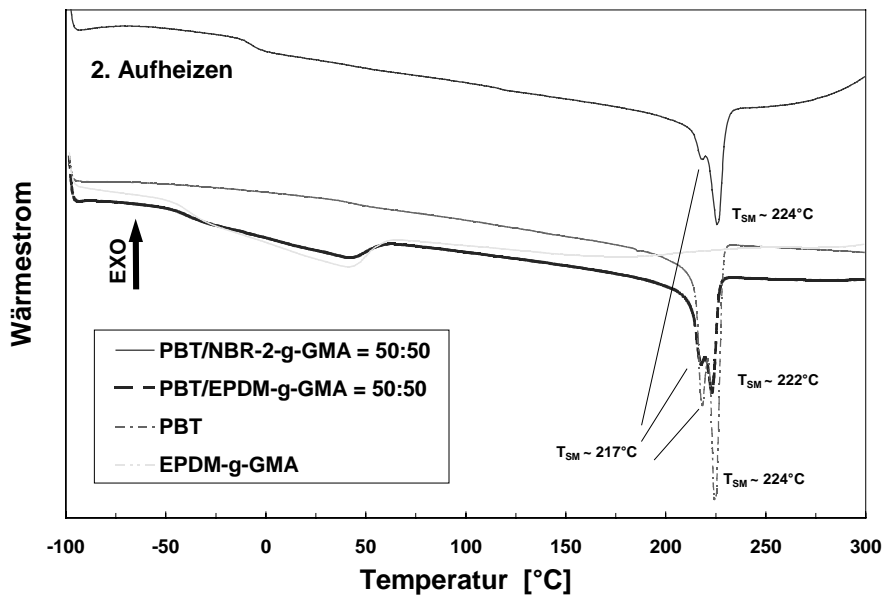


Abbildung 5.42 DSC Analyse (2. Aufheizen) von PBT/NBR-2(EPDM)-g-GMA

REM Aufnahmen der Morphologie des geätzten Blends sind in Abbildung 5.43 dargestellt. Wiederum kann eine sehr feine, Elastomerverteilung des NBR-2-g-GMA beobachtet werden. Die Ausdehnung der Elastomerphasen ist  $\leq 0,5 \mu m$ . Die IPN Phasenstruktur ist nicht eindeutig belegbar, kann aber aus den Abbildungen vermutet werden. Wiederum liefert die feine Verteilung

Hinweise darauf, dass die Verträglichkeit der Phasen bei Verwendung von NBR-2-g-GMA sehr hoch ist.

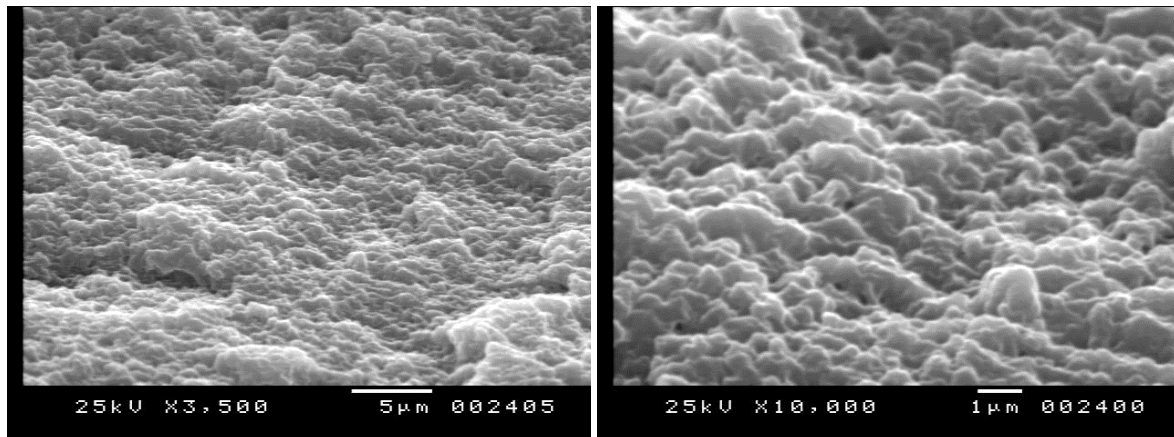


Abbildung 5.43 REM Aufnahmen von kryogen gebrochenem PBT/NBR-2-g-GMA (50:50); geätzt in  $C_2H_2Cl_4$

Eine TEM Aufnahme mit 20.000-facher Vergrößerung eines Dünnschnitts durch den Blend ist in Abbildung 5.44 dargestellt. Deutlich erkennbar ist die strukturelle Ähnlichkeit von PET und PBT basierten Blends. Im Falle von PBT erfolgt die Verteilung des NBR-2-g-GMA feiner. Die Aufnahmen lassen wiederum den Schluss zu, dass es sich um eine co-kontinuierliche Verteilung der Polymerphasen handelt.

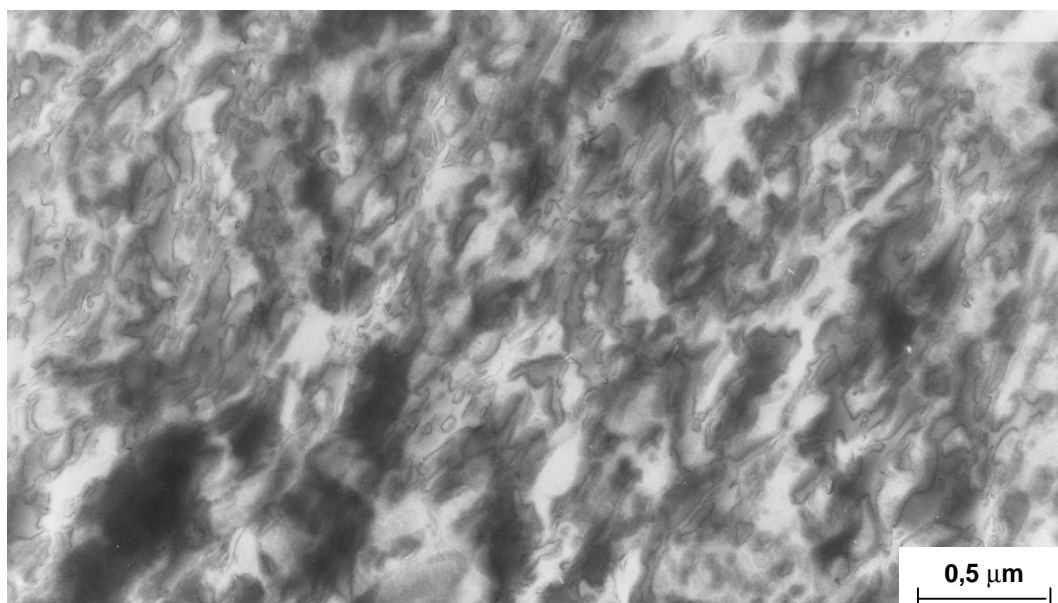


Abbildung 5.44 TEM Aufnahmen von PBT/NBR-2-g-GMA (50:50), (x 20.000, || MFD)

### 5.6.2.3 PBT / EPDM-g-GMA

Für das PBT / EPDM-g-GMA (50:50) Blend findet man eine Zugspannung von 19,1 MPa bei 295,9% Zugdehnung. Damit liegen beide Kennwerte oberhalb denen für das entsprechende NBR-2 Blend. Die Duktilität ist um das ~1,3-fache erhöht. Die Werte sind in Tabelle 5.8 gegenübergestellt.

Die dynamisch-mechanischen Eigenschaften sind ähnlich denen mit NBR-2 (Abbildung 5.40). Der scharfe Modulabfall findet ebenfalls oberhalb 210°C statt. Wiederum sind zwei Relaxationen zu beobachten. Die vom EPDM herrührende Relaxation wird bei -32°C gefunden. Gegenüber dem reinen EPDM-g-GMA mit ~-23°C sind diese um  $\Delta = 9^\circ\text{C}$  wiederum zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Der zweite Relaxationspeak wird bei 57°C gefunden und stammt vom PBT.

Bei der DSC-Analyse (Abbildung 5.41) beobachtet man im ersten Aufheizen eine Relaxation bei  $T_{RX} \sim 47^\circ\text{C}$ . Diese ist wiederum auf einen Glasübergang im PBT zurückzuführen. Der Schmelzpeak des Blends wird bei 224°C in ersten Aufheizen und bei 222°C in zweiten Aufheizen gefunden. Beim zweiten Aufheizen (Abbildung 5.42) ist darüber hinaus bei 217°C eine Schulter im Schmelzpeak zu beobachten. Weiterhin ist bei  $T_{RX} \approx -36^\circ\text{C}$  eine Relaxation hervorgerufen vom EPDM zu beobachten. Die über unterschiedliche Methoden gewonnen  $T_{RX}(\text{DSC})$  und  $T_{RX}(\text{DMTA})$  stimmen gut überein.

Betrachtet man die Morphologie des Blends in den REM Aufnahmen (Abbildung 5.45) dann fällt sofort die deutlich gröbere Verteilung des EPDM auf. Verglichen mit dem NBR-2 ist die Verträglichkeit der Phasen deutlich schlechter. Die Ausdehnungen der Elastomerphase liegen im Bereich von  $\sim 5\mu\text{m}$ . Es kann deutlich eine IPN Struktur erkannt werden. Als weiteres Indiz dafür können im Bild erkennbare EPDM Reste gewertet werden. Führt man sich vor Augen, dass EPDM leicht in siedendem Xylol entfernt werden kann, dann weisen Reste an der Bruchoberfläche darauf hin, dass diese aus tiefer liegenden Schichten stammen und mit an die Bruchfläche „gewaschen“ wurden.

Eine neue Strukturvariante ist in der TEM Aufnahme eines Dünnschnitts durch den Blend in Abbildung 5.46 (x 20.000) zu finden. Innerhalb des hellgrauen EPDM sind dunklere Bereiche erkennbar. In Bereichen von Kristalliten erhöht sich die Elektronendichte deutlich, was im TEM dunkel erscheint. Derartige Strukturen sind typisch für EPDM mit einer gewissen Kristallisationsneigung der Polyethylensegmente. Häufig beobachtet wurden diese in PP/EPDM Blends [88]. Die Ergebnisse der DSC Analyse untermauern dieses. Aufgrund der hohen Auflösung des TEM kann die IPN-Struktur nicht eindeutig belegt werden.

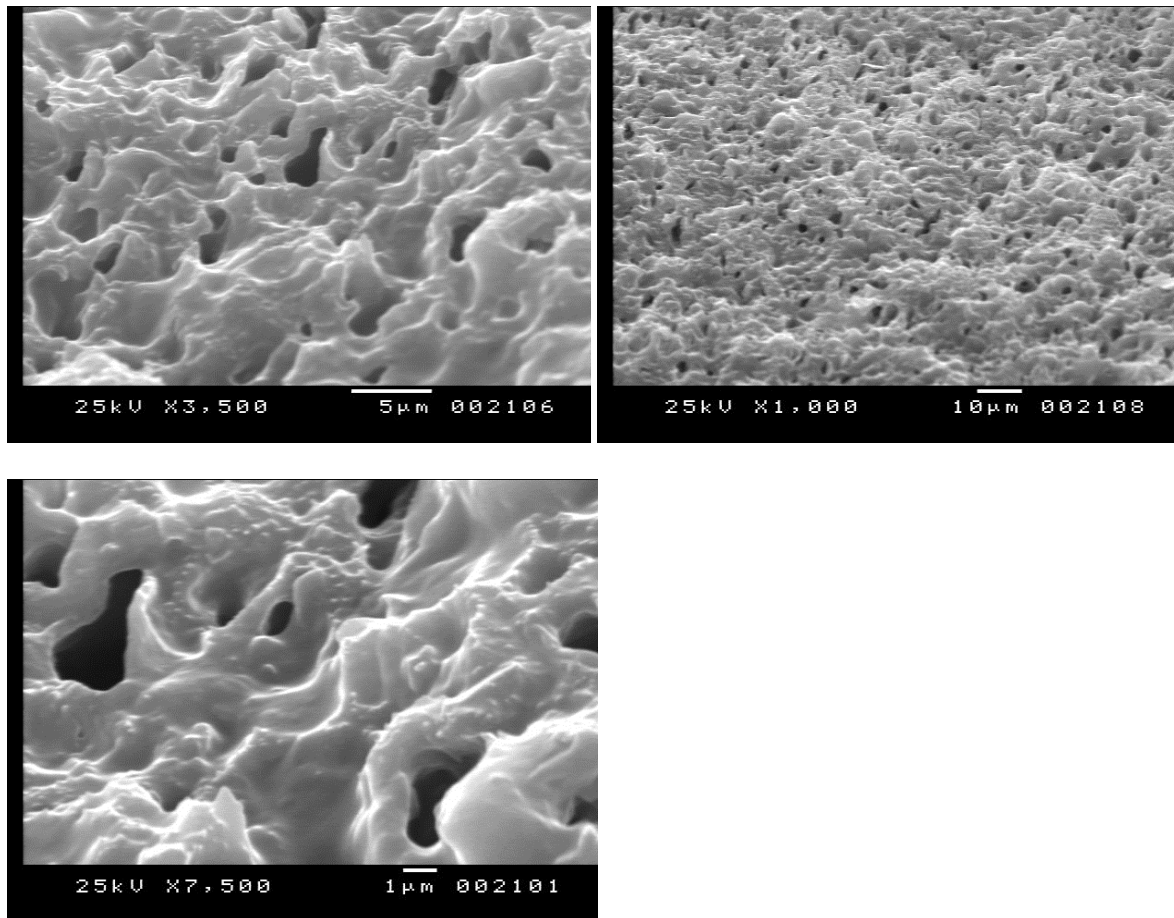


Abbildung 5.45 REM Aufnahmen von kryogen gebrochenem PBT/EPDM-g-GMA (50:50); geätzt in Xylol

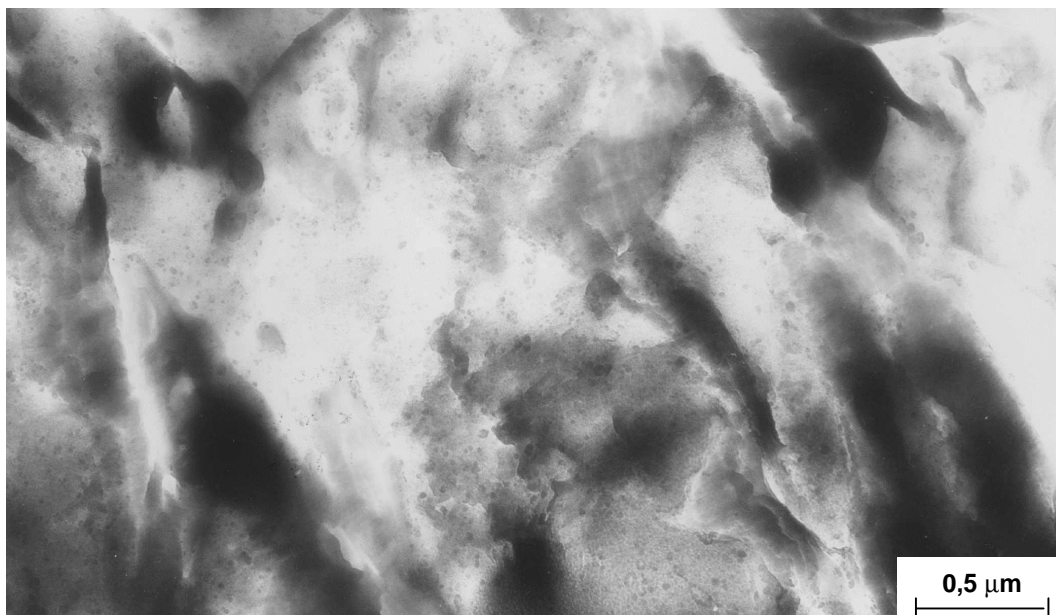


Abbildung 5.46 TEM Aufnahmen von PBT/EPDM-g-GMA (50:50), ( $\times 20.000$ ,  $\perp$  MFD)



### 5.6.3 Verwendung von recyceltem PET

In diesem Abschnitt soll neben PET Neuware (PET-virgin) auch PET Recyclingware (PET-recycl) Verwendung finden. Die untersuchten Blends bestehen aus 50 Gew.% PET, 20 Gew.% EPDM-g-GMA, 15 Gew.% NBR-2 und 15 Gew.% EPE. Außerdem wurden PET-virgin und PET-recycl in Reinform mit untersucht. Hintergrund dieser Untersuchungen ist es herauszufinden, ob für gebrauchtes Coca-Cola Flaschenmaterial die Umwandlung in thermoplastische Elastomere entsprechend den zuvor genannten Thermoplast / Elastomer Blends möglich ist. Damit einher geht die Frage, ob derartige Blends zukünftige Recyclingoptionen für PET Material darstellen können. In diesem Zusammenhang von Bedeutung ist es herauszufinden, welchen Einfluss die Verwendung von post-consumer PET auf das Eigenschaftsprofil ausübt.

Die gewählte Zusammensetzung ist das Ergebnis von Untersuchungen im Rahmen des Projektes „REPETCOTE“ [121]. Als Verträglichkeitsmacher in den Blends findet aufgrund seiner vielversprechenden Performance in den oben beschriebenen Untersuchungen EPDM-g-GMA Verwendung. NBR-2 als weitere polare, elastomere Komponente wurde ausgewählt, wegen seiner prinzipiell guten Verträglichkeit mit PET. Weiterhin ist die Ausbildung von reaktiven Oxazolinen durch Reaktion von EPDM-g-GMA mit den Nitrilgruppen des NBR-2 möglich. Als dritte elastomere Komponente findet EPE (Affinity KC 8852) Verwendung. Hintergrund hierbei ist es, Kosteneinsparungen durch „Verdünnen“, soll heißen Zumischen von billigem, elastomerem Polyethylen (EPE) Massenkunststoff, zu realisieren. Aus Untersuchungsserien der PET / Elastomer Blends mit verschiedenen EPEs ist bekannt, dass Affinity KC 8852 in Zugabemengen um ca. 15 Gew.% die geringsten Beeinträchtigungen des Eigenschaftsprofils nach sich zieht [120,122]. Dennoch sind erkennbare Kosteneinsparungen beim Material realisierbar.

#### MECHANISCHES VERHALTEN

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen zum mechanischen Verhalten der PET-(virgin, recycl)/EPDM-g-GMA/NBR-2/EPE (50:20:15:15) Blends, sowie der Ausgangsthermoplasten sind in Tabelle 5.8 wiedergegeben. Für PET-virgin wird eine höhere Zugfestigkeit mit  $\sigma_M = 58,5$  MPa gegenüber PET-recycl mit  $\sigma_M = 53,2$  MPa ermittelt. Bei den Zugdehnungen (beide jeweils  $\epsilon_M = 5,7\%$ ) lassen sich keine Unterschiede feststellen.

Vergleicht man die beiden Blends miteinander so sind die Unterschiede bereits deutlicher. Bei dem quartären PET-virgin Blend werden  $\sigma_M = 10,6$  MPa und  $\epsilon_M = 101,8\%$  gegenüber dem PET-recycl Blend mit  $\sigma_M = 13,5$  MPa und  $\epsilon_M = 309,1\%$  gemessen. Damit ist die Duktilität der Blends bei Verwendung von PET-recycl deutlich gegenüber PET-virgin verbessert (um mehr als das 3-fache höher). Verglichen mit dem Ausgangsmaterial PET sind sie um das 1,7-fache für das quartäre PET-virgin Blend und um das 5,8-fache für das PET-recycl Blend angewachsen. Bei den Zugfestigkeiten ist der Unterschied nicht ganz so dramatisch. Hier ist lediglich ein Anstieg auf das ~1,3-fache zu verzeichnen. Wiederum liegt die Festigkeit von Blends mit PET-recycl oberhalb der von PET-virgin.

### DYNAMISCH-MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN

In Abbildung 5.47 sind die DMTA Kurvenverläufe der beiden Blends dargestellt. In beiden Plots sind 3 Relaxationen erkennbar. Die Relaxation bei  $-31^{\circ}\text{C}$  ist für beide identisch und wird vom EPDM-g-GMA hervorgerufen. Bei der Relaxation des NBR-2 Kautschuks unterscheiden sich die Blends. Im PET-virgin Blend wird  $T_{\text{RX}} = 2^{\circ}\text{C}$  und im PET-recycl Blend  $T_{\text{RX}} = -1^{\circ}\text{C}$  ermittelt. Damit ergibt sich eine Differenz von  $\Delta = 3^{\circ}\text{C}$ . Der Grund dafür liegt vermutlich im höheren amorphen PET Anteil bei PET-recycl. Auf den geringeren Anteil kristallinen PET im PET-recycl Blend kann auch aufgrund der stärker ausgeprägten spannungsinduzierten Kristallisation um die Glasübergangstemperatur von PET geschlossen werden. Der Modulverlauf  $|E^*|$  zeigt einen deutlich ausgeprägteren Abfall, einhergehend mit einem schärfer ausgeprägten Maxima im Verlustfaktor. Durch die Überlagerung der „kalten Kristallisation“ kann die Glasübergangstemperatur des PET nicht mehr eindeutig ermittelt werden. Grund dafür ist die starke Relaxationsüberlagerung bei der Reorientierung des PET. Vergleicht man die Modulverläufe der beiden Blends miteinander, so liegen sie auf gleichem Niveau. Im Bereich  $2^{\circ}$  bis  $80^{\circ}\text{C}$  verläuft  $|E^*|$  des quartären PET-recycl Blend geringfügig höher. Der Modulabfall bei hohen Temperaturen findet im PET-recycl Blend ebenfalls früher statt. Dennoch deuten beide Modulverläufe auf sehr ähnliche Morphologien hin.

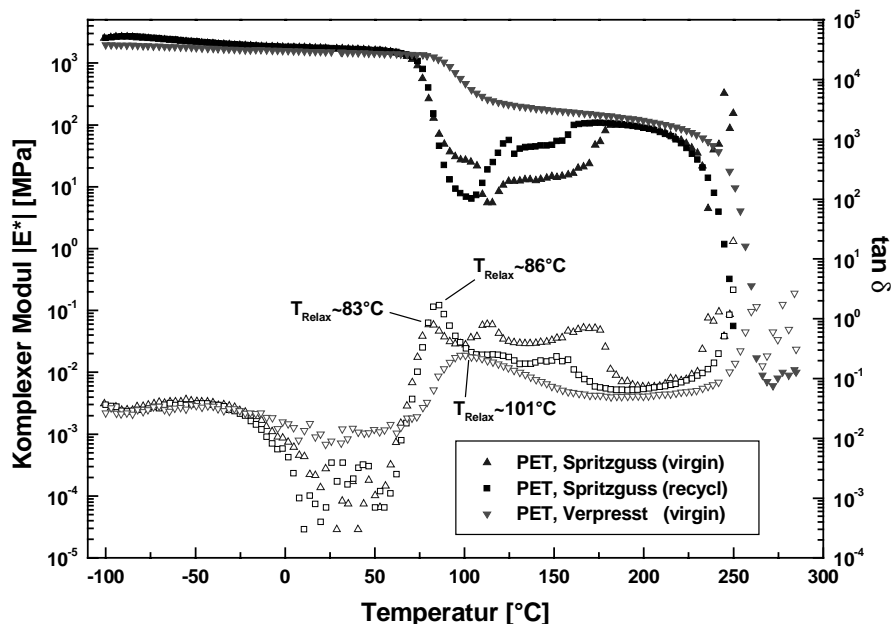


Abbildung 5.47 DMTA Analyse von PET (virgin, recycling)

Vergleicht man die DMTA Eigenschaften von PET-virgin und PET-recycl miteinander so fällt auf, dass beide im Spritzgussverfahren hergestellten Proben spannungsinduzierte Kristallisation aufweisen. Verpresstes PET-virgin zeigt dieses Verhalten nicht. Der Anteil spannungsinduziert kristallisiertem PET, erkennbar am deutlich ausgeprägteren  $|E^*|$  Modulverlauf, ist bei recyceltem

Material erwartungsgemäss höher als bei Neuware. Die Glasübergänge bei spritzgegossenem PET sind in der DMTA Analyse nicht eindeutig auswertbar, da sie durch die „kalte Kristallisation“ überdeckt werden.

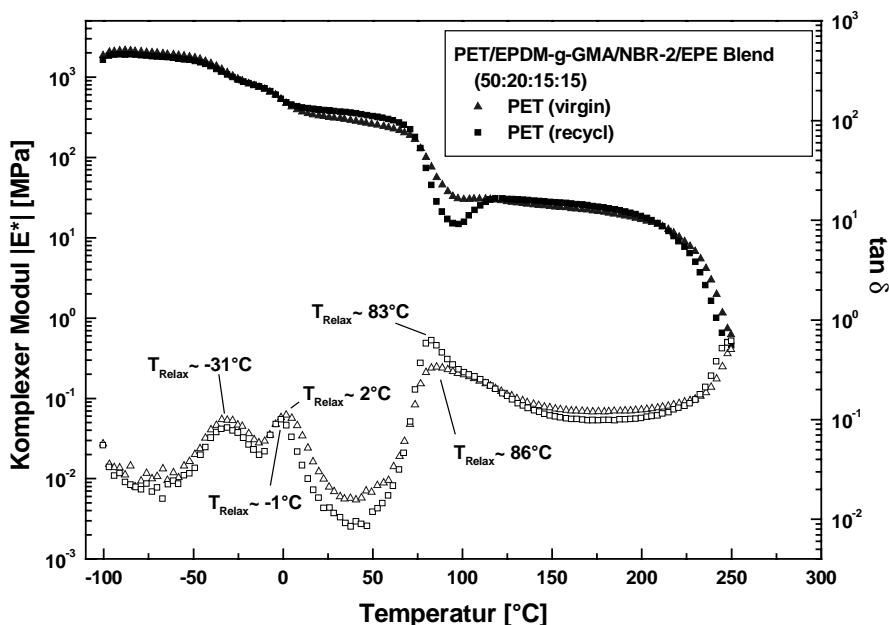


Abbildung 5.48 DMTA Analyse der quartären PET (virgin, recycl) Blends

### THERMISCHE EIGENSCHAFTEN

Im ersten Aufheizvorgang können Verarbeitungseinflüsse auf das Probenmaterial detektiert werden. Der zuvor im DMTA Verhalten gefundene höhere amorphe Anteil PET-recycl wird eindeutig bestätigt. Die Vorkristallisation bei 141°C ist deutlich markanter ausgeprägt als bei PET-virgin. Außerdem findet sie bei  $\Delta = 7^\circ\text{C}$  höheren Temperaturen im recycelten Material statt. Im PET-recycl Blend ist ebenfalls eine Vorkristallisation bei 124°C erkennbar. Das PET-virgin Blend zeigt keine Vorkristallisation. Dies zeigt eine Übereinstimmung mit den Funden aus der DMTA Analyse. In beiden quartären Blends sind Schmelzpeaks um 44°-45°C detektierbar. Diese rühren von kristallinen Polyethylenbereichen innerhalb des EPDM Kautschuks her. Die Existenz dieser Bereiche kann außerdem im TEM bestätigt werden. Im Schmelzverhalten des spritzgegossenen Materials findet man ebenfalls Unterschiede. PET-virgin schmilzt bei 250°C, PET-recycl bei 245°C. Demgegenüber zeigen die Blends einheitliches Schmelzverhalten mit  $T_{SM} = 247^\circ\text{C}$ .

Im zweiten Aufheizvorgang sind die Einflüsse der Probekörperherstellung weitestgehend eliminiert. Die Glasübergänge der beiden PET sind deutlich aufgelöst bei der selben Temperatur. Die Schmelztemperaturen der beiden Blends sind jetzt unterschiedlich. Im PET-recycl Blend findet man  $T_{SM} = 242^{\circ}\text{C}$  und damit um  $\Delta = 5^{\circ}\text{C}$  zu niedrigeren Temperaturen als beim ersten Aufheizvorgang verschoben.  $T_{SM}$  im PET-virgin Blend bleibt unverändert bei  $247^{\circ}\text{C}$ .

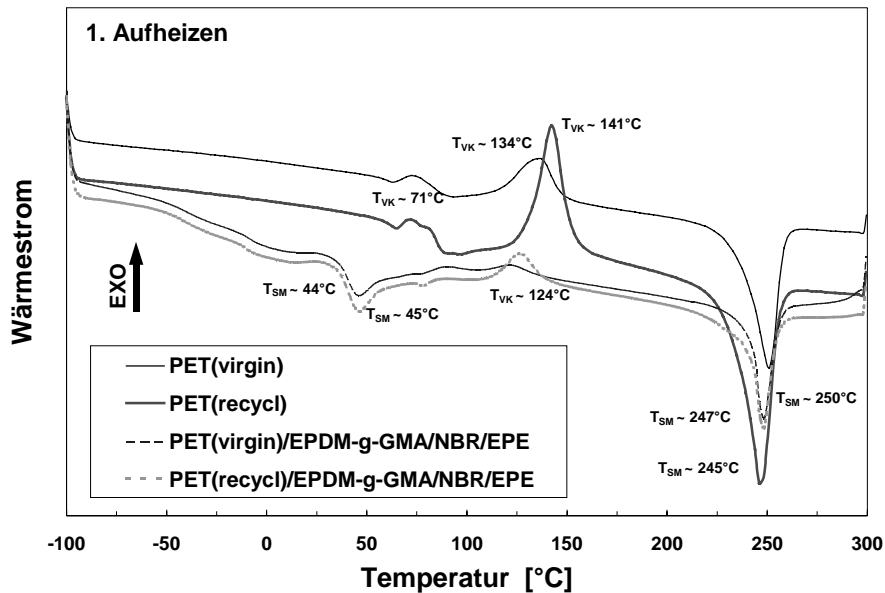


Abbildung 5.49 DSC Analyse (1.Aufheizen) von PET und quartären Blends

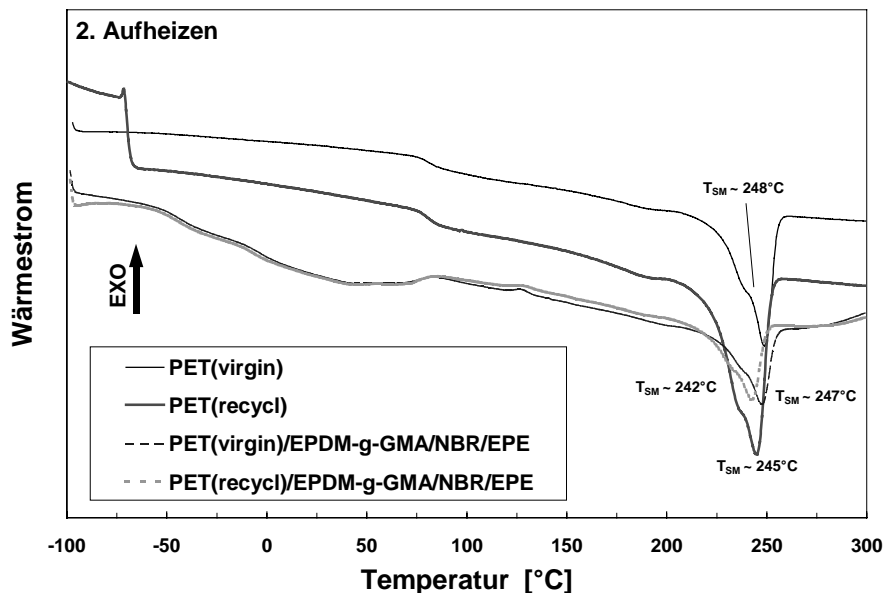


Abbildung 5.50 DSC Analyse (2.Aufheizen) von PET und quartären Blends

## MORPHOLOGIE

In Abbildung 5.51 und Abbildung 5.52 sind die REM Aufnahmen von Bruchflächen der quartären Blends nach selektiver Ätzung in siedendem Xylol dargestellt. Bei diesem Verfahren werden aus den Bruchflächen EPDM-g-GMA und EPE herausgeätzt. NBR-2 wird nicht angegriffen. Bei beiden Blends findet man eine IPN Phasenstruktur. Stellt man die Größenordnungen der Ausdehnung der jeweiligen Phasen gegeneinander, so beobachtet man für beide Blends deutlich gröbere Morphologien als in den vorgenannten binären oder ternären Blends. Im direkten Vergleich untereinander hat das PET-virgin Blend die feinere Elastomerverteilung. Die Elastomerphasen zeigen einen Durchmesser im Bereich von 10-15  $\mu\text{m}$ . Demgegenüber erreichen die Elastomerphasen im PET-recycl Blend Durchmesser von mindestens 15  $\mu\text{m}$ . Vergleicht man die PET Stegbreiten miteinander, so sind die Unterschiede noch gravierender. Im Fall des PET-virgin Blend werden PET Ligamente bis 20  $\mu\text{m}$ , im PET-recycl Blend Ligamente  $<5 \mu\text{m}$  gefunden. Dieser deutliche Unterschied in den Morphologien hat seine Ursache in der veränderten Viskosität der PET Phase. Recyciertes PET Material hat ein im Mittel geringeres Molekulargewicht und damit geringere Viskosität.

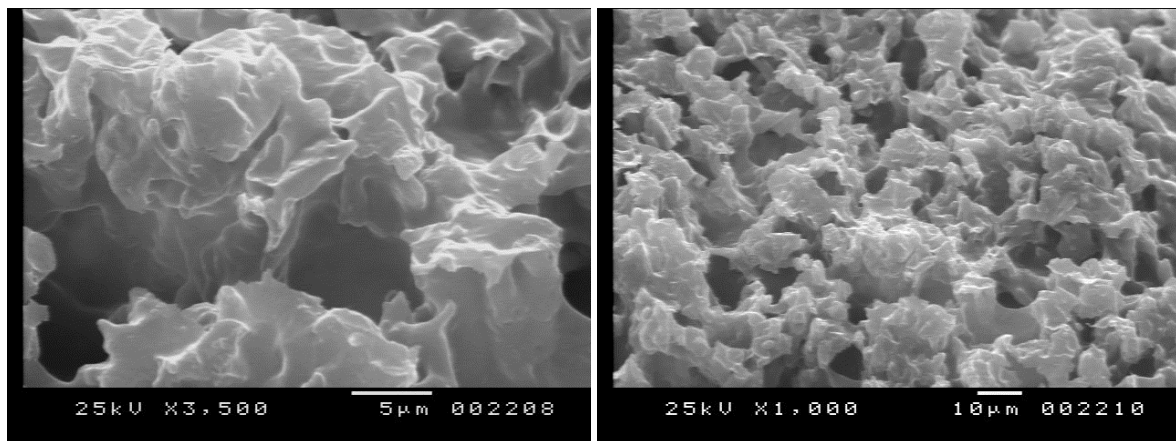


Abbildung 5.51 REM Aufnahmen des PET-virgin Blend; geätzt in  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$  und Xylol

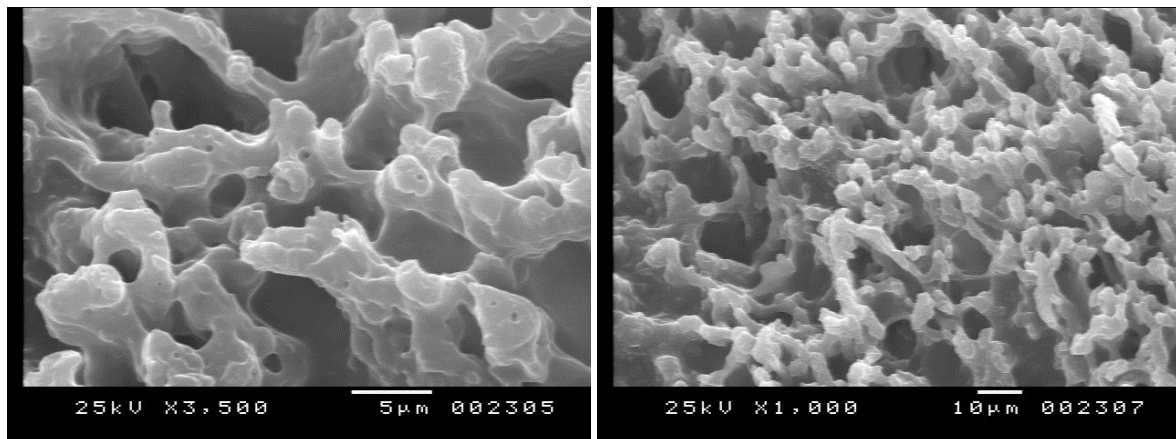


Abbildung 5.52 REM Aufnahmen des PET-recycl Blend; geätzt in  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$  und Xylol

Anhand der REM Aufnahmen ist die Morphologie der quartären Blends nicht eindeutig klärbar. Insbesondere die Frage, wie sich die drei elastomeren Komponenten verteilen, bleibt zu klären. In Abbildung 5.53 sind TEM Aufnahmen von Dünnschnitten der PET-virgin Blends in 10.000- und 40.000-facher Vergrößerung dargestellt. Die im Bild weiß dargestellten Flächen resultieren von Ausbrüchen des PET bei der Herstellung der Dünnschnitte. In den Abbildungen kann man damit vier Phasen unterscheiden. Die dunklen Bereiche sind NBR-2 zuordenbar. Die mittelgrau abgebildeten Bereiche sind EPDM-g-GMA zuordenbar. Innerhalb des EPDM sind Bereiche höherer Elektronendichte als kleine dunkle Flecken erkennbar. Diese resultieren von Polyethylenkristalliten, die bereits zuvor in den DSC Untersuchungen beim ersten Aufheizen der Materialien detektiert werden konnten. Die schwachgrauen Bereiche in der TEM Aufnahme deuten auf EPE hin. Da dieses keine Doppelbindungen besitzt wird nur eine geringe Oxidation durch  $\text{RuO}_4$  bewirkt. Die Elastomerphasen scheinen stets beieinander zu sein. Keine der Elastomerphasen scheint sich in einem anderen Elastomer fein dispergiert oder vollständig gemischt zu haben. Die EPE Phase ist benachbart aber deutlich separiert zur EPDM Phase. Durch chemische Reaktion des GMA-funktionalisierten Elastomer mit PET in Kontext der in-situ Verträglichkeitsmachung innerhalb des Blends resultieren „molekulare Brücken“ über die Phasengrenzflächen hinweg. Solche fein ausgerissenen Oberflächenstrukturen können in Abbildung 5.53 (B) (40.000-fache Vergrößerung) links unten erkannt werden.

Betrachtet man die Morphologie des PET-recycl Blend in Abbildung 5.54 (A) (10.000-fache Vergrößerung) so sind deutliche Analogien zum PET-virgin Blend erkennbar. Wiederum ist die co-kontinuierliche Phasenstruktur erkennbar. In Abbildung 5.54 (B) ( $\times 20.000$ ) sind auch drei Elastomerphasen erkennbar. Damit ist die Situation ähnlich der für das PET-virgin Blend oben beschriebenen. Im EPDM werden kristalline Polyethylenbereiche gefunden. Die EPE Phase kann deutlich separiert von der EPDM Phase als hellgraue Bereiche erkannt werden. Darüber hinaus sind hier auch dunkle Domänen im EPDM erkennbar (rechts unten in Abbildung 5.53 (B)). Diese können von fein dispergiertem NBR-2 her stammen. Weiter liegt die Vermutung nahe, dass diese dispergierten Tröpfchen auch im quartären Blend mit PET-virgin zu finden sein werden. Damit würde NBR-2 in zwei verschiedenen Verteilungen vorliegen: co-kontinuierlich und in geringen Anteilen fein dispergiert.

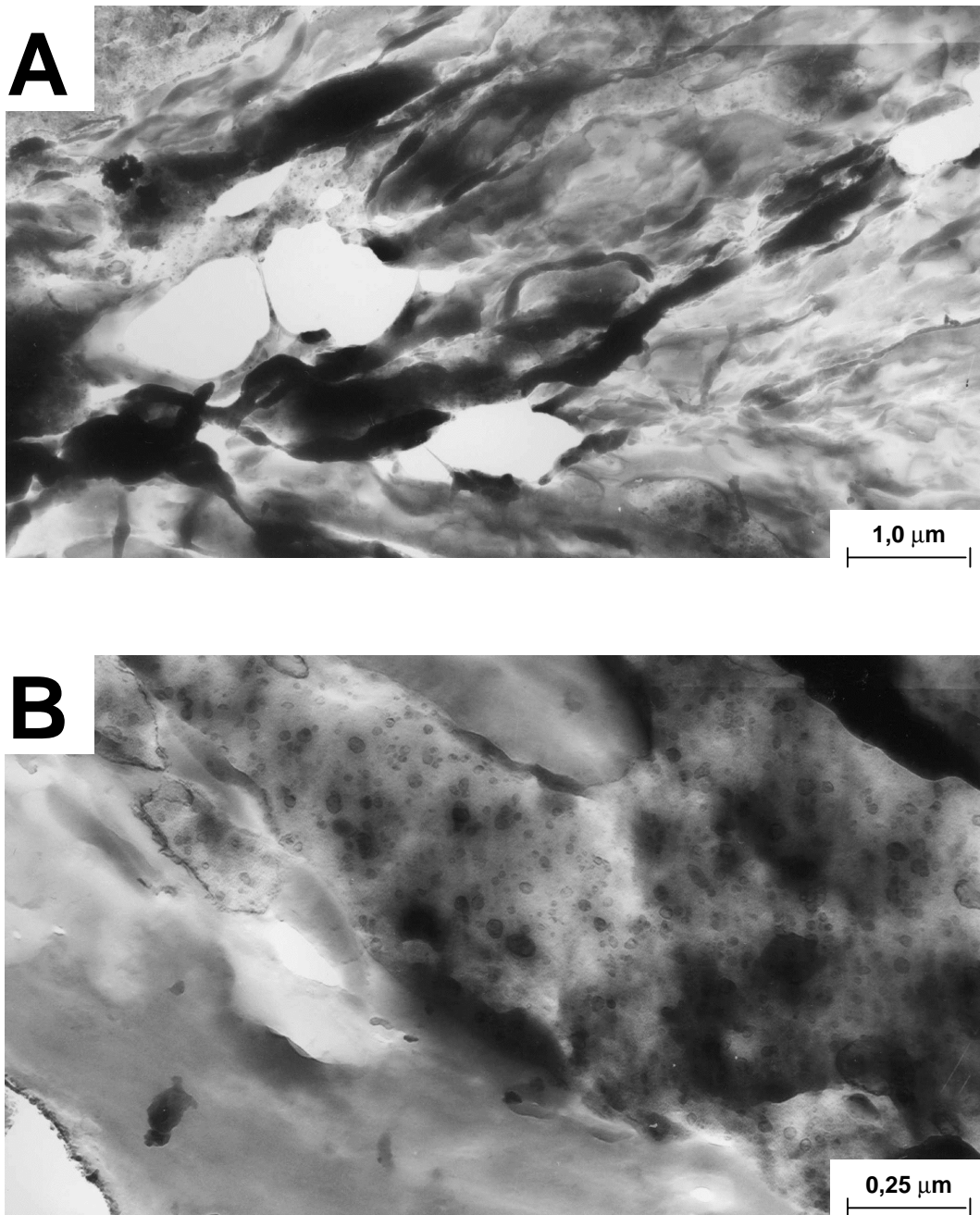


Abbildung 5.53 TEM Aufnahmen des quartären PET-virgin Blend  
A: x 10.000,  $\perp$  MFD  
B: x 40.000,  $\perp$  MFD

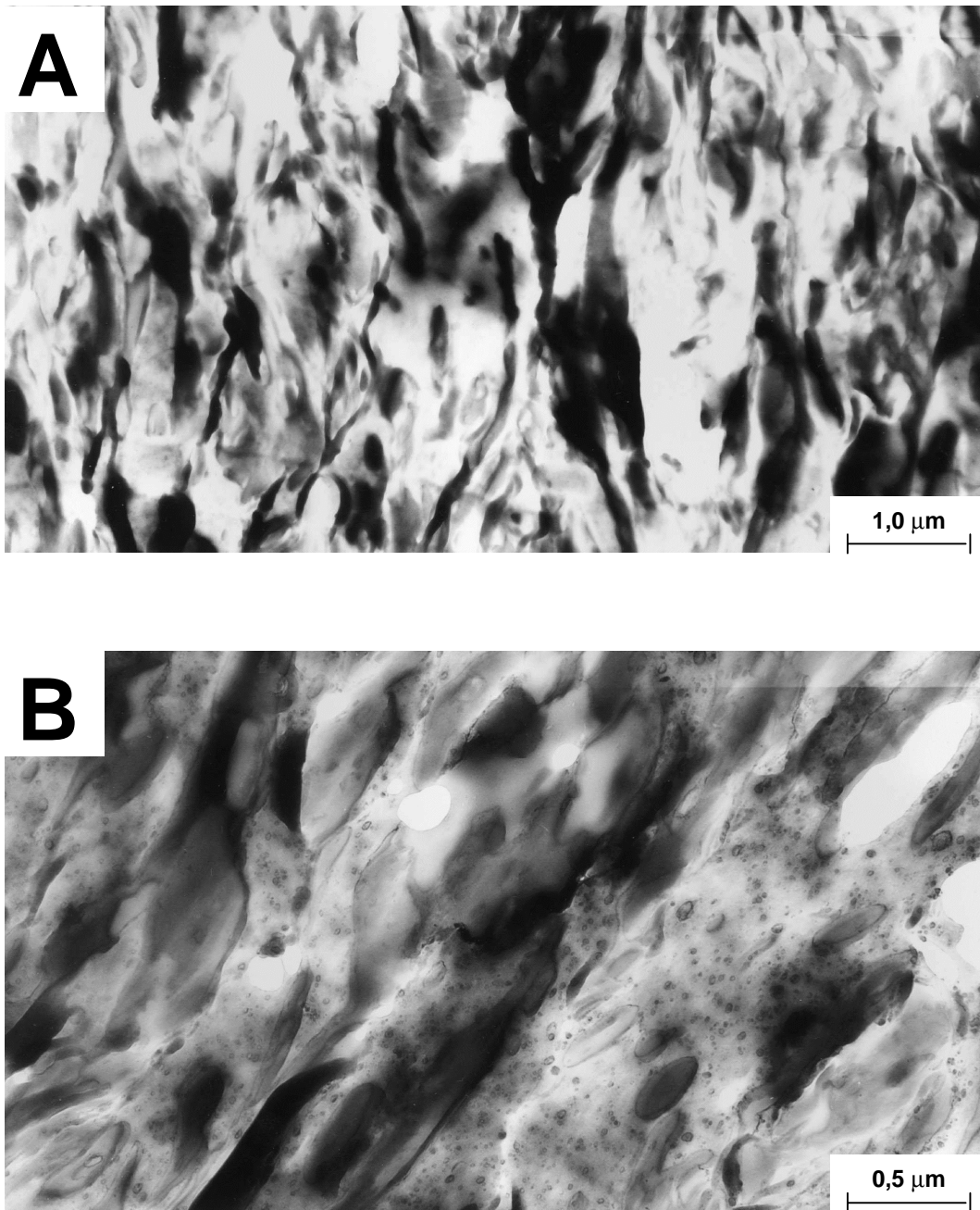


Abbildung 5.54 TEM Aufnahmen des quartären PET-recycl Blend

A: x 10.000,  $\perp$  MFD

B: x 20.000,  $\perp$  MFD



## 6 Diskussion der Ergebnisse

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung thermoplastischer Elastomere auf Basis von Thermoplast / Elastomer Zusammensetzungen. Durch direktes Schmelzmischen oder dynamische Vulkanisation der Komponenten sollen thermoplastisch-elastomere Eigenschaften realisiert werden. Ziel ist die Herstellung von TPEs mit guten Kennwerteigenschaften, insbesondere dem Spannungs-Dehnungs-Verhalten. Bei der gewählten Herangehensweise, diese Eigenschaften durch Mischungen von Elastomeren und Thermoplasten zu erreichen, kommt den Grenzflächen zwischen den verschiedenen polymeren Phasen eine herausragende Bedeutung zu. Der Kraftfluss innerhalb der Blends verläuft über die Phasengrenzflächen. Verbesserte Verträglichkeit der Phasen wird erreicht, indem die Adhäsion zwischen den Phasen erhöht und gleichzeitig die Grenzflächenspannung verringert wird. Bei der *in-situ* Verträglichkeitsmachung findet dieser Vorgang während des Mischens und Dispergierens in der Schmelze statt. Eine der Phasen muss geeignete Funktionalitäten besitzen um kovalente chemische Bindungen mit der anderen Phase über die Phasengrenzfläche hinweg auszubilden. Um dies zu erreichen wird in der vorliegenden Arbeit zunächst die Elastomerkomponente gezielt chemisch modifiziert, d.h. durch Aufpfropfen von reaktiven Monomeren funktionalisiert.

### 6.1 Optimierung der GMA Pfropfungsreaktion

Aus den Untersuchungsergebnissen in Kapitel 4.1 geht hervor, dass durch radikalisch initiierte Pfropfung GMA auf EPR gepfropft werden kann. Sämtliche eingesetzte Peroxide lassen sich hierfür verwenden. Die Pfropfungsergebnisse unterscheiden sich zum Teil deutlich im GMA-Pfropfungsgrad, im Grad der Vernetzung des EPR und im Anteil homopolymerisierten GMA (PGMA). Der Pfropfungsgrad, der Anteil PGMA und der Grad der Vernetzung des EPR kann durch Variation der Reaktionsbedingungen verändert werden.

Um die GMA Pfropfung auf das Elastomer zu optimieren, ist es zunächst notwendig herauszufinden, welche Einflussfaktoren die Güte des Pfropfprodukts nachhaltig bestimmen. Eine qualitative und quantitative Bewertung der Einflüsse ist eine Voraussetzung, die Reaktionsbedingungen optimieren zu können. Evaluiert werden in diesem Zusammenhang die Ergebnisse aus der diskontinuierlichen Prozessführung. Es wird angestrebt die Reaktionsbedingungen zu finden, bei denen ein maximaler GMA Pfropfungsgrad bei gleichzeitig minimaler Vernetzung des Elastomers realisiert werden kann. Weiterhin wird angestrebt die Entstehung des homopolymerisierten Nebenprodukts PGMA so gering als möglich zu halten. Weitere Anforderungen sind hohe Ausbeuten bei den Pfropfungsreaktionen bei minimalem Energieaufwand. Ferner spielen verfahrenstechnische Überlegungen eine Rolle mit dem Ziel, die Durchführbarkeit bei minimalem Aufwand an Prozessschritten zu ermöglichen. Ebenfalls beabsichtigt ist eine Generalisierung des Verfahrens. Darunter versteht man, dass das Pfropfungsverfahren mit minimalem Anpassungsaufwand auf andere Elastomere oder Polymere

übertragen werden können sollte. Last but not least ist es wichtig dass das entwickelte Verfahren im Herstellungsmaßstab auf industrielle Größenordnungen anpassungsfähig ist (*Upscaling*).

Als wesentliche Einflussfaktoren auf die Pfropfung wurden die Reaktionstemperatur, die Initiatorkonzentration, die Art des verwendeten Initiators, die GMA Menge und verarbeitungstechnische Einflüsse, wie beispielsweise die Dosierreihenfolge, die Rotordrehzahl (Schergeschwindigkeit) erkannt. Nachfolgend sollen die Einflussfaktoren einzeln beleuchtet und bewertet werden.

### **6.1.1 Reaktionstemperatur**

Die Reaktionstemperatur beeinflusst das Pfropfungsergebnis. Man kann einen einheitlichen Trend, unabhängig vom verwendeten Initiortyp, feststellen. Bei höheren Reaktionstemperaturen sinkt der Pfropfungsgrad deutlich ab (Abbildung 4.1). Verwendet man stattdessen ein Temperaturprogramm, bei dem über den Reaktionsverlauf die Temperaturführung stufenlos erhöht wird, findet man mittlere Pfropfungsgrade. Die Auswirkungen der Reaktionstemperatur auf den Grad der Vernetzung sind analog. Mit höheren Reaktionstemperaturen vernetzen die Elastomerproben schwächer.

Um hohe Pfropfungsgrade bei gleichzeitig hohen Ausbeuten zugänglich zu machen sollte die Reaktionstemperatur so niedrig als möglich gewählt werden. Auf diese Weise werden auch die deutlichen Verdampfungsverluste des GMA minimiert. Trotz eines Siedepunkts von 189°C zeigt GMA eine deutliche Flüchtigkeit schon bei niedrigeren Temperaturen.

Untersuchungen von Hu et al. an PP-g-MA haben keine direkte Abhängigkeit des MA-Pfropfungsgrades von der Reaktionstemperatur ergeben [15]. Untersuchungen an PP-g-GMA von Sun et al. ergaben, dass die GMA-Pfropfungsausbeute bei Steigerung der Temperatur von 180° auf 200°C sogar zunimmt [29]. Sun spekuliert weiter, dass die geringe Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur eventuell eine typische Eigenschaft radikalisch initiiertes Pfropfungsreaktionen sein könnte [29]. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung bestätigen diese Annahmen nicht. Chen et al. schließt sich dieser Vermutung an und führt weiter aus, dass die Entstehung des PGMA von der Temperatur beeinflusst wird [125]. Mit zunehmender Reaktionstemperatur soll der Anteil an PGMA absinken. Diese Erkenntnis wird durch die vorliegende Arbeit teilweise bestätigt (Abbildung 5.4). Allerdings unterhalb eines Schwellenwertes für die Initiatorkonzentration steigt der Anteil PGMA dann wieder schwach an. Bei den verwendeten Initiatoren scheinen der Pfropfungsgrad und der Gelgehalt der EPR-g-GMA direkt miteinander korreliert. Temperaturveränderungen bewirken bei beiden Zielgrößen eine einheitliche Tendenz. Die Vorgabe niedriger Vernetzung bei gleichzeitig hohen Pfropfungsgraden kann, von einer Ausnahme abgesehen, mit den üblicherweise verwendeten Initiatoren nicht befriedigend verwirklicht werden. Als Ausnahme im Feld der Initiatoren findet man Tri-29.

### 6.1.2 Initiatorkonzentration

Die Konzentration des Initiators übt ebenfalls einen bedeutenden Einfluss auf das Pfropfungsergebnis aus. Der Zusammenhang von Initiatorkonzentration und Pfropfungsgrad ist nicht einheitlich für alle Initiatoren ausgeprägt (Abbildung 4.3). Bei Tri-29 und Tri-239 wird nur ein geringer Einfluss festgestellt. Für Tri-T und Tri-101 wird eine deutliche Steigerung des Pfropfungsgrades mit höheren Konzentrationen erzielt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Sun et al. [28, 29]. Nähere Betrachtung des Initiators Tri-29 bringt weiterhin ans Licht, dass die gesamte polymerisierte GMA Menge (gepfropft und PGMA) nahezu konstant bleibt. Die Initiatorkonzentration übt im Prinzip nur einen Einfluss auf die Verteilung der beiden Anteile aus. Bei Dosierungen  $>0,5$  phr steigt der Anteil an PGMA zu Ungunsten des gepfropften Anteils an. Der höchste Pfropfungsgrad wird mit  $0,5$  phr Tri-29 erzielt.

Die Auswirkung der Initiatordosierung auf den Grad der Vernetzung ist verglichen mit dem Pfropfungsgrad eindeutiger (Abbildung 4.5). Es kann eine klare Korrelation von steigendem Gelgehalt und höheren Konzentrationen erkannt werden. Diese Erkenntnis ist insofern erklärbar, da höhere Initiatorkonzentrationen automatisch höhere Konzentrationen an Primärradikale bewirken. Die höhere Konzentration bewirkt eine höhere Wahrscheinlichkeit der direkten Kopplung zweier benachbarter Primärradikale.

Den Zielvorgaben entsprechend sollte demnach die Konzentration des Initiators so gering als möglich gewählt werden. Höhere Konzentrationen bewirkten unerwünschte, stärkere Vernetzung der Proben. Daneben erhöht sich der Anteil PGMA während der GMA-Pfropfungsgrad absinkt.

### 6.1.3 Initiatorart

Aus den Abbildung 5.1-5.5 kann klar ein wesentlicher Einflussfaktor auf die Pfropfungsreaktion erkannt werden: die Art des Initiators. Die verschiedenen Initiatoren zeigen deutliche Unterschiede im Pfropfungsgrad und im Grad der Vernetzung. Dabei ist kein genereller Vorteil bei der Verwendung von flüssigen oder festen Peroxiden erkennbar. Vielmehr scheint der Aggregatzustand des Peroxids unwesentlich. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Kotlar et al., der festen und flüssigen Tri-101 einander gegenüberstellt [123].

Tri-29 führt das Feld der Peroxide deutlich an. Hier lassen sich die höchsten GMA-Pfropfungsgrade realisieren. Weiterhin sind diese Pfropfungsgrade bei minimaler Vernetzung erzielbar. Tri-29 hat im Feld der untersuchten Initiatoren die niedrigste Zerfallstemperatur ( $\sim 120^\circ\text{C}$ ). Damit erfüllt Tri-29 die in den oben genannten Abschnitten beschriebenen Anforderungen an eine möglichst niedrige Reaktionstemperatur am besten. Darüber hinaus entspricht der höchste gepfropfte GMA Anteil von  $11,1$  Gew.% ( $12,4$  phr) mit  $0,6$  Gew.% PGMA einer GMA Reaktionsausbeute von  $\sim 83\%$ . Dieser Wert liegt um Größenordnungen über den von Hu et al. berichteten Ausbeuten von  $7\%$  (Bedingungen:  $0,24$  phr Tri-101 flüssig,  $200^\circ\text{C}$ , auf PP)

bzw. 9% (Bedingungen: 0,44 phr Tri-101 flüssig, 200°C, auf PP) [15]. Ausbeuten in ähnlicher Größenordnung bei Verwendung von anderen Initiatoren werden von Liu et al. [30] und Gallucci [26] berichtet. Um die Ausbeuten bei der GMA Pfpfropfung zu erhöhen sind verschiedene andere Ansätze unternommen worden. Die am häufigsten angewandte Strategie ist es, mit einem Koagens zu arbeiten. Das GMA wird nicht direkt ans Polymer gebunden. Zwischen Polymer und GMA wird ein weiteres reaktives Comonomer einpolymerisiert. Die Reaktivität des monomeren GMA ist gegenüber dem neuen an der Polymerkette gebundenen Comonomer-Radikal höher als direkt zum Primärradikal. Durch Anwendung des Koagens Styrol können die Autoren die Ausbeuten bei der GMA Pfpfropfung auf ~75-80% verbessern.

Das in dieser Arbeit eingesetzte Tri-29 erreicht derartige Ausbeuten ohne Koagens. Es bietet demnach eine interessante Anwendungsalternative zur Comonomer-Pfpfropfung. Dies insbesondere vor dem Hintergrund, dass die Verwendung von Styrol als Comonomer nicht in allen Fällen angewandt werden kann. So sind von Vainio et al. [124] Pfpfropfungen mit Ricinoloxazolinmaleinat bekannt, bei denen die Verwendung von Koagenzien nicht erfolgreich war. Interessanterweise ist dem Autor keine aktuelle Veröffentlichung bekannt, in der Tri-29 Verwendung bei der GMA Pfpfropfung findet. Die am häufigsten eingesetzten Peroxide sind DCP [32] (mit den besten Ergebnissen GMA auf EPR bei 0,15 phr), Tri-101 (fest oder flüssig) [125] und Perkadox-14 [126].

#### **6.1.4 Weitere Einflüsse auf die Pfpfropfungsreaktion**

Neben den vorgenannten Einflüssen wurden weitere Parameter im Hinblick auf die Optimierung untersucht. In Vorversuchen ergab sich, dass das Elastomer stets zuerst in die Knetkammer dosiert werden muss, um den weiteren Reaktionskomponenten als Medium zu dienen. Um eine simultane Pfpfropfung multilokal im Elastomer zu ermöglichen, muss das GMA und der Initiator fein dispergiert im Elastomer vorliegen. Dazu benötigt es Zeit. Ein Einmischen von GMA und Initiator bei Temperaturen unterhalb der Reaktionstemperatur empfiehlt sich daher. Auf diese Weise wird verhindert, dass die Reaktion auf der heißen Oberfläche der Schmelze vor der vollständigen Dispergierung startet. Damit ist die Dosierreihenfolge von GMA und Initiator von untergeordneter Bedeutung. Die Anfertigung eines Masterbatch bietet weitere Vorteile im Hinblick auf die praktische Durchführung.

Liegen GMA und Initiator in der Schmelze dispergiert vor, kann die Reaktion auf zwei verschiedene Arten gestartet werden. Die Temperatur kann durch externe Energiezufuhr der heizbaren Knetkammer oder intern, durch stärkere Friktionswärmeentwicklung erhöht werden. Ein externer Reaktionsstart verläuft verzögert und langsamer, da sich die Wärmetönung von der Kammeroberfläche kommend in der Polymermasse verteilen muss. Ein interner Reaktionsstart durch Erhöhung der Rotorgeschwindigkeit hingegen startet spontan und verläuft schnell. Diese Variante bietet darüber hinaus Vorteile bei der Vergrößerung des Maßstabes. In volumenmäßig

großen Reaktionskammern, typisch für Labormischer in der Gummiindustrie, lässt sich eine Temperaturerhöhung leichter durch interne Wärmeentwicklung realisieren. Häufig werden diese Mischer ohne externe Heizmöglichkeit betrieben.

### **6.1.5 Fazit**

Die besten Funktionalisierungsergebnisse von GMA auf EPR wurden unter Verwendung von Tri-29 als Initiator erzielt. Dieser Initiator liefert die beste Kombination von hohen Pfröpfungsgraden, einem sehr geringen Anteil an homopolymerisiertem GMA und gleichzeitig einen geringen Grad an Vernetzung des Elastomermaterials. Mit Tri-29 sind hohe Reaktionsausbeuten von mehr als 80% ohne Verwendung eines weiteren Comonomer zugänglich. Dieser Initiator übertrifft die typischerweise eingesetzten Peroxide um ein Vielfaches. Dies ist um so erstaunlicher, als Tri-29 typischerweise bei der SMC Herstellung Verwendung findet. Tri-29 macht aufgrund seiner niedrigen Zerfallstemperatur GMA Pfröpfungen bei Reaktionstemperaturen von ~120°C möglich. Zu diesem Zweck wird eine flüssige GMA/Tri-29 Mischung im Kautschuk bei ~110°C homogen dispergiert. Durch Erhöhen der Rotordrehzahl wird dann die Pfröpfungsreaktion gestartet. Dieses Verfahren liefert sehr gute Pfröpfungsergebnisse für EPR, EPDM und die verwendeten NBR Kautschuke. Einer weiteren erfolgreichen Übertragung auf andere Elastomermaterialien steht aller Voraussicht nach nichts im Wege. Die Übertragung auf thermoplastische Materialien dürfte indes nicht ohne weiteres möglich sein. Um die Thermoplasten wie z.B. PE oder PP aufzuschmelzen sind Temperaturen oberhalb dies optimalen Einsatzbereiches von Tri-29 notwendig.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die GMA Pfröpfung entsprechend den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen mit Tri-29 einen wertvollen Beitrag zur gezielten chemischen Funktionalisierung von Elastomeren liefert.

## **6.2 Kalibrierung der FTIR-Pfröpfungsgradbestimmung mittels <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie**

Für die Optimierung von Reaktionsbedingungen bei der GMA Pfröpfung auf Elastomere sind genaue analytische Methoden zur Bestimmung des GMA-Pfröpfungsgrades notwendig. Diverse Bestimmungsmethoden werden in der Literatur beschrieben.

In diesem Kapitel sollen zwei Methoden diskutiert werden, die indirekte und die direkte Standardisierung. Bei der indirekten Standardisierung wird ein Copolymer EGMA, bestehend aus Ethylen- und GMA-Einheiten als Standard verwendet. Dabei wird angenommen, dass die jeweiligen integralen Absorptionen bei copolymerisierten Polymeren denen von gepfröpften Polymeren entsprechen. Bei der direkten Standardisierung wird ohne externen Standard

gearbeitet. Das im FTIR zu vermessende Material wird direkt mittels einer anderen quantitativen Direktmethode, z.B.  $^1\text{H-NMR}$ , vermessen und dann als Standard eingesetzt.

Ausgehend von der Zusammensetzung des EGMA wird der Quotient der integralen Absorptionen im FTIR bestimmt ( $\text{Int} \frac{1730}{720}$ ). Der nächste Schritt besteht nun darin, unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des EP(D)M den ( $\text{Int} \frac{1730}{720}$ ) des EGMA mit dem des EP(D)M-g-GMA zu korrelieren. Dabei werden die für die Bestimmung relevanten Ethylensequenzen anteilmäßig berücksichtigt. In diesem Schritt ist die exakte Kenntnis der Zusammensetzung des zu vermessenden EP(D)M zwingend für die Berechnung notwendig. Erst damit wird es möglich im folgenden Schritt den Quotienten  $\frac{m(\text{GMA})_{\text{total}}}{m(\text{E})}$  in  $\frac{m(\text{GMA})_{\text{total}}}{m(\text{EPDM})}$  umzurechnen.

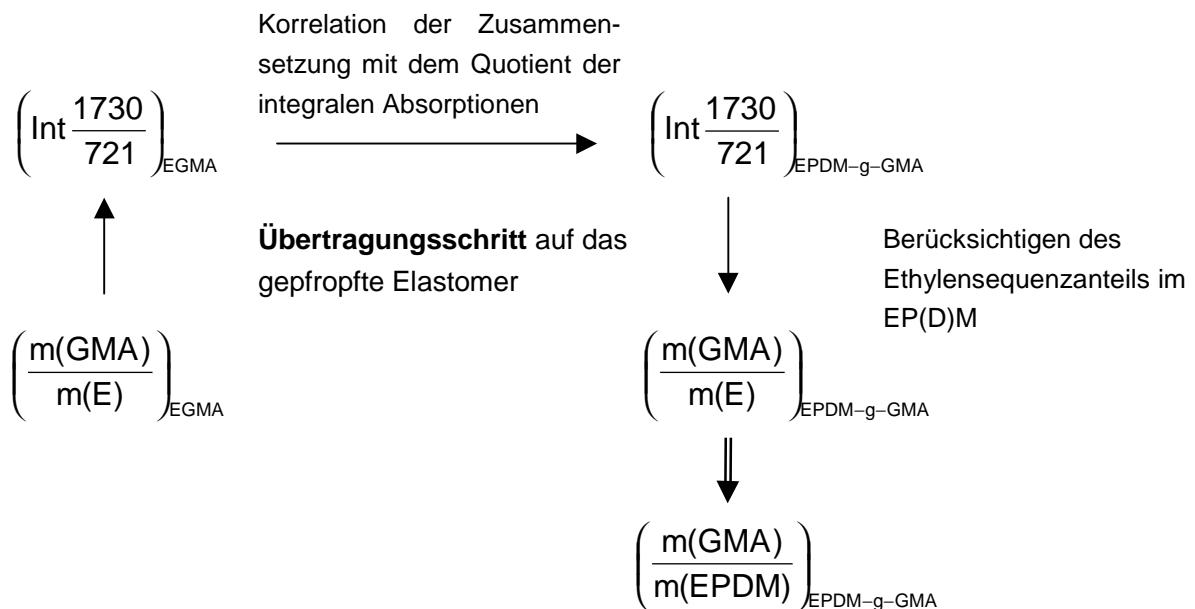


Abbildung 6.1 Standardisierungskonzept für die Korrelation von FTIR und  $^1\text{H-NMR}$  Daten

### 6.2.1 Gegenüberstellung der zwei Standardisierungskonzepte

Die Ergebnisse der direkten und der indirekten Standardisierung sind nachfolgend wiedergegeben und in Abbildung 5.2 visualisiert.

$$\text{Indirekt: } \frac{m(\text{GMA})}{m(\text{E})} = 0.0371 \cdot \text{Int} \frac{1730}{721} \quad (R^2 = 0.9962) \quad (5.1)$$

$$\text{Direkt: } \frac{m(\text{GMA})}{m(\text{E})} = 0.0288 \cdot \text{Int} \frac{1730}{721} \quad (R^2 = 0.9908) \quad (5.2)$$

Bei der indirekten Standardisierungsmethode mit EGMA ermittelt man um ~29% höhere Werte für  $\frac{m(\text{GMA})_{\text{total}}}{m(\text{E})}$  und damit auch höhere GMA-Pfropfungsgrade am EPDM gegenüber der direkten Standardisierung. In diesem Zusammenhang ist interessant, dass die mittels  $^1\text{H-NMR}$  bestimmten Zusammensetzungen der EGMA (Tabelle 4.6) deutliche Abweichungen von den Herstellerangaben aufweisen. Ist es doch gerade die Zusammensetzung des Standards, die bei der Korrelation von integraler Absorption und  $\frac{m(\text{GMA})_{\text{total}}}{m(\text{E})}$  berücksichtigt werden muss und die typischerweise den Herstellerprospekten entnommen wird.

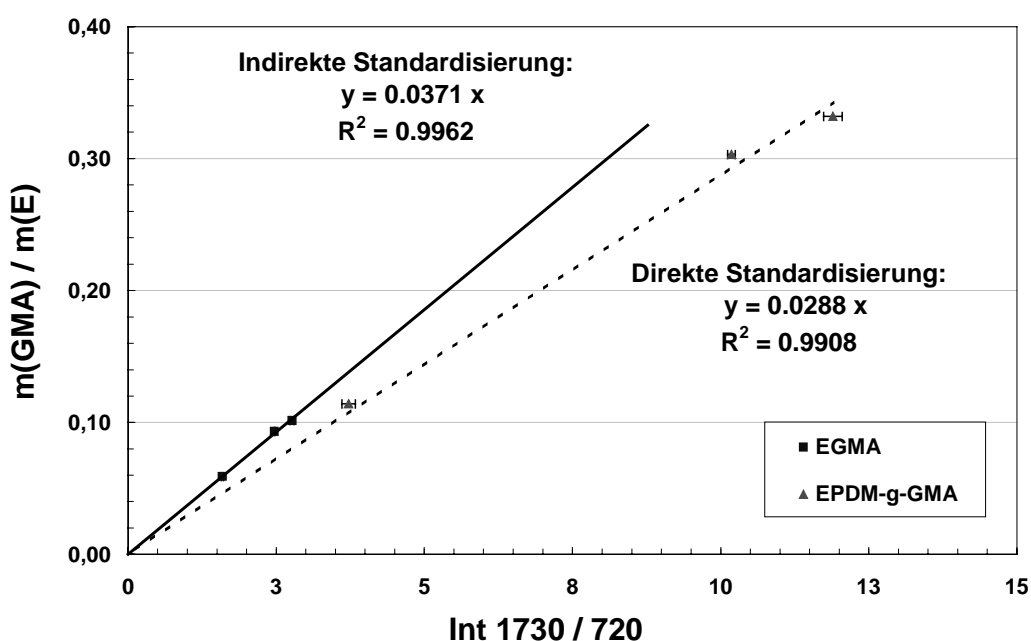


Abbildung 6.2 Gegenüberstellung der direkten und der indirekten Standardisierungsmethode

Es gibt mehrere mögliche Erklärungen für die höheren Werte bei der indirekten Standardisierung. Erstens, die beobachtete Abweichung könnte von der Zusammensetzung der Polymere her stammen. Nicht alle im Polymer enthaltenen Ethylensequenzen verursachen ein Signal bei  $\nu = 721 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{721}$ ). Nur die Ethylensequenzen in Reihe, die der Bedingung  $-\text{[CH}_2\text{]}_{n \geq 4}$  genügen, sind in der Rocking-Schwingung im IR anregbar. Damit müssen also mindestens zwei Ethyleneinheiten aufeinander folgen. Alternierende Monomereinheiten zeigen keine derartige Rocking-Schwingung. In einem solchen Fall wird  $A_{721}$  zu klein gemessen und damit resultierend  $\text{Int} \frac{1730}{720}$  zu groß bestimmt.

Stellt man die molaren Verhältnisse von Ethylen und den jeweils weiteren Monomeren Einheiten in EGMA bzw. EPDM einander gegenüber, findet man:

$$\left( \frac{n(E)}{n(\text{weitere Monomere})} \right)_{\text{EGMA}} = 50,0 \text{ bis } 54,3 \quad (5.3)$$

$$\left( \frac{n(E)}{n(\text{weitere Monomere})} \right)_{\text{EPDM}} = 4,8 \quad (5.4)$$

Der EPDM hat nur ca. 10 % der Ethyleneinheiten verglichen mit den EGMA. Im EPDM ist das Verhältnis von Ethyleneinheiten zu weiteren monomeren Einheiten  $\left( \frac{n(E)}{n(\text{weitere Monomere})} \right)$  damit ca. um den Faktor 10 kleiner als in den untersuchten EGMA-(1-3). Um ein Absorptionssignal bei  $721 \text{ cm}^{-1}$  zu erzeugen, müssen mindestens zwei Ethyleneinheiten aufeinanderfolgend innerhalb der Polymerkette angeordnet sein. Direkt alternierende Ethylencomonomersequenzen können mit der angewandten Methode nicht detektiert werden. In den EGMA werden die Ethylensequenzen statistisch seltener von weiteren Monomereinheiten (hier GMA) unterbrochen als im EPDM. Aus diesem Grund beeinflusst der beschriebene Effekt die Messung von EPDM deutlich stärker.

Hohe GMA-Pfropfungsgrade gehen meist mit hohen Vernetzungsdichten einher. Selbst wenn die Entstehung von Primärmakroradikalen an tertiären oder allylischen Positionen im EPDM Kautschuk höhere Wahrscheinlichkeiten aufweist [127], so ist doch nicht ausgeschlossen, dass Makroradikale an sekundären Kohlenstoffatomen, und damit innerhalb der Ethylensequenzen, entstehen. Auf diese Weise werden die Ethylensequenzen zusätzlich unterbrochen und erhöht damit ebenfalls die FTIR Absorptionenquotient  $\text{Int} \frac{1730}{720}$ .

### 6.2.2 Fazit

Die Gleichungen (5-1) und (5-2) stellen normalisierte und allgemein anwendbare Kalibrierfunktion zur Korrelation von FTIR-Daten und GMA-Pfropfungsgraden in Ethylen-haltigen Polymeren mit Ethylenblocksequenzen dar [117].

Gleichung (5-2) ist die bevorzugte Kalibrierfunktion bei EP(D)M Kautschuken, die ähnlich aufgebaut sind wie der NMR-spektroskopisch vermessene EPDM. Wichtige Voraussetzung dabei ist, dass die exakte Zusammensetzung des EP(D)M Kautschuks bekannt ist.

Ist die Zusammensetzung des EP(D)M nicht exakt bekannt oder nur mit erhöhtem Aufwand bestimmbar, dann stellt die indirekte Standardisierungsmethode entsprechend Gleichung (5-1) mit vordefinierten Mischungen aus EGMA und EP(D)M eine sinnvolle und gangbare Methode dar, den GMA-Pfropfungsgrad zu bestimmen. Diese Methode ist auf EPDM, EPR und weitere Ethylen-haltige Polymere mit hohem Ethylensequenzgehalt anwendbar (z.B. Ethylen/ $\alpha$ -Olefin Copolymere). Der absolute Fehler der Methode liegt, insbesondere im Bereich geringer Pfropfungsgrade in einem akzeptablen Rahmen.



### 6.3 Bewertung der NMR-spektroskopischen Ergebnisse von NBR-g-GMA

Aus den dargestellten NMR-Spektren ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , DEPT) geht eindeutig hervor, dass bei der radikalisch initiierten Pflropfung von GMA in der Schmelze NBR-2-g-GMA entsteht [128]. Mit anderen Worten, NBR-2 kann nach dem in Kapitel 6.1 für EPR diskutierten, optimierten Pflropfungsverfahren ebenfalls GMA-funktionalisiert werden.

Die Herstellung des NBR-2-g-GMA erfolgte analog den in Kapitel 5.1 bzw. in Kapitel 6.1 diskutierten "optimierten Reaktionsbedingungen". Die Reaktionsbedingungen wurden ohne weitere Anpassung direkt auf NBR-2 übertragen. Anmerkend sollte hier erwähnt werden, dass die Reaktionsbedingungen ebenfalls erfolgreich auf EPDM übertragen werden konnten (siehe Kapitel 4.2.1). Damit kann man vermuten, dass einer Generalisierung des GMA-Pflropfungsverfahrens nichts im Wege steht. Aller Voraussicht nach lassen sich die optimierten Bedingungen auch erfolgreich auf weitere Kautschuksysteme übertragen.

Zur quantitativen Bestimmung der GMA-Pflropfungsmenge auf NBR-2 wurden typische, charakteristische Absorptionssignale für NBR und GMA verwendet. Im NBR-2 gibt es drei derartige charakteristische Signale. Für die Acrylnitril-Einheiten sind zwei Signale möglich ( $A_{1,6}$  und  $A_{2,5 \text{ korrt}}$ ) und für Butadien ein Signal ( $A_{4,7-5,8}$ ). Bei erster Betrachtung wirken sämtliche Signale äquivalent anwendbar. Bei näherem Betrachten wird deutlich, dass sich die Signale durch die GMA-Aufpflropfung verändern können. Deshalb werden alle drei Referenzpeaks separat abgehandelt.

#### 6.3.1 Gegenüberstellung der verschiedenen Auswertungsmethoden

Durch die Veränderlichkeit der verschiedenen Referenzsignale wird eine wesentliche Anforderung an Referenzsignale verletzt: die Unveränderlichkeit. Im Folgenden soll nun herausgearbeitet werden, welcher Referenzpeak seinen Anforderungen am ehesten gerecht wird, d.h. die geringsten Veränderungen erfährt. In Tabelle 6.1 sind die GMA-Pflropfungsgrade bei Verwendung der verschiedenen Referenzsignale als Berechnungsgrundlage dargestellt.

Unter Verwendung des Peaks  $A_{4,7-5,8}$  ergibt sich 7,1 wt% GMA auf NBR-2-g-GMA. Die GMA Pflropfung kann im Butadien sowohl in Allylposition, als auch an die C=C-Doppelbindung selbst stattfinden. Der Reaktionsweg über die Abstraktion des Allyl-Wasserstoffs ist energetisch begünstigt [24, 127]. Findet die Kettenverlängerung an der C=C-Doppelbindung selbst statt, reduziert sich im NBR-2-g-GMA die Zahl der Wasserstoffe (=CH). Damit ist die ausgewertete Signal  $A_{4,7-5,8}$  nicht mehr proportional der Anzahl der im NBR-2 befindlichen Butadien-Einheiten, sondern entsprechend kleiner. Bei der Auswertung werden die GMA Mengen zu groß bestimmt, da das Signal  $A_{4,7-5,8}$  in den Nenner des Quotienten eingeht.

Tabelle 6.1 GMA-Pfropfungsgrade auf NBR-2-g-GMA bei Verwendung verschiedener Referenzsignale

Einheit	Signal	GMA-Pfropfungsgrad
Acrylnitril	$A_{1.6}$	5,0 Gew.%
Acrylnitril	$A_{2.5 \text{ kor}}$	8,5 Gew.%
Butadien	$A_{4.7-5.8}$	7,1 Gew.%

Unter Verwendung des Peaks  $A_{2.5 \text{ kor}}$  ergibt sich 8,5 wt% GMA auf NBR-2-g-GMA. Nach Fang et al. ist die Abstraktion des  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffs bei der peroxidisch initiierten Pfropfung energetisch günstig [116]. Damit kann davon ausgegangen werden, dass auch hier Wasserstoffe von  $-\text{CH}_2-$  aus der Acrylnitril-Einheit im NBR-2 verloren gehen. Das ausgewertete Signal  $A_{2.5 \text{ kor}}$  nicht mehr proportional der Anzahl der im NBR-2 befindlichen Acrylnitril-Einheiten, sondern entsprechend kleiner. Bei der Auswertung werden wiederum die GMA Mengen zu gross bestimmt, da das Signal  $A_{2.5 \text{ kor}}$  in den Nenner des Quotienten eingeht.

Unter Verwendung des Peaks  $A_{1.6}$  ergibt sich 5,0 wt% GMA auf NBR-2-g-GMA. Die Abstraktion von Methylenwasserstoffen  $-\text{CH}_2-$  aus der Acrylnitril-Einheit ist bei der peroxidisch initiierten Pfropfung energetisch eher ungünstig. Daher sollte der entsprechende Peak am wenigsten von der Pfropfung beeinträchtigt sein. Damit sind die gefundenen integralen Absorptionen  $A_{1.6}$  proportional dem Anteil Acrylnitril im NBR-2.

Abschließend kann man sagen, dass die unter Verwendung von Referenzpeak  $A_{1.6}$  ermittelte gepfropfte Menge GMA von ~5,0 wt% den tatsächlichen GMA-Pfropfungsgrad am besten widerspiegelt [128].

### 6.3.2 Reaktive Folgeprodukte

Im GMA-funktionalisierten Nitrilkautschuk liegen Nitrilgruppen neben Epoxiden vor. Damit ist prinzipiell auch die Möglichkeit gegeben, dass diese entsprechend Abbildung 6.3 zu Oxazolinen weiterreagieren.

Allgemein bekannte Synthesewege für Oxazoline aus Nitril- und Epoxidfunktionen wurden bereits 1962 von Oda et al. beschrieben, der 2-Phenyl-2-Oxazolin aus Benzonitril und Ethylenoxid (Katalysator  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) herstellte [129, 130]. Weiter beschreibt er Reaktionen von p-Chloro-2,2-dimethyl-1,2-styrol-epoxid mit Benzonitril in Dibutylether bei denen analog Abbildung 6.3 4,4-Dimethyl-2,5-diphenyl-2-oxazolin und 5,5-Dimethyl-2,4-diphenyl-2-oxazolin im Verhältnis 2:1 durch Ringöffnung des Epoxids an verschiedenen Stellen entstehen.

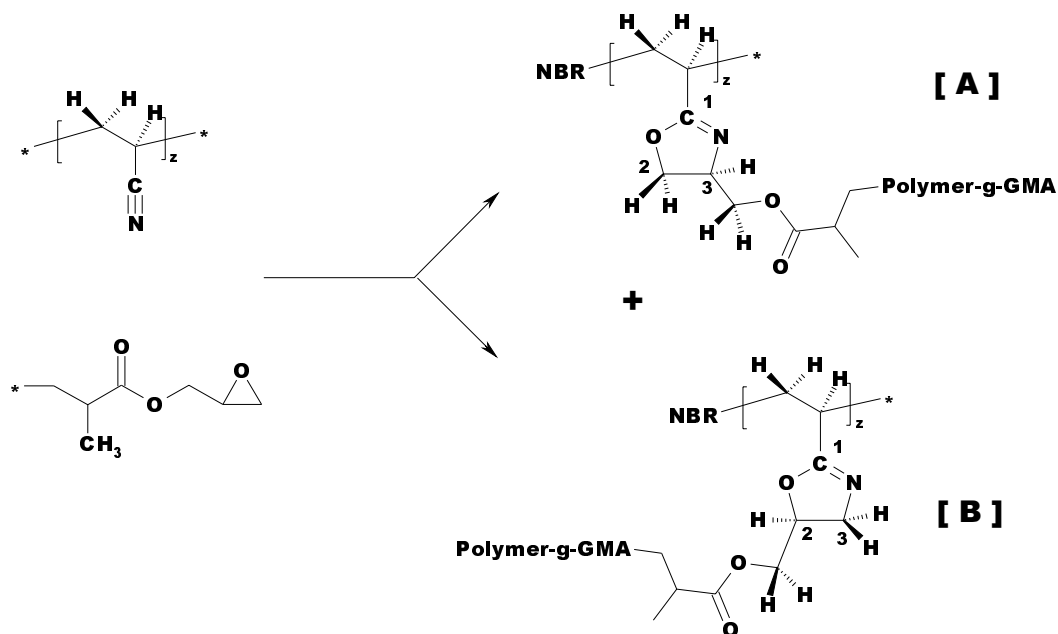


Abbildung 6.3 Bildung von Oxazolinen als Folgereaktion aus Nitril- und Epoxidfunktionen

### 6.3.2.1 $^1\text{H-NMR}$

Anhand exemplarischer Oxazolin-Verbindungen kann man die zu erwartenden chemischen Verschiebungen für der Oxazolin-Protonen abschätzen.

Nach Ito et. al. erwartet man die Oxazolin-Protonen C(2) bei  $\sim 3.9$  ppm und das Proton C(3) bei  $\sim 3.5$  ppm [131]. Bei einem in Position 2 bzw. 3 unsubstituierten 2-Methyl-2-Oxazolin [106] werden  $\sim 4.2$  ppm für C(2) und  $\sim 3.8$  ppm für C(3) gemessen [131, 132]. Weitere Rückschlüsse auf die zu erwartenden Signale findet man in 4,4-Dimethyl-2-oxazolin [106] (C(2) $\text{H}_2$ :  $\sim 3.9$  ppm) und 2,4-Dimethyl-2-oxazolin-4-methanol [106] (C(2):  $\sim 3.4$  ppm bzw. 3.6 ppm). Von Zerroukhi et al. [133] wurden in Vinylbenzyloxazolin die Protonen von C(2) bei 3,8 ppm und von C(3) bei 4.2 ppm ermittelt.

Leider sind eindeutig Oxazolinen zuordenbare Signale aus den  $^1\text{H-NMR}$  Spektren von NBR-2-g-GMA schwer zu entnehmen. Diese Signale fallen in den für GMA charakteristischen Bereich  $A_{3.6-4.4}$  hinein.

### 6.3.2.2 $^{13}\text{C-NMR}$ ( $^{13}\text{C}_E$ , DEPT)

Anhand exemplarischer Oxazolin-Verbindungen [106] kann man wiederum die zu erwartenden chemischen Verschiebungen für die Kohlenstoffatome C(1), C(2) und C(3) abschätzen. Im 2-Methyl-2-oxazolin werden C(1): 165.4 ppm, C(2): 67.4 ppm und C(3): 54.7 ppm gefunden. Im 2-Ethyl-2-oxazolin werden C(1): 169.5 ppm, C(2): 67.3 ppm und C(3): 54.5 ppm gefunden. Im 4,4-Dimethyl-2-oxazolin werden C(1): 152.9 ppm, C(2): 66.6 ppm und C(3): 55.5 ppm gefunden. Im (4s,5s)-(-)-2-Methyl-5-phenyl-2-oxazolin-4-methanol werden C(1): 166.3 ppm, C(2): 83.1 ppm und C(3): 76.2 ppm gefunden. In Vinylbenzylloxazolin werden C(1): 167 ppm, C(2): 68 ppm und C(9): 55 ppm detektiert [133].

Mögliche Signale des entstandenen Oxazolin erwartet man damit für das C(1) bei 170-165 ppm, für C(2) bei 85-65 ppm und für C(3) bei 80-55 ppm. Aus den  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektren wurden diese für Oxazoline charakteristischen Signalbereiche in den Abbildung 6.4-6.6 herausvergrößert.

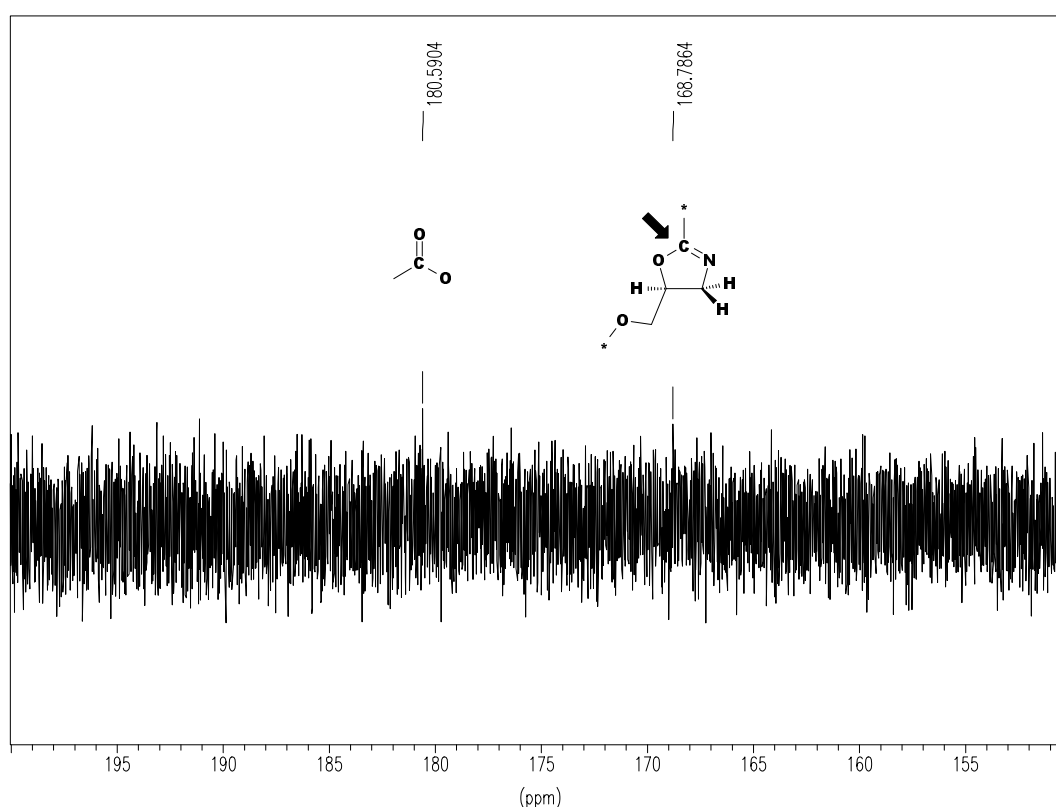


Abbildung 6.4  $^{13}\text{C}_E$  von NBR-2-g-GMA [200-150 ppm]

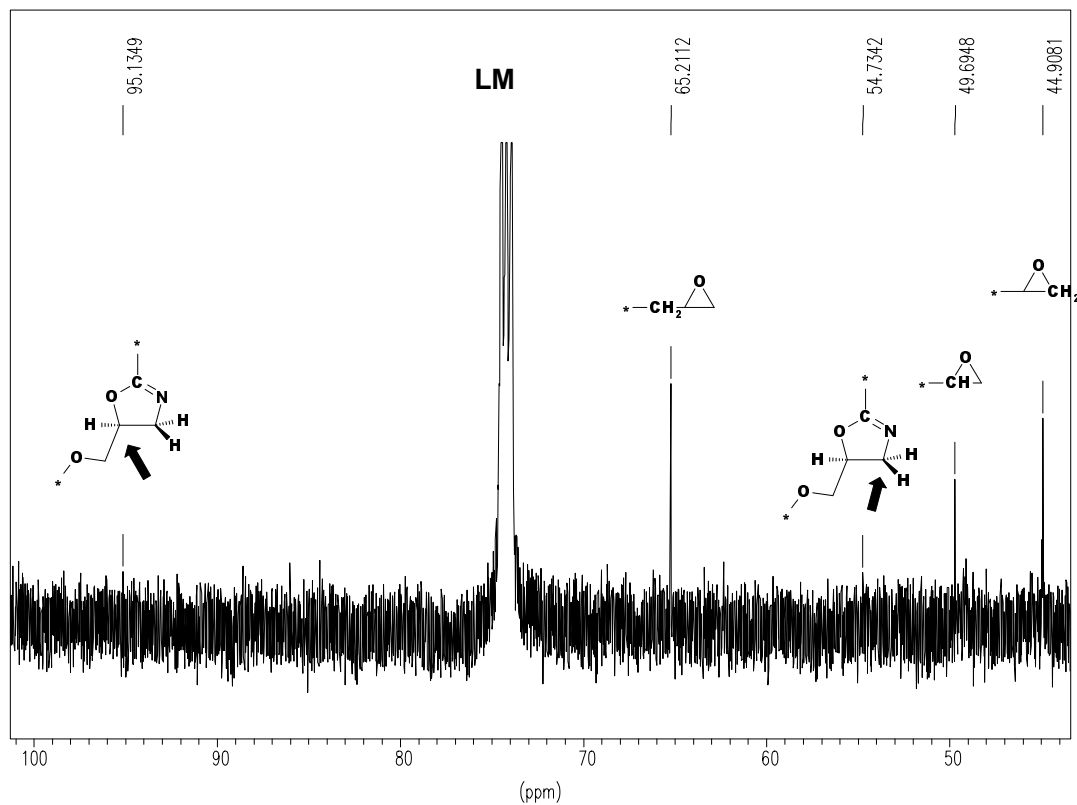


Abbildung 6.5:  $^{13}\text{C}_e$  von NBR-2-g-GMA [100-45 ppm]

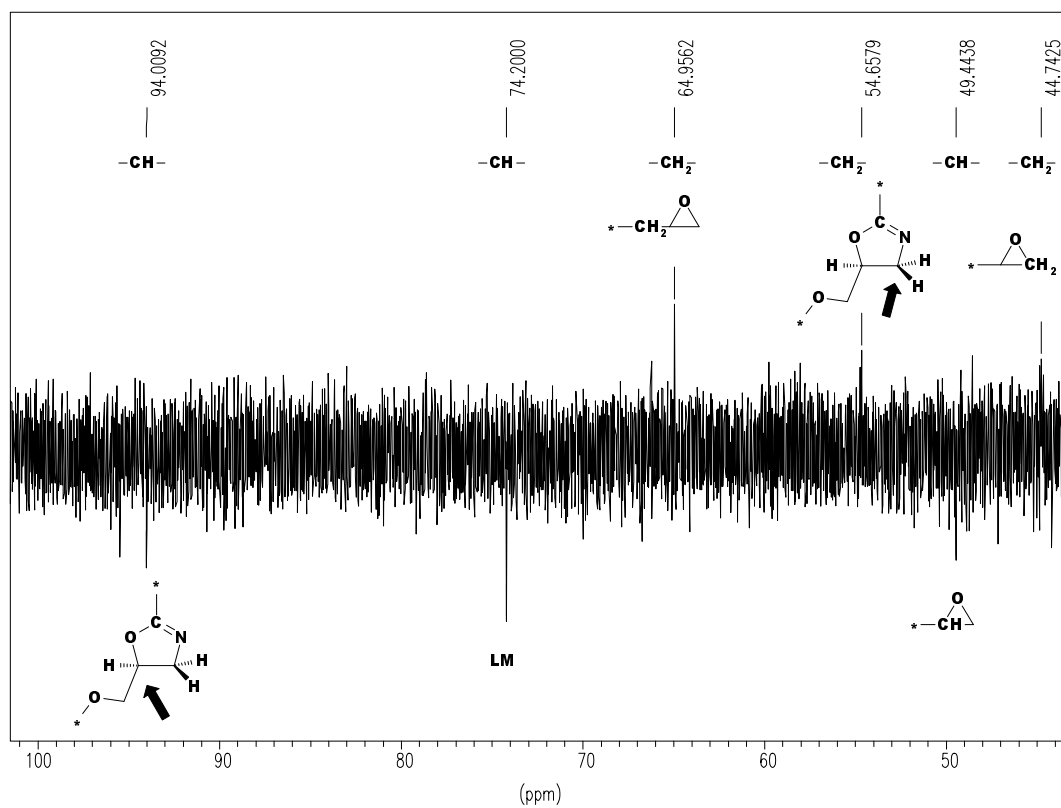


Abbildung 6.6: DEPT von NBR-2-g-GMA [100-45 ppm]

Die gefundenen Signale deuten darauf hin, dass, sollte ein Oxazolin als reaktives Zwischenprodukt entstanden sein, dies nur in sehr geringen Konzentrationen vorliegt. Unter Zuhilfenahme der  $^{13}\text{C}$ -DEPT Daten lassen sich die gefundenen Signale zu tertiären  $-\text{C}$ -Kohlenstoffatomen, Methantriyl-  $-\text{CH}-$ , Methylen-  $-\text{CH}_2-$  oder Methyl-Gruppen zuordnen. Dabei ergibt sich für das Signal bei 168.79 ppm ein tertiäres C-Atom und für das Signal bei 95.13 ppm eine Methantriyl-Gruppe. Dem Signal bei 54.73 ppm kann ein methylenisches C-Atom ( $\text{CH}_2$ ) zugewiesen werden.

Diese Indizien sprechen für die Bildung eines Oxazolins entsprechend Reaktionsweg B in Abbildung 6.3. Der Reaktionsweg verläuft dann stereochemisch nach Anti-Markoffnikoff. Das Epoxid würde damit nicht mit der thermodynamisch günstigeren, sondern mit der sterisch besser zugänglichen Zwischenstufe reagieren. Die Reaktion scheint sterisch kontrolliert zu verlaufen. Zweifelsfreie Belege für das Entstehen der Oxazoline sind aus den vorhandenen Spektren nicht abzulesen.

Die aktuell in der Literatur höchste Konversionsrate von Nitrilgruppen auf Polymeren in Oxazoline beansprucht Piglowski et al. [134] mit ~40%. Dabei setzt er einen HNBR Kautschuk ein, der mit 2-Aminoethanol in Chlorbenzol oder o-Dichlorbenzol unter Zugabe katalytischer Mengen Cadmiumacetat reagiert.

Nach Kenntnis des Autors sind bislang keine Reaktionen von Acrylnitrilen auf NBR mit intra- oder intermolekularen GMA-Funktionalitäten in der Literatur beschrieben. Obgleich die bei der Pfropfungsreaktion entstandenen Oxazolin Quantitäten verglichen mit einer gezielten Synthese gering ist, kann man dennoch eine höhere Reaktivität dieses reaktiven Folgeproduktes gegenüber Carboxyl- bzw. Hydroxylgruppen von Polyethylterephthalat (PET) oder anderen Polyestern wie PBT als *in-situ* Verträglichkeitsmacher vermuten. Das Entstehen von Oxazolinen kann als ein positiver Nebeneffekt auf dem Weg zu hochwirksamen Verträglichkeitsmachern in Polymermischungen gewertet werden. Weiterführende Arbeiten mit dem Ziel die Oxazolin-Bildung deutlich zu verbessern sind notwendig. Eventuell kann dies durch den Einsatz selektiver Katalysatoren und Reaktionsbedingungen erfolgen.

#### **6.4 Bewertung der dynamischen Vulkanisation in PET / Elastomer TPE (TDV)**

Eine typische Methode um die Materialeigenschaften von thermoplastischen Elastomeren zu verbessern und stabilere Morphologien in Mischungen von Thermoplasten und Elastomeren zu erzeugen ist die dynamische Vulkanisation. Bei der Anwendung der dynamischen Vulkanisation erhofft man sich Verbesserungen des mechanischen Rückstellvermögens (reduced permanent set), der statischen Zugeigenschaften bis zum Bruch, des Ermüdungsverhaltens und der Beständigkeit gegenüber aggressiven Medien, wie z.B. Lösungsmitteln oder Ozon. Typischerweise werden vollständig vernetzte Elastomerphasen fein in einer Matrix dispergiert.

Anhand von Mischungen aus PET (50 Gew.%), EPR-1 (30 Gew.%) und einem weiteren Elastomer (20 Gew.%) soll untersucht werden, ob die dynamische Vulkanisation die mechanischen Eigenschaften verbessert. Dies insbesondere vor dem Hintergrund, dass die angestrebten Morphologien der TPE co-kontinuierlich sein sollen. In die Fragestellung impliziert ist damit auch, ob die dynamische Vulkanisation auf co-kontinuierliche Phasenstrukturen angewandt, überhaupt eine solche Eigenschaftsverbesserungen zulässt. In Kapitel 4.5 sind die Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt.

Untersuchungen zur Wirkung der dynamischen Vulkanisation an einem sehr ähnlichen System, bestehend aus einem thermoplastischen Copolyether-Ester-Elastomer (CPET) und NBR von Cai et al. [83, 84] ergaben, dass die direkte Vulkanisation der Verfahrensvariante Masterbatch (2-Stufen Prozess) bzw. der 3-Stufen Mischungskombination überlegen ist. In den Spannungs-Dehnungs-Verläufen zeigten sie nahezu identischen Verlauf. Allerdings konnten bei der direkten Vulkanisation höhere Zugfestigkeiten und -Dehnungen erzielt werden. Cai bezeichnet die direkte Vulkanisation als die Methode der Wahl. Wesentlicher und entscheidender Unterschied zu den vorliegenden Systemen ist die Schmelztemperatur des CPET von  $\sim 160^{\circ}\text{C}$ . Damit ergeben sich Verarbeitungstemperaturen im Bereich von ca.  $170^{\circ}\text{C}$ .

Moffett et al. [82] beschreibt die direkte dyn. Vulkanisation von PBT und EPDM-g-GMA Blends bei Temperaturen von  $250^{\circ}\text{C}$  im Doppelschneckenextruder mit Trigonox 145 als Peroxid. Obwohl verschiedene Autoren die direkte dynamische Vulkanisation durch Zugabe von Peroxid in die Schmelze linearer Polyester und dem zu vulkanisierenden Elastomer beschreiben, konnte keine kontrollierte dyn. Vulkanisation durchgeführt werden. Bei der praktischen Durchführung in der PET Schmelze tauchten bereits die ersten Probleme auf. Bei den Verarbeitungstemperaturen um ca.  $260^{\circ}\text{C}$  von PET zersetzte sich das eingebrachte Peroxid explosionsartig auf der heißen Schmelzoberfläche, noch bevor es homogen eingearbeitet werden konnte. Andere Vernetzungssysteme scheiterten ebenfalls bei den hohen Temperaturen [121, 135]. In der Folge musste ein Mehrstufen Prozess generiert werden. Die Idee dahinter ist, den Vorgang bei niedrigeren Temperaturen durchzuführen und dann das bereits "fertige" dynamische Vulkanisat in die PET Schmelze einzubringen. Die Details des Mehrstufen Prozesses (Masterbatch) sind in Kapitel 3.2.4 und Kapitel 4.5.1 beschrieben.

Betrachtet man das Flussdiagramm des Gesamtprozesses (Abbildung 6.7) so fällt sofort auf, dass dieser Prozess mit vier hintereinander folgenden Stufen, bestehend aus: GMA-Funktionalisierung, Peroxid Vormischung, dynamischer Vulkanisation bei Temperaturen um ca.  $160^{\circ}\text{C}$  und anschließendem Schmelzmischen sehr aufwandsintensiv ist. Derartige Prozesse rechtfertigen sich im Hinblick auf eine industrielle Herstellung nur dann, wenn die zu erzielenden Eigenschaftsverbesserungen den Mehraufwand wettmachen.

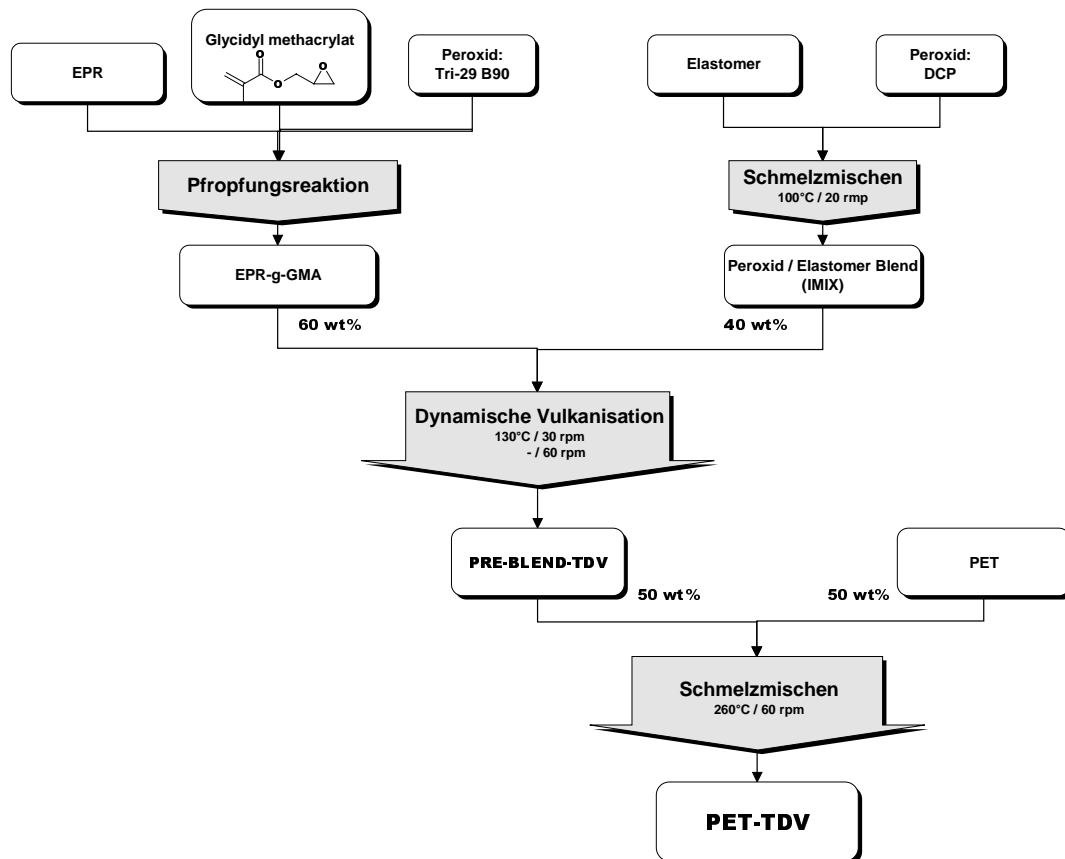


Abbildung 6.7 Prozess-Flussdiagramm bei der indirekten dynamischen Vulkanisation einschließlich der Elastomerfunktionalisierung

Bei der Gegenüberstellung der wichtigen Zielgröße, dem Spannungs-Dehnungs-Verhalten (Abbildung 4.39) kann der Erfolg der dynamischen Vulkanisation bereits abgeschätzt werden. In TDV mit EPR verbessert sich die Zugspannung nicht (7,5 MPa), während sich die Zugdehnung um ca. -12% verschlechtert (3,6% auf 3,2%). Im EPDM haltigen TDV steigt die Zugspannung um ca. +9% (9,5 MPa auf 10,3 MPa) während die Zugdehnung um +7,5 % zulegt (5,3% auf 5,7%). Einzig im NBR-2 haltigen TDV kann eine signifikante Verbesserung der Zugdehnung um ca. +80% (14,4% auf 25,8%) beobachtet werden. Gleichzeitig steigt  $\sigma_M$  um gerade +7% (9.3 MPa auf 10.0 MPa) an. Aus diesen Zahlen lässt sich erkennen, dass die dynamische Vulkanisation keinen eindeutigen Einfluss auf das mechanische Grenzverhalten ausübt. Die erzielte Wirkung scheint stark vom verwendeten Elastomersystem abzuhängen.

Den stärksten Einfluss der dynamischen Vulkanisation auf das dynamisch-mechanische Verhalten findet man wiederum beim NBR-2 enthaltenden TDV. Im Verlustfaktor  $\tan\delta$  sind für das Blend und das TDV je zwei unveränderte Relaxationspeaks detektierbar: -32°C (EPR) bzw. 98°C (PET). Die vom NBR-2 hervorgerufene dritte Relaxation verschiebt sehr deutlich zu höheren Temperaturen. Im Blend findet man diese bei 17°C (entspricht einer Verschiebung um  $\Delta = 20^\circ\text{C}$ ), im TDV bei 29°C (entspricht einer Verschiebung um  $\Delta = 32^\circ\text{C}$ ). Der Unterschied zwischen TDV und Blend beträgt  $\Delta(\Delta) = 12^\circ\text{C}$ . Eine mögliche Erklärung dafür ist die Vernetzungsdichte des



NBR-2. Obgleich NBR-2 als nicht autovernetzbar im Sinne der Methoden unter [46] gilt, vernetzt er bei den angewandten Verarbeitungstemperaturen ( $\leq 260^\circ\text{C}$ ) [136]. Im TDV liegt der NBR stärker vernetzt vor. Die molekularen Segmente zwischen den einzelnen Vernetzungsknoten sind kürzer. In der Folge ist die molekulare Beweglichkeit der Kettensegmente stärker eingeschränkt. Daraus resultiert die stärkere Verschiebung des Relaxationspeaks zu höheren Energien und damit höheren Temperaturen. An dieser Stelle sollte man sich nochmals ins Gedächtnis rufen, dass die Verschiebung der Relaxation auch direkt mit der Bildung reaktiver Oxazoline zusammenhängen kann. Diese Annahme wird auch dadurch bestärkt, dass die Verschiebung im NBR-1 mit geringerem Acrylnitril-Anteil weniger stark ausfällt.

In diesem Kontext sind die Untersuchungen von Cai et al. zu sehen, der ein System aus CPET und NBR, wobei der verwendete NBR (Krynac 45.55, 45 Gew.% Acrylnitril) ähnlich dem NBR-2 war, beschreibt [83, 84]. Bei den Untersuchungen wurde der NBR Anteil von 0 bis 75 Gew.% variiert. Cai zieht das Fazit, dass die dynamische Vulkanisation die mechanischen Eigenschaften nachhaltig verbessert. Der Modul der Blends und TDV nimmt entsprechend der allgemeinen Theorie mit zunehmendem Anteil dispergiertem Elastomer ab. Einzige Ausnahme in seinen Untersuchungen bildet die 50:50 Zusammensetzung. Diese zeigt keine Eigenschaftsverbesserung entsprechend den anderen Zusammensetzungen. Die vorliegende Arbeit erkennt dies in Analogie. Allerdings verwendet Cai nicht den Begriff des IPN. Durch REM Aufnahmen der Morphologie belegt er, dass die TDV typischerweise zu Tröpfchen dispergiertes, vernetztes Elastomer enthalten. Bei 50 Gew.% NBR erkennt er "größere Tröpfchen". Oberhalb 60 Gew.% NBR konstatiert er eine Phaseninversion.

Festzuhalten bleibt, dass die dynamische Vulkanisation nicht den erhofften Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften ausübt. Diese Erkenntnis steht in einem gewissen Kontrast zur allgemeinen Erwartung über die erzielbaren Eigenschaftsverbesserungen bei der dynamischen Vulkanisation.

Zieht man die Aussagen von Moffett et al. [82] heran, der ebenfalls als gering einzustufende Eigenschaftsverbesserungen in PBT/EPDM-g-GMA TDV erzielen konnte, dann kann die dynamische Vulkanisation nicht generell für PET / Elastomer Systeme empfohlen werden. In den hier untersuchten Fällen liegen die TDV als co-kontinuierliche Phasenstrukturen vor. Es scheint wahrscheinlich, dass die dynamische Vulkanisation als Mittel in IPN Morphologien nicht die erwünschten Eigenschaftsverbesserungen hervorrufen kann. Um diese These zu untermauern sind weiterführende Untersuchungen an co-kontinuierlichen TDV notwendig. Im hier vorliegenden Fall von PET basierten TDV steht der notwendige Prozessmehraufwand in keinem Verhältnis zu den erzielten Eigenschaftsverbesserungen. Deshalb wurde in der Folge auf nicht-vulkanisierte Compounds zurückgegriffen.

Als weitere Erkenntnis aus den Untersuchungen von PET basierten TDV bleibt, dass die Auswahl des Elastomertyps einen der wesentlichen Einflussfaktoren auf die Materialeigenschaften darstellt (siehe Kapitel 5.5.2). Dies wird im nachfolgenden Kapitel weiter beleuchtet.

## **6.5 Thermoplastische Elastomere mit co-kontinuierlicher Phasenstruktur**

Die Eigenschaften von Polymerblends werden wesentlich von der Morphologie, das heisst der Ausdehnung, Form und Verteilung der Komponentenphasen, bestimmt [13]. Maßgebliche Faktoren bei der Ausbildung der Morphologie sind die Zusammensetzung des Blends, die Phasengrenzflächenspannung zwischen den Komponenten, rheologische Eigenschaften der Ausgangskomponenten und auch die Verarbeitungsbedingungen. In der Literatur findet man zahlreiche Artikel über die mechanischen Eigenschaften von Polymerblends mit dispergierten Strukturen. Sehr viel weniger ist über die mechanischen Eigenschaften von co-kontinuierlichen Phasenstrukturen bekannt.

### **6.5.1 Entstehung von IPN Strukturen**

Die Entstehung von IPN Strukturen ist innerhalb eines gewissen Zusammensetzungsbereichs der Blends möglich. Die Entstehung von co-kontinuierlichen Strukturen ist von verschiedenen Faktoren, wie z.B. der Schmelztemperatur beim Mischen, der Rotordrehzahl (Schergeschwindigkeit), der Dauer des Mischvorganges, dem Quotient der Viskositäten der Komponenten und der Zusammensetzung des Blends abhängig, und wird als eine Art Übergangszustand oder metastabile Morphologie von Lee et al. beschrieben [71]. Trotzdem wurde in sämtlichen untersuchten PET / Elastomer-g-GMA, PBT/ Elastomer-g-GMA oder quartären PET Blends mit 50 Gew.% Elastomer eine IPN Struktur gefunden, unabhängig ob diese durch einen diskontinuierlichen Prozess im Innenmischer oder kontinuierlich im ZSE hergestellt wurden. Unterschiedlich lange Verarbeitungsdauern (7 bzw. 45 Min.) änderten daran nichts. Damit bestärkt sich die Annahme, dass bei 50 Gew. Elastomerkomponente stets co-kontinuierliche Phasenstrukturen ausgebildet werden. Dies unabhängig vom eingesetzten Elastomertyp (unpolarere Elastomere: EP(D)M, polarere Elastomere: NBR Typen). Diese Annahme steht im Einklang mit den jüngsten Erkenntnissen von Veenstra et al. [70], der bei allen 50:50 Blends unabhängig von den Blendkomponenten IPN Strukturen nachweisen konnte.

Willemse et al. hat herausgefunden, dass eine Verringerung der Grenzflächenspannung den co-kontinuierlichen Bereich vergrößert [137]. Genau diesen Fund belegen die Ergebnisse aus Kapitel 5.4.2. Man beobachtet einen Wechsel der Morphologie hin zur IPN-Struktur, wenn in PET / EPR (40:60) Blends EPR durch EPR-g-GMA ersetzt wird. Auf diese Weise wurde die Phasengrenzflächenspannung verringert und die Verträglichkeit der Phasen erhöht.

Gravolos et al. [138] beschreibt Untersuchungen von PET und Poly(ethylen-co-ethylacrylat) Blends variabler Zusammensetzungen. Eine der Kernthesen ist, dass derartige Blends bei 50 Gew.% Elastomer ein Minimum in der Energieaufnahme zeigen. Die entsprechenden  $\epsilon_M$  in Abhängigkeit der Zusammensetzung sind minimal. Er kommt zu dem Schluss, 50:50 Blends für keinerlei Anwendung zu empfehlen, da die mechanischen Eigenschaften stets schlecht sind. Die in dieser Arbeit untersuchten Blends rechtfertigen dies nicht. Die erzielbaren Energieaufnahmen der Materialien bei Zugdehnungen um ca. 300% lassen Raum für mögliche Anwendungen der Blends.

### **6.5.2 Eigene Elastomer-g-GMA vs. kommerzielle Verträglichkeitsmacher**

Von besonderem Interesse ist die Frage, in wieweit die selbst hergestellten Elastomer-g-GMA in den Polyesterblends mit typischen, kommerziell verwendeten GMA haltigen Verträglichkeitsmachern konkurrieren können [82, 88, 90, 91, 92]. Daher wurde in die Untersuchungen EGMA-1 mit einbezogen und die Blendeigenschaften mit denen von EPR-g-GMA, EPDM-g-GMA verglichen. Der kommerzielle EGMA-1 zeigt bessere mechanische Kennwerte in ternären Blends (diskontinuierlicher Prozess). In binären Blends ist die Duktilität gering. Wegen des bereits vielversprechenden Verhaltens von reinem NBR (Tabelle 5.7) wurde eine GMA-Funktionalisierung des NBR durchgeführt und das Herstellungsverfahren zum Patent eingereicht [139].

In den ternären Blends (diskontinuierliche Herstellung) als auch in den TDV ist die Reihenfolge der funktionalisierten Elastomere: NBR-2-g-GMA > EGMA-1 > EPDM-g-GMA  $\approx$  EPR-g-GMA. Für binäre Blends wechselt diese. Trotzdem bleibt NBR-2-g-GMA klar vorn [122]. Mögliche Gründe für das herausragende Abschneiden von NBR-g-GMA sind die deutlich höhere Polarität und damit bessere Verträglichkeit mit polaren Polyestern. Weiterhin ist zu vermuten, dass die Bildung reaktiver Oxazoline als Folgeprodukt positive Auswirkungen auf die Verträglichkeit im Blend hat. Darüber hinaus wurde die Anwendung der funktionalisierten Nitrilkautschuke in Polymermischungen, insbesondere thermoplastischen Elastomerzusammensetzungen, zum Patent eingereicht [140].

### **6.5.3 Kontinuierliche vs. diskontinuierliche Prozessführung**

Der Übergang von der diskontinuierlichen Prozessführung im Laborinnenmischer auf eine kontinuierliche Herstellungsweise im ZSE ist notwendig, um größere Quantitäten zugänglich zu machen. Die gewonnenen Erkenntnisse sind im Hinblick auf eine mögliche Produktion im industriellen Maßstab zu sehen.

Extrudierte und anschließend spritzgegossene Probekörper der Blends zeigen beim direkten Vergleich deutlich verbesserte Duktilitäten. Die gefundenen Morphologien von Blends identischer Zusammensetzung sind im kontinuierlichen Fall feiner. Aus den DMTA Kurven (kalte

Kristallisation) und den DSC Messungen ist ein höherer amorpher Anteil abzulesen. Dies beeinflusst nachhaltig die im Zugversuch möglichen Energieaufnahmen der Blends.

Wichtiger Unterschied zu den Batchmixer Blends ist eine veränderte Reihenfolge der Elastomerkomponente im mechanischen Verhalten. Für PBT Blends findet man: EPDM-g-GMA > NBR-2-g-GMA. Dies ist insofern verwunderlich, als NBR-2-GMA in den vorherigen Untersuchungen klar den EPDM-g-GMA haltigen Blends überlegen war [122, 136].

Eine mögliche Erklärung ist, dass der NBR bei der kontinuierlichen Verarbeitung im verwendeten ZSE lokal sehr hohen Temperaturen ausgesetzt ist. Der verwendete Schneckentyp zeigt stark scherendes Mischverhalten. Die auftretende Scherwärme lässt den NBR-2 autovernetzen und teilweise thermisch degradieren (vergl. DSC Plot in Abbildung 5.37). Dunkle Stellen am extrudierten NBR-2 haltigen Extrudat und der aufgetretene Geruch thermisch belasteten NBRs bestärken diese Annahme. Welche Auswirkungen der Einsatz stärker vernetzten Elastomermaterials auf die finalen Eigenschaften des PET Blends haben kann zeigt Tabelle 6.2. Die Zugdehnungen nehmen mit zunehmender Vernetzung des Elastomers signifikant ab. Die Zugfestigkeiten sinken, wenn auch weniger stark, ebenfalls.

*Tabelle 6.2 Zugfestigkeit und -Dehnung von PET / EPDM-g-GMA Blends (50:50, Batch-mixer) bei unterschiedlich stark vorvernetzten EPDM-g-GMA*

<b>Unterscheidungskriterium</b>	<b><math>\sigma_M</math> [MPa]</b>	<b><math>\epsilon_M</math> [%]</b>
nicht zusätzlich vorvernetzt	5,8 ±0,3	10,2 ±0,6
mittel stark vorvernetzt (1,0 phr DCP, 135°C, 55 rpm)	4,5 ±0,3	8,0 ±0,3
stark vorvernetzt (2,0 phr DCP, 135°C, 55 rpm)	3,9 ±0,5	3,3 ±0,4

Eine wichtige Frage für zukünftige Untersuchungen ist, wie NBR thermisch stabilisiert werden kann. Insbesondere bei den hohen für lineare Polyester notwendigen Verarbeitungstemperaturen ist dies von größter Bedeutung im Hinblick auf die Blendeigenschaften. Als möglicher Ausweg aus diesem Dilemma ist die Verwendung von hydrierten NBR Kautschuken (HNBR) zu sehen. Diese zeigen ähnliche Eigenschaften wie NBR bei höherer thermischer Belastbarkeit. Eine detaillierte Untersuchung der Eigenschaften von HNBR bzw. HNBR-g-GMA Systemen, die entsprechend dem Verfahren [139] hergestellt wurden, bleibt der Zukunft vorbehalten.

#### **6.5.4 Einflüsse auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehung**

In der Vergangenheit wurde großer Aufwand in das Aufdecken und Verstehen von Mechanismen investiert, die in modifizierten Polymersystemen für die Verbesserung der Zähigkeit und Energieaufnahmeigenschaften verantwortlich zeichnen [141, 142, 143]. Als allgemein anerkannte Mechanismen über die Rolle von Modifizierungspartikeln werden Veränderungen des

Spannungszustandes im umgebenen Matrixmaterial, Einleitung von plastischer Deformationen der Matrix, wie z.B. vielfache Mikrorissbildung (multiple crazing) [141, 144], Ausbildung von Scherbändern [145], Mikrorissbildung mit Scherfließen, Verformen der Elastomerpartikel und Ablösung an den Phasengrenzflächen [146, 147] betrachtet.

#### 6.5.4.1 Einflüsse der Elastomerkomponente

Im Folgenden soll der Einfluss der Elastomere, speziell EPDM-g-GMA bzw. NBR-2-g-GMA, auf die Struktur und damit auf die Eigenschaften der PBT Blends beleuchtet werden. Wie im vorhergehenden Abschnitt bereits angesprochen sind sowohl die Zugfestigkeiten, als auch die Zugdehnungen der EPDM-g-GMA haltigen Blends höher. Diese Unterschiede können aus den Morphologien der Blends versucht werden zu erklären. Die Morphologie des NBR-g-GMA Blend ist mit Phasenausdehnungen  $< 0,5 \mu\text{m}$  mindestens um den Faktor 10 feiner als die der EPDM-g-GMA Blends ( $\geq 5 \mu\text{m}$ ). Postuliert man mikromechanische Deformationsprozesse innerhalb der Blends könnten diese folgendermaßen aussehen:

In Phase 1 kommt es wegen der unterschiedlichen elastischen Eigenschaften der beiden Blendkomponenten zu einer Ausdehnung der Elastomerbereiche, kombiniert mit triaxialen Spannungen innerhalb der Thermoplastphase. Das aus den co-kontinuierlichen Phasen gebildete Netzwerk wird deformiert. Für eine gröbere Morphologie kann man sich die Netzwerkknottenpunkte innerhalb des dreidimensionalen "Fischnetzes" weiter voneinander entfernt vorstellen. Wie in Abbildung 6.8 schematisch dargestellt resultiert daraus eine höhere Deformierbarkeit des Netzwerks.

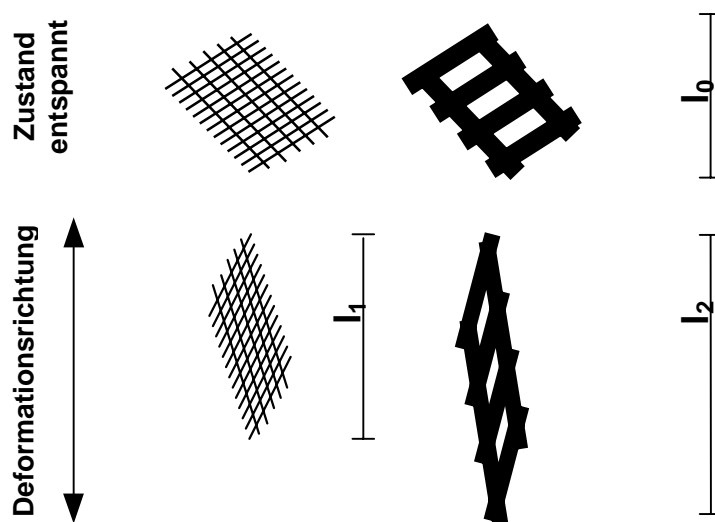


Abbildung 6.8 Schematische Darstellung der Deformationsmechanismen von co-kontinuierlichen Phasen unter Zugdeformation (2-dimensionale Vereinfachung des 3-dimensionalen Netzwerks; Thermoplast schwarz dargestellt – dazwischen die Elastomerphase)

In Phase 2 kommt es zur Fehlstellenbildung durch Kavitation innerhalb der Elastomerbereiche [148]. Einzelne Scherbänder im Winkel von  $\sim 45^\circ$  zur Deformationshaupttrichtung bilden sich innerhalb des thermoplastischen Polyestermatrixmaterials [149]. Wegen der hohen Haftung der Phasen bilden sich bei der Deformation Fibrillen an den Phasengrenzflächen. Vermutlich werden diese an verschiedenen Stellen an den Grenzflächen des Elastomer, parallel zum Spannungsfluss reißen, während quer zur Spannungsrichtung einige Fibrillen erhalten bleiben [150]. Im EPDM ist darüber hinaus weitere Kavitation um die "steifen" Lamellenkristalle der Polyethylensequenzbereiche möglich. Belege für die Teilkristallinität des EPDM können aus dem DSC Plot in Abbildung 5.41 und der TEM Aufnahme in Abbildung 5.53 entnommen werden.

In Phase 3 kommt es vermehrt zum Scherfließen der Thermoplastmatrix. Hier kommt der Kristallinität und der Stegbreite des Thermoplastmaterials eine wichtige Rolle zu. Auf diese Aspekte wird später eingegangen.

Leider existieren keine umfassenden Untersuchungen zu den Deformationsmechanismen von co-kontinuierlichen Morphologien in der Literatur. Um Licht ins Dunkel zu bringen sind weitere systematische Untersuchungen in der Zukunft nötig. Dabei sollten auch im Hinblick auf die Rückstelleigenschaften die für die Reversibilität verantwortlichen Orientierungsprozesse innerhalb der Phasen untersucht werden [151].

#### *6.5.4.2 Einflüsse der Thermoplastkomponente*

Betrachtet man den Einfluss der Thermoplastkomponente auf NBR-2-g-GMA-haltige PET bzw. PBT Blends, so findet man für PET niedrigere Zugspannungen und höhere Dehnungen. Aus Sicht der Ausgangsmaterialien müssten PET Blends die höheren Zugspannungen liefern. Berücksichtigt man die geringere Kristallinität des PET gegenüber PBT – dokumentiert im DMTA durch "kalte Kristallisation" oder im DSC durch Vorkristallisation des PET – und damit höhere Duktilität, dann werden die gefundenen Werte unter Berücksichtigung des Deformationsmechanismus in Phase 3 verständlich.

Ein anderes interessantes Phänomen kann in den PBT haltigen Blends beobachtet werden. Die Glasübergangstemperatur des Elastomer verschiebt zu niedrigeren Temperaturen (NBR-2-g-GMA:  $\Delta = -4^\circ\text{C}$ , EPDM-g-GMA:  $\Delta = -9^\circ\text{C}$ ). Typischerweise erwartet man in partiell mischbaren Systemen, insbesondere mit verbesserter Verträglichkeit, ein Zusammenschieben der beiden Komponenten  $T_g$ . Dies ist nach Kenntnis des Autors bislang in co-kontinuierlichen Systemen nicht beobachtet worden. Eine mögliche Erklärung wäre: die Lage des  $T_g$  spiegelt die intramolekulare Beweglichkeit der Polymerketten wider. Beim Abkühlen schrumpft die Elastomerphase stärker zusammen als die Thermoplastphase (unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten). Die Adhäsion der Phasen verhindert eine Enthftung (Debonding). Die auftretende Volumenkontraktion kann mikroskopisch nicht kompensiert werden, wodurch das Elastomer in ein größeres Volumen "gezwungen" wird als dies in Masse nötig wäre. Damit sinkt die Dichte des

Elastomers – die Beweglichkeit der Molekülsegmente nimmt zu. Die negative  $T_g$  Verschiebung ist ein makroskopischer Beweis für thermisch induzierte Spannungen im Blend [152]. Ähnliche Phänomene wurden bisher in ABS [141, 153, 154] und PP Blends mit SEBS von Mäder et al. beschrieben [152]. In den PP Blends wurde die Kristallinität (Kristallisationsgrad und Kristallisationstemperatur) als Haupteinflussfaktoren erkannt.

Ein weiterer Einfluss der Thermoplastkomponente ist in den beiden quartären PET Blends mit PET Neuware und Recyclingware beobachtbar. Im Blend mit PET-recycl liegt die Zugspannung um ca. 30% höher (von 10,6 MPa auf 13,5 MPa). Gleichzeitig steigt die Zugdehnung um über 300% von 101,8 auf 309,1%. Blickt man auf die Morphologien der Blends, liegen beide co-kontinuierlich vor. Innerhalb der Elastomerphase sind die EPDM-g-GMA und EPE Bereichen direkt benachbart, aber separiert (Kapitel 4.6.3). Das NBR, liegt teils co-kontinuierlich, teils dispergiert innerhalb der Elastomerphase vor. Die Durchmesser der Elastomerphasen unterscheiden sich deutlich (vergl. Kapitel 4.6.3). Im PET-recycl Blends sind die Elastomerbereiche größer ausgebildet. Die Ausdehnung der PET Phase ist geringer und damit auch die Stegbreite zwischen den Elastomerbereichen. Damit ergibt sich unter Annahme der zuvor beschriebenen mikromechanischen Deformationsprozesse entsprechend Phase 1 eine höhere Deformierbarkeit. Darüber hinaus unterscheiden sich die beiden Thermoplastmaterialien deutlich in ihrer Kristallinität. Wie aus den DSC Messungen (Abbildung 5.49 und Abbildung 5.50) und den DMTA Messungen (Abbildung 5.48) zu entnehmen, ist PET-recycl höher amorph. Die Folge ist eine deutlich bessere Duktilität des Recyclingmaterials innerhalb des Blends. Höhere Deformationen nach dem Mechanismus in Phase 3 (Scherfließen) resultieren. Gleichzeitig findet man eine geringere Festigkeit für das höher amorphe Material. Gründe für die unterschiedlich grob ausgeprägten Elastomerphasen könnten in den unterschiedlichen PET Viskositäten begründet liegen. Aus dispergierten Systemen ist bekannt, dass ein Viskositätsquotient von dispergierter zur Matrixphase ( $K_\eta = \eta_d/\eta_m$ ) nahe 1 die feinste Verteilung liefert [61]. Unter Berücksichtigung der von Wu [61] vorgeschlagenen Beziehung von kritischer Weber Zahl und dem Viskositätsquotienten  $P$  konnte Wei et al. [155] unter der Annahme identischer Verarbeitungsbedingungen zu der Beziehung  $\frac{a_1}{a_2} = \left(\frac{\eta_{m2}}{\eta_{m1}}\right)^{0,84}$  gelangen ( $a_1$  und  $a_2$ : Durchmesser der dispergierten Partikel;  $\eta_1$  und  $\eta_2$ : Viskositäten der Matrices). Diese Beziehung auf den co-kontinuierlichen Fall übertragen, liefert für PET-recycl mit einer geringeren Schmelzviskosität (niedrigeres Molekulargewicht  $M_w$ ), größere Ausdehnungen für die Elastomerdomänen. Die niedrigere Scherviskosität führt außerdem dazu, dass die PET-recycl Phase bei gleicher Scherintensität stärker längsdeformiert wird, was sich in den geringeren Ligamentbreiten der PET Phase wiederfindet.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die hergestellten Polymerblends gerade bei Einsatz von gebrauchtem PET Getränkeflaschenmaterial eine interessante Recyclingoption darstellen. Vor dem Hintergrund eines konsequent mit ca. 10% wachsenden weltweiten Verbrauchs von PET (5,8 Mio. t. für 1999, [98]), wobei Verpackungen für Softdrinkflaschen den Löwenanteil ausmachen, ist dies im Hinblick auf ökologischer Stoffkreisläufe wünschenswert. Ein "Upcycling" Szenario, bei dem große Quantitäten PET Recyclingware wertschöpfend zur Herstellung von z.B. thermoplastischen Elastomeren entsprechend [140] eingesetzt werden, ist in der Zukunft durchaus denkbar. Dabei besitzt gezielt chemisch funktionalisierter NBR Kautschuk [139] als Blendkomponente interessantes Anwendungspotential. Um die Temperaturbeständigkeit des NBR-g-GMA in Polyester Blends zu optimieren, ist der Einsatz von hydrierten NBR Kautschuken (HNBR-g-GMA [139, 140]) zukünftig denkbar. Zu erwartende Nachteile von co-kontinuierlichen PET basierten Blends, wie das physikalische Nachaltern des PET Materials [156, 103] oder die Morphologieinstabilität, durch Agglomeration der Phasen bei erhöhter Servicetemperatur [157, 158], sollten in zukünftigen Untersuchungen ausgeräumt werden.



## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von thermoplastischen Elastomeren mit co-kontinuierlicher Phasenstruktur auf Basis von Polyester/Elastomer Blends. Die eingesetzten Elastomere wurden dazu zunächst gezielt chemisch funktionalisiert.

Die Funktionalisierung der Elastomere wurde durch radikalisch initiierte Pfropfung von GMA in der Schmelze erreicht. Dabei wurden die wichtigsten Einflussfaktoren auf die GMA-Pfropfung untersucht. Aus den Studien geht hervor, dass die wesentlichen charakteristischen Merkmale, wie der Pfropfungsgrad, der Anteil an homopolymerisiertem GMA als Nebenprodukt und der Vernetzungsgrad des Elastomers durch Variation der Reaktionsbedingungen verändert werden. Um die Produkte zu charakterisieren wurden entsprechende Analysewerkzeuge entwickelt und an die spezifischen Bedürfnisse des Systems angepasst.

Die Charakterisierung der Elastomer-g-GMA erfolgte FTIR- und  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch. Durch Kombination beider Methoden konnte eine normalisierte und allgemein auf Polymere mit Ethylenblocksequenzen anwendbare Kalibrierfunktion zur Bestimmung des GMA-Pfropfungsgrades entwickelt werden.

Weiterhin belegen  $^1\text{H}$ -NMR Messungen, dass die für die in-situ Verträglichkeitsmachung wichtigen Epoxide der Glycidylfunktionen, bei der Aufpfropfung von GMA nicht geöffnet werden.

Generell belegen die Versuche eine Korrelation von Pfropfungsgrad und Vernetzungsgrad. Die Evaluierung der Einflussfaktoren brachte auch ans Licht, dass bei einer Erhöhung der Initiatorkonzentration die gesamte polymerisierte GMA Menge praktisch unverändert bleibt, während sich die Verteilung vom Pfropfprodukt zum PGMA verschiebt und der Vernetzungsgrad ansteigt. Um hohe Pfropfungsgrade zu erzielen sollte die Reaktionstemperatur so niedrig wie möglich gewählt werden. Als wichtigster Einflussfaktor auf die GMA-Pfropfungsreaktion wurde der verwendete Initiortyp erkannt, wobei dessen Aggregatzustand (fest oder flüssig) dabei eine untergeordnete Rolle spielt. Mit allen eingesetzten Peroxiden konnte zwar eine Pfropfung erreicht werden, die erzielten Ergebnisse unterschieden sich aber erheblich.

Die vielversprechendsten Funktionalisierungsergebnisse von GMA wurden unter Verwendung von 1,1-Bis(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (Tri-29) als Initiator erzielt. Dieser Initiator liefert die beste Kombination von hohen Pfropfungsgraden, einem sehr geringen Anteil an homopolymerisiertem GMA und gleichzeitig einen geringen Vernetzungsgrad des Elastomermaterials. Mit Tri-29 sind hohe Reaktionsausbeuten von mehr als 80% ohne Verwendung eines weiteren Comonomer zugänglich. Dabei übertrifft dieser Initiator die typischerweise eingesetzten Peroxide um ein Vielfaches. Dies ist um so erstaunlicher, als Tri-29 an und für sich nicht für Pfropfungsreaktionen eingesetzt wird.

Weiterhin konnte das optimierte Verfahren erfolgreich auf andere Elastomere, wie EPDM und NBR übertragen werden. Damit steht einer zukünftigen Übertragung auf weitere Elastomersysteme aller Voraussicht nach nichts im Wege. Des Weiteren konnte die Anwendung des Verfahrens auf Nitrilkautschuke zum Patent angemeldet werden.

Eine interessante Entdeckung wurde bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen gemacht. Hier konnten Oxazoline als reaktive Folgeprodukte entdeckt werden. Diese entstehen vermutlich stereochemisch kontrolliert nach Anti-Markoffnikoff durch intra- oder intermolekulare Reaktion von Epoxid- und Nitrilfunktionen.

Für die Herstellung der thermoplastischen Polyester/Elastomer Blends wurden, neben den zuvor funktionalisierten Elastomeren, PET und PBT Neuware, sowie PET Recyclat aus Getränkeflaschen verwendet. Die Herstellung der Blends erfolgte zunächst diskontinuierlich im Innenmischer und anschließend kontinuierlich im Doppelschneckenextruder. Die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Blends wurden mittels mechanischer, thermomechanischer, thermischer und morphologischer Untersuchungsmethoden studiert.

Dabei stellte sich heraus, dass die Verträglichkeit der Blendkomponenten nachhaltig durch die GMA-Funktionalisierung verbessert werden konnte. Direkt erkennbar sind diese Verbesserungen an feineren IPN Strukturen, einhergehend mit gestiegenen mechanischen Kennwerten. In REM und TEM Untersuchungen konnten starke PET Phasenoberflächenstrukturen und ausgeprägte Phasenübergangsbereiche beobachtet werden, die man als molekulare Brücken über die Phasengrenze interpretiert kann.

Durch Variation des Elastomeranteils wurde zunächst der Bereich co-kontinuierlicher Morphologie ermittelt, wobei sich herausstellte, dass dieser Bereich durch Funktionalisierung zu höheren Elastomeranteilen hin ausdehnbar ist. In der Folge wurde die Blendzusammensetzung auf 50:50 Polyester/Elastomer festgesetzt. Bei dieser Zusammensetzung wurden unabhängig von den Herstellungsbedingungen und Blendkomponenten IPN Strukturen gefunden.

Die Untersuchungen ergaben weiterhin, dass die Polyester/Elastomer Blends nicht direkt dynamisch vulkanisierbar sind. Bei den hohen Schmelzverarbeitungstemperaturen zersetzen sich die eingesetzten Peroxide explosionsartig. In der Folge wurde ein Mehrstufenprozess entwickelt, bei dem zunächst ein dynamisches Vulkanisat bei niedrigeren Temperaturen hergestellt und anschließend im Polyester dispergiert wird. Die Ergebnisse aus diesen Versuchen legen den Schluss nahe, dass die dynamische Vulkanisation für Polyestersysteme nicht generell empfehlenswert ist. Die mechanischen Eigenschaften der TDV zeigten uneinheitliche Tendenzen und konnten nicht nachhaltig verbessert werden.

Aus den diskontinuierlichen Versuchen ging NBR-g-GMA klar als bestes Elastomer hervor, wobei sich hohe Acrylnitrilgehalte positiv auswirkten. Die IPN wiesen sehr feine Strukturen auf, was wiederum auf eine gute Verträglichkeit hindeutete. Dabei konnte NBR-g-GMA mit kommerziellen Verträglichkeitsmachern konkurrieren. Leider ließ die hohe Kristallinität des PET durch die Herstellung im Heizprozess insgesamt nur niedrige Kennwerte zu. Das Herstellungsverfahren für Polyester / NBR-g-GMA Blends wurde zum Patent angemeldet.

Die extrudierten und dann spritzgegossenen Blends zeigten höhere mechanische Kennwerte und deutlich feinere IPN Morphologien. Dabei stiegen besonders die Zugdehnungen an. Dies ist auf höher amorphe Polyesteranteile, insbesondere bei Verwendung von PET, zurückzuführen. Insgesamt zeigten die extrudierten Proben für EPDM-g-GMA und NBR-g-GMA gute mechanische Eigenschaften.

Erstaunlicherweise wechselte die Performancereihenfolge der Elastomere bei der Herstellung im Extruder. Es schien, als vertrage NBR-g-GMA die bei der Extrusion lokal aufgetretenen Scherbelastungen und -wärmen nicht unbeschadet. Daher ist eine wichtige Frage für künftige Untersuchungen, wie NBR-g-GMA thermisch stabilisiert werden kann.

Der Einsatz von PET Recyclat in Polymerblends der Zusammensetzung PET/EPDM-g-GMA/NBR/EPE (50:20:15:15) zeigte gute mechanische Blendeigenschaften. Diese Zusammensetzung wurde als Ergebnis verschiedener Optimierungsstudien ausgewählt. Dabei waren die gefundenen Zugdehnungen und -spannungen besser als bei Verwendung von PET Neuware. Vermutlich ist dies auf die geringere Kristallinität des quartären PET-Recyclat Blends zurückzuführen. Die ermittelten Morphologien waren jeweils deutlich grober als bei den binären Blends, insbesondere den NBR-g-GMA haltigen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die hergestellten Polymerblends eine interessante Recyclingoption für gebrauchtes PET Getränkeflaschenmaterial darstellen. Dabei konnten die TPE mit co-kontinuierlichen Phasenstrukturen nicht mit den spezifischen Materialeigenschaften kommerzieller Copolyester TPE, wie Hytrel<sup>®</sup> konkurrieren. Berücksichtigt man aber als eine weitere wichtige "physikalische" Eigenschaft des Materials die Kosten, dann ist prinzipiell ein Anwendungspotential für Recyclingware erkennbar.

Um die Temperaturbeständigkeit des NBR-g-GMA in Polyester Blends zu verbessern, ist der Einsatz von hydrierten NBR Kautschuken (HNBR-g-GMA) zukünftig denkbar. Zu erwartende Nachteile von co-kontinuierlichen PET-basierten Blends, wie das physikalische Nachaltern des PET oder die Morphologieinstabilität durch Phasenagglomeration, sollten in zukünftigen Untersuchungen ausgeräumt werden.

Allgemein ist aus den Ergebnissen ein klarer Forschungsbedarf ableitbar. Die IPN Strukturen und deren Struktur-Eigenschafts-Wechselwirkungen sollten systematisch untersucht und präzisiert werden. Auf diese Weise könnte der bestehende Wissensrückstand über co-kontinuierliche Phasenstrukturen gegenüber dispergierten Systemen aufgeholt werden.

In der Zukunft ist auch ein komplett integrierter Herstellungsprozess denkbar. Innerhalb einer Extruderkette könnte zunächst bei geeignet niedrigen Temperaturen die Funktionalisierung des Elastomer mit GMA erfolgen. Im weiteren Verlauf des Prozesses würde dann bei höheren Temperaturen die Polyesterkomponente in die Schmelze zudosiert und so direkt ein Polyester/Elastomer Compound zugänglich (Abbildung 7.1).

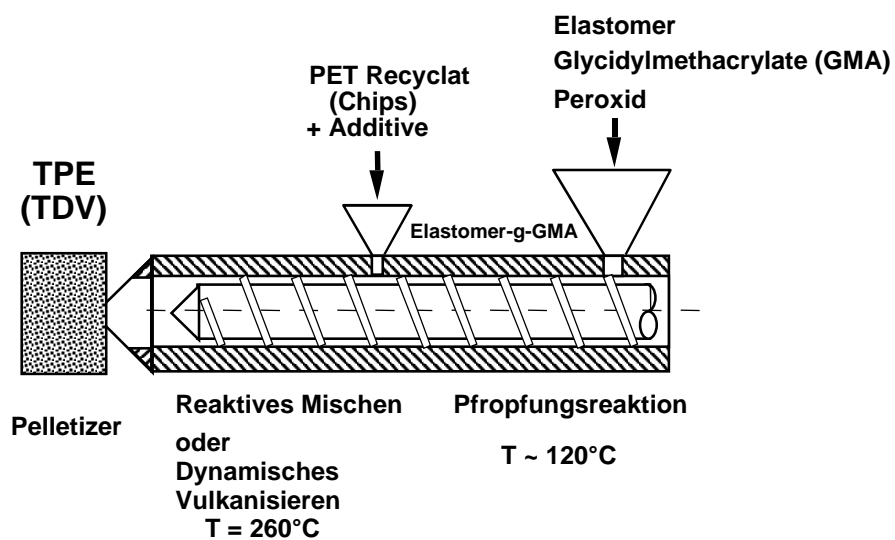


Abbildung 7.1 Integrierter Herstellungsprozess für TPE auf Polyester / Elastomer Basis (in Anlehnung an [3])

## 8 Literaturverzeichnis

---

- [1] N.N.: Thermoplastische Elastomere - Herausforderung für den Elastomerverarbeiter. VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik (1997)
- [2] Rader, C.P.: Thermoplastische Elastomere (TPEs). *Kunststoffe* 83 (1993), S. 777-781
- [3] Karger-Kocsis, J.: Thermoplastic Rubbers Via Dynamic Vulcanization. in *Polymer Blends and Alloys*. Shonaike, G.O., Simon, G.P. (Eds.). New York: Marcel Dekker (1999), S. 125-153
- [4] Utracki, L.A.: *Polymer Alloys and Blends*. New York: Hanser Verlag (1989)
- [5] Sweeney, F.M.: *Polymer Blends and Alloys: Guide to Commercial Products*. Lancaster: Technomic, PA (1988)
- [6] Fayt, R. Jerome, R, Teyssié, P.: Interface modification in polymer blends. *ACS Symp. Ser.* 395 (1989), S. 38-66
- [7] Barlow, J.W., Paul, D.R.: Mechanical compatibilization of immiscible blends. *Polym. Eng. Sci.* 24 (1984), S. 525-534
- [8] Liu, N.C., Baker, W.E.: Reactive polymers for blend compatibilization. *Adv. Polym. Technol.* 11 (1992), S. 249-262
- [9] Liu, N.C., Baker, W.E.: Modification of polymer melts by oxazolins and their use for interfacial coupling reactions with other functional polymers. in "Reactive Modifiers for Polymers". Al-Malaika, S. (Ed.). London: Chapman & Hall (1997), S. 163-192
- [10] Epstein, B.N.: Tough thermoplastic nylon composition. US Patent 4.174.358 (1979)
- [11] Flory, J.P.: *Principles of polymer chemistry*. Ithaca, New York: Cornell University (1953)
- [12] Graessley, W.W.: The entanglement concept in polymer rheology. *Advances in Polym. Sci.* 16 (1974), S. 1-179
- [13] Paul, D.R.: Interfacial agents ("compatibilizers") for polymer blends. in *Polymer Blends*. Paul, D.R., Newman, S. (Eds.), New York: Academic (1978), S. 35-86
- [14] Olabisi, O., Robeson, L.M., Shaw, M.T.: *Polymer-Polymer Miscibility*. New York: Academic (1979)
- [15] Hu, G.-H., Flat, J.-J., Lambla, M.: Free-radical grafting of monomers onto polymers. in *Reactive Modifiers for Polymers*. Al-Malaika, S. (Editor), London: Chapman & Hall (1997), S. 1-83
- [16] Xanthos, M.: *Reactive Extrusion*, München: Hanser (1992)
- [17] Al-Malaika, S.: *Reactive Modifiers for Polymers*. London: Chapman & Hall (1997)
- [18] Moad, G.: The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. *Prog. Polym. Sci.* 24 (1999), S. 81-142

- 
- [19] Jois, Y.H.R., Harrison, J.B.: Modification of polyolefines: an overview. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 36 (1996), S. 433-455
- [20] Kowalski, R.C.: Fit the reactor to the chemistry- case histories of industrial studies of extruder reactions. in *Reactive Extrusion*. Xanthos, M. (Ed.). München: Hanser (1992), S. 7-32
- [21] Gächter, R., Müller, H.: *Taschenbuch der Kunststoff-Additive*, 3. Aufl.. München - Wien: Hanser (1989).
- [22] Hiatt, R.: *Organic Peroxides*, Vol 2. New York : Wiley (1971)
- [23] Wong, B., Baker, W.E.: Polypropylene graft modified with glycidyl methacrylate and styrene. *SPE-ANTEC 54* (1996), S. 283-287
- [24] Isaac, N.S.: *Reactive intermediates in Organic Chemistry*. New York: Wiley (1974)
- [25] Gaylord, N.G.: Reactive extrusion in the preparation of carboxyl-containing polymers and their utilization as compatibilizing agents. in *Reactive Extrusion*. Xanthos, M.(Ed.). New York: Oxford University Press (1992), S. 55-71
- [26] Gallucci, R.R., Going, R.C.: Preparation and reactions of epoxy modified polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 27 (1982), S. 425-437
- [27] Pratt, C.F., Phadke, S.V., Oliver, E.J.: Olefinic impact modifiers for and blends with thermoplastic polyester resins. *US Patent 4.965.111* (1990)
- [28] Sun, Y., Hu, G., Lambla, M.: Free-radical grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 57 (1995), S. 1043-1054
- [29] Sun, Y., Hu, G., Lambla, M.: Melt free-radical grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene. *Die angew. Makromol. Chem.* 229 (1995), S. 1-13
- [30] Liu, N.C., Xie, H.Q., Baker, W.E.: Comparison of the effectiveness of different basic functional groups for the reactive compatibilization of polymer blends. *Polymer* 34 (1993), S. 4680-4687
- [31] Brandrup, J., Immergut, E.H.: *Polymer Handbook*, 3. Aufl.. New York: John Wiley (1989)
- [32] Zhang, X., Yin, Z., Li, L., Yin, J.: Grafting of glycidyl methacrylate onto ethylene-propylene-copolymer: preparation and characterization. *J. Polym. Sci.* 61 (1996), S. 2253-2257
- [33] Huang, H., Liu, N.C.: Nondegradative melt functionalization of polypropylene with glycidyl methacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.* 67 (1998), S. 1957-1963
- [34] Michel, R.: Method for preparing graft polyolefins. *US Patent 4.443.584* (1984)
- [35] Togo, W.S.: Solvent-resistant poly phenylene ether resin compositions. *EP 268486* (1988)

- 
- [36] Boutevin, B.; Lusinchi, J.M.; Pietrasanta, Y., Robin, J.J.: Improving poly(ethylene terephthalate)/high density polyethylene blends by using graft copolymers. *Polymer Eng. Sci.* 36 (1996), S. 879-884
- [37] Xie, H., Baker, W.E.: *New Advances in Polyolefins*. New York: Plenum Press (1993)
- [38] Kim, B.K., Park, S.Y.: Polycarbonate blends with maleic anhydride-g-PP. *J. Polym. Eng.* 10 (1991), S. 289-312
- [39] Priola, A.; Bongiovanni, R., Gozzelino, G.: Solvent influence on the radical grafting of maleic anhydride on low density polyethylene. *Eur. Polym. J.* 30 (1994), S. 1047-1050
- [40] Liu, N.C.; Baker, W.E. Russell, K.E.: Functionalization of polyethylenes and their use in reactive blending. *J. Appl. Polym. Sci.* 41 (1990), S. 2285-2300
- [41] Kim, B.K., Park, S. Y., Park, S.J.: Morphological, thermal and rheological properties of blends: polyethylene/Nylon-6, polyethylene/Nylon-6/maleic anhydride-g-polyethylene and (maleic anhydride-g-polyethylene/Nylon-6. *Eur. Polym. J.* 27 (1991), S. 349-354
- [42] Morris, H.L.: Polyolefin thermoplastic elastomers. in *Handbook of Thermoplastic Elastomers*. Walker, B.M. (Ed.). New York : Van Nostrand Reinhold (1979), S. 5-71
- [43] Kresge, E.N.: Elastomeric blends. *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* 39 (1984), S. 37-57
- [44] O'Connor, G.E., Fath, M.A.: Thermoplastic elastomers II: a new thermoplastic rubber. *Rubber World* 185 (1982), S. 26-32
- [45] Zimehl, J.: TPE-Werkstoffe identifizieren. *Kunststoffe* 85 (1995), S.1944-1945
- [46] Legge, N.R., Holden, G., Schroeder, H.E.: *Thermoplastic Elastomers*. München: Hanser (1987)
- [47] Thomas, C.: Übersicht über die Stoffgruppe der gummielastischen Werkstoffe. in *Thermoplastische Elastomere - Herausforderung an die Elastomerverarbeiter*. Düsseldorf: VDI-Verlag (1997)
- [48] Gessler, A.M.: Process for preparing a vulcanized blend of crystalline polypropylene and chlorinated butyl rubber. US Patent 3.037.954 (1962)
- [49] Fischer, W.K.: Thermoplastic blend of partially cured monoolefin copolymer rubber and polyolefin plastic. US Patent 3.758.643 (1971)
- [50] Coran, A.Y., Patel, R.P.: Thermoplastic compositions of high unsaturation diene rubber and polyolefine. US Patent 4.104.210 (1978)
- [51] Coran, A.Y., Patel, R.P.: Thermoplastic compositions of polyalkenamer rubber and polyolefin resin. US Patent 4.183.876 (1980)
- [52] Coran, A.Y., Patel, R.P.: Elastoplastic compositions of cured diene rubber and polypropylene. US Patent 4.271.049 (1981)

- 
- [53] Abdou-Sabet, S., Fath, M.A.: Thermoplastic elastomeric blends of olefine rubber and polyolefin resin. US Patent 4.311.628 (1982)
- [54] Coran, A.Y., Patel, R.P.: Thermoplastic Elastomers Based on Dynamically Vulcanized Elastomer-Thermoplastic Blends. in Thermoplastic Elastomers, 2.nd Ed.. Holden, G., Legge, N.R., Quirk, R., Schroeder, H.E. (Eds.). München: Hanser (1996)
- [55] Fritz, G.-H.: Neue Thermoplastische Elastomere: Rezeptierung, Aufbereitung und Werkstoffeigenschaften. Chem. Ing. Tech. 67 (1995), S. 560-569
- [56] Kresge, E.N.: Polyolefin-Based Thermoplastic Elastomers. in Thermoplastic Elastomers, 2.nd Ed.. Holden, G., Legge, N.R., Quirk, R., Schroeder, H.E. (Eds.). Hanser (1996), S. 215-231
- [57] Zhang, Z., Qiao, J.: Quantitative Prediction of Particle Size of Dispersed Phase in Elastomer-Plastic Blends. Polym. Eng. Sci. 31 (1991), S. 1553-1557
- [58] Plochocki, A.P., Dagli, S.S., Mack, H.H.: Morphologie von Polymergemischen und Polymerblends. Kunststoffe 78 (1988), S. 254-260
- [59] Martuscelli, E.: Rubber Modification of Polymers: Phase Structure, Crystallization, Processing and Properties. in Thermoplastic Elastomers from Rubber-Plastic Blends, De, S.K., Bhowmick, A.K. (Eds.). Ellis Horwood (1990)
- [60] Karger-Kocsis, J., Kalló, A., Kuleznev, V.N.: Phase Structure of Impact-Modified Polypropylen Bends. Polymer 25 (1984), S. 279-286
- [61] Wu, S.: Formation of Dispersed Phase in Incompatible Polymer Blends, Interfacial and Rheological Effects. Polym. Eng. Sci. 27 (1987), S. 335-343
- [62] Kumar, C.R., George, K.E., Thomas, S.: Morphology and Mechanical Properties of Thermplastic Elastomers from Nylon-Nitrile Rubber Blends. J. Appl. Polym. Sci. 61 (1996), S. 2383-2396
- [63] Coran, A.Y., Patel, R.P.: Rubber-thermoplastic compositons, Part 1: EPDM-polypropylene thermoplastic vulcanizates. Rubb. Chem. Technol. 53 (1980), S. 141-150
- [64] Klempner, D., Frisch, H.L., Frisch, K.C.: Topologically interpenetrating elastomeric networks. Rubber. Chem. Technol. 44 (1971), S. 607-619
- [65] Gergen, W.P., Lutz, G.R., Davison, S.: Hydrogenated Block Copolymers in Thermoplastic Elastomer IPNs. in Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review. in Thermoplastic Elastomers, a comprehensive review. Legge, N.R., Holden, G., Schroeder, H.E. (Eds.). München: Hanser (1987), S. 507-540
- [66] Willemse, R.C., Posthuma de Boer, A, van Dam, J. und Gotsis, A.D.: Co-continuous morphologies in polymer blends: a new model. Polymer 39 (1998), S. 5879-5887
- [67] Verhoogt, H.: Morphology, properties and stability of thermoplastic polymer blends. Dissertationsschrift, Delft University of Technology, Niederlande (1992)



- 
- [68] Verhoogt, H., van Dam, J. und Posthuma de Boer, A.: Morphology-processing relationship in interpenetrating polymer blends. Styrene-ethylene-butylene-styrene block polymer and poly(ether ester). *Adv. Chem. Ser.* 239 (1994), S. 333-351
- [69] Veenstra, H., Verkooijen, P.C.J., van Lent, B.J.J., van Dam, J., Posthuma de Boer, A., Nijhof, H.J.: On the mechanical properties of co-continuous polymer blends: experimental and modelling. *Polymer* 41 (2000), S. 1817-1826
- [70] Veenstra, H., van Dam, J., Posthuma de Boer, A.: On the coarsening of co-continuous morphologies in polymer blends: effect of interfacial tension, viscosity and physical cross-linking. *Polymer* 41 (2000), S. 3037-3045
- [71] Lee, J.K, Han, C.D.: Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer. *Polymer* 40 (1999), S. 6277-6296
- [72] Han, C.D., Lee, K.Y., Wheeler, N.C.: Plasticating single-screw extrusion of amorphous polymers. Development of a mathematical model and comparison with experiment. *Polym. Eng. Sci.* 36 (1996), S. 1360-1376
- [73] Mamat, A., Vu-Khan, T., Cigana, P., Favis, B.D.: Impact fracture behaviour of nylon 6/ABS blends. *J. Polym. Sci. part B: Polym. Phys.* 35 (1997), S. 2583-2592
- [74] Willemse, R.C.: Formation and stability of blends with co-continuous morphology. Dissertationsschrift, Delft University of Technology, Niederlande (1998)
- [75] Ohlsson, B., Hassander, H., Tornell, B.: Blends and thermoplastic interpenetrating polymer networks of polypropylene and polystyrene-block-poly(ethylene-stat-butylene)-block-polystyrene triblock copolymer I: Morphology and structure-related properties. *Polym. Eng. Sci.* 36 (1996), S. 501-510
- [76] Lyngaae-Jørgenson, J., Kuta, A, Søndergaard, K., Veno Poulson, K.: Structure and properties of polymer blends with dual phase continuity. *Polym. Networks Blends* 3 (1993), S. 1-13
- [77] Kolařík, J.: Three-dimensional models for predicting the modulus and yield strength of polymer blends, foams and particulate composites. *Polym Comp.* 18 (1997), S. 433-452
- [78] N.N.: Hytrel - Elastischer Konstruktionswerkstoff, Produkteinführung und Eigenschaften. Produktbroschüre H-23287-2, DuPont de Nemours (1997)
- [79] Wells, S.C.: Polyester thermoplastic elastomers. in *Handbook of thermoplastic elastomers*. New York: Van Nostrand Reinhold (1979), S. 203-215
- [80] Sumoto, M., Furusawa, H., Takeuchi, T.: High-speed accuracy and buffer amplifier. *Jap. Patent* 1.005.108 (1980)
- [81] Okamoto, M., Shiomi, K., Inoue, T.: Structure and Mechanical Properties of Poly(butylene terephthalate)/Rubber Blends Prepared by Dynamic Vulcanization. *Polymer* 35 (1992), S. 4618-4622

- 
- [82] Moffett, A.J., Dekkers, M.E.J.: Compatibilized and Dynamically Vulcanized Thermoplastic Elastomer Blends of Poly(butylene terephthalate) and Ethylene-Propylene-Diene Rubber. *Polym. Eng. Sci.* 32 (1992), S. 1-5
- [83] Cai, F. und Isayev, A.I.: Dynamic Vulcanization of Thermoplastic Copolyester Elastomer/Nitrile Rubber Alloys: 1 various mixing methods. *J. Elast. Plast.* 25 (1993), S. 74-89
- [84] Cai, F. und Isayev, A.I.: Dynamic Vulcanization of Thermoplastic Copolyester Elastomer/Nitrile Rubber Alloys: 2. Rheology, Morphology and Properties. *J. Elast. Plast.* 25 (1993), S. 249-265
- [85] Sun, Y.-J., Hu, G.-H., Lambla, M., Kotlar, H.K.: In situ compatibilization of polypropylene and poly(butylene terephthalate) polymer blends by one-step reactive extrusion. *Polymer* 37 (1996), S. 4119-4127
- [86] Sun, Y.-J., Hu, G.-H., Lambla, M.: Effects of processing parameters on the in situ compatibilization of polypropylene and poly(butylene terephthalate) blends by on-step reactive extrusion. *J. Appl. Polym. Sci.* 61 (1996), S. 1039-1047
- [87] Holsti-Miettinen, R.M., Heino, M.T., Seppälä, J.V.: Use of epoxy reactivity for compatibilization of PP/PBT and PP/LCP blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 57 (1995), S. 573-586
- [88] N.K. Kalfoglou, D.S. Skafidas, J.K. Kallitsis, J.-C. Lambert and I. Van der Stappen: Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/HDPE blends. *Polymer* 36 (1995), S. 4453-4462
- [89] Kalfoglou, N.K., Skafidas, D.S., Kallitsis, J.K.: Blends of poly(ethylene terephthalate) with unmodified and maleic anhydride grafted acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer. *Polymer* 37 (1996), S. 3387-3395
- [90] Pietrasanta, Y., Robin, J.-J., Torres, N., Boutevin, B.: Reactive compatibilization of HDPE/PET blends by glycidyl methacrylate functionalized polyolefins. *Makromol. Chem. Phys.* 200 (1999), S. 142-149
- [91] Akkapeddi, M.K., Van Buskirk, B.: Compatibilization and toughening of PPE-PP blends with hydrogenated styrene-diene block copolymer. *Polym. Mater. Sci. Eng.* 11 (1992), S. 263-275
- [92] Champagne, M.F., Huneault, M.A., Roux, C., Peyrel, W.: Reactive Compatibilization of Polypropylene/polyethylene terephthalate blends. *Polym. Eng. Sci.* 39 (1999), S. 976-984
- [93] Domininghaus, H.: *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*. Düsseldorf: VDI Publishers (1992)
- [94] N.N.: Polyethylenterephthalat (PET). *Kunststoffe* 85 (1995), S. 10
- [95] Emsley, J.: A clear favourite. *Shell chemicals magazine europe* 3 (1995)

- 
- [96] Pawlak, A., Pluta, M., Morawiec, J., Galeski, A., Pracella, M.: Characterization of scrap poly(ethylene terephthalate). *Eur. Polym. J.* 36 (2000), S. 1875-1884
- [97] Janzen, L.: Polymer waste recycling technology PET recyc. *Chem. Fibers. Int.* 48 (1998), S. 390-392
- [98] N. N.: Makromolekulare Chemie. *Nachrichten aus der Chemie* 48 (März 2000), S. 328-347
- [99] N.N.: Feinchemikalien. Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Hauptkatalog (1999)
- [100] N.N.: Acrylic Monomers. Dow Plastics, Form No. 296-01298-1195 SMG (1995)
- [101] Italiaander, E.T.: Handbuch für die Gummiindustrie, 2. Aufl.. Leverkusen: Bayer AG (1991)
- [102] N.N.: EPDM product line. Baton Rouge: Copolymer, DSM Europe (1999)
- [103] Mouzakis, D.E., Papke, N., Wu, J.S. und Karger-Kocsis: Fracture toughness assessment of poly(ethylene terephthalate) blends with a glycidyl methacrylate modified polyolefin elastomer by using the essential work of fracture method. *J. Appl. Polym. Sci.* (2001) im Druck
- [104] Binet-Szulman, M.: Partner progress report: BMC, 1999. (Inco-Copernicus Projekt PL 964056) (1997-2000)
- [105] Fodor, Z.S., Iring, M., Tüdös, F., Kelen, T.: Determination of carbonyl-containing functional groups in oxidized polyethylene. *J. Polym. Sci.: Pol. Chem. Ed.* 22 (1984), S. 2539-2550
- [106] Hayamizu, K., Yanagisawa, M., Yamamoto, O.: Integrated Spectral Data Base System for Organic Compounds. SDBS-web: <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS> (1999)
- [107] DIN EN ISO 527-1: Bestimmung von Zugeigenschaften, Teil 1 Allgemeine Grundsätze (1996)
- [108] DIN EN ISO 527-2: Bestimmung von Zugeigenschaften, Teil 2 Prüfbestimmungen für Form- und Extrusionsmassen (1996)
- [109] DIN 53517: Bestimmung des Druckverformungsrestes nach konstanter Verformung (1987)
- [110] DIN 53505: Härteprüfung nach Shore A und D (1987)
- [111] Schledjewski, R.: Optimierung füllstoffmodifizierter LCP-Systeme für Präzisionsgleitlager, Dissertationsschrift, Universität Kaiserslautern (1995)
- [112] Günther, H.: NMR Spectroscopy: basic principles, concepts, and applications in chemistry, 2. ed.. New York: Chichester, Wiley (1995.)
- [113] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.: "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", 4. ed.. Stuttgart: Georg Thieme Verlag (1991)

- 
- [114] Diem, H.E.; Harmon, D.J.; Komoroski, R.A.; Pausch, J.B.; Bertsch, R. J.: Characterization of a carboxyl-terminated polybutylene: molecular weight, distribution, functionality distribution and microstructure. *Advances in Chemistry Series 208*; Riew, C.K.; Gillham, J.K., (Eds.). Washington, DC: American Chemical Society (1984), S. 65-79
- [115] Lindsay, G.A.; Santee, E.R.; Harwood, H.J.: 300 MHz NMR spectra of 1,1,4,4-tetradeuterio butadiene-acrylonitrile copolymers. *J. Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* 14 (1973), S. 646-651
- [116] Fang, T.: Characterization of carboxyl-terminated Butadiene-Acrylonitrile Copolymer by two-dimensional NMR. *Macromolecules* 23 (1990), S. 2145-2152.
- [117] Papke, N., Karger-Kocsis, J.: Determination methods of the grafting yield in glycidyl methacrylate grafted ethylene-propylene-diene rubber (EDPD-g-GMA): correlation between FTIR and <sup>1</sup>H-NMR analysis. *J. Appl. Polym. Sci.* 74 (1999), S. 2616-2624.
- [118] Al-Malaika, S.: Final project report: Aston University 2000. (Inco-Copernicus Projekt PL 964056) (1997-2000)
- [119] Schneider, H.A: Glass transition. in *Polymeric Materials Encyclopedia*, Salamone, J. C. (Ed.), CRC Press (1996), S.2777-2789
- [120] Papke, N., Karger-Kocsis, J.: Final partner project report: IVW 2000. (Inco-Copernicus Projekt PL 964056) (1997-2000)
- [121] Karger-Kocsis, J., Al-Malaika, S., Pukánszky, B. und Binet-Szulman, M.: "Recycling of postconsumer PET bottles by conversion into thermoplastic elastomers" (Inco-Copernicus Projekt PL 964056) (1997-2000)
- [122] Papke, N., Karger-Kocsis: Thermoplastic elastomers of poly(ethylene terephthalate) and grafted rubber blends. *SPE-ANTEC 46* (2000), S. 3271-3275
- [123] Kotlar, H.K.: Development of processing windows for preparation of graft properties in functionalization of polyolefins. *SPE-ANTEC 1-2* (1993), S. 1240-1248.
- [124] Vainio, T, Hu, G.-H., Lambla, M. und Seppälä, J.V.: Functionalized PP prepared by melt free radical grafting of low volatile oxazoline and its potential in compatibilization of PP / PBT blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 61 (1996), S. 843-852
- [125] Chen, L.-F., Wong, B., Baker, W.E.: Melt grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene and reactive compatibilization of rubber toughened polypropylene. *Polym. Eng. Sci.* 12 (1996), S. 1594-1607
- [126] N.N.: Initiators for high polymers. Produktbroschüre, Akzo Nobel Chemicals GmbH, Deutschland (1999)
- [127] Severini, F.; Pegoraro, M. and Di Landro, L.: Grafting reaction of methylmethacrylate onto EPR and EPDM rubbers. *Angew. Makromol. Chem.* 190 (1991), S. 177-186
- [128] Papke, N., Karger-Kocsis, J.: <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Analyse eines Nitrilkautschuks (NBR) mit und ohne Glycidylmethacrylat (GMA) Pfropfung. *Eur. Polym. J.* (2001) im Druck

- 
- [129] Flump, J.A.: Oxazolines. Their preparation, reactions and applications, Chem. Rev. 71 (1971), S. 483-489
- [130] Oda, R., Okano, M, Tokiura, S. und Misumi, F.: New addition reaction III: addition of aliphatic epoxides to nitriles. Bull. Chem. Soc. Jap. 35 (1962), S. 1219-1228
- [131] Ito, K., Miyajima, S.: Retro-Ene Reactions in heterocyclic synthesis III. A new route to 4,5-Dihydrooxazoles. J. Heterocyclic Chem. 34 (1997), S. 501-503
- [132] Wörner, C., "Oxazolinbausteine für die Synthese von neuen Polymeren und Polymerblends durch reaktive Verarbeitung", Dissertationschrift, Universität Freiburg, (1995)
- [133] Zerroukhi, A., Ainsler, A., Arsac, A., Mignard, N., Marculescu, B.: Synthesis of a new oxazoline monomer and free radical grafting of this monomer onto ABS. Polym. Bull. 42 (1999), S. 535-541
- [134] Pigowski, J., Gancarz, K. und Wlazlak, M. : Oxazoline-functionalized hydrogenated nitrile rubber as impact modifier for polyamide-6. Polymer 41 (2000), S. 3671-3681
- [135] Klébert, S., Belina, K., Binet-Szulman, M. und Pukánszky, B., PET hulladék módosítási lehetőségeinek tanulmányozása. Műanyag és Gumi (eingereicht 2000)
- [136] Papke, N., Karger-Kocsis, J.: Thermoplastic elastomers based on compatibilized poly(ethylene terephthalate) blends: Effect of rubber type and dynamic curing. Polymer 42 (2001), S. 1109-1120
- [137] Willemse, R.C., Posthuma de Boer, A, van Dam, J., Gotsis, A.D.: Co-continuous morphologies in polymer blends: the influence of the interfacial tension. Polymer 40 (1999), S. 827-834
- [138] Gravalos, K.G., Kallitsis, J.K, Kalfoglou, N.K.: In-situ compatibilization of poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene-co-ethyl acrylate) blends, Polymer 36 (1995), S. 1393-1399
- [139] Papke, N., Karger-Kocsis, J.: Verfahren zur Herstellung von Glycidyl-enthaltenden Nitril-Butadien-Polymeren, insbesondere Elastomeren. Deutsches Patent 19921416 (1999)
- [140] Papke, N., Karger-Kocsis, J.: Verfahren zur Herstellung von Polymermischungen, insbesondere thermoplastischen Elastomerzusammensetzungen, unter Verwendung von Glycidyl-funktionalisierten Nitrilkautschuken. Deutsche Patentanmeldung (25.05.1999)
- [141] Michler, G.H.: Kunststoff-Mikromechanik: Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen. München: Hanser (1992)
- [142] Riew, E.K., Rowe, E.H., Siebert, A.R.: Toughness and Brittleness of Plastics. Washington DC: Advanced in Chemistry Series No. 154, American Chemical Society (1976)
- [143] Kinloch, A.J, Young, R.J.: Fracture Behaviour of Polymers. London: Elsevier Applied Sciences (1983)

- 
- [144] Bucknall, C.B.: Toughened Plastics. London: Applied Science (1977)
- [145] Kramer, E.J.: Microscopic and molecular fundamentals of crazing. *J. Adv. Polym. Sci.* 52/53 (1983), S. 1-56
- [146] Parker, D.S., Sue, H.J., Huang, J., Yee, A.F.: Toughening mechanisms in core-shell rubber modified polycarbonate. *Polymer* 31 (1990), S. 2267-2277
- [147] Michler, G.H., Tovmasjan, J.M.: Craze formation in particle filled thermoplastics. *Plaste und Kautschuk* 35 (1988), S. 73-77
- [148] Kim, G.-H., Michler, G.H.: Micromechanical deformation processes in toughened and particle-filled semicrystalline polymers: Part 1, Characterization of deformation processes in dependence on phase morphology. *Polymer* 39 (1998), S. 5689-5697
- [149] Karger-Kocsis, J., "Fracture and Fatigue Behaviour of Amorphous (Co)Polyesters as a Function of Molecular and Network Variables), in "Handbook of Thermoplastic Polyesters: (Co)Polymers, Blends and Composites", Fakirov, S. (Ed.), Weinheim: Wiley-VCH (eingereicht Feb. 2000)
- [150] Kim, G.-H., Michler, G.H.: Micromechanical deformation processes in toughened and particle-filled semicrystalline polymers: part 2, Model representation for micromechanical deformation processes. *Polymer* 39 (1998), S. 5699-5697
- [151] Huy, F.A.: Rheo-optische Charakterisierung des Deformationsverhaltens Dynamischer Vulkanisate. Dissertationsschrift, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1999)
- [152] Mäder, D., Bruch, M., Maier, R.-D., Stricker, F., Mülhaupt, R.: Glass transition temperature depression of elastomers blended with polypropylenes of different stereoregularities. *Macromolecules* 32 (1999), S. 1252-1259
- [153] Michler, G.H.: Crazes in and craze-like deformation of polymers I: structure and formation of crazes in different polymers. *Plaste und Kautschuk* 35 (1988), S. 423-426
- [154] Morbitzer, L., Ott, K.-H., Schuster, H., Kranz, D.: Structure and properties of ABS polymers VII: investigation of interaction between rubber-particle and matrix-resin in ABS graft polymer. *Angew. Makromol. Chem.* 7 (1972), S. 57-80
- [155] Lo, D.-W., Chiang, C.-R., Chang, F.-C.: Reactive Compatibilization of PET and PPE Blends by Epoxy Couplers. *J. Appl. Polym. Sci.* 65 (1997), S. 739-753
- [156] Sun, N., Yang, J., Shen, D.: The effect of water absorption on the physical ageing of amorphous poly(ethylene terephthalate) film. *Polymer* 40 (1999), S. 6619-6622
- [157] Veenstra, H., van Dam, J., Posthuma de Boer, A.: Formation and stability of co-continuous blends with a poly(ether-ester) block copolymer around its order-disorder temperature. *Polymer* 40 (1999), S. 1119-1130
- [158] Veenstra, H., van Lent, B.J.J., van Dam, J., Posthuma de Boer, A.: Co-continuous morphologies in polymer blends with SEBS block copolymers. *Polymer* 40 (1999), S. 6661-6672

## 9 Liste der Veröffentlichungen

1. Papke, N., Karger-Kocsis, J.: Determination methods of the grafting yield in glycidyl methacrylate grafted ethylene-propylene-diene rubber (EDPD-g-GMA): correlation between FTIR and  $^1\text{H-NMR}$  analysis. *J. Appl. Polym. Sci.* 74 (1999), S. 2616-2624.
2. Papke, N., Karger-Kocsis, J.:  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse eines Nitrilkautschuks (NBR) mit und ohne Glycidylmethacrylat (GMA) Pfropfung. *Eur. Polym. J.* (2001) im Druck
3. Papke, N., Karger-Kocsis: Thermoplastic elastomers of poly(ethylene terephthalate) and grafted rubber blends. *SPE-ANTEC 3* (2000), S. 3271-3275
4. Papke, N., Karger-Kocsis, J.: Thermoplastic elastomers based on compatibilized poly(ethylene terephthalate) blends: Effect of rubber type and dynamic curing. *Polymer* 42 (2001), S. 1109-1120
5. Mouzakis, D.E., Papke, N., Wu, J.S. und Karger-Kocsis: Fracture toughness assessment of poly(ethylene terephthalate) blends with a glycidyl methacrylate modified polyolefin elastomer by using the essential work of fracture method. *J. Appl. Polym. Sci.* (2001) im Druck
6. Papke, N., Karger-Kocsis, J.: Verfahren zur Herstellung von Glycidyl-enthaltenden Nitril-Butadien-Polymeren, insbesondere Elastomeren. Deutsches Patent 19921416 (1999)
7. Papke, N., Karger-Kocsis, J.: Verfahren zur Herstellung von Polymermischungen, insbesondere thermoplastischen Elastomerezusammensetzungen, unter Verwendung von Glycidyl-funktionalisierten Nitrilkautschuken. Deutsche Patentanmeldung (25.05.1999)

## **10 Liste der Diplom- und Studienarbeiten**

### **Diplomarbeiten**

1. Michael Hög: Herstellung GMA-funktionalisierter Kautschuke und deren Einsatz in Polyester / Kautschuk Blends. Diplomarbeit, Fachhochschule Kaiserslautern (1998)