



**FH Aachen**

**Fachbereich Chemie und Biotechnologie**

Studiengang Angewandte Polymerwissenschaften

Masterarbeit

**Kalorimetrische Untersuchung der Kristallisationskinetik von isotaktischem Polypropylen und Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren**

Vorgelegt von Jan- René Klöver

Matrikel- Nr.: 847049

Diese Arbeit wurde betreut von:

1. Prüfer: Prof. Dr. Günter Lauth

2. Prüfer: Dr. Christoph Gögelein

Externer Betreuer: Dr. Christoph Gögelein

Datum: 02.04.2013

In Zusammenarbeit mit: LANXESS Deutschland GmbH

**ERKLÄRUNG**

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die im Quellenverzeichnis angegebenen Quellen benutzt habe.

Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder noch nicht veröffentlichten Quellen entnommen sind, sind als solche kenntlich gemacht.

Die Zeichnungen oder Abbildungen in dieser Arbeit sind von mir selbst erstellt worden oder mit einem entsprechenden Quellennachweis versehen.

Diese Arbeit ist in gleicher oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Prüfungsbehörde eingereicht worden.

Jülich, April 2013

---

Unterschrift Jan- René Klöver

**DANKSAGUNG**

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Günter Lauth für die Betreuung meiner Arbeit seitens der Fachhochschule Aachen, sowie der LANXESS Deutschland GmbH für die Ermöglichung der Arbeit und der Bereitstellung aller Geräte und Materialien.

Außerdem danke ich Dr. Christoph Gögelein für die Betreuung meiner Arbeit seitens der LANXESS Deutschland GmbH und allen Mitarbeitern, die mich während meiner Arbeit unterstützt haben.

Auch meinen Eltern, Juliane und Josef Klöver, danke ich für die Unterstützung während meines gesamten Studiums und meiner Partnerin, Christina Zimmermann, für ihr Verständnis.

## ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde die Kristallisationskinetik von isotaktischem Polypropylen und Ethylen- Vinylacetat- Copolymeren untersucht. Hierzu wurde ein neu entwickeltes Gerät verwendet, das Flash- DSC 1. Mit Hilfe dieser neuen Technologie ist es möglich wesentlich höhere Heiz- und Kühlraten zu erreichen, als es mit den bisher vorhandenen Geräten möglich war. Somit lassen sich bisher unbekannte Reorganisationsprozesse in Polymeren untersuchen.

Isotaktisches Polypropylen diente hierbei als Referenzmaterial, da dies bereits umfassend studiert wurde. Anhand dieses Materials sollten grundsätzliche Arbeitstechniken erlernt und Literaturdaten reproduziert werden. Dies war sehr erfolgreich.

Die Messungen an den Ethylen- Vinylacetat- Copolymeren diente der Untersuchung des Einfluss der Copolymerisation auf die Kristallisationskinetik. Hierzu wurden das Schmelz- und Kristallisationsverhalten, sowie die isotherme Kristallisation untersucht. Die Messungen zeigten, dass verschiedene Copolymeren möglicherweise eine mesomorphe Phase bei tiefen Temperaturen und hohen Kühlraten bilden.

Zusätzlich wurden DSC- und DMA- Messungen der Glasübergangstemperatur durchgeführt. Die DMA- Messungen wurden bei verschiedenen Frequenzen durchgeführt, um die Daten im Anschluss mit denen der DSC- Messungen zu vergleichen. Außerdem wurde mit Hilfe der DSC- Messungen der Ethylen- Vinylacetat- Copolymeren die Glasübergangstemperatur von Polyethylen näherungsweise bestimmt. Diese ist mit den üblichen Messmethoden nur sehr schwer zu bestimmen.

**INHALTSVERZEICHNIS**

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....</b>	<b>7</b>
2.1	Polymere .....	7
2.1.1	Kristallisation von Polymeren .....	8
2.1.2	Glasübergang von Polymeren.....	10
2.2	Differential Scanning Calorimetry (DSC) .....	10
2.3	Nanokalorimetrie .....	13
2.4	Dynamisch mechanische Analyse (DMA) .....	14
<b>3</b>	<b>MATERIAL UND METHODEN.....</b>	<b>17</b>
3.1	Verwendete Materialien.....	17
3.1.1	isotaktisches Polypropylen .....	17
3.1.2	Polyethylen .....	17
3.1.3	Polyvinylacetat .....	18
3.1.4	Ethylen- Vinylacetat- Copolymere.....	19
3.1.5	Molekulargewicht der verwendeten Materialien.....	21
3.2	Verwendete Geräte und Methoden .....	22
3.2.1	DSC .....	22
3.2.2	Nanokalorimeter .....	24
3.2.3	DMA.....	29
3.2.4	Kurvenauswertung.....	30
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE &amp; DISKUSSION .....</b>	<b>33</b>
4.1	Bestimmung der Flash- DSC- Probenmassen.....	33
4.2	Ergebnisse der Versuche an isotaktischem Polypropylen (iPP) .....	33
4.2.1	Messungen bei verschiedenen Aufheizraten .....	33
4.2.2	Messungen bei verschiedenen Abkühlraten .....	35
4.2.3	isotherme Messungen .....	38
4.3	Ergebnisse der Versuche an Ethylen- Vinylacetat- Copolymeren (EVA).....	44
4.3.1	Vergleich des Glasübergangs gemessen mit DSC und DMA .....	44
4.3.2	Messungen bei verschiedenen Aufheizraten .....	49
4.3.3	Messungen bei verschiedenen Abkühlraten .....	51
4.3.4	isotherme Messungen .....	52
<b>5</b>	<b>FAZIT &amp; AUSBLICK.....</b>	<b>56</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>58</b>
	<b>ABKÜRZUNGEN &amp; FORMELZEICHEN.....</b>	<b>62</b>
	<b>ANHANG .....</b>	<b>63</b>
A.1	Ergebnisse der Versuche an iPP .....	63
A.2	Ergebnisse der Versuche an Ethylen- Vinylacetat- Copolymeren.....	67

## 1 EINLEITUNG

Die Kristallisationskinetik von Polymeren ist ein wichtiger Aspekt bei der Herstellung von Kunststoffteilen, da die Kristallisation abhängig von der Kühlrate unterschiedlich ablaufen kann. Diese Unterschiede können die Eigenschaften der Werkstoffe beeinflussen. Bei der Produktion von Kunststoffteilen können Kühlraten von bis zu 1000 K/s (60000 K/min) erreicht werden [Sch10]. Diese Kühlraten werden beispielsweise im Spritzgussprozess erreicht.

Mit den bisher bekannten Messtechniken konnten die dabei auftretenden Reorganisationsprozesse nicht untersucht werden. Um dies zu ermöglichen, wurde die Nanokalorimetrie entwickelt. Hierbei kann mit wesentlich höhere Heiz- und Kühlraten gearbeitet werden als bei den bisher verwendeten Techniken. Dies ermöglicht die Untersuchung der schnellen Reorganisationsprozesse. Ebenso ermöglicht diese neue Technologie die Untersuchung schneller Reaktionen

Ermöglicht wird diese Technik durch das verwenden von sehr kleinen Probemassen (im Bereich von 10 ng bis 10 µg), da hierbei die thermische Verzögerung sehr gering ist [Sch10]. Bei der Nutzung zu großer Probemassen und hohen Raten herrscht aufgrund der thermischen Verzögerung ein Temperaturgradient in der Probe, wodurch die Peaks verschmieren und eine Auswertung nicht mehr möglich ist [Sch09].

In dieser Arbeit sollen zunächst das Kristallisationsverhalten und die Kristallisationskinetik von isotaktischem Polypropylen (iPP) mit Hilfe des von Mettler Toledo entwickelten Nanokalorimeters, des Flash- DSC 1, untersucht werden. Dies soll gemacht werden, da dieses Polymer in vielen Studien untersucht worden ist und somit als Referenzmaterial dient [San06, San07, Sch09, Sil07]. Besonders interessant ist dabei die Bestätigung der Bildung einer mesomorphen Phase bei tiefen Temperaturen [Mil12]. Außerdem ist es eine gute Möglichkeit die grundlegenden Arbeitstechniken zu erlernen und zu verifizieren ob das bei LANXESS vorhandene Gerät richtig arbeitet.

Im Anschluss an die Messungen von iPP werden Ethylen- Vinylacetat- Copolymeren untersucht. Hierbei soll der Einfluss des Vinylacetat- Gehalts auf die Kristallisationskinetik studiert werden. Polyethylen kristallisiert, während Polyvinylacetat nicht kristallisiert. Bereits in [Mil11] wurde der Einfluss der Copolymerisierung von Propylen und 1-Buten auf die Kristallisationskinetik untersucht.

Des Weiteren sollen an diesen Copolymeren Untersuchungen mit dynamisch mechanischer Analyse (DMA) und differential scanning calorimetry (DSC) durchgeführt werden. Dabei soll der Glasübergang bestimmt werden und die beiden Methoden miteinander verglichen werden. Da der Glasübergang von reinem Polyethylen nur schwer zu ermitteln ist, soll dieser mit Hilfe der Copolymere und dem Anlegen eines Modells näherungsweise ermittelt werden [Gor52].

## 2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

### 2.1 Polymere

Unter Polymeren versteht man im Allgemeinen große organische, kettenförmige Moleküle, diese werden auch als Makromoleküle bezeichnet. Polymere werden aus kleineren Molekülen aufgebaut, den Monomeren, und können auf verschiedenen Wegen hergestellt werden, dies wird als Polymerisation bezeichnet. Typische Arten der Polymerisation sind beispielsweise die radikalische Polymerisation, die Polykondensation oder die Polyaddition. Bei der Polymerisation werden kovalente Bindungen zwischen den Monomeren geknüpft, in den meisten Fällen handelt es sich dabei um Kohlenstoff–Kohlenstoff–Bindungen. Im einfachsten Fall wird eine mit Wasserstoffatomen gesättigte Kohlenstoffkette gebildet. Diese wird üblicherweise aus dem Monomer Ethen hergestellt und das resultierende Polymer wird als Polyethylen bezeichnet (Abb. 1) [Sch99, Bau07].

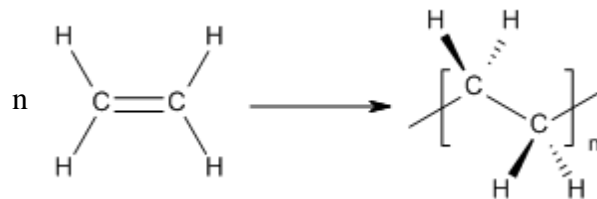


Abb. 1 Prinzip der Polymerisation [Sch99]

Es kann eine große Zahl verschiedener Polymere hergestellt werden, hierzu können unter anderem die Wasserstoffatome der Polymerkette ersetzt werden durch verschiedene Substituenten, diese können auch Elemente wie beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff oder Halogene enthalten. Allerdings können Polymere auch einen anderen Kettenaufbau aufweisen, beispielsweise können sie aus Silizium und Sauerstoff aufgebaut sein, wie es bei Silikonen der Fall ist [Bau07, Tie97].

Des Weiteren können Polymere nicht nur in einer linearen Kettenform vorliegen, sie können auch in anderen Grundstrukturen vorliegen, dazu zählen verzweigt, vernetzt und verschlauft (Abb. 2) [Bau07].

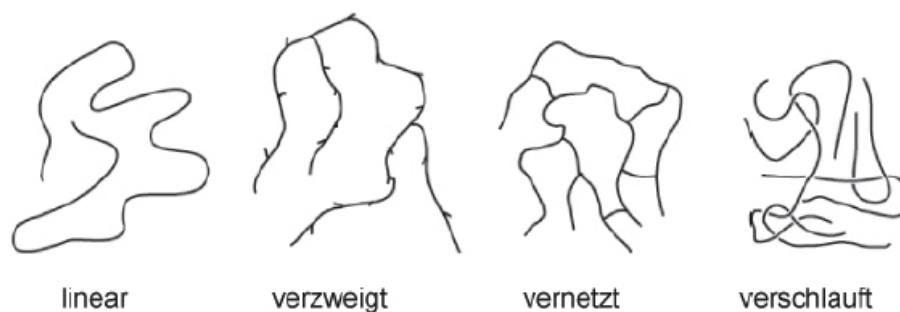


Abb. 2 Grundstrukturen der Polymere [Bau07]

In den meisten Fällen werden Polymere nicht ohne den Zusatz verschiedener Additive verwendet. Übliche Additive für Polymere sind beispielsweise Weichmacher, Stabilisatoren und Pigmente. Werden den Polymeren Additive zugesetzt, so wird der resultierende Werkstoff als Kunststoff bezeichnet.

### 2.1.1 Kristallisation von Polymeren

Unter der Kristallisation versteht man bei Polymeren den Phasenübergang von zwei verschiedenen morphologischen Strukturen. Es gibt verschiedene morphologische Strukturen bei Polymeren, zu diesen zählen amorph, kristallin und mesomorph (Abb. 3.) [Bau07].

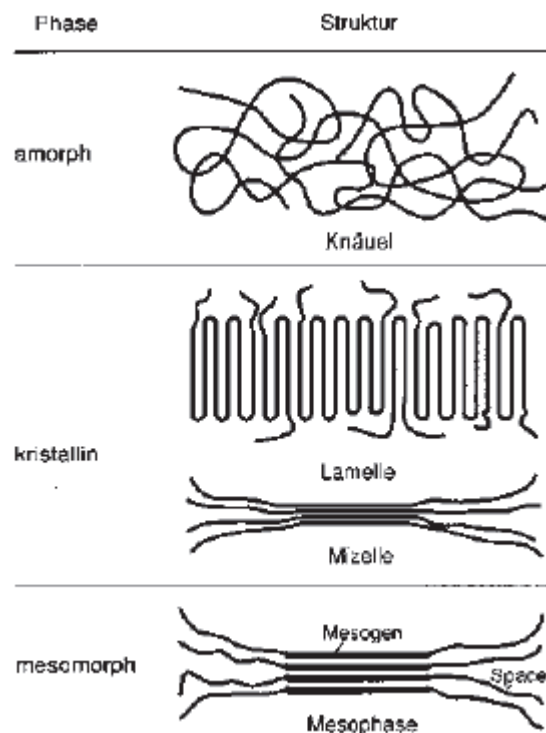


Abb. 3 Morphologische Strukturen in Polymeren [Bau07]

Bei dem amorphen Zustand handelt es sich um eine ungeordnete, statistische Knäuel-Struktur der Polymerketten die immer im geschmolzenen und gelösten Zustand vorliegt, aber auch im festen Zustand auftritt wenn das Polymer einen zu komplexen Aufbau hat um zu kristallisieren [Bau07].

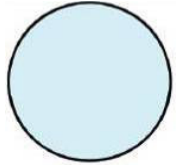
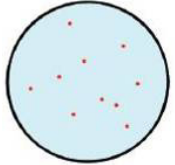
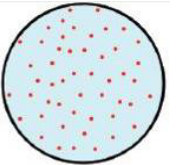
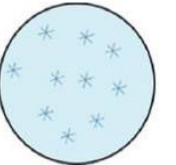
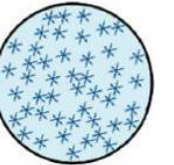
Im Gegensatz zum amorphen Zustand weist der kristalline Zustand eine Ordnung der Polymerketten auf. Hierbei liegen die Kettensegmente parallel gebündelt nebeneinander, wobei die Kettenenden meist außerhalb des kristallinen Bereichs liegen. Es kann auch zu Faltungen der Ketten kommen, wodurch eine Polymerkette mehrmals ein Kristallit durchläuft. Aufgrund dieser beiden Strukturellen Eigenschaften können Polymere keine 100 % ige Kristallinität erreichen und enthalten immer auch amorphe Bereich, sie werden darum auch als teilkristallin bezeichnet [Bau07].



Eine weitere morphologische Struktur stellt der mesomorphe Zustand dar, die morphologisch zwischen einer Flüssigkeit und einer Kristallstruktur liegt. Hierbei handelt es sich um einen anisotropen Zustand bei dem die Polymerketten zwar eine Ausrichtung ähnlich dem kristallinen Zustand besitzen, allerdings liegen die Polymerketten in der mesomorphen Phase nicht so dicht beieinander, wodurch noch eine gewisse Kettenbewegung möglich ist. Die Mesomorphe Phase entsteht üblicherweise durch homogene Nukleation bei starker Unterkühlung [Bau07, Wun05].

Betrachtet man die Kristallisation von Polymeren so gliedert sie sich in zwei Stufen: Die Keimbildung (Nukleation) und das Wachstum. Die Kristallisation beginnt im amorphen Zustand, wobei sich zunächst wenige Kristallisationskeime bilden, die nach und nach vermehrt auftreten. An diesen Kristallisationskeimen beginnt nun das Kristallwachstum und es bilden sich Sphärolithe, somit entsteht eine teilkristalline Struktur (Tabelle 1) [Tie97].

**Tabelle 1 Piktogramme verschiedener zustände während der Keimbildung und Kristallisation (von links nach rechts) [Wur12]**

Zustand	Nicht kristallin ohne Keime	Nicht kristallin mit geringer Keimzahl	Nicht kristallin mit größerer Keimzahl	Teilweise teilkristalline Struktur	Finale teilkristalline Struktur
Piktogramm					

Die Keimbildungsrate ist abhängig vom Grad der Unterkühlung der Geschwindigkeit der Kühlung, somit entstehen bei starker Unterkühlung mehr Kristallisationskeime und somit insgesamt kleinere Sphärolithe [Tie97].

Die Keimbildung selbst kann durch zwei verschiedene Mechanismen induziert werden, die heterogene und die homogene Keimbildung. Bei der heterogenen Keimbildung erfolgt sie an Verschmutzungen wie Staubpartikeln oder an Oberflächen, während die homogene Keimbildung ohne Einwirkung von Oberflächen und Fremdpartikeln abläuft. In der Regel erfolgt die Keimbildung der Kristallisation durch heterogene Nukleation, da für eine homogene Nukleation eine starke Unterkühlung notwendig ist [Tie97, Wun05].

Die Keimbildung der Mesophase erfolgt üblicherweise homogen, wobei eine größere Anzahl an Kristallisationskeimen gebildet wird und sich somit nur kleinere Sphärolithe bilden können. Aufgrund der unterschiedlichen Kristallstruktur zur Kristallisation ergeben sich auch andere mechanische Eigenschaften, allerdings wird die mesomorphe Struktur beim erwärmen in eine kristalline umgewandelt [Mol13].

### 2.1.2 Glasübergang von Polymeren

Der Glasübergang von Polymeren beschreibt einen thermischen Effekt der in amorphen Polymeren oder amorphen Bereichen in teilkristallinen Polymeren auftritt, bei dem das Polymer eine Änderung der Kettenbeweglichkeit erfährt [Wra09].

Da Polymere aus langen, kettenförmigen Molekülen bestehen, können diese in der Schmelze als ungeordnete Verschlaufungen vorliegen. Wenn die Schmelze abgekühlt wird tritt zunächst die Kristallisation auf, wobei sich die Ketten teilweise ordnen. Aufgrund der Verschlaufungen können aber nicht alle Bereiche bzw. alle Ketten kristallisieren und es bleiben amorphe Bereiche zurück. Am Glasübergang frieren diese amorphen Bereich dann ein und Kettenbewegung ist nicht mehr möglich. Hierbei ändern sich unter anderem auch die mechanischen Eigenschaften, das spezifische Volumen und die spezifische Wärmekapazität [Wra09].

Gekennzeichnet wird der Glasübergang durch die Glasübergangstemperatur  $T_g$ , diese kann abhängig von der Messmethode, den entsprechenden Messparametern und der Auswertemethode variieren [Str97].

Liegt die Temperatur oberhalb des  $T_g$ , ist eine Kettenbewegung möglich und das Polymer ist plastisch oder elastisch verformbar. Mit steigender Temperatur nimmt die Beweglichkeit und somit die Verformbarkeit zu. Liegt die Temperatur unterhalb des  $T_g$ , so ist das Polymer im Glaszustand und in seiner Struktur „eingefroren“. Das heißt, dass die Kettenbeweglichkeit nahezu vollständig eingeschränkt und das Polymer spröde bis zähhartelastisch ist [Ehr03].

### 2.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Bei der Differential Scanning Calorimetry (DSC) oder Dynamischen Differenz Kalorimetrie (DDK) handelt es sich um ein Verfahren der thermischen Analytik. Hierbei wird der Wärmestrom gemessen, den eine Probe mit der Umgebung austauscht bei einem thermischen Ereignis. Dies kann geschehen, wenn diese erwärmt, abgekühlt oder bei einer Temperatur isotherm gehalten wird [Ehr03].

Endotherme und exotherme Effekte können dabei gemessen werden, hierzu gehören beispielsweise die Kristallisation, das Schmelzen und der Glasübergang. Exotherme Effekte sind die Kristallisation und das Zersetzen der Polymerketten. Endotherme Effekte sind das Schmelzen und der Glasübergang (Abb. 4) [Ehr03].

Es gibt zwei verschiedene Möglichkeiten eine DSC- Kurve aufzutragen, exotherm in positiver oder negativer Richtung der Y- Achse. Die meist angewendete Möglichkeit ist die der „International Confederation of Thermal Analysis“ (ICTA) und sagt aus, dass beispielsweise ein exothermer Effekt in positive Richtung, d.h. nach oben aufgetragen wird [Wun05].

Üblicherweise wird der Wärmestrom bezogen auf die Probenmasse gegen die Temperatur oder die Zeit aufgetragen, um auch unterschiedliche Proben und Materialien miteinander vergleichen zu können.

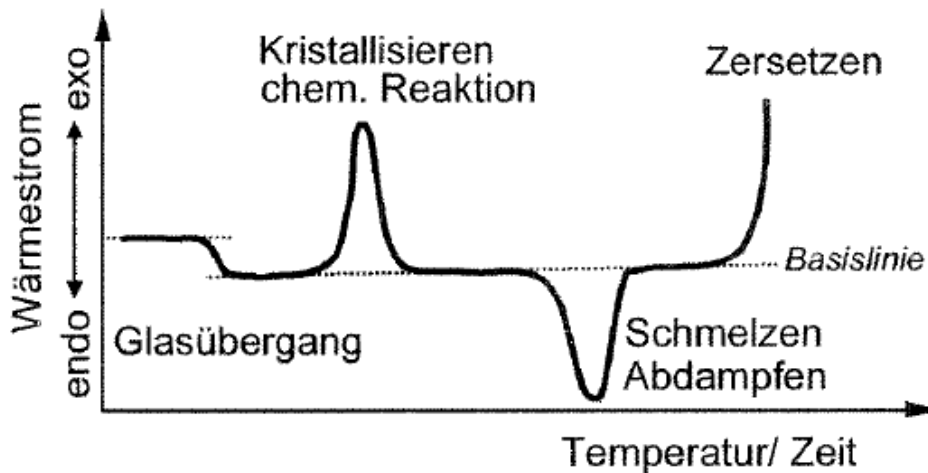


Abb. 4 Schematische Darstellung einer DSC-Kurve mit den möglichen Effekten [Ehr03]

Üblicherweise werden Probe und Referenz in Tiegel, bestehend aus einem inerten Material mit möglichst guter Wärmeleitfähigkeit (z.B. Aluminium), vermessen.

Es werden zwei verschiedene Messprinzipien der DSC unterschieden, die Dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie (DWDK) und die Dynamische Leistungs-Differenzkalorimetrie (DLDK) [Ehr03].

Bei der Dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie werden die Probe und ein inertes Referenzmaterial gemeinsam in einem Ofen einer Heiz- bzw. Kühlrate ausgesetzt, wobei die Temperatur von Probe und Referenz gemessen wird (Abb. 5). Sofern ein stationärer Zustand vorliegt fließen konstante Wärmeströme zur Probe und Referenz. Tritt nun ein thermischer Effekt in der Probe auf, so ergibt sich eine Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz aufgrund der Aufnahme oder dem Freiwerden von Reaktionswärme und der Wärmestrom zur Probe wird dadurch auch größer oder kleiner. Wird nun die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz kontinuierlich gemessen, so ist diese ein direktes Maß für die Änderung des Wärmestroms zwischen Ofen und Probe. Über den nun bekannten Wärmestrom lässt sich die Reaktionswärme einer Probe bestimmen [Ehr03].

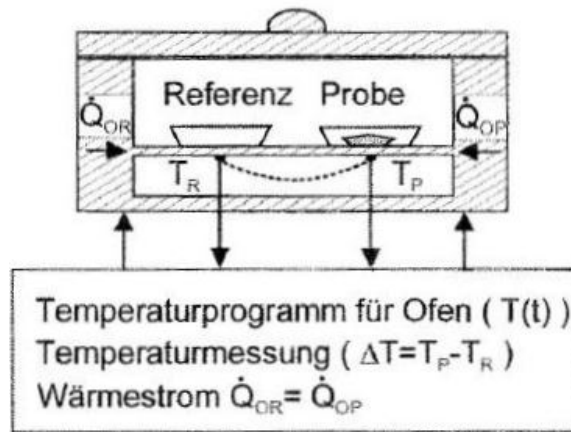


Abb. 5 Schematischer Aufbau eines DWDK [Ehr03]

Die Dynamische Leistungs- Differenzkalorimetrie unterscheidet sich von dem Wärmestromprinzip insofern, als das Probe und Referenz in zwei separaten Öfen der Heiz- bzw. Kühlrate ausgesetzt werden (Abb. 6). Die Heizleistung wird dabei über ein Regelsystem so geregelt, dass es im Idealfall keine Temperaturdifferenz und keine Änderung der Heizrate zwischen Probe und Referenz gibt. Gemessen wird bei diesem Prinzip die Differenz der Heizleistung zwischen Probe und Referenz, wobei das Messsignal direkt dem Reaktionswärmestrom entspricht [Ehr03].

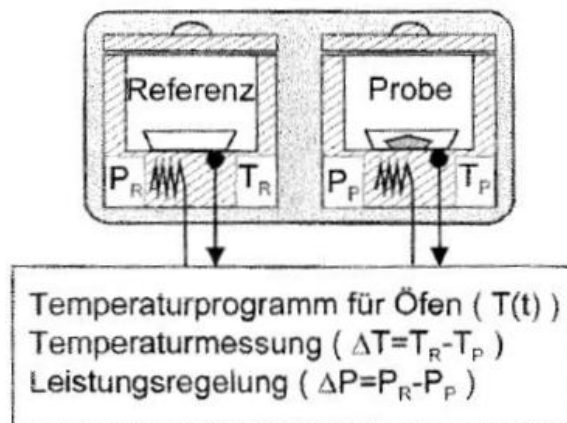


Abb. 6 Schematischer Aufbau eines DLDK [Ehr03]

Des Weiteren wurde die Tzero<sup>TM</sup>- Sensortechnologie entwickelt. Hierbei befinden sich die beiden Proben wieder in einem Ofen, allerdings wird nicht mehr wie bei den anderen beiden Messprinzipien die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz gemessen, sondern gegenüber einem neutralen Sensor, der sich zwischen Referenz und Probe befindet (Abb. 7) [Ehr03].

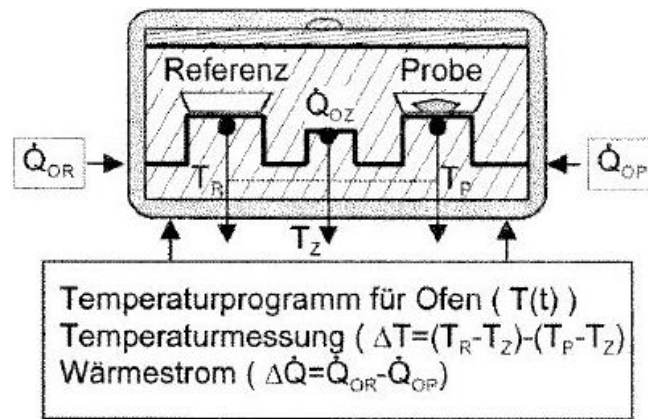


Abb. 7 schematischer Aufbau der Tzero™-Sensortechnologie [Ehr03]

Der Vorteil dieses Messprinzips liegt darin, dass die gegenseitige Beeinflussung von Referenz und Probe, bedingt durch starke Reaktionen der Probe oder Veränderungen der Messzelle, minimiert wird [Ehr03].

### 2.3 Nanokalorimetrie

Unter der sogenannten Nanokalorimetrie versteht man ein thermisches Analyseverfahren, das eine Erweiterung der DSC darstellt. Wie auch bei der DSC können exotherme und endotherme Effekte gemessen und insbesondere die Kristallisation untersucht werden. Jedoch kann bei der Nanokalorimetrie mit wesentlich höheren Heiz- und Kühlraten gearbeitet werden [Sch10].

Der Große Unterschied zur konventionellen DSC ist die untersuchte Probenmasse und die damit verbundene Messtechnik und Probenpräparation. Wie der Ausdruck „nano“ bereits sagt, geht es hierbei um etwas kleines, es handelt sich dabei um die Probenmasse. In der konventionellen DSC werden Probenmassen von üblicherweise 2 mg bis 15 mg verwendet. Bei der Nanokalorimetrie sind es lediglich Probenmassen im Bereich von 10 ng bis 10 µg. Diese geringen Probenmassen sind notwendig um höhere Heiz- und Kühlraten zu erreichen. Der Grund dafür ist die thermische Verzögerung, die besonders bei größeren Probenmassen und höheren Heizraten auftritt und somit die Ergebnisse verfälschen kann.

Unter der thermischen Verzögerung versteht man, dass es eine gewisse Zeit dauert bis eine Probe vollständig eine Temperatur erreicht. Je größer die Probenmasse, desto länger dauert dies. Dies gilt auch für höhere Heizraten. Wird diese erhöht, so wird es schwieriger die Heizrate konstant zu halten [Sch10]. Auch die Messzelle nimmt Einfluss darauf, da auch durch die Atmosphäre der Messzelle ein Temperaturgradient in der Probe entstehen kann.

Mit Hilfe der geringen Probenmasse werden Heizraten von mehreren 10000 K/s realisiert wohingegen bei der konventionellen DSC lediglich Heizraten bis ca. 500 K/min (8 K/s) erreicht werden können [Sch09].

Die Kühlrate wird durch den Wärmeaustausch zwischen Kalorimeter und der kalten Umgebung begrenzt. Es können mit der Nanokalorimetrie Kühlraten von mehreren Tausend K/s erreicht werden.

Anders als bei der DSC wird die Probe nicht in einen Tiegel aus einem inerten Metall gegeben, sondern unter einem Mikroskop auf einem Chip-Sensor (Abb. 8) mit Hilfe eines Haars platziert. Nach einem ersten Aufschmelzen der Probe ist sie fest an den Chip gebunden und kann oft vermessen werden sofern durch das Aufheizen keine Änderungen in der Probe auftreten. Der Chip-Sensor ist austauschbar. Für jede neue Probe wurde ein neuer Chip-Sensor verwendet.

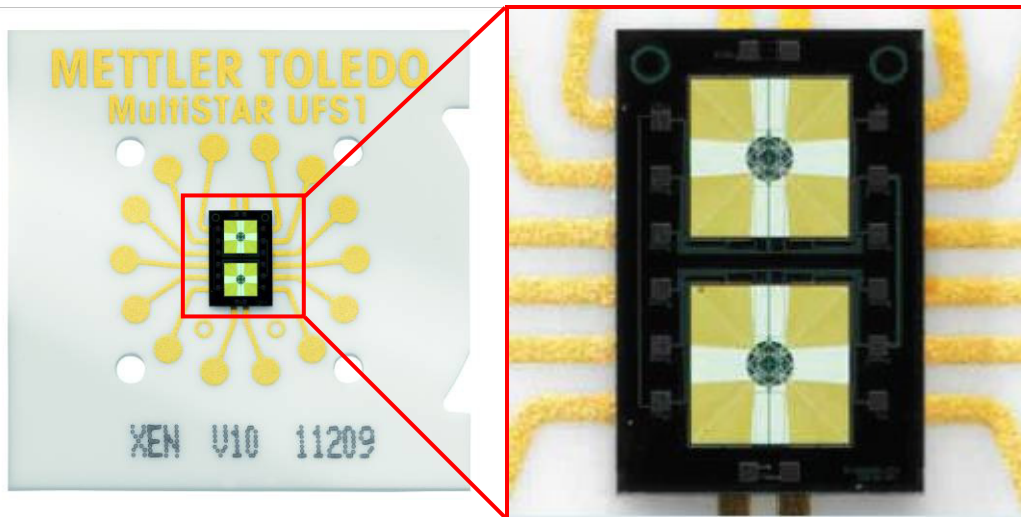


Abb. 8 Beispiel eines Chip-Sensor für Nanokalorimetrie

Ein Nachteil der geringen Probenmasse ist, dass so geringe Massen nicht abgewogen werden können. Allerdings ist es möglich die Probenmasse näherungsweise abzuschätzen. Aus diesem Grund wird die Wärmestrom-Differenz in dieser Arbeit nur in mW und nicht wie üblich bezogen auf die Masse in W/g dargestellt. Dies führt dazu, dass beispielsweise die Kristallisationsenthalpie verschiedener Proben nicht miteinander verglichen werden kann. Temperaturen und Zeiten bleiben dadurch unbeeinflusst.

## 2.4 Dynamisch mechanische Analyse (DMA)

Die dynamisch mechanische Analyse ist ein thermisches Prüfverfahren für Polymere mit Hilfe dessen sich Informationen über die mechanischen Eigenschaften von Polymeren ermitteln lassen, besonders der Glasübergang kann mit dieser Methode gut untersucht werden.

Bei diesem Verfahren wird eine sinusförmige dynamische Belastung auf den Prüfkörper aufgebracht (Abb. 9) [Ehr03].

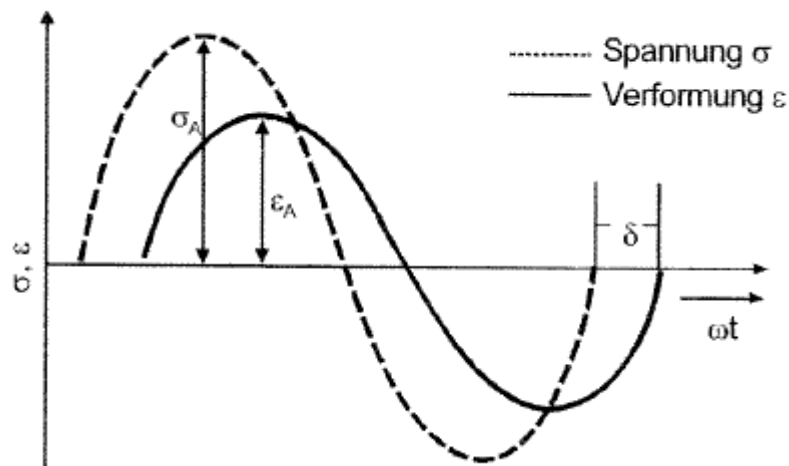


Abb. 9 Sinusförmige Belastung und Antwortsignal eines linear- viskoelastischen Materials [Ehr03]

Dies geschieht üblicherweise über einen bestimmten Temperaturbereich. Des Weiteren kann dies bei verschiedenen Belastungsfrequenzen durchgeführt werden. Ausgewertet wird hierbei die Amplitude und die Phasenverschiebung  $\delta$  des Antwortsignals.

Zunächst muss der komplexe Modul  $G^*$  berechnet werden [Ehr03].

$$|G^*| = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A}$$

Der komplexe Modul beschreibt die Materialsteifigkeit der Probe und wird aufgeteilt in Speichermodul  $G'$  (Realteil) und Verlustmodul  $G''$  (Imaginärteil). Diese werden wie folgt berechnet:

$$G' = |G^*| \cdot \cos \delta$$

$$G'' = |G^*| \cdot \sin \delta$$

Der Speichermodul ist ein Maß für die Steifigkeit, den Widerstand gegen elastische Verformung, eines viskoelastischen Werkstoffs und ist proportional zum E-Modul aus der Zugprüfung. Der Verlustmodul ist ein Maß für die in Wärme umgewandelte Energie [Ehr03].

Des Weiteren kann der Verlustfaktor  $\tan \delta$  berechnet werden:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

Der Verlustfaktor stellt ein Maß für die dissipierte Energie bei einer Schwingung dar, wobei dieser auf die bei der Deformation mechanisch gespeicherte Energie bezogen wird. Er stellt die innere Reibung oder die mechanische Dämpfung dar [Ehr03].

Üblicherweise ist bei Betrachtung der entsprechenden Kurven über die Temperatur bei dem Verlustmodul und dem Verlustfaktor ein Maximum zu erkennen, wobei bei dem Speichermodul eine Stufe mit Wendepunkt zu sehen ist (Abb. 10) [Ehr03].

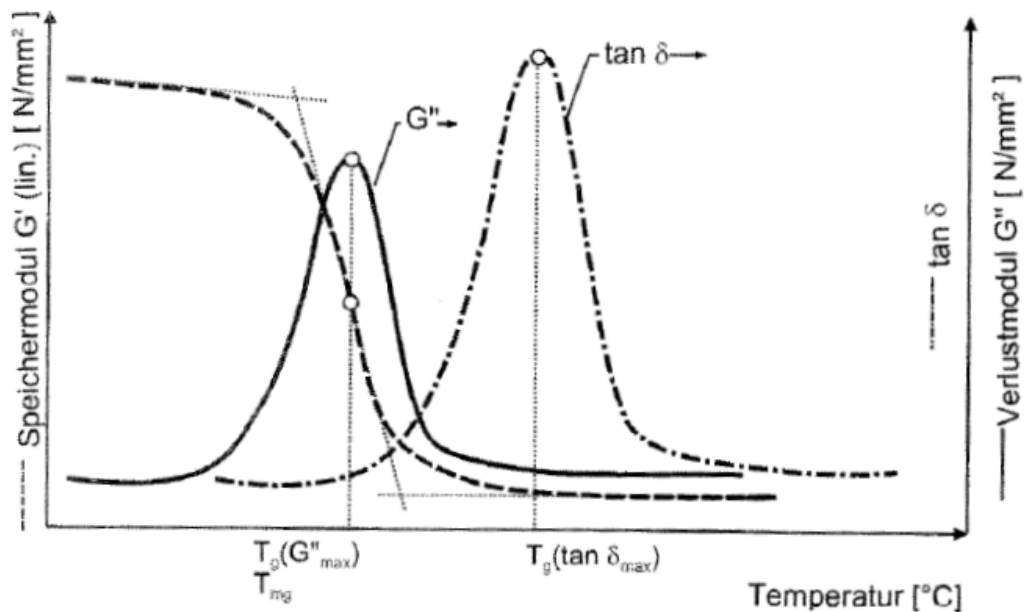


Abb. 10 DMA Beispielpkurven mit Auswertung des  $T_g$  [Ehr03]

Der Wendepunkt des Speichermoduls stimmt stets mit dem Maximum des Verlustmoduls überein. Die ermittelte Glasübergangstemperatur mit Hilfe des Verlustfaktors liegt jedoch immer höher als die der anderen Kurven [Ehr03].

Des Weiteren ist bekannt, dass der Glasübergang der mittels Verlustmodul bei einer Frequenz von 1 Hz ermittelt wird mit dem der über DSC bei 20 K/min ermittelt wird in etwa übereinstimmt [Ehr03]. Dies ist eine grobe Näherung und gilt meist nicht für breitere Übergänge und gefüllte Polymere.

Die Durchführung der Versuche kann mit unterschiedlichen Probengeometrien und Belastungsarten vorgenommen werden. Bei den Belastungsarten werden zwei Gerätetypen unterschieden: Geräte für Torsionsbelastung und Geräte für Biege-, Zug-, Druck- oder Scherbelastung [Ehr03].



### 3 MATERIAL UND METHODEN

#### 3.1 Verwendete Materialien

##### 3.1.1 isotaktisches Polypropylen

Bei isotaktischem Polypropylen (iPP) handelt es sich um ein Standardpolymer, das über die Ziegler- Natta- Polymerisation aus Propen hergestellt wird. Es zählt zu den Polyolefinen, da es auf einer gesättigten Kohlenwasserstoffkette basiert und hat eine Methyl- Seitengruppe (Abb. 11).

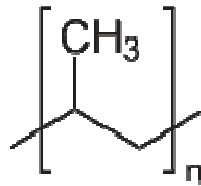


Abb. 11 Strukturformel von isotaktischem Polypropylen [URL13a]

Diese Seitengruppen sind isotaktisch angeordnet, das bedeutet sie zeigt immer in dieselbe Richtung wenn man die Kette betrachtet.

Material: Polypropylene

Hersteller: Ardrich Chemistry

Produktnummer: 427861

CAS- Nummer: 9003-07-0

$M_w \sim 340000$  g/mol

$M_n \sim 97000$  g/mol

Dichte: 0,9 g/cm<sup>3</sup>

##### 3.1.2 Polyethylen

Polyethylen (PE) ist wie auch Polypropylen ein Standardpolymer und ist unter den Polymeren am einfachsten aufgebaut. Es zählt zu den Polyolefinen und besteht aus einer gesättigten Kohlenwasserstoffkette ohne Seitengruppen (Abb. 12).

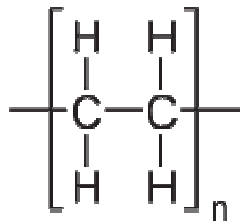


Abb. 12 Strukturformel von Polyethylen [URL13b]

Es wird üblicherweise über radikalische oder anionische Polymerisation aus Ethen hergestellt. Abhängig von dem Verzweigungsgrad und der Länge der Seitenketten unterscheidet man grundsätzlich drei Typen von Polyethylen, low density Polyethylene (LDPE), high density Polyethylene (HDPE) und linear low density Polyethylene (LLDPE). Bei dem hier eingesetzten Polyethylen handelt es sich um LDPE, das über das Hochdruckverfahren unter Verwendung eines Initiators/Katalysators hergestellt wird.

Material: Polyethylen – niedere Dichte (LDPE) Körnchen

Hersteller: Goodfellow Cambridge Limited

Artikelnummer: ET316300

Nominale Körnchengröße: 5 mm

$T_m$  160 - 165 °C

Dichte: 0,92 g/cm<sup>3</sup>

### 3.1.3 Polyvinylacetat

Polyvinylacetat (PVAc) ist ein Vinylpolymer und wird aus Vinylacetat (VAc) über radikalische Polymerisation hergestellt. Das Polymer ist aus einer gesättigten Kohlenstoffkette aufgebaut und hat pro Monomereinheit eine Esthergruppe (Abb. 13).

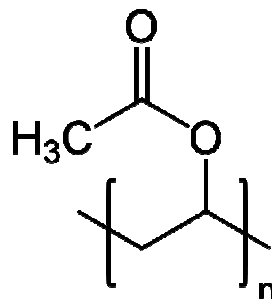


Abb. 13 Strukturformel von Polyvinylacetat [URL13c]

Das Polymer ist anfällig für alkalische Verseifung, wodurch es in Polyvinylalkohol umgesetzt und Essigsäure abgespalten wird. Diese Problematik ist der Grund dafür, dass das Polymer hauptsächlich in Copolymeren eingesetzt wird.

Material: Poly(vinyl acetate)  
 Hersteller: Aldrich Chemistry  
 Produktnummer: 189480  
 CAS- Nummer: 9003-20-7  
 $M_w \sim 100000 \text{ g/mol}$  (GPC)  
 Dichte:  $1,18 \text{ g/cm}^3$

### 3.1.4 Ethylen- Vinylacetat- Copolymere

Bei Ethylen- Vinylacetat- Copolymeren (EVA) handelt es sich um Copolymere, die aus den Monomeren Ethen und Vinylacetat über radikalische Polymerisation hergestellt werden. Das resultierende Polymer ist eine Kombination aus Polyethylen und Polyvinylacetat und weist somit die Strukturen der beiden Polymere auf (Abb. 14).

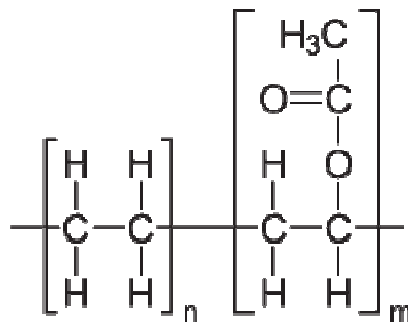


Abb. 14 Strukturformel von Ethylen- Vinylacetat- Copolymeren [URL13b]

Um einen möglichst großen Bereich an VAc- Konzentrationen bei den Untersuchungen abdecken zu können, werden Produkte verschiedener Hersteller genutzt. Dies ist notwendig um zum einen die Produkte der Hersteller vergleichen zu können und weil die einzelnen Hersteller nur Produkte in einem bestimmten VAc- Konzentrationsbereich anbieten. Nachfolgend sind die Produkte der verschiedenen Hersteller aufgeführt. Hierbei wird teilweise die Schmelztemperatur ( $T_m$ ) und die Kristallisationstemperatur ( $T_c$ ) aufgeführt. Bei diesen Temperaturen handelt es sich um die Temperatur bei das Polymer schmilzt oder kristallisiert.

### Escorene

Hersteller: Exxon Mobile

Tabelle 2 enthält die Handelsnamen der einzelnen Ethylen- Vinylacetat- Copolymere der Firma Exxon Mobile, die in dieser Arbeit verwendet wurden, und zusätzliche Eigenschaften die vom Hersteller zur Verfügung gestellt wurden.

Tabelle 2 Verwendete Escorene und vom Hersteller angegebene Eigenschaften

Name	VAc- Anteil [%]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	T <sub>m</sub> [°C]	
Escorene Ultra FL 00206	6,5	0,925	100	
Escorene Ultra FL 00209	9,4	0,931	97	
Escorene Ultra FL 00212	12	0,934	93	
Escorene Ultra UL 00514	14	0,934	89	*
Escorene Ultra UL 00218	17,5	0,941	86	*
Escorene Ultra UL 02020	20	0,94	79	
Escorene Ultra UL 04028CC	27,5	0,951	70	*
Escorene Ultra UL 00728CC	27,5	0,952	70	*
Escorene Ultra UL 15028CC	27,5	0,948	69	
Escorene Ultra UL 12530CC	30	0,951	62	
Escorene Ultra UL 04533EH2	33	0,956	62	*
Escorene Ultra UL 05540EH2	39	0,967	48	*

\*enthält thermischen Stabilisator

### Elvax

Hersteller: Du Pont

Tabelle 3 enthält die Handelsnamen der einzelnen Ethylen- Vinylacetat- Copolymere der Firma Du Pont, die in dieser Arbeit verwendet wurden, und zusätzliche Eigenschaften die vom Hersteller zur Verfügung gestellt wurden.

Tabelle 3 Verwendetes Elvax und vom Hersteller angegebene Eigenschaften

Name	VAc- Anteil [%]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	T <sub>m</sub> [°C]	T <sub>c</sub> [°C]
Elvax 760	9,3	0,93	100	
Elvax 460	18	0,941	88	
Elvax 265	28	0,951	73	
Elvax 40L-03	40	0,967	58	26

Thermischer Stabilisator: BHT

### Levaprene

Hersteller: LANXESS

Tabelle 4 enthält die Handelsnamen der einzelnen Ethylen- Vinylacetat- Copolymere der Firma LANXESS, die in dieser Arbeit verwendet wurden, und zusätzliche Eigenschaften die vom Hersteller zur Verfügung gestellt wurden.

Tabelle 4 Verwendete Levaprene und vom Hersteller angegebene Eigenschaften

Name	VAc- Anteil [%]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
Levapren® 400	40	0,98
Levapren® 450	45	0,99
Levapren® 500	50	1,00
Levapren® 600	60	1,04
Levapren® 650 VP	65	0,06
Levapren® 700	70	1,08
Levapren® 800	80	1,11
Levapren® 900	90	1,15

### 3.1.5 Molekulargewicht der verwendeten Materialien

Tabelle 5 Mit GPC ermittelte Molekulargewichte der verwendeten Materialien

Material	VAc- Gehalt [%]	M <sub>w</sub> [g/mol]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
PE	0	369087	40416	9,13
iPP	0	453863	106556	4,26
EVA FL 00206	6,5	217412	34547	6,29
Elvax 760	9,3	250621	41287	6,07
EVA FL 00209	9,4	222499	46373	4,80
EVA FL 00212	12	214773	45836	4,69
EVA FL 00514	14	265591	41681	6,37
EVA FL 00218	18	195389	47544	4,11
Elvax 460	18	225530	42322	5,33
Escorene EVA FL02020	20	180450	18153	9,94
EVA UL 04028CC	27,5	119509	30941	3,86
EVA UL 00728CC	27,5	161847	42432	3,81
EVA UL 15028CC	27,5	96643	25575	3,78
Elvax 265	28	170224	43375	3,92
Escorene EVA UL12530	3	100690	13012	7,74
EVA UL 04533H2	33	115928	32538	3,56
Escorene EVA UL05540H2	39	105840	11605	9,12
Elvax 40L-03	40	544135	45952	11,84
Levapren 400	40	251080	14289	17,57
Levapren 450	45	241830	16655	14,52
Levapren 500	50	224720	15590	14,41
Levapren 600	60	223210	20903	10,68
Levapren 650	65	273220	20893	13,08
Levapren 700	70	246760	25319	9,75
Levapren 800	80	305510	26483	11,54
Levapren 900	90	344520	19991	17,23
Polyvinylacetat	100	87125	11924	7,31

Das Molekulargewicht der verwendeten Materialien wurde mit Hilfe von Gelpermeationschromatographie (GPC) bei der Currenta GmbH ermittelt. Die Werte wurden über eine Polystyrol- Eichung bestimmt.

## 3.2 Verwendete Geräte und Methoden

### 3.2.1 DSC

Hersteller: TA Instruments

Gerät: DSC Q200

Tzero<sup>TM</sup>- Sensortechnologie

Maximale Heizrate: 200 K/min

Maximale Starttemperatur für Kühlung: 550 °C

Spülgas: Stickstoff

Tabelle 6 Grenzen der Kühlraten für die DSC

Kühlrate		zu tieferer Temperatur.
[K/min]	[K/s]	[°C]
100	1,67	200
50	0,83	0
20	0,33	-100
10	0,17	-150
5	0,08	-165
2	0,03	-180

### Probenvorbereitung

Zur Probenpräparation werden die meist granulierten Polymere in dünne Scheiben geschnitten, anschließend in eine Tzero<sup>TM</sup>- Aluminium- Pfanne gegeben und mit dem entsprechenden Aluminiumdeckel verschlossen. Um ein Aufplatzen des Deckels durch entstehenden Druck zu verhindern wird dieser mit einer Nadel vor dem Verschließen von außen punktiert.

### Standardmessungen

Bei der Standardmessung mit dem DSC wird die Probe mit 10 K/min aufgeheizt und abgekühlt, wobei zwischen den Kühl- und Heizschritten die Temperatur für 2 min gehalten wird (Abb. 15). Das Halten der Temperatur dient bei hohen Temperaturen dazu die Schmelze zu equilibrieren und bei tiefen Temperaturen wird das DSC ins thermische Gleichgewicht gebracht. Allgemein wird die Probe und das Messgerät ins thermische Gleichgewicht gebracht.

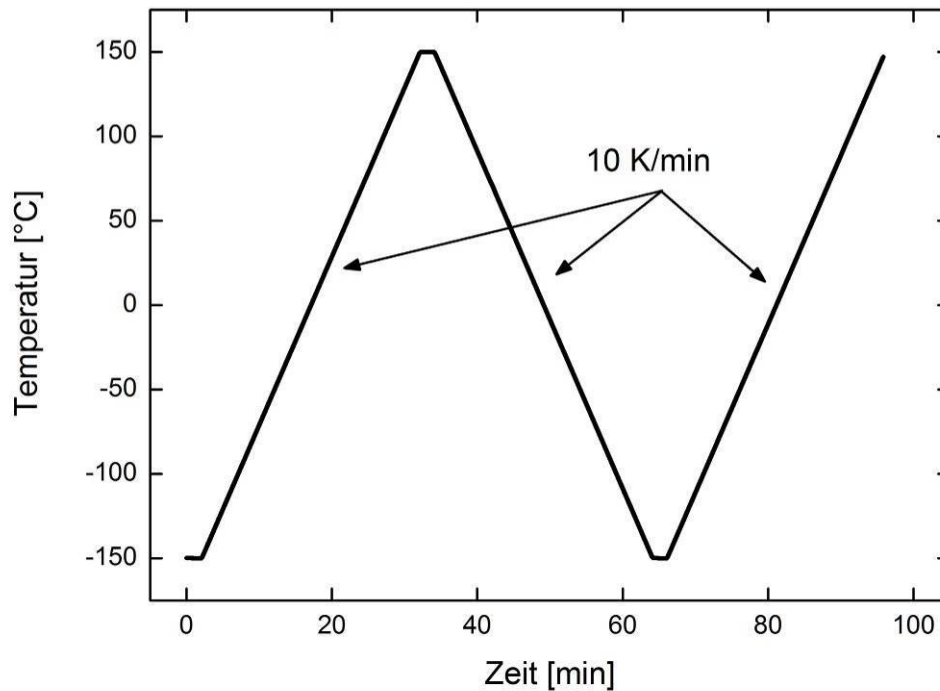


Abb. 15 Temperaturprogramm für Standard DSC- Messungen (10 K/min)

Mit Hilfe dieser Methode werden die Glasübergangstemperatur, die Schmelztemperatur und die Kristallisationstemperatur bestimmt. Wichtig ist dafür, dass die Probe in einem geeigneten Temperaturbereich untersucht wird.

Bei der Methode kann auch die Aufheiz- und Abkühlrate geändert werden um die charakteristischen Temperaturen bei entsprechend anderen Raten zu bestimmen.

### Isotherme Messungen

Die Probe wird bei der isothermen Messung zunächst auf eine Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur aufgeheizt und für 10 min auf dieser Temperatur gehalten. Dies stellt sicher dass die Probe vollständig geschmolzen ist und sich gut im Tiegel verteilt hat, was zu einer möglichst großen Kontaktfläche führt. Im Anschluss wird die Probe mit 30 K/min auf die Temperatur gekühlt bei der sie isotherm gemessen werden soll. Im Anschluss an die isotherme Phase wird die Probe wieder mit 30 K/min auf die Ausgangstemperatur gekühlt (Abb. 16).

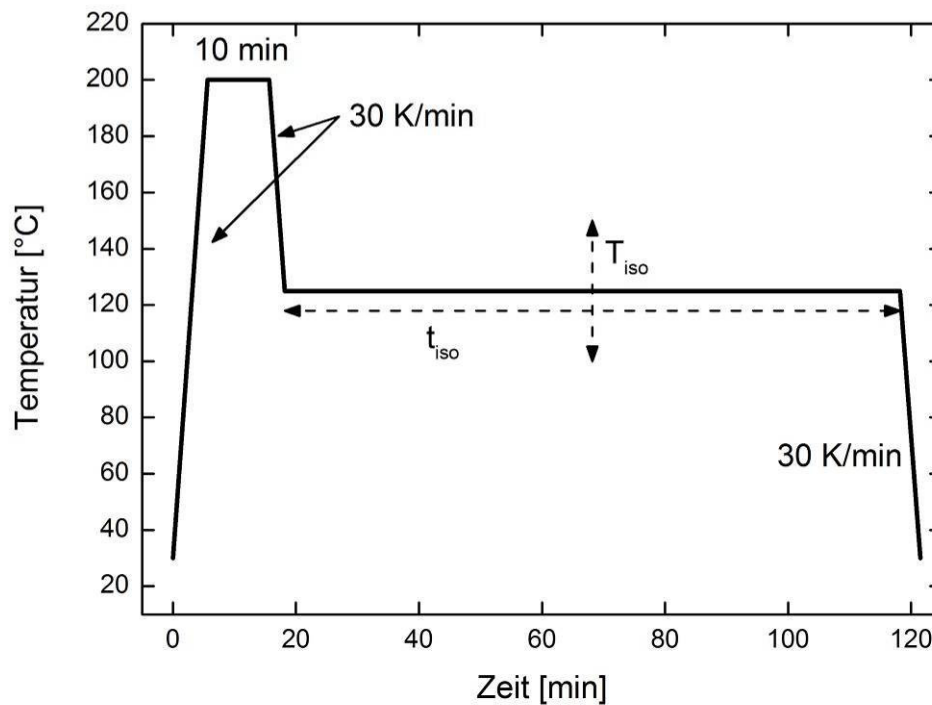


Abb. 16 Temperaturprogramm für isotherme DSC- Messungen

Die isotherme Messung dient der zeitlichen Untersuchung der Kristallisation bei verschiedenen Temperaturen. Hierzu wird die Temperatur bei der isotherm gemessen wird variiert. Des Weiteren wird die Zeit variiert, in der isotherm gemessen wird, da je nach Probe und Temperatur die Kristallisation unterschiedlich lange dauert.

### 3.2.2 Nanokalorimeter

Hersteller: Mettler Toledo

Gerät: Flash- DSC 1

Maximale Heizrate: 2400000 K/min

Maximale Kühlrate: 240000 K/min

Temperaturbereich: -100 °C bis 500 °C

Spülgas: Stickstoff

Spülgasstrom: 40 ml / min

### Probenpräparation

Bei der Probenpräparation für die Flash- DSC 1 werden zunächst kleine Stücke (< 1 mm im Durchmesser) aus einem Granulat Korn des Probematerials mit Hilfe eines Skalpells geschnitten. Hierbei war zu beachten das die Stücke möglichst aus dem Mittelpunkt des Granulat korns stammen und nicht vom Rand des Korns.

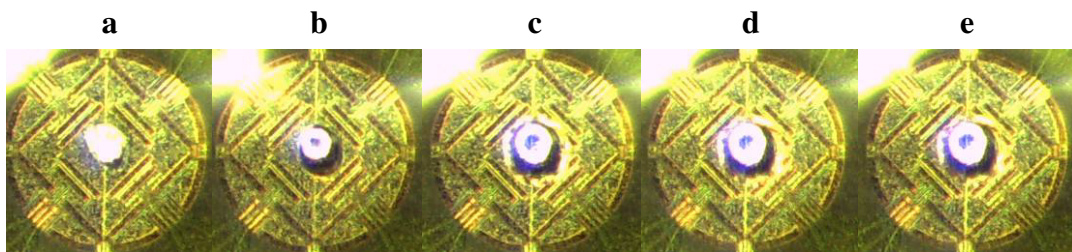


Anschließend werden die Stücke auf einen Objektträger gegeben und unter dem Mikroskop weiter mit einem Skalpell zerkleinert bis Stücke vorhanden sind, die klein genug sind, um sie auf dem Chipsensor zu platzieren. Hierbei sollte die Dicke der Probe  $20\ \mu\text{m}$  nicht überschreiten.

Nach Auswahl eines geeigneten Stücks wird es mit Hilfe eines Haars auf den Chip umgesetzt. Hierbei ist zu beachten, dass das Stück möglichst mittig auf dem Chipsensor platziert werden soll.

Im Anschluss muss die Probe auf dem Chip aufgeschmolzen werden um diese auf dem Chipsensor zu fixieren, hierzu wird die Probe mit  $1\ \text{K/s}$  auf eine Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur des Probematerials erhitzt ( $210\ ^\circ\text{C}$ ) und im Anschluss mit  $100\ \text{K/s}$  wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

Um die Kontaktfläche zwischen Probe und Chipsensor zu vergrößern wird die Probe nun noch weitere male aufgeschmolzen, dabei wird die Probe so oft mit  $1\ \text{K/s}$  aufgeheizt und abgekühlt bis sich die Probe optisch nicht mehr verändert (Abb. 17)



**Abb. 17** Veränderung einer Probe über den Aufschmelzprozess (a: Probe auf Chipsensor, b: Probe nach erstem Aufschmelzen, c-e: Probe nach mehrfachem Aufschmelzen)

Messungen sollten erst durchgeführt werden wenn nach dem beschriebenen Verfahren vorgegangen wurde und die Probe optimal vorbereitet wurde.

### **Bestimmung der Probenmasse**

Zur Bestimmung der Masse ( $m$ ) von Flash- DSC- Proben wird zunächst eine Probe mit bekannter Masse in der DSC gemessen, hierzu wird die Probe im ersten Schritt geschmolzen und mit einer definierten Kühlrate (z.B.  $50\ \text{K/min}$ ) abgekühlt. Im zweiten Schritt wird die Probe mit einer definierten Heizrate (z.B.  $50\ \text{K/min}$ ) aufgeheizt und erneut geschmolzen. Der nun entstehende Schmelzpeak wird ausgewertet und die spezifische Schmelzenthalpie ( $\Delta h_m$ ) bestimmt.

Um im Anschluss Die Masse der Flash- DSC- Probe zu bestimmen muss diese auch zunächst geschmolzen und mit einer definierten Kühlrate abgekühlt werden (z.B.  $1\ \text{K/s}$ ), hierbei sollte die Kühlrate in etwa der der DSC entsprechen um eine möglichst gleich Kristallstruktur zu erzeugen. Die Probe wird dann erneut aufgeheizt und die Schmelzenthalpie ( $\Delta H_m$ ) auf dem Schmelzpeak ermittelt. Dieses Aufschmelzen erfolgt auch mit einer möglichst ähnlichen Heizrate wie es in der DSC durchgeführt wurde (z.B.  $1\ \text{K/s}$ ).

Die Masse der Flash- DSC- Probe lässt sich nun über folgende Formel berechnen [Sch12]:

$$m = \frac{\Delta H_m}{\Delta h_m}$$

Die Masse der Flash- DSC- Proben wird üblicherweise in ng angegeben.

### Messungen bei verschiedenen Aufheizraten

Bei den Messungen mit verschiedenen Aufheizraten wird die Probe zunächst aufgeheizt mit einer Heizrate die von 5 K/s bis 30000 K/s variiert wird. Im Anschluss wird die Probe mit 100 K/s bzw. 4000 K/s auf die Ausgangstemperatur gekühlt und erneut mit einer Heizrate von 5 K/s bis 30000 K/s aufgeheizt. Im letzten Schritt wird die Probe wieder mit 100 K/s bzw. 4000 K/s auf die Ausgangstemperatur gekühlt. Zwischen den Wechseln von Aufheizung und Abkühlung wird die Probe jedes Mal für 0,1 s isotherm gehalten um plötzliche Wechsel zwischen Aufheiz- und Abkühlrate zu vermeiden (Abb. 18).

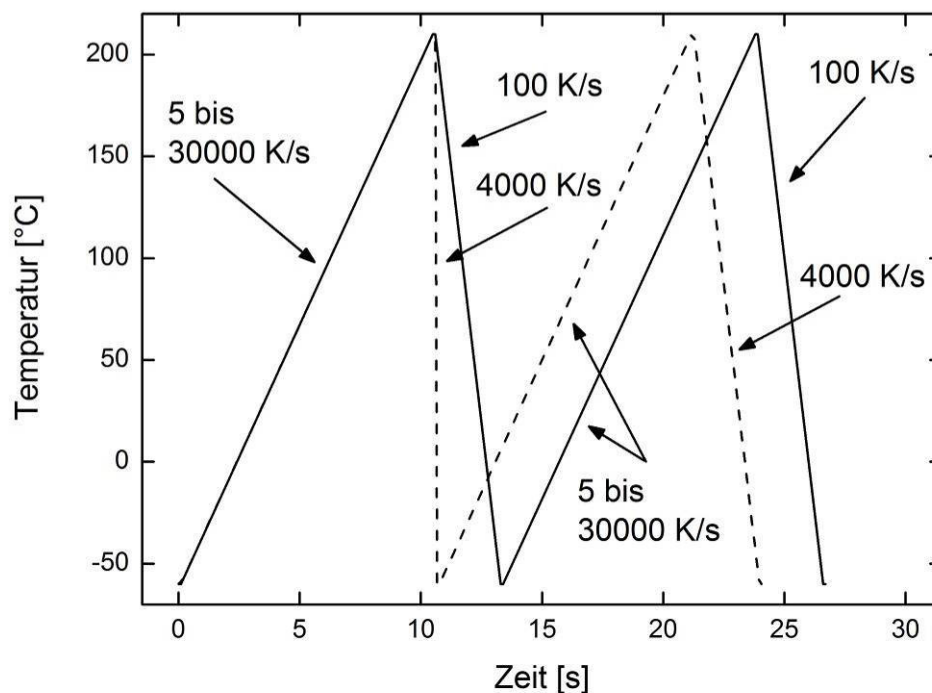


Abb. 18 Temperaturprogramm für Messungen mit verschiedenen Aufheizraten

Mit der Messung bei verschiedenen Aufheizraten soll die Abhängigkeit der Schmelztemperatur von der Heizrate untersucht werden. Es wird immer die zweite Aufheizung zur Auswertung verwendet, da diese eine definierte thermische Vorgeschichte hat und somit auch der unterschied zwischen der vorherigen Abkühlung mit 100 K/s bzw. 4000 K/s untersucht werden kann.

### Messungen bei verschiedenen Abkühlraten

Zunächst wird die Probe bei der Messung mit verschiedenen Abkühlraten mit 100 K/s aufgeheizt, woraufhin sie wieder mit Heizraten von 0,5 K/s bis 30000 K/s auf die Ausgangstemperatur abgekühlt wird. Der Vorgang wird im Anschluss erneut durchgeführt um Kurven vergleichen zu können (Abb. 19).

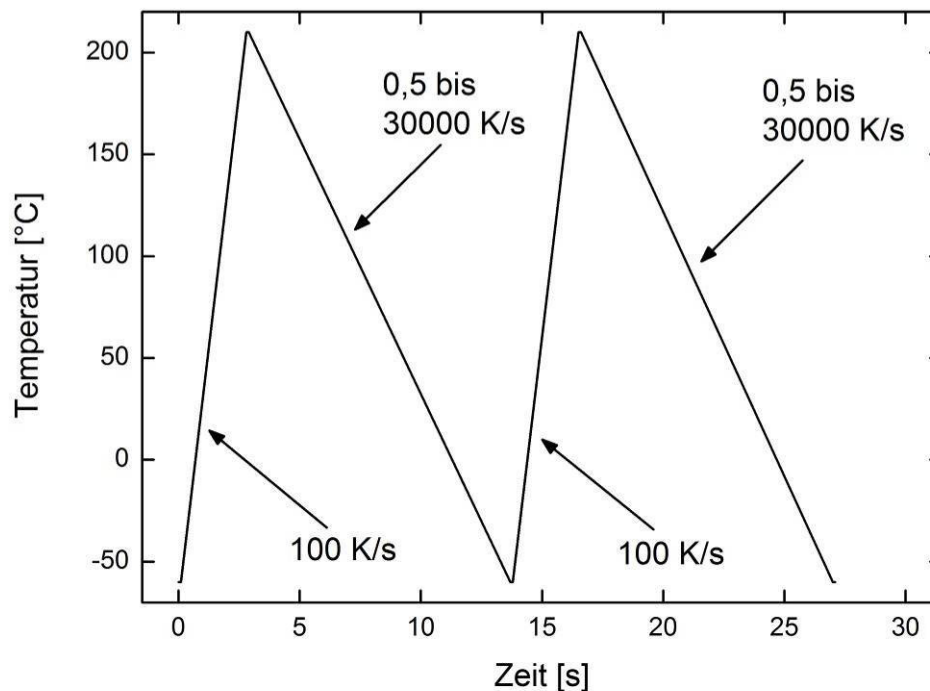


Abb. 19 Temperaturprogramm für Messungen mit verschiedenen Abkühlraten

Die Messung bei verschiedenen Abkühlraten dient der Untersuchung des Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die Kristallisationstemperatur. Außerdem kann mit dieser Methode untersucht werden, wie sich der Schmelzprozess verändert bei vorheriger Abkühlung mit verschiedenen Kühlraten.

### Isotherme Messungen

Die isotherme Messung mit der Flash DSC 1 ist der isothermen Messung mit der DSC sehr ähnlich, allerdings wird hier vor der eigentlichen Messung anders verfahren. Die Probe wird zunächst mit 100 K/s aufgeheizt, abgekühlt und erneut aufgeheizt, dies dient der Überprüfung ob sich die Probe über den Zeitraum verschiedener Messungen verändert und um der Probe eine definierte thermische Vorgeschichte zu geben. Im Anschluss wird die Probe mit 4000 K/s auf die Temperatur gebracht bei der isotherm gemessen wird und eine bestimmte Zeit auf dieser Temperatur gehalten. In diesem isothermen Segment wurde die Samplingfrequenz auf den Maximalwert (10 kHz) gesetzt, um möglichst viele Datenpunkte

zu erhalten. Im letzten Schritt wird die Probe von der Temperatur der isothermen Messung wieder mit 100 K/s auf die Ausgangstemperatur gekühlt (Abb. 20).

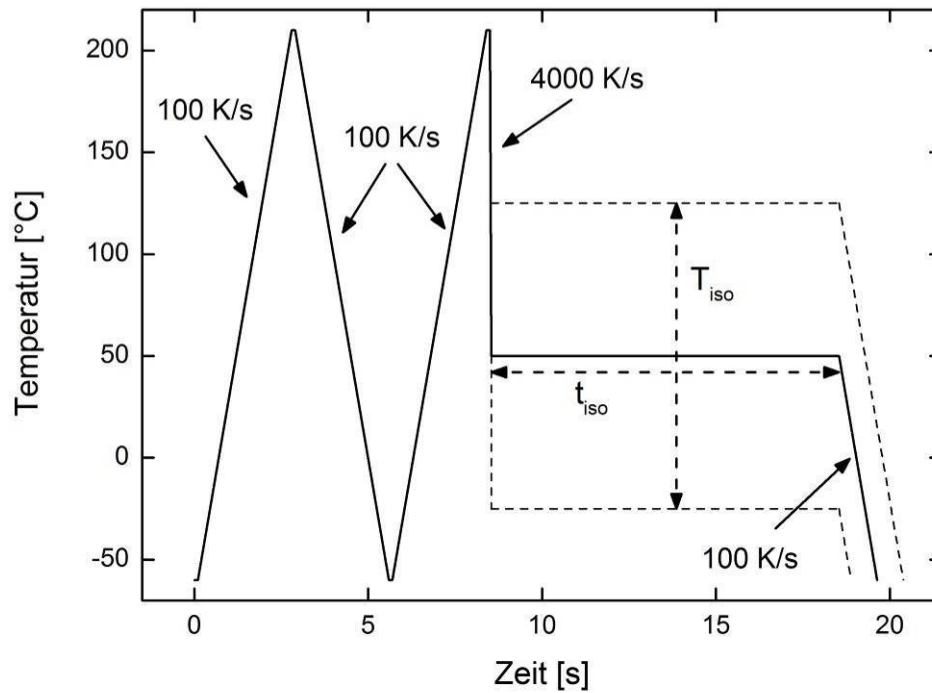


Abb. 20 Temperaturprogramm für isotherme Messungen

Die isotherme Messung stellt eine Methode für die zeitliche Untersuchung der Kristallisation, die Kristallisationskinetik, dar. Bei dieser Methode wird die Temperatur und Zeit der isothermen Messung variiert und entsprechend für jede Probe bzw. Messung angepasst.

Des Weiteren kann die Abkühlkurve nach der isothermen Messung (100 K/s) mit der Abkühlkurve vor der isothermen Messung (100 K/s) verglichen werden um sicherzustellen das die Kristallisation vollständig in der isothermen Phase erfolgt ist (Abb. 21).

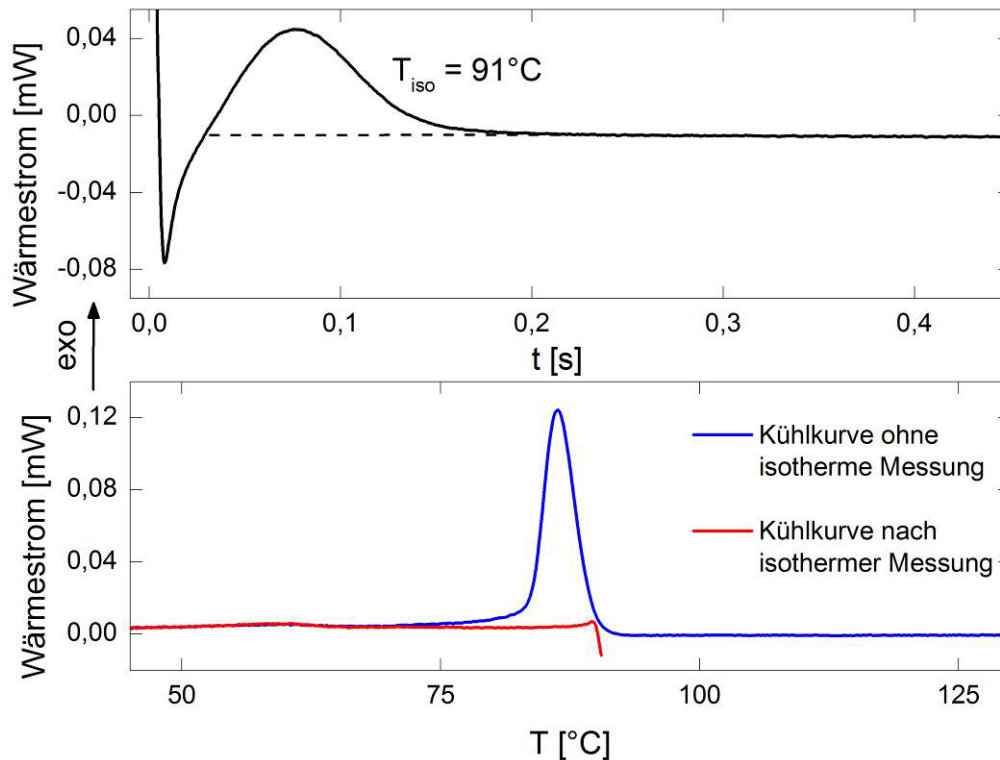


Abb. 21 oben: isotherme Messkurve (Polyethylen) unten: zugehörige Kühlkurven ohne und nach der isothermen Messung

### 3.2.3 DMA

Hersteller: Mettler Toledo

Gerät: DMA SDTA861<sup>e</sup>

Frequenzbereich: bis 1000 Hz

Temperaturbereich: -100 °C bis 350 °C

#### Probenvorbereitung

Zur Probenvorbereitung wird das Probenmaterial (hier in Granulatform) in eine Presse gegeben und aufgeschmolzen. Nach vollständigem Aufschmelzen wird ein Druck von 150 bar aufgegeben, im Anschluss wird die Temperaturregelung abgeschaltet und die Probe kühlt unter Druck auf Raumtemperatur.

Aus der entstandenen Platte (Dicke  $d \sim 1 \text{ mm}$ ) werden die kreisrunden Prüfkörper (Durchmesser  $\sim 4 \text{ mm}$ ) ausgestanzt.

## Messmethode

Modus: Scherung

Bei dem Modus Scherung werden zwei Probekörper symmetrisch zwischen drei Platten eingespannt. Die Scherung erfolgt über eine oszillierende Bewegung der mittleren Platte (Abb. 22) [Ehr03].

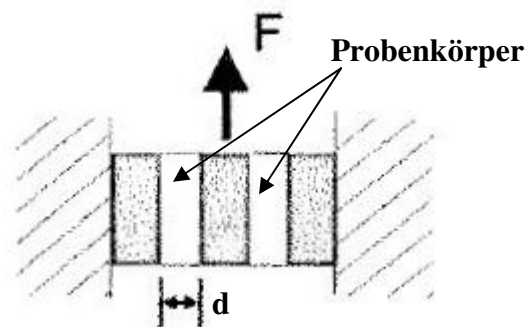


Abb. 22 schematischer Aufbau der DMA- Scherung [Ehr03]

Vor der Messung wird die Probendicke  $d$  gemessen.

Temperaturbereich:  $-80\text{ °C}$  bis  $150\text{ °C}$

$\Delta T = 1\text{ K/min}$

Kraftamplitude  $F$ :  $0,5\text{ N}$

Wegamplitude:  $2\text{ }\mu\text{m}$

### 3.2.4 Kurvenauswertung

Bei den auszuwertenden Kurven aus DSC, Flash- DSC und DMA werden zwei verschiedene Signalarten ausgewertet: zum einen Stufen im Kurvenverlauf und zum anderen Peaks. Die Auswertung von Stufen dient der Bestimmung der Glasübergangstemperatur und der Änderung der spezifischen Wärmekapazität ( $\Delta c_p$ ) bei DSC- Kurven. Die Auswertung von Peaks wird für die Bestimmung der Glasübergangstemperatur bei DMA- Kurven (Verlustmodul) und für die Bestimmung von Kristallisations- und Schmelztemperaturen bei DSC- und Flash- DSC- Kurven.

#### Stufenauswertung

Bei der Auswertung von Stufen wird damit begonnen die Basislinie vor und hinter der Stufe über diese hinaus zu extrapolieren (Abb. 23). Im Anschluss wird eine Tangente an die Stufe angelegt, an den Schnittpunkten der Basislinien und der Tangente befindet sich der extrapolierte Anfangs- und Endpunkt der Stufe, diese werden als On- und Offset bezeichnet.

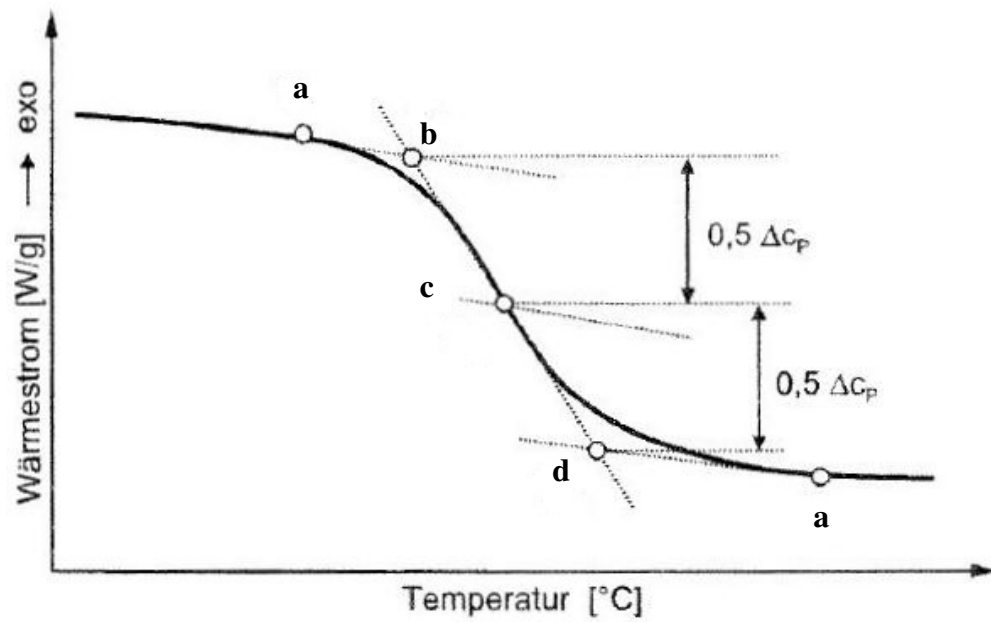


Abb. 23 Beispiel für eine Stufenauswertung anhand einer DSC- Kurve (a = Basislinie, b = Onset, c = Glasübergangstemperatur, d = Endset) [Ehr03]

Die Differenz im Wärmestrom zwischen on- und Offset ist im Fall der DSC die Änderung der spezifischen Wärmekapazität ( $\Delta c_p$ ) am Glasübergang. Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur wird der Punkt auf der Messkurve markiert, der auf halber Höhe zwischen On- und Offset liegt.

## Peakauswertung

Unter einem Peak versteht man eine meist symmetrische Spitze in einer Messkurve, die von einer Basislinie ausgeht und auch wieder auf der Basislinie endet (Abb. 24).

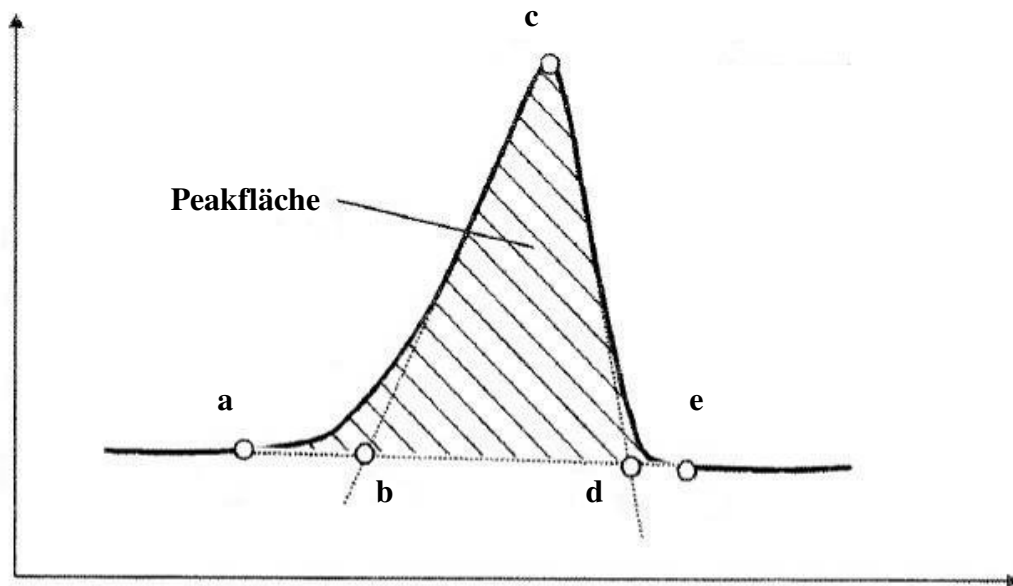


Abb. 24 allgemeine Peakauswertung (a = Anfangspunkt, b = Onset, c = Peakmaximum, d = Endset, e = Endpunkt) [Ehr03]

Zur Auswertung eines Peaks wird zunächst die Basislinie extrapoliert, die durch Anfangs- und Endpunkt des Peaks begrenzt ist. Im Anschluss werden zwei Tangenten an den Peak angelegt. Die Schnittpunkte mit der Basislinie sind extrapolierte Anfangs- und Endpunkte, und werden als On- und Offset bezeichnet. Als Peakmaximum wird der Punkt auf der Kurve bezeichnet, der am weitesten von der Basislinie entfernt ist.



## 4 ERGEBNISSE & DISKUSSION

### 4.1 Bestimmung der Flash- DSC- Probenmassen

Die Bestimmung der Flash- DSC- Probenmassen wurde mit Hilfe der in Kap. 3.2.2 beschriebenen Methode durchgeführt.

Die Ergebnisse der Massenbestimmungen zeigen eine sehr starke Streuung obwohl die Proben sich vom mikroskopischen Eindruck her nicht stark in der Größe unterscheiden. (Tabelle 6) Aus diesem Grund werden die ermittelten Massen auch nicht weiter verwendet.

**Tabelle 7 Ergebnisse der Flash- DSC Massenbestimmungen**

<b>Material</b>	<b>Probenmasse [ng]</b>
iPP 2	341
PE	33
9 % VAc Escorene	54
20 % VAc Escorene	178
30 % VAc Escorene	2251
40 % VAc Escorene	unbekannt
40 % VAc Elvax	533
40 % VAc Levapren	unbekannt
50 % VAc Levapren	1696

Der Grund für diese Ergebnisse liegt in der Messung der Schmelzenthalpie mit der Flash-DSC. Diese ist bei sehr langsamen Heizraten sehr unzuverlässig und teilweise ist auch kein Peak (wie bei 40 % VAc Escorene und Levapren) sichtbar.

Eine Empfehlung für eine Erneute Durchführung wäre, die Heizrate der Flash- DSC auf eine für die Flash- DSC übliche Heizrate zu erhöhen (z.B. 100 K/s). Mit einer solchen Heizrate sollte der Schmelzpeak bei allen Proben gut sichtbar und zuverlässig auswertbar sein.

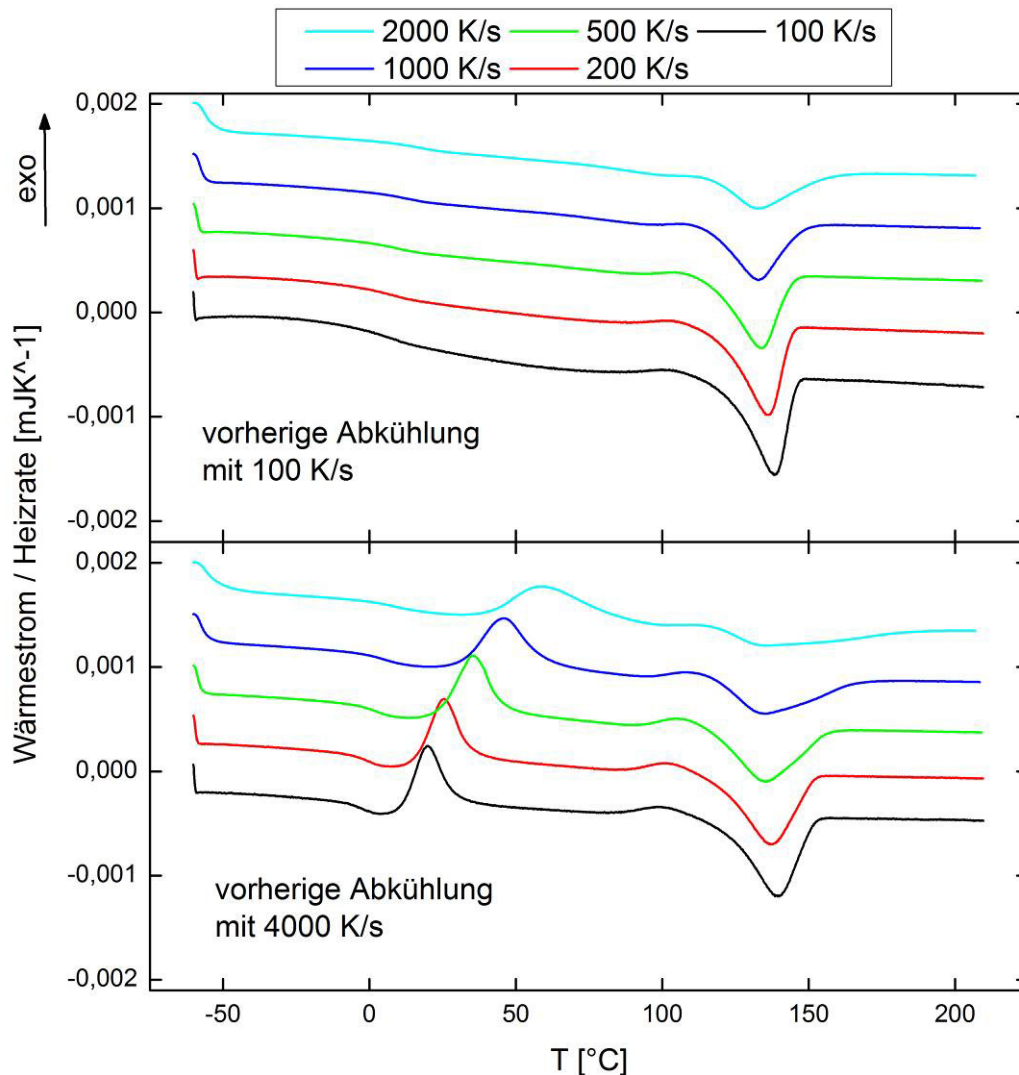
### 4.2 Ergebnisse der Versuche an isotaktischem Polypropylen (iPP)

Die Experimente an isotaktischem Polypropylen wurden mit dem in Kap. 3.1.1 aufgeführten Material durchgeführt.

#### 4.2.1 Messungen bei verschiedenen Aufheizraten

Für die Messungen an iPP bei verschiedenen Aufheizraten wurde die in Kap. 3.2.2 beschriebene Methode verwendet, wobei Aufheizraten von 5 K/s bis 30000 K/s verwendet wurden. Allerdings zeigen lediglich die Versuche mit bis zu 4000 K/s auswertbare Peaks, da diese bei höheren Aufheizraten immer flacher werden (Abb. 25) und somit bei höheren

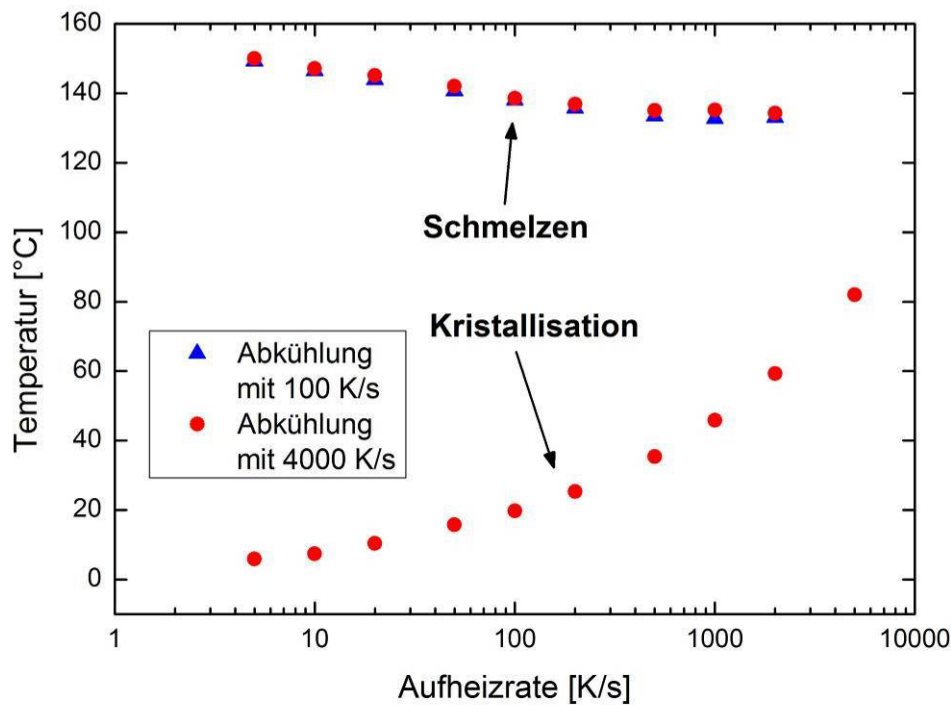
Aufheizraten keine Peaks mehr sichtbar sind. Die Peaks werden immer flacher, da die Masse der Probe hier zu groß war um verlässlich bei so hohen Heizraten zu messen. Dadurch entsteht ein Temperaturgradient in der Probe und die einzelnen Bereiche der Probe schmelzen nacheinander. Dies zeigt sich in einem verschmieren des Peaks. Es ist auch erkennbar das der Onset der Peaks bei etwa denselben Temperaturen liegt was diese Aussage bestätigt.



**Abb. 25 Heizkurven von iPP bei ausgewählten Heizraten und vorheriger Abkühlung bei 100 K/s bzw. 4000 K/s**

In den Messkurven ist zunächst bei knapp unter  $0^{\circ}\text{C}$  eine Stufe erkennbar, die als Glasübergang interpretiert wird. Ein Glasübergang bei etwa  $0^{\circ}\text{C}$  ist typisch für Polypropylen [Bau07]. Der Glasübergang wird mit steigender Heizrate immer flacher, bis er nicht mehr sichtbar ist.

Bei der Betrachtung der Messkurven bei denen vor der Aufheizung mit 100 K/s Abgekühlt wurde zeigte sich bei ca.  $140^{\circ}\text{C}$  ein endothermer Schmelzpeak, der sich mit steigender Aufheizrate zu kleineren Temperaturen verschiebt (Abb. 26). Die Verschiebung zu kleineren Temperaturen bei größeren Heizraten ist damit zu erklären, dass das Polymer eine sehr hohe und schnelle Energiezufuhr erfährt, wodurch das Polymer früher schmilzt.



**Abb. 26** Schmelz- und Kristallisationstemperaturen von iPP bei vorheriger Abkühlung mit 100 K/s bzw. 4000 K/s

Der Schmelzpeak ist auch sichtbar bei vorheriger Abkühlung mit 4000 K/s, allerdings ist hier zusätzlich noch ein exothermer Kristallisationspeak bei ca. 120 °C sichtbar, der sich mit steigender Aufheizrate zu höheren Temperaturen verschiebt. Dieser Kristallisationspeak zeigt, dass es möglich ist die Probe bei 4000 K/s Abkühlrate so schnell zu kühlen, dass keine Kristallisation erfolgt und die Probe auch bei tiefen Temperaturen amorph ist. Die hier präsentierten Messergebnisse stimmen sehr gut mit den in [Sch12] veröffentlichten Daten überein.

#### 4.2.2 Messungen bei verschiedenen Abkühlraten

Die Messungen bei verschiedenen Abkühlraten wurden mit der in Kap. 3.2.1 beschriebenen Methode für die Flash- DSC und der Standardmessung für die DSC (Kap. 3.2.1) durchgeführt. Hierbei wurde die Abkühlrate von 10 K/min bis 80 K/min bei der DSC und von 5 K/s bis 30000 K/s bei der Flash- DSC variiert. Wie auch bei den Messungen mit verschiedenen Aufheizraten waren Messungen oberhalb von 4000 K/s Ergebnislos, da keine Peaks sichtbar waren bzw. zu flach waren um sie auszuwerten (Abb. 27).

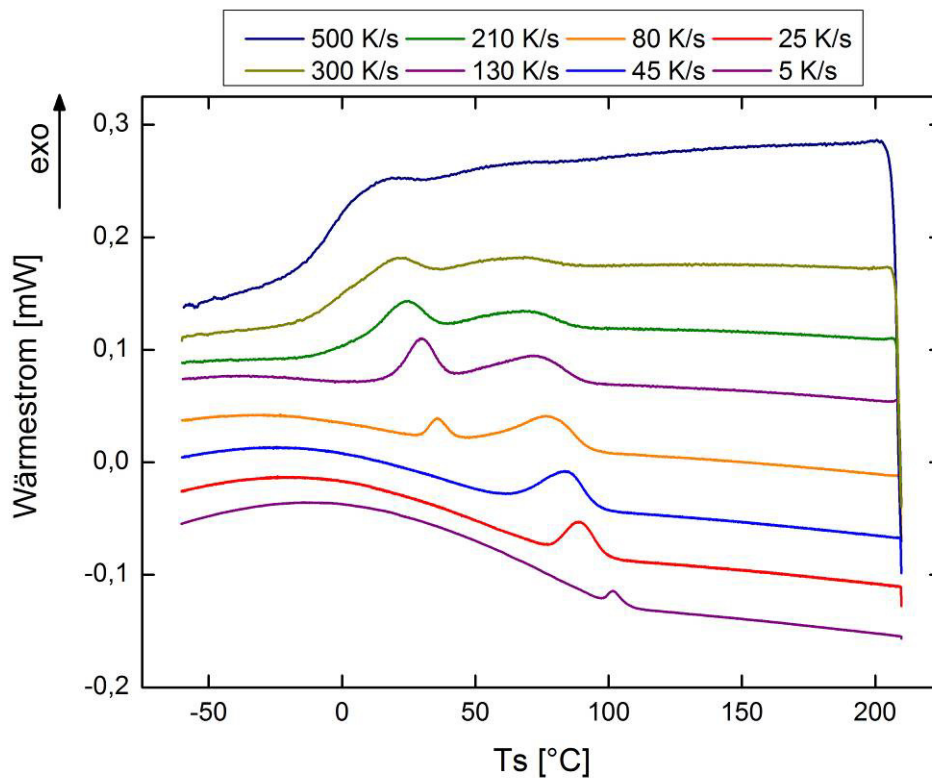


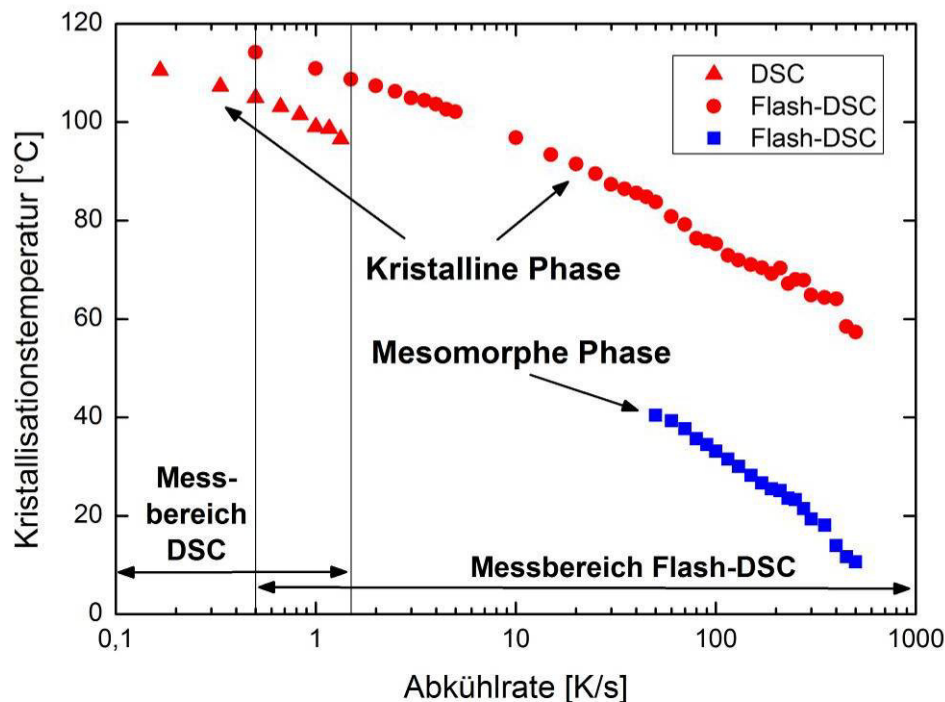
Abb. 27 Flash- DSC- Kühlkurven von iPP bei ausgewählten Kühlraten

Das flacher werden der Peaks bei höheren Kühlraten hängt auch hier damit zusammen das die Probenmasse zu groß war für die Entsprechenden Raten.

Die Krümmung der Basislinie bei kleinen Kühlraten ist mit den in [Sch12] beschriebenen Effekten zu erklären. Hierbei entstehen Spannungen in der Probe, die sich aufgrund des Kontakts zum Sensor auf diesen auswirken. Dieser Drift wird meist von thermischen Effekten wie dem Glasübergang oder der Kristallisation eingeleitet.

Bei Betrachtung der Flash- DSC- Kurven ist bei einer Kühlrate von 5 K/s ein exothermer Kristallisationspeak bei etwa 115 °C sichtbar. Dieser verschiebt sich mit zunehmender Kühlrate zu niedrigeren Temperaturen und wird gleichzeitig immer flacher bis er nicht mehr sichtbar ist (siehe Kühlkurve mit 500 K/s). Ab einer Kühlrate von 50 K/s ist ein zweiter Kristallisationspeak bei etwa 40 °C sichtbar, der sich, wie auch der erste Kristallisationspeak, mit steigender Kühlrate zu niedrigeren Temperaturen verschiebt (Abb. 28).

Es ist bekannt dass es sich bei dem zweiten Peak, der bei einer niedrigeren Temperatur auftritt, um die Bildung einer mesomorphen Phase handelt [Mil09]. Die Bildung einer mesomorphen Phase tritt erst bei starker Unterkühlung auf, weshalb der Peak erst ab einer Kühlrate von 50 K/s sichtbar ist. Die Existenz einer mesomorphen Phase wurde außerdem mit Hilfe von Weitwinkelröntgenstreuung (WAXS) in [Gra05] bestätigt.



**Abb. 28** Kristallisationstemperaturen der kristallinen und der mesomorphen Phase von iPP gemessen mit DSC und Flash- DSC

In Abb. 28 zeigen die DSC- Kurven ein ähnliches Bild. Der Kristallisationspeak verschiebt sich mit steigender Kühlrate zu niedrigeren Temperaturen. Allerdings überschneiden sich die Peaktemperaturen im gemeinsamen Kühlratenbereich nicht so wie es zu erwarten wäre. Die Kristallisationstemperaturen, die im gemeinsamen Kühlratenbereich mit Flash- DSC gemessen wurden, liegen ca. 10 °C höher als die mit DSC gemessenen Temperaturen. Die Datenpunkte sollten sich eigentlich überschneiden.

Der Grund für diese Abweichung liegt allem Anschein nach in den Ergebnissen der Flash-DSC. Eine Vergleichsmessung an Indium zeigt bei einer DSC- Messung mit 50 K/min einen Schmelzpunkt von 157 °C, wohingegen eine Flash- DSC- Messung bei 1 K/s (60 K/min) einen Schmelzpunkt von 148 °C zeigt. Es ist bekannt das Indium im Bereich von 156 °C bis 157 °C seinen Schmelzpunkt hat [Wag09], daher liegen der mit der Flash-DSC ermittelte Schmelzpunkt ca. 10 °C zu tief.

Da im Prinzip jeder Chipsensor die gesamte DSC- Technik enthält, wäre es notwendig jeden Chipsensor einzeln zu kalibrieren. Hierzu müsste nach der Durchführung aller notwendigen Messungen ein Stück Indium auf die Referenzseite jedes Chips aufgebracht werden um den Schmelzpunkt zu messen. Mit Hilfe der Differenz des Indium-Schmelzpeaks zwischen der DSC- und der Flash- DSC- Messung wäre eine Korrektur möglich und die Temperaturen könnten verlässlich bestimmt werden. Außerdem könnten auch eine unterschiedliche Probenpräparation und ein anderes DSC- Gerät Gründe für den Versatz sein.

Ein weiterer Grund kann auch in der DSC liegen, hierbei wurde keine Kühlüberprüfung durchgeführt, nach [Neu06] sind die Kühlkurven in diesem Fall anzuzweifeln.

Ein vergleichbares Bild wurde bereits in [San06] beobachtet. Bei den von *De Santis* und *Adamovsky et al.* veröffentlichten Daten zur isothermen Kristallisation von iPP unterscheiden sich die Ergebnisse in den Temperaturen und dem Abfall der Werte mit steigender Kühlrate (d.h. der Steigung). Ein möglicher Grund für dieses Verhalten sind die verwendeten Materialien. Diese zeigen Unterschiede in der Molmasse, was zu einem unterschiedlichen Kristallisationsverhalten führen kann. Das von *De Santis et al.* verwendete Material ( $M_w = 376000 \text{ g/mol}$ ,  $M_n = 56000 \text{ g/mol}$ ) weist eine breitere Molekulargewichtsverteilung auf als das hier verwendete Material ( $M_w = 340000 \text{ g/mol}$ ,  $M_n = 97000 \text{ g/mol}$ ). Allerdings wird auch ein Versatz der Werte zwischen DSC- und Flash- DSC- Daten festgestellt bei Extrapolation der Werte, wie er auch in Abb. 28 auftritt. Auch der Hersteller der Flash- DSC führte diese Experimente durch [Met10]. Bei den dort gezeigten Ergebnissen überschneiden sich jedoch die Messbereiche der Kühlrate und auch die Ergebnisse zeigen keinen Versatz des Kristallisationspeaks beim Vergleich der DSC- und Flash- DSC- Daten. *Cavallo et al.* [Cav12] führten ebenfalls Experimente an iPP durch. Auch hier überschneiden sich die DSC- und Flash- DSC- Daten.

### 4.2.3 isotherme Messungen

Die isothermen Messungen wurden nach den entsprechenden Methoden mit DSC (Kap. 3.2.1) und Flash- DSC (Kap. 3.2.2) durchgeführt.

Im Allgemeinen zeigt sich bei diesen Messungen abhängig von der Temperatur bei der isotherm gemessen wird ( $T_{\text{iso}}$ ) eine unterschiedliche Peakbreite, Peakhöhe und Peakposition wodurch sich entsprechend des Peakmaximums unterschiedliche Kristallisationszeiten ergeben (Abb. 29). Die bei etwa 0 s zu sehende senkrechte Linie stammt von der Einstellung der Temperatur. Erst nach diesem Prozess beginnt die eigentliche Messung.

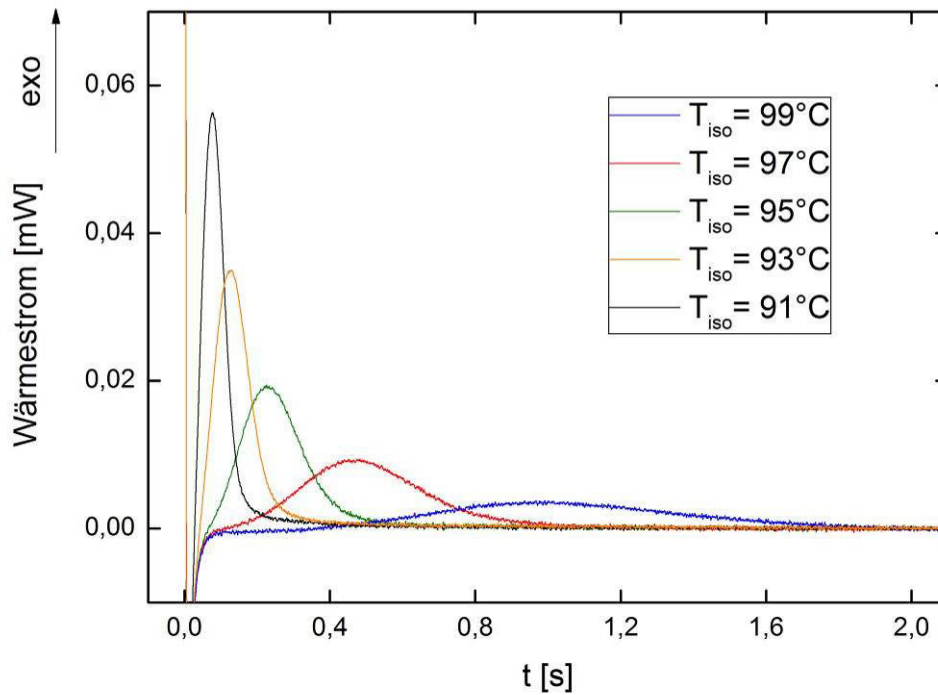


Abb. 29 ausgewählte isotherme Flash- DSC- Messkurven von Polyethylen

Bei den isothermen Messungen mit der konventionellen DSC zeigt sich ein anderes Verhalten als bei den aus der Literatur bekannten Werten [Sil07], siehe Abb. 30. Insbesondere ergibt sich eine andere Steigung im Verlauf der Kristallisationszeit gegen die isotherme Temperatur. Dieses unterschiedliche Verhalten kann damit begründet werden, dass das in dieser Arbeit untersuchte Material nicht identisch ist mit dem in der Literatur verwendeten. Die Materialien unterscheiden sich in dem Molekulargewicht und der Molekulargewichtsverteilung [Sil07]. Des Weiteren kann der Unterschied auch damit begründet werden, dass unter Umständen ein anderes Gerät mit einem anderen Messprinzip verwendet wurde (vergleich in Kap. 2.2).

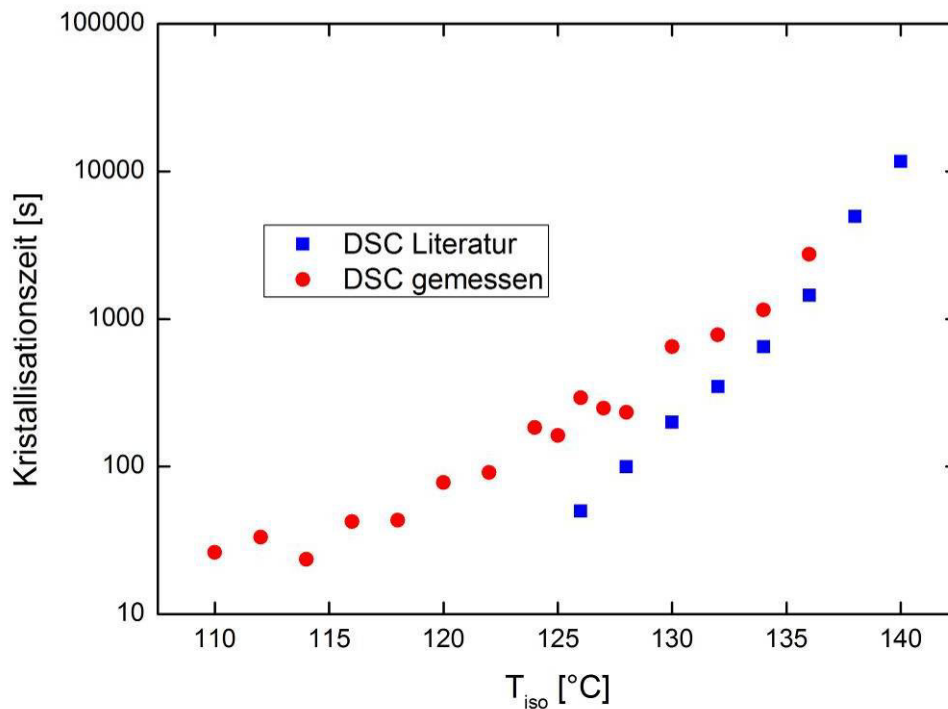


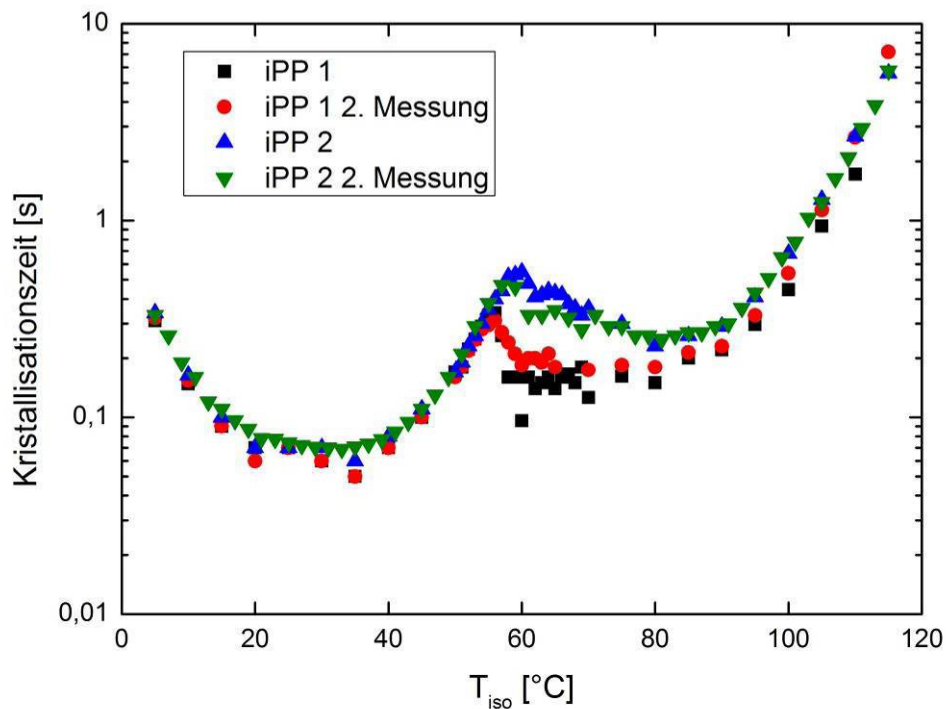
Abb. 30 isotherme Kristallisation von iPP gemessen mit DSC

Eine große Streuung der Kristallisationszeiten wurde bereits in [San07] diskutiert. *De Santis et al.* beobachteten teilweise starke Unterschiede im Anstieg der Kristallisationszeit mit höheren isothermen Temperaturen.

Die isothermen Messungen an iPP mit dem Flash- DSC wurden mit zwei Proben durchgeführt, die unterschiedlich vorbehandelt wurden. Die erste Probe (iPP 1) wurde lediglich einmal auf den Chipsensor aufgeschmolzen bevor die Messungen durchgeführt wurden. Die zweite Probe (iPP 2) wurde mehrmals aufgeschmolzen um das Polymer besser auf dem Chipsensor zu verteilen und die Kontaktfläche zu vergrößern. Des Weiteren wurden die Messungen bei beiden Proben zweimal durchgeführt.

Im Allgemeinen zeigt sich zwischen den einzelnen Proben und Messungen im Bereich von 55 °C bis 90 °C ein Unterschied in den Kristallisationszeiten, wobei der Unterschied zwischen den Messungen wesentlich geringer ist als zwischen den Proben (Abb. 31).





**Abb. 31 isotherme Kristallisation von iPP (verschiedene Proben) gemessen mit Flash- DSC**

Der Große Unterschied zwischen den einzelnen Proben kann mit der unterschiedlichen Vorbehandlung der Proben begründet werden. Der Unterschied zwischen den einzelnen Messungen an iPP 1 ist auch markant. Ein möglicher Grund für diesen Unterschied ist, dass die Probe während der ersten Messungen aufgeschmolzen ist, den Chipsensor besser benetzt hat und sich somit der thermische Kontakt verbessert hat.

Diese Aussage passt zu den Ergebnissen, die mit der zweiten Probe (iPP 2) ermittelt wurden.

Werden die einzelnen Kurven der isothermen Messungen miteinander verglichen, so zeigen sich Unterschiede (siehe Abb. 32). Dies wird sichtbar an dem sehr breiten Kristallisationspeak. Hierbei ist zu erkennen wie die unterschiedlichen Bereiche der Probe iPP 1 nacheinander kristallisieren. Die Probe ist vermutlich zunächst zu hoch, so dass der Teil mit gutem Kontakt zum Sensor als erstes kristallisiert. Innerhalb der Probe herrscht ein Temperaturgradient. Bei späterer Messung und somit einem öfteren Aufschmelzen zeigt die Probe iPP 1 bereits ein deutlich besseres Bild, wobei dies immer noch nicht optimal ist. D.h. die Probe ist noch zu dick. Anhand der Probe iPP 2 ist zu ersehen, dass eine bessere Probenkonditionierung (siehe Kap. 3.2.2) sehr wichtig ist. Der Kristallisationspeak der Probe iPP 2 ist nach mehrmaligem, vorsichtigem Aufschmelzen wesentlich symmetrischer. Grund hierfür ist, dass die Probe besser und vor allem flacher auf dem Chipsensor verteilt ist.

Bei der Probe iPP 2 handelt es sich um dieselbe Probe, mit der die in Kap. 4.2.2 durchgeführten Experimente durchgeführt wurden.

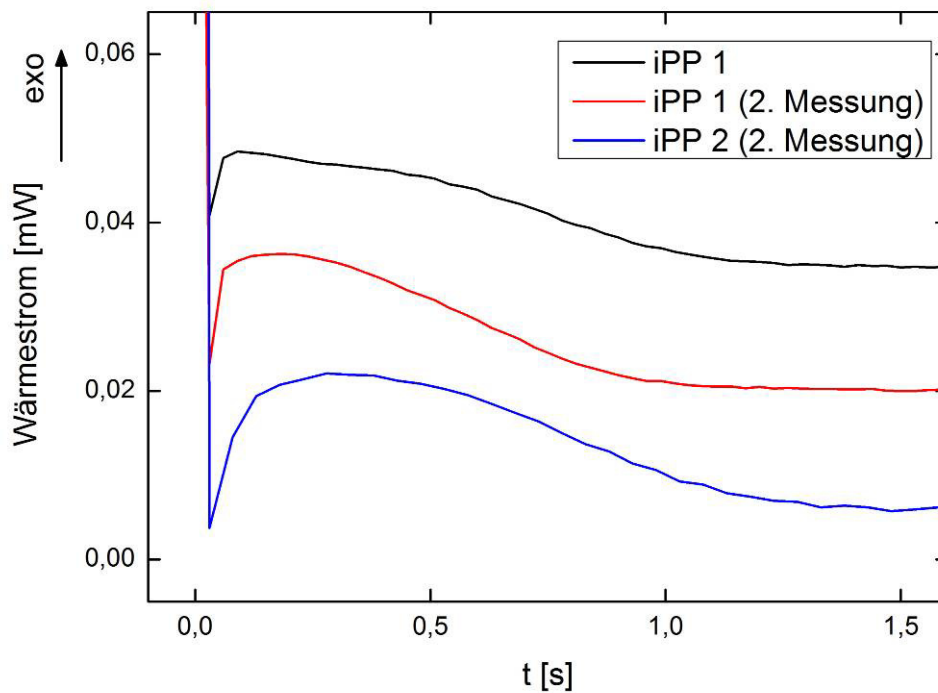


Abb. 32 isotherme Messkurven (iPP,  $T_{\text{iso}} = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) im Vergleich bei verschiedenen Probenvorbereitungen

Beim Vergleich der isothermen Messungen an iPP 2 mit Literaturwerten [Sil07] zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung (siehe Abb. 33). Kleinere Abweichungen können auf die unterschiedlichen Materialien (Hersteller, Verunreinigungen, Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung) zurückgeführt werden.

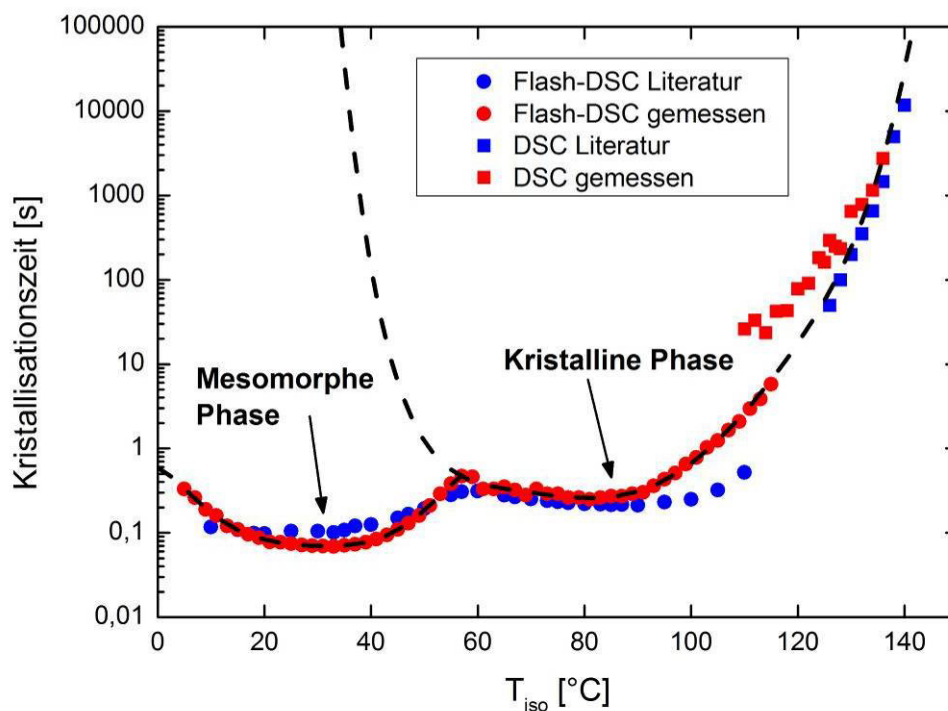


Abb. 33 isotherme Kristallisation von iPP im Vergleich zu Literaturwerten

Die isothermen Messwerte für isotaktisches Polypropylen zeigen zwei Minima in der Kristallisationszeit. Diese liegen bei etwa 30 °C und 85 °C, und stellen Maxima in der Kristallisationsgeschwindigkeit dar. Bei der Kurve um 85 °C handelt es sich den Phasenübergang von der fluiden in die kristalline Phase, wohingegen es sich bei der Kurve um 30 °C um den Übergang zu einer mesomorphen Phase handelt [Sil07].

Bei Polymeren die keine mesomorphe Phase bilden sollte sich prinzipiell ein anderes Bild ergeben. Dabei sollte eine Kurve mit nur einem Minimum sichtbar sein [Kol11]. Wie dies in etwa bei iPP aussehen würde für den Fall das es keine Mesophase bilden würde ist anhand der schwarzen, gestrichelten Linie dargestellt (Abb. 33). Ein solcher monomodaler Kurvenverlauf ist zunächst mit der Kettendynamik zu erklären. Bei hohen Temperaturen ist die Kettendynamik groß und somit dauert es länger bis sich diese annähern können um zu kristallisieren. Dieser Effekt nimmt mit sinkender Temperatur ab, wodurch die Kristallisation schneller ablaufen kann. Bei niedrigeren Temperaturen steigt die Viskosität, d.h. die Kettenbeweglichkeit nimmt ab. Als Folge dessen sinkt die Kristallisationskinetik. Die kristalline Phase wird üblicherweise durch heterogene Keimbildung ausgelöst. Die mesomorphe Phase wird durch homogene Keimbildung ausgelöst. Dies ist allerdings noch nicht vollständig bewiesen [Sil07]. Da die homogene Keimbildung bei starker Unterkühlung schneller abläuft als die heterogene Nukleation ergeben sich auch bei den isothermen Messungen die kürzeren Kristallisationszeiten der mesomorphen Phase [Mol13].

Beim Vergleich der DSC- und Flash- DSC- Daten zeigt durch Extrapolation der Literaturwerte über die Lücke im Messbereich ein überlappen der Kristallisationszeiten. Bei den hier durchgeführten Experimenten ist dies nicht der Fall, dies kann damit begründet werden dass unterschiedliche Geräte zum Einsatz kamen. Bei dem hier genutzten DSC wurde außerdem keine Kühlüberprüfung durchgeführt. Hierdurch kann ein größerer Fehler bei höheren Kühlraten auftreten aufgrund der großen thermischen Trägheit der verwendeten Sensoren. Des Weiteren wurde das DSC nur dynamisch, und nicht isotherm kalibriert, so wie es in [Mat94] beschrieben wird. Eine weitere mögliche Begründung ist die fehlende Kalibrierung der Flash- DSC, wodurch auch eine Verschiebung der der Messwerte auf der x- Achse zustanden kommen kann.

Solche isothermen Experimente wurden kürzlich auch an Polyamid 11 durchgeführt [Mol13]. Hierbei zeigt sich ein sehr ähnliches Bild, wobei auch zwei Minima in der Kristallisationszeit festgestellt werden können. Diese Minima werden dabei auch als Kristallisation (bei hohen Temperaturen) und Bildung einer mesomorphen Phase (bei niedrigen Temperaturen) identifiziert. Diese Interpretation wurde durch Polarizing Optical Microscopy (POM), Atomic Force Microscopy (AFM) und Wide- Angle X-ray Scattering (WAXS) bestätigt.

### 4.3 Ergebnisse der Versuche an Ethylen- Vinylacetat- Copolymeren (EVA)

Die Experimente an Ethylen- Vinylacetat- Copolymeren wurden mit denen in Kap. 3.1.2 bis Kap. 3.1.4 aufgeführten Material durchgeführt.

#### 4.3.1 Vergleich des Glasübergangs gemessen mit DSC und DMA

Zur Bestimmung der Glasübergangstemperaturen mit Hilfe der DSC wurde die Methode Standardmessung (Kap. 3.2.1) genutzt, wobei eine Heizrate von 10 K/min angewendet wurde. Bei den DMA- Messungen wurde die Frequenz von 1 Hz bis 100 Hz variiert.

Die Aufheizkurven der DSC zeigen in den meisten Fällen zunächst eine Stufe, die als Glasübergang identifiziert werden kann, und einen endothermen Peak, der den Schmelzprozess darstellt (Abb. 34). Des Weiteren zeigt sich im Vergleich der ersten und zweiten Aufheizung meist ein Unterschied im Schmelzverhalten, der Grund dafür liegt in der unterschiedlichen thermischen Vorgeschichte. In der Abkühlkurve ist üblicherweise ein exothermer Peak, der Kristallisationspeak, und erneut der Glasübergang sichtbar.

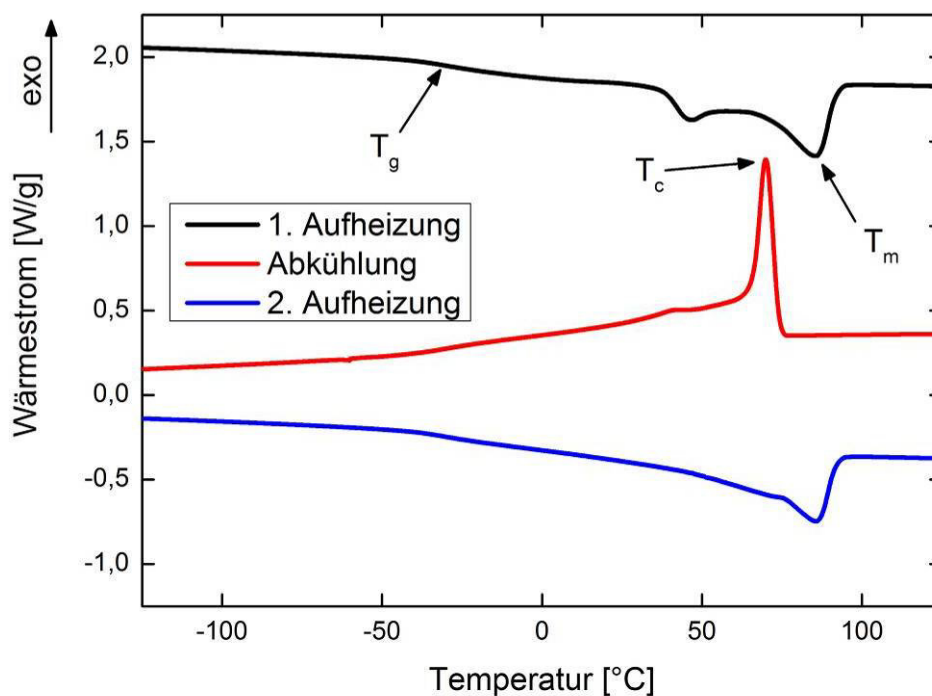


Abb. 34 DSC- Kurven von Escorene 18% VAc mit T<sub>g</sub>, T<sub>m</sub> und T<sub>c</sub>

Allgemein zeigen die Kurven ein identisches Verhalten wie die in der Literatur zu findenden Kurven. Dies bestätigt die Richtigkeit der Messung [Häß07].

Bei der Betrachtung der Ergebnisse der DSC- Messungen zeigt sich ein Abfallen der Schmelztemperatur mit steigendem VAc- Gehalt. Der Verlauf ist nahezu linear und oberhalb von 50 % VAc ist kein Schmelzpeak sichtbar (Abb. 35).

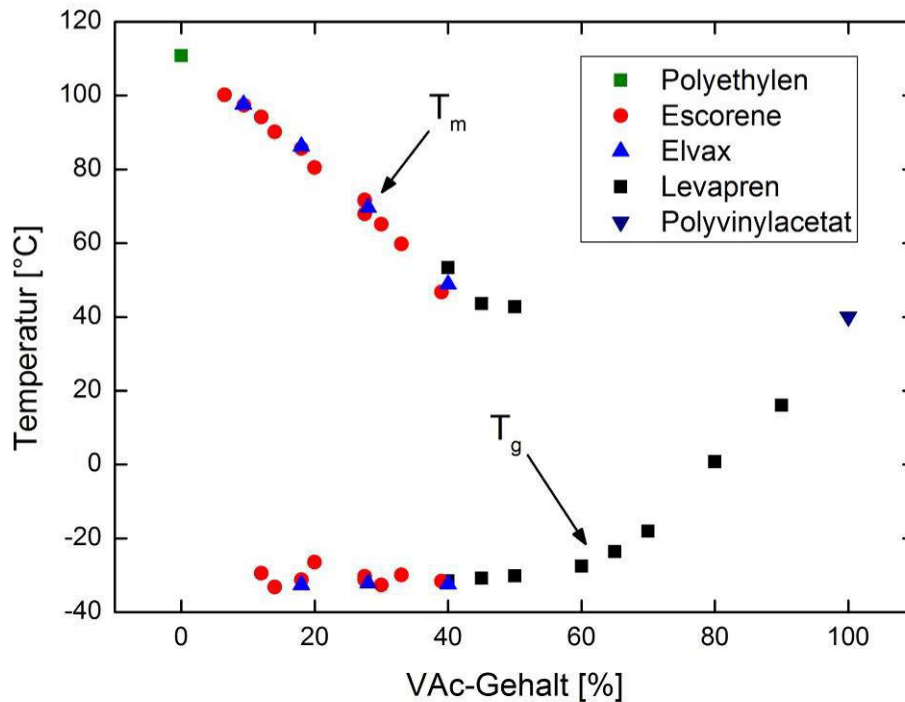


Abb. 35  $T_g$  und  $T_m$  von EVA gemessen mit DSC

Das oberhalb von 50 % VAc kein Schmelzpeak sichtbar ist liegt daran, dass die Proben bei den hier betrachteten Heiz- und Kühlraten nicht kristallisieren.

Die Glasübergangstemperatur,  $T_g$ , der Copolymere steigt ab einem VAc- Gehalt von 50 % linear an (Abb. 35). Bei niedrigeren Gehalten ist die Glasübergangstemperatur nahezu konstant. Bei VAc- Gehalten unter 10 % kann keine Glasübergangstemperatur bestimmt werden.

Ein solches Verhalten des Glasübergangs wurde bereits gefunden, wobei auch bei höheren VAc- Gehalten eine Steigung im  $T_g$  verzeichnet wurde, während bei niedrigen Gehalten der  $T_g$  bis auf 0 % VAc konstant war [Bro97, Yam02].

Die DMA- Messungen wurden nach der in Kap. 3.2.3 beschriebenen Methode durchgeführt.

Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur mit DMA wurde über die Verlustmodul-Kurven durchgeführt. Hierbei zeigt sich ein Peak, dessen Maximum der Glasübergangstemperatur entspricht [Wra09].

Die Messungen wurden bei verschiedenen Frequenzen durchgeführt, wobei das Peakmaximum mit höherer Frequenz zu höheren Temperatur verschoben wird (Abb. 36).

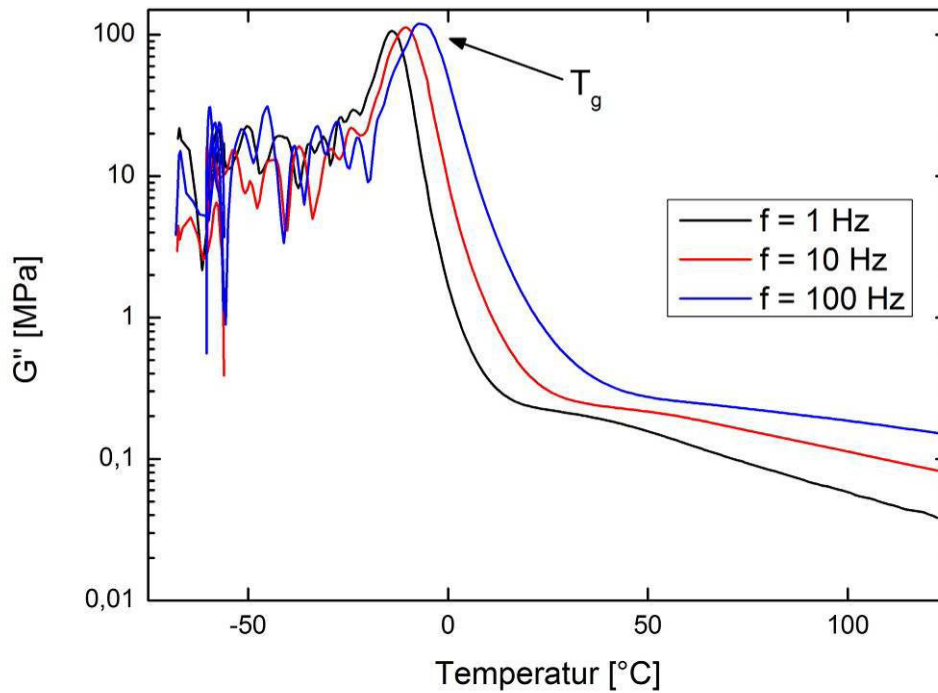


Abb. 36 DMA- Verlustmodul- Kurven von Levapren mit einem VAc- Gehalt von 70 %

Es zeigte sich, dass die entsprechende Glasübergangstemperatur um ca. 4 °C nach oben verschoben wird bei einer Erhöhung der Frequenz um eine Dekade. Diese Verschiebung ist damit zu erklären, dass die Polymerketten der äußeren Deformation bei höheren Frequenzen nicht mehr folgen können und somit der Glasübergang erst bei höheren Temperaturen auftritt.

Betrachtet man die Ergebnisse der DMA- Messungen bei allen Ethylen- Vinylacetat- Copolymeren, so ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei den DSC- Messungen. Von 50 % bis 100 % VAc- Gehalt steigt die Glasübergangstemperatur nahezu linear an, allerdings ist im Gegensatz zu den DSC- Messungen unterhalb von 50 % VAc ein erneuter Anstieg feststellbar. Auch unterhalb von 10 % VAc waren Peaks im Verlauf der Verlustmodul- Kurve sichtbar (Abb. 37), diese Peaks sind allerdings extrem flach und daher nicht klar identifizierbar. Die hier ermittelte Glasübergangstemperatur für Polyethylen liegt bei etwa -20 °C, diese stimmt nicht mit den für Polyethylen üblichen Werten überein [Gau80].

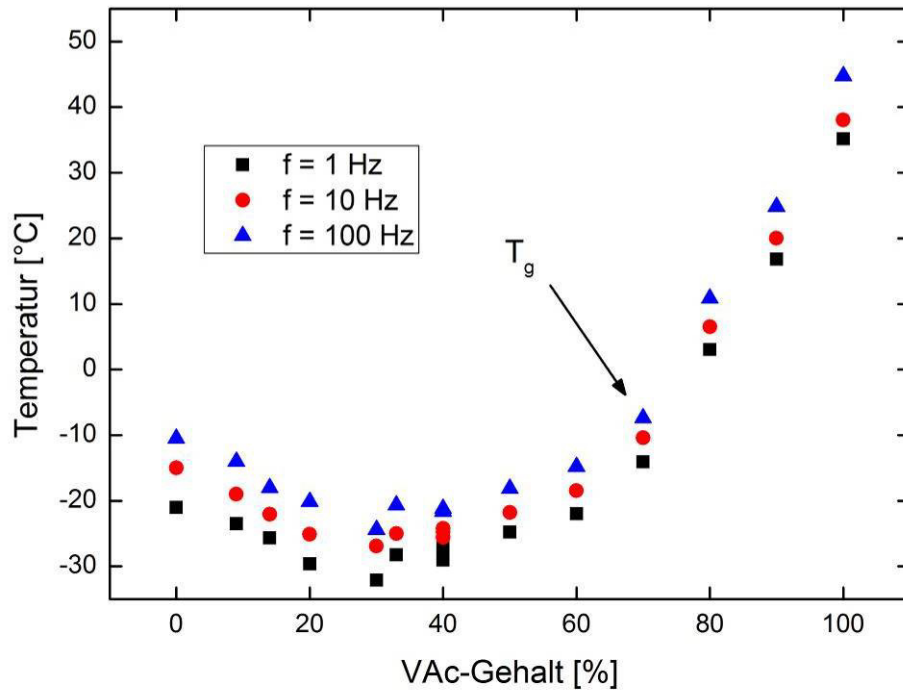


Abb. 37  $T_g$  von EVA gemessen mit DMA bei verschiedenen Frequenzen

Ein ähnliches Verhalten des Glasübergangs ist auch bei der Nutzung verschiedener Heizraten in der DSC zu sehen (Abb. 38). Demnach kann eine Analogie der Frequenz bei DMA- Messungen und der Heizrate bei DSC- Messungen angenommen werden.

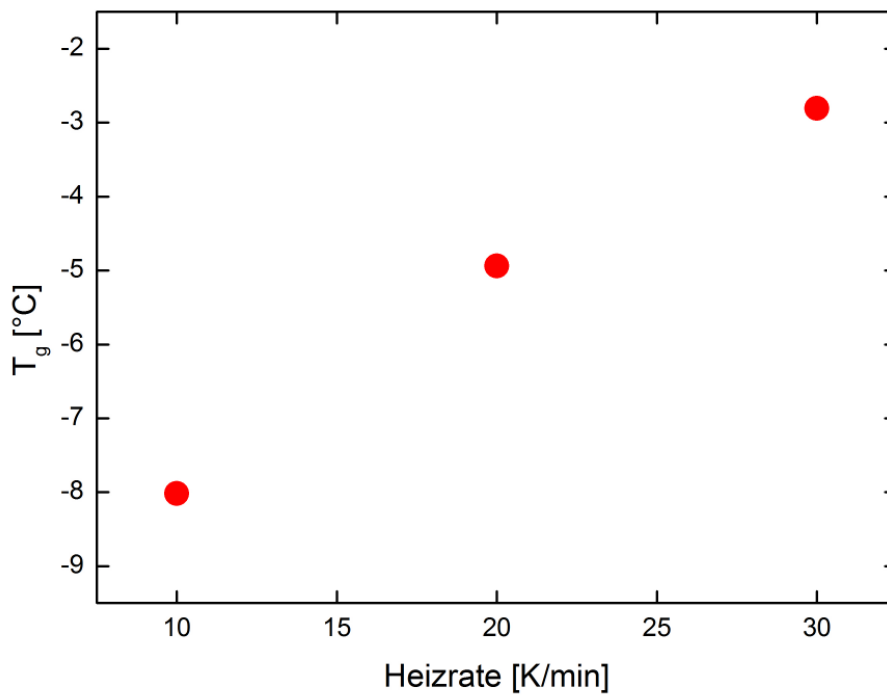


Abb. 38 Glasübergang von iPP bei verschiedenen Heizraten

Vergleicht man die Ergebnisse der DSC- und DMA- Messungen miteinander (siehe Abb. 39), so zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Glasübergangstemperaturen. Dies zeigt, dass die gewählte Frequenz von 1 Hz niedrig genug gewählt wurde.

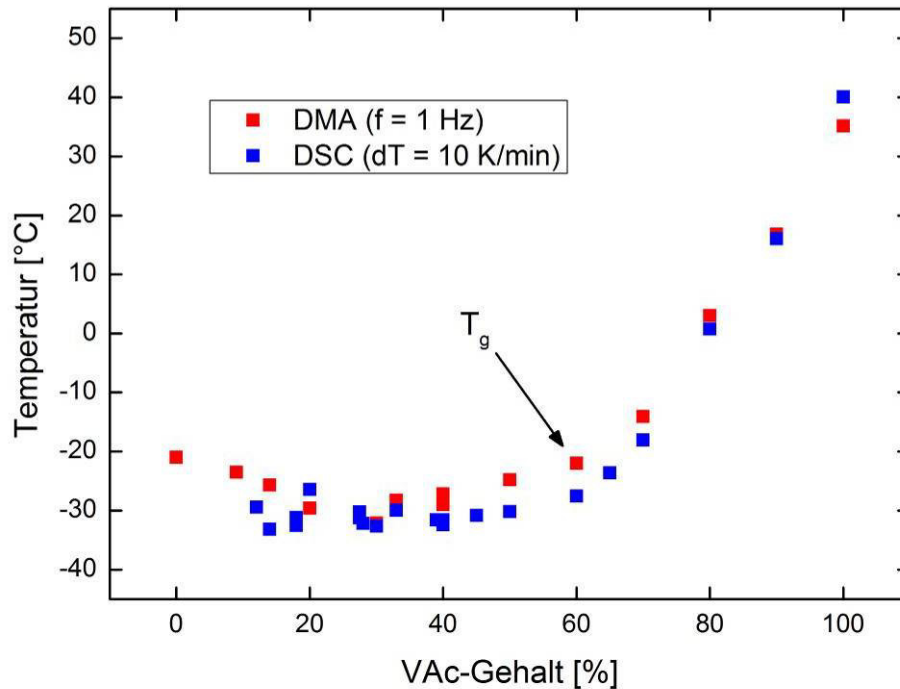


Abb. 39 Vergleich des  $T_g$  von EVA gemessen mit DMA und DSC

Betrachtet man den linearen Bereich der DSC- Ergebnisse ab 50 % VAc und legt dort eine lineare Trendlinie an, so lässt sich ein sog. Gordon- Taylor- Fit erstellen (Abb. 40).

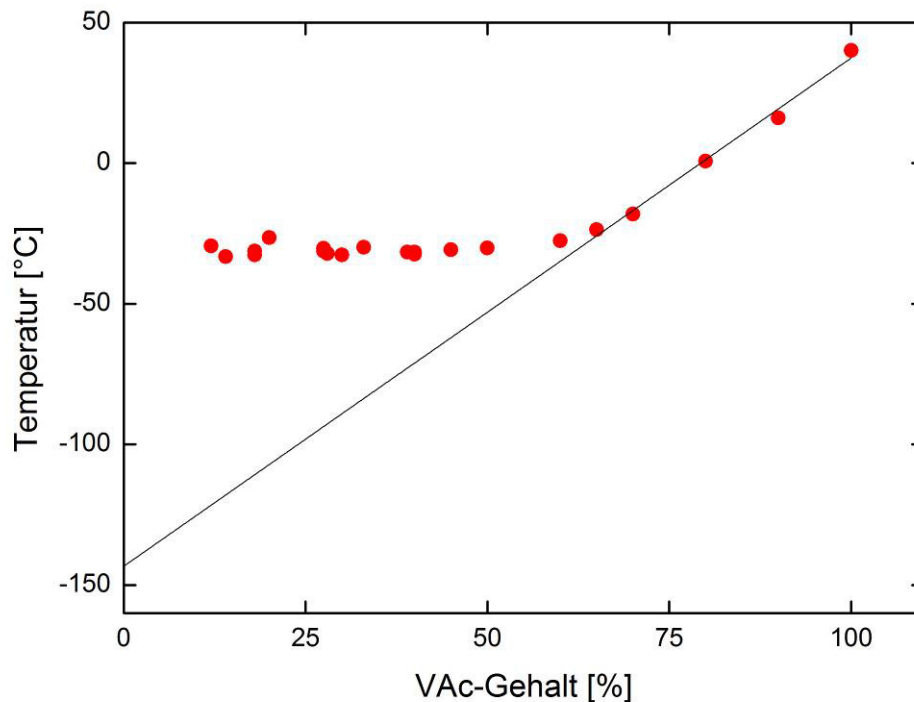


Abb. 40  $T_g$  von EVA (gemessen mit DSC) mit Gordon- Taylor- Fit zur Bestimmung des  $T_g$  von Polyethylen



Bei diesem Modell wird die Lineare auf 0 % VAc extrapoliert. Hierdurch kann die tatsächliche Glasübergangstemperatur von Polyethylen näherungsweise bestimmt werden [Gor52]. Der Extrapolierte Wert des linearen Fits bei 0 % VAc liegt bei ca.  $-143\text{ °C} \pm 9\text{ °C}$ , dieser Wert liegt etwas niedriger als der in der Literatur bekannte Wert von 145 K ( $-128\text{ °C}$ ) [Gau80].

Aufgrund weniger Datenpunkte im Bereich des linearen Anstiegs ist es nicht möglich den Glasübergang von Polyethylen genauer zu bestimmen.

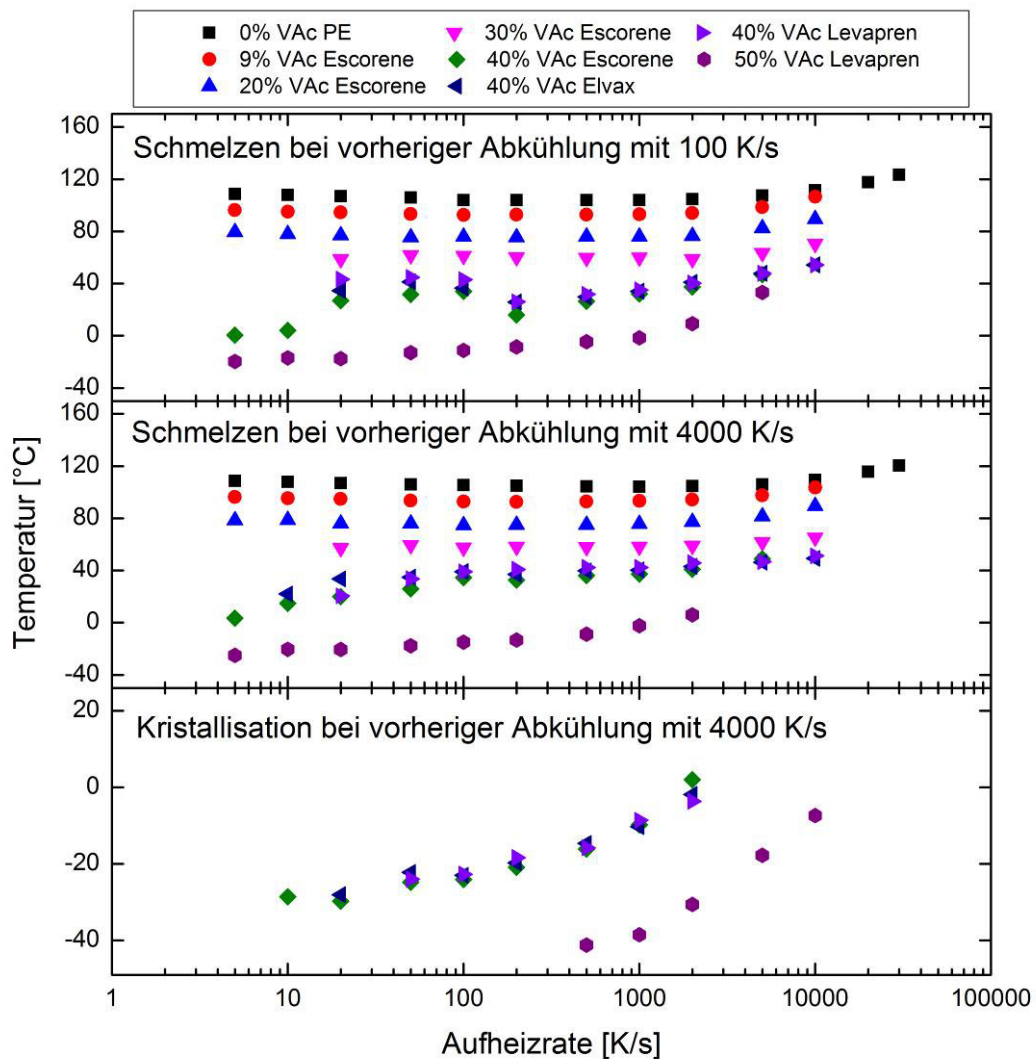
### 4.3.2 Messungen bei verschiedenen Aufheizraten

Die Messungen an den Ethylen- Vinylacetat- Copolymeren bei verschiedenen Aufheizraten wurden analog zu denen an isotaktischem Polypropylen (Kap. 4.1.1) durchgeführt.

Auch hier wurden die Proben zunächst mit unterschiedlichen Kühlraten vor den eigentlichen Aufheizungen abgekühlt, wobei lediglich bei VAc- Gehalten von 40 % und 50 % ein Verhalten wie bei iPP festgestellt werden kann (Abb. 41). Hierbei zeigt sich beim Aufheizen nach vorheriger Kühlung mit 4000 K/s ein Kristallisationspeak, bevor ein Schmelzpeak zu sehen ist. Bei vorheriger Abkühlung mit 100 K/s ist nur der Schmelzpeak zu sehen.

Bei den Proben mit geringeren VAc- Gehalten ist bei vorheriger Kühlung mit 100 K/s und 4000 K/s nur ein Schmelzpeak zu sehen (siehe Abb. 40).

Die Proben mit höheren Gehalten als 50 % VAc zeigen keinen Schmelzpeak oder Kristallisationspeak.



**Abb. 41** Schmelz- und Kristallisationstemperaturen von EVA bei vorheriger Abkühlung mit 100 K/s bzw. 4000 K/s

Allgemein ist zu erkennen, dass das Schmelzen mit steigender Kühlrate zu höheren Temperaturen verschoben wird. Dies gilt auch für den bei 40 % und 50 % VAc zu sehenden Kristallisationspeak bei vorheriger Abkühlung mit 4000 K/s. Diese Verschiebung des Kristallisationspeaks ist damit zu begründen, dass das Polymer bei höheren Heizraten weniger Zeit hat um sich zu orientieren und an den Kristall anzulagern. Dies geschieht somit bei einer höheren Kettendynamik und Temperatur.

Diese Versuche zeigen auch, dass sich die EVA mit 40 % VAc der unterschiedlichen Hersteller sehr ähnlich verhalten.

Der Glasübergang war bei den Ethylen- Vinylacetat- Copolymeren nicht zu sehen, dies ist ein bekanntes Problem, das bei Nanokalorimetrie auftreten kann und ist auf die geringe Wärmekapazität der Proben zurückzuführen [Wut12].

### 4.3.3 Messungen bei verschiedenen Abkühlraten

Wie auch die Messungen bei verschiedenen Aufheizraten wurden die Messungen bei verschiedenen Abkühlraten an Ethylen- Vinylacetat- Copolymeren analog zu den Versuchen an isotaktischem Polypropylen (Kap. 4.1.2) durchgeführt.

Bei der Auswertung der Kristallisationspeaks zeigte sich, dass hier im Gegensatz zu iPP unabhängig von Kühlrate und VAc- Gehalt immer nur ein Peak sichtbar ist. Aufgrund dieser Messung ergibt sich kein Hinweis auf eine mesomorphe Phase. Dieser Peak wanderte, ähnlich wie bei iPP, mit steigender Kühlrate zu geringeren Temperaturen (Abb. 42). Bei Betrachtung der unterschiedlichen VAc- Gehalten wird sichtbar, dass sich der Kurvenverlauf über die Kühlrate nicht wesentlich ändert, sondern nur die Temperatur der Kristallisation verschoben wird.

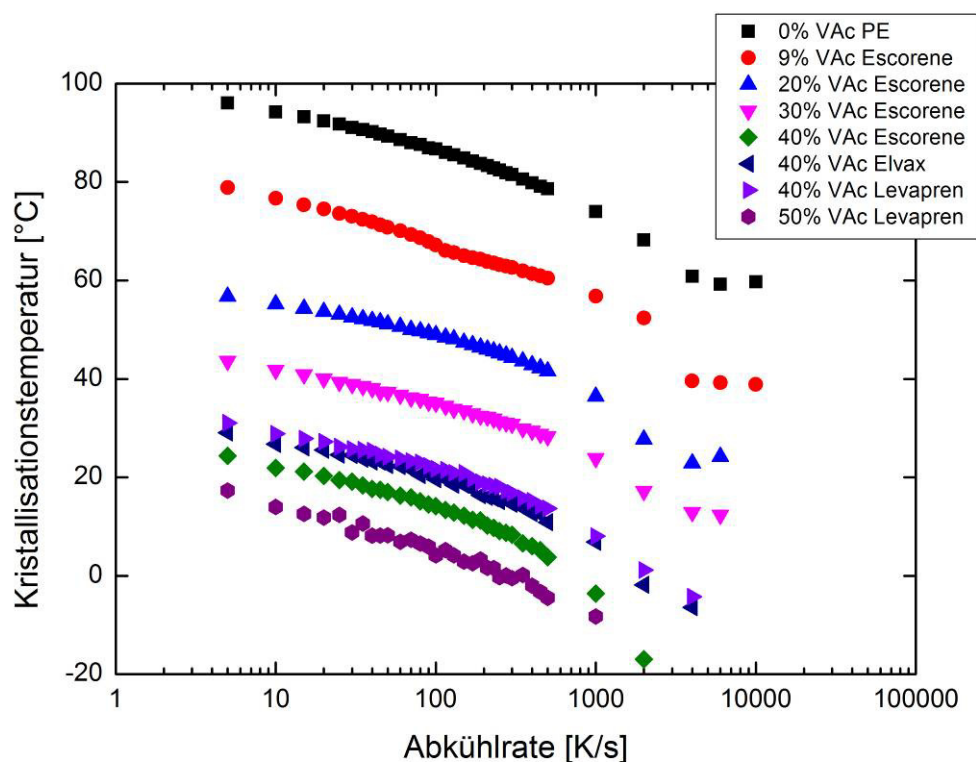


Abb. 42 Kristallisationstemperaturen von EVA bei verschiedenen Abkühlraten

Werden die verschiedenen Ethylen- Vinylacetat- Copolymere mit einem VAc- Gehalt von 40 % miteinander verglichen, so zeigt sich bei Levapren und Elvax ein sehr ähnliches Ergebnis was die Kristallisationstemperatur angeht, wobei das Escorene sich deutlich von den beiden anderen Materialien abhebt und es niedrigere Kristallisationstemperaturen aufweist. Gründe für diesen unterschied könnte ein unterschiedliches Produktionsverfahren und damit verbunden eine andere Struktur sein. Diese könnte sich beispielsweise im Verzweigungsgrad, der Länge der Verzweigungen oder der Molmasse unterscheiden.

Ab einer Abkühlrate von 4000 K/s zeigen die Copolymere keine Veränderung mehr was die Kristallisationstemperatur angeht, oberhalb von 10000 K/s sind keine Peaks mehr sichtbar.

#### 4.3.4 isotherme Messungen

Auch die isothermen Messungen an den Ethylen- Vinylacetat- Copolymeren wurden analog zu denen an isotaktischem Polypropylen (Kap. 4.1.3) durchgeführt, wobei jede Messung fünfmal durchgeführt wurde.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse mit linearer y- Achse zeigt sich ein exponentielles Wachstum der Kristallisationszeit (Abb. 43). Als Fehlerbalken ist hier die Standardabweichung dargestellt. Auffällig hierbei ist die Zunahme der Standardabweichung mit zunehmender Kristallisationszeit. Der Grund für diesen Trend ist nicht ein anderer Verlauf der isothermen Messkurve oder eine Verschiebung des Kristallisationspeaks, sondern die immer flacher werdenden Kristallisationskurven mit steigender Kristallisationszeit. Hierbei hat das Rauschen der Messkurve erheblichen Einfluss auf die Bestimmung des Peakmaximums bei höheren Kristallisationszeiten.

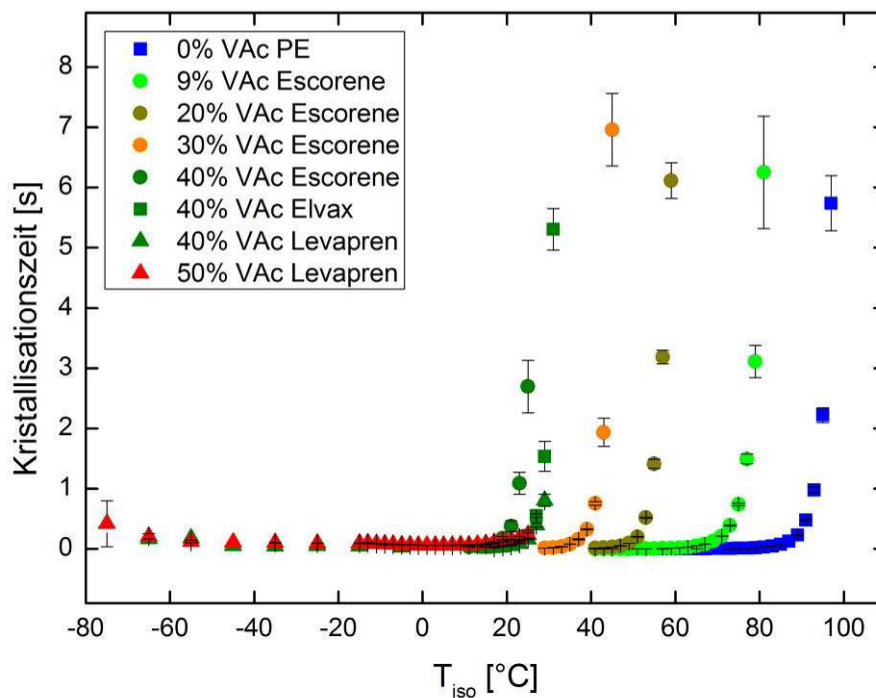


Abb. 43 isotherme Kristallisation von EVA (lineare Darstellung) mit Fehlerbalken

Theoretisch sollte es möglich sein diesen Effekt zu verringern indem größere Probenmassen verwendet werden. Hierdurch ergeben sich größere Kristallisationsenthalpien und somit größere Peaks, wobei das rauschen gleich bleibt und somit weniger Einfluss nimmt. Es wird also das Peak- Rauschen- Verhältnis verbessert.

Betrachtet man die Messkurven bei einer logarithmischen Skalierung der y-Achse, so zeigt sich ein nahezu lineares Abfallen der Kristallisationszeit mit sinkender isothermer Messtemperatur (Abb. 44). Dies gilt allerdings nur für die Copolymere mit weniger als 40 % VAc. Bei 40 % VAc ist ein erneuter Anstieg der Kristallisationszeit bei tiefen Temperaturen zu verzeichnen. Das Copolymer mit 50 % VAc zeigt einen durchgängigen Kurvenverlauf ohne Unterbrechung und mit einem weiteren Anstieg der Kristallisationszeit bei niedrigeren Temperaturen.

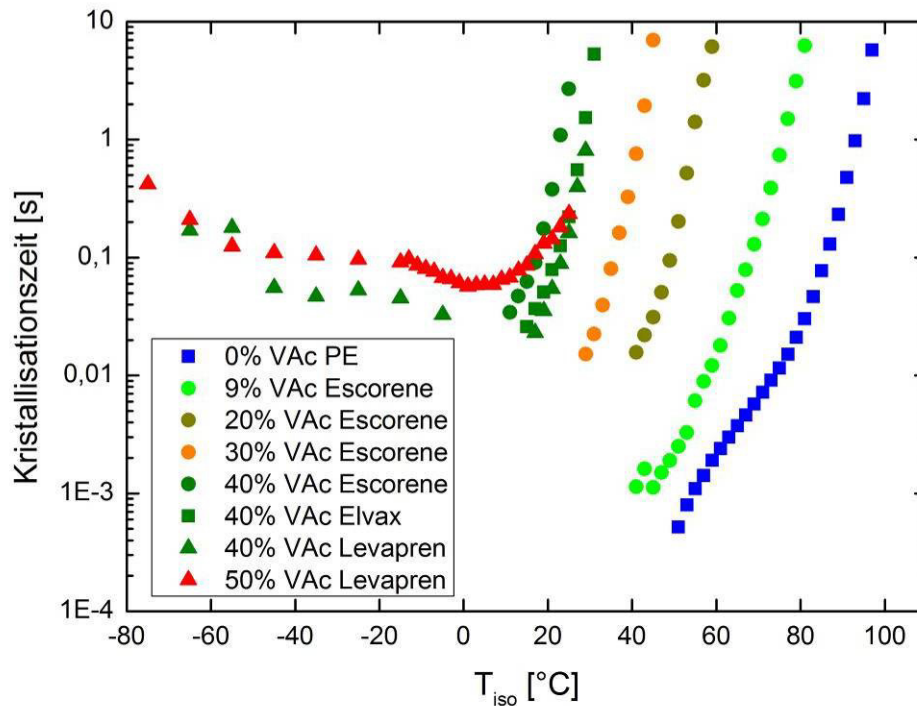
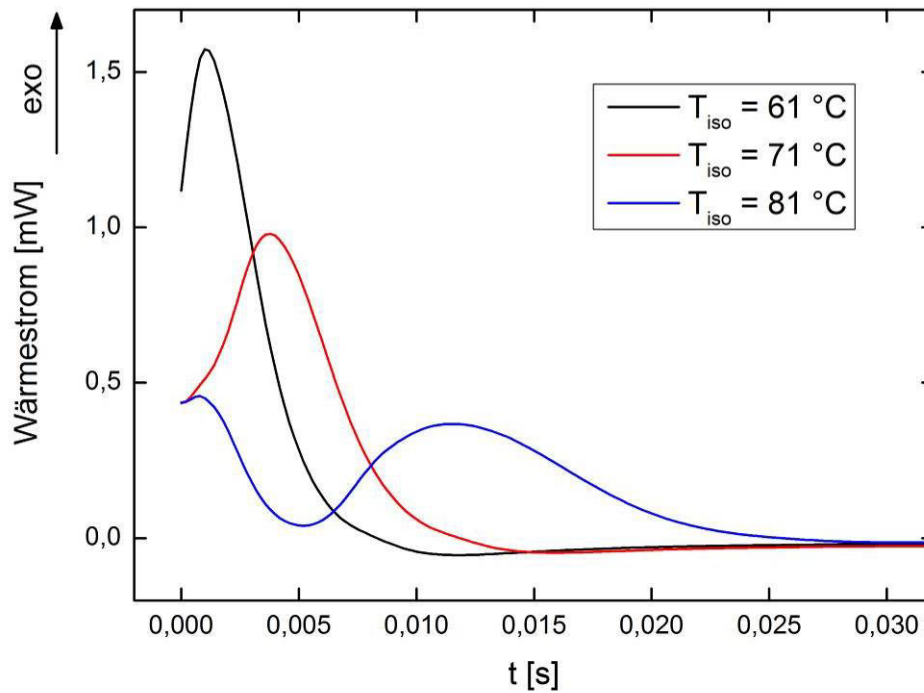


Abb. 44 isotherme Kristallisation von EVA (logarithmische Darstellung)

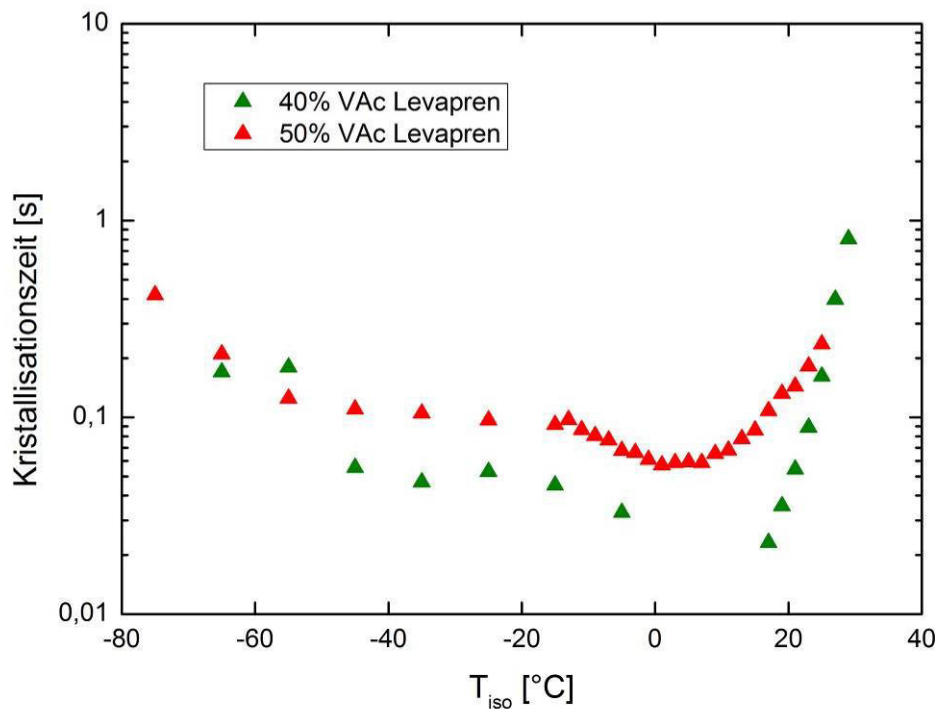
Für Copolymere mit 0 % bis 30 % VAc kann kein erneuter Anstieg festgestellt werden, da diese zu schnell kristallisieren. Hierbei beginnen die Keimbildung und die Kristallisation bereits während dem Abkühlen auf die isotherme Messtemperatur. Der Kristallisationspeak rutscht aufgrund dessen mit sinkender isothermer Messtemperatur noch zusätzlich zu dem schmaler werdenden Peak zu geringeren Zeiten (Abb. 45).



**Abb. 45** isotherme Messkurven (Polyethylen) mit Beginn der Kristallisation vor isothermer Messung

Wird das Copolymer mit 40 % VAc betrachtet, so ist feststellbar das der oben beschriebene Effekt der zu schnellen Kristallisation auch hier auftritt. Werden die isothermen Messtemperaturen allerdings bei noch geringeren Temperaturen gewählt, ist das oben beschriebene Verschieben des Kristallisationspeaks zu kleineren Zeiten rückläufig und es werden wieder höhere Kristallisationszeiten gemessen (Abb. 46).

Bei dem Copolymer mit 50 % VAc trat dieser Effekt nicht auf. Das bedeutet, dass die Kristallisationsgeschwindigkeit langsamer wird mit steigendem VAc- Gehalt.



**Abb. 46 isotherme Kristallisation von Levapren mit 40 % und 50 % VAc- Gehalt**

Bei 40 % und 50 % VAc zeigt sich ein näherungsweise bimodaler Kurvenverlauf ähnlich dem des iPP. Hierbei könnte es sich wie auch bei iPP oder Polyamid 11 (PA11) [Mol13] um eine mesomorphe Phase handeln, die bei niedrigen isothermen Messtemperaturen gemessen wird. Um hier eine genauere Aussage treffen zu können, sollten weitere Messungen im Bereich unterhalb von  $-10\text{ °C}$  durchgeführt werden, da noch keine ausreichende Menge an Daten zur Verfügung steht. Des Weiteren sollte dieses Verhalten mit Hilfe weiterer Proben und Messungen verifiziert werden.

Messungen an Polyamid 6 (PA6) zeigen im Gegensatz zu PA11 keinen bimodalen Kurvenverlauf und somit keine mesomorphe Phase. PA6 zeigt einen monomodalen Kurvenverlauf welcher auch bei tiefen Temperaturen einen Anstieg der Kristallisationszeit aufweist auf Zeiten wie im höheren Temperaturbereich [Kol11]. Demnach sollten Polymere ohne Mesophase allgemein einen monomodalen Kurvenverlauf zeigen.

## 5 FAZIT & AUSBLICK

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es möglich ist, die bereits durchgeführten Untersuchungen an iPP mit dem hier vorhandenen Flash- DSC 1 Gerät gut zu reproduzieren. Interessant wäre im weiteren Verlauf die Untersuchung des Polymers, das auch in der Literatur genutzt wurde um dies noch weiter zu verifizieren.

Was die Übereinstimmung von Messungen im Vergleich von DSC- und Flash- DSC angeht, zeigt sich eine Temperaturverschiebung, die möglicherweise auf die fehlende Kalibrierung der Flash- DSC zurückzuführen ist. Diese fehlende Kalibrierung sollte, wie in Kap. 4.2.2 beschrieben, durchgeführt werden. Dies sollte nach Möglichkeit auf alle bisher verwendeten Chipsensoren angewendet werden um die Gesamte Datenmenge zu korrigieren bzw. zu verifizieren.

Insgesamt könnte auch die Probenpräparation und -vorbereitung verbessert werden. So wäre es sinnvoll, die Probe auf dem Chipsensor mit einem Haar zu verschmieren, anstatt diese einfach aufzuschmelzen. Dies sollte einen besseren thermischen Kontakt erzeugen und die Höhe der Probe deutlich verringern. Hierdurch sollte auch der Temperaturgradient, der bei hohen Heiz- und Kühlraten in der Probe herrscht, verringert werden.

Außerdem sollte bei hohen Heiz- und Kühlraten im Allgemeinen mit kleineren Proben gearbeitet werden um den oben beschriebenen Effekt weiter zu verringern.

Eine weitere Möglichkeit um den thermischen Kontakt zu verbessern wäre die Nutzung eines Silikonöls. Durch Nutzung eines solchen Öls lässt sich außerdem die Probenpräparation vereinfachen [Sch12].

Beim Vergleich der  $T_g$ - Messungen an den Ethylen- Vinylacetat- Copolymeren mit DSC und DMA ergibt sich wie erwartet eine relativ hohe Übereinstimmung der Werte im Vergleich der DSC- Heizrate 10 K/min und der DMA- Frequenz 1 Hz. Der allgemeine Verlauf der Werte zeigt auch den bekannten Verlauf für Ethylen- Vinylacetat- Copolymere und es ist möglich den  $T_g$  von Polyethylen näherungsweise zu bestimmen.

Die weiteren kalorimetrischen Messungen an den Ethylen- Vinylacetat- Copolymeren zeigen eine ähnliche Abhängigkeit der Kristallisations- und Schmelztemperaturen wie iPP. Hierbei sinkt die Kristallisationstemperatur mit steigender Heizrate. Bei den Copolymeren mit 40 % und 50 % VAc ist es möglich diese so schnell abzukühlen, das sie amorph vorliegen und somit beim Aufheizen kristallisieren um im Anschluss wieder zu schmelzen. Die isothermen Messungen zeigen besonders bei den beiden oben erwähnten Copolymeren interessante Ergebnisse. Hierbei ist ein bimodaler Kurvenverlauf zu erkennen. Bei diesem Verhalten könnte es sich wie bei iPP um die Bildung einer mesomorphen Phase bei tiefen Temperaturen handeln. Diese Ergebnisse sollten noch mit weiteren Messungen und Proben verifiziert werden, da noch keine ausreichende Datenmenge für eine sichere Aussage vorhanden ist. Außerdem sollten die anderen Copolymere mit 40 % VAc auch



dahingehend untersucht werden da in [And10] auch eine mögliche Mesophase in Polyethylen diskutiert wurde.

Des Weiteren ist es notwendig, weitere Untersuchungen an den Materialien durchzuführen, um sicherzustellen dass es sich bei diesem Effekt um eine mesomorphe Phase handelt. Hierzu wären beispielsweise mikroskopische Untersuchungen oder WAXS geeignet. Auch die Flash-DSC bietet hierfür weitere Möglichkeiten. Hierzu kann zunächst damit begonnen werden ein Nukleierungsmittel in die Polymere mit einzumischen. Hierbei sollte sich lediglich die Kinetik der heterogenen Keimbildung verändern, wobei diese schneller ablaufen sollte. Demnach sollte man eine Verschiebung der Kristallisationszeiten bei hohen Temperaturen zu geringen Zeiten beobachten. Gleichzeitig sollten die Kristallisationszeiten der mesomorphen Phase unverändert bleiben, da die mesomorphe Phase aufgrund einer homogenen Nukleation initiiert wird [Sch09].

Eine weitere Möglichkeit wäre eine Aufreinigung des Materials, dieses könnte beispielsweise im Zuge des Produktionsprozess Verunreinigungen erhalten haben, welche auch als Kristallisationskeime wirken. Können diese Verunreinigungen verringert werden, sollten die Kristallisationszeiten der kristallinen Phase ansteigen. Dies würde auch erklären, warum die Bildung der mesomorphen Phase hier langsamer abläuft als die Kristallisation.

Interessant wäre das Herstellen von Polymerblends aus den Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren und einem nicht kristallisierenden Homopolymer. Dies sollte zur Folge haben das allgemein die Kristallisationszeiten erhöht werden und somit der Kurvenverlauf der Ethylen-Vinylacetat-Copolymere bei isothermer Messung besser untersucht werden kann [Sil07].

## LITERATURVERZEICHNIS

- [And10] ANDROSCH, RENÉ; DI LORENZO, MARIA LAURA; ET AL.: *Mesophases in polyethylene, polypropylene, and poly(1-butene)*, In: *Polymer*, (2010), 51, 4639-4662
- [Bro97] BROGLY, M.; NARDIN, M.; ET AL.: *Effect of Vinylacetate Content on Crystallinity and Second- Order Transition in Ethylene- Vinylacetat Copolymers*, In: *Journal of Applied Polymer Science*, (1997), 64, 1903-1912
- [Bau07] BAUR, ERWIN; BRINKMANN, SIGRID; ET AL.: *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*, 30. Ausgabe, München, (2007)
- [Cav12] Cavallo, DARIO; GARDELLA, LORENZA; ET AL.: *Effect of monomer partitioning on the kinetics of mesophase formation in random copolymers of propene and higher  $\alpha$ -olefins*, In: *Polymer*, (2012), 53, 4429-4437
- [Ehr03] EHRENSTEIN, GOTTFRIED W.; RIEDEL, GABRIELA, ET AL.: *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*, 2. Auflage, München, (2003)
- [Gau80] GAUR, UMESH; WUNDERLICH, BERNHARD: *The Glass Transition Temperature of Polyethylene*, In: *Macromolecules*, (1980), 13, 445-446
- [Gor52] GORDON, MANFRAD; TAYLOR, JAMES S.: *Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers*, In: *Journal of Applied Chemistry*, (1952), 2, 493-500
- [Gra05] GRADYS, A.; SAKIEWICZ, P.; ET AL.: *Crystallization of polypropylene at various cooling rates*, In: *Materials Science and Engineering*, (2005), 413-414, 442-446
- [Häß07] HÄBLER, RÜDIGER; KUNZE, WOLFGANG: *Thermische Eigenschaften polymerer Werkstoffe*, 1. Auflage, Eschborn, (2007)
- [Kol11] KOLESOV, IGOR; MILEVA, DANIELA; ET AL.: *Structure formation of polyamide 6 from the glassy state by fast scanning chip Calorimetry*, In: *Polymer*, (2011), 52, 5156-5165

- [Mat94] Mathot, Vancet B. F.: *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*, Cincinnati, (1994)
- [Met10] METTLER TOLEDO AG: *Flash DSC 1 Broschüre*, URL: [http://de.mt.com/de/de/home/supportive\\_content/product\\_documentation/product\\_brochures/Flash\\_DSC\\_1/\\_jcr\\_content/download/file/file.res/51725314\\_Flash\\_DSC1\\_Brochure\\_d.pdf](http://de.mt.com/de/de/home/supportive_content/product_documentation/product_brochures/Flash_DSC_1/_jcr_content/download/file/file.res/51725314_Flash_DSC1_Brochure_d.pdf), 20.03.2013
- [Mil09] MILEVA, DANIELA; ANDROSCH, RENÉ; ET AL.: *Temperature of Melting of the Mesophase of Isotactic Polypropylene*, In: *Macromolecules*, (2009), 42, 7275-7278
- [Mil11] MILEVA, DANIELA; ANDROSCH, RENÉ; ET AL.: *Formation and reorganization of the mesophase of random copolymers of propylene and 1-butene*, In: *Polymer*, (2011), 52, 1107-1115
- [Mil12] MILEVA, DANIELA; ANDROSCH, RENÉ; ET AL.: *Homogeneous nucleation and mesophase formation in glassy isotactic polypropylene*, In: *Polymer*, (2012), 53, 277-282
- [Mol13] MOLLOVA, AYRET; ANDROSCH, RENÉ; ET AL.: *Effect of Supercooling on Crystallization of Polyamide 11*, In: *Macromolecules*, (2013), 46, 828-835
- [Neu06] NEUENSTEIN, STEFFEN; SCHICK, CHRISTOPH: *Verifying the symmetry of differential scanning calorimeters concerning heating and cooling using liquid crystal secondary temperature standards*, In: *Thermochimica Acta*, (2006), 446, 55-65
- [San06] DE SANTIS, FELICE; ADAMOVSKY, SERGEY; ET AL.: *Scanning Nanocalorimetry at High Cooling Rate of Isotactic Polypropylene*, In: *Macromolecules*, (2006), 39, 2562-2567
- [San07] DE SANTIS, FELICE; ADAMOVSKY, SERGEY; ET AL.: *Isothermal Nanocalorimetry of Isotactic Polypropylene*, In: *Macromolecules*, (2007), 40, 9026-9031
- [Sch99] SCHWARZ, OTTO: *Kunststoffkunde*, 6. Auflage, Würzburg, (1999)
- [Sch09] SCHICK, CHRISTOPH: *Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers*, In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, (2009), 395, 1589-1611

- [Sch10] SCHAWWE, JÜRGEN: *The revolutionary new Flash DSC 1: Optimum performance for metastable materials*, In: Mettler-Toledo Usercom, (2010), 32, 12-16
- [Sch12] SCHAWWE, JÜRGEN: *Practical aspects of the Flash DSC 1: Sample preparation for measurements of polymers*, In: Mettler-Toledo UserCom, (2012), 36, 17-24
- [Sil07] SILVESTRE, CLARA; CIMMINO, SOSSIO; ET AL.: *Isothermal Crystallization of Isotactic Poly(propylene) Studied by Superfast Calorimetry*, In: Macromolecular Rapid Communications, (2007), 28, 875-881
- [Str97] STROBL, GERT R.: *The physics of polymers*, 2nd edition, Berlin, (1997)
- [Tie97] TIEKE, BERND: *Makromolekulare Chemie*, Weinheim, (1997)
- [URL13a] N.N.: *Polypropylen*, URL: <http://de.wikipedia.org/wiki/Polypropylen>, 20.03.2013
- [URL13b] N.N.: *Ethylenvinylacetat*, URL: <http://de.wikipedia.org/wiki/Ethylenvinylacetat>, 20.03.2013
- [URL13c] N.N.: *Polyvinylacetat*, URL: <http://de.wikipedia.org/wiki/Polyvinylacetat>, 20.03.2013
- [Wag09] WAGNER, MATTHIAS: *Thermal Analysis in Practice*, Schwerzenbach, (2009)
- [Wra09] WRANA, CLAUS: *Introduction to Polymer Physics*, Leverkusen, (2009)
- [Wun05] WUNDERLICH, BERNHARD: *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, Berlin, (2005)
- [Wur12] WURM, ANDREAS; ZHURAVLEV, EVGENY; ET AL.: *Crystallization and Homogeneous Nucleation Kinetics of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) with Different Molar Masses*, In: Macromolecules, (2012), 45, 3816-3828
- [Wut12] WUTTIG, MATTHIAS; SALINGA, MARTIN: *Fast Transformers*, In: Nature Materials, (2012), 11, 270-271

- [Yam02] YAMAKI, S.B.; PRADO, E.A.; ET AL.: *Phase transitions and relaxation processes in ethylene-vinyl acetate copolymers probed by fluorescence spectroscopy*, In: European Polymer Journal, (2002), 38, 1811-1826

**ABKÜRZUNGEN & FORMELZEICHEN****Abkürzungen**

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
DMA	Dynamisch mechanische Analyse
DSC	Differential Scanning Calorimetry
Esco	Escorene (EVA- Copolymere)
EVA	Ethylen- Vinylacetat- Copolymer
HDPE	high density Polyethylene
iPP	isotaktisches Polypropylen
LDPE	low density Polyethylene
Leva	Levapren (EVA- Copolymere)
LLDPE	linear low density Polyethylene
PE	Polyethylen
PVAc	Polyvinylacetat
Stabw	Standardabweichung
VAc	Vinylacetat

**Formelzeichen**

<b>Formelzeichen</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bedeutung</b>
$G^*$	[MPa]	komplexer Modul
$G'$	[MPa]	Speichermodul
$G''$	[MPa]	Verlustmodul
$M$	[g]	Masse
$M_w$	[g/mol]	Massenmittel der Molekularmasse
$M_n$	[g/mol]	Zahlenmittel der Molekularmasse
$t$	[s]	Zeit
$t_c$	[s]	Kristallisationszeit
$T$	[°C]	Temperatur
$T_c$	[°C]	Kristallisationstemperatur
$T_g$	[°C]	Glasübergangstemperatur
$T_{iso}$	[°C]	isotherme Messtemperatur
$T_m$	[°C]	Schmelztemperatur
$Q$	[W]	Wärmestrom
$\delta$	[°]	Phasenverschiebung

## ANHANG

## A.1 Ergebnisse der Versuche an iPP

Tabelle 8 Ergebnisse der Versuche mit verschiedenen Aufheizraten an iPP

Heizrate [K/s]	Kristallisation [°C]		Schmelzen [°C]	
	vorherige Kühlung bei 100 K/s	vorherige Kühlung bei 4000 K/s	vorherige Kühlung bei 100 K/s	vorherige Kühlung bei 4000 K/s
5		5,89	149,21	149,96
10		7,42	146,42	147,12
20		10,38	143,82	145,08
50		15,8	140,68	142,04
100		19,71	137,99	138,49
200		25,31	135,69	136,82
500		35,35	133,4	135,06
1000		45,81	132,75	135,15
2000		59,23	133,05	134,25
5000		81,95		
10000				
20000				
30000				

Tabelle 9 Ergebnisse der Versuche mit verschiedenen Abkühlraten an iPP (DSC)

Abkühlrate [K/min]	Kristallisationstemperatur $T_c$ [°C]
10	110,47
20	107,24
30	104,95
40	103,1
50	101,51
60	99,06
70	98,67
80	96,59

Tabelle 10 Ergebnisse der Versuche mit verschiedenen Abkühlraten an iPP (Flash- DSC)

Abkühlrate [K/s]	Temperatur der Bildung der mesomorphen Phase [°C]	Kristallisationstemperatur T <sub>c</sub> [°C]
0,5		114,18
1		110,86
1,5		108,73
2		107,37
2,5		106,26
3		104,94
3,5		104,4
4		103,62
4,5		102,56
5		102,09
10		96,82
15		93,40
20		91,49
25		89,52
30		87,32
35		86,41
40		85,57
45		84,79
50	40,42	83,73
60	39,32	80,82
70	37,7	79,17
80	35,65	76,38
90	34,44	75,85
100	33,10	75,29
115	31,49	72,98
130	29,99	71,93
150	28,18	71,02
170	26,63	70,40
190	25,45	69,23
210	25,09	70,36
230	23,54	67,17
250	23,28	68,06
275	21,42	67,90
300	19,33	64,84
350	18,04	64,40
400	13,91	64,11
450	11,66	58,48
500	10,60	57,35
1000		
2000		
4000		
6000		
10000		
15000		
20000		
30000		



Tabelle 11 Ergebnisse der isothermen Versuche an iPP (DSC)

$T_{\text{iso}}$ [°C]	Kristallisationszeit $t_c$ [s]	
	DSC-Daten aus Literatur	Gemessene DSC- Daten
110		26,2
112		33,2
114		23,6
116		42,4
118		43,2
120		77,8
122		91,0
124	0	183,2
125		162,0
126	49,83	292,8
127		248,8
128	99,65	232,8
130	199,31	648,8
132	348,79	782,4
134	649,75	1153,4
136	1448,98	2741,3
138	4948,84	
140	11699,44	

Tabelle 12 Ergebnisse der isothermen Versuche an iPP (Flash- DSC)

$T_{\text{iso}}$ [°C]	Kristallisationszeit $t_c$ [s]				
	Literatur	Gemessene Flash- DSC- Daten			
		iPP 1	iPP 1 (2. Messung)	iPP 2	iPP 2 (2. Messung)
5		0,31	0,32	0,34	0,33
7					0,26
9					0,19
10	0,1173	0,15	0,15	0,16	
11					0,16
13					0,12
15	0,1085	0,09	0,09	0,10	0,11
17					0,0965
18	0,0992				
19					0,0872
20	0,0978	0,07	0,06	0,07	
21					0,0782
23					0,0774
25	0,1045	0,07	0,07	0,07	0,0744
27					0,0719
29					0,0706
30	0,1045	0,06	0,06	0,07	
31					0,0699

33	0,1005				0,0688
35	0,1072	0,05	0,05	0,06	0,071
37	0,1206				0,0732
39					0,0773
40	0,1246	0,07	0,07	0,08	
41					0,0844
43					0,0944
45	0,1501	0,10	0,10	0,11	0,11
47	0,1662				0,13
49					0,16
50	0,1930	0,17	0,16	0,17	
51		0,18	0,18	0,19	0,21
52		0,22	0,22	0,23	
53		0,25	0,25	0,26	0,29
54		0,29	0,28	0,30	
55	0,2827	0,33	0,29	0,35	0,38
56		0,34	0,31	0,40	
57	0,3069	0,26	0,27	0,44	0,47
58		0,16	0,24	0,52	
59		0,16	0,21	0,53	0,46
60	0,3122	0,10	0,18	0,55	
61		0,16	0,20	0,48	0,33
62		0,14	0,20	0,41	
63		0,15	0,19	0,42	0,33
64		0,16	0,21	0,44	
65	0,2787	0,14	0,18	0,43	0,35
66		0,16		0,42	
67	0,2667	0,17		0,38	0,32
68		0,15		0,36	
69		0,18		0,33	0,28
70	0,2506	0,13	0,17	0,36	
71					0,33
73	0,2399				0,29
75	0,2332	0,16	0,18	0,30	0,29
77	0,2265				0,26
79					0,26
80	0,2198	0,15	0,18	0,23	
81					0,25
83	0,2184				0,26
85	0,2144	0,20	0,21	0,26	0,27
87	0,2157				0,27
89					0,29
90	0,2131	0,22	0,23	0,29	
91					0,3
93					0,36
95	0,2318	0,30	0,33	0,41	0,43
97					0,51
99					0,65
100	0,2492	0,45	0,54	0,68	

101					0,78
103					1,03
105	0,3203	0,94	1,13	1,28	1,24
107					1,64
109					2,09
110	0,5199	1,72	2,65	2,68	
111					2,95
113					3,85
115			7,20	5,60	5,77

## A.2 Ergebnisse der Versuche an Ethylen- Vinylacetat- Copolymeren

Tabelle 13 Ergebnisse der DSC- Messungen an Ethylen- Vinylacetat- Copolymeren

VAc- Gehalt [%]	Glasübergangstemperatur Tg [°C]				Schmelztemperatur Tm [°C]			
	Levapren	Escorene	Elvax	PVAc	Levapren	Escorene	Elvax	PE
0								110,77
6,5						100,13		
9,3							97,59	
9,4						97,37		
12		-29,44				94,14		
14		-33,18				90,16		
18		-31,18	-32,54			85,6	86,25	
20		-26,4				80,52		
27,5		-31,06				71,47		
27,5		-31,25				71,64		
27,5		-30,25				67,94		
28			-32,14				69,64	
30		-32,61				65,16		
33		-29,93				59,82		
39		-31,58				46,77		
40	-31,57		-32,39		53,41		48,9	
45	-30,79				43,61			
50	-30,18				42,75			
60	-27,52							
65	-23,61							
70	-18,07							
80	0,77							
90	16,07							
100				40,07				

Tabelle 14 Ergebnisse der DMA- Messungen an Ethylen- Vinylacetat- Copolymeren

Material	VAc- Gehalt [%]	Glasübergangstemperatur $T_g$ [°C]		
		f = 1 Hz	f = 10 Hz	f = 100 Hz
PE	0	-21	-15	-10,5
Esco09	9	-23,5	-19	-14
Esco14	14	-25,6438	-22,06	-18
Esco20	20	-29,5953	-25,1143	-20,1042
Esco30	30	-32,0966	-26,8768	-24,3969
Esco33	33	-28,2457	-24,9817	-20,6365
Esco40	40	-27,1739	-24,2219	-21,1865
Elvax40	40	-29,0088	-25,6065	-21,6012
Leva40	40	-28,922	-24,7545	-21,643
Leva50	50	-24,7878	-21,7703	-18,1334
Leva60	60	-21,9958	-18,4713	-14,8287
Leva70	70	-14,0448	-10,4097	-7,34979
Leva80	80	3,03755	6,51424	10,8571
Leva90	90	16,8331	20,0285	24,8536
VAc	100	35,1531	38,033	44,7542

Tabelle 15 Ergebnisse der Versuche mit verschiedenen Aufheizraten bei vorheriger Kühlung mit 100 K/s an Ethylen- Vinylacetat- Copolymeren (Schmelzen)

Heizrate [K/s]	Schmelztemperatur $T_m$ [°C]							
	PE	Esco09	Esco20	Esco30	Esco40	Elvax40	Leva40	Leva50
5	108,55	96,43	79,57		0,56			-19,68
10	107,82	95,1	77,94		4,14			-16,99
20	106,83	94,69	77,05	58,68	26,88	34,56	43,31	-17,58
50	105,94	93,37	75,41	61,64	31,58	41,34	44,66	-12,94
100	104	92,57	75,92	61,2	34,05	36,64	42,97	-11,25
200	103,83	92,75	75,41	60,21	15,83	25,83	26	-8,55
500	103,86	92,8	76,09	59,77	26,48	29,78	31,7	-4,61
1000	103,86	93,05	75,88	59,95	32,07	34,06	35,08	-1,54
2000	104,55	94,15	76,48	58,63	37,36	40,96	40,38	9,22
5000	107,53	98,55	82,44	63,4	46,8	47,79	47,81	33,19
10000	111,47	106,56	89,41	70,4		54,28	54,27	
20000	117,7							
30000	123,34							

**Tabelle 16 Ergebnisse der Versuche mit verschiedenen Aufheizraten bei vorheriger Kühlung mit 4000 K/s an Ethylen- Vinylacetat- Copolymeren (Schmelzen)**

Heizrate [K/s]	Schmelztemperatur $T_m$ [°C]							
	PE	Esco09	Esco20	Esco30	Esco40	Elvax40	Leva40	Leva50
5	108,7	96,37	78,54		3,56			-25,04
10	107,92	95,3	78,66		14,75	21,94		-20,47
20	106,98	94,87	76	57,17	19,98	33,44	20,45	-20,61
50	105,8	93,67	76,03	59,58	25,87	34,83	33,59	-17,71
100	105,31	92,88	74,64	57,59	34,55	39,14	38,96	-14,92
200	104,86	92,47	74,91	58,35	32,7	36,97	40,85	-13,28
500	104,43	92,8	74,96	58,05	36,06	39,74	42,38	-8,77
1000	104,28	93,25	75,7	58,34	37,19	40,38	42,4	-2,34
2000	104,57	94,34	77,32	59,03	40,97	43,15	45,79	6
5000	106,04	97,52	81,51	61,87	48,79	46,26	46,76	
10000	109,49	103,51	89,54	65,33		49,18	51,18	
20000	115,73							
30000	120,39							

**Tabelle 17 16 Ergebnisse der Versuche mit verschiedenen Aufheizraten bei vorheriger Kühlung mit 4000 K/s an Ethylen- Vinylacetat- Copolymeren (Kristallisation)**

Heizrate [K/s]	Kristallisationstemperatur $T_c$ [°C]			
	Esco40	Elvax40	Leva40	Leva50
5				
10	-28,63			
20	-29,74	-28,05		
50	-24,84	-22,24	-23,97	
100	-24,08	-22,99	-22,73	
200	-20,94	-19,72	-18,36	
500	-16,15	-14,67	-15,82	-41,23
1000	-9,83	-10,35	-8,64	-38,55
2000	2	-1,86	-3,64	-30,61
5000				-17,78
10000				-7,38
20000				
30000				



Tabelle 19 Ergebnisse der isothermen Messungen an Polyethylen

<b>T<sub>iso</sub></b> <b>[°C]</b>	<b>Kristallisationszeit t<sub>c</sub> [s]</b>						
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>Mittelwert</b>	<b>Stabw</b>
57	0,0006	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0000
59	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0000
61	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011	0,0011	0,0000
63	0,0014	0,0014	0,0014	0,0014	0,0015	0,0014	0,0000
65	0,0019	0,0019	0,0019	0,0019	0,0019	0,0019	0,0000
67	0,0024	0,0024	0,0024	0,0024	0,0024	0,0024	0,0000
69	0,0030	0,0030	0,0030	0,0030	0,0030	0,0030	0,0000
71	0,0037	0,0037	0,0037	0,0038	0,0038	0,0037	0,0001
73	0,0046	0,0046	0,0046	0,0046	0,0046	0,0046	0,0000
75	0,0057	0,0057	0,0057	0,0057	0,0057	0,0057	0,0000
77	0,0072	0,0072	0,0072	0,0072	0,0072	0,0072	0,0000
79	0,0091	0,0091	0,0090	0,0091	0,0091	0,0091	0,0000
81	0,0116	0,0116	0,0115	0,0115	0,0116	0,0116	0,0001
83	0,0152	0,0151	0,0152	0,0151	0,0151	0,0151	0,0001
85	0,0211	0,0208	0,0210	0,0209	0,0214	0,0210	0,0002
87	0,0301	0,0306	0,0306	0,0304	0,0302	0,0304	0,0002
89	0,0465	0,0477	0,0463	0,0462	0,0463	0,0466	0,0006
91	0,0807	0,0755	0,0787	0,0756	0,0767	0,0774	0,0022
93	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,00
95	0,22	0,24	0,24	0,23	0,23	0,23	0,01
97	0,46	0,49	0,47	0,48	0,48	0,48	0,01
99	0,92	1,05	0,99	0,93	0,99	0,98	0,05
101	2,28	2,32	2,01	2,21	2,28	2,22	0,12
103	5,29	5,76	5,28	6,06	6,30	5,74	0,46

Tabelle 20 Ergebnisse der isothermen Messungen an Escorene FL00209

<b>T<sub>iso</sub></b> [°C]	<b>Kristallisationszeit t<sub>c</sub> [s]</b>						
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>Mittelwert</b>	<b>Stabw</b>
39	0,0007	0,0007	0,0008	0,0007	0,0007	0,0007	0,0000
41	0,0007	0,0005	0,0008	0,0005	0,0005	0,0006	0,0001
43	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0000
45	0,0008	0,0009	0,0009	0,0008	0,0009	0,0009	0,0001
47	0,0011	0,0011	0,0011	0,0012	0,0012	0,0011	0,0001
49	0,0015	0,0017	0,0015	0,0017	0,0017	0,0016	0,0001
51	0,0011	0,0011	0,0011	0,0012	0,0011	0,0011	0,0000
53	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0000
55	0,0019	0,0019	0,0019	0,0019	0,0019	0,0019	0,0000
57	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	0,0000
59	0,0033	0,0032	0,0033	0,0033	0,0033	0,0033	0,0000
61	0,0061	0,0061	0,0061	0,0061	0,0061	0,0061	0,0000
63	0,0088	0,0089	0,0090	0,0089	0,0088	0,0089	0,0001
65	0,0122	0,0121	0,0122	0,0122	0,0121	0,0122	0,0001
67	0,0180	0,0179	0,0179	0,0179	0,0180	0,0179	0,0001
69	0,0309	0,0306	0,0301	0,0309	0,0311	0,0307	0,0004
71	0,0525	0,0529	0,0516	0,0523	0,0532	0,0525	0,0006
73	0,0771	0,0793	0,0792	0,0789	0,0797	0,0788	0,0010
75	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,00
77	0,21	0,21	0,21	0,21	0,22	0,21	0,00
79	0,39	0,39	0,39	0,38	0,40	0,39	0,01
81	0,72	0,75	0,75	0,76	0,72	0,74	0,02
83	1,51	1,46	1,41	1,46	1,62	1,49	0,08
85	3,46	3,25	3,07	2,74	3,04	3,11	0,27
87	6,62	5,62	6,92	4,95	7,15	6,25	0,93

Tabelle 21 Ergebnisse der isothermen Messungen an Escorene UL02020

<b>T<sub>iso</sub></b> [°C]	<b>Kristallisationszeit t<sub>c</sub> [s]</b>						
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>Mittelwert</b>	<b>Stabw</b>
47	0,0160	0,0157	0,0158	0,0156	0,0157	0,0158	0,0002
49	0,0219	0,0218	0,0222	0,0219	0,0220	0,0220	0,0002
51	0,0312	0,0314	0,0313	0,0315	0,0312	0,0313	0,0001
53	0,0503	0,0517	0,0514	0,0503	0,0509	0,0509	0,0006
55	0,0931	0,0946	0,0936	0,0946	0,0946	0,0941	0,0007
57	0,20	0,20	0,21	0,20	0,20	0,20	0,00
59	0,50	0,52	0,53	0,53	0,52	0,52	0,01
61	1,31	1,48	1,36	1,48	1,43	1,41	0,08
63	3,16	3,07	3,25	3,35	3,10	3,19	0,11
65	5,81	6,29	5,80	6,46	6,21	6,11	0,30



Tabelle 22 Ergebnisse der isothermen Messungen an Escorene UL12530

<b>T<sub>iso</sub></b> [°C]	<b>Kristallisationszeit t<sub>c</sub> [s]</b>						
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>Mittelwert</b>	<b>Stabw</b>
35	0,0146	0,0152	0,0152	0,0154	0,0155	0,0152	0,0003
37	0,0222	0,0219	0,0227	0,0226	0,0229	0,0225	0,0004
39	0,0394	0,0373	0,0406	0,0418	0,0393	0,0397	0,00
41	0,0816	0,0791	0,0773	0,0797	0,08	0,0805	0,00
43	0,15	0,16	0,17	0,16	0,17	0,16	0,01
45	0,33	0,32	0,32	0,34	0,32	0,33	0,01
47	0,76	0,80	0,73	0,73	0,76	0,76	0,03
49	2,26	1,77	1,94	2,04	1,66	1,93	0,23
51	6,73	7,75	7,03	6,32	4,50	6,96	0,60

Tabelle 23 Ergebnisse der isothermen Messungen an Escorene UL05540EH2

<b>T<sub>iso</sub></b> [°C]	<b>Kristallisationszeit t<sub>c</sub> [s]</b>						
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>Mittelwert</b>	<b>Stabw</b>
17	0,0339	0,0330	0,0364	0,0350	0,0330	0,0343	0,0015
19	0,0448	0,0451	0,0466	0,0495	0,0491	0,0470	0,0022
21	0,0658	0,0586	0,0642	0,0622	0,0622	0,0626	0,0027
23	0,0876	0,0856	0,10	0,0873	0,0924	0,0906	0,0058
25	0,19	0,16	0,15	0,22	0,16	0,18	0,03
27	0,35	0,32	0,50	0,44	0,28	0,38	0,09
29	1,04	1,14	0,90	1,00	1,37	1,09	0,18
31	2,39			3,19	2,50	2,69	0,43

Tabelle 24 Ergebnisse der isothermen Messungen an Elvax 40L-03

<b>T<sub>iso</sub></b> [°C]	<b>Kristallisationstemperatur t<sub>c</sub> [s]</b>						
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>Mittelwert</b>	<b>Stabw</b>
21	0,0240	0,0270	0,0256	0,0263	0,0268	0,0259	0,0012
23	0,0377	0,0364	0,0387	0,0355	0,0359	0,0368	0,0013
25	0,0490	0,0492	0,0517	0,0544	0,0507	0,0510	0,0022
27	0,0832	0,0868	0,0758	0,0779	0,0714	0,0790	0,0061
29	0,12	0,14	0,13	0,11	0,13	0,13	0,01
31	0,18	0,21	0,24	0,29	0,19	0,22	0,04
33	0,54	0,51	0,58	0,56	0,58	0,55	0,03
35	1,27	1,61	1,77	1,27	1,76	1,54	0,25
37	5,68	5,47	4,83	5,08	5,48	5,31	0,34

Tabelle 25 Ergebnisse der isothermen Messungen an Levapren 400

Tiso [°C]	Kristallisationstemperatur $t_c$ [s]						
	1	2	3	4	5	Mittelwert	Stabw
-65	0,17					0,17	
-55	0,18					0,18	
-45	0,0555					0,0555	
-35	0,0470					0,0470	
-25	0,0530					0,0530	
-15	0,0453					0,0453	
-5	0,0329					0,0329	
5							
7							
9							
11							
13							
15							
17							
19							
21							
23	0,0231	0,0221	0,0243	0,0210	0,0250	0,0231	0,0016
25	0,0336	0,0366	0,0350	0,0347	0,0376	0,0355	0,0016
27	0,0553	0,0506	0,0606	0,0541	0,0523	0,0546	0,0038
29	0,0820	0,0900	0,0876	0,0881	0,0974	0,0890	0,0056
31	0,17	0,19	0,17	0,14	0,14	0,16	0,02
33	0,34	0,50	0,35	0,45	0,35	0,40	0,07
35	0,68	1,09	0,86	0,86	0,55	0,81	0,20

Tabelle 26 Ergebnisse der isothermen Messungen an Levapren 500

$T_{\text{iso}}$ [°C]	Kristallisationstemperatur $t_c$ [s]						Mittelwert	Stabw
	1	2	3	4	5			
-75	0,15	0,69					0,42	0,38
-65	0,18	0,24					0,21	0,04
-55	0,14	0,11					0,13	0,02
-45	0,11	0,11					0,11	0,00
-35	0,10	0,11					0,11	0,01
-25	0,0932	0,10					0,0966	0,0048
-15	0,0957	0,0848	0,0971	0,0943	0,0870		0,0918	0,0055
-13	0,11	0,0812	0,10	0,0953	0,0994		0,0972	0,0104
-11	0,0840	0,0814	0,0941	0,0826	0,0902		0,0865	0,0055
-9	0,0807	0,0729	0,0891	0,0849	0,0849		0,0806	0,0072
-7	0,0824	0,0659	0,0800	0,082	0,0719		0,0764	0,0073
-5	0,0680	0,0658	0,0642	0,0736	0,0671		0,0677	0,0036
-3	0,0585	0,0695	0,0721	0,0629	0,0675		0,0661	0,0054
-1	0,0601	0,0614	0,0643	0,0598	0,0598		0,0611	0,0019
1	0,0549	0,0569	0,0602	0,0554	0,0585		0,05718	0,0022
3	0,0592	0,0569	0,0616	0,0587	0,0573		0,0587	0,0019
5	0,0619	0,0588	0,0582	0,0588	0,0588		0,0593	0,0015
7	0,0592	0,0623	0,0572	0,0599	0,0562		0,0590	0,0024
9	0,0696	0,0638	0,0610	0,0646	0,0684		0,0655	0,0035
11	0,0697	0,0629	0,0727	0,0719	0,0625		0,0679	0,0049
13	0,0802	0,0768	0,0760	0,0782	0,0785		0,0779	0,0016
15	0,0922	0,0833	0,0866	0,0832	0,0846		0,0860	0,0037
17	0,11	0,12	0,09	0,11	0,11		0,11	0,01
19	0,11	0,15	0,16	0,13	0,11		0,13	0,02
21	0,12	0,14	0,16	0,14	0,16		0,14	0,02
23	0,19	0,21	0,18	0,14	0,19		0,18	0,03
25	0,18	0,33	0,20	0,18	0,29		0,24	0,07