

Masterarbeit

Untersuchung der Kristallisationskinetik ausgewählter Kautschuke mittels isothermer Nanokalorimetrie

Für den akademischen Grad des
Master of Science in
Angewandte Polymerwissenschaften

vorgelegt von
Katharina Kunz

Fachhochschule Aachen, Campus Jülich
Fachbereich
Chemie und Biotechnologie

Jülich, im Oktober 2013

Erstprüfer: Prof. Dr. Günter Lauth (FH Aachen)
Zweitprüfer: Dr. Christoph Gögelein (Lanxess Deutschland GmbH)

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 01. März bis 30. September 2013 bei der Firma Lanxess Deutschland GmbH in Leverkusen angefertigt. Diesem Unternehmen danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit und für die freundliche Bereitstellung des Arbeitsbereiches und aller verwendeten Geräte und Materialien.

Ganz herzlich danke ich meinem Betreuer, Herrn Dr. Christoph Gögelein, von der Lanxess Deutschland GmbH für die stetig hilfsbereite Unterstützung während der praktischen Arbeiten sowie für die anschließende kritische Durchsicht des Manuskripts. Ebenso danke ich allen Mitarbeitern der Polymerprüfabteilung für die Hilfsbereitschaft und angenehme Arbeitsatmosphäre.

Zudem danke ich Herrn Prof. Dr. Günter Lauth für die Unterstützung und Leitung seitens der Fachhochschule Aachen.

Der Firma Mettler Toledo danke ich für die fachlichen Hilfen und Hinweise und der umfangreichen Bereitstellung von Literatur zum Umgang mit der Flash-DSC.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinem Freund, meiner Familie und Freunden, die mir während meines gesamten Studiums bedingungslos zur Seite standen.

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen und durch Zitate kenntlich gemachten Quellen und Hilfsmittel verwendet zu haben. Diese Masterarbeit wurde bisher an keiner anderen Fachhochschule oder Universität eingereicht.

Neunkirchen-Seelscheid, Oktober 2013

Kurzzusammenfassung / Executive Summary

In dieser Masterarbeit wird die isotherme Kristallisationsgeschwindigkeit verschiedener Polymere mittels einer relativ neuen Technik, der Nanokalorimetrie, untersucht. Hierfür werden verschiedene Kautschuktypen, und auch zwei Thermoplasten, bei unterschiedlichen Isotherm-Temperaturen auskristallisiert und deren Kristallisationszeit gemessen. Durch eine Erhöhung der kristallisationsfähigen Ethylen-Segmente erhöhen sich die Kristallisationsgeschwindigkeit und auch die Kristallisationstemperatur, was sich durch die Lage und Steigung der erstellten Kristallisationskurven zeigt. Durch Einmischen von Nukleierungsmitteln zeigt sich ebenfalls eine leichte Beschleunigung der Kristallisation.

Langsamer, nicht innerhalb einiger Millisekunden, kristallisierende Polymere können durch die Auswertung des Schmelzpeaks nach der isothermen Kristallisation charakterisiert werden.

So zeigt sich die Flash-DSC als vielseitige Methode zur Untersuchung verschiedener Polymerklassen.

This master thesis investigates the isothermal crystallization rate of different polymers by a recently developed technique, called nanocalorimetry. Therefore some different types of unvulcanized rubbers and two thermoplastics are crystallized at various isothermal temperatures and the associated crystallization time is measured. By increasing the ethylene-segments, which are able to crystallize, the crystallization rate and temperature also increase. This is concluded from the position and slope of the crystallization curve. By mixing the polymer with a nucleation agent, there is also a slight acceleration of crystallization.

Slower, more than some milliseconds, crystallizing polymers can be characterized by the evaluation of the melting behavior after the isothermal crystallization.

In conclusion it can be said, that the flash-DSC is a versatile method for studying different types of polymers.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Aufgabenstellung	9
2.	Theoretischer Hintergrund	10
2.1	Klassifizierung von Polymeren	10
2.1.1	Kautschuke	11
2.1.2	Polymere mit gesättigter Hauptkette (M-Typen)	12
2.1.3	Polymere mit ungesättigter Hauptkette (R-Typen)	15
2.1.4	Weitere untersuchte Materialien (Thermoplaste)	18
2.2	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	19
2.2.1	Messprinzip	20
2.2.2	Typische Messkurve	22
2.3	Nanokalorimetrie (Flash-DSC)	23
2.3.1	Messprinzip	23
2.3.2	Typische Messkurve	25
2.4	Glasübergang	26
2.5	Kristallisation	28
3.	Experimenteller Teil	33
3.1	Verwendete Materialien	33
3.1.1	Ethylen-Propylen-Kautschuke (EPM)	33
3.1.2	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke (EPDM)	34
3.1.3	Ethylen-Vinylacetat-Kautschuke (EVM)	34
3.1.4	Weitere Polymere	35
3.1.5	Beimischungen	36
3.2	Verwendete Geräte	37
3.3	Versuchsdurchführungen	38
3.3.1	Mischungsherstellung	38
3.3.2	Flash-DSC-Messungen	39
3.3.3	DSC-Messungen	44
3.4	Auswertemethode	45
3.5	Fehlerbetrachtung	49

4.	Ergebnisse	52
4.1	Ethylen-Propylen-(Dien-)Kautschuk (EP(D)M).....	52
4.1.1	DSC-Messungen	52
4.1.2	Flash-DSC-Messungen	56
4.2	Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk (EVM)	72
4.2.1	DSC-Messungen	72
4.2.2	TGA-Messungen	77
4.2.3	Flash-DSC-Messungen	79
4.3	Butadien-Kautschuk (BR)	107
4.3.1	DSC-Messungen	107
4.3.2	Flash-DSC-Messungen	108
4.4	Chlorporen-Kautschuk (CR).....	112
4.5	Poly-L-Lactid (PLLA).....	113
4.5.1	DSC-Messungen	113
4.5.2	Flash-DSC-Messungen	114
4.6	Ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE)	117
4.6.1	DSC-Messungen	117
4.6.2	Flash-DSC-Messungen	118
5.	Ausblick	120
6.	Zusammenfassung	121
	Literaturverzeichnis	122
	Anhang	126
A	DSC-Ergebnisse	126
B	Flash-DSC-Ergebnisse	130
C	TGA-Ergebnisse	147

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

A	Anlage
Abb.	Abbildung
Abl.	Ableitung
ASTM	American Society for Testing and Materials
BR	Butadien-Kautschuk
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CAS	Chemical Abstracts Service
chem.	chemisch(e)
CR	Chloropren-Kautschuk
DCP	Dicyclopentadien
DDK	Dynamische Differenzkalorimetrie
d. h.	das heißt
DIN	vom Deutschen Institut für Normung (DIN) erstellte Norm
DIN/ISO	unveränderte deutsche Übernahme einer von der Internationalen Organisation für Normung (ISO) publizierten Norm
DLDK	Dynamische Leistungskompensations-Differenzkalorimetrie

DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTG-Signal	differenziertes TGA-Signal
DWDK	Dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie
ENB	Ethylidennorbornen
endo	endotherm
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
EPM	Ethylen-Propylen-Kautschuk
etc.	et cetera
EVA	Ethylen-Vinylacetat
EVM	Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk
evtl.	eventuell
exo	exotherm
FDSC	Flash-DSC
Gl.	Gleichung
HPDE	Polyethylen hoher Dichte
I	Irgastab
iPP	Isotaktisches Polypropylen
IR	Infrarot
K	Keltan
k. A.	keine Angabe
Kap.	Kapitel

L	Labor (oder Levapren)
LCNS	Liquid Nitrogen Cooling System
M	Mischung
Mio.	Millionen
ML	Mooney-Viskosität, gemessen mit großem Rotor
NBR	Nitril-Butadien-Kautschuk
n. gem.	nicht gemessen
Nr.	Nummer
NR	Naturkautschuk
P	Pudermittel (oder Probenanzahl)
PA	Polyamid
PBT	Polybutylenterephthalat
PE	Polyethylen
PLLA	Poly-L-Lactid
PP	Polypropylen

PVAc	Polyvinylacetat
PVC	Polyvinylchlorid
RAF	Rigid Amorphous Fraction
S	Sipernat
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
spez.	spezifisch(e)
T	Talkum
Tab.	Tabelle
tert.	tertiär
TGA	Thermogravimetrische Analyse
u. a.	unter anderem
UHMW PE	ultrahochmolekulares Polyethylen
VAc	Vinylacetat
VNB	Vinylnorbornen
WAXS	Röntgenweitwinkelstreuung
z. B.	zum Beispiel

Formelzeichen

α	Kristallisationsgrad
c_p	spezifische Wärmekapazität
d_{50}	mittlerer Durchmesser
ΔH	Enthalpieänderung
ΔH_{FDSC}	Schmelzenthalpie aus Flash-DSC-Messung
Δh_m	spezifische Schmelzenthalpie
Δh_m^0	spezifische Schmelzenthalpie von 100% kristallinem Material

m	Masse
Δm	Massenänderung
M	Molmasse
M_n	Zahlenmittel
M_w	Massenmittel
M_z	Zentrifugenmittel
P	Leistung
\dot{Q}	Wärmestrom
t	Zeit

T	Temperatur
T _c	Kristallisationstemperatur
T _{ic}	Anfangstemperatur der Kristallisation
t _{iso}	isotherme Kristallisationszeit

T _{iso}	Isotherm-Temperatur
T _g	Glasübergangstemperatur
T _m	Schmelztemperatur
v, v _h	Heizrate
v, v _k	Kühlrate

Einheiten

°C	Grad Celsius
cm ³	Kubikzentimeter
g	Gram
Gew.-%	Gewichtsprozent
J	Joule
K	Kelvin
kHz	Kilohertz
kg	Kilogramm
m ²	Quadratmeter
mg	Milligramm
min	Minute
mJ	Millijoule
mL	Milliliter

mm	Millimeter
mol	Mol
ms	Millisekunde
MU	Mooney-Einheiten
mW	Milliwatt
ng	Nanogramm
s	Sekunde
W	Watt
μJ	Mikrojoule
μL	Mikroliter
μm	Mikrometer
%	Prozent

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Polymere sind umfangreich genutzte Materialien mit breitem Eigenschaftsspektrum für vielfältige Anwendungen. Ihre mechanischen Eigenschaften hängen stark von ihrer Mikrostruktur ab [1]. So erhöht sich z. B. bei einem stereoregulär aufgebauten Kautschuk wie Polybutadien oder Polychloropren durch Kristallisation der E-Modul [2]. Dabei ist es wichtig, die Voraussetzungen für die Kristallisation zu kennen, denn teilkristalline Polymere sind metastabile Materialien, welche sich mit der Zeit oder bei ausreichend langsamen Temperaturänderungen ihrem thermodynamischen Gleichgewichtszustand annähern. Ein Beispiel für so einen Reorganisationsprozess ist die Umkristallisation von Polymeren, wobei sich die vorhandene Kristallstruktur perfektioniert [3].

Die Kalorimetrie ist eine der ältesten und wichtigsten analytischen Standardmethoden zur Untersuchung der Kristallisation von Kunststoffen [4]. Da bei der Herstellung dieser Materialien häufig sehr viel höhere Kühlraten auftreten als sie mit der konventionellen DSC nachgestellt werden können, gab es kein Wissen über die schnellen dabei ablaufenden Prozesse [5, 6]. Diese Lücke wurde nun durch die Entwicklung der Nanokalorimetrie geschlossen. Durch die Realisierung von extrem hohen Heiz- und Kühlraten können auch sehr schnelle Kristallisations- und Reorganisationsprozesse, die innerhalb weniger Millisekunden stattfinden, erfasst werden. Diese Technik der Nanokalorimetrie ist in den letzten Jahren schon vielfach erfolgreich im Thermoplast-Bereich angewendet worden [7 – 12].

Ziel dieser Arbeit ist es, verschiedene Kautschukprodukte der Firma Lanxess hinsichtlich ihrer Kristallisationskinetik mit dem Flash-DSC 1 von Mettler Toledo zu charakterisieren.

Bei verschiedenen EP(D)M-Kautschuken soll der Einfluss des Ethylen-Gehalts auf das Kristallisationsverhalten untersucht werden. Durch Einmischen von Nukleierungsmitteln in Ethylen-Vinylacetat-Kautschuke wird überprüft, ob diese eine homogen nukleierte Mesophase bei starker Unterkühlung aufweisen, wie es in einer vorhergehenden Masterarbeit [13] vorgeschlagen wurde. Weiterhin wird die Anwendbarkeit der Messmethode auf die langsam kristallisierenden Kautschuke Polybutadien und Polychloropren getestet. Zusätzlich werden zwei Thermoplaste vermessen.

2. Theoretischer Hintergrund

2.1 Klassifizierung von Polymeren

Polymere sind Makromoleküle, welche aus polymerisationsfähigen Monomeren aufgebaut sind. Diese liegen entweder rein amorph oder teilkristallin vor. Polymere lassen sich auf viele Arten klassifizieren z. B. nach dem Polymerisations- bzw. Herstellungsprozess, der Struktur, der Anwendung oder den Eigenschaften [14, 15]. Im Folgenden wird die Einteilung der Polymere nach ihren Eigenschaften vorgestellt.

Die größte Menge der angewendeten Polymere sind Thermoplaste. Diese zeichnen sich durch ineinander verschlaufte, lineare oder verzweigte Moleküle aus, **Abb.2.1.a**, welche beim Erhitzen reversibel aufschmelzen (über der Schmelztemperatur T_m) [14] bzw. fließfähig werden (über der Glasatemperatur T_g) [16] und in geeigneten Lösemitteln löslich sind [15, 17].

Duromere bestehen aus stark vernetzten Polymerketten zu einem einzigen großen Molekül, **Abb.2.1.b**, wodurch sie sehr steif und spröde sind und nicht aufschmelzen können, sondern sich bei hohen Temperaturen zersetzen [14, 15]. Die Formgebung erfolgt vor der Vernetzung [16].

Elastomere sind nur sehr weitmaschig vernetzte Polymerketten, **Abb.2.1.c**, wodurch sich eine hohe Elastizität ergibt. Sie sind ebenfalls nicht aufschmelzbar, da kein Fließen möglich ist [14]. Die Glasatemperatur liegt normalerweise weit unter der Raumtemperatur, ebenso der Schmelzbereich von teilkristallinen Elastomeren [18].

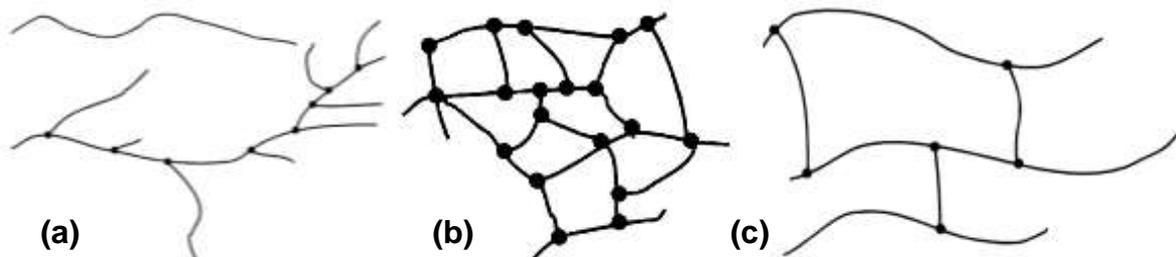


Abb.2.1: Strukturen eines linearen (oben) und verzweigten (unten) Thermoplasts **(a)**, eines Duromers **(b)** und eines Elastomers **(c)** [18].

Vor der Vulkanisation werden Elastomere als Kautschuke bezeichnet. Diese verhalten sich thermoplastisch und sind der hauptsächliche Gegenstand dieser Masterarbeit [15].

2.1.1 Kautschuke

Kautschuke sind unvernetzte, aber vernetzbare, meist amorphe Polymere mit sehr niedriger Glas temperatur. Diese werden in einem späteren Prozessschritt z. B. mittels Schwefel oder Peroxiden vernetzt. Diesen Vorgang bezeichnet man als Vulkanisation.

Hauptanwendungsgebiete von Elastomeren sind Reifen, Dichtungen oder Kabelummantelungen. Unvulkanisierte Kautschuke finden kaum Anwendung, da sie sehr weich und fließfähig sind. Klebrige Kautschuke können als Haftklebstoffe verwendet werden.

Die verschiedenen Typen werden durch ihren Endbuchstaben charakterisiert, der die chemische Struktur der Hauptkette angibt. Eine Übersicht der Endungen nach DIN/ISO 1629 findet sich in **Tab.2.1** [19].

<i>Kennbuchstabe</i>	<i>Chemischer Aufbau</i>
M	gesättigte Poly(methylen)-Ketten
N	Kohlenstoff-Stickstoff-Ketten (N itrogen)
O	Kohlenstoff-Sauerstoff-Ketten (O xygen)
Q	siliconhaltige Ketten (von Q uartz)
R	ungesättigte Kohlenstoff-Ketten („rubber“)
T	Kohlenstoff-Schwefel-Ketten (T hiokautschuke)
U	Elastomere mit kettenständigen U rethan-Gruppierungen

Tab.2.1: Klassifizierung von Kautschuken [19].

In dieser Arbeit werden die Kautschuke Ethylen-Propylen-(Dien-)Kautschuk, Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk, Butadien-Kautschuk, Chloropren-Kautschuk und die Thermoplasten Poly-L-Lactid und ultrahochmolekulares Polyethylen untersucht. Diese werden im Folgenden beschrieben.

2.1.2 Polymere mit gesättigter Hauptkette (M-Typen)

Polymere ohne Doppelbindungen in der Hauptkette zeichnen sich durch eine gute Witterungs- bzw. Alterungsbeständigkeit und eine hohe thermische Beständigkeit aus [2]. Sie sind allerdings nicht mit Schwefel vulkanisierbar, da hierfür Doppelbindungen benötigt werden [17, 19].

EP(D)M (= Ethylen-Propylen-(Dien-)Kautschuk)

EPM ist ein unpolares Copolymer aus Ethylen (C₂)- und Propylen (C₃)-Monomeren mit abgesättigter Hauptkette und, je nach Propylen-Anteil, unterschiedlich vielen ataktisch verteilten Methylseitengruppen, **Abb.2.2**. Diese dienen als Störstellen bzw. Verzögerer für die Kristallisation, sodass erst bei Anteilen von weniger als ca. 40% C₃-Monomeren eine Kristallisation durch Zusammenlagerung von Ethylen-Sequenzen möglich wird.

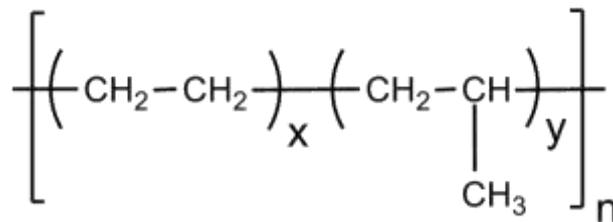


Abb.2.2: Struktur von Ethylen-Propylen-Kautschuk.

Die Vulkanisation erfolgt mittels Peroxiden. Der handelsübliche Ethylen-Gehalt liegt zwischen 45 und 75 Gew.-%, woraus sich die in **Tab.2.2** dargestellte Einteilung ergibt.

<i>Ethylen-Gehalt (Gew.-%)</i>	<i>Eigenschaften</i>	
45 – 55	amorph	geringe Rohfestigkeit
55 – 65	teilkristallin	mittlere Rohfestigkeit
65 – 75	kristallin (Sequenztypen)	hohe Rohfestigkeit

Tab.2.2: Eigenschaften von unterschiedlich zusammengesetzten EP(D)M-Kautschuken [2].

2. Theoretischer Hintergrund

Im Gegensatz dazu besteht EPDM zusätzlich noch aus geringen Anteilen (bis zu 12 Gew.-%) statistisch verteilter Dien-Monomere, welche jeweils eine Doppelbindung pro Molekül in die Seitenketten des Kautschuks einbringen, **Abb.2.3**. Dadurch wird dieser mit Schwefel vernetzbar und verliert nur geringfügig seine guten Alterungseigenschaften.

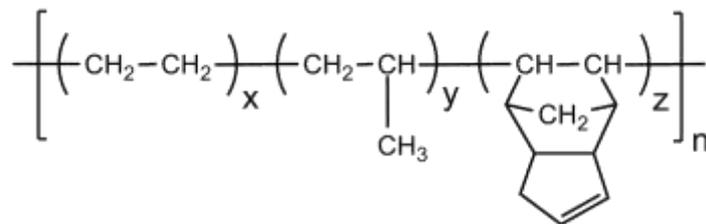


Abb.2.3: Struktur von Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk am Beispiel von Dicyclopentadien als Dien.

Beispiele für verwendete Dien-Monomere sind Dicyclopentadien (DCP) [2], Ethylidennorbornen (ENB) [19], **Abb.2.4.a**, und Vinylnorbornen (VNB), **(b)**. Die Doppelbindungen haben unterschiedliche Reaktivitäten, sodass die in der dargestellten Abbildung obere Doppelbindung in die Polymerkette eingebaut wird und die zweite Doppelbindung eine hohe Reaktivität gegenüber dem Schwefelsystem zeigt. Der Anteil des Diens bestimmt die Vernetzungsdichte nach der Vulkanisation und somit maßgeblich die Eigenschaften des Elastomers.

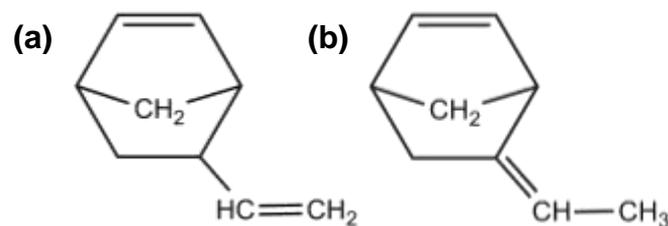


Abb.2.4: Strukturen von 5-Ethyliden-2-norbornen **(a)** und 5-Vinyl-2-norbornen **(b)**.

Die Herstellung von EP(D)M-Polymeren erfolgt klassisch über eine koordinative anionische Polymerisation mit Ziegler-Natta-Katalysatoren in Lösung; es werden aber auch verbesserte Verfahren entwickelt, die einen selektiveren Einbau der Monomere ermöglichen. Anwendungsbeispiele für diese Polymerklasse sind Dichtungsprofile, Schläuche, Förderbänder oder Kabelummantelungen [2, 17, 19, 20].

EVM (= Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk)

Copolymere aus Ethylen und Vinylacetat (VAc) entstehen z. B. durch radikalische Lösungspolymerisation in tert.-Butanol (2-Methyl-2-propanol). Aufgrund der Copolymerisationsparameter ergeben sich statistische Copolymere, bestehend aus einer gesättigten Polyethylenkette mit zufällig angeordneten Resten des Polyvinylacetats,

Abb.2.5. Dadurch wird die Ordnung der Polyethylen-Segmente gestört und die Kristallinität des Polymers nimmt ab, bis sie ab einem Vinylacetat-Anteil von ca. 55 Gew.-% gar nicht mehr auftritt. Zusätzlich steigt die Glasübergangstemperatur immer weiter an und nähert sich der des reinen Polyvinylacetats von ca. 40°C an.

Abb.2.6 zeigt die thermischen Eigenschaften T_m und T_g von EVA-Copolymeren mit steigendem VAc-Gehalt. Mit steigendem Vinylacetat-Anteil steigt ebenfalls die Polarität, wodurch das Copolymer ölbeständig wird.

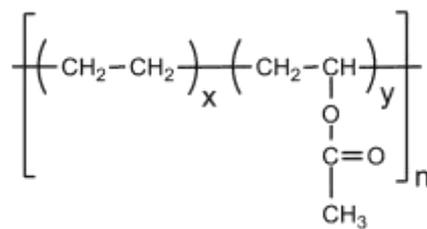


Abb.2.5: Struktur von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren.

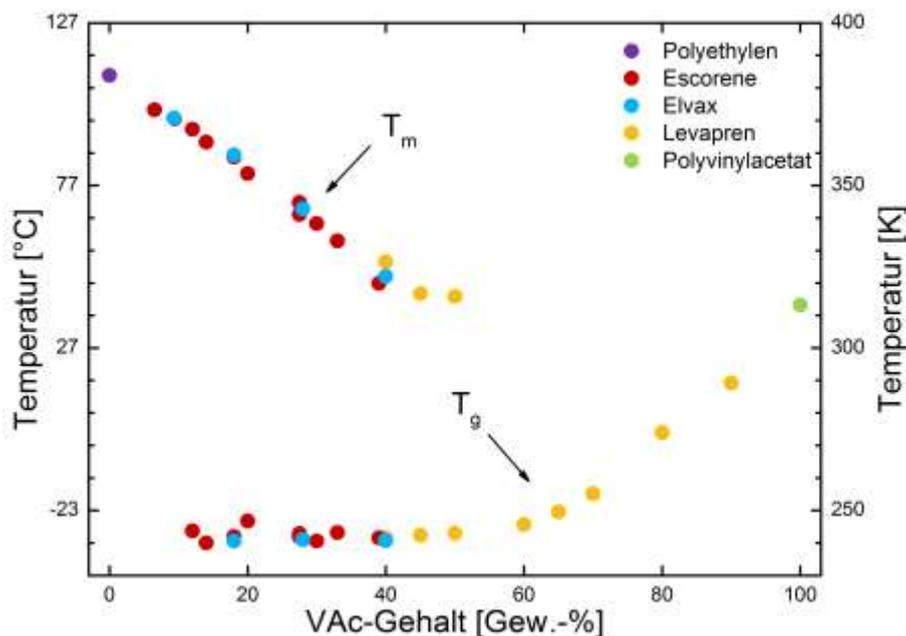


Abb.2.6: Schmelztemperatur und Glasübergang verschiedener Ethylen-Vinylacetat-Copolymere.

Der gesamte Bereich von Monomerverhältnissen ist möglich. EVA-Copolymere mit geringen Vinylacetat-Anteilen zeigen thermoplastisches Verhalten. Zwischen etwa 40 und 70 Gew.-% Vinylacetat-Anteil verhält sich das Material hingegen wie ein Kautschuk und durch Vulkanisation entsteht ein widerstandsfähiger und temperaturbeständiger Gummiwerkstoff. Die Vulkanisation erfolgt mittels Peroxiden oder auch durch energiereiche Strahlung. In diesem Fall bietet sich die Bezeichnung EVM an, um den Charakter des Kautschuks hervorzuheben. Typen mit noch höheren Vinylacetat-Anteilen werden z. B. als Klebstoffe eingesetzt. Weitere Anwendungsbeispiele für Ethylen-Vinylacetat-Elastomere sind Kabelummantelungen, ölbeständige Schläuche und Dichtungen, Schuhsohlen, halogenfreie Fußbodenbeläge oder als Schlagzäh- bzw. Weichmacher für PVC [2, 17, 21, 22].

2.1.3 Polymere mit ungesättigter Hauptkette (R-Typen)

Dien-Kautschuke entstehen durch Polymerisation oder Copolymerisation von Dienen bzw. Cycloalkenen. Sie weisen Doppelbindungen in der Hauptkette auf und sind somit mit Schwefel vulkanisierbar. Durch die ungesättigte Hauptkette ergibt sich vor allem eine tiefe Glasübergangstemperatur bzw. eine hohe Kältebeständigkeit [2, 19].

BR (= Butadien-Kautschuk)

Polybutadien wird hauptsächlich durch anionische Ziegler-Natta-Polymerisation von Butadien in Lösung hergestellt. Abhängig vom Katalysatorsystem, dem Lösungsmittel und der Reaktionstemperatur kann die Polymerisation entweder über eine 1,4- oder eine 1,2- bzw. 3,4-Addition erfolgen. Durch die Variation dieser Parameter ergeben sich Polymere mit unterschiedlicher Isomeren-Zusammensetzung, **Abb.2.7**, und unterschiedlicher Stereoregularität.

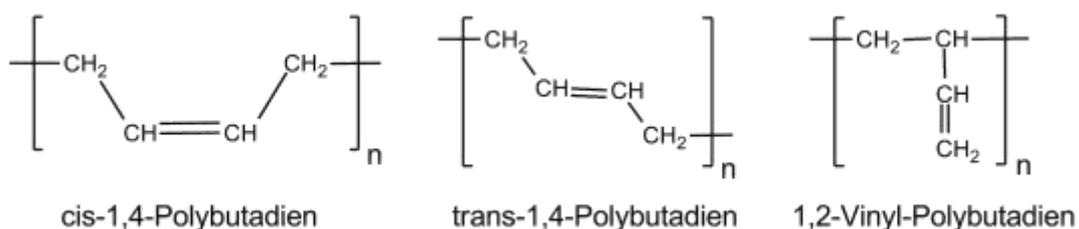


Abb.2.7: Mögliche Isomere des Polybutadiens.

2. Theoretischer Hintergrund

Das Verhältnis der unterschiedlichen Strukturen bestimmt die Glasübergangstemperatur und den Schmelzpunkt des Polymers, wie in **Tab.2.3** dargestellt. Typen mit möglichst hohem cis-Gehalt sind ideale Kautschuke mit geringen kristallinen Anteilen. Diese erreicht man z. B. durch Verwendung eines Katalysators auf Neodym-Basis.

<i>Polybutadien-Struktur</i>	<i>Glasübergangstemperatur [°C]</i>	<i>Schmelzpunkt [°C]</i>	<i>Dichte [g/cm³]</i>
cis-1,4-Polybutadien	-107	2	1,01
trans-1,4-Polybutadien	-106	148	1,04
syndiotaktisches 1,2-Polybutadien	-28	156	0,96
isotaktisches 1,2-Polybutadien	-15	126	0,96
ataktisches 1,2-Polybutadien	0,5	amorph	k. A.

Tab.2.3: Eigenschaften verschiedener Polybutadien-Isomere [2].

Polybutadien wird vor allem für die Herstellung von Reifen und Förderbändern eingesetzt. Meistens wird es aber nicht in reiner Form verwendet, sondern in Verschnitten mit anderen Dien-Kautschuken wie z. B. NR oder SBR oder als Copolymerisat z. B. in SBR und NBR. Durch den BR-Anteil werden besonders die Tieftemperatureigenschaften und der Abriebwiderstand verbessert [2].

CR (= Chloropren-Kautschuk)

Polychloropren wird durch radikalische Emulsionspolymerisation von Chloropren hergestellt. Es können ebenfalls verschiedene Isomere in der Polymerkette vorliegen, **Abb.2.8**.

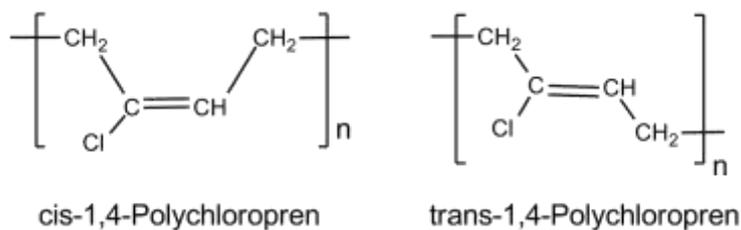


Abb.2.8: Mögliche Isomere des Polychloroprens.

2. Theoretischer Hintergrund

Die einzelnen Typen werden nach ihrer Kristallisationsgeschwindigkeit in schnell, mittel, und langsam kristallisierende Typen eingeteilt. Die trans-1,4-Einheiten, die bei diesem Polymerisationsverfahren, besonders bei tiefen Temperaturen, überwiegen, bewirken die starke Tendenz zur Kristallisation.

Die Abhängigkeit der Isomerenzusammensetzung von der Polymerisationstemperatur zeigt **Tab.2.4**. Die langsam kristallisierenden Typen werden also bei höheren Temperaturen polymerisiert als die schnell kristallisierenden Typen.

Polymerisationstemperatur [°C]	Polychloropren-Struktur					
	trans-1,4-Einheiten [%]			cis-1,4-Einheiten [%]	1,2-Einheiten [%]	3,4-Einheiten [%]
	Kopf-Schwanz	Kopf-Kopf + Schwanz-Schwanz	Summe			
	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} \right]$	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \right]$				
12	83,0	11,5	94,5	3,8	1,2	0,8
30	81,5	12,0	93,5	4,5	1,2	1,0
42	80,5	12,0	92,5	5,2	1,2	1,1
57	80,5	11,0	91,5	5,8	1,4	1,3
70	75,0	13,5	88,5	8,4	1,5	1,4

Tab.2.4: Mikrostruktur von Polychloropren in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur [2].

Anders als bei anderen Dien-Kautschuken ist die Vernetzung von CR mittels Schwefel-Systemen nicht möglich. Sie erfolgt hier über die Cl-Atome der 1,2-Isomere durch Reaktion mit Metalloxiden, z. B. ZnO.

Durch das Chloratom wird Flammwidrigkeit und eine verbesserte Witterungsbeständigkeit gegenüber anderen Polymeren mit ungesättigter Hauptkette bewirkt. Aus der erhöhten Polarität resultiert eine verbesserte Ölbeständigkeit.

Polychloroprene werden z. B. für Förderbänder, Schläuche, Keilriemen, Dichtungen, Schutzhandschuhe aber auch als Klebstoffe eingesetzt. Der Trend ging aber dazu, dass CR in vielen Anwendungen durch EPDM oder andere Spezialkautschuke abgelöst wurde [2, 23].

2.1.4 Weitere untersuchte Materialien (Thermoplaste)

Neben verschiedenen Typen von Kautschuken werden auch zwei Thermoplaste hinsichtlich ihrer Kristallisationsgeschwindigkeit charakterisiert.

PLLA (= Poly-L-Lactid)

Milchsäure ist eine natürlich vorkommende Substanz, welche optisch aktiv ist und durch Fermentation von Zucker meist als L-Milchsäure (dreht das linear polarisierte Licht nach Links) erhalten wird. Durch synthetische Verfahren entsteht ein racemisches Gemisch aus beiden Isomeren, welches nur schwer in L- und D-Milchsäure zu trennen ist.

Durch Ringöffnungspolymerisation von Lactid (cyclisches Dimer der Milchsäure) in Masse entsteht ein biologisch abbaubarer Polyester mit thermoplastischen Eigenschaften, **Abb.2.9**. Reines Poly-L-Lactid ist teilkristallin, wobei die Kristallisation sehr langsam abläuft, mit einem Schmelzpunkt von ca. 175°C. Poly-D,L-Lactid kann hingegen nicht kristallisieren und ist daher für Flash-DSC-Messungen uninteressant.

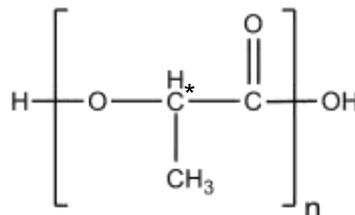


Abb.2.9: Struktur von Polylactid. Das chirale C-Atom ist gekennzeichnet (*).

Der Glasübergang von Poly-L-Lactid liegt bei ca. 55°C. Dieses Polymer zeichnet sich durch gute physikalische, Verarbeitungs- und Abbaueigenschaften aus. Verwendung findet es vor allem in der Medizintechnik z. B. als chirurgisches Nahtmaterial oder als Verpackungsmaterial und Wegwerfartikel [24, 25].

UHMWPE (= ultrahochmolekulares Polyethylen)

Im Gegensatz zu herkömmlichem Polyethylen besitzt UHMW-Polyethylen sehr viel höhere Molmassen (> 1 Mio. g/mol) bis zu mehreren Millionen Gramm pro Mol, **Abb.2.10**. Es wird im Niederdruckverfahren mit speziellen Metallocen-Katalysatoren

hergestellt. Durch die längeren Ketten resultieren eine höhere Dichte, schlechte Fließfähigkeit und eine höhere Schmelztemperatur. Außerdem verringert sich die Neigung zur Kristallisation. Durch die hohe Viskosität wird es vor allem durch Pressverfahren verarbeitet z. B. zu Gleitlagern oder künstlichen Hüftgelenken [17, 26].

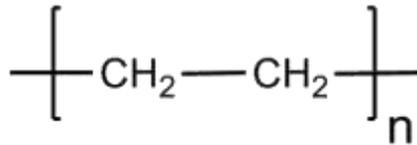


Abb.2.10: Struktur von UHMWPE.

2.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Laut DIN 51005 bezeichnet die Thermische Analyse eine Methode bei der „physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches und/ oder von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen wird“ [27].

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK), oder Differential Scanning Calorimetry (DSC), ist die wichtigste dieser Methoden für die Untersuchung von Polymeren, welche die Messung von Enthalpieänderungen ΔH , **Gl.1**, bzw. Phasenübergängen durch das Aufzeichnen von Wärmeströmen ermöglicht [28].

Gl.1:
$$\Delta H = \int c_p \times dT$$

c_p in J/gK ist die spezifische Wärmekapazität und dT in K die Temperaturänderung.

Endotherme Vorgänge führen zu einer Erhöhung der Enthalpie, exotherme Vorgänge zu einer Erniedrigung [29].

2.2.1 Messprinzip

Die Dynamische Differenzkalorimetrie ist ein relatives Messverfahren, wobei jeweils eine Probe im Vergleich zu einer inerten Referenzsubstanz, meist Luft, gemessen wird. Diese befinden sich in einem wärmeleitenden Tiegel z. B. aus Aluminium.

Es können mehrere Verfahren unterschieden werden, welche aber vergleichbare Informationen liefern [30].

Bei der Dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie (DWDK, Wärmestrom-DSC), **Abb.2.11**, werden Probe und Referenz in einem gemeinsamen Ofen einem definiertem Temperaturprogramm, z. B. kontinuierliches Aufheizen, Abkühlen oder isothermes Halten, unterworfen und die Temperaturen beider Substanzen verglichen. Kommt es in der Probe zu einem Phasenübergang, bleibt deren Temperatur zeitweise konstant, wobei sich die Referenz stetig weiter aufheizt. Hieraus resultiert eine Änderung des Wärmestroms [29].

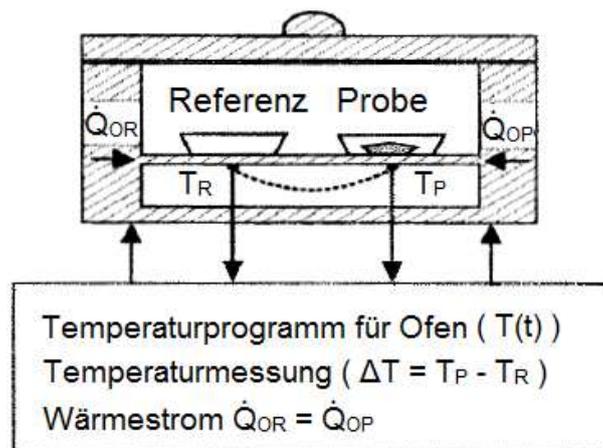


Abb.2.11: Schematischer Aufbau eines Wärmestrom-Differenzkalorimeters [29].

Die Dynamische Leistungskompensations-Differenzkalorimetrie (DLDK, Leistungskompensierte DSC), **Abb.2.12**, beinhaltet zwei getrennte Öfen für Probe und Referenz, die unabhängig voneinander aufgeheizt werden können. Kommt es nun durch einen Phasenübergang oder eine chemische Reaktion zu einer Temperaturdifferenz zwischen Referenz- und Probenofen, so wird diese durch verstärktes Heizen eines Ofens auf Null geregelt. Die eigentliche Messgröße ist die Heizleistungsdifferenz, welche proportional zur Wärmestromänderung ist [29].

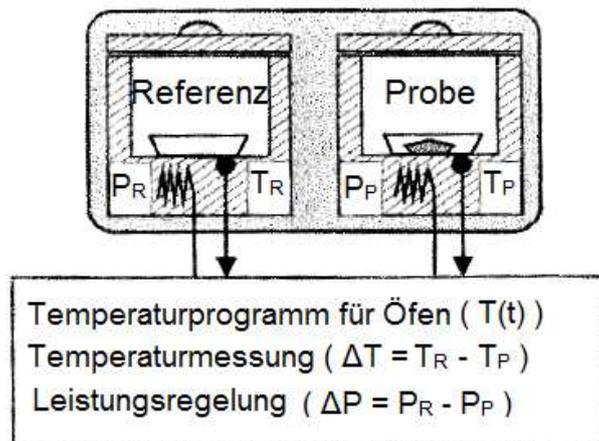


Abb.2.12: Schematischer Aufbau eines Leistungs-Differenzkalorimeters [29].

Relativ neu ist die Tzero™-Sensortechnologie. Hier werden die Vorgänge in der Probe und der Referenz unabhängig voneinander gegenüber einem zusätzlichen, neutralen Sensor erfasst. Dadurch, dass die Tiegel auf Plattformen stehen, wird die gegenseitige Beeinflussung minimiert und Asymmetrien der thermischen Widerstände und Wärmekapazitäten zwischen Proben- und Referenzseite berücksichtigt, **Abb.2.13**. Somit ergibt sich eine stabilere Basislinie und eine Verbesserung der Auflösung und der Reproduzierbarkeit [29, 31].

Das in dieser Arbeit verwendete DSC Q200 nutzt die Tzero-Technologie.

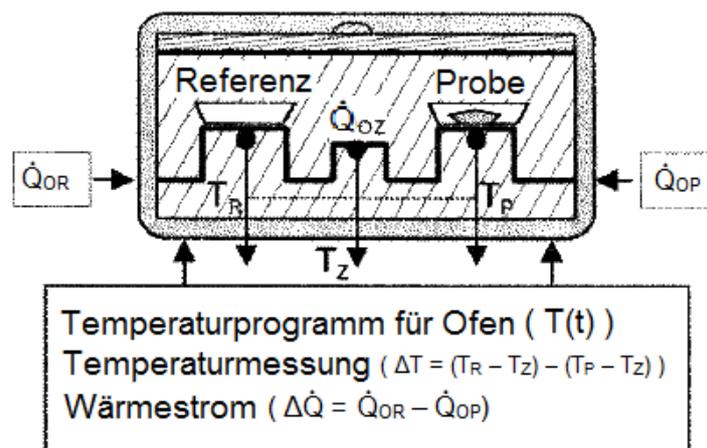


Abb.2.13: Schematischer Aufbau eines Tzero™-Differenzkalorimeters [29].

Viele Faktoren können eine DSC-Messung beeinflussen, sodass verschiedene Proben nur unter gleichen Bedingungen, wie z. B. gleiche Heiz-/ Kühlrate und gleiches/r Spülgas(-strom), miteinander verglichen werden sollten. Auch die

Probenvorgeschichte wirkt sich aus, sodass meistens ein zweiter Aufheizvorgang nach definiertem Abkühlen stattfindet [15, 29].

Da die Temperatur nicht direkt in der Probe gemessen werden kann, muss das Gerät regelmäßig kalibriert werden, um die Differenz zwischen tatsächlicher und gemessener Temperatur zu ermitteln. Hierfür werden Kalibriersubstanzen verwendet, z. B. Indium, welche bei bekannter Temperatur im geforderten Bereich einen scharfen Schmelzpeak aufweisen [29].

2.2.2 Typische Messkurve

Solange Probe und Referenz gleichmäßig aufgeheizt werden, ist der Wärmestrom konstant und es bildet sich eine lineare Basislinie. Kommt es nun zu einem Phasenübergang, bei dem Energie frei wird, macht sich dies durch einen Peak in exotherme Richtung bemerkbar.

Eine typische DSC-Messkurve eines teilkristallinen Polymers ist in **Abb.2.14** dargestellt.

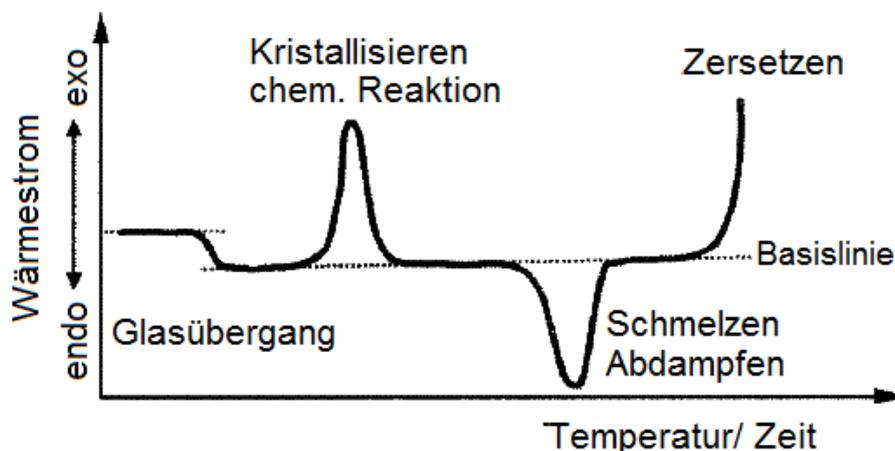


Abb.2.14: Schematische Darstellung einer DSC-Kurve mit möglichen Effekten [29].

Es wird jeweils der Wärmestrom \dot{Q}/m in W/g gegen die Temperatur oder auch Zeit aufgezeichnet. Dabei muss ersichtlich sein in welche Richtung exotherme und endotherme Vorgänge aufgetragen werden, da dies in der Literatur nicht einheitlich definiert ist [29].

Der Wärmestrom ist direkt proportional zur spezifischen Wärmekapazität c_p . Der Proportionalitätsfaktor ist die Heizrate v , **Gl.2**.

Gl.2: $\dot{Q}/m = v \times c_p$

Somit ergibt sich mit **Gl.1** aus der Integration der Peakfläche die spez. Enthalpie. Alle Angaben werden auf die eingewogene Masse bezogen, um Proben untereinander vergleichen zu können.

Wie zu erkennen ist, ist der Glasübergang als endotherme Stufe sichtbar; Schmelzen (endotherm) und Kaltkristallisation (exotherm) zeigen sich als Peak. Weitere mit DSC messbare Veränderungen können z. B. chemische Reaktionen oder Zersetzungsprozesse sein [15, 29].

2.3 Nanokalorimetrie (Flash-DSC)

Mit der konventionellen DSC wird der aktuelle „Ist“-Zustand in der Probe erfasst. Dieser kann sich durch Reorganisationsprozesse im Verlauf einer Messung ändern. Liegen z. B. durch vorheriges hinreichend langsames Abkühlen eine bestimmte Menge Kristallite in der Probe vor oder kommt es beim Aufheizen zur Kaltkristallisation, können diese Kristallite sich bei ausreichend hoher Temperatur perfektionieren. Diese Umkristallisation ist nicht messbar, da sich das endotherme Schmelzen der Kristallite und die erneute exotherme Kristallisation überlagern und sich der Grad der Kristallisation nicht signifikant verändert. Mittels DSC wird ein höherer Schmelzpunkt gemessen als es bei der ursprünglichen Struktur der Fall gewesen wäre, da größere, perfektere Kristallite erst bei höheren Temperaturen schmelzen [3].

Das Prinzip der Nanokalorimetrie beruht nun darauf, durch extrem hohe Heizraten die Reorganisation von teilkristallinen Polymeren zu unterdrücken bzw. durch Variation der Heizraten zu untersuchen [3].

2.3.1 Messprinzip

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Nanokalorimeter handelt es sich um das relativ neu entwickelte Flash-DSC 1 von Mettler Toledo (FDSC), **Abb.2.15**. Dieses funktioniert nach dem Prinzip einer herkömmlichen DSC in miniaturisierter Form [5].



Abb.2.15: Flash-DSC1 von Mettler Toledo (FDSC) [32].

Die Probe, welche eine Größenordnung von ca. 100 ng besitzt und sehr dünn sein sollte, wird unterm Mikroskop direkt auf einen austauschbaren Chip-Sensor aufgetragen, welcher die gesamte DSC darstellt [6]. **Abb.2.16** zeigt einen solchen Sensor. Dieser besteht aus einer Proben- und einer Referenzseite mit eigenen Öfen auf einem Keramikträger mit jeweils einer im Durchmesser 0,5 mm großen aktiven Zone [3]. Die Sensorfläche besteht aus einer dünnen Membran aus Siliziumnitrid bzw. Siliziumoxid, beschichtet mit einer dünnen Schicht Aluminium für eine homogene Temperaturverteilung. Um die aktiven Zonen herum befinden sich insgesamt 16 Thermoelemente. Die Beeinflussung der Messung durch die Verwendung von Tiegeln wie bei der herkömmlichen DSC entfällt.

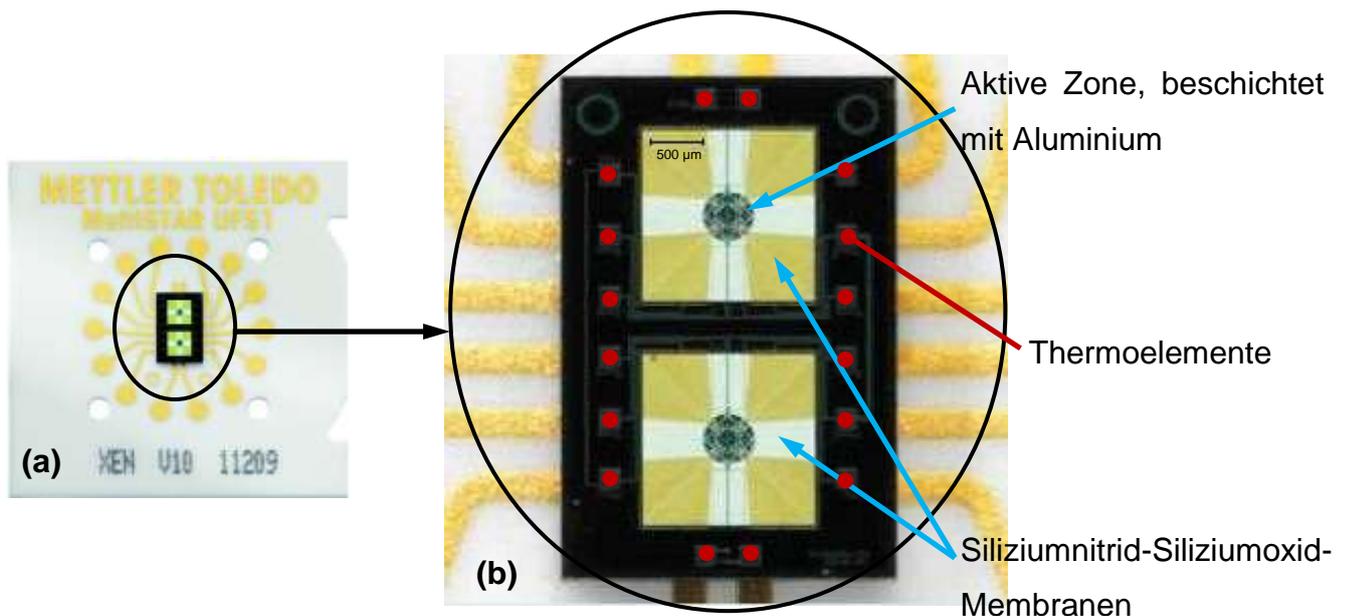


Abb.2.16: Chip-Sensor der Flash-DSC (a) und Vergrößerung der beheizbaren Zonen (b) [6].

Für jede Probe wird ein eigener Chip benötigt, da die Probe darauf verbleibt und mehrfach vermessen werden kann [5, 6].

Probe und Referenz können aufgrund einer kleinen Zeitkonstante über Widerstandsheizungen sehr schnell aufgeheizt und abgekühlt werden und die Wärmestromänderung wird gemessen. Durch die kleine Probenmasse wird dabei ein homogenes Aufheizen ermöglicht. Im Gegensatz zur herkömmlichen DSC können dadurch Heizraten von mehreren 10000 K/s realisiert werden. Mit unterschiedlichen Kühlraten können definierte Strukturen erzeugt werden, welche durch Verhinderung der Reorganisation mittels hoher Heizraten analysiert werden können [5, 6]. Die beschriebene Technik wird in dieser Arbeit verwendet, um die isotherme Kristallisation bei starker Unterkühlung zu untersuchen.

Ein Nachteil der geringen Probenmassen ist, dass diese nicht abgewogen werden können und somit verschiedene Wärmeströme nicht direkt miteinander verglichen werden können [13]. In **Kap.3.3.2** wird beschrieben wie in dieser Arbeit die Probenmassen näherungsweise abgeschätzt werden.

2.3.2 Typische Messkurve

Ein typisches Messprogramm für die Flash-DSC besteht zunächst aus der Probenvorbereitung. Hierbei wird das Material langsam aufgeschmolzen, um einen guten, gleichmäßigen thermischen Kontakt zum Sensor herzustellen. Danach erfolgen beliebig viele Zyklen aus Probenstrukturbildung, durch definierte Abkühlung, und Analyse der gebildeten Strukturen, durch unterschiedlich schnelles Aufheizen oder isotherme Phasen [6].

In einem DSC-Diagramm wird jeweils der absolute Wärmestrom \dot{Q} in mW gegen die Temperatur (dynamische Messungen) oder die Zeit (isotherme Messungen) aufgetragen. Bei unterschiedlichen Heizraten werden die Kurven in Bezug auf die Heizrate normiert. Anders als bei der normalen DSC, trägt die verwendete Software die exothermen Prozesse immer in positive x-Richtung auf.

Bei Messungen mit Variation der Heiz- oder Kühlrate bietet es sich an, mehrere Kurven in einem Diagramm gegenüberzustellen. Dies ist in **Abb.2.17** beispielhaft dargestellt. Es wird der Einfluss der Heizgeschwindigkeit auf die Kaltkristallisation und das nachfolgende Schmelzen von Polybutylenterephthalat (PBT) betrachtet.

Durch Integration der Peakflächen ergeben sich Kristallisations- bzw. Schmelzenthalpien, analog zur konventionellen DSC, mit dem Unterschied, dass die Probenmasse nicht bekannt ist.

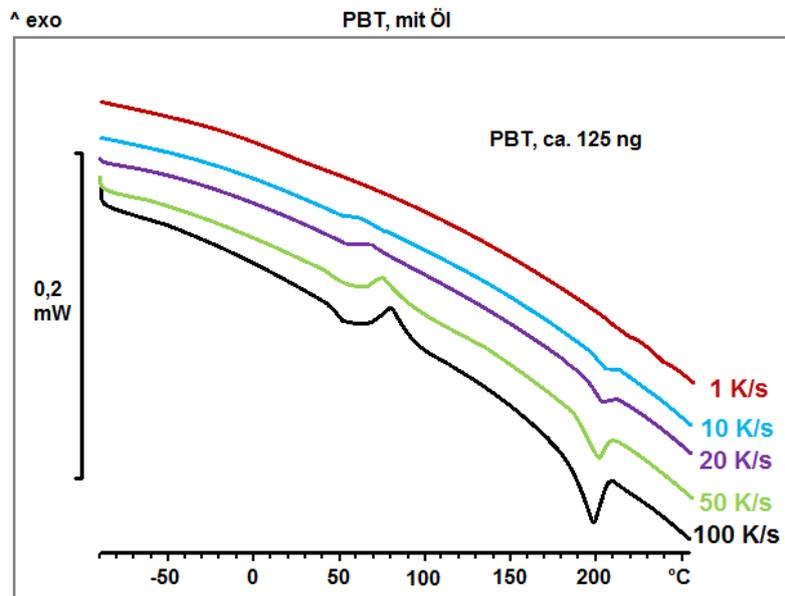


Abb.2.17: Beispiel für eine Flash-DSC-Kurve [3].

2.4 Glasübergang

Der Glasübergang beschreibt den Übergang von amorphen Polymeren oder den amorphen Bereichen teilkristalliner Polymere vom viskoelastischen, entropieelastischen Zustand in den glasartigen, energieelastischen Zustand [29]. Unterhalb T_g wird die Beweglichkeit von Kettensegmenten in der Kette eingefroren.

Polymere liegen bei höheren Temperaturen als amorphe Schmelze vor. Die Ketten besitzen eine hohe Beweglichkeit und keine durchgängige Fernordnung. Wird diese Schmelze nun abgekühlt, sinkt die Beweglichkeit und die Viskosität der Schmelze nimmt zu. Am Glasübergang kommt es zu einer sprunghaften Änderung von Eigenschaften wie der Viskosität, der Wärmekapazität und dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten, da eine Form der thermischen Beweglichkeit verschwindet. Das Polymer wird hart und spröde [16, 18, 29].

Teilkristalline Polymere können zwischen ihrem Schmelzpunkt und Glaspunkt kristallisieren. Die Ketten falten sich dabei auf und bilden Kristall-Lamellen. Der

kristalline Anteil im Polymer erfährt keinen Glasübergang mehr; ebenso der Anteil an amorphem Polymer, welcher im kristallinen Bereich eingeschlossen ist. Dieser wird im Englischen als Rigid Amorphous Fraction bezeichnet (RAF) [33]. Lediglich die beweglichen amorphen Bereiche werden in den Glaszustand überführt, **Abb.2.18**, wodurch der Effekt weniger stark ausgeprägt ist [18].

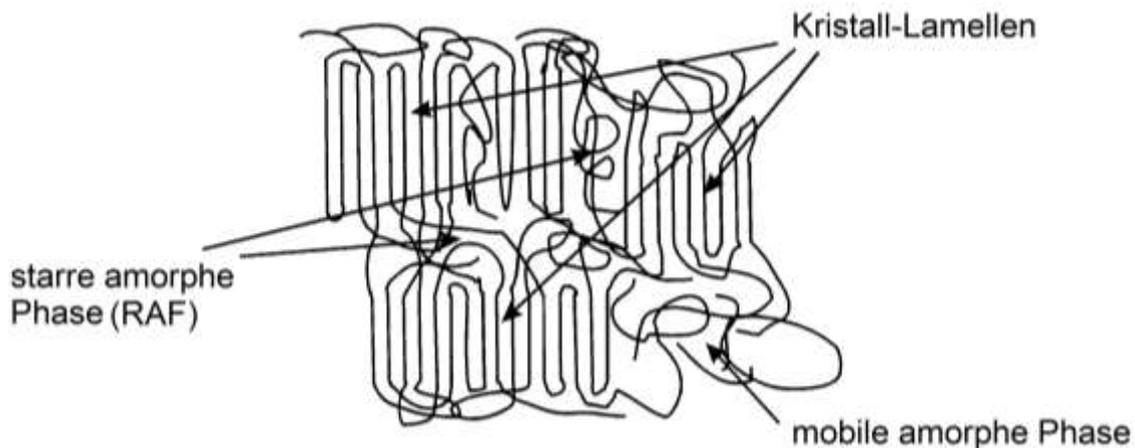


Abb.2.18: Struktur eines teilkristallinen Polymers. Die Kristall-Lamellen und die eingeschlossene starre amorphe Phase nehmen nicht am Glasübergang teil. Die mobile amorphe Phase zeigt einen Glasübergang [18].

Die Glastemperatur lässt sich mithilfe der DSC messen, da c_p als Funktion der Temperatur aufgezeichnet wird. Durch die sprunghafte Änderung der Wärmekapazität kommt es zu einer mehrere Kelvin breiten, endothermen Stufe im Wärmestromsignal. Es handelt sich beim Glasübergang aber nicht um eine echte Phasenumwandlung 2. Ordnung, da sich die eingefrorene Schmelze nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, sondern um ein kinetisches Phänomen, wobei die Lage von der thermischen Vorgeschichte und der Art und Dauer der Belastung abhängt [17, 29, 34, 35]. Weiterhin hängt die Glastemperatur von der Struktur des Polymers ab. Voluminöse oder polare Substituenten behindern die Rotation der Kettensegmente, ebenso wie Vernetzungen, wodurch der T_g steigt [16]. Besonders die Heiz- und Kühlrate haben einen großen Einfluss auf die Lage der Glasübergangstemperatur. Da der gemessene Wärmestrom proportional zur Heizrate ist, vergrößert sich die Stufe des Glasübergangs mit steigender Heizrate. Die Wärmezufuhr wirkt etwas verzögert und reicht erst bei höheren Temperaturen aus, um eine Umwandlung zu bewirken. Dies bewirkt ein Überschwingen des Signals in

endotherme Richtung, welches als Enthalpierrelexation bezeichnet wird. Ebenfalls wird dieser Effekt beobachtet, wenn das Material zuvor unterhalb der Glas temperatur getempert wurde oder die vorherige Kühlrate geringer ist als die Aufheizrate [15, 29], **Abb.2.19**.

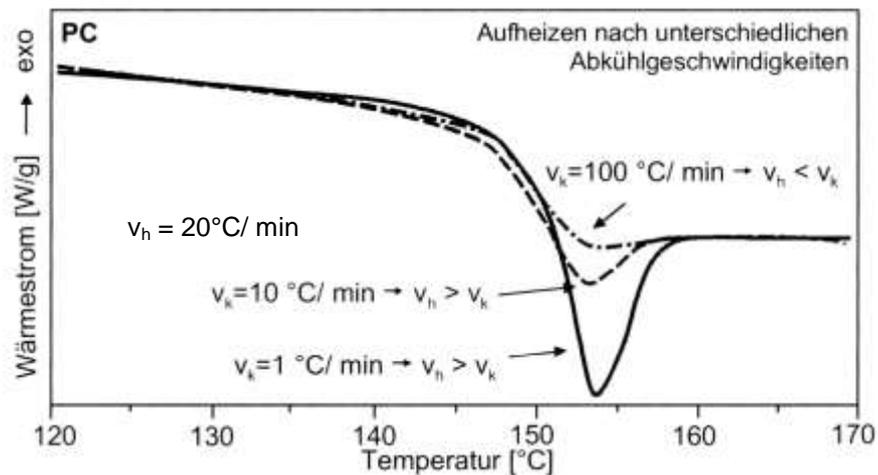


Abb.2.19: Einfluss der Kühlrate auf den Glasübergang (jeweils 2. Heizlauf) [29].

2.5 Kristallisation

Viele Polymere besitzen neben den amorphen Bereichen auch kristalline Anteile. Sie sind teilkristallin. Voraussetzung dafür ist, dass kristallisierbare Ketten vorliegen. Diese zeichnen sich durch einen möglichst linearen, regelmäßigen taktischen Aufbau aus. Auch starke intermolekulare Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen begünstigen die Kristallisation [16].

Wird ein Polymer hinreichend langsam aus der Schmelze abgekühlt, so können sich die knäueförmig angeordneten Moleküle strecken und es kommt zur Kristallitbildung durch paralleles Ausrichten und Anlagern von Kettensegmenten, wodurch eine lamellenartige Struktur entsteht, die sich zu verschiedenen Überstrukturen, z. B. Sphärolithen, anordnen kann.

Der Kristallisationsprozess unterteilt sich in Keimbildung (Nukleation) und Kristallwachstum. Die Keimbildung erfolgt bei Unterkühlung der Schmelze entweder homogen oder heterogen [17, 30]. In der Regel erfolgt sie heterogen an Staubpartikeln bzw. gezielt zugegebenen Nukleationskeimen oder der Gefäßwand. Bei

2. Theoretischer Hintergrund

geringer Unterkühlung bilden sich nur wenige Kristallisationskeime, bei starker Unterkühlung viele. Der Zusatz von Nukleierungsmitteln vergrößert die Keimdichte und die Kristallisation beginnt schon bei geringer Unterkühlung, d. h. bei einer höheren Temperatur. Mit steigender Anzahl an Nukleationskeimen entsteht eine feinere Kristallstruktur. Während der Wachstumsphase lagern sich immer mehr Segmente unter Kettenfaltung an die entstehenden Keime an, bis mehrere Sphärolithe aneinandergrenzen. Da immer amorphes Material zwischen den einzelnen Bereichen vorliegt, kann ein Polymer niemals komplett kristallin sein [16].

Abb.2.20 zeigt die Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Temperatur [16, 30, 35]. Mit sinkender Temperatur, also zunehmender Unterkühlung, steigt sie zunächst an, da die Nukleationsrate steigt. Es entstehen immer mehr Nukleationskeime. Nachdem sie ein Maximum erreicht hat, sinkt die Kristallisationsgeschwindigkeit wieder ab, bis sie am Glaspunkt komplett zum Erliegen kommt, da die Mobilität der Ketten mit steigender Temperatur abnimmt. Dadurch können sich die Polymerketten nicht mehr parallel ausrichten. Die Viskosität steigt. Gleichzeitig sinkt der Anteil der kristallinen Bereiche mit der Temperatur [12, 16, 29, 36].

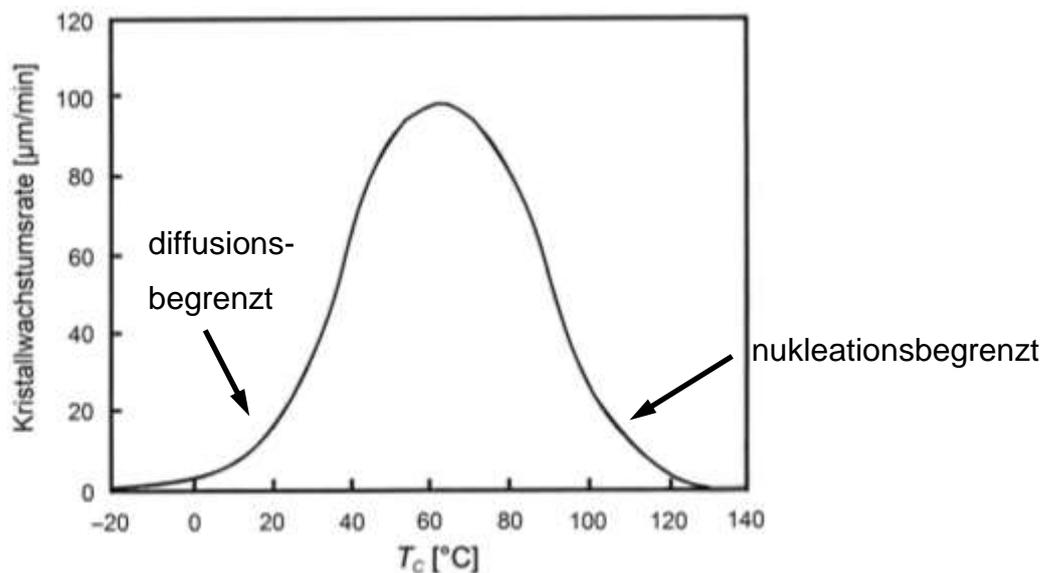


Abb.2.20: Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Temperatur, nach [16].

Auch beim Erwärmen eines amorphen Polymers über die Glaskemperatur kann Kristallisation auftreten. Wurde es im Vorfeld zu schnell abgekühlt, findet

Kalkristallisation statt. Schon vorhandene kristalline Bereiche können sich durch eine Umkristallisation perfektionieren und vergrößern.

Kristallisation aus der Schmelze und Kalkristallisation können mittels DSC untersucht werden. Mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit verschiebt sich der Kristallisationspeak in Richtung niedrigerer Temperaturen. Das nachfolgende Schmelzen der Kristallite ist immer ein Ergebnis der thermischen Vorgeschichte. Da unterschiedlich dicke Kristallite vorliegen, haben Polymere immer einen mehr oder weniger breiten Schmelzbereich und keinen klar definierten Schmelzpunkt [17, 29].

Auch der Grad der Kristallisation α lässt sich mittels DSC näherungsweise bestimmen. Dabei wird die gemessene spezifische Schmelzenthalpie Δh_m in J/g mit der spezifischen Schmelzenthalpie von 100% kristallinem Material Δh_m^0 ins Verhältnis gesetzt, **Gl.3.** Δh_m^0 enthält man z. B. mittels DSC und Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) oder nur durch DSC-Messungen.

Gut kristallisierende Polymere können einen Kristallisationsgrad von 60 – 80% erreichen.

$$\mathbf{Gl.3:} \quad \alpha = \Delta h_m / \Delta h_m^0 \times 100\%$$

Größe, Anzahl und Orientierung der Kristallite haben einen großen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Polymers [16, 18, 29].

Eine weitere kristallähnliche morphologische Struktur stellt der mesomorphe Zustand dar, der zwischen einer amorphen Flüssigkeit und einer geordneten Kristallstruktur liegt. Hierbei liegen die Ketten nicht so dicht beieinander, wodurch eine gewisse Kettenbewegung möglich ist. Die mesomorphe Phase entsteht üblicherweise durch homogene oder thermische Nukleation durch Temperaturschwankungen bei sehr starker Unterkühlung [13, 17, 30].

Dieses Phänomen tritt z. B. bei Polyamid 11 (PA 11) [12] oder isotaktischem Polypropylen (iPP) [8, 11, 37] auf und wird in der Literatur ausführlich diskutiert. Mesophasen entstehen erst bei sehr starker Unterkühlung wahrscheinlich durch homogene Nukleierung. Um diese Unterkühlung zu erreichen, sind sehr schnelle Kühlraten erforderlich, wie sie durch Nanokalorimetrie möglich geworden sind. Bei

2. Theoretischer Hintergrund

dynamischen DSC-Messungen, **Abb.2.21**, zeigt iPP zunächst einen Kristallisationspeak, der mit steigender Kühlrate immer breiter und schwächer wird und sich dabei zu tieferen Temperaturen verschiebt. Gleichzeitig nimmt ein zweiter Kristallisationspeak bei niedrigerer Temperatur an Intensität zu, bis auch dieser bei extrem hohen Kühlraten nicht mehr auftritt und das Material amorph bleibt. Dieser zweite Kristallisationspeak zeigt die Entstehung der Mesophase an [8, 11, 38].

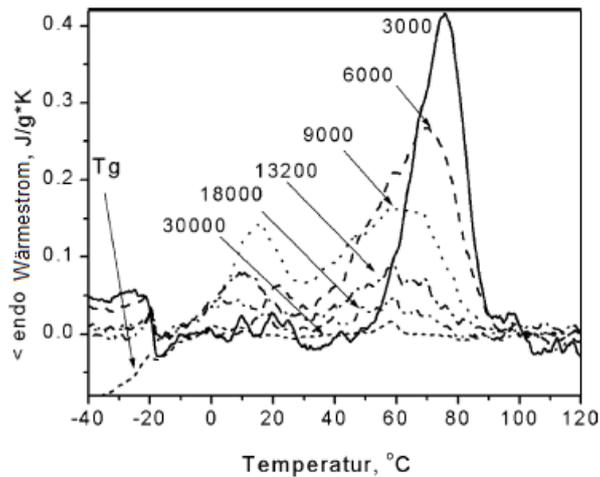


Abb.2.21: FDSC-Läufe von iPP mit verschiedenen Kühlraten (in K/min) mittels Nanokalorimetrie [8].

Isotherme Messungen, welche die Kristallisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit erfassen, erweitern das in **Abb.2.20** gezeigte Diagramm wie in **Abb.2.22** dargestellt.

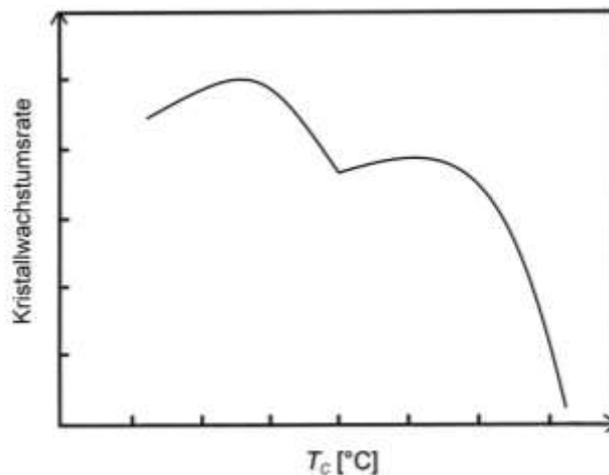


Abb.2.22: Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Zeit bei Polymeren mit Mesophase, nach [12].

Aus der einfachen Glockenkurve wird eine doppelte Glockenkurve, wobei das rechte Maximum die bereits bekannte Kristallisation darstellt. Ab einer bestimmten Temperatur kommt es erneut zu einer Beschleunigung der Kristallisationsgeschwindigkeit, da sich der Mechanismus und somit die Kinetik der Nukleierung zur Bildung der Mesophase ändert. Die Kristallisation wird dann erneut durch die abnehmende Segmentbeweglichkeit eingeschränkt [11, 12].

Mesophasen sind relativ instabil und wandeln sich bei höheren Temperaturen in stabilere Kristallmodifikationen um [37].

3. Experimenteller Teil

3.1 Verwendete Materialien

Bei allen Materialien handelt es sich um unvulkanisierte Kautschuke. Diese sind entweder auf dem Markt verfügbare Handelsprodukte oder stammen aus Versuchslaboren der Firma Lanxess und sind daher nicht kommerziell erhältlich.

3.1.1 Ethylen-Propylen-Kautschuke (EPM)

In **Tab.3.1** sind die aus dem Labor stammenden Ethylen-Propylen-Kautschuke aufgelistet, welche mit verschiedenen homogenen Katalysatoren und unterschiedlichen Mengen davon hergestellt wurden. Dadurch haben sich ein unterschiedliches Einbauverhältnis und unterschiedliche Strukturen ergeben. Der C_2 -Gehalt beschreibt den Ethylen-Gehalt im Copolymer und der C_3 -Gehalt entspricht dem Propylen-Anteil.

<i>Name</i>	<i>Herstelldatum</i>	<i>C₂-Gehalt [Gew.-%]</i>	<i>C₃-Gehalt [Gew.-%]</i>
EPM 187	30.03.2012	50,1	49,9
EPM 316	09.05.2012	53,6	46,2
EPM 211	30.03.2012	60,6	39,4
EPM 331	09.05.2012	64,4	35,6
EPM 305	09.05.2012	70,3	29,7
EPM 287	07.06.2012	75,3	24,7
EPM 302	09.05.2012	80,1	20,0

Tab.3.1: Verwendete Ethylen-Propylen-Kautschuke.

3.1.2 Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke (EPDM)

Tab.3.2 zeigt die verwendeten Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke aus Laborversuchen. **Tab. 3.3** listet die kommerziellen Produkte (Keltan[®]) der Firma Lanxess auf. Die verwendeten Dien-Monomere sind Ethylen- und Vinylnorbornen.

Name	C ₂ -Gehalt [Gew.-%]	VNB-Gehalt [Gew.-%]	ML(1+4) 125°C [MU]	M _n [kg/mol]	M _w [kg/mol]	M _z [kg/mol]	M _w /M _n
EPDM 50	49	2,83	83	95	320	1400	3,4
EPDM 60	62	2,73	78	75	280	1400	3,7
EPDM 70	68	2,63	82	86	310	1600	3,6

Tab.3.2: Verwendete Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke.

Name	C ₂ -Gehalt [Gew.-%]	ENB-Gehalt [Gew.-%]	VNB-Gehalt [Gew.-%]	ML(1+4) 125°C [MU]	M _n [kg/mol]	M _w [kg/mol]	M _z [kg/mol]	M _w /M _n
Keltan 8550	55	5,4	0,7	78	98	290	700	3,0
Keltan 8570	67	5,3	0,2	77	98	250	660	2,6

Tab.3.3: Verwendete Keltan-Produkte.

3.1.3 Ethylen-Vinylacetat-Kautschuke (EVM)

In **Tab.3.4** sind die verwendeten Laborprodukte und kommerziellen Kautschuke aus Ethylen und Vinylacetat verschiedener Hersteller aufgelistet. Bei den Levapren-Labor- und Anlagenprodukten handelt es sich um reine, ungepuderte Polymere. Die Levapren[®]-Handelsprodukte sind bestäubt mit Talkum und einer Kieselsäure, welche in der Tabelle angegeben wird.

3. Experimenteller Teil

Name	Bezeichnung im weiteren Text	Her- steller	VAc- Gehalt [Gew.-%]	ML(1+4) 100°C [MU]	M_n [kg/mol]	M_w [kg/mol]	M_w/M_n	enthält
Levapren 560 (Labor)	L560 (L)	Lanxess	56,49	29,8	68,5	275,3	4,02	
Levapren 500	L500	Lanxess	50	27 ± 4	15,6	224,7	14,4	*, #
Levapren 500 (Anlage)	L500 (A)	Lanxess	50	27 ± 4	---	---	---	
Levapren 450 (Anlage)	L450 (A)	Lanxess	45	20 ± 4	---	---	---	
Levapren 400 (1)	L400 (1)	Lanxess	40	20 ± 4	14,3	251,1	17,6	*, x
Levapren 400 (2)	L400 (2)	Lanxess	40	20 ± 4	---	---	---	*, x
Levapren 400 (Labor)	L400 (L)	Lanxess	40	---	---	---	---	
Levapren 400 (Anlage)	L400 (A)	Lanxess	40	20 ± 4	---	---	---	
Escorene Ultra UL12530 CC	Escorene UL12530	Exxon Mobil	30	---	13,0	100,7	7,74	°
Escorene Ultra UL05540 EH2	Escorene UL05540	Exxon Mobil	39	---	11,6	105,8	9,12	°, ^

Tab.3.4: Verwendete Ethylen-Vinylacetat-Kautschuke. Diese können bestäubt sein mit Talkum (*), Sipernat 22S (x), Sipernat D17 (#), thermischem Stabilisator (°), Additiv (free flowing agent) (^). Von Levapren 400 werden zwei Chargen verwendet, wobei (1) das ältere und (2) das neuere Polymer ist.

3.1.4 Weitere Polymere

Alle weiteren verwendeten Polymere sind in **Tab. 3.5** aufgelistet.

3. Experimenteller Teil

Name	Hersteller	Zusammensetzung	Bemerkung
Polyvinylacetat	Sigma Aldrich	---	$M_w = 100 \text{ kg/mol}$
Butadien-Kautschuk (BR) (Labor)	Lanxess	99% 1,4-cis 0,5% 1,4-trans 0,5% 1,2-Vinyl	Nd-BR
Chloropren-Kautschuk (CR) Baypren 310	Lanxess	+ Talkum als Pudermittel < 1%, + Kolophonium 3 – 6%	schnelle Kristallisation
Poly-L-Lactid	Mitsubishi Plastics	---	teilkristallin, $M_w = 110 \text{ kg/mol}$, $M_n = 45 \text{ kg/mol}$
UHMWPE	Ticona	---	Pulver, 9000 kg/mol

Tab.3.5: Weitere verwendete Polymere.

3.1.5 Beimischungen

Die für Mischversuche verwendeten Pulver sind in **Tab.3.6** aufgelistet. Das in der Tabelle mit Luzenac 0 bezeichnete Talkum wird im weiteren Verlauf der Arbeit nur als Talkum bezeichnet. Sipernat 22S ist die Kieselsäure, mit der L400 (1) und (2) gepudert sind. Mit dieser werden im weiteren Verlauf Mischversuche durchgeführt. Mit Sipernat D17, welches sich auf L500 befindet, werden keine Versuche gemacht.

Name	Funktion	Hersteller	CAS	Formel	Bemerkung
Irgastab NA 287	Nukleierungsmittel	BASF	87189-25-1	$C_3H_6O_3Zn$	Dichte $1,82 \text{ g/cm}^3$ $d_{50} = 5,868 \mu\text{m}$ (Volumenverteilung)
Luzenac 0 (Talkum)	Talkum + Chlorit, Pudermittel	Lanxess	14807-96-6, 1318-59-8	Magnesiumsilikat $3 \text{ MgO} \cdot 4 \text{ SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Dichte $2,78 \text{ g/cm}^3$, SiO_2 (50%), MgO (31%), Al_2O_3 (7%), Fe_2O_3 (1%), CaO (1%) $d_{50} = 9,4 \mu\text{m}$ (Sedimentation) $= 14,6 \mu\text{m}$ (Laserbeugung)
Sipernat 22S	Spezialkieselsäure, Rheologie- u. Antbackmittel	Evonik	11292 6-00-8		spez. Oberfläche $190 \text{ m}^2/\text{g}$ $d_{50} = 13,5 \mu\text{m}$ (Laserbeugung) SiO_2 -Gehalt $\geq 97\%$
Sipernat D17	Spezialkieselsäure, hydrophob Antbackmittel	Evonik	68611-44-9		$d_{50} = 10,0 \mu\text{m}$ (Laserbeugung) SiO_2 -Gehalt $\geq 97\%$

Tab.3.6: Verwendete Pulver für Mischversuche.

3.2 Verwendete Geräte

Tab.3.7 listet die verwendeten Geräte zur Mischungsherstellung und Analyse der Polymere auf, welche zusätzlich zum üblichen Laborbedarf verwendet werden.

Gerät	Bezeichnung	Hersteller	Bemerkung	Zubehör
Tischwalzwerk	LaboWalz W80T	Vogt Labormaschinen	Walzendurchmesser 80 mm, Walzenbreite 300 mm, Walzenspalt 0,4 – 6 mm (60°C), Friktion 1 : 1,2	Single Temperiergerät
DSC	DSC Q200	TA Instruments	Tzero Technologie -180 bis 725°C 0,001 bis 200 K/min	<ul style="list-style-type: none"> - Liquid Nitrogen Cooling System (LCNS) - Autosampler (50 Positionen) - Tiegel (Standard Aluminium, Tzero Aluminium) - Tzero Tiegelpresse - Platinum Software
Flash-DSC	Flash DSC 1	Mettler Toledo	-95 bis 450°C Kühlraten -0,1 K/s bis -4000 K/s Heizraten 0,5 K/s bis 40000 K/s Probengröße 10 ng bis 1 µg	<ul style="list-style-type: none"> - MultiSTAR UFS 1 Chip-Sensoren - IntraCooler TC100 - Leica Stereomikroskop M60 mit Kamera IC80 HD (40fache Vergrößerung) - Standardzubehör Probenpräparation - STARe Software
TGA	TGA Q500	TA Instruments	RT bis 1000°C 0,01 bis 100 K/min	<ul style="list-style-type: none"> - Autosampler (16 Positionen) - Tiegel (Platin 100 µL) - Platinum Software

Tab.3.7: Verwendete Geräte.

3.3 Versuchsdurchführungen

3.3.1 Mischungsherstellung

Um den Einfluss verschiedener Zusätze auf die Kristallisationsgeschwindigkeit des Polymers im Vergleich zum reinen Material zu untersuchen, werden verschiedene Mischungen auf der Walze hergestellt. Hierfür werden zunächst die benötigten Mengen Polymer und Pulver abgewogen und nacheinander auf die temperierte Walze gegeben. Dabei läuft die hintere Walze immer schneller als die vordere. Die Friktion (1 : 1,2) bleibt konstant. Im Normalfall entspricht die Walzentemperatur der Raumtemperatur ($T_{\text{Walze}} = 20^{\circ}\text{C}$).

Zu Beginn wird der Kautschuk in Form von Granulatkörnern oder als massiver Block solange gewalzt, bis sich ein zusammenhängendes Fell gebildet hat. Danach wird das einzumischende Pulver möglichst gleichmäßig auf der gesamten Breite des Polymerfilms verteilt und ca. eine Minute gewartet, bis dieser das Pulver an sich gebunden hat. Durch einen großen Knetwirbel zwischen den beiden Walzen wird eine gute Durchmischung erzeugt. Im letzten Schritt wird das Kautschukfell immer wieder mit dem Messer eingeschnitten, von der Walze gezogen und zu Puppen gewickelt, die dann vertikal wieder in den Walzenspalt gestürzt werden.

Alle beschriebenen Schritte sollten für jede Kautschukmischung möglichst identisch durchgeführt werden, um eine möglichst gute Homogenität und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

Es werden die folgenden, in **Tab.3.8** genannten, Mischungen hergestellt.

Bei Mischung 1 und 5 wird das mit Talkum und Sipernat bestäubte Polymer (siehe **Tab.3.4**) zu einem Fell gewalzt, um die Oberfläche ins Innere zu mischen. Diese gelangt ebenfalls bei Mischung 2 bis 7 ins Kautschukfell. Da das Laborpolymer für Mischung 8 – 15 nicht bestäubt ist, gelangt hier auch kein zusätzliches Pulver von der Oberfläche in die Mischung. Die Bezeichnung der Mischung besteht zunächst aus der Kurz-bezeichnung des Polymers (L400 = Levapren 400, L500 = Levapren 500). Steht hinter dem Polymer ein „P“, wird das Pudermittel von der Oberfläche eingemischt. Im anderen Fall enthält das Polymer kein Pudermittel. Zuletzt folgt die Konzentrationsangabe des eingemischten Pulvers in Gew.-% und die Art der Pulvers (I = Irgastab, PVAc = Polyvinylacetat (Granulat), S = Sipernat, T = Talkum).

3. Experimenteller Teil

Mischung (M)	Bezeichnung	Gesamtmasse	Polymer Levapren	Pulver	Anteil Pulver	Datum
1	L500P	ca. 6 g	500	---	k. A.	29.04.13
2	L500P0,1I	70,0 g	500	Irgastab	0,1%	16.04.13
3	L500P0,3I	70,1 g	500	Irgastab	0,3%	16.04.13
4	L500P0,6I	70,2 g	500	Irgastab	0,6%	16.04.13
5	L400P	ca. 10 g	400 (1)	---	k. A.	13.05.13
6	L400P0,1I	70 g	400 (1)	Irgastab	0,1%	13.05.13
7	L400P5PVAc	40 g	400 (1)	PVAc	5%	13.05.13
8	L400,0,1I	100 g	400 (L)	Irgastab	0,1%	04.06.13
9	L400,0,5I	100 g	400 (L)	Irgastab	0,5%	04.06.13
10	L400,1I	50 g	400 (L)	Irgastab	1%	04.06.13
11	L400,10I	55 g	400 (L)	Irgastab	10%	17.06.13
12	L400,1S	50,5 g	400 (L)	Sipernat 22S	1%	17.06.13
13	L400,1T	50 g	400 (L)	Talkum	1%	03.07.13
14	L400,5T	50 g	400 (L)	Talkum	5%	03.07.13
15	L400,5PVAc	25 g	400 (L)	PVAc	5%	04.06.13

Tab.3.8: Hergestellte Mischungen (M1 – M15) für Flash-DSC-Messungen. L400 (1) ist bestäubtes Polymergranulat und L400 (L) stammt direkt aus dem Labor. (Mischungsbestandteile: P = Pudermittel, I = Irgastab, S = Sipernat, T = Talkum).

Von Levapren 400 (2) wird ein Teil des mit Talkum und Sipernat gepuderten Granulats mit Wasser und Handwaschseife für einen Tag im Überkopfschüttler gewaschen und das gewaschene und unter Vakuum getrocknete Granulat ebenfalls auf der Walze zu einem Fell gewalzt.

3.3.2 Flash-DSC-Messungen

Die Kristallisationskinetik verschiedener Polymere wird mittels Flash-DSC-Messungen untersucht. Alle Messungen finden unter Stickstoffatmosphäre

(40 mL/min) statt, um ein Vereisen des Geräts durch kondensierende Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Bevor eine Probe auf den Chip-Sensor aufgebracht werden kann, muss dieser für die eigentlichen Messungen konditioniert werden. Hierfür wird zunächst ein neuer Chip-Sensor in die Flash-DSC eingesetzt und in der Software aktiviert. Nachdem kontrolliert wurde, dass die Sensorfläche sauber und unbeschädigt ist, wird der Chip auf -100°C runtergekühlt.

Die Methode „Conditioning“ wird ca. 6 Mal hintereinander gestartet und die resultierenden Wärmestromsignale sollten reproduzierbar sein, d. h. sich überlagern. Das Konditionieren des Sensors durch schnelles Aufheizen und Halten der Temperatur bei 450°C bewirkt eine thermische Aktivierung des Chips.

Anschließend wird die Methode „Correction“ ebenfalls ca. 6 Mal gestartet und die Signale auf Reproduzierbarkeit geprüft. Hierbei ist zu beachten, dass die Temperatur zu Beginn der Messung exakt $-100,0^{\circ}\text{C}$ beträgt, da die Daten für alle späteren Messungen als individuelle Temperaturkorrektur hinterlegt werden. Diese muss für jede Spülgasart und –rate neu ermittelt werden, da sich dadurch u. a. die Wärmeverluste verändern [36].

Probenpräparation

Die Probe wird bei gepuderten, granulatförmigen Materialien aus dem Inneren des Korns und bei Walzenfellen oder reinen, blockförmigen Polymeren von einer beliebigen, möglichst repräsentativen Stelle entnommen. Unter dem Mikroskop wird die Probe mithilfe eines Skalpellens weiter zerkleinert, sodass sie kleiner ist als das innere Viereck der aktiven Zone des Sensors, **Abb.3.1.a**, und nur wenige Nanogramm wiegt.

Anschließend wird die Probe mit einem spitzen Haar möglichst mittig auf dem Sensor platziert und evtl. mit einem stumpfen Haar noch etwas verschoben (**b**). Die Schwierigkeit bei den klebrigen Proben wie z. B. Levapren ist, dass sie sich nachträglich kaum noch verschieben lassen. Nicht klebrige Proben wie EP(D)M neigen hingegen dazu, bei nachträglicher Berührung mit dem Haar aus dem Sichtfeld des Mikroskops wegzuspringen.

Zunächst wird das Material auf dem Sensor sehr langsam mit 1 K/s über den Schmelzpunkt aufgeheizt, damit die Probe durch eine plötzliche Temperaturänderung nicht wegspringt. Somit soll sie sich auf dem Sensor verbreitern und einen guten

thermischen Kontakt herstellen **(c)**. Da die Probe nur etwa 10 μm hoch sein sollte, um auch vertikal eine homogene Temperaturverteilung zu ermöglichen, wird sie zusätzlich noch mit einem dünnen Draht (aus Litzenkabel) im geschmolzenen Zustand verstrichen. Dies ist nur möglich bei Proben mit geringer Schmelzeviskosität **(d)**, z. B. den Levaprenen. In **Kap.4** wird darauf bei jeder Probenklasse nochmal kurz eingegangen.

Die fertig präparierte Probe wird auf -100°C gekühlt, um die Messung unterhalb des Glaspunktes des Kautschuks starten zu können.

Wenn sich im weiteren Verlauf der Messungen herausstellt, dass die zu detektierenden Peaks eine zu kleine Fläche haben, wird eine zweite Probe auf die erste gesetzt und diese ebenfalls verstrichen.

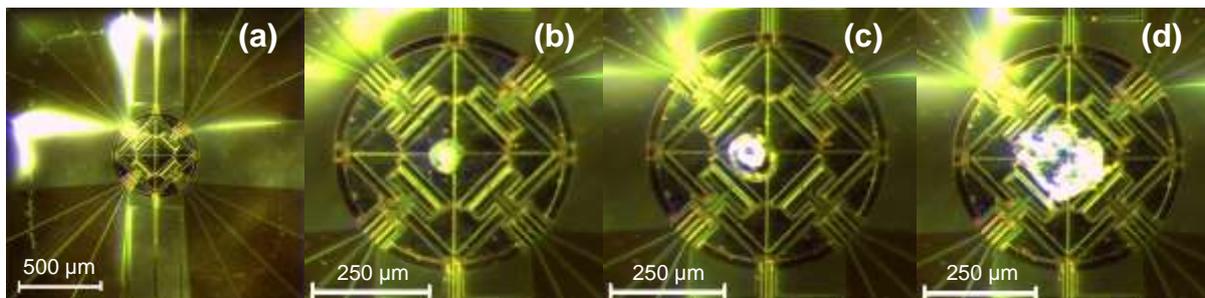


Abb.3.1: Schritte der Probenpräparation: leerer Chip **(a)**, Probe auf Chip **(b)**, aufgeschmolzene Probe **(c)**, verteilte Probe **(d)**, Abbildungen bei 40facher Vergrößerung.

Die durchgeführten Messungen lassen sich in verschiedene Kategorien einteilen:

Bestimmung der Probenmasse

Zunächst wird die Masse auf dem Flash-DSC-Sensor bestimmt. Diese sollte im Bereich von 100 ng liegen. Bei kleineren Massen werden die Peaks schlechter auswertbar, da das Signal-Rausch-Verhältnis zunimmt und Oberflächeneffekte die Messungen zusätzlich verfälschen können. Bei zu großen Probenmassen sind die hohen Kühlraten nicht mehr realisierbar und eine homogene Temperaturverteilung wird erschwert. Im schlimmsten Fall kann die Membran des Sensors einreißen.

Da es natürlich keine Waagen im Nanometerbereich gibt, erfolgt die Bestimmung der Probenmasse m über eine Näherung mithilfe der spezifischen Schmelzenthalpie.

3. Experimenteller Teil

Hierfür wurde in einem Vorversuch ca. 5 mg Material in einen Tiegel eingewogen und eine DSC-Messung durchgeführt, aus deren zweiter Aufheizkurve die spezifische Schmelzenthalpie Δh_m bestimmt wird. Diese wird, wie in **Gl.4** dargestellt, mit dem Absolutwert der Schmelzenthalpie aus der Flash-DSC-Messung ΔH_{FDSC} ins Verhältnis gesetzt.

Gl.4:
$$m = \Delta H_{\text{FDSC}} / \Delta h_m$$

Wichtig dabei ist, dass beide Proben die gleiche Kristallstruktur bzw. Kristallinität aufweisen. Dies wird erreicht, indem beide Proben definiert abgekühlt werden. In diesem Fall erfolgt die Abkühlung mit 30 K/min bzw. 0,5 K/s. Das nachfolgende Aufheizen erfolgt mit für das jeweilige Gerät typischen Heizraten (DSC 30 K/min, Flash-DSC 100 K/s). Dies verursacht zwar einen Fehler im Endergebnis, jedoch ist dieser kleiner als der Auswertefehler, den man machen würde, wenn man die Flash-DSC-Kurve einer mit 0,5 K/s aufgeheizten Probe auswerten würde. Durch die kleine Masse wäre wahrscheinlich gar kein Peak zu erkennen. **Abb.3.2** zeigt das durchgeführte Messprogramm mit der Flash-DSC zur Massenbestimmung.

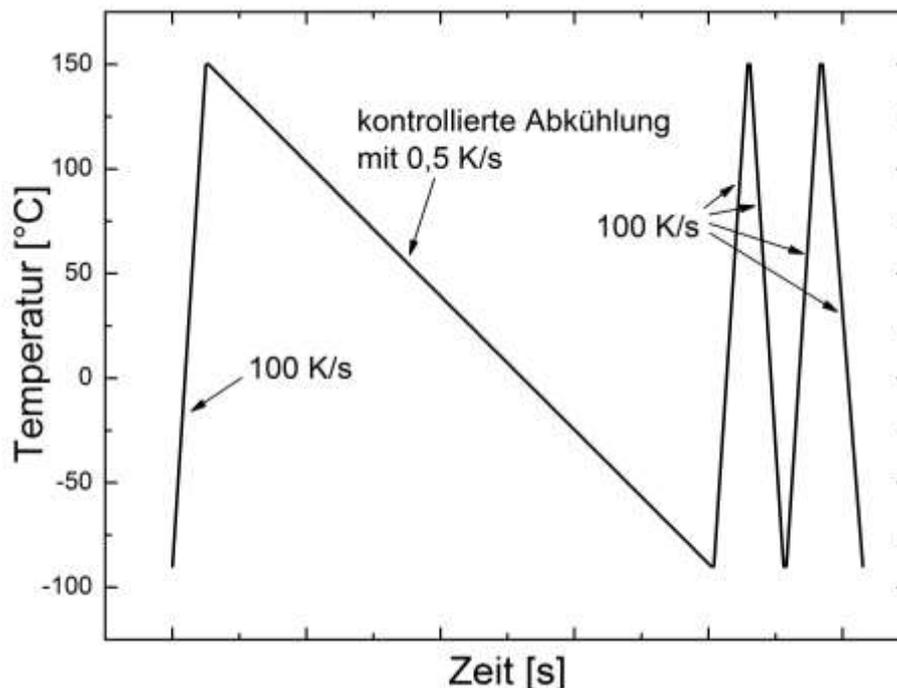


Abb.3.2: Methode zur Massenbestimmung.

Verschiedene Abkühl- und Aufheizraten

Die Probe wird als Nächstes entweder unterschiedlich schnell aufgeheizt und immer wieder gleich schnell abgekühlt, oder die Kühlrate wird variiert, bei konstanter Heizrate. Die genauen Abläufe der Methoden finden sich in **Anhang B**. Der prinzipielle Verlauf ist in **Abb.3.3** dargestellt. Zwischen den einzelnen Heiz- und Kühlphasen sind jeweils kurze isotherme Phasen von 0,1 s zwischengeschaltet, um den Sensor nicht zu zerstören.

Diese Messungen dienen dazu, Unterschiede im Kristallisationsverhalten und dadurch auch im Schmelzverhalten in Abhängigkeit von der Heiz- bzw. Kühlrate zu untersuchen. Somit lässt sich u. a. feststellen, ob es gelingt, die Probe komplett amorph abzukühlen, bevor sie anschließend isotherm kristallisiert.

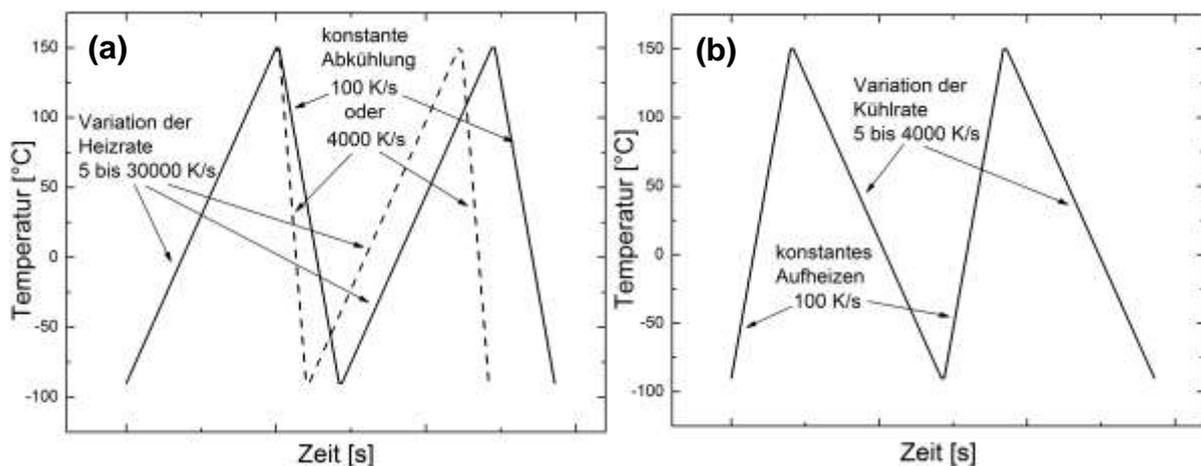


Abb.3.3: Methoden zur Variation der Heizraten (a) und Kühlraten (b).

Isotherme Messungen

Mittels der isothermen Messungen wird das Kristallisationsverhalten verschiedener Polymere untersucht. Dafür wird die Probe jeweils über die Schmelztemperatur aufgeheizt, sodass sie komplett aufschmilzt und keine kleinen Kristallite als Keime zurückbleiben. Danach wird sehr schnell mit -4000 K/s auf die Isotherm-Temperatur abgekühlt und diese für einige Zeit gehalten, sodass die Probe kristallisieren kann. Hierbei wird die Zeit am Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit ausgewertet, welche dem Peakmaximum entspricht. Das Peakmaximum sollte auch der Halbwertszeit der Kristallisation entsprechen, bei der die Hälfte des kristallisierbaren Anteils bereits kristallisiert ist. Dies gilt streng genommen nur für symmetrische

Peaks. Damit die Auswertung möglichst genau erfolgen kann, wird die Samplingfrequenz während des isothermen Segments auf den Maximalwert von 10 kHz gesetzt. Danach wird die Probe langsam mit -100 K/s bis unterhalb der Glas-temperatur abgekühlt. Zum Schluss erfolgt erneut ein schnelles Aufheizen mit 1000 K/s, um die Probe für die nächste Messung vorzubereiten.

Die Messung läuft immer nach dem gleichen Schema ab, **Abb.3.4**. Die Isotherm-Temperatur und manchmal die Isotherm-Zeit werden jeweils variiert.

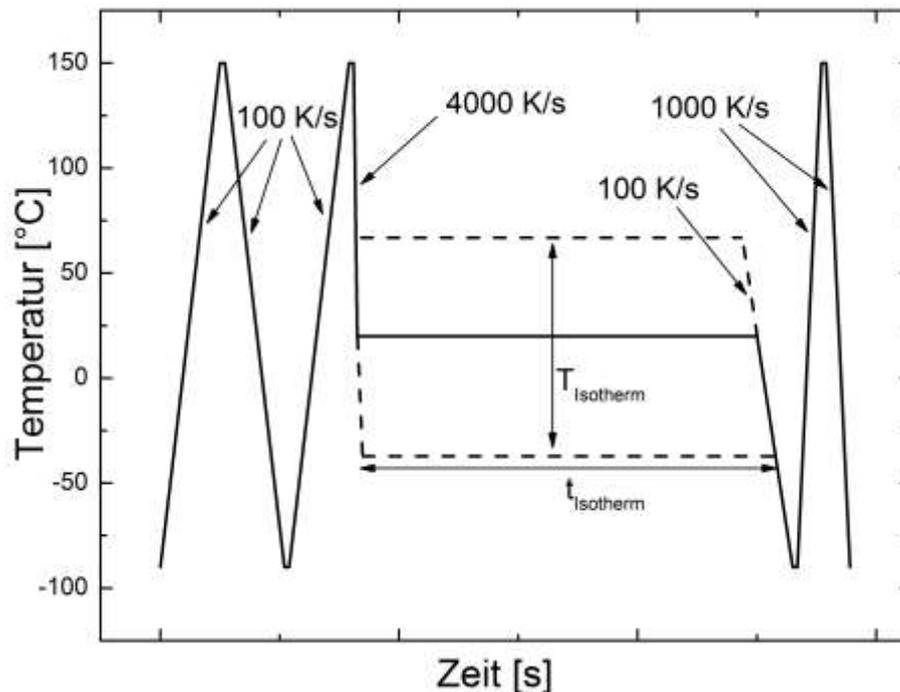


Abb.3.4: Methode für die isothermen Messungen.

3.3.3 DSC-Messungen

Um die Probe zunächst allgemein hinsichtlich ihrer Übergangstemperaturen zu charakterisieren, werden konventionelle DSC-Messungen durchgeführt.

Ein Tzero-Tiegel wird ausgewählt und der Deckel von innen mit einer Nadel punktiert, damit während der Messung kein Überdruck im Tiegel entsteht und das Spülgas in den Tiegel eindringen kann. 5-10 mg der Probe werden in den Tiegel eingewogen, indem das Polymer durch Schneiden mit dem Skalpell oder Stanzen mit einer Lochzange auf die richtige Größe gebracht wird. Es sollte möglichst flach im Tiegel liegen und eine große Kontaktfläche zum Aluminium besitzen. Nachdem der Tiegel mit der zugehörigen Presse verschlossen wurde, wird er mittels Autosampler

automatisch in die Messzelle eingebracht und das ausgewählte Messprogramm gestartet. Die Starttemperatur liegt mindestens 50 K unterhalb des ersten zu messenden Effektes. Die genauen Messprogramme finden sich in **Anhang A**. Alle Messungen werden unter Heliumatmosphäre durchgeführt, da dieses inert ist und eine gute Wärmeleitfähigkeit besitzt [15]. Die Spülgasrate beträgt 25 mL/min. Die Kühlung des Geräts erfolgt mittels flüssigen Stickstoffs.

Eine langsame Heizrate von 10 K/min wird für die Materialcharakterisierung gewählt. Eine schnellere Heizrate von 30 K/min dient dem Vergleich mit der Flash-DSC für die Massenbestimmung. Es wird jeweils nur die 2. Aufheizung ausgewertet, da dort die Probenvorgeschichte eliminiert wurde.

Ausgewählte Materialien werden noch mit weiteren Heizraten im möglichen Bereich zwischen 0,001 und 200 K/min vermessen, um die Abhängigkeit der Probeneigenschaften von der Heizrate zu untersuchen.

3.4 Auswertemethode

DSC

Da es nach unterschiedlichen Regelwerken (DIN, ASTM, etc.) verschiedene Möglichkeiten gibt, DSC-Kurven auszuwerten und die Ergebnisse sich geringfügig unterscheiden, werden die verwendeten Methoden hier kurz beschrieben.

Der Glasübergang bewirkt im DSC-Signal eine endotherme Stufe, **Abb. 3.5**.

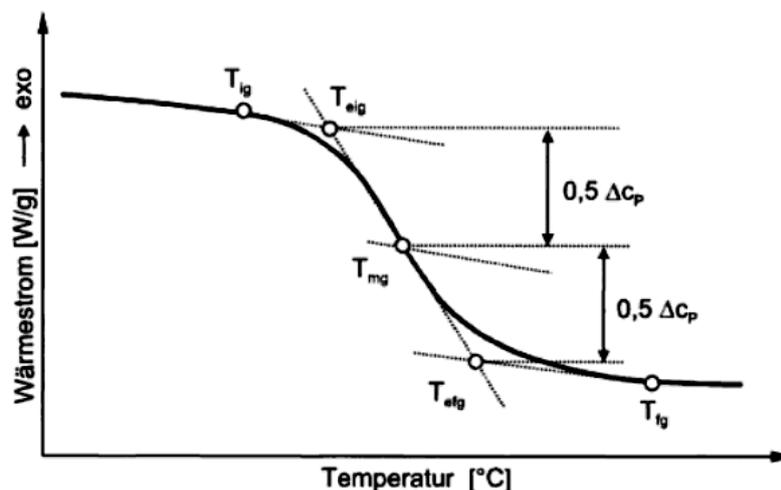


Abb.3.5: Auswertung der Glasübergangstemperatur im DSC-Diagramm [29].

3. Experimenteller Teil

Durch Anlegen von zwei Tangenten an die Basislinie vor und nach dem Glasübergang werden die extrapolierten Anfangs- und Endtemperaturen ermittelt. Die Glasübergangstemperatur wird als halbe Höhe zwischen diesen beiden Punkten angegeben. Eine andere Möglichkeit wäre, den Wendepunkt der Kurve anzugeben.

Da bei den untersuchten Kautschuken oftmals der Glasübergang direkt in den Schmelzbereich übergeht, wird die rechte Tangente zur Auswertung an die Basislinie hinter dem Schmelzpeak angesetzt und bis zum Glasübergang verlängert, **Abb.3.6**.

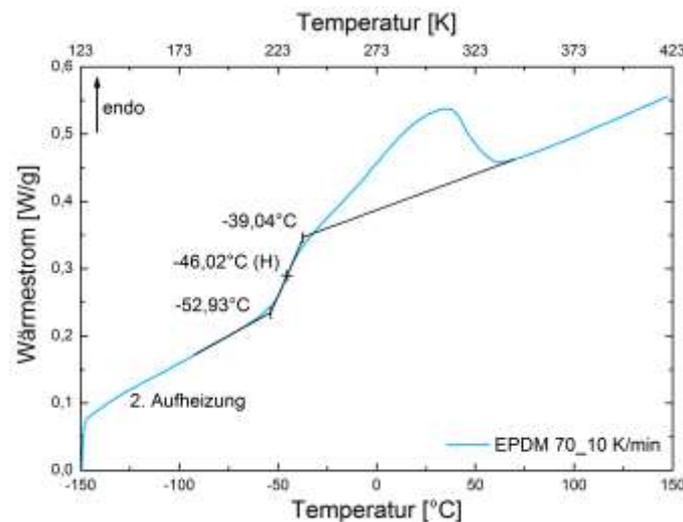


Abb.3.6: Durchgeführte Auswertung der Glasübergangstemperatur.

Das nachfolgende Schmelzen ist im DSC-Diagramm als endothermer Peak sichtbar, **Abb.3.7**.

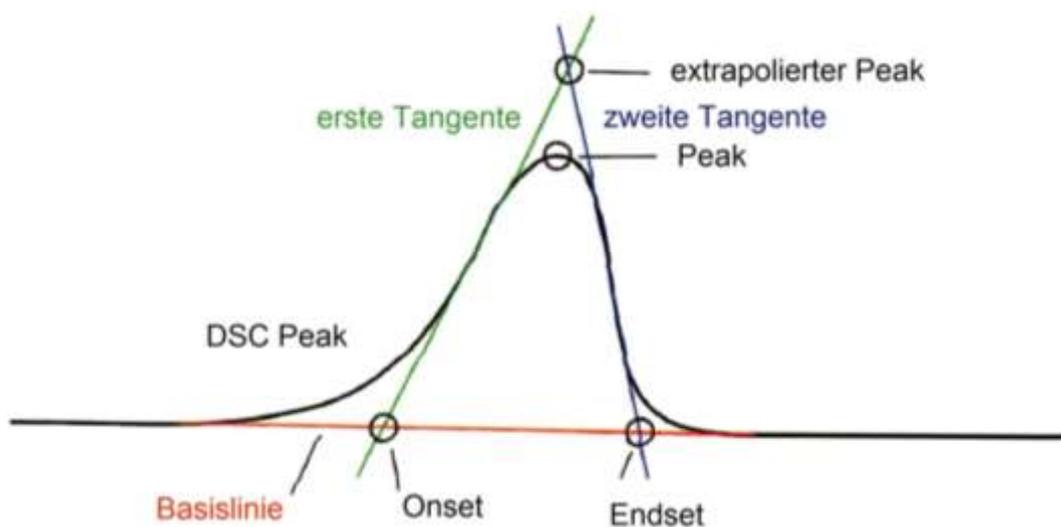


Abb.3.7: Auswertung der Schmelztemperatur im DSC-Diagramm [15].

Die Schmelztemperatur des Polymers wird als Peakmaximum angegeben. Bei Metallen gibt man üblicherweise den Onset als Schmelzpunkt an. Die Peakgrenzen für die Integration werden per Hand ausgewählt. Als rechte Grenze wird die erste sichtbare Abweichung von der Basislinie gewählt. Die linke Grenze ergibt sich aus dem Schnittpunkt der DSC-Kurve mit der verlängerten Basislinie, welche zur Auswertung der Glastemperatur in **Abb.3.6** verwendet wird.

Flash-DSC

Bei der Flash-DSC erfolgt die gesamte Auswertung durch Festlegung von Integrationsgrenzen und Tangenten per Hand. Analog zur konventionellen DSC wird der Schmelzpeak durch Verlängerung der Basislinie bei höheren Temperaturen ausgewertet, wobei die Basislinie oft gekrümmt ist, anstatt linear. Außer zur Massenbestimmung werden aber keine Enthalpien ausgewertet; somit werden nur Peakmaxima bestimmt. Diese können individuell festgelegt werden, denn die Auswerte-Software nimmt immer nur den kleinsten oder größten auftretenden Wert zwischen den Grenzen als Maximum an. Da das Rauschen das eigentliche Peakmaximum oft überdeckt, wird das Peakmaximum visuell angepasst. Ebenfalls ist dies notwendig bei Peaks, die bei stark geneigten Basislinien auftreten und durch deren Schiefelage das Maximum nicht mehr den größten Wert darstellt.

Zur Bestimmung der isothermen Kristallisation wird jeweils eine Dreifachbestimmung durchgeführt, um den Einfluss des starken Rauschens in den Kurven zu minimieren. Zusätzlich werden mehrere Proben auf verschiedenen Chips analysiert, um Inhomogenität im Material zu kompensieren. Die Einzelwerte aller Messungen finden sich in **Anhang B**. In den ausgewerteten Diagrammen werden nur Mittelwerte und Standardabweichungen angegeben.

Abb.3.8 zeigt eine typische Messkurve zur Bestimmung des isothermen Kristallisationsverhaltens von Kautschuken.

3. Experimenteller Teil

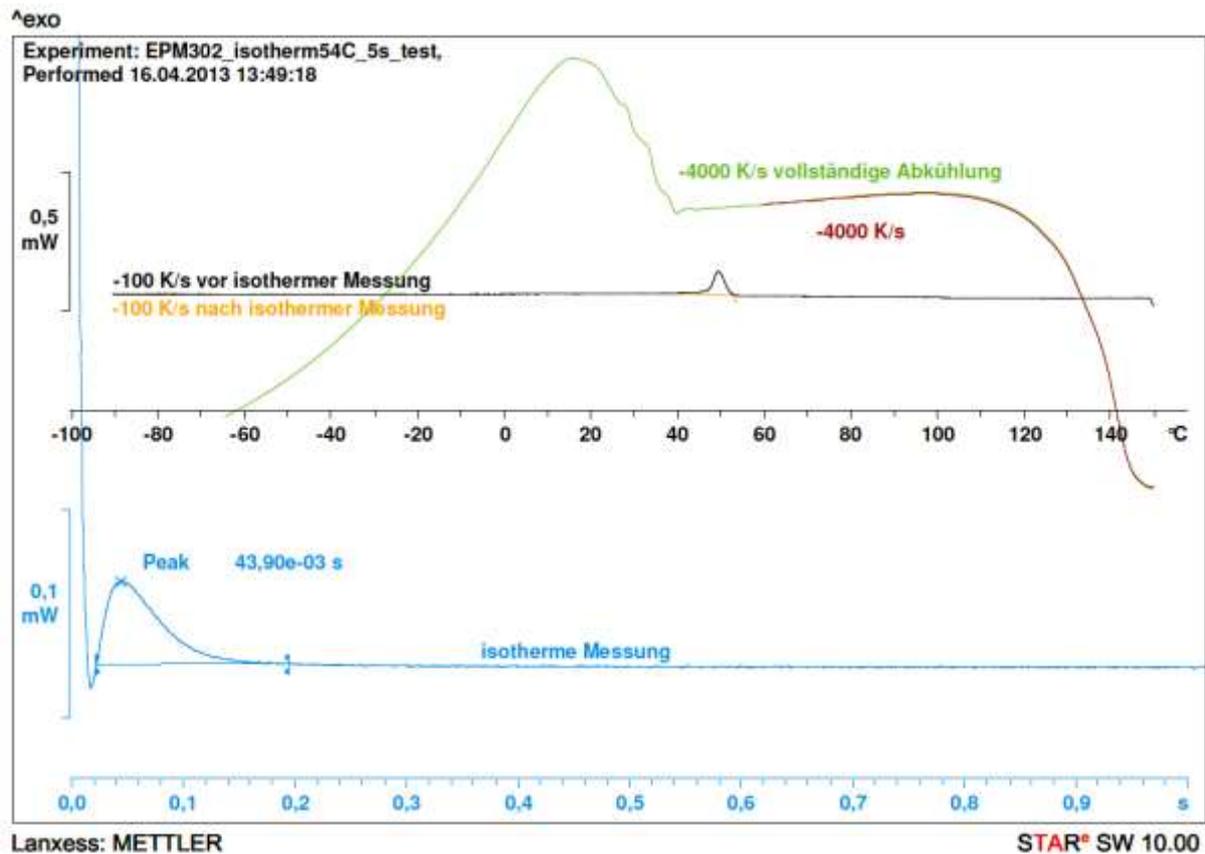


Abb.3.8: Typischer Verlauf einer isothermen Messung.

Das obere Diagramm zeigt verschiedene Abkühlkurven am Beispiel von EPM 302. Gezeigt wird der Verlauf des Wärmestroms in Abhängigkeit von der Temperatur. Es wird jeweils von 150°C auf -90°C abgekühlt. Kühlt man die Probe aus der Schmelze vollständig bis unter den T_g , der bei -41°C (DSC, 10 K/min) liegt, sehr schnell mit -4000 K/s ab (grüne Kurve), ergibt sich ein stark ausgeprägter exothermer Kristallisationspeak mit einem Maximum bei ca. 15°C. Wird die Probe hingegen langsamer mit -100 K/s abgekühlt (schwarze Kurve), so ist die Fläche des exothermen Kristallisationspeaks aufgrund der langsameren Kühlgeschwindigkeit deutlich kleiner, denn der freigesetzte Wärmestrom ist proportional zu der verwendeten Kühlrate. Das Peakmaximum wird schon bei ca. 50°C erreicht. Die eigentliche isotherme Messung wird durch die rote Kurve eingeleitet. Hierbei wird die Probe aus der Schmelze mit -4000 K/s bis zur fest gewählten Isotherm-Temperatur, T_{Iso} , abgekühlt. Die Isotherm-Temperatur sollte so hoch gewählt sein, dass beim Abkühlen die Kristallisation noch nicht beginnt, wie es bei der grünen Kurve der Fall ist. Somit ist die, für isotherme Messungen wichtige, Voraussetzung erfüllt, dass die

Probe nach der Abkühlung amorph vorliegt und nachfolgend isotherm kristallisieren kann.

Das untere Diagramm zeigt das isotherme Segment der Messung, welches in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt ist. Die Haltedauer beträgt 5 Sekunden bei 54°C, wobei hier nur die erste Sekunde abgebildet wird. Zu Beginn kommt es zu einem Überschwingen des Signals, aufgrund der Trägheit des Geräts. Diesem folgt unmittelbar der Kristallisationspeak. Ausgewertet wird die Zeit am Peakmaximum der Kristallisation, t_{iso} , welche hier 0,0439 s = 43,9 ms beträgt. Nachfolgend wird diese in einem Diagramm in Origin gegen die Kristallisationstemperatur aufgetragen.

Auf den isothermen Abschnitt folgt die gelbe Kurve im oberen Diagramm. Das isotherm kristallisierte Material wird mit -100 K/s bis unterhalb von T_g abgekühlt. Durch den Vergleich mit der schwarzen Kurve ist zu erkennen, dass beim langsamen Abkühlen keine weitere Kristallisation erfolgt. Daraus folgt, dass die Probe während der isothermen Phase vollständig auskristallisiert wurde.

3.5 Fehlerbetrachtung

Um die Ergebnisse der durchgeführten Versuche richtig interpretieren zu können, muss man sich der auftretenden Fehlerquellen bewusst sein.

Schon das Mischen auf der Walze ist ein relativ unsicheres Verfahren. Dieses wird aber dem Mischen im Innenmischer vorgezogen, da bei diesem größere Verunreinigungen zu erwarten sind. Die einzelnen Bestandteile wurden zwar sehr sorgfältig und genau abgewogen, beim Zusammenmischen auf der Walze werden die Mengenverhältnisse aber wieder verfälscht. Durch die Drehbewegung der Walzen kommt es manchmal zum Wegspringen einzelner Granulatkörnchen von der Walze. Auch geringe Pulverreste bleiben im Wägeschiffchen zurück oder fallen aus der Mischung heraus. Es kann auch trotz sorgfältiger Reinigung der Walzen nicht ausgeschlossen werden, dass Verunreinigungen in die Mischung gelangen. Weiterhin kann über die Mischgüte keine Aussage getroffen werden. Eine absolut ideale Mischung ist niemals zu erreichen. Daher zeigen die Messungen der reinen Polymere eine bessere Reproduzierbarkeit als die Mischungen. Aufgrund der starken Polaritätsunterschiede gelang es wahrscheinlich nicht, eine gute Vermischung zwischen Levapren 400 und reinem Polyvinylacetat herbeizuführen. In Zukunft könnte man versuchen, die beiden

3. Experimenteller Teil

Polymere im Innenmischer, oder aber auch in einem Becherglas durch Rühren, bei höheren Temperaturen zu vermischen. Zudem könnte in Zukunft auch eine Mischung von amorphem Levapren 700 mit Levapren 400 hergestellt werden, da das Levapren 700 analog zum PVAc eine Reduzierung der Kristallisation zeigen sollte. Aufgrund der weniger starken Polaritäts- und Schmelztemperaturunterschiede sollte die Vermischung deutlich besser funktionieren

Die DSC-Messungen werden ebenfalls durch die Feststoffe geringfügig verfälscht, da diese keinen Beitrag zur gemessenen Schmelzenthalpie liefern, aber in die Masse mit einbezogen werden. Ebenfalls kann durch ungleichmäßigen thermischen Kontakt der Probe zum DSC-Tiegel ein Temperaturgradient auftreten, der eine Verbreiterung der gemessenen Effekte verursacht. Alle angegebenen Temperaturen sind auf ganze Zahlenwerte gerundet, da ein Fehler der DSC von $\pm 1^\circ\text{C}$ angenommen wird.

Die Flash-DSC liefert im Vergleich mit den anderen verwendeten Messmethoden die am stärksten schwankenden Ergebnisse. Das Gerät ist nicht universell kalibrierbar. Eigentlich müsste jeder Chip-Sensor einzeln mit Indium kalibriert werden, um mögliche Temperaturungenauigkeiten zu erkennen. Dies wurde nicht durchgeführt und jeder Chip könnte ca. 5 K von der vorgegebenen Temperatur abweichen und zu Verschiebungen auf der Temperaturachse führen. Weiterhin ist nicht klar, ob manche Chips von Anfang an defekt waren. Es kommt vor, dass das „Conditioning“ und die „Correction“ nicht reproduzierbar sind und nicht den üblichen Verlauf zeigen. Diese Sensoren werden erst verwendet, nachdem sie bei erneuter Prüfung akzeptable Kurvenverläufe beim Vorbereiten zeigten. Über die Richtigkeit der eigentlichen Probenmessungen kann aber dadurch keine Aussage getroffen werden. Auch hier weichen die Messergebnisse verschiedener Tage voneinander ab. Manchmal werden auch Peaks gemessen, die eigentlich gar keine sinnvolle Bedeutung haben. Die Peaks sind meist nicht symmetrisch, sodass man eigentlich nicht das Peakmaximum als Halbwertszeit der Kristallisation annehmen dürfte. Hinzu kommt, dass eine Probe mit ng-Dimensionen nicht ein komplettes Polymer repräsentieren kann. Eigentlich bräuchte man bei diesen kleinen Proben viel mehr Stichproben, um statistische Schwankungen auszugleichen. Aus Zeitgründen war dies aufgrund des großen Aufwands nicht möglich.

Um statistische Schwankungen innerhalb einer Messung auszugleichen, wird jeweils eine Dreifachbestimmung mit derselben Probe durchgeführt, sodass das Rauschen

des Signals und dadurch herbeigeführte Ungenauigkeiten der Peakauswertung minimiert werden. Manche Proben, insbesondere die EP(D)Ms konnten aufgrund der hohen Schmelzeviskosität nicht auf dem Sensor verstrichen werden. Aufgrund der höheren Proben in denen ein Temperaturgradient auftreten kann, können die Kristallisationsgeschwindigkeiten ebenfalls beeinflusst werden. Die Bestimmung der Probenmassen erfolgt zum Teil nur ungenau, da durch die gekrümmte Basislinie die Integration sehr schwierig ist. Ebenfalls kann ein zu starker mechanischer Kontakt zum Sensor zu Bögen in der Basislinie führen. Dies ist z. B. bei Polyethylen aufgetreten. Durch Verwendung eines Silikonöls auf dem Sensor kann dies in Zukunft verhindert werden.

Wichtig ist es, die Flash-DSC nach Beendigung der Messungen noch einige Zeit mit Stickstoff zu spülen, damit das gesamte Gerät erst wieder Raumtemperatur erreicht und es nicht zu Eisbildung bzw. Feuchtigkeitskondensation durch einströmende kalte Luft kommt. Dies führt wahrscheinlich zu der schlechten Reproduzierbarkeit des „Conditioning“ bei den nachfolgenden Messungen.

4. Ergebnisse

4.1 Ethylen-Propylen-(Dien-)Kautschuk (EP(D)M)

4.1.1 DSC-Messungen

Von allen EPM und EPDM-Proben wird eine DSC-Messung mit 10 K/min durchgeführt, um aus dem zweiten Heizlauf jeweils die charakteristischen Temperaturen T_g und T_m und die Schmelzenthalpie zu bestimmen. Aus der spezifischen Schmelzenthalpie wird der Kristallisationsgrad mithilfe **Gl.3** berechnet. Da nur die Polyethylen-Sequenzen kristallisieren können, wird für die spezifische Schmelzenthalpie des 100% kristallinen Materials der Wert von vollständig kristallinem Polyethylen von 290 J/g [18] angenommen. Somit ergibt sich z. B. aus der spezifischen Schmelzenthalpie von EPM 187 von 5,21 J/g ein Kristallisationsgrad von:

$$\alpha = \Delta h_m / \Delta h_m^0 \times 100\% = 5,21 \frac{\text{J}}{\text{g}} / 290 \frac{\text{J}}{\text{g}} \times 100\% = 1,80\%$$

Alle weiteren DSC-Ergebnisse sind in **Tab.4.1** gegenübergestellt. Ein direkter visueller Vergleich der DSC-Kurven findet sich in **Anhang A**. Charakteristisch für diese Materialien ist, dass der Glasübergang direkt in den Schmelzbereich übergeht (siehe auch **Abb.3.6**). Dieser ist sehr breit, aufgrund einer breiten Größenverteilung der Kristallite. Das Wärmestromsignal kehrt dazwischen nicht auf die Basislinie zurück.

Die Abhängigkeiten des Glasübergangs, der Schmelztemperatur und der spezifischen Schmelzenthalpie, d. h. des Kristallisationsgrads vom Anteil der C_2 - Monomere im Kautschuk werden in **Abb.4.1 – 4.3** gezeigt. Erwartungsgemäß würde sich in einem Copolymer die Glasstemperatur, mit steigendem Anteil der Polymerkomponente A, immer mehr der Glasstemperatur des reinen Polymers A annähern. Diese Regel wird bei EP(D)M-Copolymeren nicht komplett erfüllt. Mit steigendem Anteil Ethylen im Copolymer nimmt die Glasstemperatur nur solange ab, wie das gesamte Polymer amorph bleibt, da $T_g(\text{PE}) \sim -100^\circ\text{C} < T_g(\text{PP}) \sim -10^\circ\text{C}$.

4. Ergebnisse

Probe	% C ₂	T _g [°C]	T _m [°C]	Δh _m [J/g]	% Kristallinität
EPM 187	50	-57	-30	5,21	1,80
EPM 316	54	-55	-18	9,26	3,19
EPM 211	61	-49	31	34,6	11,9
EPM 331	64	-48	31	35,4	12,2
EPM 305	70	-48	34	45,0	15,5
EPM 287	75	-42	52	49,1	16,9
EPM 302	80	-41	66	62,4	21,5
EPDM 50	49	-57	-30	0,827	0,285
EPDM 60	62	-51	-0,50	27,6	9,53
EPDM 70	68	-46	29	41,2	14,2
K 8550	55	-56	-28	5,49	1,89
K 8570	67	-42	36	43,6	15,0

Tab.4.1: Auswertung der DSC-Messungen von EP(D)M-Kautschuk, durchgeführt mit 10 K/min (K = Keltan).

Nach [2], siehe **Abb.4.1.a**, erfolgt die Abnahme der Glasübergangstemperatur bis zu einem Ethylen-Gehalt von ca. 60 Gew.-%.

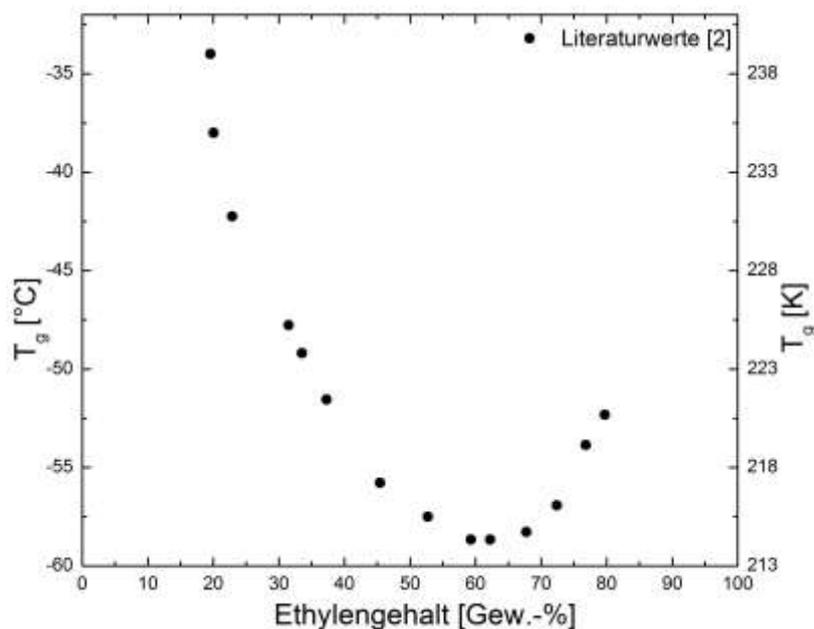


Abb.4.1.a: Literaturwerte der Glasübergangstemperatur verschiedener EPDM-Copolymere [2].

4. Ergebnisse

Nach dem Durchlaufen eines Minimums steigt die Glasübergangstemperatur wieder an. In EP(D)M-Copolymeren haben die entstehenden Ethylen-Sequenzen eine sehr starke Tendenz zur Kristallisation. Der jeweilige Kristallisationsgrad geht aus **Tab.4.1** hervor. Er beginnt bei 0,29% für EPDM 50 mit 49% Ethylen-Anteil. Der maximale gemessene Wert beträgt 21,5% für EPM 302 mit 80% C₂-Anteil. Die Ethylen-Sequenzen bringen in ihrer kristallinen Struktur somit keinen Beitrag mehr zum Glasübergang. Durch die verhältnismäßig immer höheren Anteile von Propylen-Einheiten in der amorphen Phase des Polymers steigt der Glasübergang folglich an. Zusätzlich zu den Methylenresten der Propylen-Einheiten behindern auch die Kristallite die molekulare Mobilität der amorphen Regionen. Einige Makromoleküle sind Bestandteil von beiden Phasen [2, 39].

Die Literaturwerte stimmen nicht mit den experimentellen Werten überein, **Abb.4.1.b**.

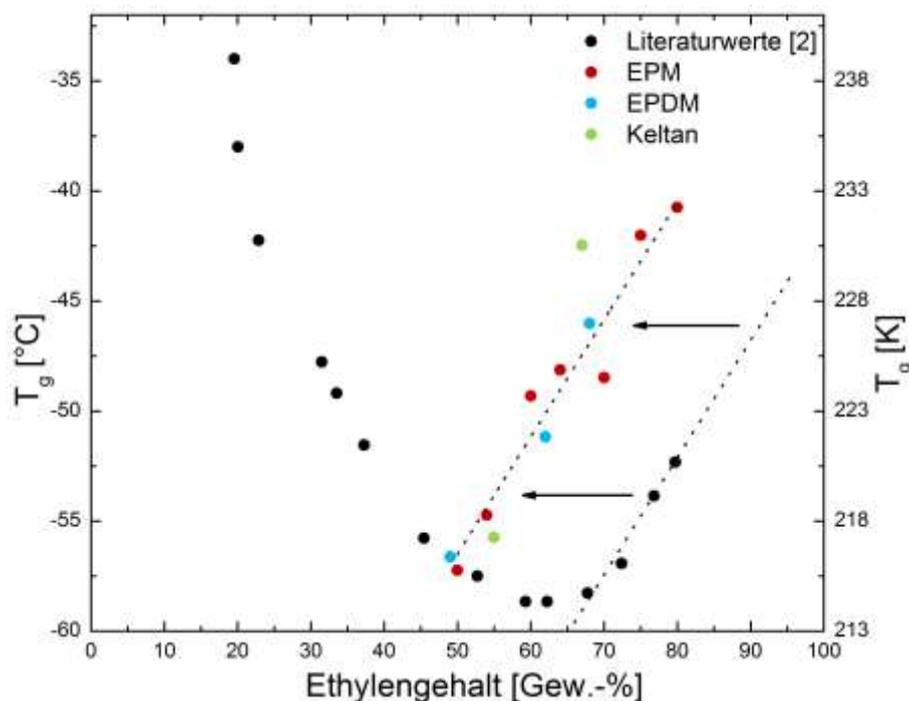


Abb.4.1.b: Abhängigkeit des gemessenen Glasübergangs T_g vom Ethylen-Gehalt in EP(D)M-Copolymeren und deren Vergleich mit Literaturwerten [2]. Aufgrund der blockartigen Struktur der hier betrachteten Copolymere sind die T_g systematisch zu kleineren Werten verschoben.

Bei der Synthese der Polymere im Labor wurden spezielle homogene Katalysatoren verwendet, die die Bildung von Blöcken bzw. Sequenzen begünstigen. Hierdurch wird die Kristallisation ebenfalls begünstigt, was den Anteil C₂-Einheiten in der

4. Ergebnisse

amorphen Phase verhältnismäßig stärker verringert als es bei einem klassischen Ziegler-Natta-Copolymer der Fall wäre. Aus diesem Grund wird in der Praxis bei der Herstellung von EPDM mit homogenen Katalysatoren im Vergleich zu Ziegler-Natta-EPDM der Ethylen-Gehalt um 4 – 7% reduziert, um ein Polymer mit vergleichbaren Eigenschaften zu erhalten. Da unterschiedliche Katalysatoren jeweils eine etwas andere Polymerstruktur verursacht haben, zeigen die experimentellen Werte keinen streng linearen Zusammenhang, sondern streuen mehr oder weniger stark.

Polymere mit kleineren Ethylen-Gehalten werden nicht verwendet, sodass der linke Zweig der Kurve nicht experimentell nachgestellt wird.

Die Schmelztemperatur steigt mit steigendem Ethylengehalt an und nähert sich der Schmelztemperatur von reinem Polyethylen, **Abb.4.2**. Dieses hat einen Schmelzpunkt von ca. 130°C (HDPE [40]). Da die Propylen-Anteile ataktisch verteilt sind und nicht kristallisieren können, haben sie keinen direkten Einfluss auf die Schmelztemperatur. Durch die immer größeren Ethylen-Sequenzen bei höheren C₂-Anteilen können sich größere Kristallite und perfektere Kristallstrukturen bilden. Diese schmelzen bei höheren Temperaturen.

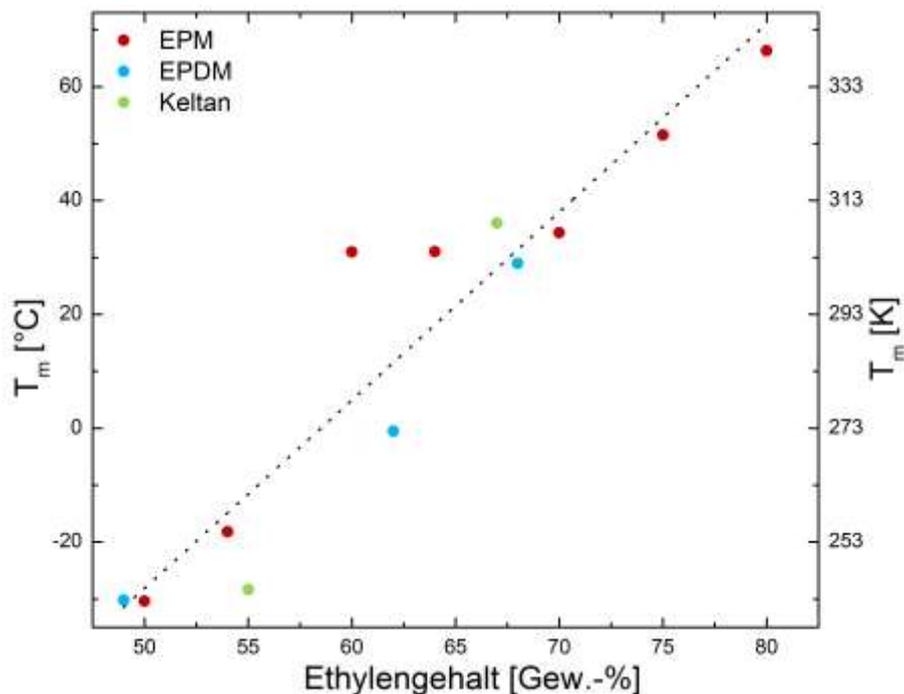


Abb.4.2: Abhängigkeit der Schmelztemperatur T_m vom Ethylengehalt in EP(D)M-Copolymeren.

4. Ergebnisse

Der Kristallisationsgrad steigt mit höherem Ethylen-Anteil analog zur Schmelztemperatur, **Abb.4.3**. Bei 50 Gew.-% C₂ tritt noch fast gar keine Kristallisation auf. Durch immer längere Ethylen-Sequenzen wird diese dann zunehmend ermöglicht. Im Vergleich zu einem reinen Polyethylen, welches einen Kristallisationsgrad von mehr als 80% erreichen kann [40], ist das Copolymer mit immerhin 80 Gew.-% Ethylen noch weit von diesem Maximalwert entfernt. Somit wird die Kristallisation auch durch wenige Propylen-Einheiten stark gestört. Ebenso stören die Dien-Monomere, die Kristallisation des Copolymeren. Da keine EPM und EPDM-Kautschuke mit gleichem Ethylen-Gehalt vermessen werden, lässt sich aus den Ergebnissen kein Einfluss der Dien-Einheiten im Vergleich zu reinen Propylen-Copolymeren feststellen. Entscheidend ist hier nur der Anteil der Ethylen-Einheiten.

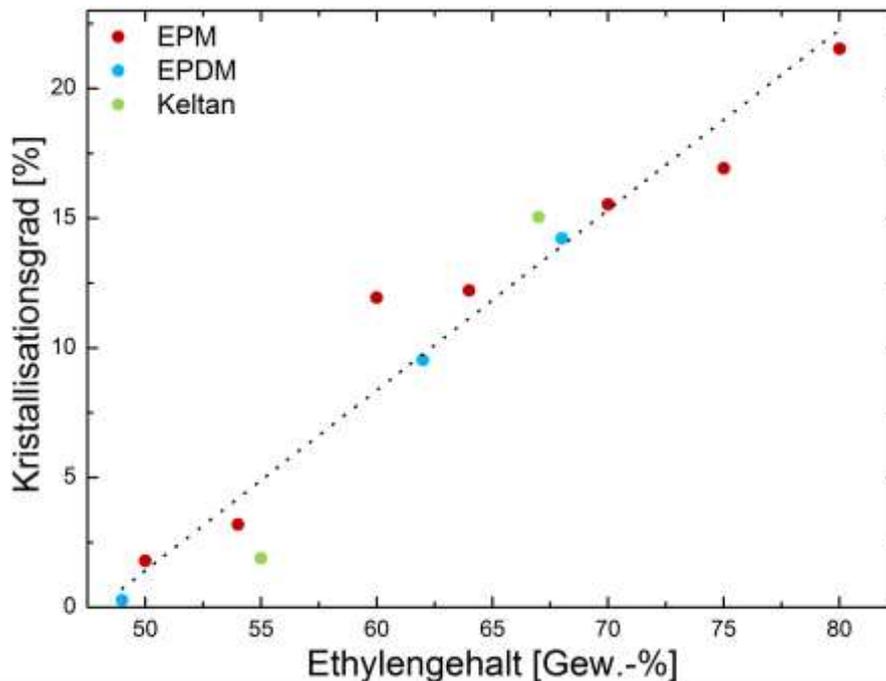


Abb.4.3: Abhängigkeit des Kristallisationsgrads vom Ethylen-Gehalt in EP(D)M-Copolymeren.

4.1.2 Flash-DSC-Messungen

Bestimmung der Probenmasse

Wie in **Kap.3.3.2** beschrieben, wird zu Beginn der Flash-DSC-Messungen von jeder Probe auf einem neuen Chip die Masse näherungsweise mittels **GI.4** bestimmt. Die

4. Ergebnisse

Ergebnisse sind in **Tab.4.2** aufgelistet. Beispielsweise beträgt die Masse von EPM 305 auf Chip Nr. 25451:

$$m = \Delta H_{\text{FDSC}} / \Delta h_m = 3,58 \times 10^{-6} \text{ J} / 52,6 \frac{\text{J}}{\text{g}} = 6,8 \times 10^{-8} = 68 \text{ ng}$$

Chip	Probe	Δh_m [J/g] (DSC) 30K/min	Δh [mJ] (FDSC)	Masse [ng]	Masse [ng] (Näherung mit Δh_m (DSC) 10 K/min)
25336	EPM 287	n. gem.	0,000522	---	10
25345	EPM 287	n. gem.	0,00169	---	35
24668	EPM 302	55,4	(0,00789) 1K/s	(140)	(130)
25451	EPM 305	52,6	0,00358	70	80
25452	EPM 305	52,6	0,00564	110	125
25394	EPM 316	n. gem.	Peak zu klein	---	---
25396	EPM 316	n. gem.	Peak zu klein	---	---
25181	EPDM 50	n. gem.	(0,000259)	---	---
25180	EPDM 60	29,7	0,00116	40	40
25179	EPDM 70	41,0	0,00319	80	80
25338	Keltan 8550	n. gem.	0,000170	---	30
25400	Keltan 8570	n. gem.	0,00572	---	130

Tab.4.2: Mithilfe von DSC-Messungen berechnete Massen auf den FDSC-Sensoren (n. gem. = nicht gemessen).

Da nicht von jedem Material eine DSC-Messung mit 30 K/min durchgeführt wurde, weil die nachfolgenden FDSC-Messungen zunächst keine interessanten Ergebnisse lieferten, sind die Massen zum Teil mit den Schmelzenthalpien aus der Messung mit 10 K/min (**Tab.4.1**) berechnet worden. Diese Ergebnisse weisen einen größeren Fehler auf, da einmal mit 0,167 K/s (10 K/min) abgekühlt wird und einmal mit 0,5 K/s (30 K/min). Sie sind in einer gesonderten Spalte der Tabelle aufgeführt.

Eine weitere Besonderheit ist bei Chip Nr. 24668 zu beachten. Im Anfangsstadium der Messungen war zunächst ein abgewandeltes Verfahren zur Massenbestimmung geplant (siehe **Kap.4.2.3**). Daher existieren hier nur Flash-DSC-Aufheizkurven nach

4. Ergebnisse

der Abkühlung mit 1 K/s (60 K/min). Nachträgliche Versuche die fehlende Messung nachzuholen waren nicht erfolgreich, da es durch die Lagerung der Probe, über mehrere Wochen hinweg, zu einer Veränderung der Probe z. B. durch Oxidation des Polymers oder Verschmutzung des Chips (Staub, Fett, etc.) gekommen ist, wodurch keine ordentliche Messung ohne Störpeaks und Knicke in der Basislinie zustande gekommen ist. Die berechnete Masse aus der Schmelzenthalpie nach Abkühlung mit 1 K/s wird daher in Klammern dargestellt.

Die errechneten Massen der Proben für die Flash-DSC sollen aber nur als Orientierungshilfe dienen, damit man sicher sein kann, dass der Chip nicht überladen ist oder durch eine zu kleine Probe die Ergebnisse durch Grenzflächeneffekte verfälscht werden. Somit können die Fehler bei der Berechnung, sowohl mit den Ergebnissen der DSC-Messungen mit 30 K/min als auch mit 10 K/min und die Messung mit der Flash-DSC mit 1 K/s, vernachlässigt werden. Probenmassen zwischen 10 und 150 ng haben sich als gut anwendbar erwiesen.

Eine Bestimmung der Masse der Probe EPDM 50 ist nicht sinnvoll, da es sich im FDSC-Diagramm bei dem beobachteten Peak wahrscheinlich um eine Enthalpielaxation vom Glasübergang anstatt um einen Schmelzpeak handelt. Dies wird durch die späteren Messungen von EPDM 50 bestätigt. Es wird kein Schmelzpeak beobachtet, sondern die Vermutung der Enthalpielaxation bestätigt sich und es ergibt sich eine Abhängigkeit dieser von der Kühlrate, wie sie in **Kap.2.4** beschrieben wird. Ebenfalls ist bei Probe EPM 316 kein auswertbarer Kristallisationspeak gegeben.

Alle präparierten Proben sind aufgrund der hohen Schmelzeviskosität nicht verstrichen worden. Zu Beginn der Messungen wird die Probe jeweils langsam mit 1 K/s bis maximal 200°C aufgeheizt, um den thermischen Kontakt zum Sensor zu verbessern.

Die Probenmassen haben einen Einfluss auf die Lage der Basislinie und die Größe der Peaks. Daher können die Schmelz- und Kristallisationsenthalpien verschiedener Proben nicht miteinander verglichen werden. Für einen Vergleich von Peaktemperaturen können die Kurven vertikal gegeneinander verschoben werden, siehe unten, da die Masse keinen Einfluss auf die Lage des Peaks hat. Eine andere Möglichkeit wäre, alle Wärmestromkurven mittels der berechneten Massen zu normieren, um auch die Enthalpien vergleichen zu können. Dies wurde hier nicht durchgeführt.

4. Ergebnisse

Die Proben EPM 187 (50% C₂), EPM 211 (61% C₂) und EPM 331 (64% C₂) werden aus Zeitgründen nicht vermessen, da sowohl die Probe mit 54% als auch die Proben mit 70% und 75% Ethylen-Gehalt zunächst keine interessanten Ergebnisse lieferten und keine Kristallisation im geforderten Bereich erwartet wurde. Da sich im Verlauf der Messungen herausgestellt hat, dass sich jede Probe aufgrund ihrer unterschiedlich ausgeprägten, blockartigen Struktur, welche durch unterschiedliche Katalysatoren erzeugt wurde, nicht vorhersagbar verhält, sollten diese Messungen zu einem späteren Zeitpunkt nachgeholt werden.

Verschiedene Abkühl- und Aufheizraten

Alle Proben werden mit verschiedenen Geschwindigkeiten aufgeheizt und abgekühlt. Dabei ergibt sich eine Abhängigkeit der Schmelz- und Kristallisationstemperaturen von der Heiz- bzw. Kühlrate. Diese ist in **Abb.4.4** dargestellt und gilt für alle Proben in gleicher Weise. Zur besseren Auflösung der vorderen Bereiche wird eine logarithmische Achse gewählt.

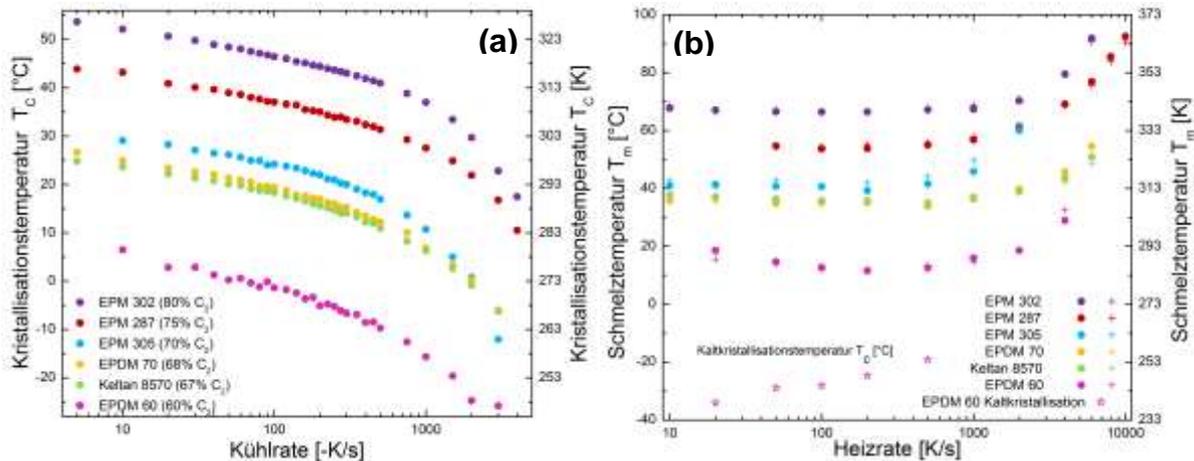


Abb.4.4: Abhängigkeit der Peaktemperaturen von der Kühlrate nach Aufheizung mit 100 K/s (a) und von der Heizrate nach Abkühlung mit -100 K/s (•) und -4000 K/s (+) (b).

Mit steigender Kühlrate kristallisiert die Probe bei immer tieferen Temperaturen. Durch die höhere Kühlgeschwindigkeit hat das Polymer nicht genügend Zeit, seinen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Die Kristallisation kann der Temperaturänderung nicht folgen und tritt erst verzögert auf. Da die Kurven sehr gleichmäßig

4. Ergebnisse

verlaufen, ist nicht anzunehmen, dass sich der Nukleationsmechanismus in Abhängigkeit von der Kühlrate verändert [36].

Mit steigender Heizrate verhält sich die Probe analog. Die Temperatur im Polymer erhöht sich schneller als diese aufschmelzen kann, sodass dieser Prozess ebenfalls zeitverzögert bei höheren Temperaturen auftritt.

Die Proben mit nur sehr geringen Ethylen-Gehalten, EPDM 50 und Keltan 8550, zeigen gar keine Kristallisation und EPM 316 zumindest bei einer Probe nur sehr wenig und bei der zweiten Probe ebenfalls keine Kristallisation. Es werden daher keine Peaks ausgewertet.

EPDM 60, mit einem mittleren Anteil an Ethylen (62 Gew.-%), zeigt als einziges Material Kaltkristallisation beim Aufheizen nach schneller Abkühlung, **Abb.4.5**. Dies bedeutet, dass dieses Polymer langsamer kristallisiert als die übrigen untersuchten Polymere, was auf den geringeren Ethylen-Gehalt zurückzuführen ist. Der Kaltkristallisationspeak wird größer, je schneller das Material vorher abgekühlt wurde. Ab einer Kühlgeschwindigkeit von -3000 K/s verändert sich der Peak nicht mehr, sondern bleibt bei allen höheren Kühlraten konstant.

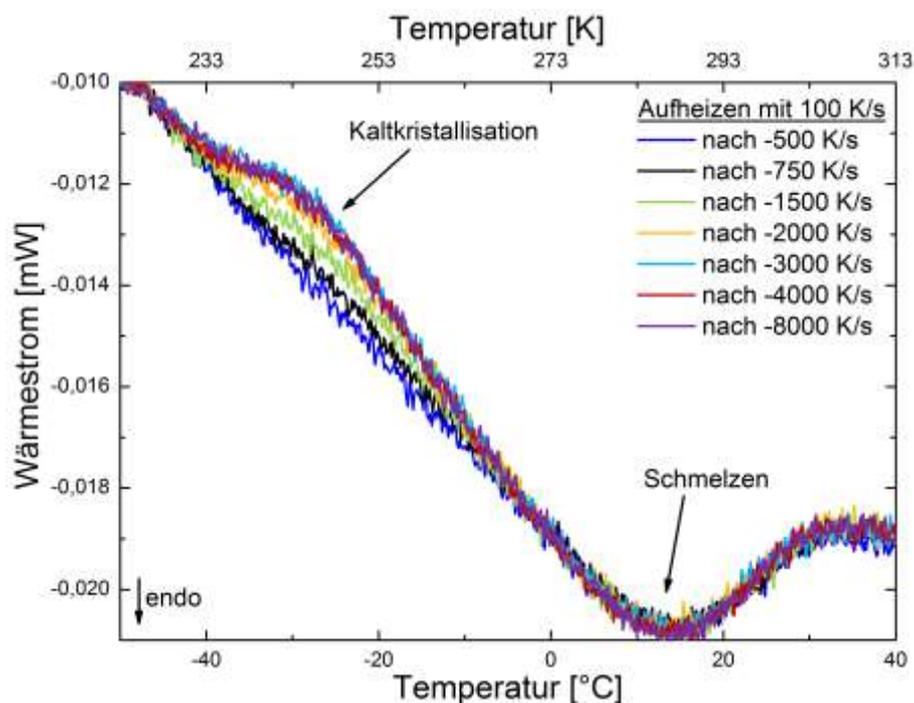


Abb.4.5: Kaltkristallisationspeak mit anschließendem Schmelzpeak von EPDM 60 beim Aufheizen mit 100 K/s nach verschiedenen Abkühlraten.

4. Ergebnisse

Nach einer schnellen Abkühlung mit -4000 K/s verschiebt sich der Peak beim Aufheizen mit unterschiedlichen Raten, aus oben genannten Gründen, bei steigender Heizrate zu höheren Temperaturen (siehe **Abb.4.4**).

Alle weiteren Proben mit hohen Ethylen-Gehalten (EPM 287/ 302/ 305, EPDM 70, Keltan 8570) kristallisieren sehr schnell. Sie zeigen auch noch einen ausgeprägten Kristallisationspeak beim schnellen Abkühlen mit -4000 K/s und beim nachfolgenden Aufheizen keine Kaltkristallisation. Die Heizkurven nach langsamer und schneller Abkühlung sind nahezu identisch, **Abb.4.6**. Daher ist anzunehmen, dass auch die kristallinen Strukturen in der Probe gleich gewesen sind. Dies kann durch schnelle Kristallisation auch bei hohen Abkühlraten erreicht werden oder durch eine Umkristallisation beim Aufheizen, die sich nicht durch makroskopische Wärmefreisetzung zeigt.

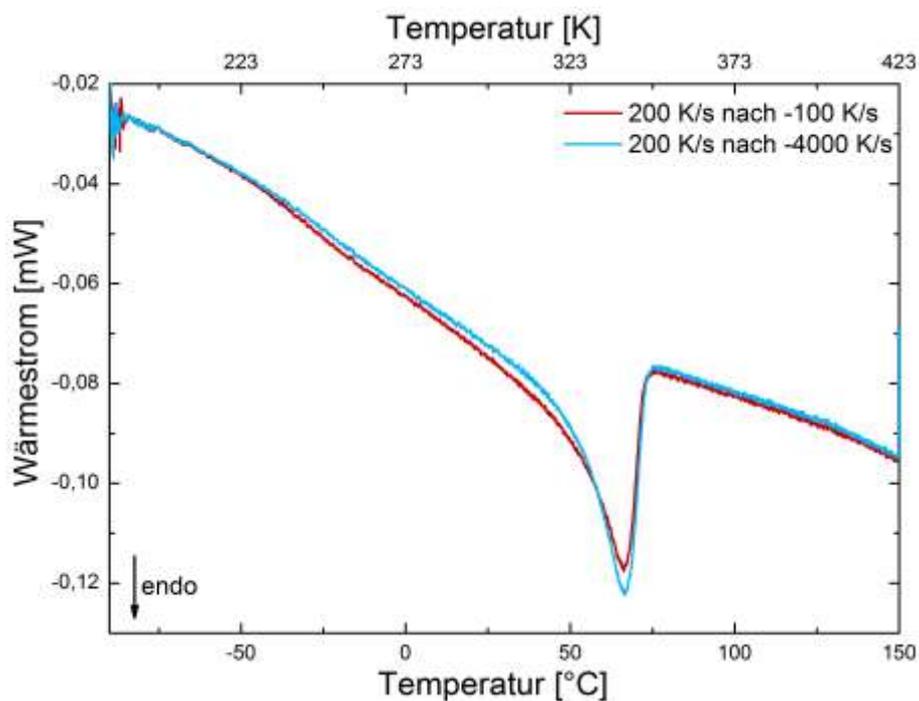


Abb.4.6: Vergleich der Aufheizkurven nach langsamer und schneller Abkühlung. Es ist keine Kaltkristallisation zu erkennen.

Ab einer Heizrate von meist 6000 K/s kann der Schmelzpeak nicht mehr ausgewertet werden, da bei dieser hohen Geschwindigkeit die Probenmasse sehr klein sein muss, damit der gesamte Peak in der gegebenen Zeit aufgelöst werden kann. Auch bei sehr hohen Kühlraten kann der Kristallisationspeak nicht mehr aufgelöst werden.

4. Ergebnisse

Das Gerät schafft es nicht mehr, die tiefen Temperaturen so schnell zu erreichen, und es kommt zu einem plötzlichen Abfall der Basislinie (siehe **Abb.4.8**). Dieser liegt umso höher, je höher die Kühlrate ist. Daher liefern Kühlraten größer -4000 K/s keine verwertbaren Ergebnisse mehr.

Bei den Messungen, deren Ergebnisse in **Abb.4.4** gezeigt werden, erkennt man, dass die Lage der Kristallisations- und Schmelztemperaturen vom Ethylen-Gehalt abhängt. Die Kurvenverläufe sind zueinander parallelverschoben. Die Kurve von EPM 302 mit 80% Ethylen liegt bei den höchsten Temperaturen und die Kurve von EPDM 60 mit 62% Ethylen verläuft am niedrigsten. Die Kurven der Proben mit 70%, 68% und 67% Ethylen liegen dazwischen und verlaufen eng nebeneinander oder überlagern sich sogar teilweise.

EPM 305 zeigt einen Doppelpeak bei der Kristallisation, **Abb.4.7**. Ein größerer Anteil des Polymers kristallisiert bei niedrigeren Temperaturen und ein kleinerer Anteil bei höheren Temperaturen. Eine strukturelle Begründung für dieses Verhalten ist jedoch bisher nicht bekannt. Es wird jeweils nur die Peaktemperatur des größeren Peaks ausgewertet, da an diesem Punkt die meiste Wärme freigesetzt wird. Das Verhältnis der Peakflächen zueinander, scheint sich kaum zu verändern. Die Lage der Peaktemperaturen zueinander bleibt konstant.

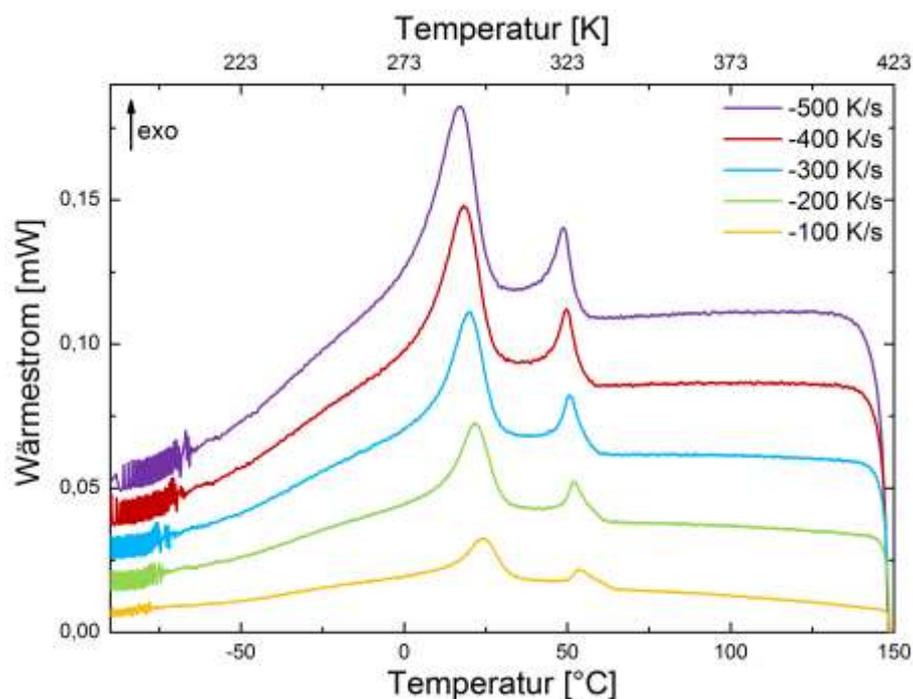


Abb.4.7: Flash-DSC-Messungen von EPM 305. Gezeigt wird der doppelte Kristallisationspeak beim Abkühlen mit unterschiedlichen Raten.

4. Ergebnisse

Die Flash-DSC-Kurven der Abkühlung mit -4000 K/s sind für die kristallisierenden Materialien in **Abb.4.8** dargestellt.

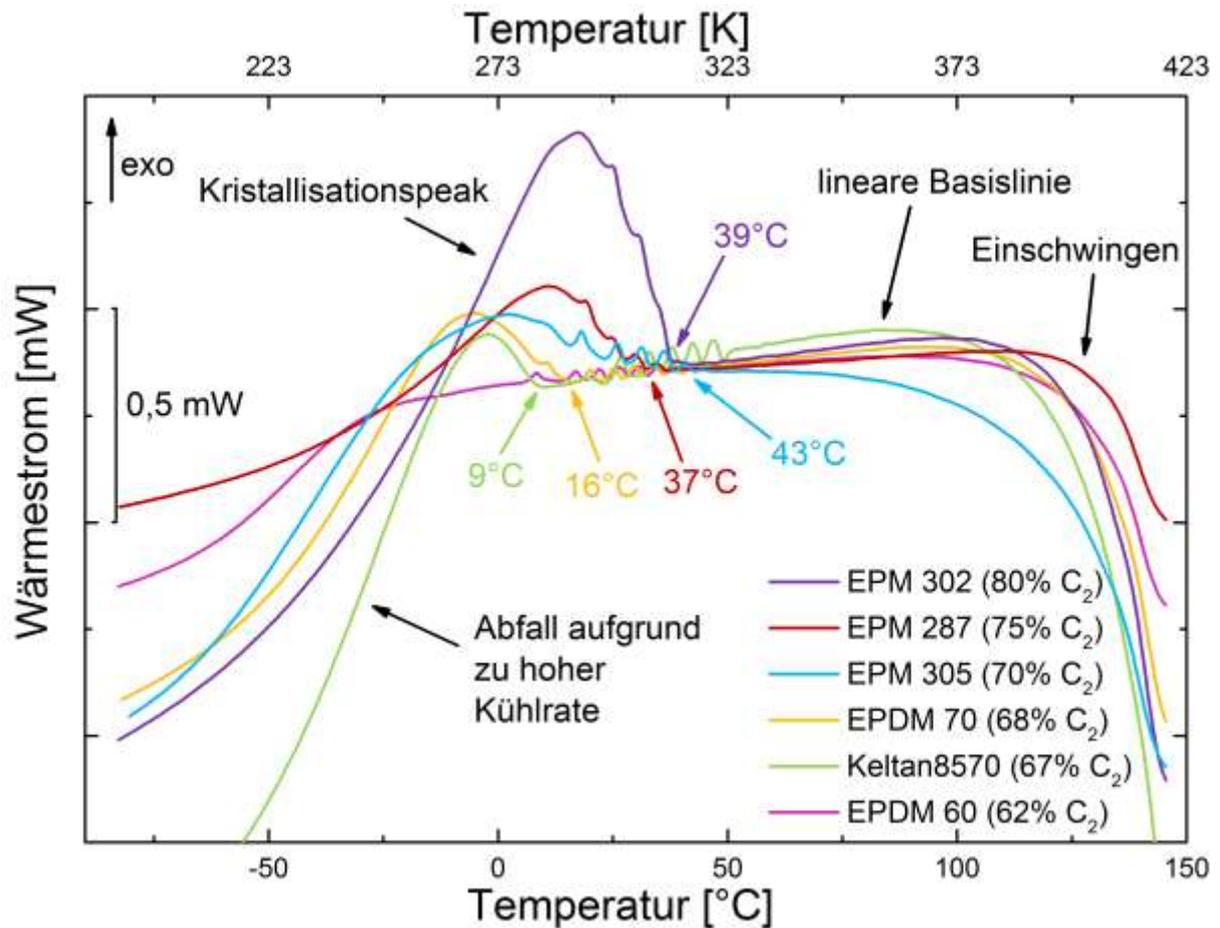


Abb.4.8: Abkühlkurven mit -4000 K/s . Es lässt sich die tiefste Temperatur festlegen, bei der die isothermen Messungen noch plausibel sind. Die Kurven wurden vertikal gegeneinander verschoben, sodass sich die Basislinien überlagern.

Zwischen 10°C und 50°C tritt in jeder Kurve ein Rauschen (Oszillation) im Signal auf, welches ein Artefakt des Gerätes darstellt. Dieses tritt bei der betrachteten Kühlrate immer im gleichen Temperaturintervall auf. Die Temperatur zum Beginn der Kristallisation bei dieser Kühlrate hat eine große Bedeutung für die isothermen Messungen. Solange man oberhalb dieser Temperatur bleibt, gelingt es, die Probe amorph abzukühlen, sodass man sie isotherm auskristallisieren kann. Beginnt die Probe schon beim Abkühlen zu kristallisieren, ist eine isotherme Messung nicht mehr sinnvoll, da die Ergebnisse verfälscht werden. Da die Kurven aufgrund unterschiedlicher Probenmassen unterschiedlich große Wärmeströme und Enthalpien aufweisen, werden die Kurven auf ein gemeinsames Niveau der Basislinie vertikal gegen-

4. Ergebnisse

einander verschoben. Somit kann man die Anfangstemperaturen der Kristallisation (T_{ic}) besser miteinander vergleichen. Die Werte für T_{ic} sind in **Tab.4.3** aufgelistet. Das EPDM 60 zeigt bei der gewählten Kühlrate keinen Kristallisationspeak.

<i>Polymer</i>	T_{ic} [°C]
EPM 302	39
EPM 287	37
EPM 305	43
EPDM 70	16
Keltan 8570	9
EPDM 60	---

Tab.4.3: Anfangstemperaturen der Kristallisation. Diese legen die untere Temperaturgrenze für isotherme Messungen fest.

Aufgrund der höheren Kristallisationstemperatur bei höheren Ethylen-Gehalten beginnt auch die Kristallisation von EPM 302 bei der höchsten Temperatur und es sind bis ca. 39°C eindeutige isotherme Messungen durchführbar. Mit sinkendem Ethylen-Gehalt sinken die maximal möglichen Isotherm-Temperaturen ab. Das Polymer EPM 305 erscheint als Ausreißer, da es den Beginn der Kristallisation bei der höchsten Temperatur zeigt. Wenn eine Korrelation zum enthaltenen Ethylengehalt bestünde, wie es die DSC gezeigt hat, müsste T_{ic} eher im Bereich von ca. 20°C liegen. Diese Probe weist zusätzlich einen breiteren Kristallisationspeak auf als die anderen Polymere. Dies kann in Struktur des Polymers begründet liegen, wobei sich hier auch kein Doppelpeak mehr zeigt. Eventuell wurde auch keine ideale Probe präpariert, wodurch Spannungen oder auch ein Temperaturgradient aufgetreten sein können.

Das Polymer EPDM 60 scheint beim Abkühlen mit -4000 K/s nicht zu kristallisieren (siehe **Abb.4.8**). Somit wären isotherme Messungen im gesamten Temperaturbereich möglich. Da es aber ebenfalls bei steigender Kühlrate zu einem immer früheren Abfall des Signals kommt, wird der Kristallisationspeak von EPDM 60 vom Kurvenabfall überdeckt. In **Abb.4.5** erkennt man, dass das Material nach einer Abkühlung mit -3000 K/s die gleiche Enthalpie bei der Kaltkristallisation aufweist wie

4. Ergebnisse

nach der Abkühlung mit -4000 K/s . Bei der Abkühlung mit -3000 K/s ist jedoch noch ein deutlicher Kristallisationspeak beim Abkühlen zu erkennen. Gesichert ist, dass das Material nicht vollständig kristallisieren kann, sondern höchstens teilweise, da es beim nachfolgenden Aufheizen zur Kaltkristallisation kommt.

Mehrere Proben, auf unterschiedlichen Chips, zeigen teilweise nur eine schlechte Reproduzierbarkeit. Die Proben EPM 305 und EPM 287 wurden jeweils zweimal präpariert und die Messungen in Abhängigkeit von der Heiz- und Kühlrate untereinander verglichen. Die Ergebnisse sind in **Abb.4.9** dargestellt. Gleichfarbige Symbole gehören zum gleichen Material. Die zusätzlichen Kurven sind stärker geschwindigkeitsabhängig. Allgemein weist hier die Probe 305 eine bessere Reproduzierbarkeit auf. Das Diagramm zeigt, dass jede Messung und jede präparierte Probe von zufälligen, statistisch streuenden Parametern abhängt. Trotzdem lässt sich jede Probe in den Gesamtzusammenhang des Diagramms einordnen und der Ethylen-Gehalt ist abschätzbar. Lediglich bei hohen Raten kommt es zu größeren Abweichungen und es treten Überschneidungen mit Kurven anderer Polymere auf. Die unterschiedlichen Peaktemperaturen können durch die unterschiedliche, zum Teil sehr starke Neigung der Basislinie und unterschiedliche Breite der Peaks beeinflusst werden. Durch eine Schiefelage des Peaks verschiebt sich auch dessen Maximum.

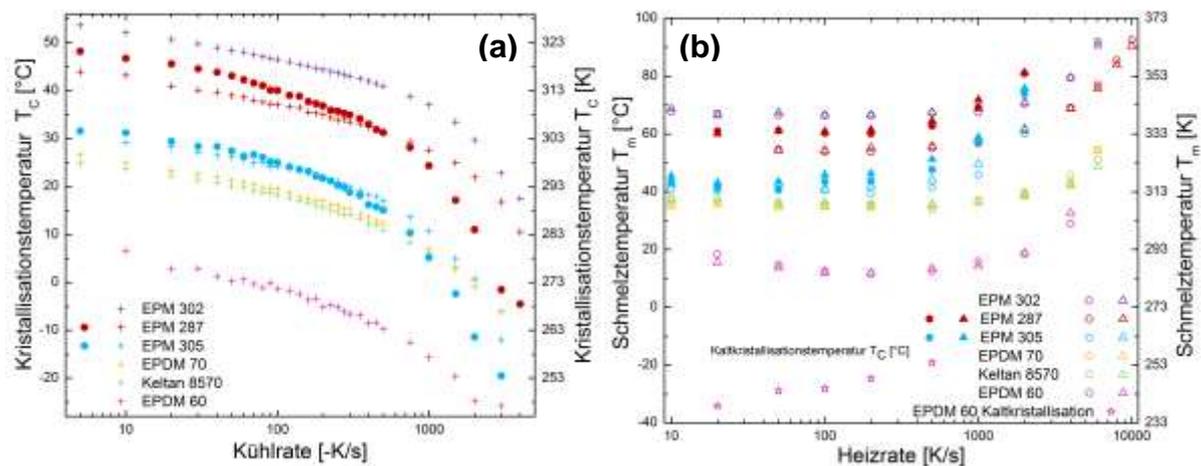


Abb.4.9: Überprüfung der Reproduzierbarkeit anhand der Proben EPM 287 und EPM 305 (vorherige Aufheizung mit 100 K/s (a) und vorherige Abkühlung mit -100 K/s (\circ) und -4000 K/s (Δ) (b)).

Isotherme Messungen

Mithilfe der isothermen Messungen ist es möglich, eine Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Temperatur zu ermitteln. Dies gelingt unter der Voraussetzung, dass das Material während der isothermen Messungen einen Kristallisationspeak zeigt, der in einem Zeitfenster von etwa 10 ms bis 1 s liegt. Kristallisiert die Probe schneller, wird der Peak vom Einschwingen des Geräts überdeckt; kristallisiert die Probe langsamer, wird der Kristallisationspeak sehr breit und flach, sodass er sich nicht mehr deutlich vom starken Rauschen des Signals abhebt.

Folgende Materialien können isotherm vermessen werden: EPM 302, EPDM 60, EPDM 70.

Die anderen Materialien können aus folgenden Gründen nicht vermessen werden: EPDM 50, Keltan 8550 und EPM 316 zeigen gar keinen oder nur einen sehr kleinen Kristallisationspeak in der Flash-DSC und somit erkennt man nur den Glasübergang. Keltan 8570, EPM 287 und EPM 305 liegen mit ihrer Kristallisationsgeschwindigkeit nicht optimal im Messbereich, der für die isothermen Versuche gefordert wurde. Keltan 8570 kristallisiert bei höherer Unterkühlung zunächst sehr schnell. Der Kristallisationspeak wird vom Einschwingen überlagert und man sieht nur die rechte Flanke des Peaks. Bei 23°C ist beinahe das Maximum des Peaks zu erkennen, **Abb.4.10**. Bei noch höheren Temperaturen reichen die 5 s zur Kristallisation schon nicht mehr aus, da in der nachfolgenden Abkühlung ein Kristallisationspeak auftritt (siehe unten).

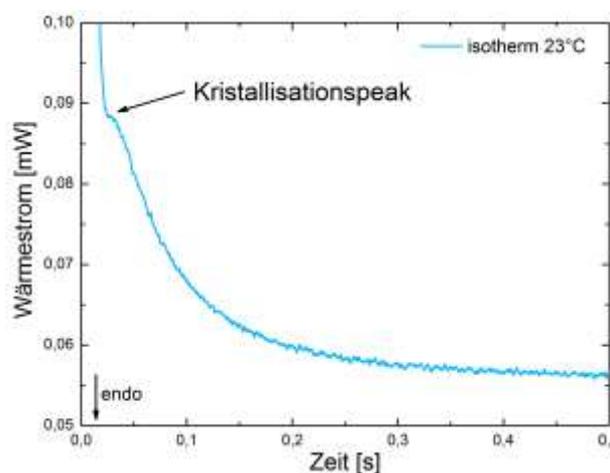


Abb.4.10: Zeitabhängige Wärmestromkurve der isothermen Messung von Keltan 8570 bei 23°C.

Bei EPM 287 wird ein schwach ausgeprägter Kristallisationspeak ab $T_{\text{iso}} = 41^{\circ}\text{C}$ beobachtet. Dieser wird auch immer flacher. Gleichzeitig kommt es zu keiner deutlichen Verschiebung des Maximums zu höheren Zeiten. Es ist nur ein leichter Anstieg von 20 auf 30 ms (bei $T_{\text{iso}} = 53^{\circ}\text{C}$) zu verzeichnen. Dieses Ergebnis erscheint nicht plausibel, da bei 61°C immer noch der gleiche „Kristallisationspeak“ auftritt, obwohl man schon weit oberhalb der mit der DSC ermittelten Schmelztemperatur von 52°C liegt. Daher könnte es sich bei diesem Peak um ein Artefakt der FDSC handeln, welches im weiteren Verlauf der Messungen bei anderen Proben in ähnlicher Form beobachtet wurde. Für das Auftreten dieses Peaks konnte noch keine weitere Erklärung gefunden werden. Eine Wiederholungsmessung mit einer weiteren Probe ergibt keinen isothermen Kristallisationspeak im gewählten Temperaturbereich.

EPM 305 kristallisiert wahrscheinlich zu langsam, da schon bei geringer Unterkühlung die Kristallisation erst in der, an die isotherme Phase anschließende, Abkühlphase auftritt (siehe **Abb.3.4**). Bei tieferen Temperaturen kristallisiert der größere Anteil des Doppelpeaks beim Abkühlen, bei höheren Temperaturen kristallisiert auch der kleinere Anteil des Doppelpeaks.

Allgemein lässt sich bei diesen Proben nicht feststellen, ob sie zu schnell oder zu langsam kristallisieren. Zuerst scheint es, als ob sie zu schnell sind. Bei höheren Temperaturen erscheint dann aber erst nach der isothermen Phase ein Kristallisationspeak beim Abkühlen mit -100 K/s .

Abb.4.11 zeigt wie sich die Form und Lage des isothermen Kristallisationspeaks von EPM 302 bei unterschiedlichen Temperaturen verändert.

Es werden Messungen zwischen 62°C und 47°C durchgeführt. Das Diagramm zeigt, dass bei niedriger T_{iso} der Kristallisationspeak sehr schmal und hoch ist und teilweise vom Einschwingen des Geräts überdeckt wird. Mit steigender Isotherm-Temperatur verbreitert der Peak sich immer mehr und wird dadurch flacher. Das Peakmaximum wandert dabei zu späteren Zeiten. Ab einer Temperatur von 61°C lässt sich im Rauschen der Basislinie kein Peak mehr erkennen. Gleichzeitig reicht bei dieser Temperatur die Zeit von 5 s gar nicht aus, um die Probe vollständig auszukristallisieren. Es ist ein kleiner Kristallisationspeak bei der nachfolgenden Abkühlung

4. Ergebnisse

mit -100 K/s zu erkennen. **Abb.4.12** zeigt diesen Kristallisationspeak nach einer Messung mit $T_{\text{Iso}} = 62^\circ\text{C}$.

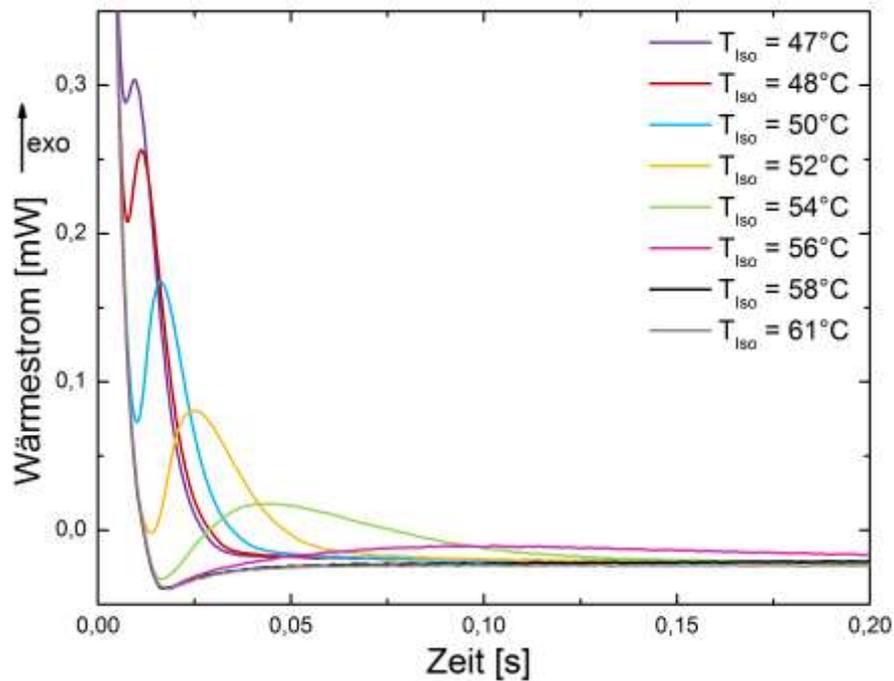


Abb.4.11: Abhängigkeit des Wärmestroms von der Zeit während der isothermen Kristallisation von EPM 302 bei verschiedenen Temperaturen.

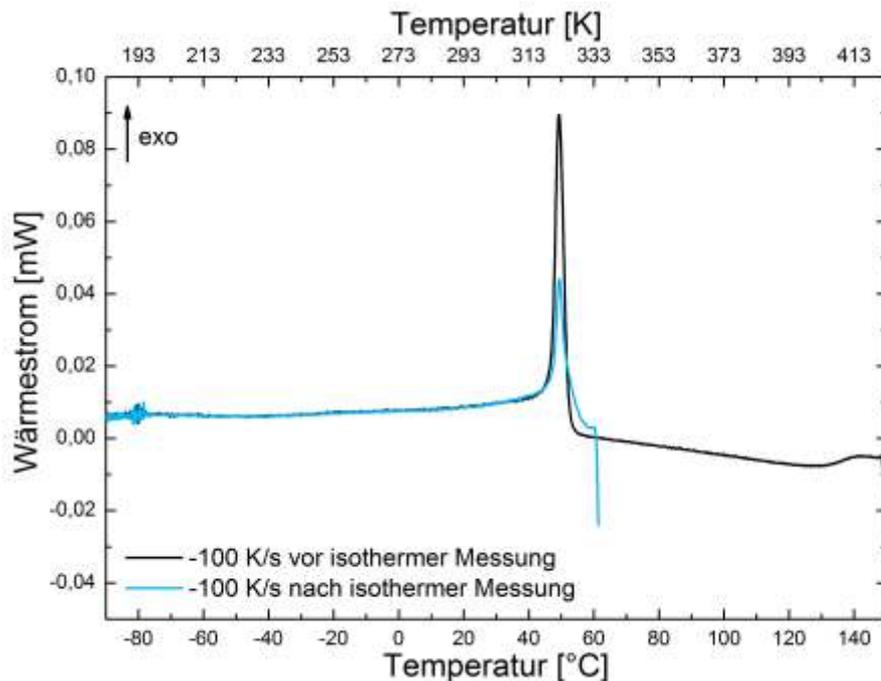


Abb.4.12: Messkurven von der isothermen Messung von EPM 302 bei 62°C . Die Kristallisation findet nicht vollständig isotherm statt, sondern auch während der nachfolgenden Abkühlung (blaue Kurve).

4. Ergebnisse

Zum Vergleich zu **Abb.4.11** sind in **Abb.4.13** die Wärmestromverläufe während der isothermen Kristallisation für die Polymere EPDM 60 und 70 dargestellt. Hierbei ist festzustellen, dass die Menge der freigesetzten Wärme sich stark unterscheidet. Daher wird für jedes Diagramm eine andere Skalierung verwendet. Die Menge der freigesetzten Wärme bei EPDM 60 und 70 ist deutlich kleiner als sie durch unterschiedliche Probenmassen zu erklären wären, auch wenn die Masse einen Einfluss auf die Kristallisationsenthalpie hat. Der Hauptgrund für die extrem kleinen Peaks bei EPDM 60 ist, dass bei diesem Polymer nur ein sehr kleiner Anteil von maximal 9,5% kristallisieren kann. Dieser Anteil nimmt mit steigender Unterkühlung ab. Im Gegensatz dazu zeigt EPM 302 (**Abb.4.11**) einen um den Faktor 100 größeren Kristallisationspeak, wobei ein Kristallisationsgrad von 21,5% erreicht werden kann. Dieser Peak ist besser auszuwerten, da das Basislinienrauschen keinen so großen Einfluss auf das Signal hat. EPDM 70 liegt mit einem maximalen Kristallisationsgrad von 14,2% genau zwischen den anderen Polymeren und auch die Größe des isothermen Kristallisationspeaks ist etwa um den Faktor 10 größer als bei EPDM 60. Die Temperaturintervalle, in denen isotherme Messungen möglich sind, liegen im Bereich von etwa 10 K. Es wurden nur Messungen bei Temperaturen durchgeführt, die über T_{ic} der in **Abb.4.8** gezeigten Abkühlkurven liegen.

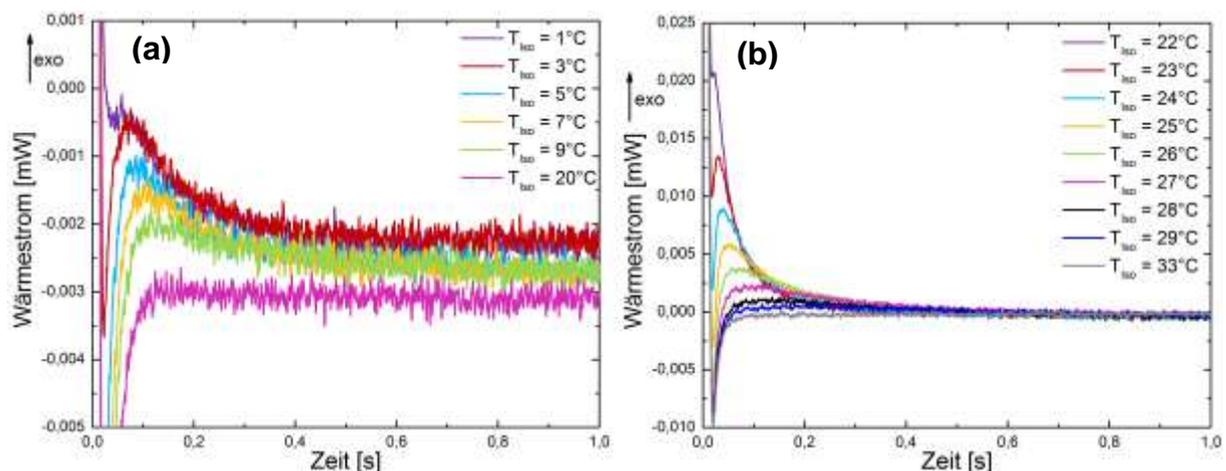


Abb.4.13: Abhängigkeit des Wärmestroms von der Zeit während der isothermen Kristallisation von EPDM 60 (a) und EPDM 70 (b).

Eine Darstellung bzw. einen Vergleich der Kristallisationskurven, bei denen die isotherme Kristallisationszeit gegen die isotherme Kristallisationstemperatur aufgetragen wird, liefert **Abb.4.14**. Als Fehlerbalken ist an jedem Messpunkt die Standard-

4. Ergebnisse

abweichung der Dreifachbestimmung in positive und negative y-Richtung eingezeichnet. Diese wird mit steigenden Kristallisationszeiten größer, da bei den breiter werdenden Peaks das Maximum immer ungenauer abgelesen werden kann.

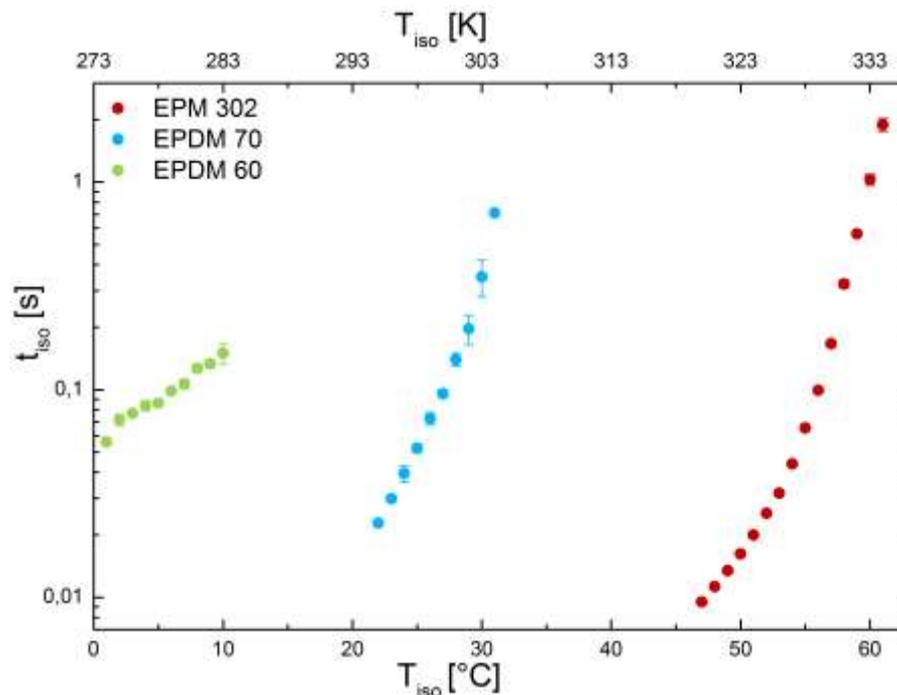


Abb.4.14: Kristallisationskurven der EP(D)M-Kautschuke, welche anhand isothermer Messungen erstellt wurden.

Da jedes Material Kristallisation in einem anderen Temperaturbereich aufweist, erscheinen die Kurven auf der Temperaturachse gegeneinander verschoben. Gleichzeitig haben die Kurven unterschiedliche Steigungen. Die Zeitachse wird, wie auch in der gängigen Literatur, logarithmisch gewählt. Das Polymer EPDM 60, welches die geringste Steigung aufweist, kristallisiert am langsamsten. Aufgrund des kleinen Kristallisationspeaks sind keine Zeiten bei höheren Temperaturen ablesbar. EPDM 70 weist eine ähnliche Steigung auf wie EPM 302 im oberen Bereich. Bei niedrigeren Temperaturen läuft die Kurve in Richtung des Minimums, welches die optimale Temperatur angibt, bei der thermodynamische Triebkraft und kinetische Hemmung der Kristallisation im Gleichgewicht liegen. Die Kristallisationsgeschwindigkeit verschiebt sich zu so kurzen Zeiten, dass kein Peak mehr ausgewertet werden kann.

4. Ergebnisse

Bei noch tieferen Temperaturen können im isothermen Messsegment wieder erneut Peaks beobachtet und ausgewertet werden, z. B. für EPDM 70 bei $T_{\text{ISO}} < 4^\circ\text{C}$. Diese sind aber nicht das Ergebnis einer vollständigen isothermen Kristallisation, da die Kristallisation bereits beim Abkühlen mit -4000 K/s beginnt. Daher werden diese Peakmaxima im vorliegenden Diagramm nicht dargestellt, sondern in **Kap.4.2.3** näher diskutiert.

Ein weiterer interessanter Effekt wird bei den isothermen Messungen gefunden. Alle Proben werden bei unterschiedlichen gewählten Temperaturen isotherm auskristallisiert. Anschließend ist zu beobachten, dass beim Aufheizen mit 1000 K/s , welches der Abkühlung unter T_g mit -100 K/s folgt, siehe **Kap.3.3.2**, der dynamische Schmelzpeak sich in seiner Form in Abhängigkeit von T_{ISO} verändert, **Abb.4.15**.

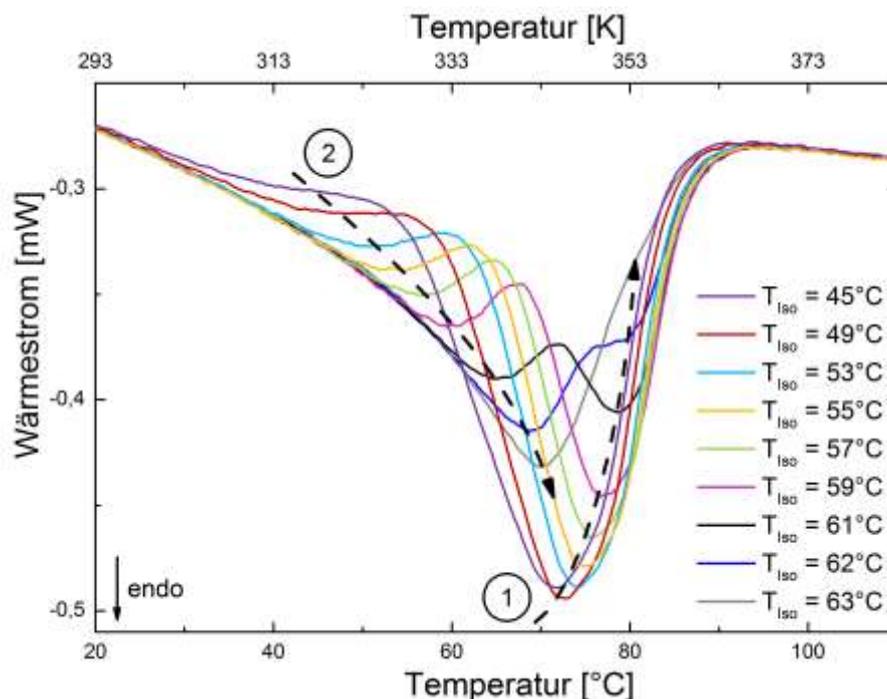


Abb.4.15: Schmelzpeak beim Aufheizen von EPM 302 mit 1000 K/s nach verschiedenen Isotherm-Temperaturen. Pfeil (1) kennzeichnet den, auch bei tieferen Temperaturen vorhandenen, Peak. Pfeil (2) zeigt den Verlauf des Minimums des zweiten, sich mit höherer T_{ISO} ausbildenden, Kristallisationspeaks.

Mit steigender vorangegangener Isotherm-Temperatur entwickelt sich der einfache Schmelzpeak zu einem doppelten Schmelzpeak. Dies ist bei allen kristallisierenden

Materialien (EPM/ EPDM) zu beobachten, auch wenn vorher kein isothermer Kristallisationspeak zu beobachten war.

Mittels der durchgeführten Messungen kann diese Erkenntnis zum aktuellen Zeitpunkt noch nicht erklärt werden, da nicht genau unterschieden werden kann, wann die aufgeschmolzene Struktur entstanden ist. Ein großer Teil wird im isothermen Segment kristallisiert sein. Weiterhin kann es aber auch beim amorphen Abschrecken der Probe zu wenig Kristallisation gekommen sein. Diese Abkühlkurve läuft nicht komplett bis zur Isotherm-Temperatur, sondern bricht kurz vorher ab, da das Gerät plötzlich auf Kühlrate 0 springen muss. In diesem Einschwingbereich des Geräts wird zu Beginn noch eine höhere Temperatur herrschen, bei der es ebenfalls zu Kristallisation kommen kann. Zusätzlich kann das Polymer auch noch beim langsamen Abkühlen mit -100°C kristallisieren oder sogar erst beim Aufheizen mit 1000 K/s . Diese Unklarheiten sollen in Zukunft besser verstanden werden, um Aussagen über die Kristallisation der Probe zu treffen. Interessant wäre zu wissen, ob die Probe ihren Kristallisationsmechanismus ändert und der doppelte Peak auf zwei verschiedene Kristallstrukturen hinweist. Daher könnte man die Probe z. B. nach dem isothermen Segment schnell einfrieren und die kristalline Struktur im eingefrorenen Zustand genauer untersuchen. Ebenfalls wäre es interessant zu wissen, wie sich der Schmelzpeak bei einer anderen Heizrate als 1000 K/s verändert. Falls es sich bei dem doppelten Schmelzpeak teilweise um eine Umkristallisation handelt, sollte diese durch höhere Heizraten verhindert werden können.

4.2 Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk (EVM)

4.2.1 DSC-Messungen

Von allen ungepuderten Levaprenen, welche entweder aus dem Labor oder direkt aus der Polymerisationsanlage stammen, wird eine DSC-Messung zur Charakterisierung der Polymere mit 10 K/min durchgeführt. Die Ergebnisse sind in **Tab.4.4** gegenübergestellt, die einzelnen DSC-Kurven finden sich in **Anhang A**.

Der Kristallisationsgrad der EVM-Kautschuke wird, analog zu dem der EPDM-Kautschuke, ebenfalls mit der spezifischen Schmelzenthalpie von 100% kristallinem Polyethylen berechnet ($\Delta h_m^0 = 290\text{ J/g}$), da hier ebenfalls die Kristallisation von

4. Ergebnisse

Polyethylen-Bereichen durch die Vinylacetat-Einheiten gestört und reduziert wird [18, 41]. Bei diesen Messungen ist genauso zu beobachten, dass der Glasübergang direkt in den Schmelzbereich übergeht, **Abb.4.16**.

Probe	T_g [°C]	T_m [°C] (Integration)	T_m [°C] (Höchstwert)	Δh_m [J/g]	% Kristallinität
L400 (A)	-31	54	56	36,6	12,6
L400 (L)	-32	11	45	36,8	12,7
L450 (A)	-31	4,3	45	27,3	9,41
L500 (A)	-30	2,8	37	20,1	6,94
L560 (L)	-29	9,3	16	4,18	1,44

Tab.4.4: Auswertung der DSC-Messungen von EVM-Kautschuk, durchgeführt mit 10 K/min (L = Levapren, L/ A = Labor/ Anlage).

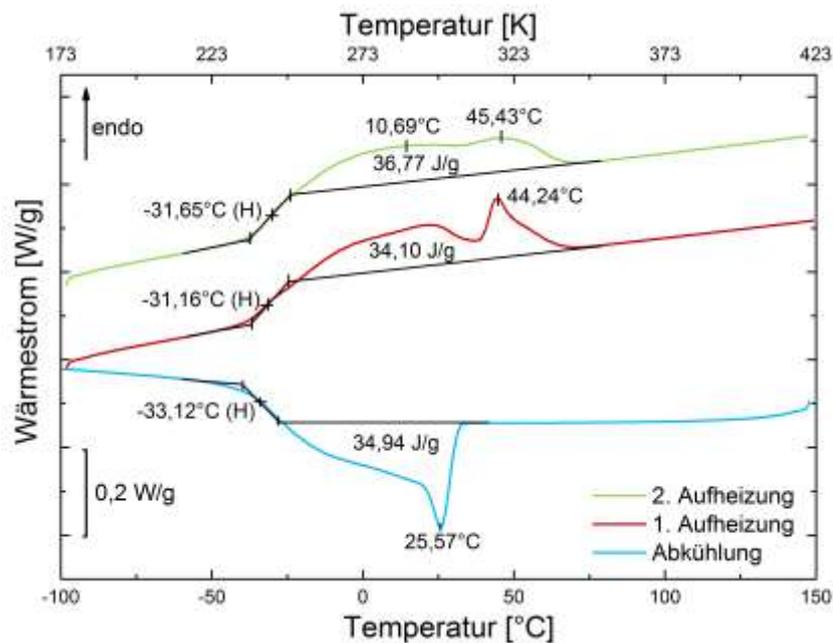


Abb.4.16: Beispielhafte DSC-Kurve von L400 (L), durchgeführt mit 10 K/min.

Der Schmelzpeak ist sehr breit und zeigt meist zwei unterschiedlich hohe lokale Maxima. Es liegen zwei verschiedene Arten von Kristalliten nebeneinander vor. Das rechte Maximum bei höheren Temperaturen zeigt das Schmelzen von Kristalliten, welche mehr denen des reinen Polyethylens ähneln. Deren Anteil nimmt mit sinkendem Ethylen-Anteil im Kautschuk ab und ist ab ca. 45% Vinylacetat nicht mehr

zu erkennen. Das linke Maximum bei tieferen Temperaturen zeigt das Schmelzen von Kristalliten mit weniger organisierter Struktur. Hierzu gehören z. B. Strukturen mit verzweigten und gefalteten Ethylen-Segmenten [41].

In der gezeigten Tabelle werden daher zwei Schmelztemperaturen angegeben. Durch Integration der Schmelzpeaks wird, außer bei dem L400 aus der Anlage (L400 (A)), immer das linke Maximum von der Auswertesoftware als Peaktemperatur angegeben. Wird jeweils der Höchstwert des Schmelzpeaks abgelesen, so lässt sich auch die Lage des rechten Maximums ermitteln.

Wie bereits in **Abb.2.6** gezeigt wurde, bleibt die Glasübergangstemperatur bis zu einem VAc-Anteil von 60% nahezu konstant bei -31°C und steigt danach erst an, wobei das Polymer dann amorph vorliegt. Der konstante Glasübergangsbereich wird durch zwei gegenläufige Effekte verursacht. Durch einen höheren Anteil von Vinylacetat im Copolymer, steigt der Anteil in der amorphen Phase, was den Glasübergang erhöht. Gleichzeitig wird aber durch mehr Vinylacetat die Kristallinität reduziert. Somit befinden sich auch mehr Ethylen-Anteile in der amorphen Phase, wodurch die Glastemperatur erniedrigt wird. Zusätzlich steigt mit dem Vinylacetat-Anteil auch die Polarität des Kautschuks, was ebenfalls einen Einfluss auf die Lage des Glasübergangs hat. Aus der Kombination dieser Einflüsse ergibt sich makroskopisch ein konstanter T_g [41, 42].

Der Schmelzpunkt des Copolymers nimmt mit steigendem Vinylacetat-Gehalt ab, da die Struktur der einzelnen Kristallite stärker gestört wird. Dieser Trend ist zu erkennen, wenn man den Signalhöchstwert in Abhängigkeit von der Polymerzusammensetzung betrachtet (siehe **Tab.4.4**). Aus den Peaktemperaturen, welche durch die Integration-Auswertefunktion ermittelt wurden, ist dies nicht ersichtlich. Dadurch, dass der Peak mit höheren VAc-Anteilen deutlich flacher wird, verschwindet zunächst der rechte Peak. Bei einem VAc-Anteil von 56% verschiebt sich das Maximum durch den extrem flachen Peak wieder nach rechts. Sinnvoller ist es daher, die Abhängigkeit der Schmelzenthalpie bzw. des Kristallisationsgrades von der Copolymerzusammensetzung zu betrachten.

Der Kristallisationsgrad nimmt mit steigendem VAc-Anteil immer weiter ab, **Abb.4.17**. Durch Einzeichnen einer linearen Trendlinie ergibt sich, dass ab einem Ethylen-Gehalt von 41% keine Kristallisation mehr stattfinden wird. Dies stimmt mit den Daten aus **Abb.2.6** nahezu überein.

4. Ergebnisse

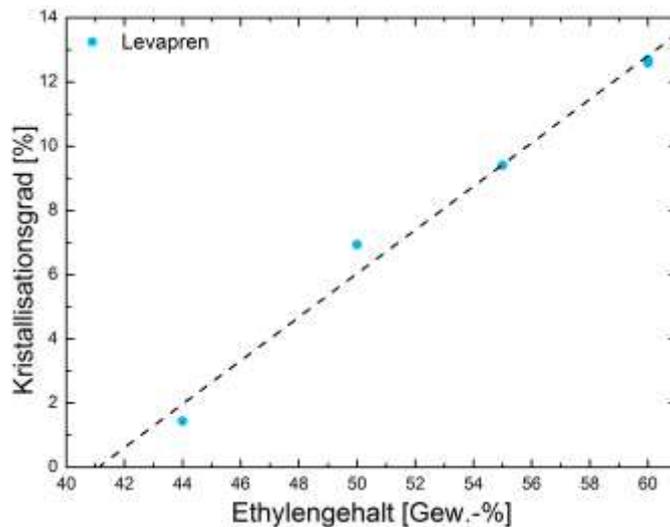


Abb.4.17: Abhängigkeit des Kristallisationsgrads vom Ethylen-Gehalt in EVA-Copolymeren.

Zusätzlich werden von einigen hergestellten Mischungen, welche später im Kapitel näher erläutert werden, DSC-Messungen mit 30 K/min gemacht, um diese qualitativ mit den reinen Polymeren, welche ebenfalls mit 30 K/min vermessen wurden, zu vergleichen. Die Ergebnisse sind in **Tab.4.5** und **Abb.4.18** dargestellt.

Probe	T_g [°C]	T_c [°C]	T_m [°C] (Integration)	T_m [°C] (Höchstwert)	Δh_m [J/g]
L400 (L)	-30	23	41	45	35,3
L400,1I (M10)	-31	23	12	44	35,8
L400,5PVAc (M15)	-30	23	43	46	31,8
L500 (A)	-29	14	3,4	34	18,9
L500	-29	15	4,2	37	20,1
L500P0,1I (M2)	-29	14	3,7	38	20,5
L500P0,3I (M3)	-29	15	3,4	41	20,1
L500P0,6I (M4)	-29	15	4,5	37	19,4

Tab.4.5: Auswertung der DSC-Messungen von reinen EVM-Kautschuken und Mischungen, durchgeführt mit 30 K/min (L/ A = Labor/ Anlage, M = Mischung, I = Irgastab, P = Pudermittel Talkum und Sipernat). Der blaue Kasten umfasst die Mischungen mit L400 (L) und der grüne Kasten die Mischungen mit L500.

4. Ergebnisse

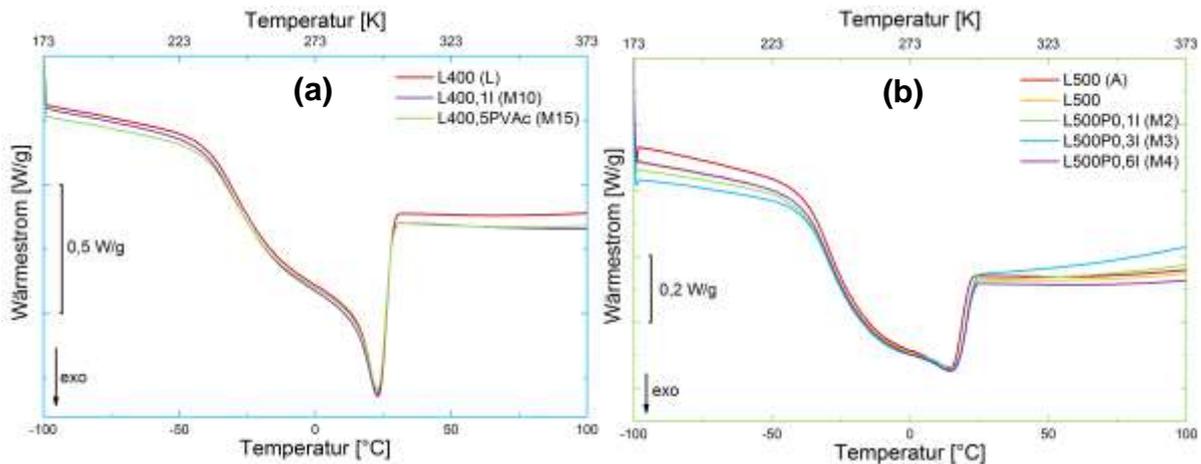


Abb.4.18: Kristallisationspeaks in den Kühlkurven von reinen EVM-Kautschuken und Mischungen, gemessen mittels DSC mit 30 K/min. Die Kurven sind für bessere Vergleichbarkeit geringfügig vertikal gegeneinander verschoben. Die Rahmenfarbe der Diagramme entspricht den Rahmen in **Tab.4.5.** **(a)** zeigt die Mischungen von L400 (L) und **(b)** von L500.

Es sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den Mischungen im Vergleich zum reinen Polymer festzustellen. Durch das Einmischen von dem Nukleierungsmittel Irgastab sollte sich die Kristallisationstemperatur erhöhen, da die Keimdichte steigt. Zusätzlich können Nukleierungsmittel auch den kristallinen Anteil erhöhen, wodurch die Kristallisations- und Schmelzenthalpie steigen sollten [17]. Beide Effekte treten hier nicht auf. Somit ist anzunehmen, dass Irgastab für diese Art von Polymer nicht als Nukleierungsmittel wirkt. Ebenfalls ist durch Polyvinylacetat keine Verringerung des Kristallisationsgrades verursacht worden. Durch die schlechte Mischbarkeit beider Polymere kann keine Aussage getroffen werden, ob und wie viel Polyvinylacetat überhaupt in der Mischung vorliegt.

Die leichte Abnahme der spezifischen Schmelzenthalpie kann dadurch erklärt werden, dass die Masse des kristallisationsfähigen Polymers eigentlich kleiner ist als angegeben. Durch das Einmischen von Pulver wird Feststoff in die Mischung eingebracht, welcher keinen Beitrag zur Schmelzenthalpie bringt. Diese bezieht sich aber auf die gesamte eingewogene Masse.

4.2.2 TGA-Messungen

Die Thermogravimetrische Analys(e) (TGA) ist eine Methode, welche die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur erfasst. Mit diesem Verfahren wird versucht, den genauen Füllstoffgehalt einer kleinen Probe aus einer Kautschukmischung zu bestimmen, um daraus auf eine mögliche Unregelmäßigkeit der Füllstoffdispergierung zu schließen. Das Problem bei den Flash-DSC-Messungen ist, dass man nur Proben im ng-Bereich vermisst. Dadurch stellt sich die Frage, ob Kautschuke mit zusätzlichen Mischungsbestandteilen überhaupt repräsentativ vermessen werden können.

Verschiedene reine Polymere und Levapren 400 (L), gefüllt mit Talkum, werden mittels TGA von Raumtemperatur auf 800°C mit 10 K/min aufgeheizt. Die Ergebnisse sind in **Tab.4.6** dargestellt. Ein beispielhaftes Messdiagramm befindet sich in **Abb.4.19** und die restlichen in **Anhang C**.

<i>Probe</i>	Δm_1 [%]	T_1 [°C]	Δm_2 [%]	T_2 [°C]	<i>Rückstand</i> [%]
L560 (L)	40,29	342	58,39	470	0,4247
L500 (A)	34,74	348	64,05	466	0,4591
L400 (L)	29,04	349	70,85	470	kein Rückstand
L400,1T (M13)	28,79	350	68,35	467	1,988
L400,5T (M14)	30,39	345	63,12	468	5,368

Tab.4.6: Auswertung der TGA-Messungen von reinen und mit Talkum gefüllten EVM-Kautschuken, durchgeführt mit 10 K/min. Δm beschreibt die Stufen des Masseverlusts und T die zugehörige Temperaturen.

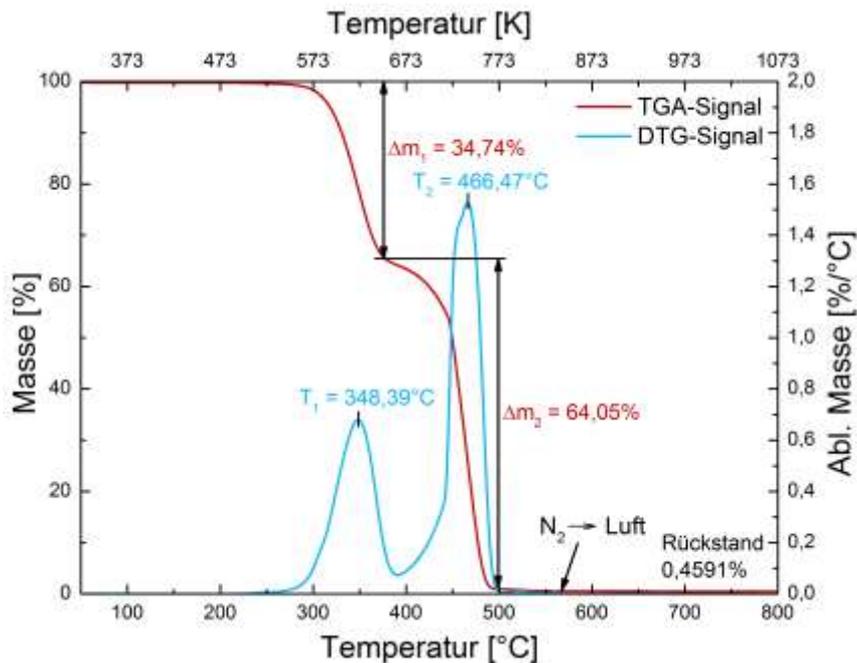


Abb.4.19: Beispielhafte TGA-Kurve von L500 (A), durchgeführt mit 10 K/min. Die rote Kurve zeigt die Massenänderung der Probe mit den Stufen Δm_1 und Δm_2 . Die blaue Kurve zeigt die Ableitung (DTG-Signal) mit den zugehörigen Temperaturen T_1 und T_2 .

Jede Probe weist einen zweistufigen Masseverlust (Δm_1 und Δm_2) unter Stickstoff-Atmosphäre bis 560°C auf. Die erste Stufe beschreibt die Abspaltung von Essigsäure, welche aus dem Vinylacetat gebildet wird. Während der zweiten Stufe kommt es zur Pyrolyse des verbliebenden Polymergerüsts. Dieses verflüchtigt sich nahezu vollständig. Nach dem Umschalten auf Luft bei 560°C beträgt der folgende Masseverlust nur noch weniger als 1%. Das Talkum zeigt bis 800°C keine thermische Veränderung und bleibt zum Ende der Messung als Rückstand zurück. Die zugehörigen Temperaturen (T_1 und T_2), welche in der **Tab.4.6** zu den verschiedenen Stufen angegeben werden, liegen jeweils am Wendepunkt der Massen-Kurve und werden mithilfe der Ableitung (DTG-Kurve) bestimmt.

Wie in **Tab.4.6** zu erkennen ist, kommt es bei ca. 350°C zu Essigsäureabspaltung. Das Polymergerüst wird bei etwa 470°C zerstört. Es bleibt auch bei den ungefüllten Polymeren jeweils ein kleiner Rückstand zurück. Somit lässt sich nicht genau sagen, wie viel Talkum in der Probe vorhanden war. Aufgrund des hohen Rückstands der Mischung 13 ist anzunehmen, dass keine ideale Dispersion erreicht wurde. Daher kann keine Vorhersage getroffen werden, wie viel Füllstoff in einer Flash-DSC-Probe enthalten ist.

4. Ergebnisse

Als weitere Information lässt sich aus der Höhe der ersten Stufe, welche dem Essigsäureverlust entspricht, der Anteil an Vinylacetat im Copolymer berechnen. Dies wäre interessant, wenn man einen EVM-Kautschuk mit unbekannter Zusammensetzung analysieren würde. Mittels **Gl.5** werden folgende, in **Tab.4.7** aufgelistete, Werte berechnet.

Gl.5:
$$\% \text{ VAc} = \Delta m_1 \times M(\text{VAc}) / M(\text{Essigsäure}) = \Delta m_1 \times 86,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} / 60,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad [43]$$

<i>Probe</i>	<i>% Vinylacetat (berechnet)</i>
L560 (L)	57,7
L500 (A)	49,8
L400 (L)	41,6
L400,1T (M13)	41,2
L400,5T (M14)	43,5

Tab.4.7: Berechnung des VAc-Anteils im EVM-Kautschuk aus der Stufenhöhe des TGA-Signals.

Die berechneten Ergebnisse zeigen, dass man mittels TGA den Vinylacetat-Anteil in einem Copolymer auf wenige Prozent genau bestimmen kann. Für eine genauere Charakterisierung müssten andere Methoden verwendet werden, z. B. IR-Spektroskopie.

4.2.3 Flash-DSC-Messungen

Bestimmung der Probenmasse

Die Probenmassen auf den Flash-DSC-Sensoren werden nach zwei unterschiedlichen Methoden bestimmt. Da es sich hierbei aber nur um Näherungen handelt, sind alle Ergebnisse miteinander vergleichbar. In **Tab.4.8** sind die Ergebnisse dargestellt, die auf die bekannte Art und Weise berechnet wurden.

4. Ergebnisse

Chip	Probe	Δh_m [J/g] (DSC) 30 K/min	Δh [mJ] (FDSC)	Masse [ng]	Masse [ng] (Näherung mit Δh_m (DSC) 10 K/min)
25280	L400 (A)	38,3	0,00165	40	45
25177 (2P)	L400 (L)	35,3	0,00339	100	90
25343	L400 (L)	35,3	0,00309	90	80
25183	L400,0,1I (M8)	35,8 (L400,1I)	0,00344	100	90 (L400 (L))
25458	L400,0,5I (M9)	35,8 (L400,1I)	0,00155	40	40 (L400 (L))
25457	L400,1I (M10)	35,8	0,00167	50	50 (L400 (L))
21782 (3P)	L400,1S (M12)	35,3 (L400 (L))	0,00426	120	120 (L400 (L))
21783	L400,1S (M12)	35,3 (L400 (L))	0,00169	50	50 (L400 (L))
25272 (2P)	L400,5T (M14)	35,3 (L400 (L))	0,000961	30	30 (L400 (L))
25276	L400,5T (M14)	35,3 (L400 (L))	0,00188	50	50 (L400 (L))
21776	L400,10I (M11)	35,8 (L400,1I)	0,00272	80	70 (L400 (L))
25277	L450 (A)	n. gem.	0,00165	---	60
25275	L500 (A)	18,9	0,000673	35	30
25447 (2P)	L500P (M1)	20,1 (L500)	0,00101	50	50 (L500 (A))

Tab.4.8: Mithilfe DSC-Messungen berechnete Massen auf den FDSC-Sensoren (n. gem. = nicht gemessen, A = Anlage, L = Labor, M = Mischung, P = Probenanzahl, I = Irgastab, S = Sipernat, T = Talkum, Probenname in Klammern hinter der spez. Schmelzenthalpie gibt an, von welchem Material die DSC-Ergebnisse stammen).

Die Schmelzenthalpie, welche mit der Flash-DSC mit 100 K/s nach einer Abkühlung mit 0,5 K/s gemessen wurde, wird mit der spezifischen Schmelzenthalpie aus der DSC-Messung ins Verhältnis gesetzt. Die DSC-Messung wurde mit 30 K/min durchgeführt, um eine gleiche Kristallstruktur beim Abkühlen zu Erhalten. Da nicht von jeder Probe eine DSC-Messung mit 30 K/min vorliegt, werden in diesem Fall die Ergebnisse aus der Messung mit 10 K/min verwendet. Somit werden alle Massen zusätzlich mit den spez. Schmelzenthalpien aus der langsameren Messung berechnet, um zu zeigen, dass zwischen beiden Ergebnissen kaum Unterschiede bestehen. Alle Ergebnisse werden außerdem gerundet, da eine genauere Bestimmung gar nicht möglich ist. Da sich häufig mehrere Proben auf einem Chip befinden, wird dies unter der Chip-Bezeichnung vermerkt. Von manchen Kautschukmischun-

4. Ergebnisse

gen liegen gar keine DSC-Messungen vor. Da sich aber schon bei der Auswertung der DSC-Messungen gezeigt hat, dass z. B. das Irgastab keinen großen Einfluss auf die Schmelzenthalpie des Polymers hat, wird für die Berechnung der Probenmasse der Mischungen mit verschiedenen Mengen Irgastab immer die Schmelzenthalpie der Mischung mit 1% Irgastab verwendet. Dies wird ebenfalls in der Tabelle kenntlich gemacht.

Tab.4.9 zeigt die Ergebnisse, welche mit einer abgewandelten Methode zur Massenbestimmung berechnet worden sind. Die Schmelzenthalpie wurde mittels Flash-DSC mit 100 K/s nach vorrangegangener Abkühlung mit 1 K/s = 60 K/min gemessen. Die DSC-Messung erfolgte mit 50 K/min. Diese Methode wurde zu Beginn der Versuche auf die ersten präparierten Proben angewendet. Später wird diese Methode nicht mehr verwendet, da 50 K/min eigentlich schon zu schnell ist, als dass die DSC diese Kühlrate kontrolliert einhalten kann. Zusätzlich sind die verwendeten Kühlraten beider Geräte nicht identisch.

<i>Chip</i>	<i>Probe</i>	Δh_m [J/g] (DSC) 50 K/min	Δh [mJ] (FDSC) 1 K/s = 60 K/min	<i>Masse</i> [ng]
25393	Escorene UL12530 CC	66,8	0,000873	10
25454	Escorene UL05540 EH2	---	0,00177	---
24663 (2P)	L400 (1)	34,8	0,00324	90
21780	L400P0,1I (M6)	34,8 (L400 (1))	0,00389	110
25399	L400P (M5)	34,8 (L400 (1))	0,000728	20
25398	L400P5PVAc (M7)	34,8 (L400 (1))	0,00103	30
25392 (2P)	L400 (2)	34,8 (L400 (1))	0,00255	70
24664	L400 (2) _{gewaschen, gewalzt}	34,8 (L400 (1))	0,00293	80
25455	L400 (2) _{gewaschen, gewalzt}	34,8 (L400 (1))	0,00173	50
24671	L400 (2) _{gewaschen}	34,8 (L400 (1))	0,000415	10
24662 (2P)	L500	24,9	0,00245	100
25446 (2P)	L500P0,1I (M2)	24,9 (L500)	0,000457	20

Tab.4.9: Mithilfe DSC-Messungen berechnete Massen auf den FDSC-Sensoren nach der alten Methode (M = Mischung, P = Probenanzahl (Chip), P = Pudermittel (Probe), I = Irgastab, Probenname in Klammern gibt an, von welchem Material die DSC-Ergebnisse stammen).

4. Ergebnisse

Insgesamt werden die Ergebnisse von 15 Proben aus verschiedenen Gründen nicht in die Auswertung mit einbezogen. Diese Gründe können sein:

- zu kleine Probenmassen (< 10 ng)
- Störpeaks, Spannungen in der Probe, sodass die Ergebnisse nicht auswertbar sind
- Proben wurden zu Beginn der Messungen nicht verstrichen
- zu kleine Peaks, die nicht auswertbar sind

Alle anderen Proben werden während der Präparation im aufgeschmolzenen Zustand glatt gestrichen.

Im Vergleich zu den EP(D)M-Kautschuken ist die Auswertung der Schmelzpeaks schwieriger. Nach langsamer Abkühlung zeigen die EVM-Kautschuke eine sehr starke Enthalpielaxation am Glasübergang. Diese überlagert wahrscheinlich teilweise den Schmelzpeak. Weiterhin kann die Basislinie bei höheren Temperaturen nicht zu niedrigeren hin verlängert werden, da sie sehr schief und bei jeder Probe unterschiedlich ausfällt. Zwei Beispiele für Aufheizkurven, bei denen der Schmelzpeak ausgewertet wurde, finden sich in **Abb.4.20**.

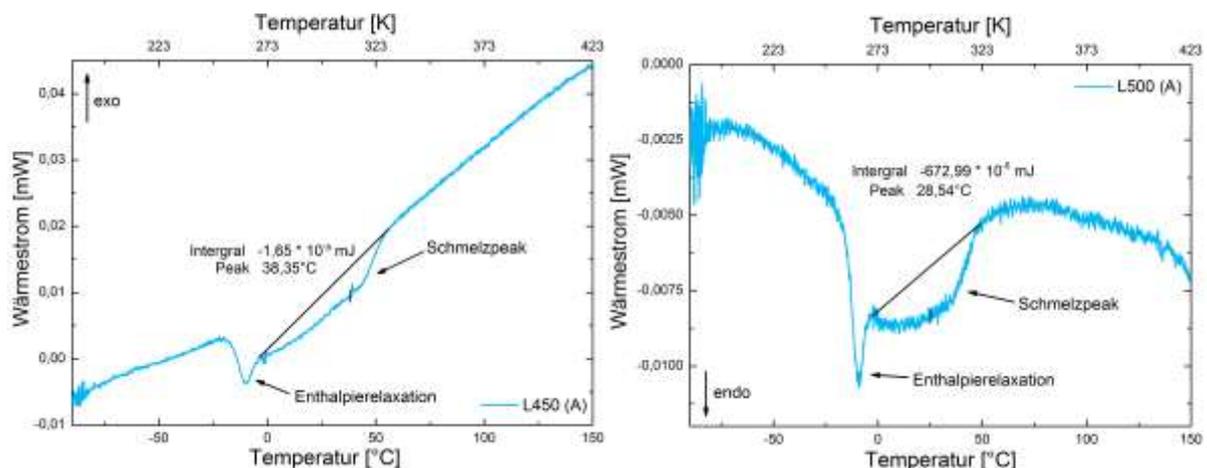


Abb.4.20: Beispielhafte Aufheizkurven gemessen mit der FDSC. Aus der Integration des Schmelzpeaks wird die Schmelzenthalpie zur Massenbestimmung ermittelt.

Verschiedene Abkühl- und Aufheizraten

Die Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur von der Kühlrate ist für alle reinen EVM-Kautschuke ohne Beimischungen in **Abb.4.21** dargestellt. Die Verschiebung der Kristallisationstemperatur mit steigender Kühlrate zu niedrigeren Temperaturen wurde bereits in **Kap.4.1.2** erläutert.

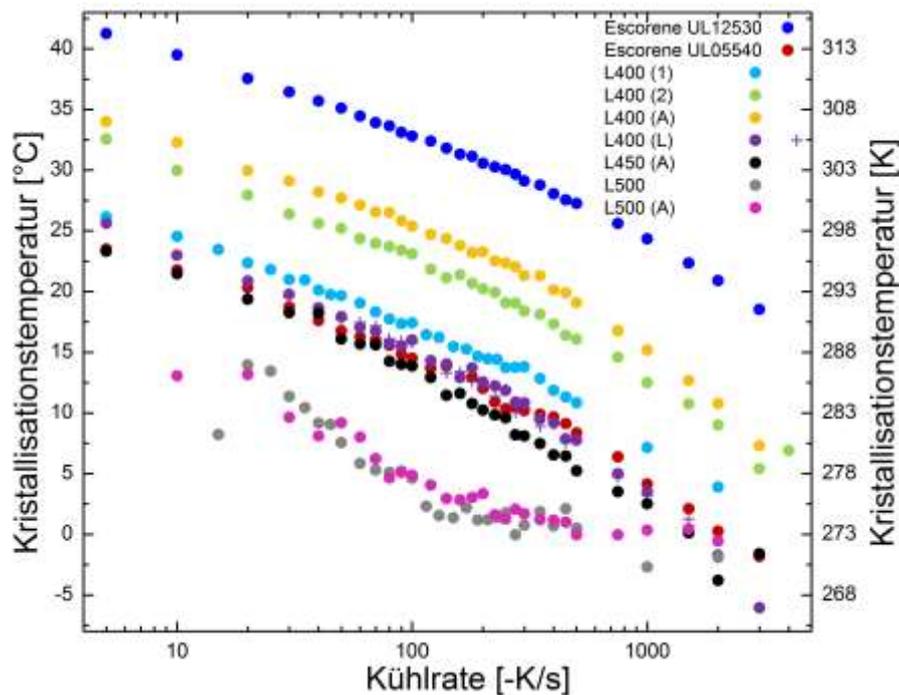


Abb.4.21: Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur von der Kühlrate nach dem Aufheizen mit 100 K/s.

Je höher der Ethylen-Gehalt des Copolymers ist, desto höher ist auch dessen Kristallisationstemperatur. Die Kurvenverläufe unterscheiden sich also nur in ihrer Lage zueinander und nicht in ihrer Form. Bei Levapren 500 ist kein gleichmäßiger Abfall der Kristallisationstemperatur zu erkennen, sondern es treten einige Schwankungen auf. Dies liegt daran, dass der Kristallisationspeak von Levapren 500 sehr klein und somit nur sehr ungenau auszuwerten ist. Weiterhin zeigt das Diagramm eine sehr gute Reproduzierbarkeit für die zweifach untersuchte Probe L400 (L). Werden verschiedene Polymere mit gleicher Copolymerzusammensetzung, nämlich mit 40% VAc-Anteil, untersucht, ergeben sich auch hier Unterschiede im Kristallisationsverhalten. Bei zwei verschiedenen Chargen von Levapren 500 ist dies nicht zu beobachten.

4. Ergebnisse

Das Levapren 400 aus dem Labor, L400 (L), scheint langsamer bzw. bei tieferen Temperaturen zu kristallisieren als die Polymere aus der Anlage (gepuderte und ungepuderte), vergleichbar mit dem Escorene UL05540. Die Unterschiede sollten sich später auch bei den Ergebnissen der isothermen Messungen wiederfinden. Aber auch zwischen drei verschiedenen Chargen aus der Polymerisationsanlage lassen sich Unterschiede in der Kristallisationstemperatur feststellen. Bei gleicher Kühlrate unterscheiden sich die Temperaturen um bis zu 10 K. Das ungepuderte L400 (A) kristallisiert bei der höchsten Temperatur. Bei den gepuderten Granulaten, L400 (1) und (2), welche erst bei tieferen Temperaturen kristallisieren, stellt sich die Frage, ob Alterungseffekte eine Rolle spielen oder Puder von der Oberfläche ins Innere der Granulatkörner, wo die Probe entnommen wurde, gewandert sein kann, was die Kristallisation verlangsamen könnte. Zusätzlich können auch produktionsbedingte Unterschiede der Polymere zu unterschiedlichen Kristallisationsgeschwindigkeiten führen.

Als Zusatzversuch wird bei Levapren 400 (L) der Kühlratenbereich mit der normalen DSC erweitert, **Abb.4.22**, um den Messbereich zu vergrößern.

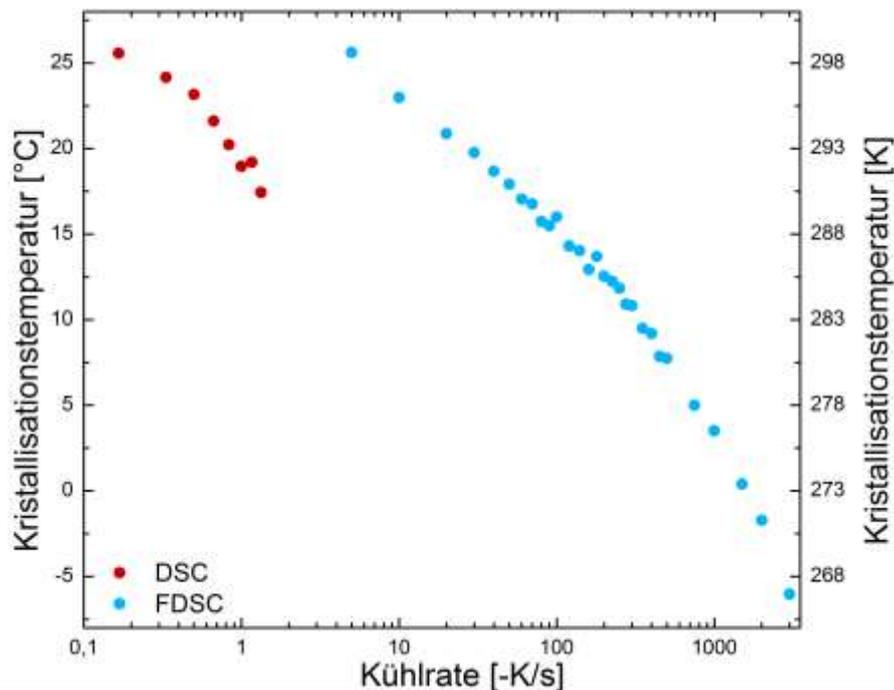


Abb.4.22: Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur von L400 (L) von der Heizrate, gemessen mit DSC und FDSC.

Die Kristallisationstemperaturen, welche mit der normalen DSC gemessen wurden, zeigen die gleiche Abhängigkeit von der Kühlrate. Mit steigender Kühlgeschwindigkeit nimmt die Kristallisationstemperatur ab. Die Ergebnisse beider Geräte zeigen keine Überschneidung. In [44] wird beschrieben, dass kleinere Proben aufgrund des größeren Oberflächen-Volumen-Verhältnisses bis zu zwei Dekaden schneller kristallisieren können als die relativ großen DSC-Proben. Die Flash-DSC-Probe kristallisiert beim Abkühlen daher schon bei höheren Temperaturen. Weiterhin können Abweichungen dadurch entstehen, dass verschiedene Geräte benutzt werden. Durch fehlende Kalibrierung der FDSC können die Temperaturen geringfügig verfälscht werden. Die DSC kann die großen hier verwendeten Kühlraten nicht kontrolliert einhalten (siehe DSC-Spezifikation in **Anhang A**), sodass die Kühlrate zu tieferen Temperaturen hin irgendwann ansteigt. Daher können die Ergebnisse weitere Fehler enthalten.

Wie bereits in **Kap.4.1** bei EP(D)M beobachtet wurde, nimmt mit sinkendem Ethylen-Anteil und somit sinkender Kristallisationstemperatur auch die Kristallisationsgeschwindigkeit ab.

So ist bei Escorene UL12530 (30% VAc) auch bei sehr schneller Abkühlung noch ein vollständiger Kristallisationspeak zu erkennen, **Abb.4.23.a**. Beim nachfolgenden Aufheizen findet keine Kaltkristallisation statt. Alle anderen Polymere mit größerem VAc-Anteil zeigen Kaltkristallisation beim Aufheizen. Der Kaltkristallisationspeak wird immer größer, je schneller vorher abgekühlt wurde. Dies geschieht bei den Polymeren mit 40% VAc-Gehalt maximal bis zu einer vorangegangenen Kühlrate von -3000 K/s. Danach verändert sich der Kaltkristallisationspeak nicht mehr, **Abb.4.23.b**. Das bedeutet aber nicht, dass das Polymer ab dieser Kühlgeschwindigkeit amorph abgekühlt werden kann. Es ist weiterhin ein schwacher Kristallisationspeak beim Abkühlen zu erkennen, siehe ebenfalls **Abb.4.23.a**.

4. Ergebnisse

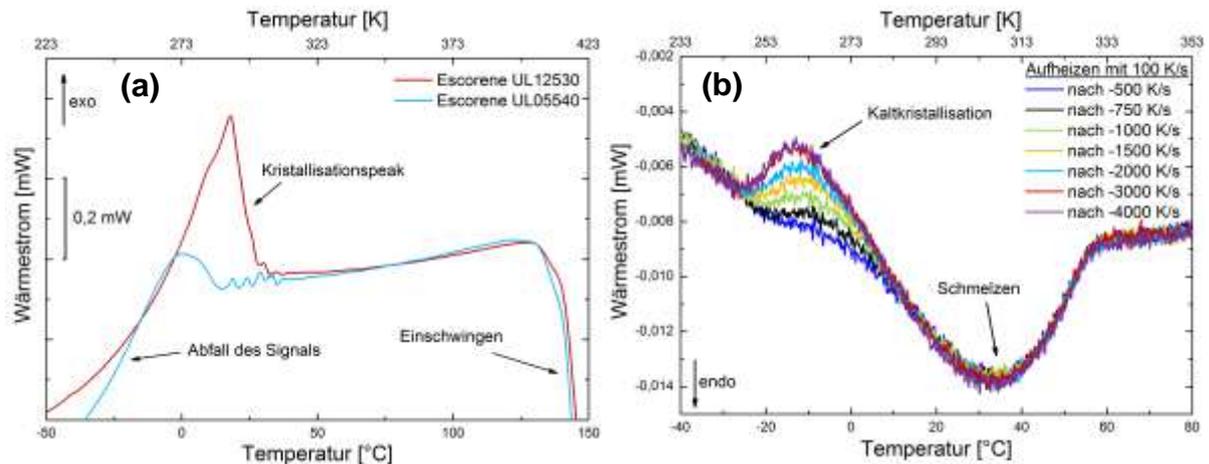


Abb.4.23: Kristallisation beim Abkühlen von Escorene UL12530 (30%VAc) und Escorene UL05540 (40%VAc) mit -4000 K/s **(a)** und Kalkristallisationspeaks von Escorene UL05540 nach unterschiedlich schneller Abkühlung **(b)**.

Nach konstanter Abkühlung mit -4000 K/s und unterschiedlichen anschließenden Heizraten verschiebt sich der Kalkristallisationspeak mit steigender Heizrate zu höheren Temperaturen, **Abb.4.24**. Die verschiedenen Polymere zeigen Kalkristallisation bei ähnlichen Temperaturen. Hier lässt sich keine klare Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur vom Ethylen-Gehalt im Kautschuk feststellen, da die Polymere keine ähnliche Reihenfolge zeigen wie sie in **Abb.4.21** gefunden wurde, was dort mit der Kristallisationsgeschwindigkeit korreliert wurde. Der nicht plausible Verlauf der zweiten L400 (L)-Probe (+ Symbole in **Abb.4.24**) erklärt sich durch eine verfälschte Auswertung aufgrund einer unregelmäßigen Basislinie, die Bögen enthält und dadurch die eigentlichen Peaks teilweise überdeckt.

4. Ergebnisse

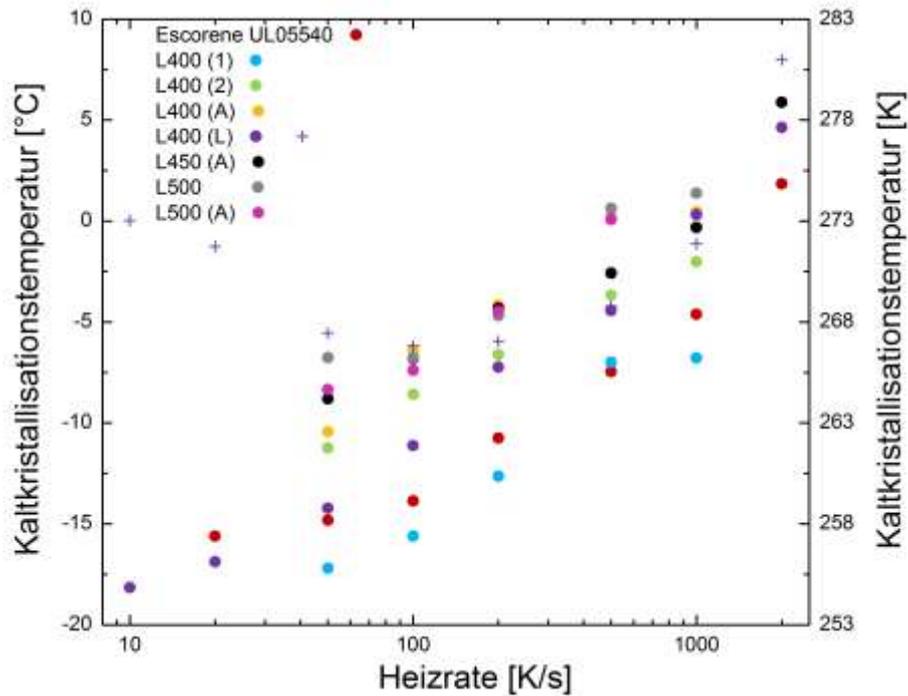


Abb.4.24: Abhängigkeit der Kaltkristallisationstemperatur von der Heizrate nach dem Abkühlen mit -4000 K/s.

Abb.4.25 zeigt die Heizkurven von Levapren 400 (A) und 500 (A) mit einer Heizrate von 4000 K/s im Vergleich.

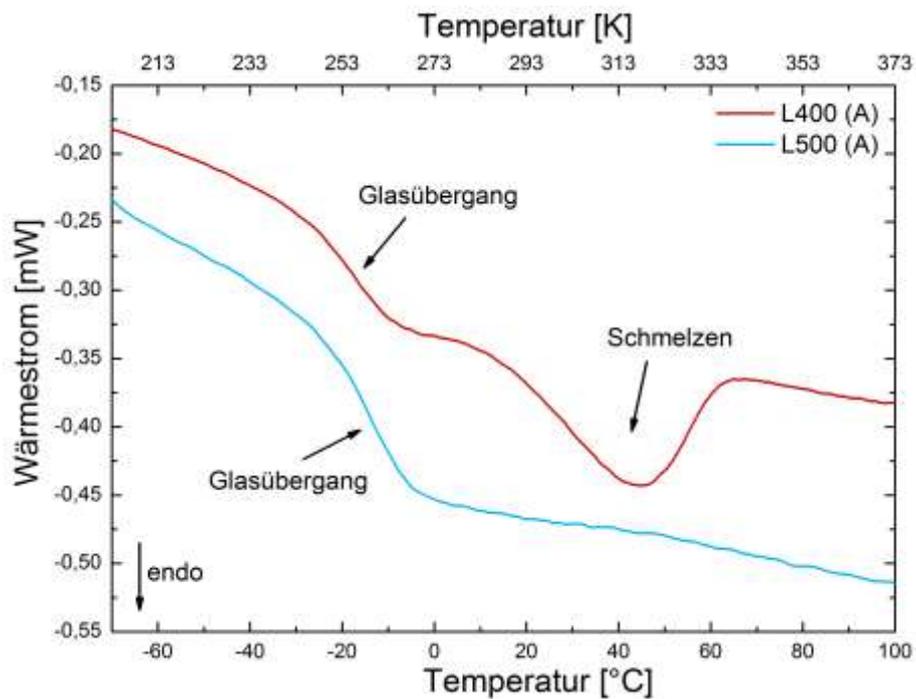


Abb.4.25: Vergleich der Aufheizkurven mit 4000 K/s von Levapren 400 (A) und 500 (A) nach schneller Abkühlung mit -4000 K/s.

4. Ergebnisse

Im Vergleich kristallisiert L500 (A) langsamer als L400 (A). Es zeigt bei einer Aufheizrate von 2000 bis 4000 K/s keine Kaltkristallisation und dadurch auch kein anschließendes Schmelzen mehr, sondern nur noch einen Glasübergang. Somit sind diese Heizraten zu schnell, sodass sich die Molekülketten, welche viele Vinylacetat-Einheiten enthalten, nicht mehr in einer kristallinen Struktur anordnen können. Bei L400 (A) tritt bei dieser hohen Rate auch keine sichtbare Kaltkristallisation mehr auf, aber es kommt zum Schmelzen der kristallinen Bereiche, welche beim Abkühlen entstanden sind. Somit gelingt es nicht, die Levaprene 400 vollständig amorph abzukühlen, um dann auch isotherme Messungen bei hoher Unterkühlung durchführen zu können. Dass Levapren 500 beim schnellen Aufheizen gar keinen Schmelzpeak zeigt, ist ein Hinweis darauf, dass die Probe zuvor mit -4000 K/s vollständig amorph abgekühlt wurde, da sie langsamer kristallisiert.

In **Abb.4.26** ist die Abhängigkeit der Schmelztemperatur von der Heizrate für alle reinen Polymere dargestellt.

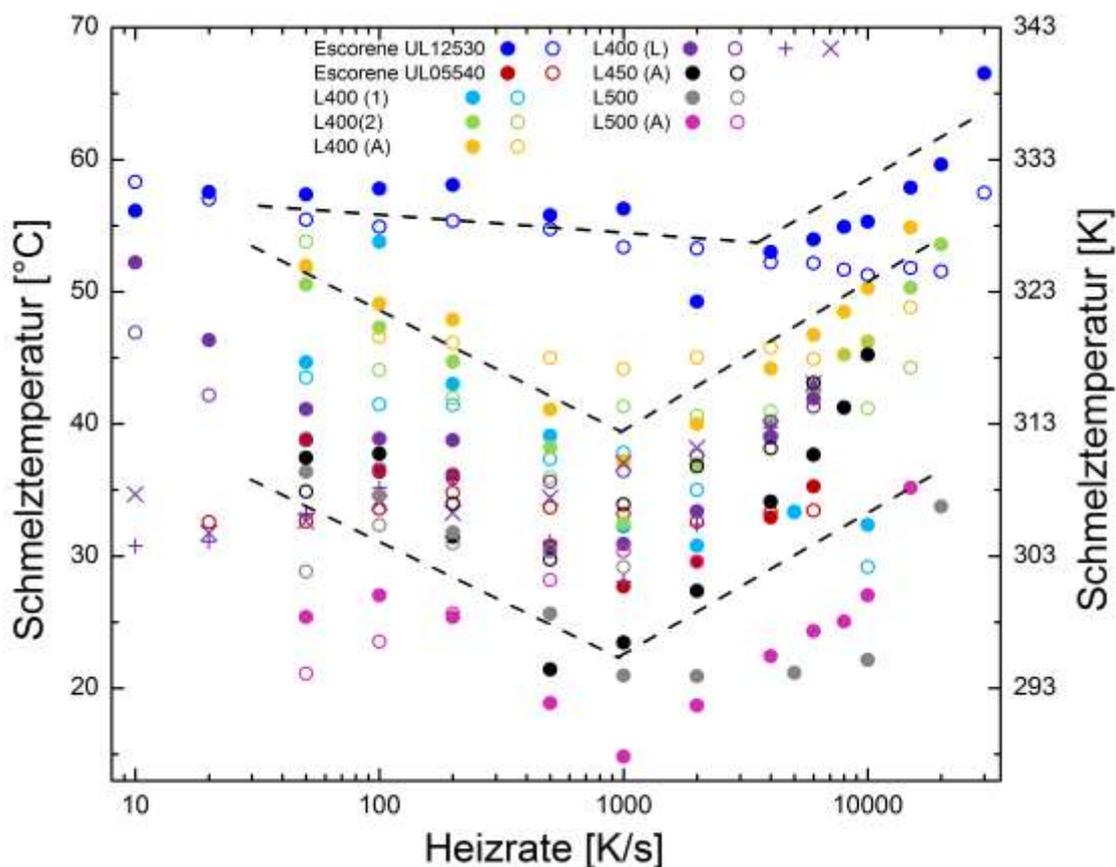


Abb.4.26: Abhängigkeit der Schmelztemperatur von der Heizrate nach der Abkühlung mit -100 K/s (●, +) oder -4000 K/s (○, ×).

4. Ergebnisse

Auch hier zeigt sich, dass das Polymer mit dem größten kristallinen Anteil die höchsten Schmelztemperaturen besitzt. Es ist kein kontinuierlicher Anstieg der Schmelztemperatur mit der Heizrate zu erkennen, wie es zu erwarten wäre. Stattdessen sinkt die Schmelztemperatur bis zu einer Heizrate von etwa 1000 K/s sogar ab oder bleibt konstant und geht erst bei höheren Heizraten in einen Anstieg über. Dieser Verlauf kann verschiedene Gründe haben. Bei eher langsam kristallisierenden Polymeren kommt es wahrscheinlich beim langsamen Aufheizen noch zu einer Umkristallisation, also Umstrukturierung der Kristallite zu einer perfekteren Struktur, welche beim Abkühlen noch nicht erreicht wurde. Mit steigender Heizrate wird die Umkristallisation verhindert, da dem Polymer nicht genügend Zeit für solche Prozesse bleibt. Als Ergebnis misst man einen tieferen Schmelzpunkt, der das Schmelzen der weniger perfekten Struktur beschreibt. Bestätigt wird diese Beobachtung dadurch, dass die Abnahme der Schmelztemperatur bei Escorene UL12530 (30% VAc), welches beim Abkühlen schneller kristallisiert, deutlich geringer ausfällt als bei den EVMs mit 40% und mehr VAc-Anteil.

Bei höheren Heizraten überwiegt dann der Effekt, dass sich die Schmelztemperatur immer zu höheren Temperaturen verschiebt, da die Probe keine Zeit zum equilibrieren hat. Ein weiterer Einfluss, der die absinkenden Schmelztemperaturen erklärt, könnte durch die Flash-DSC selbst verursacht werden. Bei den Messungen verändert sich die Neigung der Basislinie in Abhängigkeit von der Heizrate. Die Peaktemperaturen bei kleinen Raten mussten per Hand ausgewertet und abgelesen werden, da der Peak kleiner als die Neigung der Basislinie ist und somit von dem Auswerteprogramm nicht als solcher erkannt werden kann. Durch diese Art der Auswertung können die Ergebnisse nur grob abgeschätzt werden. Durch die unterschiedliche Neigung der Basislinie und somit auch der Peaks kann es ebenfalls zu Auswertefehlern kommen.

Weiterhin unterscheiden sich die Schmelztemperaturen zwischen dem Aufheizen nach langsamer und schneller Abkühlung um mehrere Grad voneinander. Bei EPDM war dies nicht der Fall. Durch die allgemein kleineren Peaks sind die Maxima ungenauer abzulesen. Aufgrund der auftretenden Kaltkristallisation liegen die verschiedenen Abkühlkurven nicht mehr übereinander, **Abb.4.27**, und der Schmelzpeak erscheint schmaler, wodurch sich auch die Lage des Maximums verändert.

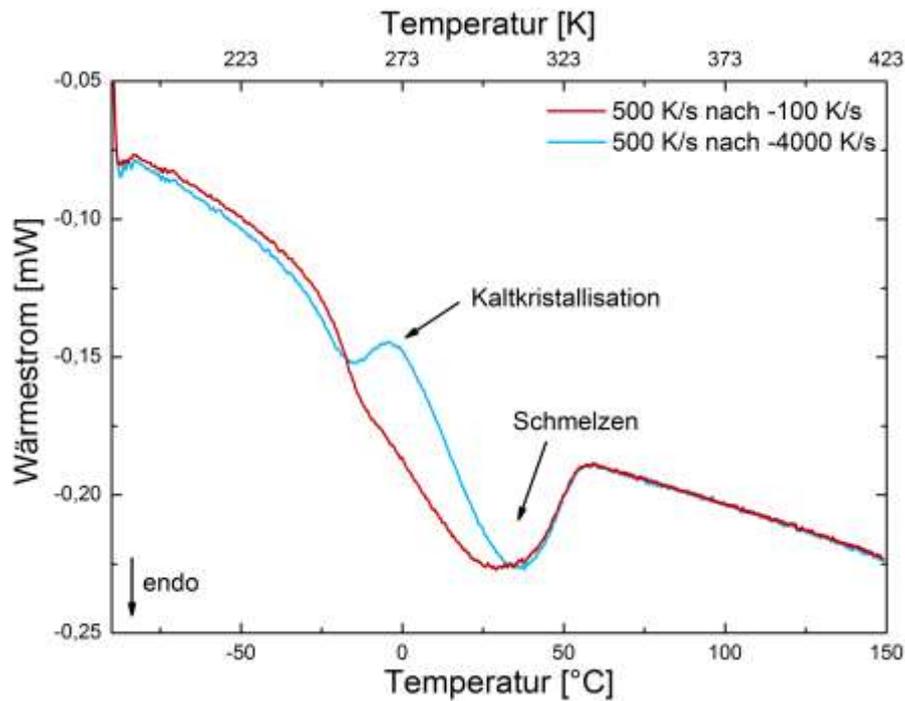


Abb.4.27: Vergleich der Aufheizkurven von L400 (L) nach langsamer und schneller Abkühlung. Nach der Abkühlung mit -4000 K/s tritt Kaltkristallisation auf.

Einfluss von Nukleierungsmitteln

Es werden verschiedene Mischungen auf der Walze hergestellt, um den Einfluss verschiedener Pudermittel zu untersuchen. Die Abbildungen **Abb.4.28 – 4.31** zeigen die Abhängigkeiten der Kristallisations- und Schmelztemperaturen von der Heiz- bzw. Kühlrate für verschiedene, jeweils reine Polymere, aus denen verschiedene Mischungen hergestellt wurden, im Vergleich mit diesen Mischungen. Anhand der Ergebnisse der später in diesem Kapitel vorgestellten isothermen Messungen, wurde entschieden, welche Mischversuche durchgeführt werden.

Aufgrund der großen Streuungen der Peaktemperaturen ist in **Abb.4.28** kein Unterschied zwischen reinem Levapren 500 (aus dem Inneren eines gepuderten Granulats präpariert) und mit 0,1% Irgastab und Pudermitteln vermischtem Kautschuk (L500P0,1I, Mischung 2) zu erkennen. Somit scheint das Irgastab bei diesem Polymer nicht als Nukleierungsmittel zu wirken.

4. Ergebnisse

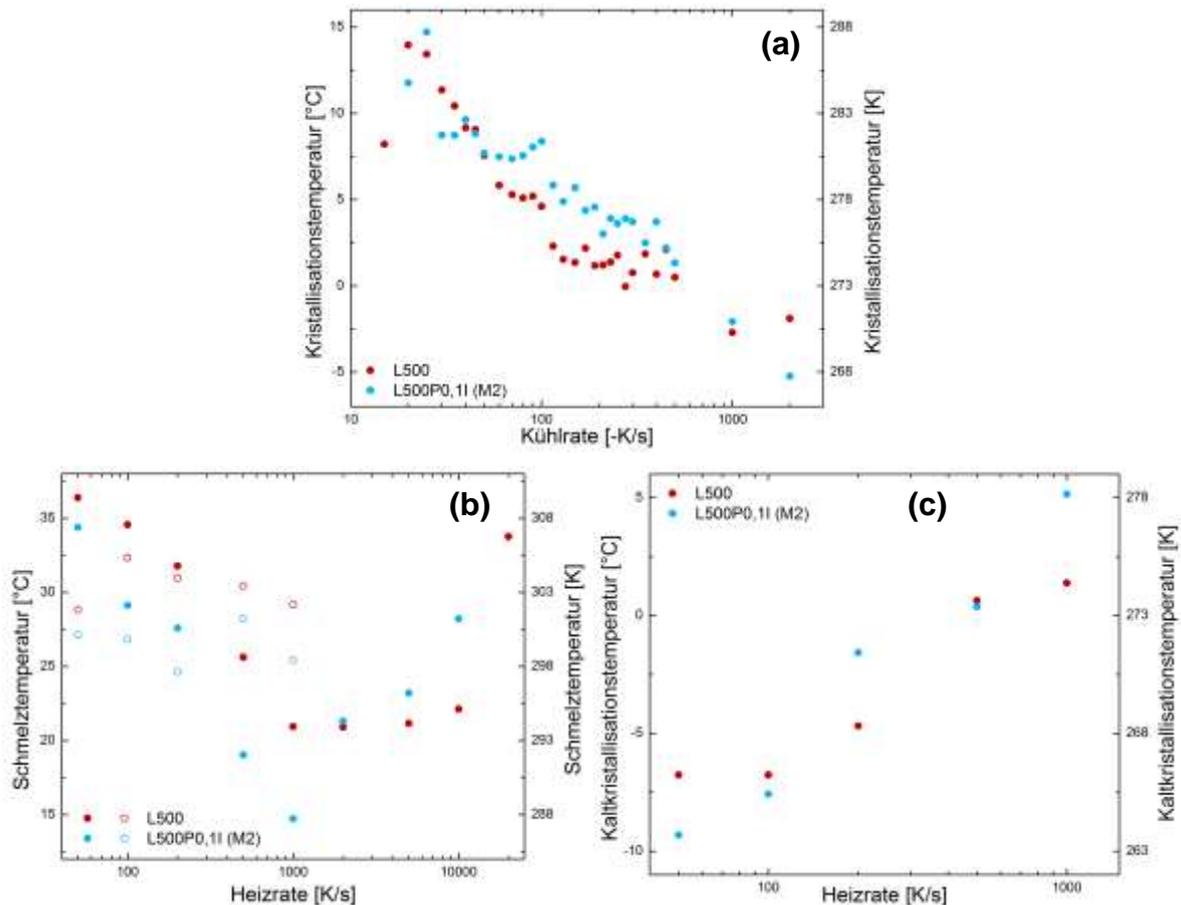


Abb.4.28: Abhängigkeit der Peaktemperaturen von der Kühlrate nach Aufheizung mit 100 K/s (a) und von der Heizrate (b) und (c). Die Abkühlung in (b) erfolgte mit -100 K/s (•) und -4000 K/s (○), in (c) mit -4000 K/s. Vergleich von Levapren 500 (gepulvertes Granulat) mit und ohne Irgastab und Puderstoffen vermisch.

Bei den Mischungen von Levapren 400 (1) mit Irgastab, Puderstoffen und Polyvinylacetat (Mischungen 5 – 7), **Abb.4.29**, welches die Kristallisationsgeschwindigkeit herabsetzen soll, ist ein deutlicher Unterschied im Vergleich zum reinen Polymer, präpariert aus der Mitte des Granulats, in Abhängigkeit von der Kühlrate zu erkennen. Da jede Mischung die Puderstoffe Talkum und Sipernat enthält, lässt sich nicht feststellen, welcher Mischungsbestandteil die Kristallisation beschleunigt. Durch das Zumischen von Polyvinylacetat sollte die Kristallisationstemperatur eigentlich erniedrigt werden. Dies ist hier nicht der Fall. Es könnte also sein, dass das Talkum oder Sipernat als Nukleierungsmittel dienen. Somit ist auch nicht klar, welchen Einfluss das zugemischte Irgastab in Mischung 6 auf die Kristallisationskinetik von L400 (1) hat.

4. Ergebnisse

In **(c)** zeigen die Kurven genau die gleiche Reihenfolge wie in **(a)**. Somit zeigen die schneller kristallisierenden Polymere auch eine höhere Kaltkristallisationstemperatur. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass das Polymer, welches langsamer kristallisiert und somit eine tiefere Kristallisationstemperatur hat, auch beim Aufheizen bei tieferen Temperaturen kristallisiert, da hier die Unterkühlung größer ist und somit auch die Triebkraft der Kristallisation. Diese Erklärung ist nicht gesichert, da bei allen anderen gezeigten Diagrammen der Kaltkristallisation keine Abhängigkeit der Polymere zu erkennen ist. Daher ist es sinnvoll, die Kristallisationsgeschwindigkeiten mithilfe der isothermen Messungen weiter zu charakterisieren, da dabei auch wirklich Zeiten gemessen werden.

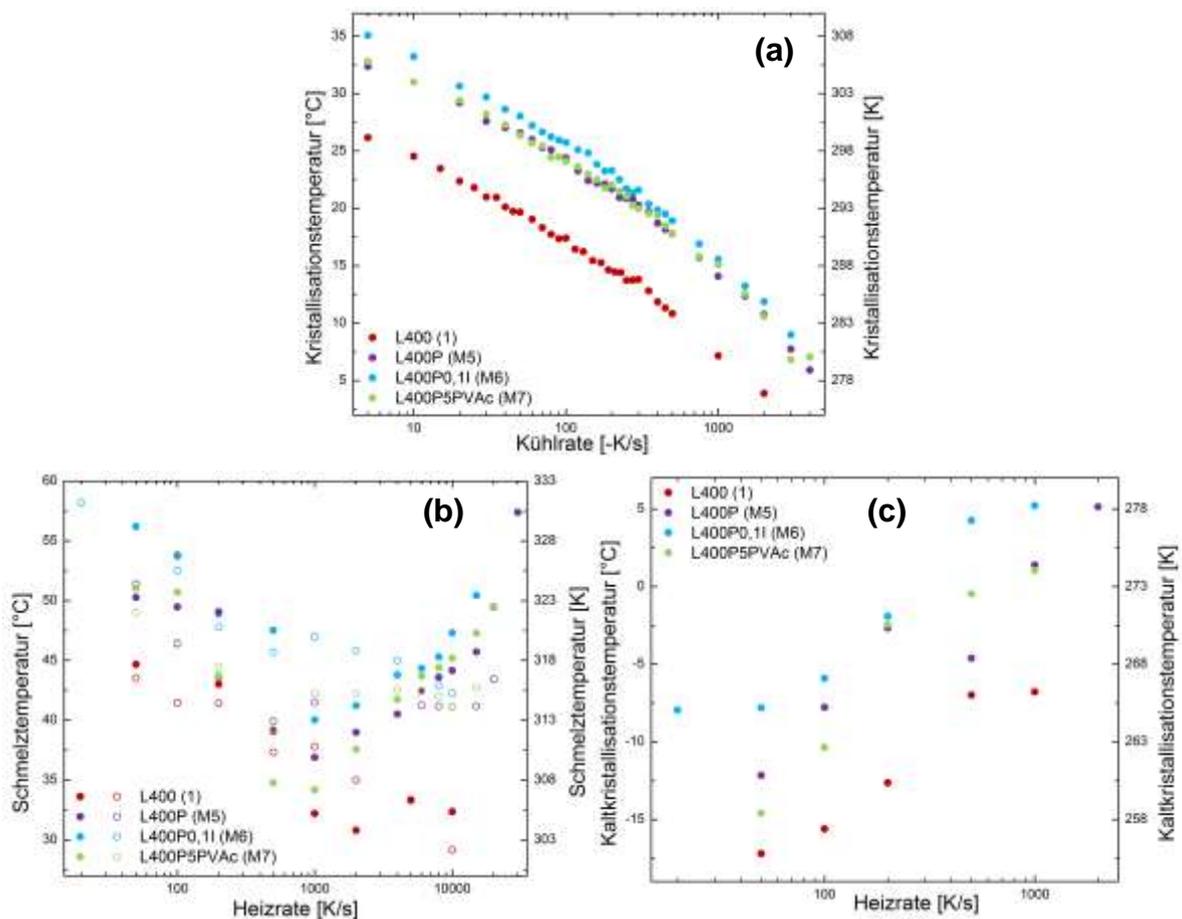


Abb.4.29: Abhängigkeit der Peaktemperaturen von der Kühlrate nach Aufheizung mit 100 K/s **(a)** und Heizrate **(b)** und **(c)**. Die Abkühlung in **(b)** erfolgte mit -100 K/s (•) und -4000 K/s (○), in **(c)** mit -4000 K/s. Vergleich von Levapren 400 (gepulvertes Granulat) mit verschiedenen Beimischungen.

4. Ergebnisse

Die Kristallisationsgeschwindigkeit von L400 (2) scheint sich durch Waschen und Walzen kaum zu verändern, **Abb.4.30**. Das unbehandelte Polymer scheint bei etwas tieferen Temperaturen zu schmelzen und zu kristallisieren. Durch das Waschen mit Seife könnte es teilweise zur basisch katalysierten Verseifung des Polymers gekommen sein. Dadurch werden die Anteile des Vinylacetats in Vinylalkohol umgewandelt, was die Kristallisation weniger stark behindert. Anhand der isothermen Messungen wird aber herausgefunden, dass es sich bei den hier gezeigten Ergebnissen um statistische Streuungen handelt, da keine Veränderung der Kristallisationsgeschwindigkeit gefunden wird.

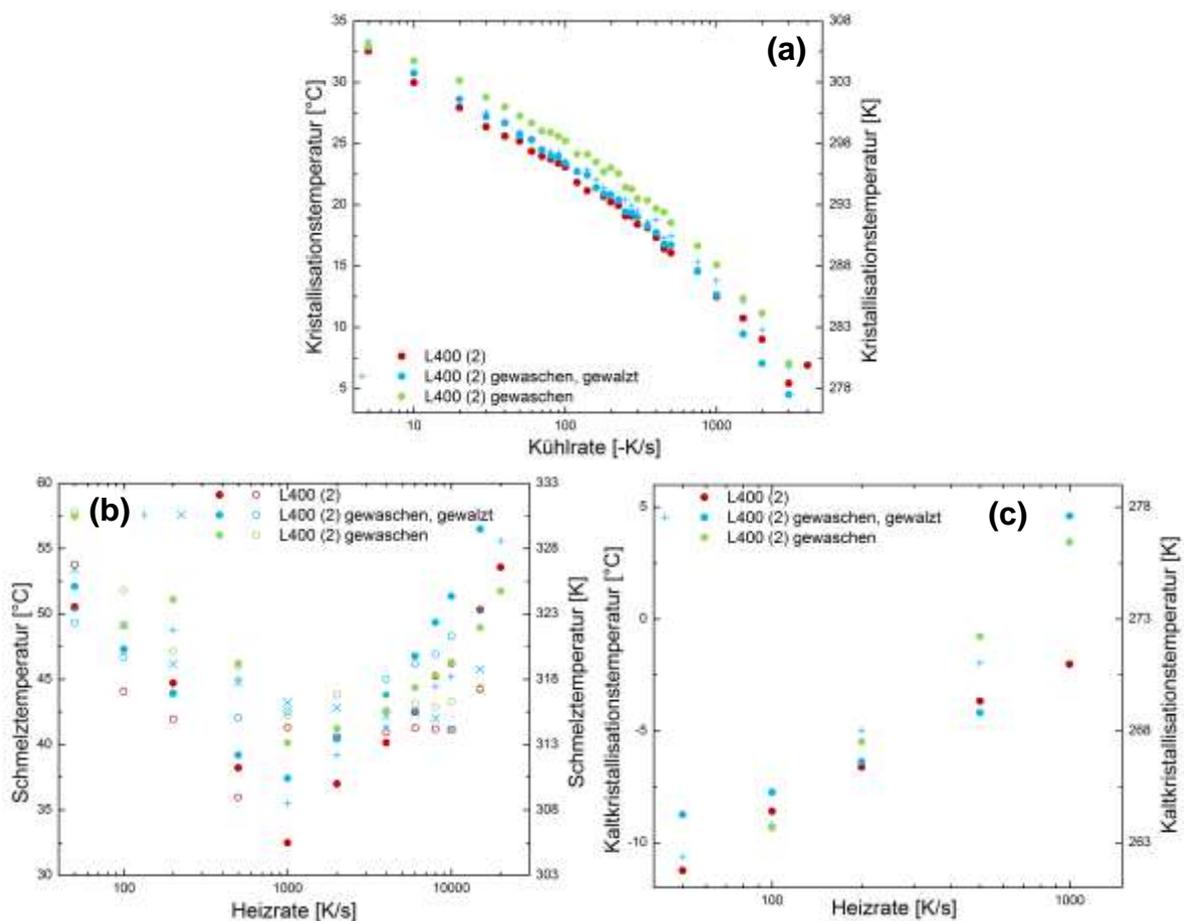


Abb.4.30: Abhängigkeit der Peaktemperaturen von der Kühlrate nach Aufheizung mit 100 K/s (a) und Heizrate (b) und (c). Die Abkühlung in (b) erfolgte mit -100 K/s (•) und -4000 K/s (○), in (c) mit -4000 K/s. Vergleich von gepudertem Levapren 400 mit gewaschenem und gewalztem Polymer.

4. Ergebnisse

Alle Zumischungen zu reinem Levapren 400 (L), welches diesmal kein Pudermittel enthält (Mischungen 8 – 12 und 14), scheinen die Kristallisation leicht zu beschleunigen. Am stärksten die Mischungen mit 1% Sipernat und 10% Irgastab, die in **Abb.4.31** bei den höchsten Temperaturen kristallisieren. Talkum scheint einen weniger großen Einfluss zu haben.

Wie aber schon im Abschnitt über Reproduzierbarkeit (in **Kap.4.1.2**) gezeigt wurde, ist es schwierig, verschiedene Proben miteinander zu vergleichen, wenn es sich nur um solche kleinen Unterschiede von maximal 5 K handelt. Bei der Abhängigkeit der Schmelztemperatur sind, aufgrund der großen Streuungen der Werte, keine Tendenzen zu erkennen.

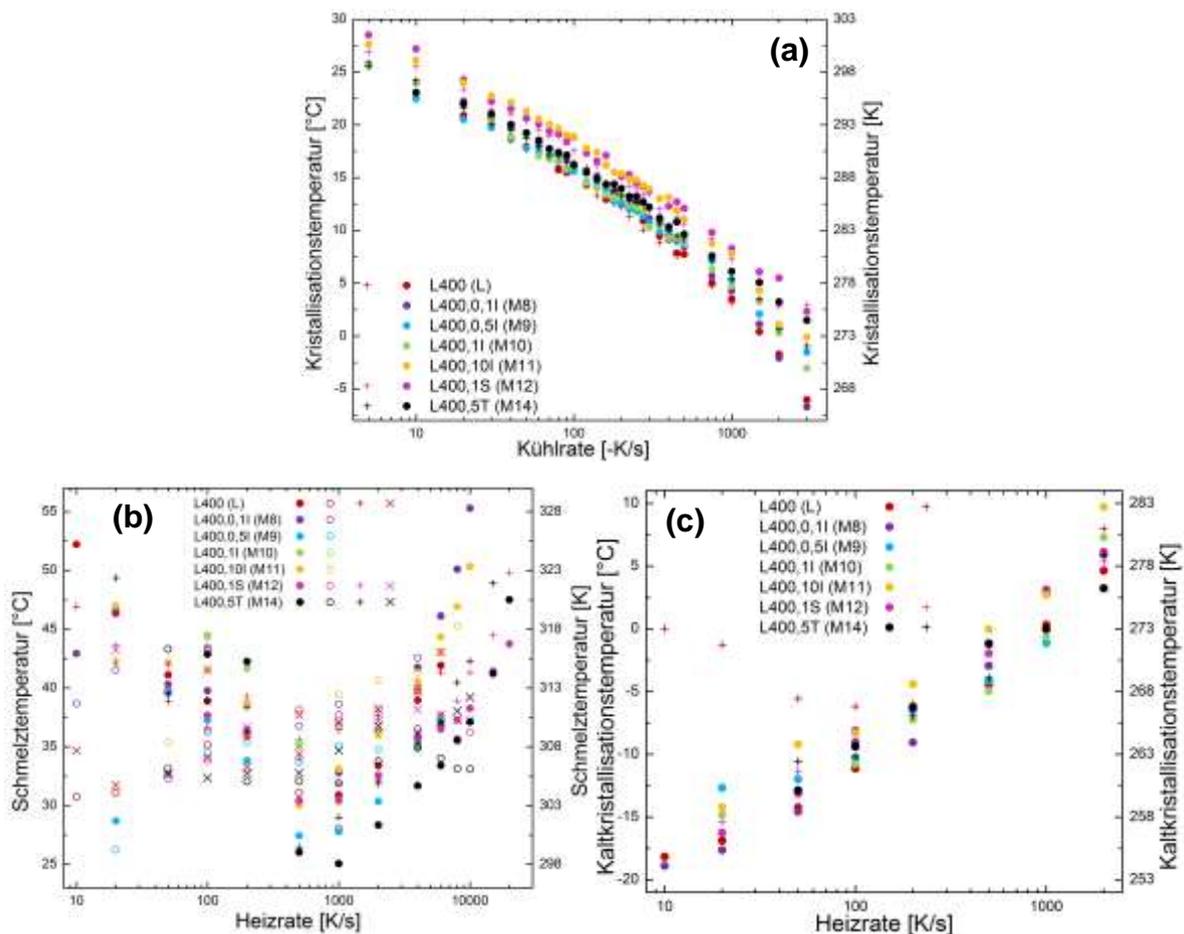


Abb.4.31: Abhängigkeit der Peaktemperaturen von der Kühlrate nach Aufheizung mit 100 K/s **(a)** und Heizrate **(b)** und **(c)**. Die Abkühlung in **(b)** erfolgte mit -100 K/s (•) und -4000 K/s (○), in **(c)** mit -4000 K/s. Vergleich von reinem Labor-Levapren 400, L400 (L), mit verschiedenen Beimischungen.

4. Ergebnisse

Insgesamt unterschieden sich aber die verschiedenen Polymere untereinander stärker als ein Polymer im Vergleich zu seinen Mischungen, **Abb.4.32**.

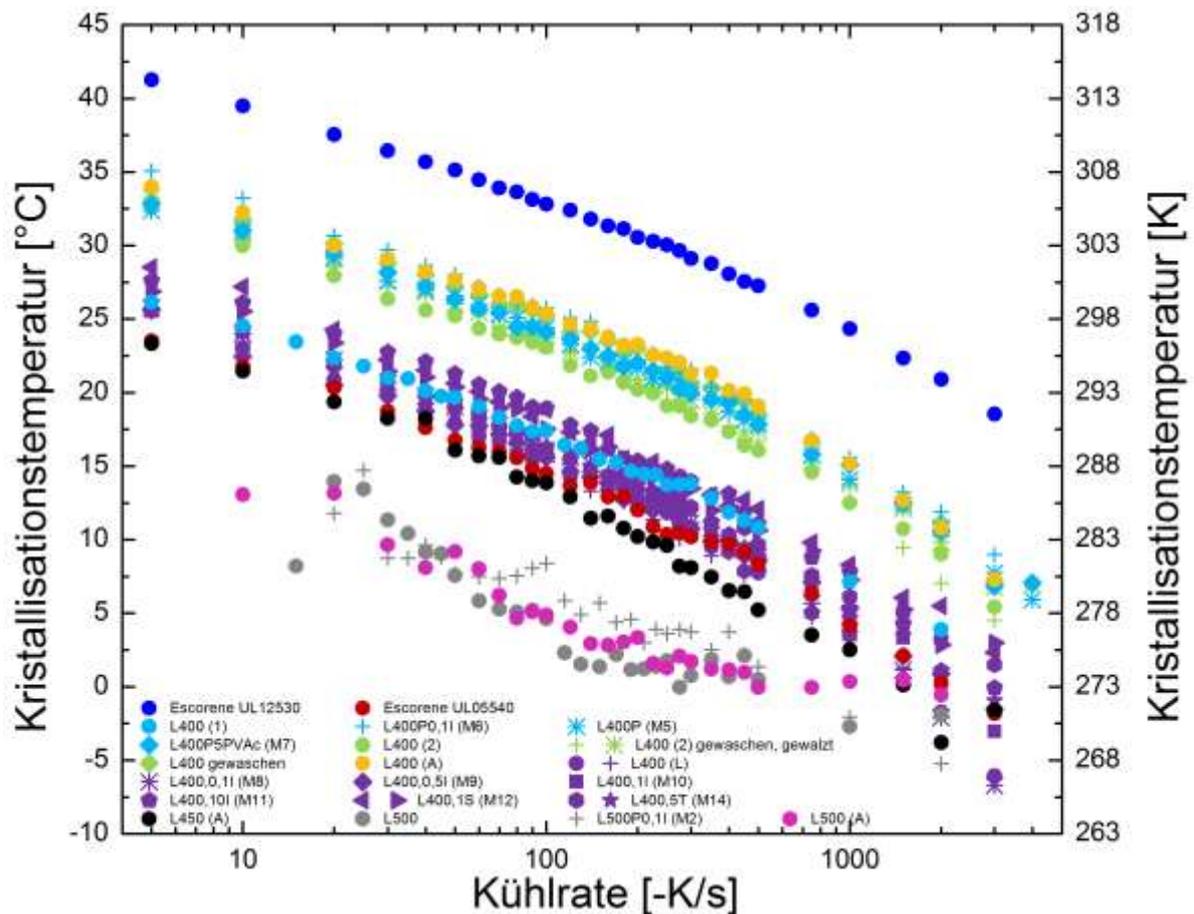


Abb.4.32: Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur von der Kühlrate nach dem Aufheizen mit 100 K/s. Vergleich aller verwendeten Materialien.

Bei dieser Materialgruppe wird kein Vergleich der FDSC-Kühlkurven mit -4000 K/s durchgeführt. Da hier ähnliche Polymere vermessen werden, die sich in ihrem Kristallisationsverhalten nur geringfügig unterscheiden, wird bei jeder isothermen Messung jeweils individuell überprüft, ob in der Abkühlkurve mit -4000 K/s ein Kristallisationspeak vorhanden ist. Dieser ist bei verschiedenen L400-Proben unterschiedlich stark ausgeprägt, sodass keine allgemeingültige Aussage getroffen wird. Es werden nur Messungen durchgeführt, wenn die Kristallisation in der Abkühlkurve noch nicht begonnen hat.

Bei Levapren 500 ist gar kein Kristallisationspeak zu erkennen. Es ist davon auszugehen, dass dieses Polymer als einziges bei einer Kühlrate von -4000 K/s komplett amorph abgekühlt werden kann.

Isotherme Messungen

Mithilfe der isothermen Messungen wird die Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Temperatur untersucht. Alle EVM-Kautschuke weisen einen isothermen Kristallisationspeak im messbaren Zeitbereich auf und sind daher gut für Flash-DSC-Untersuchungen geeignet.

Escorene UL12530 zeigt einen großen, gut auszuwertenden, isothermen Kristallisationspeak zwischen 31°C und 47°C. Dieser ist in **Abb.4.33** in Abhängigkeit von der isothermen Kristallisationstemperatur dargestellt.

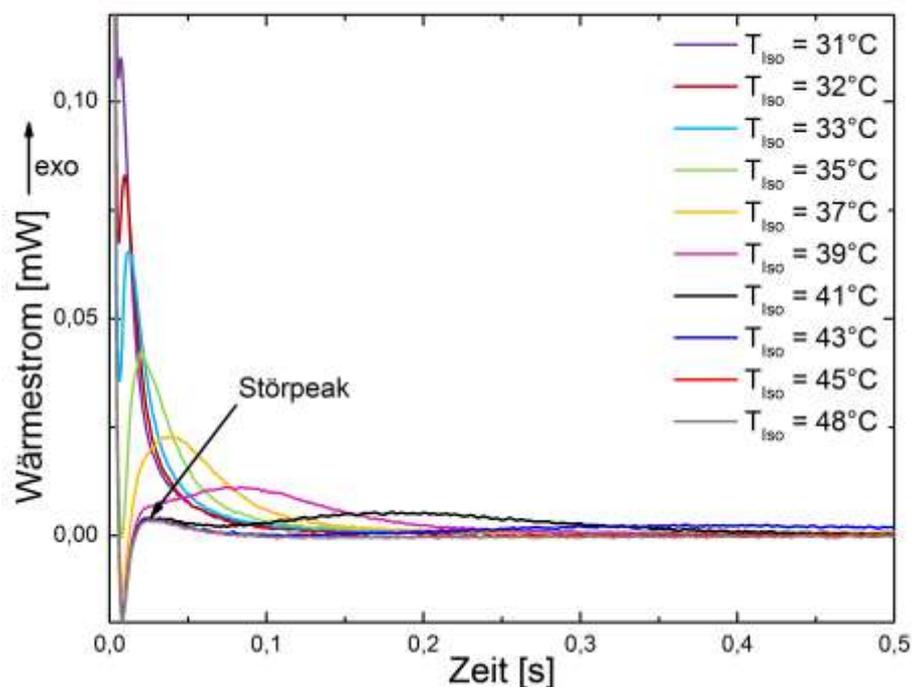


Abb.4.33: Abhängigkeit des Wärmestroms von der Zeit während der isothermen Kristallisation von Escorene UL12530 bei verschiedenen Temperaturen.

Die gemessenen Ergebnisse sind plausibel, da der Kristallisationspeak sich mit steigender Temperatur zu späteren Zeiten verschiebt und immer flacher wird. Auffällig ist der Störpeak, der im vorderen Bereich der Messung bei 26 ms auftritt und auch schon bei EPM 287 aufgefallen ist. Dieser wird sichtbar, sobald er nicht mehr vom wahren Kristallisationspeak überlagert wird. Aufgrund der starken Ausprägung der Kristallisation, durch den hohen Anteil, sind beide Peaks gut voneinander unterscheidbar. Bei Materialien, die weniger Kristallisation zeigen, ist dies schwieriger, sodass es auch zu Verwechslungen gekommen sein kann. Bisher konnte noch keine

Erklärung für dieses Artefakt gefunden wurde. Es besteht die Vermutung, dass es eher bei Proben mit kleinen Massen auftritt. Die hier untersuchte Masse beträgt nur 10 ng (ebenso die von EPM 287, siehe **Kap.4.1.2**). Weiterhin ist nicht bekannt, wieso der Störpeak auch bei höheren Temperaturen auftritt, bei denen kaum noch isotherme Kristallisation stattfindet. Er wird aber nicht beobachtet bei tieferen Temperaturen, bei denen die Kristallisation schneller ist als die Messung.

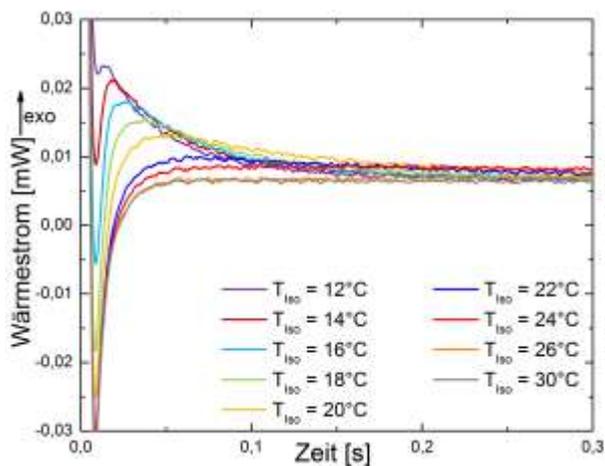
Bei höheren Temperaturen als 47°C reicht die Zeit nicht aus, um Escorene UL12530 isotherm zu kristallisieren, sodass hier der Kristallisationspeak beim nachfolgenden Abkühlen auftritt. Bei tieferen Temperaturen als 31°C ist die Kristallisation zu schnell. Bei noch tieferen Temperaturen unter 25°C beginnt die Kristallisation schon während dem Herunterkühlen, sodass ab hier die Ergebnisse nicht mehr plausibel sind. Trotzdem wird ab 14°C wieder ein isothermer Kristallisationspeak gemessen, der sich etwas zu späteren Zeiten verschiebt. Dieser ist kleiner, da der kristalline Anteil bei tieferen Temperaturen abnimmt und auch schon ein Teil der Probe beim Abkühlen kristallisiert. Dieser Peak wird manchmal noch unterhalb der Glasstemperatur z. B. bei -35°C detektiert; oft wurde aber darauf verzichtet die Ergebnisse unterhalb von -25°C näher zu analysieren.

Escorene UL05540 und die Levaprene 400 verhalten sich analog zu Escorene UL12530. Daher werden die weiteren Ergebnisse tabellarisch in **Tab.4.10** verglichen. Die Störpeaks bei kurzen Zeiten treten nicht mehr auf. Bei L400 (L) wird versucht, die isothermen Messungen durch Messungen mit der DSC zwischen 30°C und 44°C zu ergänzen. Dies funktioniert nicht, da das Material hierfür zu schnell kristallisiert und kein isothermer Kristallisationspeak nach dem breiten Einschwingbereich auftritt.

4. Ergebnisse

Probe	Messbereich der isothermen Kristallisation	Beginn der Kristallisation beim folgenden Abkühlen mit -100 K/s	Beginn der Kristallisation beim vorherigen Abkühlen mit -4000 K/s	Beginn der isothermen Peaks auf der Tief-temperaturseite	Abb.
Escorene UL12530	31 – 47°C	48°C	< 25°C	14°C	4.33
Escorene UL05540	12 – 30°C	30°C	5°C	-3°C	4.34
L400 (1)	17 – 27°C	29°C	9°C	1°C	4.35
L400 (2)	21 – 37°C	39°C	11°C	5°C	4.36
L400 (A)	24 – 38°C	37°C	< 15°C	8°C	4.37
L400 (L)	16 – 30°C	25°C	Kein Peak erkennbar	-7°C	4.38

Tab.4.10: Temperaturangaben zu den isothermen Messungen. Es wird der Bereich angegeben, in denen isotherme Messungen plausibel sind.



4.34: Wärmestromkurven von Escorene UL05540.

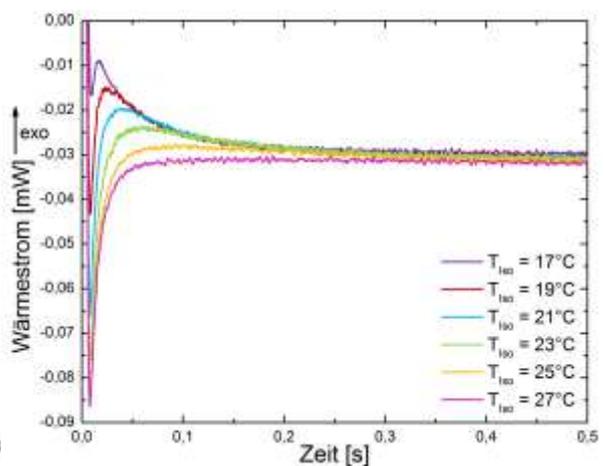


Abb.4.35: Wärmestromkurven von L400 (1).

Alle Polymere mit 40% Vinylacetat weisen ähnliche Wärmestromkurven bezüglich des Verlaufs und der Skalierung auf. Es kommt also zu ähnlich großen Wärmefreisetzungen, die durch die Masse und den Kristallisationsgrad beeinflusst werden. Die Breite des Messbereichs beträgt im Mittel ca. 15 K.

4. Ergebnisse

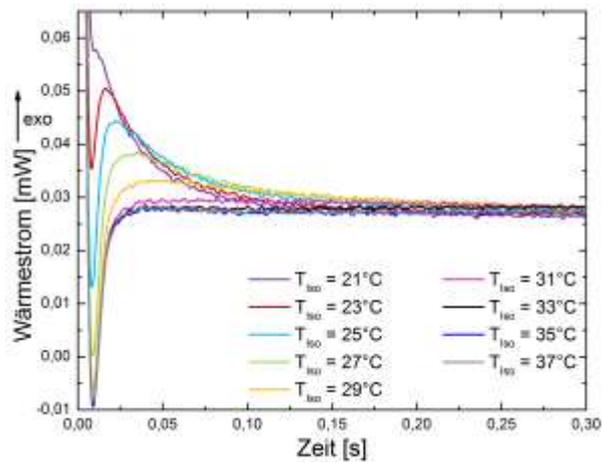


Abb.4.36: Wärmestromkurven von L400 (2).

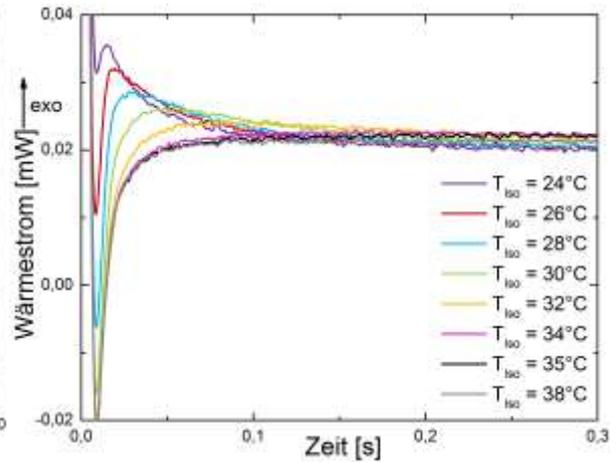


Abb.4.37: Wärmestromkurven von L400 (A).

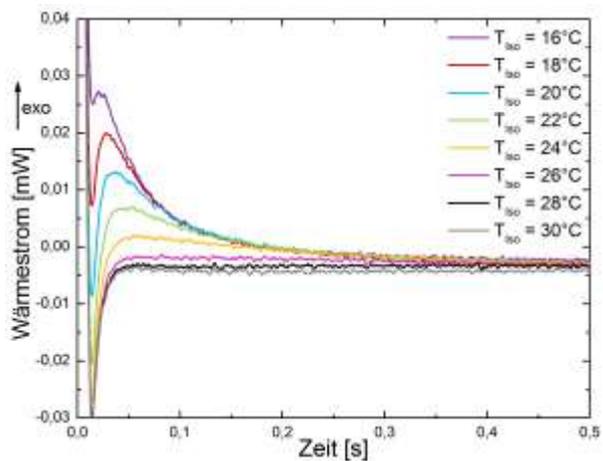
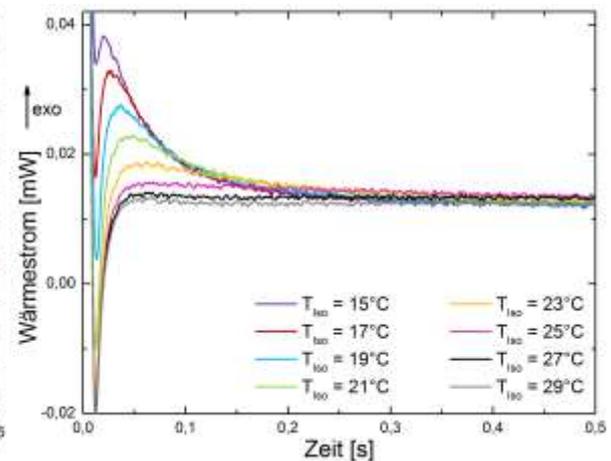


Abb.4.38: Wärmestromkurven von zwei präparierten L400 (L).



Levapren 450 (A) wird nicht ausgiebig untersucht und bisher wurden keine plausiblen Ergebnisse gefunden. Bei der ersten Probe erscheint trotz ausreichender Probenmasse zunächst bei den isothermen Messungen wieder ein Peak, ab 10°C, welcher sich kaum zu höheren Zeiten verschiebt. Ab 19°C erscheint es dann so, als ob der eigentliche Kristallisationspeak unter diesem Artefakt liegt und sich dann zu höheren Temperaturen verschiebt, **Abb.4.39**. Ungewöhnlich ist, dass das Wärmestromsignal bei verschiedenen isothermen Temperaturen nicht das gleiche Basislinien-Niveau erreicht. Vermutlich handelt es sich bei L450 um ein Blend aus Levapren 400 und 500, wodurch auch Verunreinigungen ins Polymer gelangt sein können. Bei einer zweiten Probe wird gar kein sinnvoller Peak gefunden. Daher wird Levapren 450 nicht weiter betrachtet.

4. Ergebnisse

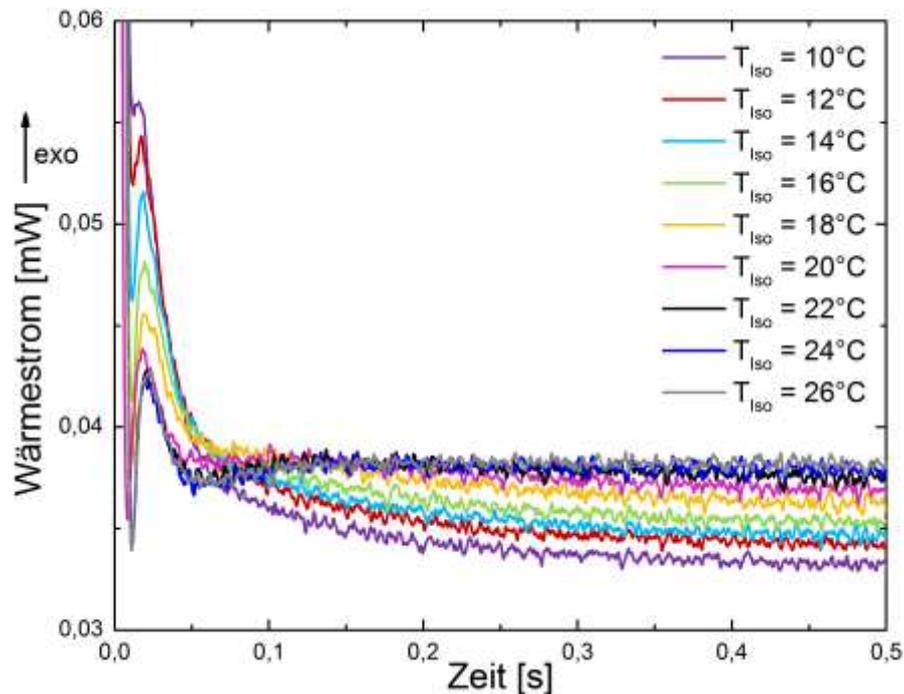


Abb.4.39: Abhängigkeit des Wärmestroms von der Zeit während der isothermen Kristallisation von Levapren 450 (A).

Levapren 500 lässt sich als einziges Polymer amorph bis unter den T_g abkühlen. Trotzdem erscheinen die gemessenen Kristallisationszeiten nur bedingt plausibel. Die mit der DSC gemessene Schmelztemperatur von Levapren 500 liegt schon bei 3°C. Versucht man von dem gepuderten Granulat eine Kristallisationskurve zu erstellen, liegt deren Minimum schon bei 5°C und man erhält Peak-Werte bis über 20°C. Bei diesen Temperaturen sollte das Polymer auf jeden Fall noch im Schmelzzustand vorliegen und keinen Kristallisationspeak bei messbaren Zeiten liefern. Der detektierte Peak ist aufgrund des geringeren Kristallisationsgrades sehr klein und zeigt ein großes Rauschen. Dadurch ist er schwer auswertbar.

Anders als bei den anderen Materialien wird hier keine Verbreiterung und Verschiebung des Kristallisationspeaks beobachtet, sondern das Einschwingen des Signals wird breiter und der Peak geht immer mehr im Rauschen der Kurve unter.

Bei der Vermessung des ungepuderten Levapren 500 aus der Anlage, L500 (A), verhält sich der Peak genauso, **Abb.4.40**, und als Ergebnis wird keine schöne Kristallisationskurve erhalten, da kein Peak später als 0,1 s gemessen wird.

4. Ergebnisse

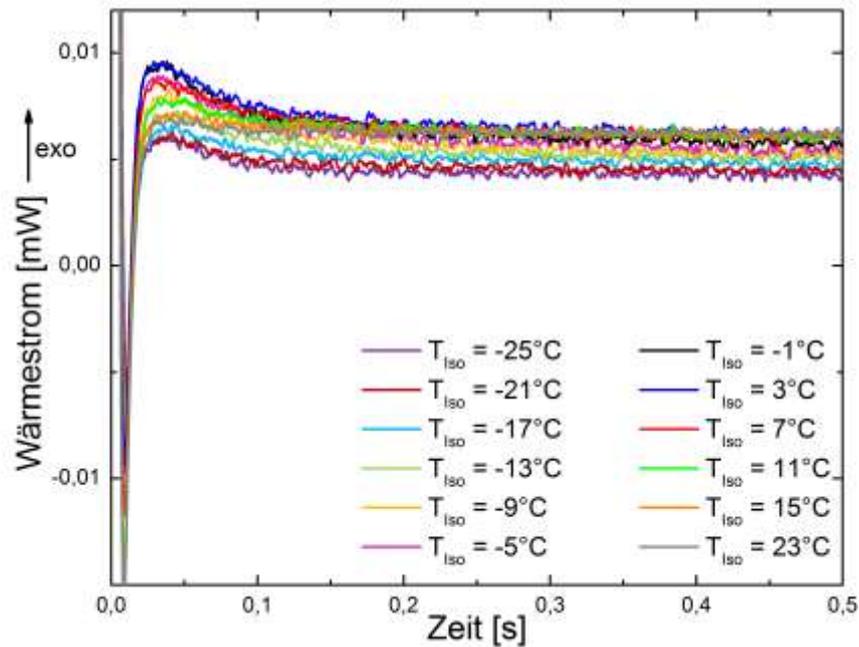


Abb.4.40: Abhängigkeit des Wärmestroms von der Zeit während der isothermen Kristallisation von Levapren 500 (A).

Abb.4.41 zeigt den Verlauf der Kristallisationszeiten in Abhängigkeit von der Temperatur für alle reinen Materialien. Es wird jeweils der rechte Zweig der Kristallisationskurve dargestellt, bis zu der Temperatur, ab der das Material so schnell kristallisiert, dass kein isothermer Peak mehr zu erkennen ist.

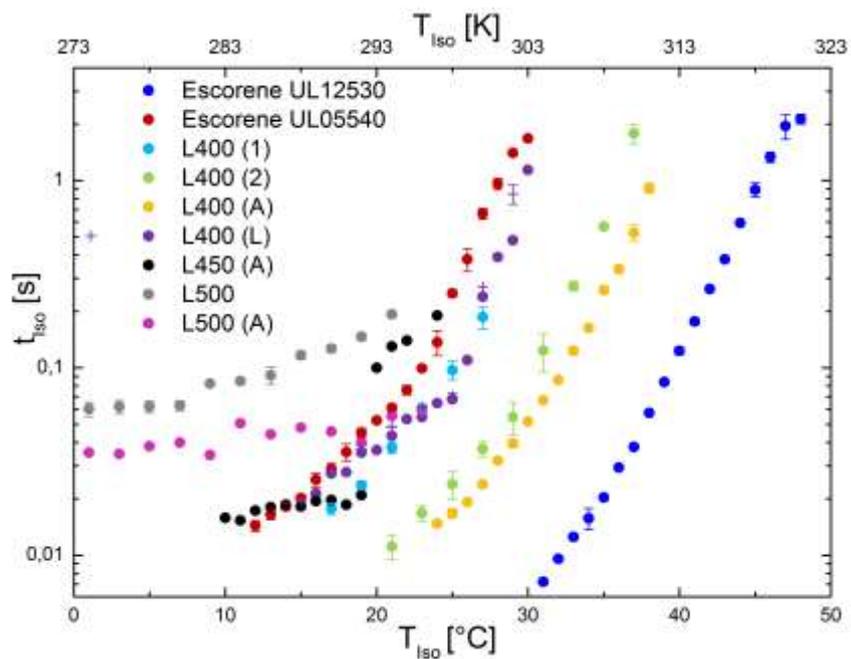


Abb.4.41: Kristallisationskurven der reinen EVM-Kautschuke, welche anhand isothermer Messungen erstellt wurden.

4. Ergebnisse

Mit steigendem Ethylen-Gehalt im Copolymer verschiebt sich die Kristallisationskurve zu höheren Temperaturen. Zusätzlich bestätigen die Kristallisationskurven die zuvor beobachtete Tendenz, dass ein höherer T_m eine schnellere Kristallisation anzeigt. Daher zeigen die Polymere mit 40% VAc-Anteil von rechts nach links in **Abb.4.41** die gleiche Reihenfolge wie in **Abb.4.21** von oben nach unten.

Levapren 450 und 500 weisen eine deutlich geringere Steigung auf, da sie viel langsamer kristallisieren als die restlichen Polymere. Escorene UL12530 kristallisiert bei 10 bis 20 K höheren Temperaturen als die Polymere mit 40% PVAc.

Das reine Anlagenprodukt L400 (A) kristallisiert schneller als das Laborprodukt L400 (L). Dies könnte an der molekularen Uneinheitlichkeit innerhalb der Polymerketten liegen, welche beim Anlagenprodukt deutlich größer ist. Dort liegt eine größere Verteilung des VAc-Anteils innerhalb verschiedener Polymerketten vor, sodass einige Ketten viel schneller kristallisieren können. Allerdings ist es unter diesem Gesichtspunkt nicht plausibel, dass das älteste L400 (1) so langsam kristallisiert.

Zusätzlich zu der Hochtemperaturseite der Kristallisationskurve wird auch bei ausreichend tiefen Temperaturen wieder ein Kristallisationspeak detektiert. Dieser tritt auf, obwohl die Kristallisation schon beim Abkühlen mit -4000 K/s beginnt. Daher ist es nicht logisch, dass sich der isotherme Kristallisationspeak mit abnehmender Temperatur zu späteren Zeiten verschiebt, da die vorangehende Kristallisation schon immer weiter fortgeschritten ist. Die gemessenen Werte sind weder von Probe zu Probe noch bei der gleichen Proben an verschiedenen Tagen reproduzierbar. Die Kristallisationspeaks bei geringer Unterkühlung hingegen sind besonders bei den reinen Polymeren sehr gut reproduzierbar. Manchmal zeigt die Kristallisationskurve im Tieftemperaturbereich auch einen komplett anderen Verlauf, der bei viel späteren Zeiten verläuft. Dabei tritt auch keine Lücke in der Kristallisationskurve an deren Minimum auf. In **Abb.4.42** werden beispielhaft verschiedenen Verläufe der gesamten gemessenen Kristallisationskurven gezeigt. Ansonsten wird dieser Teil der Messungen vernachlässigt, da die isothermen Messungen nicht unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt werden konnten. Somit wird auch die in [13] aufgestellte Hypothese, dass auf der Tieftemperaturseite erneut ein Minimum in der Kristallisationskurve auftritt und es sich dabei um die Bildung einer Mesophase handeln könnte, verworfen.

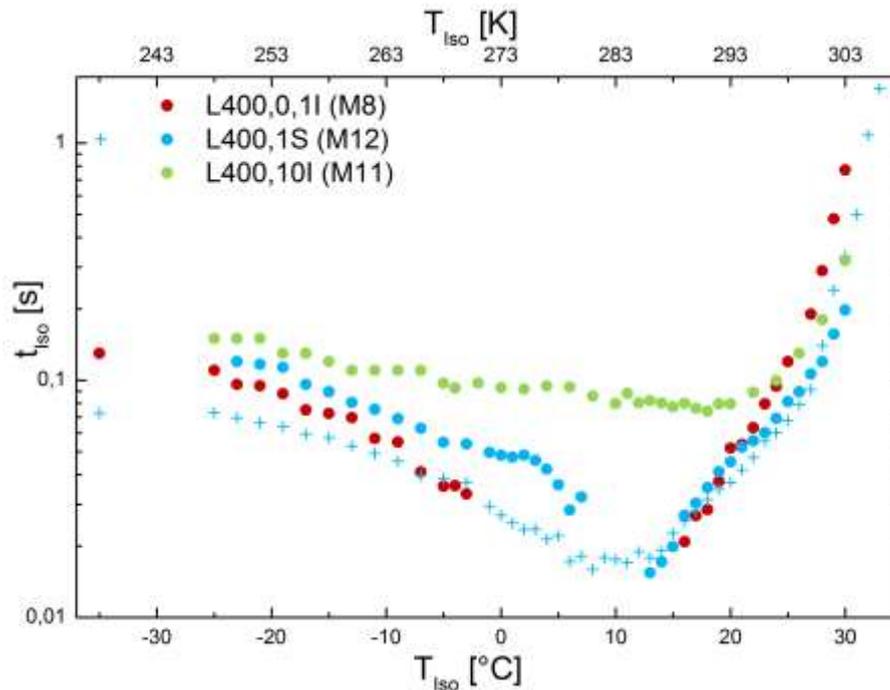


Abb.4.42: Gesamte gemessene Kristallisationskurven verschiedener Mischungen mit L400 (L). Die Tieftemperaturseite der Kurven ist nicht reproduzierbar.

Einfluss von Nukleierungsmitteln

Nach der Charakterisierung der reinen Polymere, werden diese mit Nukleierungsmitteln versetzt.

Zunächst werden verschiedene Mischungen von gepudertem Levapren 500 hergestellt, da dieses als einziges Material bis T_g amorph abkühlbar ist (siehe **Abb.4.43**). In einem weiteren Schritt werden die gleichen Mischversuche und eine zusätzliche Mischung mit 5% Polyvinylacetat mit gepudertem Levapren 400 (1) durchgeführt, da dieses Polymer in reiner Form die zuverlässigeren Ergebnisse, die leichter auszuwerten und plausibel sind, liefert (siehe **Abb.4.44**). Da die Pudermittel in den Mischungen anscheinend nicht zu vernachlässigen sind, wird in einem letzten Schritt jedes Pulver einzeln in das im Labor hergestellte Levapren 400 (L) eingemischt (siehe **Abb.4.45**).

Die empfohlene Menge zur Dosierung des Nukleierungsmittels Irgastab wird vom Hersteller mit 0,04 – 0,3% angegeben. Daher wird zunächst von drei hergestellten Mischungen mit Levapren 500 nur eine Probe mit 0,1 Gew.-% Irgastab (Mischung 2) präpariert. Als Ergebnis wird keine typische Kristallisationskurve erhalten, **Abb.4.43**,

4. Ergebnisse

sondern man detektiert Peaks bei geringer Kristallisationszeit, die, abgesehen von einer Streuung, nahezu konstant bleiben. Daher wird angenommen, dass die Probe mit Irgastab und Pudermitteln entweder extrem schnell kristallisiert oder es sich wieder um einen Störpeak handelt, der den eigentlichen, sehr kleinen Kristallisationspeak überdeckt. Um dies genauer zu untersuchen, wird gepudertes Granulat gewalzt (Mischung 1), sodass nur die Pudermittel ins Polymer eingemischt werden. Als Ergebnis findet man eine Kristallisationskurve, welche auch extrem kurze Kristallisationszeiten aufweist, aber im Bereich der schnellsten Kristallisation von Levapren 500 ein schwaches Minimum, aufgrund schnellerer Kristallisation des Polymers, erkennen lässt (siehe **Abb.4.43**). Zu beiden Seiten des Minimums kommt es zu keiner weiteren Beschleunigung der Kristallisation. Insgesamt liegt die Kurve bei etwas höheren Zeiten als die Mischung, die zusätzlich Irgastab enthält. Dieser Unterschied kann aber nicht sicher auf den Einfluss des Irgastabs zurückgeführt werden, da auch die Puderkonzentration variieren kann.

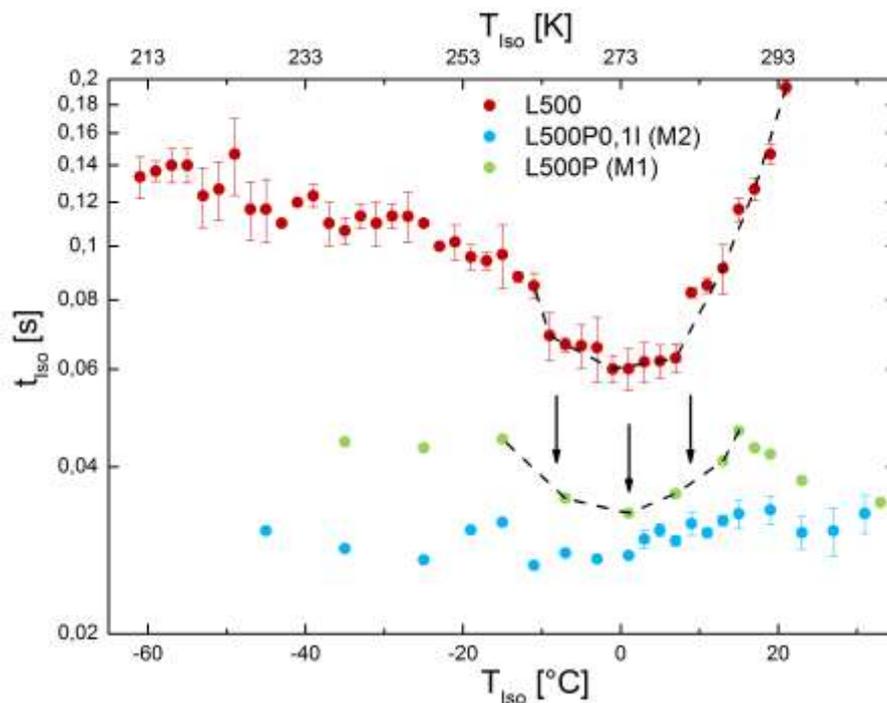


Abb.4.43: Kristallisationskurven von Levapren 500 (aus der Granulatmitte präpariert), welches zusätzlich mit Irgastab und Pudermitteln (M2) bzw. nur den Pudermitteln (M1) vermischt wurde.

Abb.4.44 zeigt die resultierenden Kristallisationskurven der Mischversuche mit dem gepuderten Levapren 400 (1).

4. Ergebnisse

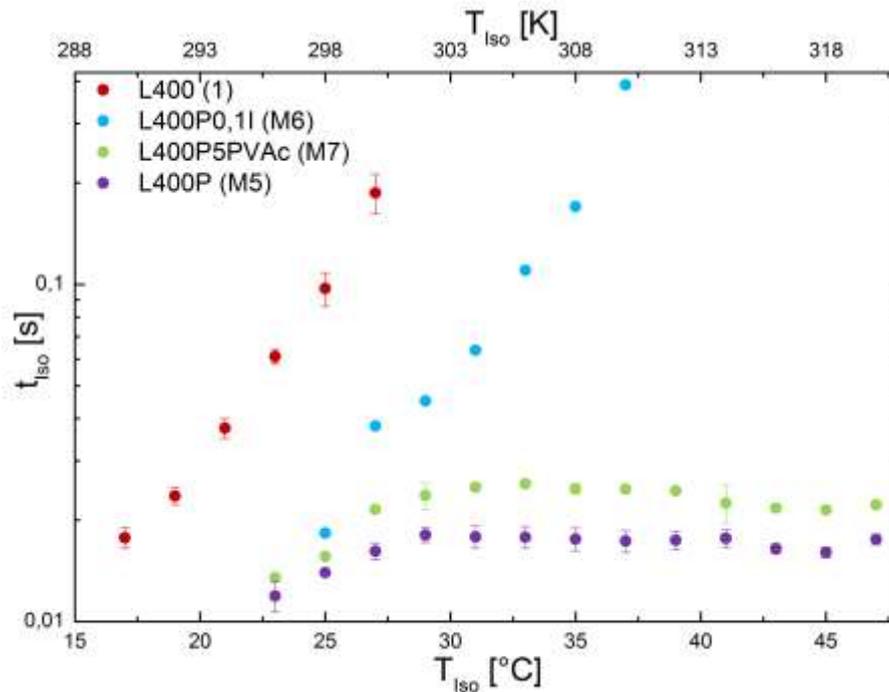


Abb.4.44: Kristallisationskurven von Levapren 400 (1) (aus der Granulatmitte präpariert), welches zusätzlich mit Irgastab und Pudermitteln (M6), Polyvinylacetat und Pudermitteln (M7) und nur den Pudermitteln (M5) vermischt wurde.

Die Mischung mit Irgastab und Pudermitteln (Mischung 6) liegt parallel zu der des reinen Polymers, aber bei höheren Temperaturen. Die Kristallisation wird also durch die Beimischungen beschleunigt. Es ist aber nicht sicher, ob es sich bei dieser Probe um ein repräsentatives Ergebnis handelt, da die Mischung nur mit Pudermitteln (Mischung 5) wieder die extrem schnelle Kristallisation bei sehr kleinen, fast konstanten Zeiten zeigt. Zwischen 0°C und 20°C sind, wie auch beim reinen Polymer, keine Kristallisationszeiten zu messen, da hier die Vorgänge zu schnell für die Flash-DSC sind.

Die Mischung, die Polyvinylacetat und Pudermittel enthält (Mischung 7), liegt im Ergebnis parallel zu dem der Mischung 5, aber zu höheren Zeiten verschoben. Durch das eingemischte amorphe Polymer wird die Kristallisation teilweise eingeschränkt. Schon die Kristallisationstemperatur in Abhängigkeit von der Kühlrate (**Abb.4.29**) zeigte diesen Trend.

Um nun herauszufinden, welcher Mischungsbestandteil welchen Einfluss auf die Kristallisationsgeschwindigkeit hat, wird jedes Pulver einzeln in das im Labor hergestellte Levapren 400 (L) eingemischt. Mit dem als Nukleierungsmittel

4. Ergebnisse

deklarierten Irgastab werden Mischungen verschiedener Konzentration hergestellt (Mischung 8 – 11).

Aufgrund **Abb.4.31** wird vermutet, dass die Mischungen mit 1% Sipernat und 10% Irgastab am schnellsten kristallisieren und Talkum die Kristallisation weniger stark beschleunigt.

Abb.4.45 zeigt folgendes Bild:

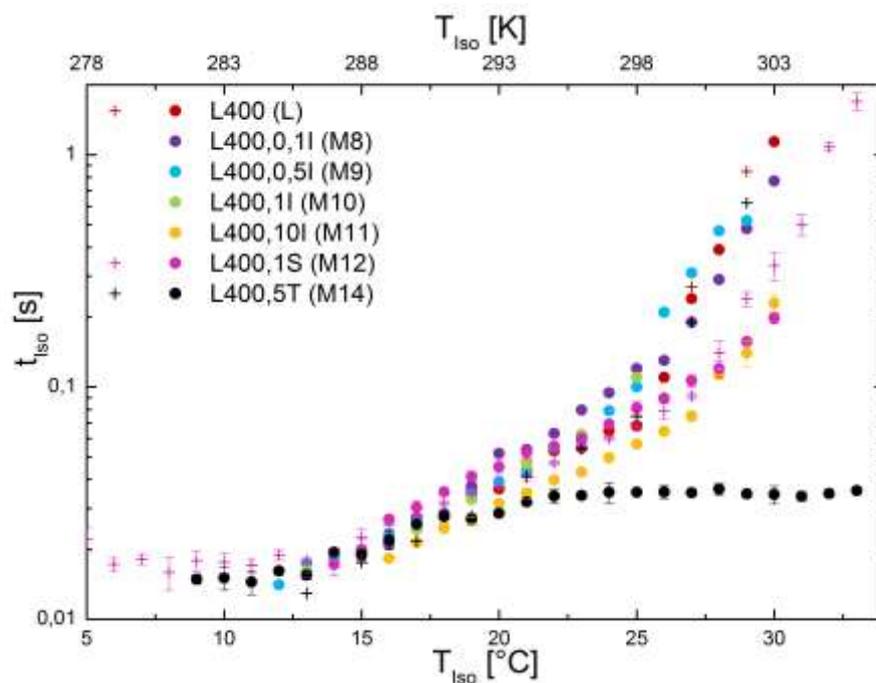


Abb.4.45: Kristallisationskurven von reinem Levapren 400 (L), welches mit verschiedenen Konzentrationen unterschiedlicher Pulver vermischt wurde. (I = Irgastab, S = Sipernat, T = Talkum)

Das Talkum (Mischung 14) nimmt immer noch eine Sonderstellung bei den Mischungen ein. Ab ca. 20°C bewirkt es eine überproportionale Beschleunigung. Man kann also darauf zurückschließen, dass bei den vorigen Versuchen die frühen Kristallisationspeaks durch das Talkum beeinflusst wurden und der Effekt des zusätzlichen Mischungsbestandteils überlagert wird. Dass eine zweite Mischung mit Talkum kaum eine Veränderung der Kristallisationsgeschwindigkeit zeigt, kann z. B. durch eine inhomogene Vermischung verursacht werden, sodass diese Probe kein Talkum enthält. Unklar ist, ob es sich bei diesem konstant detektierten Peak um ein Artefakt handelt. In diesem Fall wäre aus den Ergebnissen zu schließen, dass das Talkum fast keinen Effekt im Polymer hat. Talkum (Magnesiumsilikat) kann aber für

manche Polymere auch als Nukleierungsmittel eingesetzt werden. Eine Beschleunigung der Kristallisation in der DSC hat sich aber trotzdem nicht gezeigt.

Bis auf die Mischung mit 10% Irgastab-Anteil (Mischung 11), weisen alle anderen Polymere mit Irgastab keine beschleunigte Kristallisation im Vergleich zum reinen Polymer auf. Es wird die Hypothese bestätigt, dass Irgastab nicht als Nukleierungsmittel in Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren wirkt und nur eine sehr geringe Wirkung auf das Polymer hat. Die Mischung mit 10% Irgastab ist allerdings nicht mehr als einsetzbarer Werkstoff anzusehen. Die empfohlene Dosierung ist deutlich überschritten und optisch ist die Mischung komplett glänzend weiß und scheint nicht mehr so klebrig und elastisch wie der eigentliche Kautschuk. Daher ist diese Mischung nur als Versuchsmischung anzusehen.

Die Mischung mit Sipernat (Mischung 12) weist eine beträchtliche Beschleunigung der Kristallisationsgeschwindigkeit auf. Der Effekt ist zehnmal stärker als bei Irgastab.

4.3 Butadien-Kautschuk (BR)

4.3.1 DSC-Messungen

Die DSC-Messung von Butadien-Kautschuk mit 10 K/min ergibt einen Glasübergang von -108°C und eine Schmelztemperatur von -7°C . Die zugehörige spezifische Schmelzenthalpie beträgt $46,6 \text{ J/g}$. Ein Kristallisationspeak mit einer Peaktemperatur von -36°C tritt ebenfalls auf.

Die Probenmasse der Flash-DSC wird aus dieser Schmelzenthalpie Δh_m nach $10 \text{ K/min} = 0,167 \text{ K/s}$ Abkühlung im Vergleich zum Aufschmelzen nach der Abkühlung mit der FDSC mit $0,1 \text{ K/s}$ ($\Delta H_{\text{FDSC}} = 0,00519 \text{ mJ}$) genähert. Sie beträgt bei der präparierten Probe etwa 110 ng . Die Probe wird zunächst nicht verstrichen und alle Messungen mit der eigentlich zu hohen Probe durchgeführt. Der Schmelzpeak ist unsymmetrisch mit einer Schulter zu tieferen Temperaturen hin.

Anders als bei den vorigen Polymeren ist beim Abkühlen mit -100 K/s in der FDSC keine Kristallisation mehr sichtbar und bei dem darauffolgenden erneuten Aufheizen mit 100 K/s auch kein Kaltkristallisations- oder Schmelzpeak. Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass die Kristallisation sehr langsam abläuft und nur bei kleinen

4. Ergebnisse

Raten stattfinden kann. Der Schmelzpeak nach der Abkühlung mit 5 K/s beträgt nur noch ein Viertel der Fläche des oben genannten Peaks nach der Abkühlung mit 0,1 K/s.

Der Glasübergang von BR liegt allerdings außerhalb des Messfensters der FDSC, welches nur bis -90°C reicht.

4.3.2 Flash-DSC-Messungen

Verschiedene Abkühl- und Aufheizraten

Bei der Variation der Abkühlraten kommt es bei langsamen Kühlraten zur Kristallisation. Diese ist im FDSC-Diagramm nicht sichtbar, da die Kühlgeschwindigkeit zu langsam ist, aber beim nachfolgenden Aufheizen erkennt man einen Schmelzpeak. Dieser wird in **Abb.4.46** für das Aufheizen mit 100 K/s, nach einer Abkühlung zwischen $-0,1$ K/s und -50 K/s, dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass Kristallisation beim Abkühlen bis zu einer Kühlrate von -20 K/s stattfindet. Der Kristallisationsgrad nimmt dabei mit zunehmender Kühlrate ab. Danach ist die Kühlgeschwindigkeit zu hoch und die Ketten können sich in dieser Zeit nicht mehr parallel ausrichten. Es findet weder Kristallisation noch Schmelzen statt.

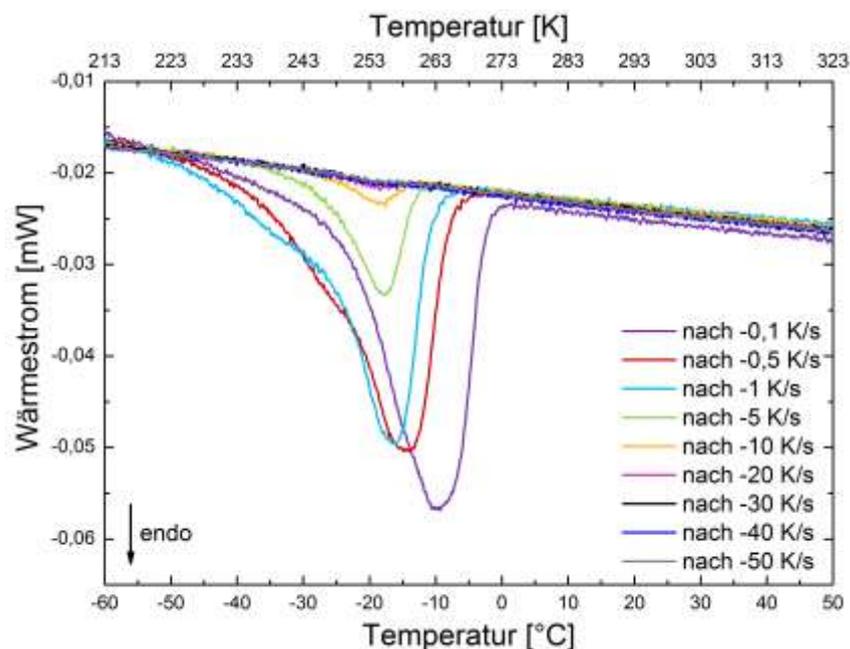


Abb.4.46: Vergleich verschiedener Heizkurven mit 100 K/s nach unterschiedlich schneller Abkühlung.

4. Ergebnisse

Beim Aufheizen mit verschiedenen Heizraten und der Abkühlung mit -100 K/s bzw. -4000 K/s zeigt sich beim langsamen Aufheizen ebenfalls wieder ein kleiner Schmelzpeak bis zu einer Heizrate von 100 K/s , obwohl bei diesen hohen Kühlraten, besonders bei -4000 K/s keine Kristallisation stattfinden sollte. Dies wäre ein Hinweis darauf, dass beim langsamen Aufheizen Kaltkristallisation auftreten kann. Dies wird auch dadurch bestätigt, dass die Kühlkurven nach -100 K/s und -4000 K/s identisch sind, **Abb.4.47**, und nicht nur das eine Mal Kaltkristallisation stattfindet und das andere Mal die Kristallisation schon beim Kühlen, wie es z. B. bei Levapren 400 der Fall ist.

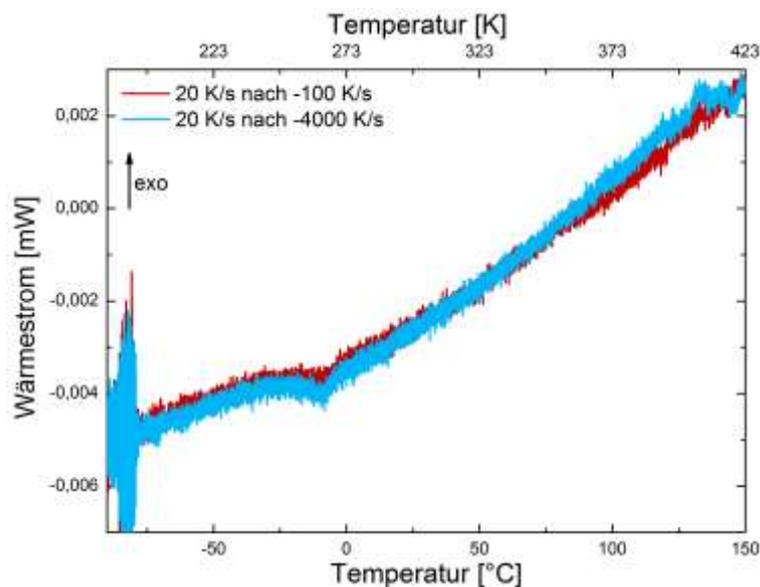


Abb.4.47: Vergleich der Heizkurven mit 20 K/s nach unterschiedlich schneller Abkühlung.

Isotherme Messungen

Laut [2, 35] liegt das Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit bei der isothermen Kristallisation von BR bei ca. -45 °C mit einer Halbwertszeit von 10 s . Da man erfahrungsgemäß (siehe **Kap.4.2.3**) bei höheren Temperaturen besser auswertbare Ergebnisse, aufgrund des höheren Kristallisationsgrades, erhält, werden isotherme Versuche bei 0 °C , -21 °C , -25 °C , -35 °C und -60 °C durchgeführt.

In keiner Kühlkurve oder isothermen Haltekurve findet man einen Kristallisationspeak. Während der isothermen Phase tritt aber Kristallisation auf, auch wenn sich nicht sichtbar ist, da beim nachfolgenden Aufheizen mit 1000 K/s ein Schmelzpeak detektiert wird (wie er auch bei EPM in **Kap.4.1.2** diskutiert wurde). In den vorigen

4. Ergebnisse

Aufheizkurven mit 100 K/s tritt nur ein sehr kleiner Schmelzpeak als Ergebnis der Kaltkristallisation auf. In **Tab.4.11** werden die Schmelztemperaturen und Schmelzenthalpien der Aufheizkurven nach verschiedenen isothermen Temperaturen genannt. Zusätzlich wird die isotherme Haltedauer variiert. Diese Ergebnisse werden nach dreimonatiger Lagerung des präparierten Chips erhalten. Vor dieser Lagerung wurden jeweils um ca. 10°C höhere Peaktemperaturen erhalten. Es stellt sich die Frage, ob es durch die Lagerung zu strukturellen Veränderung der Probe gekommen sein kann. Alle hier gezeigten Daten wurden daher nur an den gelagerten Chips innerhalb weniger Tage durchgeführt.

T_{Iso} [°C]	Schmelztemperatur T_m [°C]					Schmelzenthalpie ΔH_m [μJ]				
	5s	20s	30s	60s	120s	5s	20s	30s	60s	120s
0	---	-	---	-	-	---	-	---	-	-
-21	-5,0	-	-2,0	-	-	0,0223	-	0,525	-	-
-25	-6,2	-	-5,2	-	-	0,0650	-	1,27	-	-
-35	-12,3	-11,3	-11,3	-11,3	-11	0,351	2,86	3,54	4,38	4,61
-60	-22,4	-	-22,3	-	-	0,194	-	4,00	-	-

Tab.4.11: Auswertung der Schmelzpeaks beim Aufheizen mit 1000 K/s nach unterschiedlichen Isotherm-Temperaturen und Isotherm-Zeiten.

Mit steigender Isotherm-Temperatur wird bis -21°C eine höhere Schmelztemperatur gemessen. Bei 0°C, was oberhalb des mit der DSC gemessenen Schmelzbereichs liegt, findet gar keine Kristallisation statt, da sich das Polymer noch im Schmelzzustand befindet und keine Kristallisationskeime entstehen. Bei geringer Unterkühlung bilden sich nur wenige Kristallisationskeime, sodass große Kristallite entstehen, die bei hohen Temperaturen aufschmelzen. Bei stärkster Unterkühlung von -60°C liegen viele Kristallisationskeime vor, die kleinere Kristallite bilden. Dadurch tritt hier der niedrigste Schmelzpunkt auf. Mit steigender Unterkühlung steigt der kristalline Anteil und durchläuft nach 5 s isothermer Kristallisationszeit bei -35°C ein Maximum. Bei dieser Temperatur läuft die Kristallisation am schnellsten ab, sodass sich in der kurzen Zeit die meisten Kristallite bilden. Der weitere Anstieg der Schmelzenthalpie mit sinkender Isotherm-Temperatur nach 30 s ist nicht erklärbar, da eigentlich bei höherer Unterkühlung der kristalline Anteil abnehmen sollte.

4. Ergebnisse

Eine zusätzliche Variation der Isotherm-Zeiten bei -35°C zeigt, dass sich der kristalline Anteil bei längerer Kristallisationsdauer erhöht und dann gegen einen Grenzwert strebt, **Abb.4.48**. Nach 120 s ist das Polymer schon fast komplett auskristallisiert. Die Lage des Schmelzpeaks verändert sich nicht.

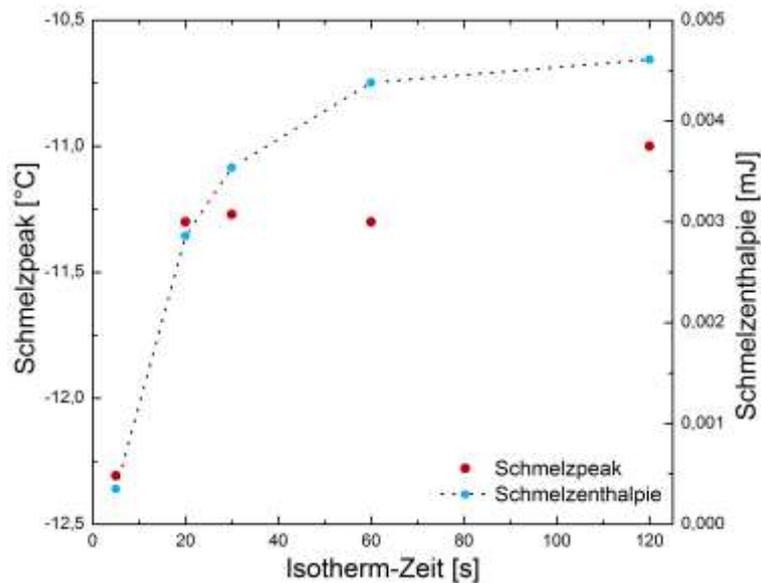


Abb.4.48: Abhängigkeit der Schmelztemperatur und Schmelzenthalpie von der Isotherm-Zeit bei $T_{\text{iso}} = -35^{\circ}\text{C}$.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Butadien-Kautschuk ein relativ langsam kristallisierender Kautschuk ist. In den Flash-DSC-Diagrammen sind niemals Kristallisationspeaks sichtbar, da diese bei kleinen Kühlraten nicht aufgelöst werden können und isotherm ebenfalls vom Rauschen überdeckt werden. Anhand der gefundenen Schmelzpeaks kann auf vorherige Kristallisation zurückgeschlossen werden. Je mehr Zeit beim Kühlen für die Kristallisation bleibt, desto ausgeprägter ist das Schmelzen im nachfolgenden Aufheizen. Nach zu schneller Abkühlung findet kein Schmelzen statt, was bedeutet, dass beim schnellen Heizen auch keine Kaltkristallisation stattfinden kann. Beim langsamen Heizen ist dies möglich.

Weitere Messungen mit einer verstrichenen Probe ergaben keine verwertbaren Ergebnisse. Dies kann verschiedene Gründe haben. Entweder verhält sich eine flachere Probe anders als eine höhere, oder die Unterschiede in den Messungen liegen in der Unzuverlässigkeit der Flash-DSC begründet. Weitere Versuche wären nötig, um dies herauszufinden.

4.4 Chlorporen-Kautschuk (CR)

Für die Untersuchungen an Chlorporen-Kautschuk wird ein rasch kristallisierender Klebstofftyp verwendet. Diese Bezeichnung ist relativ, da von allen in dieser Arbeit untersuchten Kautschuken der CR am langsamsten kristallisiert.

Die DSC-Messung von Chlorporen-Kautschuk mit 10 K/min ergibt einen Glasübergang von -44°C . Ein deutlicher Schmelzpeak ist in der zweiten Aufheizkurve nicht zu erkennen, **Abb.4.49**. Es kommt zu einem minimalen, endothermen Wärmestrom von $0,19\text{ J/g}$ bei 36°C . Die erste Aufheizkurve, welche die Probenvorgeschichte beinhaltet, zeigt einen Schmelzpeak bei 44°C mit einer Schmelzenthalpie von $28,4\text{ J/g}$. In der Abkühlkurve ist kein Kristallisationspeak zu erkennen. Dies bedeutet, dass CR zu langsam kristallisiert, als dass man die Kristallisation mittels DSC beobachten kann. Das Schmelzen in der ersten Aufheizung resultiert aus der längeren Lagerung der Probe vor der Messung. In dieser Zeit konnte sie kristallisieren.

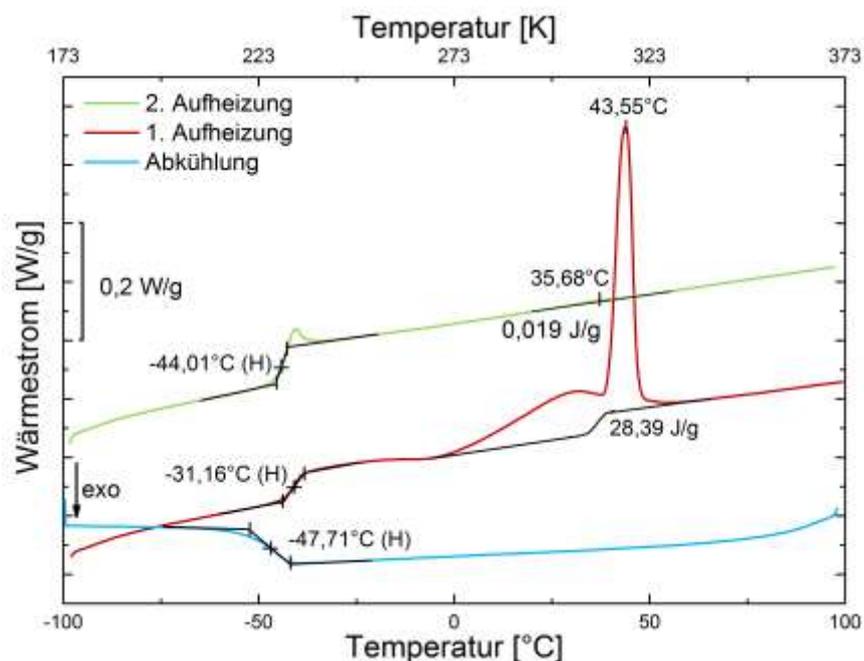


Abb.4.49: DSC-Messung von Chlorporen-Kautschuk, durchgeführt mit 10 K/min.

Die Flash-DSC ist nicht gut geeignet zur Untersuchung solcher langsam kristallisierenden Materialien. Auch bei langsamen Heiz- und Kühlraten wird kein Schmelz-

oder Kristallisationspeak beobachtet. Der Glasübergang hingegen ist gut zu erkennen.

Es ist nicht gelungen, das Polymer in relativ kurzer Zeit isotherm zu kristallisieren. Beim nachfolgenden Aufheizen mit 1000 K/s wird, im Gegensatz zu BR, kein Schmelzpeak beobachtet. Um so einen Schmelzpeak zu erhalten, müsste man die Probe sehr viel länger isotherm halten, so wie es im nächsten Kapitel beschrieben wird.

Schon lange wird aber die Kristallisationsgeschwindigkeit von CR mit anderen Methoden ermittelt, z. B. mittels Dilatometrie oder über eine Härtemessung.

4.5 Poly-L-Lactid (PLLA)

4.5.1 DSC-Messungen

Die DSC-Messung von Poly-L-Lactid mit 10 K/min zeigt einen Glasübergang bei 59°C mit starker Enthalpielaxation. Der Schmelzpeak liegt bei 167°C und weist eine Enthalpie von 14,8 J/g auf. Untypisch ist, dass in der Kühlkurve keine Kristallisation auftritt, **Abb4.50**. Wahrscheinlich findet Kaltkristallisation beim Aufheizen der Probe statt, was sich durch einen leichten Drift der Basislinie zwischen T_g und T_m bemerkbar macht.

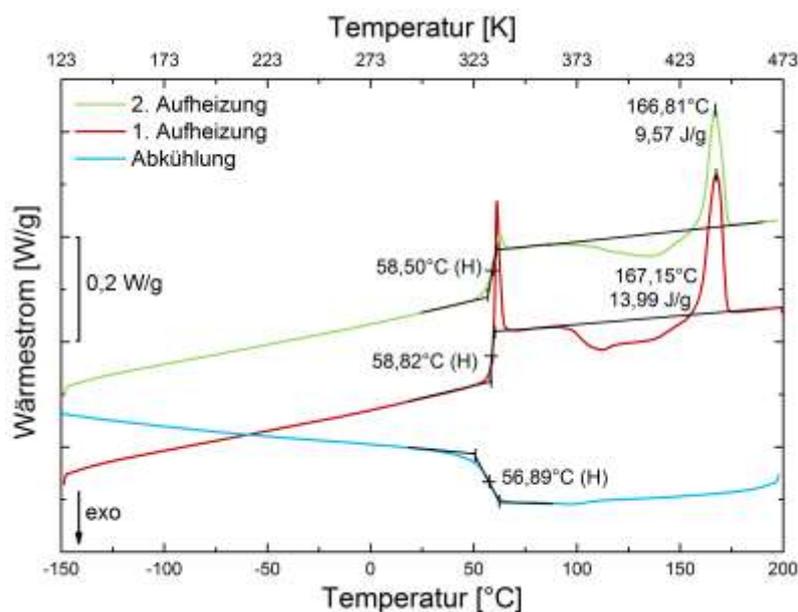


Abb.4.50: DSC-Messung von PLLA, durchgeführt mit 10 K/min.

4.5.2 Flash-DSC-Messungen

Bestimmung der Probenmasse

Die Probenmasse wird bei dieser Polymerprobe nicht bestimmt, da die Kristallisation, wie schon erwähnt, sehr langsam abläuft. Nach einer Abkühlung mit 0,5 K/s wird nur ein sehr kleiner Schmelzpeak detektiert, der einer Probenmasse von nur 10 ng entsprechen würde. Dies erscheint nicht plausibel. Nach einer Abkühlung mit 1 K/s wird gar kein Schmelzpeak mehr beobachtet. Diese Kühlgeschwindigkeit ist schon zu schnell, um Kristallisation von PLLA zu ermöglichen. Die Glasübergangsstufe hingegen ist stark ausgeprägt und nach langsamer Abkühlung ist eine sehr große Enthalpierrelexation zu beobachten.

Verschiedene Abkühl- und Aufheizraten

Bei Variation der Heiz- und Kühlraten wird kein Schmelzen und Kristallisieren beobachtet. Es tritt immer nur der Glasübergang auf. Da dieser gut auswertbar ist, wird er in **Abb.4.51** in Abhängigkeit von der Heizrate aufgetragen.

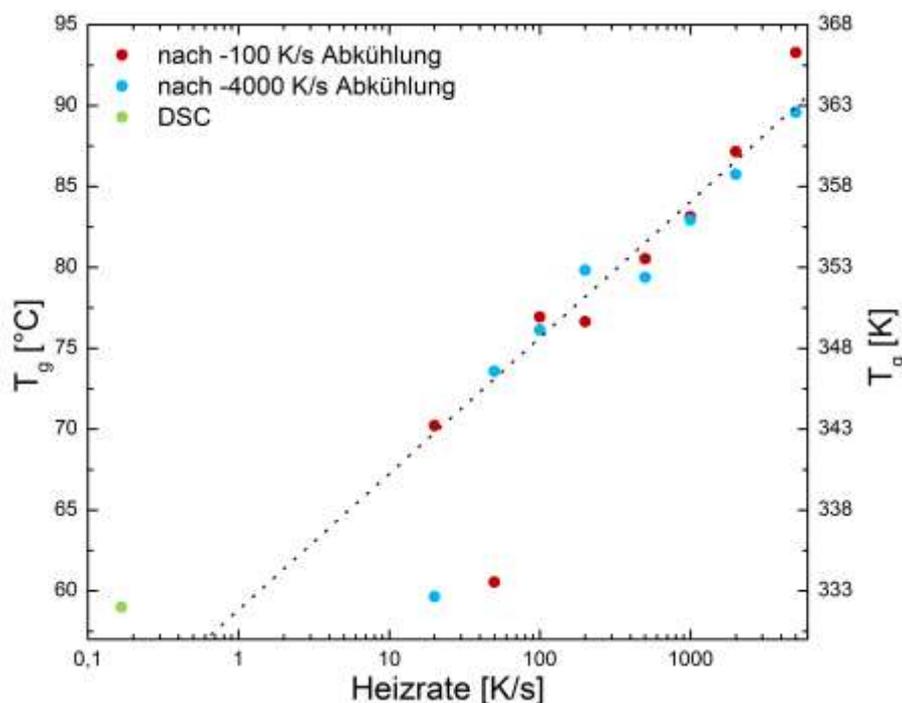


Abb.4.51: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Heizrate nach unterschiedlich schneller Abkühlung.

4. Ergebnisse

Wie auch der Schmelzpeak bei teilkristallinen Polymeren, verschiebt sich der Glasübergang mit steigender Heizrate zu höheren Temperaturen, da die Vorgänge in der Probe der Temperaturänderung nicht schnell genug folgen können. Zusätzlich wird die Stufe des Glasübergangs größer, da mit steigender Kühlrate die Empfindlichkeit der Messung steigt. Das Ergebnis der DSC-Messung passt gut zu den Werten der Flash-DSC. Die Geschwindigkeit der vorangehenden Abkühlung hat keinen Einfluss auf die Lage des Glasübergangs. Abweichungen der Werte sind statistisch. Die unterschiedliche Abkühlung vor dem Aufheizen hat nur einen Einfluss auf das Ausmaß der Enthalpierrelexation. Diese wird größer, wenn die vorangegangene Kühlrate kleiner ist als die Heizrate. **Abb.4.52** zeigt die Aufheizkurven mit 100 K/s nach unterschiedlich schneller Abkühlung. Bis zu einer Kühlrate von -100 K/s verkleinert sich die Enthalpierrelexation. Bei den darauffolgenden höheren Kühlraten wird eine identische Glasübergangsstufe ohne Enthalpierrelexation gemessen.

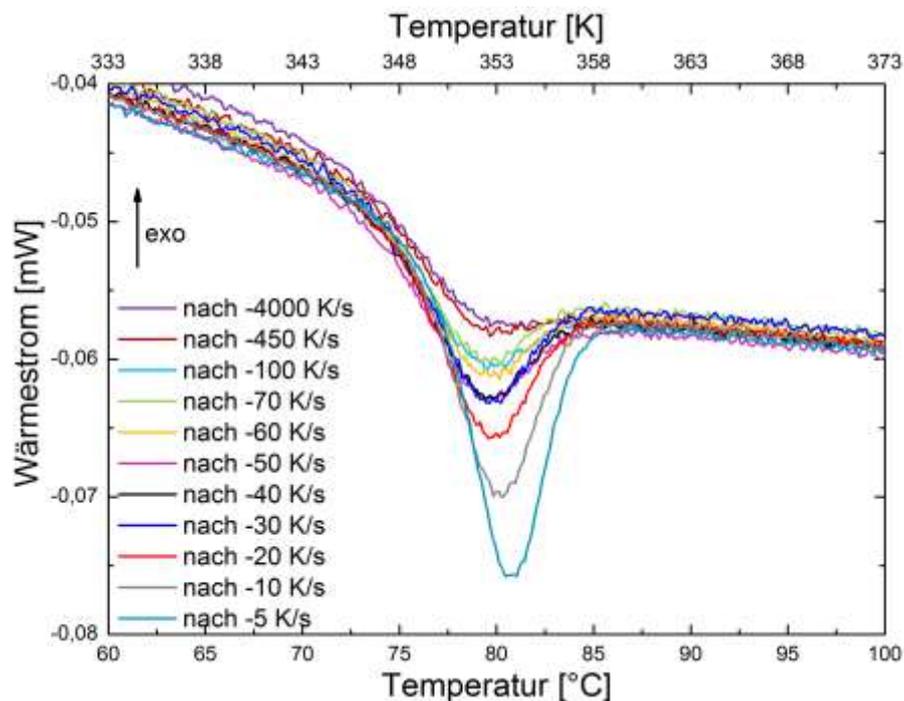


Abb.4.52: Verlauf des Glasübergangs mit Enthalpierrelexation beim Aufheizen mit 100 K/s nach unterschiedlich schneller Abkühlung.

Isotherme Messungen

Da PLLA zu langsam kristallisiert, liefert die übliche Methode zur Messung der isothermen Kristallisation keine Ergebnisse. Daher wird hier eine modifizierte

4. Ergebnisse

Methode verwendet. Diese wird anhand eines beispielhaften Messdiagramms in **Abb.4.53** beschrieben.

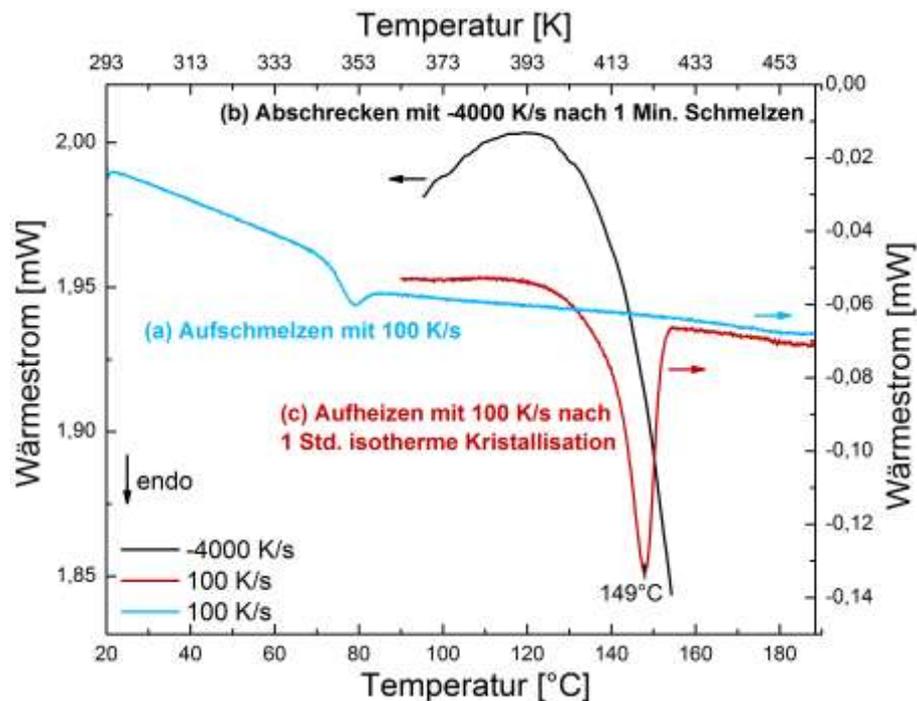


Abb.4.53: Beispiel für ein Messdiagramm zur Charakterisierung des isotherm kristallisierten PLLAs. In diesem Fall wird das teilkristalline Polymer mit 100 K/s aufgeschmolzen.

Zunächst wird die Probe mit 100 K/s auf 190°C aufgeheizt **(a)** und dort innerhalb einer Minute vollständig aufgeschmolzen. Danach wird sie schnell mit -4000 K/s auf 90°C abgekühlt **(b)** und dort für eine Stunde isotherm kristallisiert. Während dieser Zeit ist aber kein Kristallisationspeak zu beobachten, da dieser zu flach verläuft. Im Anschluss wird das teilkristalline Polymer mit variabler Heizrate zwischen 50 K/s und 5000 K/s erneut auf 190°C aufgeheizt **(c)**, um die erzeugten kristallinen Bereiche aufzuschmelzen. Dies ist aber wahrscheinlich nicht möglich, da es während dem Aufheizen zu einer Reorganisation der kristallinen Strukturen kommen könnte. Die Heizrate wird variiert und versucht so stark zu vergrößern, dass sich der Schmelzpeak durch die Verhinderung der Reorganisation zu tieferen Temperaturen verschiebt.

Abb.4.54 zeigt den Zusammenhang zwischen der Heizrate, mit der das auskristallisierte PLLA aufgeschmolzen wird, und der dazugehörigen Schmelztemperatur nach der Kristallisation. Wie erwartet verschiebt sich der Schmelzpunkt zu höheren

4. Ergebnisse

Temperaturen. Eine Verschiebung des Schmelzpunkts zu tieferen Temperaturen aufgrund der verhinderten Reorganisation wird nicht gefunden. Es besteht fast ein linearer Zusammenhang zwischen beiden Größen. Noch höhere Aufheizraten, als die hier verwendeten 5000 K/s, können mit der FDSC nicht realisiert werden. Mit einer kleineren Probe wäre dies wahrscheinlich möglich.

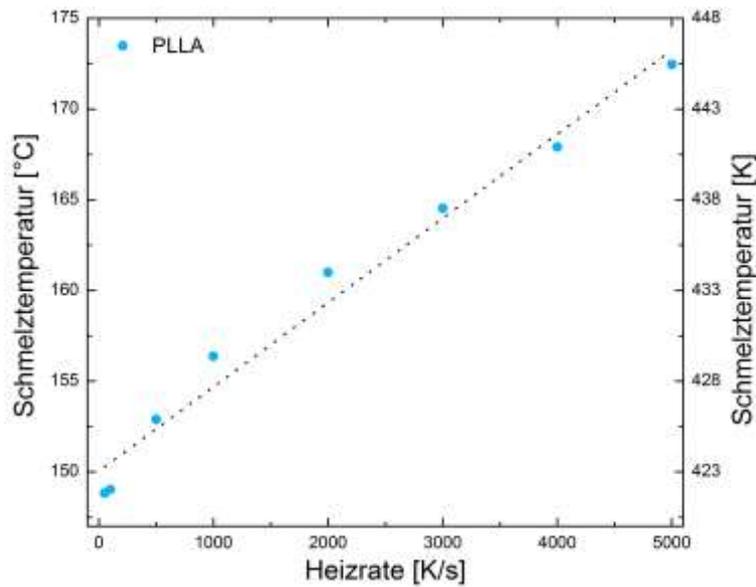


Abb.4.54: Abhängigkeit der Schmelztemperatur von isotherm kristallisiertem PLLA von der Heizrate.

4.6 Ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE)

4.6.1 DSC-Messungen

Mittels DSC-Messungen mit 10 K/min lässt sich der Glasübergang von teilkristallinem Polyethylen nicht bestimmen, da der amorphe Anteil relativ klein ist und keine Stufe nachgewiesen werden kann. Die Schmelztemperatur beträgt 132°C. Aus der spezifischen Schmelzenthalpie von 127,7 J/g ergibt sich ein Kristallisationsgrad von 44%. Vor dem ersten Heizlauf hatte die Probe zum einen durch die Lagerung viel Zeit, ihre Kristallstruktur zu perfektionieren. Zusätzlich findet auch schon Kristallisation während der Synthese statt. Daher lag die Schmelztemperatur im ersten Heizlauf 10 K höher und auch der Kristallisationsgrad betrug 18% mehr.

4.6.2 Flash-DSC-Messungen

Bestimmung der Probenmasse

Der Schmelzpeak in der FDSC liegt noch einmal 10 K tiefer als in der normalen DSC. Die Probe wird zwar mit 0,5 K/s etwas schneller abgekühlt, bei so einem schnell kristallisierenden Polymer sollte dies aber nicht der Grund für diese Verschiebung sein. Die Abweichung könnte aus der Probendimension resultieren, sodass die kleine ng-Probe langsamer und nicht so perfekt kristallisiert wie die größere DSC-Probe.

Die Schmelzenthalpien, welche zur Berechnung der Probenmasse verwendet werden, sind das eine Mal nach der Abkühlung mit 0,167 K/s (DSC) und das andere Mal nach der Abkühlung mit 0,5 K/s (FDSC) bestimmt worden. Die Probenmasse beträgt näherungsweise 210 ng.

Das Polymer kann auf dem Chip-Sensor nicht verstrichen werden. Dies liegt an der hohen Schmelzeviskosität, welche aus der extrem hohen Molmasse resultiert. Erst bei 250°C ist ein Aufschmelzen der Probe unter dem Mikroskop wirklich zu erkennen.

Verschiedene Abkühl- und Aufheizraten

Polyethylen ist aufgrund seiner einfachen Struktur eines der am schnellsten kristallisierenden Polymere. Daher ist es bisher auch mit der FDSC nicht möglich, dieses Polymer amorph abzukühlen. Bei verschiedenen Heiz- und Kühlraten treten also immer Kristallisation und Schmelzen auf. Es findet auch keine Kaltkristallisation statt, da immer schon der gesamte Anteil des Polymers beim Abkühlen kristallisiert.

Es herrschen die bekannten Abhängigkeiten von der Heiz-/ Kühlgeschwindigkeit, **Abb.4.55**.

4. Ergebnisse

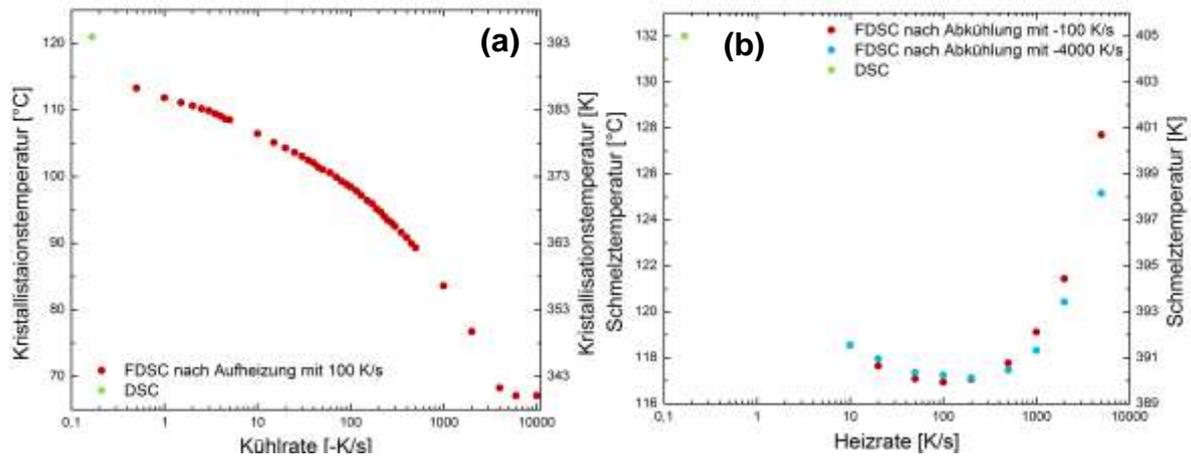


Abb.4.55: Abhängigkeit der Peaktemperaturen von UHMWPE von der Kühlrate (a) und Heizrate (b).

Isotherme Messungen

Es werden isotherme Versuche bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Bei 113°C lässt sich gerade noch ein isothermer Kristallisationspeak auswerten. Aber auch schon hier erkennt man, dass die Kristallisation nicht vollständig abläuft, sondern nach dem isothermen Segment zu Ende geführt wird. Da die Probe vorher mit -4000 K/s abgekühlt wurde, gelingt es, die Kristallisation bis 80°C herauszuzögern. Somit können isotherme Messungen bis 97°C durchgeführt werden. Unterhalb dieser Temperatur ist die Kristallisation schon zu schnell, sodass sie gar nicht mehr von der FDSC erfasst werden kann. Die Kristallisationskurve von UHMW-Polyethylen, welche den typischen Verlauf zeigt, wird in **Abb.4.56** gezeigt.

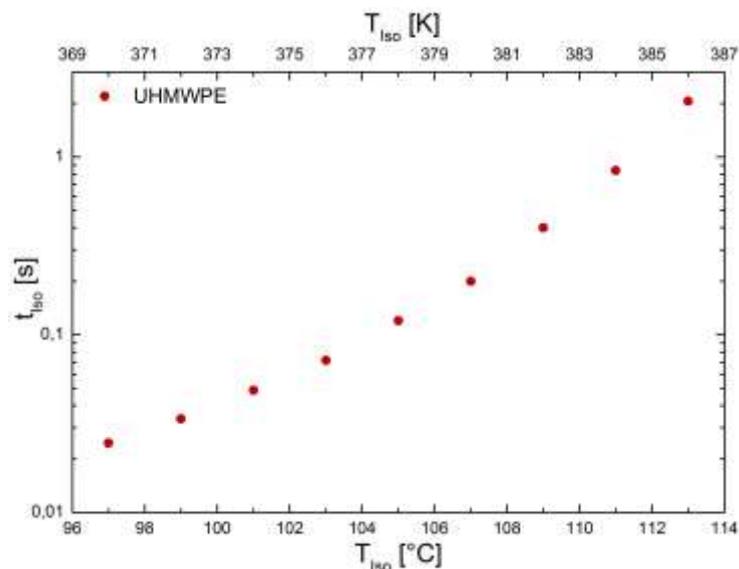


Abb.4.56: Kristallisationskurve von UHMW-Polyethylen, welche mithilfe der isothermen Messungen erstellt wurde.

5. Ausblick

In dieser Arbeit hat sich die Anwendbarkeit der Flash-DSC zur Untersuchung der Kristallisationsgeschwindigkeit verschiedener Kautschuktypen bestätigt. Besonders gut lässt sich hierbei die Hochtemperaturseite der Kristallisationskurve untersuchen.

Es gibt allerdings häufiger Probleme, verschiedene Messungen mit weiteren Proben zu reproduzieren und meist wurden zur Auswertung nur die Ergebnisse einer einzigen Probe herangezogen. Daher sollten Vergleichsmessungen mit weiteren Proben durchgeführt werden, um die gefundenen Ergebnisse zu verifizieren. Dabei sollte die Probenpräparation noch weiter verbessert werden, z. B. durch Verwendung eines Silikonöls, welches den mechanischen Kontakt zwischen Sensor und Probe minimiert und somit keine Artefakte durch Spannungen im Messsignal entstehen. Es könnte ebenfalls, nachfolgend zu den Messungen, eine Kalibrierung der Temperatur mit Indium auf der Referenzseite durchgeführt werden.

Zum besseren Verständnis der Kristallisationsvorgänge von den Ethylen-Propylen-Kautschuken sollten auch die fehlenden Polymere isotherm charakterisiert werden. Die dabei entstehende Kristallstruktur könnte, wie in **Kap.4.1.2** bereits diskutiert, durch Variation der Aufheizrate nach dem isothermen Segment bzw. durch schnelles Abkühlen und Einfrieren der Struktur näher charakterisiert werden. Zusätzlich könnte die Kristallisationsgeschwindigkeit mit Polymeren, welche mit Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellt wurden, verglichen werden.

Die bisherigen Ergebnisse haben gezeigt, dass Sipernat 22S ein gutes Nukleierungsmittel für Levapren 400 darstellt. Weitere Messungen mit anderen Sipernat-Konzentrationen und auch Messungen mit der DSC könnten diese Erkenntnis vertiefen. Zusätzlich sollte der genaue Effekt von Talkum bestimmt werden, da dieses einen großen Einfluss auf die Messung hat, auch wenn es sich dabei wahrscheinlich um ein Artefakt handelt.

Weitere Flash-DSC-Messungen mit einem weiteren Kautschuk-Typ von Lanxess, dem hydrierten Nitril-Butadien-Kautschuk (HNBR), könnten durchgeführt werden. Dieser weist, wie auch schon die hier besprochenen Polymere EP(D)M und EVM, ebenfalls Sequenzen aus Ethylen-Bausteinen auf, welche kristallisieren können.

6. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, verschiedene Kautschukprodukte der Firma Lanxess hinsichtlich ihrer Kristallisationskinetik mit dem Flash-DSC 1 zu charakterisieren. Auf Grundlage der vorgestellten Ergebnisse lassen sich folgende Aussagen treffen.

Abhängig vom Ethylen-Gehalt ergibt sich mit einer Erhöhung desselben bei EP(D)M-Kautschuken ein Anstieg der Glasübergangstemperatur, der Schmelztemperatur und des Kristallisationsgrads. Auch die Verzögerung der Kristallisation und des Schmelzen durch Erhöhung der Kühl-/ Heizgeschwindigkeit wird gezeigt. Durch die hohen Kühlraten wird bis zu einer bestimmten Temperatur der amorphe Zustand erhalten und isotherme Messungen der Kristallisation sind möglich. Dadurch, dass die Ketten mit mehr C₂-Einheiten immer weniger Störstellen enthalten, steigt die Kristallisationsgeschwindigkeit. Dies wird durch die Erstellung von Kristallisationskurven bestätigt, die sich in ihrer Steigung und Lage zueinander unterscheiden.

EVM-Kautschuke zeigen bei höheren Ethylen-Gehalten ebenfalls einen Anstieg der Schmelztemperatur und des Kristallisationsgrads. Die Glasübergangstemperatur der teilkristallinen Polymere bleibt konstant. Durch Einmischen des Nukleierungsmittels Irgastab wird keine Erhöhung der Kristallisationstemperatur erreicht. Auch die Kristallisationsgeschwindigkeit erhöht sich kaum, was aus den Kristallisationskurven hervorgeht. Sipernat hingegen, mit dem das Levapren 400 gepudert ist, beschleunigt die Kristallisation um mehrere Millisekunden und ist somit ein besseres Nukleierungsmittel. In der normalen DSC-Kurve ist allerdings keine Erhöhung der Kristallisationsgeschwindigkeit bei Proben, die Sipernat enthalten, zu erkennen.

BR und CR sind langsamer kristallisierende Kautschuke. Daher eignet sich CR nicht für FDSC-Messungen. Bei BR kann keine Kristallisation festgestellt werden, sondern es lässt sich nur das Aufschmelzen nach der Kristallisation untersuchen.

PLLA kristallisiert sehr langsam und beim Aufheizen des Polymers nach der isothermen Messung verschiebt sich der Schmelzpeak mit steigender Heizrate zu höherer Temperatur. UHMWPE kristallisiert sehr schnell und kann daher nur bedingt amorph abgekühlt und isotherm vermessen werden.

Diese Arbeit zeigt, dass die Flash-DSC eine gute Methode zur Untersuchung von Polymeren ist, die in einem Zeitfenster von 10 ms bis 1 s sichtbar kristallisieren und deren Bereich zwischen T_m und T_g ausreichend groß ist.

Literaturverzeichnis

- [1] Sedighiamiri, A.; van Erp, T. B.; Peters, G. W. M.; et al.: Micromechanical Modeling of the Elastic Properties of Semicrystalline Polymers : A Three-Phase Approach. In: Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 49, 2010, 2173 – 2194.
- [2] Röthemeyer, Fritz; Sommer, Franz: Kautschuktechnologie, Hanser, München, 2001.
- [3] Schawe, Jürgen E. K.: Praxis der Flash DSC 1 : Probenpräparation und Kurvenaufbereitung beim Messen von Polymeren. In: Thermal Analysis Information for Users : User Com 36, Mettler Toledo, Schwerzenbach, 2012.
- [4] Cebe, Peggy: Recent Developments in Thermal Analysis of Polymers : Calorimetry in the Limit of Slow and Fast Heating Rates, Highlight. In: Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 43, 2005, 629 – 636.
- [5] Schawe, Jürgen E. K.: Das neuartige Flash DSC 1 : Höchstleistung für metastabile Materialien. In: Thermal Analysis Information for Users : User Com 32, Mettler Toledo, Schwerzenbach, 2010.
- [6] Mettler Toledo AG: Flash Dynamische Differenzkalorimetrie für Forschung und Entwicklung, Produktbroschüre, Schwerzenbach, 2010.
- [7] Mileva, Daniela; Androsch, René; Zhuravlev, Evgeny; et al.: Homogeneous nucleation and mesophase formation in glassy isotactic polypropylene. In: Polymer, 53, 2012, 277 – 282.
- [8] Gradys, A.; Sajkiewicz, P.; Minakov, A. A.; et al.: Crystallization of polypropylene at various cooling rates. In: Materials Science and Engineering A, 413-414, 2006, 442 – 446.
- [9] Mileva, Daniela; Androsch, René; Zhuravlev, Evgeny; et al.: Temperature of Melting of the Mesophase of Isotactic Polypropylene. In: Macromolecules, 42, 2009, 7275 – 7278.
- [10] Wurm, Andreas; Zhuravlev, Evgeny; Eckstein, Kathrin; et al.: Crystallization and Homogeneous Nucleation Kinetics of Poly(ϵ -caprolactone) (PCL) with Different Molar Masses. In: Macromolecules, 45, 2012, 3816 – 3828.

- [11] Cavallo, Dario; Gardella, Lorenza; Alfonso, Giovanni C.; et al.: Effect of comonomer partitioning on the kinetics of mesophase formation in random copolymers of propene and higher α -olefins. In: *Polymer*, 53, 2013, 4429 – 4437.
- [12] Mollova, Ayret; Androsch, René; Mileva, Daniela; et al.: Effect of Supercooling on Crystallization of Polyamide 11. In: *Macromolecules*, 46, 2013, 828 – 835.
- [13] Klöver, Jan: Kalorimetrische Untersuchung der Kristallisationskinetik von isotaktischem Polypropylen und Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, Masterarbeit, Fachhochschule Aachen, 2013.
- [14] Bower, David I.: *An Introduction to Polymer Physics*, Cambridge University Press, 2002.
- [15] Wagner, Matthias (Hrsg.): *Thermal Analysis in Practice : Collected Applications*, Mettler Toledo, Schwerzenbach, 2009.
- [16] Tiede Bernd: *Makromolekulare Chemie : Eine Einführung*, 2., überarb. und erw. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim, 2005.
- [17] Baur, Erwin; Brinkmann, Sigrid; Osswald, Tim A. et al.: *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*, 30. Aufl., Hanser, München, 2007.
- [18] Schawe, Jürgen E. K.: *Collected Applications Thermal Analysis : Elastomers*, Volume 1, Mettler Toledo, Schwerzenbach, 2002.
- [19] Elias, Hans-Georg: *Makromoleküle, Band 4 : Anwendungen von Polymeren*, 6., vollst. überarb. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim, 2003.
- [20] Lanxess Deutschland GmbH: Keltan[®], Produktbroschüre, 02.2012.
- [21] Lanxess Deutschland GmbH: Levapren[®], Produktbroschüre, 01.2013.
- [22] Lanxess Deutschland GmbH: Levapren[®]. URL: <http://www.levapren.de/lvp/de>, Stand 17.09.2013.
- [23] Lanxess Deutschland GmbH: Baypren[®]. URL: <http://www.baypren.de/>, Stand 17.09.2013.
- [24] Jacobsen, Sven: *Darstellung von Polylactiden mittels reaktiver Extrusion*, Dissertation, Universität Stuttgart, 2000.

- [25] Endres, Hans-Josef; Siebert-Raths, Andrea: Technische Biopolymere : Rahmenbedingungen, Marktsituation, Herstellung, Aufbau und Eigenschaften, Hanser, München, 2009.
- [26] Kaiser, Wolfgang: Kunststoffchemie für Ingenieure : Von der Synthese bis zur Anwendung, 2. Aufl., Hanser, München, 2007.
- [27] Schießl, Cornelia: Thermische Analyse Möglichkeiten zur Untersuchung von dentalen Kunststoffen, Dissertation, Universität Regensburg, 2008.
- [28] Häßler, Rüdiger; Kunze, Wolfgang: Thermische Eigenschaften polymerer Werkstoffe DMA – DSC – TGA – TMA – μ TA : Stoffsammlung thermoanalytischer Methoden, TA Instruments, Eschborn, 2007.
- [29] Ehrenstein, Gottfried W.; Riedel, Gabriela; Trawiel, Pia: Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen, 2., überarb. Aufl., Hanser, München, 2003.
- [30] Wunderlich, Bernhard: Thermal Analysis of Polymeric Materials, Springer, Berlin, 2005.
- [31] Schennen, Monika: Anwenderschulung Dynamische Differenzkalorimetrie, TA Instruments, Eschborn.
- [32] Mason Technology. URL: [http://www.masontechnology.ie/category/Thermal Analysis](http://www.masontechnology.ie/category/Thermal%20Analysis), Stand 17.09.2013.
- [33] Song, M.: Rigid Amorphous Phase and Low Temperature Melting Endotherm of Poly(ethylene terephthalate) Studied by Modulated Differential Scanning Calorimetry. In: Journal of Applied Polymer Science, 81, 2001, 2779 – 2785.
- [34] Höhne, G. W. H.; Hemminger, W.F.; Flammersheim, H.-J.: Differential Scanning Calorimetry, 2., überarb. und verb. Aufl., Springer, Berlin, 2003.
- [35] Eisele, Ulrich: Introduction to Polymer Physics, Springer, Berlin, 1990.
- [36] Kolesov, Igor; Mileva, Daniela; Androsch, René; et al.: Structure formation of polyamide 6 from glassy state by fast scanning chip calorimetry. In: Polymer, 52, 2011, 5156 – 5165.

- [37] De Santis, Felice; Adamovsky, Sergey; Titomanlio, Giuseppe; et al.: Isothermal Nanocalorimetry of Isotactic Polypropylene. In: *Macromolecules*, 40, 2007, 9026 – 9031.
- [38] De Santis, Felice; Adamovsky, Sergey; Titomanlio, Giuseppe; et al.: Scanning Nanocalorimetry at High Cooling Rate of Isotactic Polypropylene. In: *Macromolecules*, 39, 2006, 2562 – 2567.
- [39] Schawe, Jürgen E. K.: *Collected Applications Thermal Analysis : Elastomers*, Volume 2, Mettler Toledo, Schwerzenbach, 2002.
- [40] Lechner, Manfred D.; Gehrke, Klaus; Nordmeier, Eckhard H., et al.: *Makromolekulare Chemie : Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, 4., überarb. und erw. Aufl., Birkhäuser, Basel, 2010.
- [41] Brogly, M.; Nardin, M.; Schultz, J.: Effect of Vinylacetate Content on Crystallinity and Second-Order Transitions in Ethylene-Vinylacetate Copolymers. In: *Journal of Applied Polymer Science*, 64, 1997, 1903 – 1912.
- [42] Yamaki, S. B.; Prado, E. A. Atvars; T. D. Z.: Phase transition and relaxation processes in ethylene-vinyl acetate copolymers probed by fluorescence spectroscopy. In: *European Polymer Journal*, 38, 2002, 1811 – 1826.
- [43] Schennen, Monika: *Anwenderschulung Thermogravimetrische Analyse*, TA Instruments, Eschborn.
- [44] Schick, Christoph: Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers, Review. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395, 2009, 1589 – 1611.

Anhang

A DSC-Ergebnisse

a) Maximale kontrollierte Kühlraten der DSC

Kühlrate [K/min]	tiefste Temperatur [°C]
100	200
50	0
20	-100
10	-150
5	-165
2	-180

b) Durchgeführte Messungen

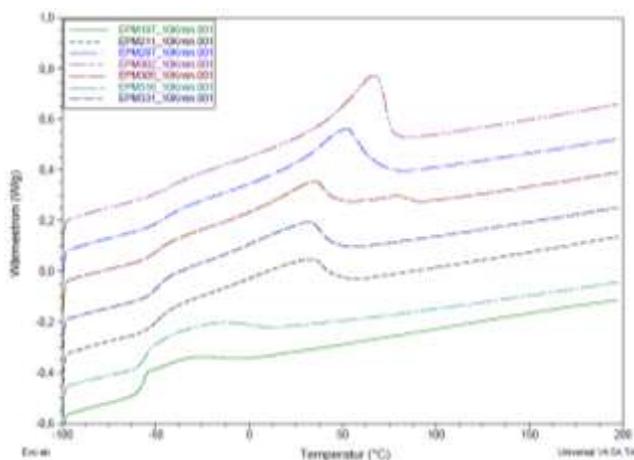
Datum	Probe	Einwaage [mg]	Temperaturbereich [°C]	Heiz-/Kühlrate [K/min]	Dateiname	Methode	Bemerkung
03.04.13	EPM 187	7,99	-100 bis 200	10	EPM187_10Kmin	SDT_-100 bis 200 C_10K	Charakterisierung, Bestimmung von T_g und T_m
04.04.13	EPM 316	9,49	-100 bis 200	10	EPM316_10Kmin	SDT_-100 bis 200 C_10K	
04.04.13	EPM 211	5,79	-100 bis 200	10	EPM211_10Kmin	SDT_-100 bis 200 C_10K	
04.04.13	EPM 331	7,95	-100 bis 200	10	EPM331_10Kmin	SDT_-100 bis 200 C_10K	
04.04.13	EPM 305	8,88	-100 bis 200	10	EPM305_10Kmin	SDT_-100 bis 200 C_10K	
04.04.13	EPM 287	7,04	-100 bis 200	10	EPM287_10Kmin	SDT_-100 bis 200 C_10K	
04.04.13	EPM 302	7,39	-100 bis 200	10	EPM302_10Kmin	SDT_-100 bis 200 C_10K	
10.04.13	EPDM 50	8,05	-150 bis 150	10	EPDM50E_10Kmin	STD_-150 bis 150 C_10K	
10.04.13	EPDM 60	8,14	-150 bis 150	10	EPDM60E_10Kmin	STD_-150 bis 150 C_10K	
10.04.13	EPDM 70	7,72	-150 bis 150	10	EPDM70E_10Kmin	STD_-150 bis 150 C_10K	
10.04.13	K 8550	7,25	-150 bis 150	10	Keltan8550_10Kmin	STD_-150 bis 150 C_10K	
10.04.13	K 8570	5,91	-150 bis 150	10	Keltan8570_10Kmin	STD_-150 bis 150 C_10K	

Anhang

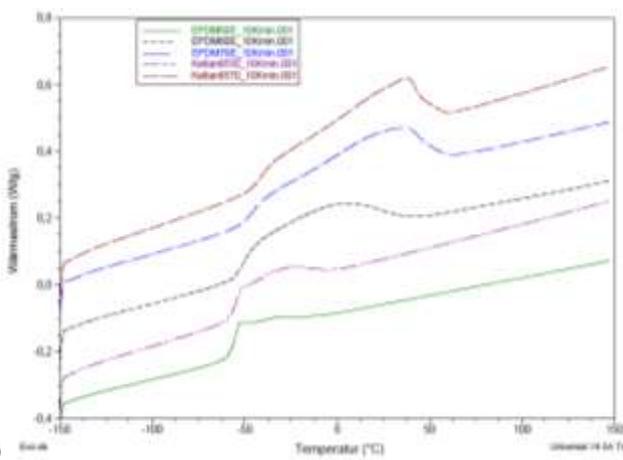
<i>Datum</i>	<i>Probe</i>	<i>Einwaage [mg]</i>	<i>Temperaturbereich [°C]</i>	<i>Heiz-/ Kühlrate [K/min]</i>	<i>Dateiname</i>	<i>Methode</i>	<i>Bemerkung</i>
18.04.13	EPM 302	6,19	-150 bis 150	30	EPM302_30Kmin	STD_-150 bis 150 C_30K	Massenbestimmung
23.04.13	EPM 305	5,75	-150 bis 150	30	EPM305_30Kmin	STD_-150 bis 150 C_30K	
12.06.13	EPDM 60	5,15	-150 bis 150	30	EPDM60E_30Kmin	STD_-150 bis 150 C_30K	
12.06.13	EPDM 70	4,02	-150 bis 150	30	EPDM70E_30Kmin	STD_-150 bis 150 C_30K	
16.08.13	L400 (A)	5,74	-100 bis 150	10	L400A_10Kmin	SDT_-100 bis 150 C_10K	Charakterisierung,
12.06.13	L400 (L)	10,33	-100 bis 150	10	L400Block_rein_10Kmin	SDT_-100 bis 150 C_10K	
19.08.13	L450 (A)	6,65	-100 bis 150	10	L450A_10Kmin	SDT_-100 bis 150 C_10K	Bestimmung von T _g und T _m
18.07.13	L500 (A)	5,84	-100 bis 150	10	L500BI_rein_10Kmin	SDT_-100 bis 150 C_10K	
18.07.13	L560 (L)	8,93	-100 bis 150	10	L560BI_Labor_10Kmin	SDT_-100 bis 150 C_10K	
19.08.13	L400 (A)	5,57	-100 bis 150	30	L400A_30Kmin	STD_-100 bis 150 C_30K	Massenbestimmung
12.06.13	L400 (L)	4,93	-100 bis 150	30	L400Block_rein_30Kmin	STD_-100 bis 150 C_30K	
12.06.13	L400,1I (M10)	8,22	-100 bis 150	30	L400_1Irein_30Kmin	STD_-100 bis 150 C_30K	
12.06.13	L400,5PVAc (M15)	6,67	-100 bis 150	30	L400_5VAcrein_30Kmin	STD_-100 bis 150 C_30K	
18.07.13	L500 (A)	3,93	-100 bis 150	30	L500BI_rein_30Kmin	STD_-100 bis 150 C_30K	
18.04.13	L500	5,43	-100 bis 150	30	Levapren500_30Kmin	STD_-100 bis 150 C_30K	Einfluss des Nukleierungsmittels
18.04.13	L500T0,1I (M2)	5,84	-100 bis 150	30	Levapren500-0,1Irgastab_30Kmin	STD_-100 bis 150 C_30K	
23.04.13	L500T0,3I (M3)	4,36	-100 bis 150	30	Levapren500-0,3Irgastab_30Kmin	STD_-100 bis 150 C_30K	
23.04.13	L500T0,6I (M4)	6,08	-100 bis 150	30	Levapren500-0,6Irgastab_30Kmin	STD_-100 bis 150 C_30K	
16.01.13	Escorene UL12530	2,11	-100 bis 200	50	Escorene UL 12530	STD_-100 bis 200 C_50K	Massenbestimmung
27.11.12	L400 (1)	1,72	-60 bis 150	50	Levapren400	SDT_-60 bis 150 C_50K	
16.01.13	L500	2,04	-100 bis 200	50	Levapren500	STD_-100 bis 200 C_50K	
24.07.13	L400 (L)	5,94	-100 bis 150	20	L400Block_rein_20Kmin	STD_-100 bis 150 C_20K	Abhängigkeit von der Heizrate
24.07.13	L400 (L)	6,91	-100 bis 150	40	L400Block_rein_40Kmin	STD_-100 bis 150 C_40K	

Datum	Probe	Einwaage [mg]	Temperaturbereich [°C]	Heiz-/ Kühlrate [K/min]	Dateiname	Methode	Bemerkung
24.07.13	L400 (L)	6,80	-100 bis 150	50	L400Block_rein_50Kmin	STD_-100 bis 150 C_50K	Abhängigkeit von der Heizrate
24.07.13	L400 (L)	7,94	-100 bis 150	60	L400Block_rein_60Kmin	STD_-100 bis 150 C_60K	
24.07.13	L400 (L)	6,92	-100 bis 150	70	L400Block_rein_70Kmin	STD_-100 bis 150 C_70K	
24.07.13	L400 (L)	9,11	-100 bis 150	80	L400Block_rein_80Kmin	STD_-100 bis 150 C_80K	
23.04.13	BR	6,70	-150 bis 150	10	Polybutadien_10Kmin	STD_-150 bis 150 C_10K	Charakterisierung,
12.06.13	CR	5,85	-100 bis 100	10	Baypren310_10Kmin	STD_-100 bis 100 C_10K	
10.06.13	PLLA	13,72	-150 bis 200	10	24644_PLLA	STD_-150 bis 200 C_10K	Bestimmung von T_g und T_m
18.07.13	UHMWPE	6,04	-150 bis 200	10	UHMWPE9_10Kmin	STD_-150 bis 200 C_10K	

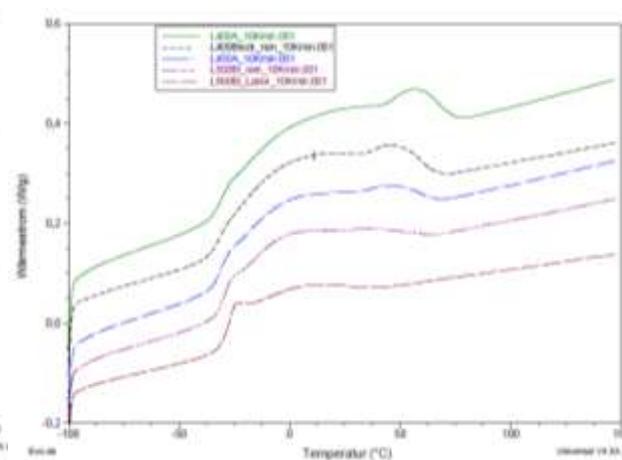
c) DSC-Kurven



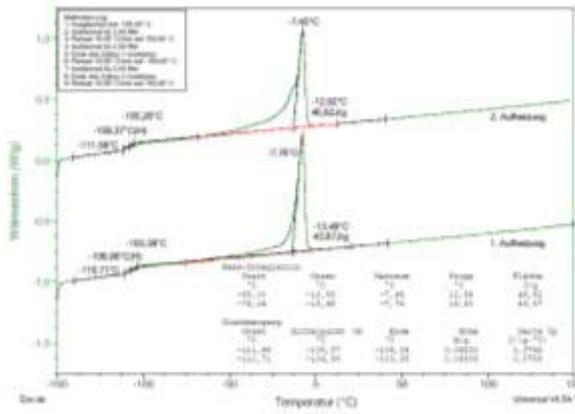
EPM, 10 K/min, 2. Aufheizung



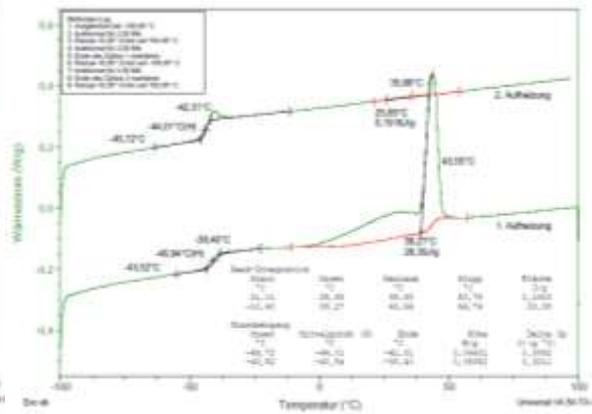
EPDM, 10 K/min, 2. Aufheizung



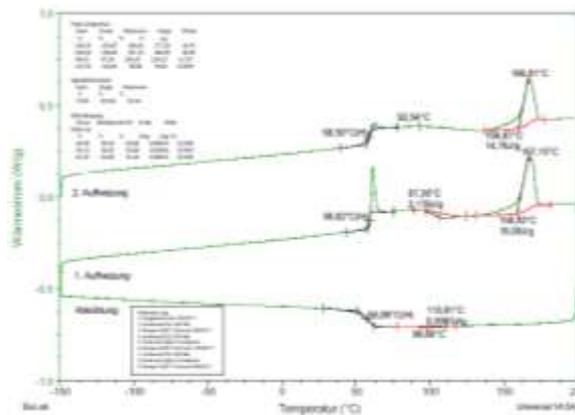
EVM, 10 K/min, 2. Aufheizung



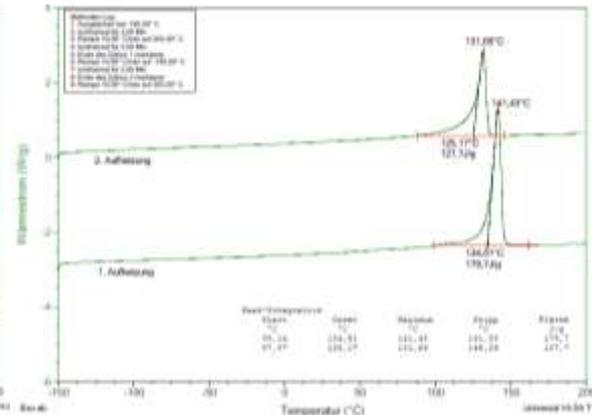
BR, 10 K/min



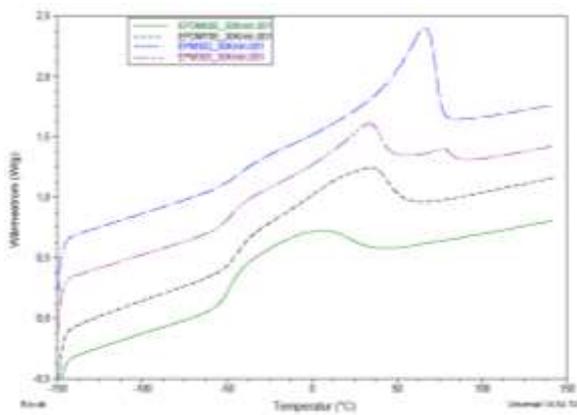
CR, 10 K/min



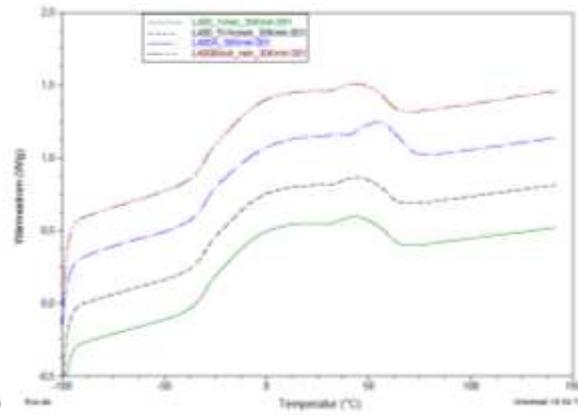
PLLA, 10 K/min



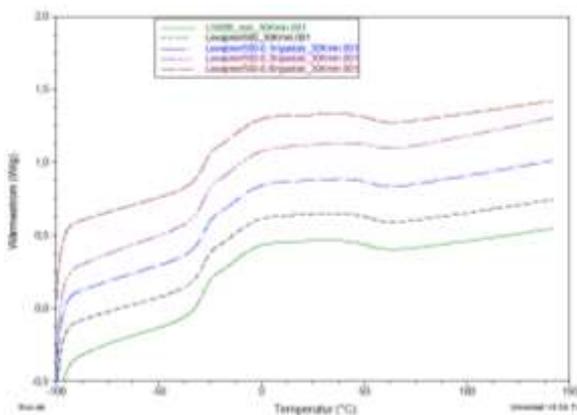
UHMWPE, 10 K/min



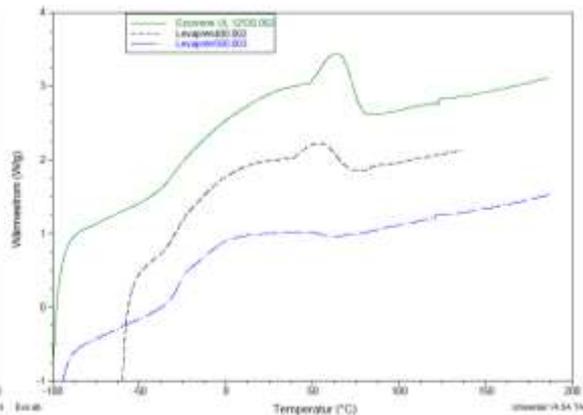
EP(D)M, 30 K/min, 2. Aufheizung



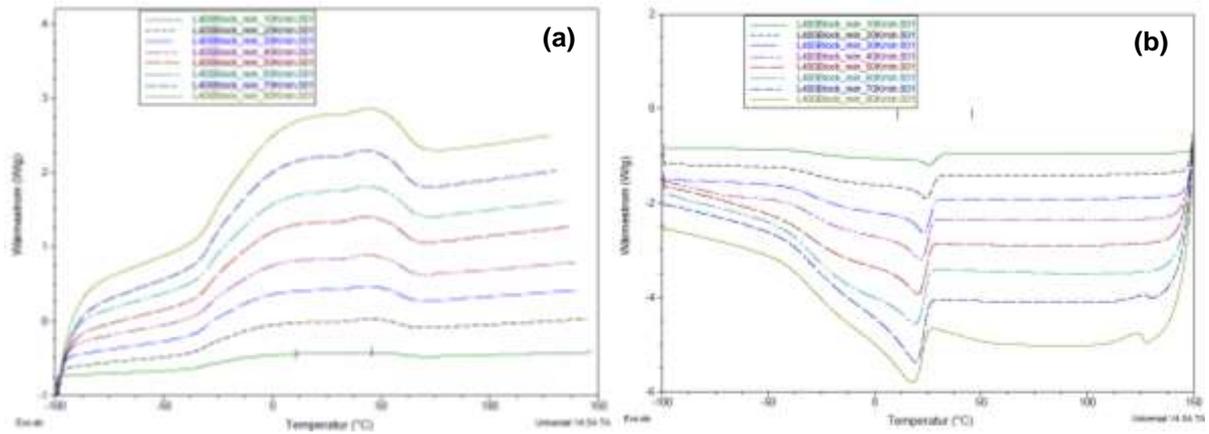
L400, 30 K/min, 2. Aufheizung



L500, 30 K/min, 2. Aufheizung



EVM, 50 K/min, 2. Aufheizung



EVM, Heiz-/ Kühlratenvariation, jeweils 2. Aufheizung (a) und Kühlkurve (b)

B Flash-DSC-Ergebnisse

a) Geschwindigkeiten bei der Variation der Kühl- und Heizraten

Methode 1 (alt)				Methode 2 (neu)			
Heizraten [K/s] nach Abkühlen mit -100 oder -4000 K/s	Kühlraten [-K/s] nach Aufheizen mit 100 K/s		Proben	Heizraten [K/s] nach Abkühlen mit -100 oder -4000 K/s	Kühlraten [-K/s] nach Aufheizen mit 100 K/s		Proben
5	5	130	PLLA	5	5	200	BR
10	10	150		10	10	225	CR
20	15	170		20	20	250	alle EPDMs
50	20	190		50	30	275	alle EPDMs
100	25	210		100	40	300	Escorene
200	30	230		200	50	350	L450
500	35	250		500	60	400	L500 (A)
1000	40	275		1000	70	450	L400P0,1I
2000	45	300		2000	80	500	L400P
5000	50	350		4000	90	750	L400P5PVAc
10000	60	400		6000	100	1000	alle L400 (2)
20000	70	450			120	1500	L400 (A)
30000	80	500			140	2000	alle L400 (L)
	90	1000		160	3000	und deren	
	100	2000		180	4000	Mischungen	
	115	4000					

b) Peaktemperaturen in Abhängigkeit von der Kühlrate (Datenpunkte)

Abb.	4.4						4.9		4.21		
Probe	EPM 302 2466 8	EPM 287 2533 6	EPM 305 2545 1	EPD M 70 2517 9	Kelta n 8570 2540 0	EPD M 60 2518 0	EPM 287 2534 5	EPM 305 2545 2	Escor ene UL12 530 2539 3	Escor ene UL05 540 2545 4	L400 (2) 2539 2
Kühlrate	T_c	T_c	T_c	T_c	T_c	T_c	T_c	T_c	T_c	T_c	T_c
5	53,66	43,89	---	26,67	24,83	---	48,20	31,56	41,27	23,50	32,55
10	52,14	43,22	29,08	24,90	23,66	6,49	46,73	31,19	39,50	21,78	29,98
20	50,67	40,91	28,26	23,35	22,21	2,83	45,55	29,40	37,55	20,34	27,93
30	49,80	40,10	27,11	22,59	21,36	2,88	44,54	28,38	36,45	18,73	26,37
40	48,94	39,65	26,46	22,07	20,76	1,28	43,84	28,34	35,70	17,61	25,60
50	48,41	38,99	26,17	21,33	20,09	0,24	43,09	27,42	35,12	16,76	25,20
60	48,06	38,62	25,63	20,91	19,79	0,58	42,28	26,35	34,46	16,27	24,36
70	47,54	37,99	24,95	20,48	19,12	-0,36	41,56	26,63	33,91	15,99	23,96
80	47,13	37,67	24,93	19,66	18,75	-1,19	41,03	26,05	33,65	15,56	23,72
90	46,76	37,20	24,03	19,64	18,62	-0,14	40,08	25,11	33,13	14,85	23,39
100	46,45	37,03	24,20	19,42	18,29	-1,36	40,02	25,00	32,81	14,50	23,09
120	46,01	36,62	23,76	18,73	17,63	-1,76	39,02	24,12	32,40	13,68	21,83
140	45,43	36,44	23,40	17,76	17,09	-2,45	38,82	23,54	31,80	13,88	21,14
160	45,12	35,49	22,84	17,57	16,59	-3,67	37,73	23,15	31,32	12,91	21,38
180	44,68	35,29	22,31	17,11	16,01	-3,36	37,27	22,13	31,13	12,95	20,68
200	44,41	35,00	21,96	17,00	15,55	-5,11	36,83	21,69	30,56	12,02	20,22
225	43,98	34,35	21,15	16,26	15,11	-4,79	35,92	21,16	30,28	10,88	19,94
250	43,65	33,89	20,92	15,99	14,65	-5,27	35,68	20,24	30,04	10,35	19,08
275	43,32	33,97	20,24	15,25	14,04	-6,14	35,25	19,84	29,66	10,49	19,06
300	43,01	33,43	19,97	15,28	14,06	-6,66	34,94	18,78	29,12	10,19	18,4
350	42,47	33,06	19,01	14,24	13,31	-6,92	34,13	18,13	28,77	9,88	18,12
400	41,91	32,39	18,27	13,50	12,24	-8,57	33,02	16,19	28,06	9,67	17,33
450	41,44	31,99	17,94	12,75	11,97	-8,47	31,88	15,75	27,56	9,13	16,40
500	40,95	31,36	16,96	12,20	10,90	-9,74	31,25	15,04	27,27	8,34	16,07
750	38,84	29,28	13,64	10,03	8,29	-12,6	28,15	10,36	25,60	6,38	14,59
1000	36,99	27,56	10,73	6,82	6,29	-15,7	24,35	5,19	24,35	4,14	12,49
1500	33,45	24,89	4,99	3,29	2,65	-19,6	17,13	-2,4	22,35	2,10	10,74
2000	29,69	21,89	0,75	0,26	-0,84	-24,7	10,98	-11,4	20,91	0,25	9,01
3000	22,80	16,77	-12,1	-6,03	-6,25	-25,8	-1,52	-19,5	18,54	-1,82	5,42
4000	17,46	10,51					-4,57				6,90

Abb.	4.21					4.29			4.30		
Probe	L400 (A) 2528 0	L400 (L) 2517 7	L400 (L) 2534 3	L450 (A) 2527 7	L500 (A) 2527 5	L400 P 0,11 2178 0	L400 P 2539 9	L400 P5P VAc 2539 8	L400 (2) gew/ gew 2466 4	L400 (2) gew/ gew. 2545 5	L400 (2) gew. 2467 1
Kühlrate	T_c	T_c	T_c	T_c	T_c	T_c	T_c	T_c	T_c	T_c	T_c
5	34,01	25,61	---	23,33	---	35,08	32,36	32,81	32,88	33,30	32,97
10	32,29	22,99	---	21,47	13,05	33,21	30,99	30,99	30,75	30,79	31,77
20	29,96	20,87	---	19,37	13,16	30,66	29,20	29,42	28,62	28,55	30,14
30	29,11	19,76	19,83	18,25	9,64	29,70	27,58	28,19	27,18	27,55	28,78
40	28,21	18,66	18,63	28,22	8,10	28,63	27,01	27,26	26,67	26,81	28,00
50	27,71	17,92	17,69	16,08	9,18	28,03	26,56	26,36	25,68	26,01	27,24
60	27,12	17,05	17,45	15,69	8,02	27,22	25,99	25,69	25,29	25,45	26,67
70	26,55	16,76	17,16	15,6	6,22	26,65	25,30	25,44	24,48	24,38	26,02
80	26,52	15,73	16,10	14,25	4,65	26,23	25,09	24,44	23,98	24,36	25,91
90	25,83	15,49	15,91	14,01	5,10	25,95	24,48	24,48	23,87	24,21	25,59
100	25,39	16,01	15,79	13,87	4,87	25,73	24,40	24,10	23,42	23,29	25,22
120	24,71	14,30	14,26	12,92	4,06	25,11	23,27	23,64	22,70	22,79	24,14
140	24,37	14,03	13,30	11,46	2,94	24,83	22,41	22,98	22,43	22,83	24,12
160	23,79	12,93	13,38	11,60	2,82	23,83	22,19	22,51	21,41	22,02	23,50
180	23,21	13,69	12,57	10,76	3,04	23,24	22,12	21,77	20,89	21,4	22,69
200	23,27	12,54	12,20	10,22	3,35	23,29	21,69	22,02	20,82	20,85	23,02
225	22,53	12,24	11,34	9,84	1,60	22,51	20,94	21,50	20,36	20,59	22,55
250	22,36	11,84	11,93	9,59	1,27	21,71	20,86	21,05	19,44	20,36	21,43
275	22,04	10,90	10,04	8,19	2,07	21,34	20,8	20,26	19,34	19,86	21,28
300	21,31	10,82	10,39	8,09	1,70	21,59	20,29	19,97	19,00	19,51	20,50
350	21,31	9,49	8,89	7,47	1,20	20,37	19,70	19,53	18,23	18,58	20,35
400	20,14	9,18	9,10	6,53	1,15	19,86	18,70	19,38	17,73	18,77	19,68
450	19,92	7,86	7,60	6,46	0,99	19,51	18,16	18,49	16,8	17,27	19,39
500	19,1	7,74	7,76	5,22	-0,05	18,92	17,79	17,83	16,71	17,44	18,52
750	16,77	5,00	4,74	3,51	-0,05	16,91	15,72	15,80	14,56	15,34	16,64
1000	15,19	3,51	3,16	2,51	0,35	15,57	14,08	15,09	12,64	13,79	15,09
1500	12,67	0,39	1,25	0,12	0,45	13,23	12,36	12,53	9,44	12,08	12,35
2000	10,78	-1,72	-1,9	-3,79	-0,56	11,87	10,77	10,6	7,04	9,81	11,14
3000	7,28	-6,04	-6,09	-1,6		8,98	7,75	6,82	4,50	6,76	7,04
4000							5,91	7,07			

Abb.	4.31					4.21		4.28	4.55	4.22	
Pro- be	L400 (L) 0,1l 2518 3	L400 (L) 0,5l 2545 8	L400 (L) 1l 2545 7	L400 (L) 1S 2178 2	Pro- be	L400 (1) 2466 3	L500 2466 2	L500 P 0,1l 2544 6	UHM WPE 2527 3	Pro- be	L400 (L) (DSC)
Kühl- rate	T_c	T_c	T_c	T_c	Kühl- rate	T_c	T_c	T_c	T_c	Kühl- rate	T_c
5	25,78	25,59	25,54	28,52	5	26,16	---	---	108,5	0,167	25,57
10	23,99	22,46	24,07	27,20	10	24,54	---	---	106,5	0,333	24,15
20	22,23	20,51	21,90	24,28	15	23,46	8,21	---	105,1	0,5	23,16
30	20,64	19,79	20,34	22,23	20	22,36	13,96	11,77	104,3	0,667	21,60
40	19,74	18,75	18,88	21,52	25	21,80	13,43	14,71	103,6	0,833	20,22
50	19,02	17,79	18,99	20,63	30	20,99	11,35	8,74	103,0	1	18,96
60	18,26	17,75	17,03	20,07	35	20,95	10,43	8,73	102,4	1,167	19,20
70	17,75	17,16	16,74	19,37	40	20,11	9,16	9,62	102,1	1,333	17,43
80	17,09	16,58	16,75	19,19	45	19,75	9,06	8,82	101,4		
90	16,75	15,73	15,82	18,39	50	19,67	7,56	7,68	101,1		
100	15,81	15,58	16,08	18,83	60	19,04	5,83	7,48	100,6	4.55	
120	15,61	14,62	14,50	17,31	70	18,32	5,29	7,36	99,93	Kühl- rate	UHM WPE
140	15,15	14,28	14,00	16,57	80	17,74	5,09	7,54	99,31		T_c
160	13,89	13,85	13,37	17,11	90	17,35	5,2	8,05	98,85		
180	13,51	12,75	13,11	15,51	100	17,41	4,61	8,38	98,5	0,5	113,3
200	13,31	12,58	13,27	15,12	115	16,44	2,3	5,84	97,88	1	111,9
225	12,79	11,97	12,41	12,29	130	16,22	1,53	4,89	97,22	1,5	111,1
250	12,66	11,9	12,16	14,47	150	15,45	1,36	5,69	96,44	2	110,7
275	11,67	11,38	11,83	14,17	170	15,26	2,18	4,37	95,97	2,5	110,2
300	11,15	10,77	10,3	13,81	190	14,65	1,17	4,56	95,15	3	109,9
350	10,78	9,9	10,37	13,02	210	14,46	1,20	3,00	94,72	3,5	109,5
400	9,54	9,94	9,31	12,29	230	14,41	1,38	3,9	94,06	4	109,1
450	9,3	8,94	9,35	12,7	250	13,73	1,77	3,6	93,45	4,5	108,6
500	8,48	8,67	8,79	12,09	275	13,75	-0,04	3,89	93,11	DSC	
750	5,68	7,11	6,31	9,81	300	13,81	0,76	3,72	92,54	0,167	121
1000	4,3	5,32	4,75	8,31	350	12,82	1,85	2,49	91,63		
1500	1,13	2,09	3,32	6,07	400	11,86	0,68	3,72	90,68		
2000	-2,1	0,86	0,29	5,49	450	11,32	2,11	2,19	89,97		
3000	-6,72	-1,52	-3,05	2,32	500	10,83	0,49	1,34	89,31		
					1000	7,16	-2,70	-2,80	83,61		
					2000	3,89	-1,90	-5,24	76,73		
					4000				68,27		
					6000				67,10		
					10000				67,09		

Abb.	4.31				Abb.	4.31			
Probe	L400 (L) 5T 2527 2	L400 (L) 5T 2527 6	L400 (L) 10I 2177 6	L400 (L) 1S 2178 3	Probe	L400 (L) 5T 2527 2	L400 (L) 5T 2527 6	L400 (L) 10I 2177 6	L400 (L) 1S 2178 3
	Kühlrate	T_c	T_c	T_c		T_c	Kühlrate	T_c	T_c
5	---	25,55	27,62	26,88	200	13,97	13,30	15,36	15,02
10	23,07	24,18	26,11	25,51	225	13,24	12,79	14,86	14,21
20	22,00	21,59	24,00	23,38	250	13,21	12,69	14,81	13,89
30	21,03	20,11	22,75	21,46	275	12,71	12,45	14,28	13,35
40	20,04	19,48	22,12	21,04	300	12,22	11,97	13,96	13,48
50	19,25	18,7	21,28	20,39	350	11,17	10,62	13,01	12,01
60	18,54	17,94	20,55	19,54	400	10,35	10	13,12	12,25
70	17,72	17,1	20,07	18,95	450	10,79	9,5	11,88	11,22
80	17,39	17,08	19,67	18,88	500	9,64	9,15	11,07	10,63
90	17,13	16,38	19,02	18,66	750	7,57	7,22	8,78	9,24
100	16,19	16,4	18,93	17,54	1000	6,12	5,35	7,81	7,26
120	15,47	15,48	17,79	17,32	1500	5,07	3,47	4,27	5,26
140	14,85	14,99	17,40	16,15	2000	3,23	0,68	1,09	2,84
160	14,35	14,51	16,15	16,31	3000	1,5	-0,95	-0,09	2,98
180	14,38	13,85	15,51	15,51					

c) Peaktemperaturen in Abhängigkeit von der Heizrate (Datenpunkte)

Abb.	4.4									
Probe	EPM 302 24668		EPM 287 25336		EPM 305 25451		EPDM 70 25179		Keltan 8570 25400	
	Heizrate	T_m		T_m		T_m		T_m		T_m
	-100	-4000	-100	-4000	-100	-4000	-100	-4000	-100	-4000
10	67,76	68,66	---	---	40,88	42,7	35,89	35,09	37,75	37,17
20	67,05	66,48	---	---	41,37	40,6	36,87	35,49	37,04	37,52
50	66,53	67,28	54,65	54,35	40,76	42,77	34,81	34,66	36,34	35,74
100	66,44	66,43	53,71	54,42	40,67	40,67	35,17	34,78	35,56	36,41
200	66,41	66,59	53,8	55,17	39,27	41,99	35,26	35,37	35,75	34,6
500	67,2	67,51	55,03	55,79	41,53	44,19	34,88	35,69	33,91	35,42
1000	67,4	68,8	56,78	57,89	45,83	49,66	37,02	36,74	36,4	36,6
2000	70,29	70,89	61,29	61,69	60,05	61,88	39,82	39,24	38,99	38,39
4000	79,49	79,49	69,1	68,7			45,81	42,61	43,75	42,15
6000	91,91	90,68	76,89	75,69			54,61	54,02	50,93	48,51
8000			85,51	83,89						
10000			92,52	90,51						

Abb.	4.4			4.9				4.24, 4.26		
Probe	EPDM 60 25180			EPM 287 25345		EPM 305 25452		Escorene UL05540 25454		
Heiz-rate	T_m		T_c	T_m		T_m		T_m		T_c
	-100	-4000	-4000	-100	-4000	-100	-4000	-100	-4000	-4000
10	---	---	---	---	---	43,2	45,4	---	---	---
20	18,54	15,5	-34,1	60,93	60,12	41,58	43,17	---	32,57	-15,6
50	14,69	13,79	-28,9	61,11	61,21	40,62	43,47	38,76	32,61	-14,81
100	12,65	11,95	-28,1	60,32	60,82	43,49	45,89	36,38	33,57	-13,86
200	11,53	11,9	-24,7	60,14	61,44	43,72	46,29	36,15	34,8	-10,75
500	12,54	13,35	-19,2	62,8	64,45	47,61	51,22	30,78	33,68	-7,46
1000	15,96	14,47		69,11	71,81	57,28	58,88	27,7	33,22	-4,61
2000	18,55	18,74		80,95	81,15	73,73	75,73	29,59	32,59	1,84
4000	28,94	32,55		105,24	105,65			32,93	33,32	
6000								35,28	33,43	

Abb.	4.26		4.24, 4.26								
Probe	Escorene UL 12530 25393		L400 (1) 24663			L400 (2) 25392			L400 (A) 25280		
Heiz-rate	T_m		T_m		T_c	T_m		T_c	T_m		T_c
	-100	-4000	-100	-4000	-4000	-100	-4000	-4000	-100	-4000	-4000
10	56,12	58,32	---	---	---	---	---	---	---	---	---
20	57,54	56,99	---	---	---	---	---	---	---	---	---
50	57,35	55,45	44,68	43,52	-17,2	50,54	53,79	-11,2	51,89	51,95	-10,4
100	57,81	54,91	53,79	41,48	-15,6	47,29	44,08	-8,59	49,09	46,58	-6,38
200	58,09	55,36	43,02	41,42	-12,6	44,71	41,96	-6,62	47,88	46,13	-4,15
500	55,78	54,73	39,1	37,34	-6,99	38,22	35,96	-3,67	41,08	45	0,28
1000	56,28	53,37	32,22	37,83	-6,78	32,5	41,32	-2,02	37,21	44,15	0,45
2000	49,24	53,26	30,8	35,01		37	40,6		40	45,02	
4000	53,02	52,21	5000 33,35	5000 33,31		40,15	40,95		44,18	45,78	
6000	53,96	52,15				42,49	41,27		46,72	44,9	
8000	54,92	51,68				45,24	41,2		48,48	45,24	
10000	55,29	51,25	32,36	29,16		46,23	41,16		50,27	46,22	
15000	57,87	51,81				50,31	44,25		54,87	48,81	
20000	59,62	51,55				53,57					
30000	66,52	57,48									

Abb.	4.24, 4,26								
Probe	L400 (L) 25177			L400 (L) 25343			L450 (A) 25277		
Heiz- rate	T_m		T_c	T_m		T_c	T_m		T_c
	-100	-4000	-4000	-100	-4000	-4000	-100	-4000	-4000
10	52,22	46,92	-18,16	30,76	34,67	0,018	---	---	---
20	46,35	42,17	-16,88	31,09	31,73	-1,27	---	---	---
50	41,12	38,85	-14,22	33,2	32,64	-5,55	37,44	34,89	-8,81
100	38,88	36,58	-11,12	35,16	34,06	-6,19	37,75	32,33	-6,8
200	38,77	35,88	-7,24	36,05	33,26	-5,96	31,45	33,98	-4,32
500	30,37	35,63	-4,43	31,11	34,41	-4,22	21,42	29,74	-2,58
1000	30,91	36,43	0,32	28,07	37,01	-1,13	23,46	33,9	-0,32
2000	33,4	37,62	4,64	32,37	38,19	7,99	27,35	36,79	5,88
4000	38,96	40,18		39,73	39,73		34,11	38,14	
6000	41,29	41,33		43,08	43,06		37,66	43,09	
8000							41,23		
10000							45,23		

Abb.	4.24, 4,26						4.28		
Probe	L500 24662			L500 (A) 25275			L500P0,1/ 25446		
Heiz- rate	T_m		T_c	T_m		T_c	T_m		T_c
	-100	-4000	-4000	-100	-4000	-4000	-100	-4000	-4000
50	36,38	28,82	-6,76	25,37	21,11	-8,34	34,38	27,11	-9,32
100	34,57	32,34	-6,76	27,03	23,53	-7,39	29,12	26,82	-7,58
200	31,78	30,97	-4,68	25,39	25,66	-4,46	27,59	24,64	-1,57
500	25,63	30,44	0,64	18,86	28,19	0,074	19,02	28,23	0,37
1000	20,94	29,17	1,38	14,83	30,38		14,72	25,45	5,15
2000	20,9			18,69	29,55		21,31		
4000				22,41					
6000				24,32					
8000				25,04					
10000	22,13			27,03			28,21		
20000	33,76			35,17					

Abb.	4.29								
Probe	L400P 25399			L400P0,1I 21780			L400P5PVAc 25398		
Heiz- rate	T_m		T_c	T_m		T_c	T_m		T_c
	-100	-4000	-4000	-100	-4000	-4000	-100	-4000	-4000
20	---	---	---	---	58,17	-7,95	---	---	---
50	50,28	51,39	-12,16	56,21	56,2	-7,81	51,04	49,03	-14,6
100	49,47	46,38	-7,78	53,71	52,51	-5,91	50,7	46,49	-10,3
200	49,07	43,61	-2,67	48,9	47,77	-1,91	43,75	44,49	-2,46
500	39,23	39,93	-4,62	47,51	45,71	4,26	34,77	39,23	-0,47
1000	36,91	41,52	1,39	40,03	46,96	5,22	34,2	42,23	1,03
2000	38,99	42,21	5,14	41,22	45,84		37,59	42,21	
4000	40,53	41,74		43,79	45		41,76	42,55	
6000	42,45	41,24		44,34	44,34		43,68	42,47	
8000	43,59	41,17		45,3	42,88		44,42	41,99	
10000	44,16	41,13		47,31	42,25		45,2	41,16	
15000	45,72	41,18		50,44			47,28	42,72	
20000	49,47	43,43					49,54		
30000	57,38								

Abb.	4.30								
Probe	L400 (2) gew/gew.24664			L400 (2) gew/gew. 25455			L400 (2) gew.24571		
Heiz- rate	T_m		T_c	T_m		T_c	T_m		T_c
	-100	-4000	-4000	-100	-4000	-4000	-100	-4000	-4000
50	52,1	49,34	-8,74	50,29	53,39	-10,62	57,46	57,81	---
100	47,31	46,7	-7,74	49,09	49,19	-9,18	49,1	51,82	-9,33
200	43,93	43,9	-6,38	48,77	46,16	-4,99	51,11	47,09	-5,48
500	39,2	42,05	-4,18	45	44,74	-1,97	46,21	45,96	-0,78
1000	37,43	42,54	4,61	35,5	43,23	3,49	40,13	42,25	3,43
2000	40,43	43,84		39,2	42,81		41,23	43,85	
4000	43,81	45,01		41,34	42,16		42,6	43,81	
6000	46,77	46,15		42,49	42,47		44,36	43,15	
8000	49,35	46,91		44,44	42,00		45,32	42,9	
10000	51,35	48,3		45,21	41,16		46,32	43,29	
15000	56,48			50,31	45,75		48,95	44,4	
20000				55,59			51,74		
30000							60,72		

Abb.	4.31								
Probe	<i>L400 (L)0,1I 25183</i>			<i>L400 (L)0,5I 25485</i>			<i>L400 (L) 1I 25457</i>		
Heiz- rate	T_m		T_c	T_m		T_c	T_m		T_c
	-100	-4000	-4000	-100	-4000	-4000	-100	-4000	-4000
10	42,93	38,69	---	---	---	---	---	---	---
20	46,66	41,54	-12,67	28,69	26,24	-14,8	---	---	-16,3
50	40,32	39,82	-11,99	39,55	32,64	-12,9	---	---	-13,1
100	39,78	36,27	-10,29	37,26	34,55	-10,8	44,48	44,38	-8,1
200	38,6	38,53	-6,5	33,82	35,38	-7,24	41,68	38,37	-6,34
500	35,12	36,78	-4,13	27,44	33,66	-4,97	35,17	35,37	-1,96
1000	32,8	38,62	-1,13	27,78	35,09	-0,62	30,28	36,9	3,13
2000	36,19	40,62		30,36	34,77	7,29	32,36	36,38	6,16
4000	41,76	42,58		34,91	36,5		35,32	36,52	
6000	46,11	46,13		37,04	37,01		37,65	37,64	
8000	50,09	50,11							
10000	55,29								

Abb.	4.31								
Probe	<i>L400 (L)10I 21776</i>			<i>L400 (L)1S 21782</i>			<i>L400 (L)1S 21783</i>		
Heiz- rate	T_m		T_c	T_m		T_c	T_m		T_c
	-100	-4000	-4000	-100	-4000	-4000	-100	-4000	-4000
20	46,98	42,3	-14,19	---	---	-15,4	43,6	43,26	---
50	42,13	35,41	-9,19	---	32,26	-11,3	42,03	40,03	-12,86
100	41,48	33,88	-8,3	37,68	33,88	-8,48	43,59	41,6	-9,37
200	38,78	35,81	-4,4	36,46	35,89	-6,36	39,31	36,69	-6,26
500	30,03	37,79	-0,0235	30,43	38,19	-1,45	33,98	37,69	-1,17
1000	33,11	39,43	2,72	30,51	37,73	2,73	31,91	37,13	-0,0088
2000	36,01	40,62	9,71	32,59	38,21	5,37	31,8	37,22	3,23
4000	40,58	41,38		35,76	36,56		36,17	38,19	
6000	44,35	43,13		36,51	36,5		37,73	37,72	
8000	46,93	45,3		37,27	35,65		38,9	37,29	
10000	50,35	50,33		38,27	36,25		41,32	37,27	
15000				41,44			44,48		
20000				43,75			49,82		

Abb.	4.31						4.51		4.54	4.55	
Probe	L400 (L)5T 25272			L400 (L)5T 25276			PLLA 21778			UHMWPE 25273	
Heiz- rate	T_m		T_c	T_m		T_c	T_g		T_m	T_m	
	-100	-4000	-4000	-100	-4000	-4000	-100	-4000		-100	-4000
10	---	---	---	---	---	---	---	---	---	118,55	118,55
20	---	---	---	49,36	---	-14,2	70,22	59,64	---	117,64	117,96
50	---	43,32	-12,86	39,51	32,79	-10,6	60,54	73,58	148,82	117,08	117,37
100	42,87	43,28	-9,37	38,97	32,36	-10,2	76,94	76,14	149,03	116,94	117,24
200	42,25	32,06	-6,26	36,23	32,75	-6,93	76,65	79,83	---	117,07	117,13
500	26,03	32,06	-1,17	26,45	32,77	-3,9	80,53	79,38	152,89	117,77	117,46
1000	25,06	31,9	-0,009	29	34,71	2,94	83,14	82,93	156,37	119,12	118,32
2000	28,34	33,78	3,23	31,98	36,8	5,93	87,15	85,75	161,00	121,44	120,43
4000	31,69	34,91		35,35	36,15		5000	5000	167,91	5000	5000
6000	33,4	34,02		37,08	37,08				93,29		
8000	35,55	33,14		40,47	38,03				164,53		
10000	37,12	33,1		42,26	39,22		DSC		5000	DSC	
15000	41,22			48,9			0,167	59	172,46	0,167	132
20000	47,51										

d) Einzelmesswerte der isothermen Messungen

Abb.	4.14																		
	EPM 302 24668					EPDM 70 25179						EPDM 60 25180							
Probe	T_{Iso}	t_{Iso}	1	2	3	Stabw	T_{Iso}	t_{Iso}	1	2	3	Stabw	T_{Iso}	t_{Iso}	1	2	3	Stabw	
61	1,89	2,04	1,83	1,80	0,1308	31	0,71	0,71					10	0,1500	0,1700	0,1400	0,1400	0,0173	
60	1,03	1,07	0,96	1,06	0,0608	30	0,35	0,43	0,30	0,32	0,0700		90	0,1333	0,1300	0,1400	0,1300	0,0058	
59	0,56	0,56	0,55	0,58	0,0153	29	0,197	0,21	0,22	0,16	0,0321		8	0,1267	0,1300	0,1300	0,1200	0,0058	
58	0,32	0,31	0,34	0,32	0,0153	28	0,14	0,13	0,14	0,15	0,0100		7	0,1067	0,1100	0,1000	0,1100	0,0058	
57	0,17	0,17	0,17	0,16	0,0058	27	0,0958	0,0957	0,10	0,0917	0,0042		6	0,0986	0,0957	0,1000	0,1000	0,0025	
56	0,0995	0,10	0,0984	0,10	0,0009	26	0,0727	0,0750	0,0671	0,0760	0,0049		5	0,0862	0,0827	0,0897	0,0861	0,0035	
55	0,0655	0,0660	0,0674	0,0630	0,0022	25	0,0522	0,0492	0,0534	0,0541	0,0027		4	0,0838	0,0782	0,0872	0,0861	0,0049	
54	0,0439	0,0439	0,0434	0,0445	0,0006	24	0,0395	0,0355	0,0412	0,0419	0,0035		3	0,0769	0,0748	0,0791	0,0768	0,0022	
53	0,0317	0,0324	0,0319	0,0309	0,0008	23	0,0298	0,0290	0,0295	0,0310	0,0010		2	0,0717	0,0754	0,0666	0,0730	0,0045	
52	0,0254	0,0251	0,0255	0,0255	0,0002	22	0,0228	0,0228	0,0225	0,0230	0,0003		1	0,0561	0,0574	0,0547	---	0,0019	
51	0,0200	0,0201	0,0199	0,0199	0,0001														
50	0,0162	0,0163	0,0162	0,0161	0,0001														
49	0,0134	0,0135	0,0134	0,0134	0,0001														
48	0,0113	0,0113	0,0112	0,0113	0,0001														
47	0,0095	0,0095	0,0095	0,0095	0,0000														

Abb.	4.41																
Probe	<i>Escorene UL12530 25393</i>					<i>Escorene UL05540 25454</i>						<i>L400 (1) 24663</i>					
T_{ISO}	t_{ISO}	1	2	3	Stabw	T_{ISO}	t_{ISO}	1	2	3	Stabw	T_{ISO}	t_{ISO}	1	2	3	Stabw
48	2,1300	2,04	2,22	---	0,1273	30	1,6800	1,68	1,69	1,67	0,0100	27	0,1867	0,1900	0,1600	0,2100	0,0252
47	1,9500	1,6900	2,26	1,9	0,2883	29	1,4033	1,3600	1,44	1,41	0,0404	25	0,0972	0,0893	0,1100	0,0924	0,0112
46	1,3333	1,2400	1,3600	1,4000	0,0833	28	0,9600	0,9500	1,0300	0,9000	0,0656	23	0,0611	0,0644	0,0592	0,0596	0,0029
45	0,8933	0,8100	0,9600	0,9100	0,0764	27	0,6667	0,7100	0,6200	0,6700	0,0451	21	0,0375	0,0358	0,0362	0,0404	0,0025
44	0,5933	0,6000	0,5900	0,5900	0,0058	26	0,3800	0,4400	0,3400	0,3600	0,0529	19	0,0236	0,0227	0,0251	0,0229	0,0013
43	0,3800	0,3800	0,3800	0,3800	0,0000	25	0,2500	0,2500	0,2400	0,2600	0,0100	17	0,0177	0,0164	0,0189	0,0179	0,0013
42	0,2633	0,2600	0,2600	0,2700	0,0058	24	0,1367	0,1300	0,1200	0,1600	0,0208						
41	0,1767	0,1800	0,1800	0,1700	0,0058	23	0,0995	0,0998	0,0989	0,0997	0,0005						
40	0,1233	0,1200	0,1200	0,1300	0,0058	22	0,0761	0,0808	0,0717	0,0759	0,0046						
39	0,0840	0,0851	0,0843	0,0825	0,0013	21	0,0611	0,0591	0,0639	0,0604	0,0025						
38	0,0575	0,0568	0,0589	0,0568	0,0012	20	0,0523	0,0529	0,0510	0,0530	0,0011						
37	0,0378	0,0379	0,0384	0,0370	0,0007	19	0,0451	0,0424	0,0473	0,0456	0,0025						
36	0,0293	0,0296	0,0293	0,0291	0,0003	18	0,0355	0,0312	0,0379	0,0374	0,0037						
35	0,0203	0,0210	0,0201	0,0198	0,0006	17	0,0289	0,0269	0,0308	0,0289	0,0020						
34	0,0157	0,0181	0,0144	0,0147	0,0021	16	0,0253	0,0262	0,0268	0,0228	0,0022						
33	0,0125	0,0130	0,0121	0,0124	0,0005	15	0,0202	0,0196	0,0211	0,0198	0,0008						
32	0,0096	0,0096	0,0096	0,0095	0,0001	14	0,0182	0,0179	0,0175	0,0191	0,0008						
31	0,0072	0,0072	---	---	---	13	0,0165	0,0175	0,0164	0,0155	0,0010						
						12	0,0144	0,0142	0,0154	0,0135	0,0010						

Abb.	4.41																
Probe	<i>L400 (2) 25392</i>					<i>L400 (A) 25280</i>						<i>L400 (L) 25177</i>		<i>L450 (A) 25277</i>		<i>L500 (A) 25275</i>	
<i>T_{ISO}</i>	<i>t_{ISO}</i>	1	2	3	<i>Stabw</i>	<i>T_{ISO}</i>	<i>t_{ISO}</i>	1	2	3	<i>Stabw</i>	<i>T_{ISO}</i>	<i>t_{ISO}</i>	<i>T_{ISO}</i>	<i>t_{ISO}</i>	<i>T_{ISO}</i>	<i>t_{ISO}</i>
37	1,7800	1,93	---	1,63	0,2121	38	0,9133	0,93	0,85	0,96	0,0569	30	1,1400	24	0,1900	23	0,0592
35	0,5667	0,5600	0,5600	0,5800	0,0115	37	0,5267	0,5	0,49	0,59	0,0551	29	0,4800	22	0,1400	21	0,0553
33	0,2733	0,2900	0,2700	0,2600	0,0153	36	0,3367	0,34	0,32	0,35	0,0153	28	0,3900	21	0,1300	19	0,0400
31	0,1236	0,1400	0,1400	0,0907	0,0285	35	0,2600	0,27	0,25	0,26	0,0100	27	0,2400	20	0,1000	17	0,0457
29	0,0546	0,0670	0,0498	0,0470	0,0108	34	0,1633	0,17	0,16	0,16	0,0058	26	0,1100	19	0,0209	15	0,0479
27	0,0369	0,0407	0,0353	0,0346	0,0033	33	0,1233	0,12	0,13	0,12	0,0058	25	0,0680	18	0,0186	13	0,0442
25	0,0239	0,0284	0,0209	0,0224	0,0040	32	0,0860	0,0873	0,084	0,0868	0,0018	24	0,0648	17	0,0197	11	0,0505
23	0,0167	0,0185	0,0161	0,0156	0,0016	31	0,0671	0,0668	0,0682	0,0663	0,0010	23	0,0546	16	0,0194	9	0,0342
21	0,0111	0,0130	0,0104	0,0100	0,0016	30	0,0517	0,0514	0,0525	0,0512	0,0007	22	0,0532	15	0,0182	7	0,0399
						29	0,0394	0,0373	0,0405	0,0404	0,0018	21	0,0433	14	0,0186	5	0,0381
						28	0,0319	0,0332	0,0309	0,0316	0,0012	20	0,0364	13	0,0180		
						27	0,0238	0,0241	0,0232	0,0242	0,0006	19	0,0353	12	0,0173		
						26	0,0192	0,0192	0,0193	0,0191	0,0001	18	0,0277	11	0,0153		
						25	0,0167	0,0159	0,0178	0,0165	0,0010	17	0,0273	10	0,0158		
						24	0,0147	0,0144	0,0153	0,0145	0,0005	16	0,0213				

Anhang

Abb.	4.41											4.42					
Probe	L400 (L) 25343					L500 24662						L400 (L)0,1l 25183				L400 (L)10l 21781	
T_{ISO}	t_{ISO}	1	2	3	Stabw	T_{ISO}	t_{ISO}	1	2	3	Stabw	T_{ISO}	t_{ISO}	T_{ISO}	t_{ISO}	T_{ISO}	t_{ISO}
29	0,8467	0,7900	0,9600	0,7900	0,0981	21	0,1933	0,1900	0,1900	0,2000	0,0058	30	0,7700	-3	0,0332	30	0,32
27	0,2700	0,2700	0,2700	0,2700	0,0000	19	0,1467	0,1500	0,1500	0,1400	0,0058	29	0,4800	-4	0,0360	28	0,18
25	0,0699	0,0734	0,0682	0,0682	0,0030	17	0,1267	0,1300	0,1300	0,1200	0,0058	28	0,2900	-5	0,0358	26	0,13
23	0,0615	0,0619	0,0613	0,0613	0,0003	15	0,1167	0,1200	0,1200	0,1100	0,0058	27	0,1900	-7	0,0411	24	0,0998
21	0,0484	0,0487	0,0482	0,0484	0,0003	13	0,0913	0,1000	0,0813	0,0925	0,0094	26	0,1300	-9	0,0549	22	0,0890
19	0,0368	0,0368	0,0353	0,0382	0,0015	11	0,0850	0,0881	0,0845	0,0825	0,0028	25	0,1200	-11	0,0568	20	0,0796
17	0,0273	0,0269	0,0273	0,0276	0,0004	9	0,0825	0,0805	0,0839	0,0831	0,0018	24	0,0943	-13	0,0696	19	0,0795
15	0,0195	0,0195	0,0197	0,0192	0,0003	7	0,0629	0,0646	0,0585	0,0655	0,0038	23	0,0795	-15	0,0724	18	0,0740
						5	0,0621	0,0572	0,0640	0,0651	0,0043	22	0,0631	-17	0,0750	17	0,0763
						3	0,0619	0,0653	0,0560	0,0643	0,0051	21	0,0537	-19	0,0877	16	0,0799
Abb.	4.43					1	0,0602	0,0548	0,0651	0,0606	0,0052	20	0,0518	-21	0,0949	15	0,0772
Probe	L500P0,1l 25446											19	0,0374	-23	0,0961	14	0,0802
T_{ISO}	t_{ISO}	1	2	3	Stabw							18	0,0285	-25	0,1100	13	0,0822
31	0,0330	0,0341	0,0348	0,03	0,0026							17	0,0269	-35	0,1300	12	0,0805
27	0,0307	0,0293	0,0342	0,0286	0,0031							16	0,0209			11	0,0881
23	0,0305	0,0328	0,0291	0,0295	0,0020											10	0,0798
19	0,0335	0,0320	0,0327	0,0357	0,0020											8	0,0857
15	0,0329	0,0351	0,0316	0,0321	0,0019											6	0,0937
13	0,0320	0,0317	0,0328	0,0315	0,0007	4.44										4	0,0946
11	0,0304	0,0309	0,0298	0,0306	0,0006	L400P5PVAc										2	0,0919
9	0,0316	0,0326	0,0323	0,0299	0,0015	T_{ISO}	t_{ISO}	1	2	Stabw		4.43		4.44		2	0,0919
7	0,0294	0,0288	0,0294	0,0301	0,0007	47	0,0222					L500P 25447	L400P0,1l 21780	0	0,0931		
5	0,0308	0,0300	0,0307	0,0316	0,0008	45	0,0214					T_{ISO}	t_{ISO}	T_{ISO}	t_{ISO}	-2	0,0973
3	0,0296	0,0307	0,0284	0,0298	0,0012	43	0,0217					33	0,345	37	0,39	-4	0,0929
												23	0,0378	35	0,17	-5	0,0972

Anhang

Abb.	4.43					4.44					4.43		4.44		4.42		
Probe	L500P0,1I 25446					L400P5PVAc					L500P 25447		L400P0,1I 21780		L400 (L)10I 21781		
T_{ISO}	t_{ISO}	1	2	3	Stabw	T_{ISO}	t_{ISO}	1	2	Stabw	T_{ISO}	t_{ISO}	T_{ISO}	t_{ISO}	T_{ISO}	t_{ISO}	
1	0,0277	0,0277	0,0279	0,0275	0,0002	41	0,0225	0,0245	0,0204	0,0029	19	0,0422	33	0,11	-7	0,1100	
-3	0,0273					39	0,0244				17	0,0433	31	0,0638	-9	0,1100	
-7	0,0280					37	0,0247				15	0,0465	29	0,0451	-11	0,1100	
-11	0,0266					35	0,0248	0,0254	0,0241	0,0009	13	0,0410	27	0,0380	-13	0,1100	
-15	0,0318					33	0,0256				7	0,0358	25	0,0183	-15	0,1200	
-19	0,0308					31	0,0250				1	0,0330			-17	0,1300	
-25	0,0272					29	0,0237	0,0252	0,0221	0,0022	-7	0,0351			-19	0,1300	
-35	0,0285					27	0,0215				-15	0,0449			-21	0,15	
-45	0,0307					25	0,0156				-25	0,0433			-23	0,15	
-45	0,0307					23	0,0135	0,0137	0,0133	0,0003	-35	0,0444			-25	0,15	
Abb.	4.42											4.44					
Probe	L400 (L)1S 27182					L400 (L)1S 21783						L400P 25399					
T_{ISO}	t_{ISO}	1	2	3	Stabw	T_{ISO}	t_{ISO}	1	2	3	Stabw	T_{ISO}	t_{ISO}	1	2	3	Stabw
30	0,1977	0,193	0,19	0,21	0,0108	33	1,6967	1,66	1,86	1,57	0,1484	47	0,0175	0,0182	0,0175	0,0169	0,0007
29	0,1567	0,1500	0,16	0,16	0,0058	32	1,0800	1,05	1,11	---	0,0424	45	0,0160	0,0158	0,0167	0,0156	0,0006
28	0,1200	0,1100	0,1300	0,1200	0,0100	31	0,5000	0,53	0,53	0,44	0,0520	43	0,0164	0,0171	0,0160	0,0162	0,0006
27	0,1063	0,0990	0,1100	0,1100	0,0064	30	0,3333	0,29	0,33	0,38	0,0451	41	0,0177	0,0164	0,0181	0,0185	0,0011
26	0,0895	0,0872	0,0927	0,0886	0,0029	29	0,2400	0,2300	0,26	0,23	0,0173	39	0,0174	0,0183	0,0178	0,0162	0,0011
25	0,0813	0,0871	0,0774	0,0795	0,0051	28	0,1400	0,1600	0,1300	0,1300	0,0173	37	0,0173	0,0184	0,0159	0,0177	0,0013
24	0,0692	0,0699	0,0713	0,0663	0,0026	27	0,0913	0,0947	0,0904	0,0889	0,0030	35	0,0176	0,0184	0,0160	0,0183	0,0014
23	0,0601	0,0609	0,0587	0,0607	0,0012	26	0,0789	0,0729	0,0789	0,0849	0,0060	33	0,0178	0,0192	0,0176	0,0166	0,0013
22	0,0556	0,0547	0,0559	0,0562	0,0008	25	0,0678	0,0709	0,0674	0,0651	0,0029	31	0,0178	0,0188	0,0184	0,0163	0,0013
21	0,0522	0,0530	0,0524	0,0512	0,0009	24	0,0601	0,0594	0,0594	0,0614	0,0012	29	0,0181	0,0173	0,0178	0,0191	0,0009
20	0,0453	0,0446	0,0487	0,0427	0,0031	23	0,0554	0,0579	0,0541	0,0543	0,0021	27	0,0162	0,0172	0,0153	0,0160	0,0010
19	0,0412	0,0409	0,0394	0,0433	0,0020	22	0,0473	0,0468	0,0484	0,0467	0,0010	25	0,0140	0,0142	0,0137	0,0140	0,0003

Anhang

Abb.	4.42											4.44					
	L400 (L)1S 27182					L400 (L)1S 21783						L400P 25399					
<i>T</i> _{ISO}	<i>t</i> _{ISO}	1	2	3	Stabw	<i>T</i> _{ISO}	<i>t</i> _{ISO}	1	2	3	Stabw	<i>T</i> _{ISO}	<i>t</i> _{ISO}	1	2	3	Stabw
18	0,0353	0,0356	0,0350	0,0354	0,0003	21	0,0419	0,0395	0,0440	0,0422	0,0023	23	0,0119	0,0105	0,0128	0,0124	0,0012
17	0,0303	0,0293	0,0292	0,0325	0,0019	20	0,0372	0,0359	0,0376	0,0380	0,0011						
16	0,0270	0,0259	0,0272	0,0278	0,0010	19	0,0347	0,0351	0,0346	0,0344	0,0004						
15	0,0199	0,0208	0,0214	0,0174	0,0022	18	0,0314	0,0308	0,0321	0,0313	0,0007	4.45					
14	0,0172	0,0184	0,0151	0,0181	0,0018	17	0,0280	0,0285	0,0276	0,0280	0,0005						
13	0,0155	0,0159	0,0154	0,0151	0,0004	16	0,0255	0,0256	0,0263	0,0245	0,0009	<i>T</i> _{ISO}					
7	0,0322	---	---	0,0322	---	15	0,0226	0,0226	0,0206	0,0246	0,0020	29	0,52	25	0,11	29	0,62
6	0,0284	0,0300	0,0309	0,0243	0,0036	14	0,0191	0,0193	0,0202	0,0179	0,0012	28	0,47	23	0,0626	27	0,19
5	0,0362	0,0340	0,0345	0,0402	0,0034	13	0,0178	0,0177	0,0174	0,0184	0,0005	27	0,3100	21	0,0460	25	0,0746
4	0,0422	0,0430	0,0424	0,0413	0,0009	12	0,0189	0,0188	0,0199	0,0180	0,0010	26	0,2100	19	0,0327	23	0,0542
3	0,0459	0,0473	0,0474	0,0430	0,0025	11	0,0170	0,0178	0,0177	0,0156	0,0012	25	0,1000	17	0,0243	21	0,0410
2	0,0483	0,0468	0,0500	0,0481	0,0016	10	0,0176	0,0196	0,0164	0,0167	0,0018	24	0,0790	15	0,0195	19	0,0277
1	0,0474	0,0447	0,0494	0,0481	0,0024	9	0,0179	---	0,0166	0,0191	0,0018	23	0,0589	13	0,0162	17	0,0217
0	0,0483	0,0483	---	---	---	8	0,0159	0,0185	0,0133	0,0160	0,0026						
-1	0,0496	0,0478	0,0480	0,0531	0,0030	7	0,0181	0,0188	0,0171	0,0185	0,0009						
-3	0,0539	0,0537	0,0541	0,0539	0,0002	6	0,0172	0,0164	0,0168	0,0185	0,0011	21	0,0436	13	0,0129		
-5	0,0547	0,0528	0,0537	0,0577	0,0026	5	0,0221	0,0247	0,0194	0,0223	0,0027	20	0,0391				
-7	0,0627	0,0579	0,0658	0,0644	0,0042	4	0,0214	0,0228	0,0227	0,0187	0,0023	19	0,0345				
-9	0,0689	0,0708	0,0695	0,0665	0,0022	3	0,0236	0,0234	0,0225	0,0248	0,0012	18	0,0277				
-11	0,0753	0,0772	0,0772	0,0716	0,0032	2	0,0235	0,0229	0,0247	0,0229	0,0010	17	0,0262				
-13	0,0805	0,0814	0,0821	0,0781	0,0021	1	0,0250	0,0246	0,0265	0,0239	0,0013	16	0,0232				
-15	0,0894	0,0879	0,0892	0,0910	0,0016	0	0,0269	0,0280	0,0255	0,0273	0,0013	15	0,0200				
-17	0,0962	0,1000	0,0935	0,0950	0,0034	-1	0,0294	0,0279	0,0325	0,0279	0,0027	14	0,0184				
-19	0,1133	0,1100	0,1200	0,1100	0,0058	-3	0,0369	0,0344	0,0378	0,0386	0,0022	13	0,0174				
-21	0,1167	0,1200	0,1200	0,1100	0,0058	-5	0,0385	0,0385	0,0360	0,0410	0,0025	12	0,0141				

Abb.	4.42										
Probe	L400 (L)1S 27182					L400 (L)1S 21783					
T_{ISO}	t_{ISO}	1	2	3	Stabw	T_{ISO}	t_{ISO}	1	2	3	Stabw
-23	0,1200	0,1200	0,1300	0,1100	0,0100	-7	0,0397	0,0401	0,0418	0,0373	0,0023
						-9	0,0456	0,0467	0,0465	0,0437	0,0017
						-11	0,0491	0,0500	0,0456	0,0517	0,0031
						-13	0,0528	0,0525	0,0554	0,0506	0,0024
						-15	0,0571	0,0577	0,0561	0,0576	0,0009
						-17	0,0593	0,0589	0,0612	0,0579	0,0017
						-19	0,0638	0,0686	0,0616	0,0611	0,0042
						-21	0,0662	0,0673	0,0631	0,0683	0,0028
						-23	0,0693	0,0694	0,0718	0,0667	0,0026
						-25	0,0729	0,0836	0,0681	0,0671	0,0093
						-35	0,0725	0,0737	0,0702	0,0737	0,0020

Abb.	4.45											4.56	
Probe	L400 (L)5T 25272											UHMWPE 25273	
T_{ISO}	t_{ISO}	1	2	3	Stabw	T_{ISO}	t_{ISO}	1	2	3	Stabw	T_{ISO}	t_{ISO}
35	0,0358	0,0349	0,0367	0,0358	0,0009	21	0,0320	0,0311	0,0324	0,0326	0,0008	113	2,06
33	0,0358	0,0349	0,0373	0,0351	0,0013	20	0,0286	0,0283	0,0287	0,0288	0,0003	111	0,84
32	0,0348	0,0349	0,0362	0,0333	0,0015	19	0,0270	0,0285	0,0269	0,0257	0,0014	109	0,40
31	0,0339	0,0331	0,0329	0,0356	0,0015	18	0,0277	0,0270	0,0283	0,0278	0,0007	107	0,20
30	0,0344	0,0311	0,0369	0,0353	0,0030	17	0,0256	0,0248	0,0261	0,0260	0,0007	105	0,12
29	0,0346	0,0348	0,0359	0,0332	0,0014	16	0,0219	0,0213	0,0241	0,0204	0,0019	103	0,0717
28	0,0363	0,0366	0,0342	0,0382	0,0020	15	0,0189	0,0191	0,0198	0,0179	0,0010	101	0,0486
27	0,0351	0,0352	0,0351	0,0349	0,0002	14	0,0195	0,0190	0,0197	0,0197	0,0004	99	0,0337
26	0,0353	0,0349	0,0334	0,0377	0,0022	13	0,0155	0,0158	0,0147	0,0160	0,0007	97	0,0246
25	0,0352	0,0341	0,0354	0,0362	0,0011	12	0,0161	0,0165	0,0154	0,0165	0,0006		
24	0,0352	0,0356	0,0386	0,0315	0,0036	11	0,0145	0,0138	0,0132	0,0164	0,0017		

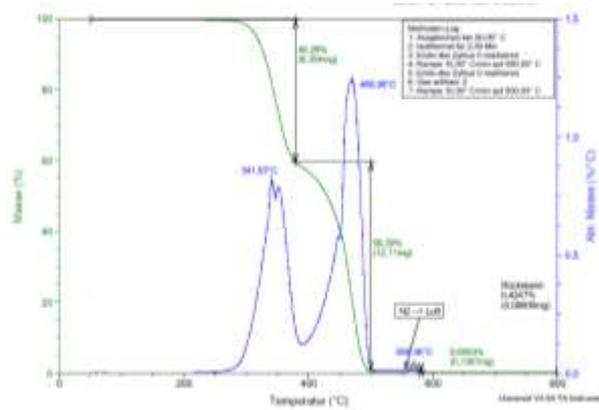
Abb.	4.45										
Probe	L400 (L)5T 25272										
T_{Iso}	t_{iso}	1	2	3	Stabw	T_{Iso}	t_{iso}	1	2	3	Stabw
23	0,0341	0,0343	0,0352	0,0329	0,0012	10	0,0151	0,0131	0,0161	0,0160	0,0017
22	0,0339	0,0326	0,0324	0,0367	0,0024	9	0,0149	0,0155	0,0150	0,0141	0,0007

C TGA-Ergebnisse

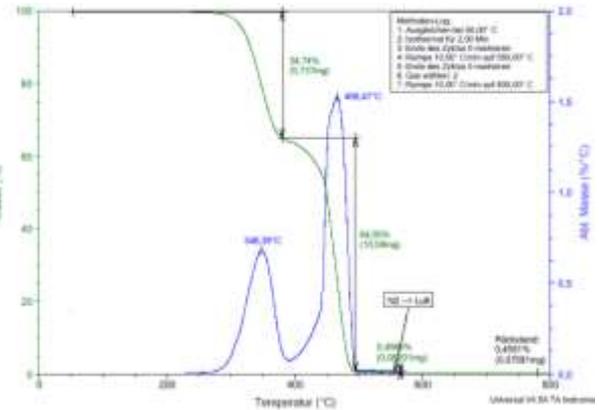
a) Durchgeführte Messungen

Datum	Probe	Einwaage [mg]	Temperaturbereich [°C]	Heiz-/ Kühlrate [K/min]	Dateiname	Methode	Bemerkung
16.07.13	L560 (L)	20,7350	0 bis 800	10	L560BI_rein_10Kmin	Ruß_560°C_800°C_Luft	Charakterisierung,
16.07.13	L500 (A)	16,5140	0 bis 800	10	L500BI_rein_10Kmin	Ruß_560°C_800°C_Luft	
25.06.13	L400 (L)	16,3310	0 bis 1000	10	Levapren400r	Ruß_560°C_300°C_1000°C_Luft	Bestimmung des VAc- und Talkum-Gehalts
17.07.13	L400,1T (M13)	10,7250	0 bis 800	10	L400_1Trein	Ruß_560°C_800°C_Luft	
16.07.13	L400,5T (M14)	14,2770	0 bis 800	10	L400,5Trein	Ruß_560°C_800°C_Luft	

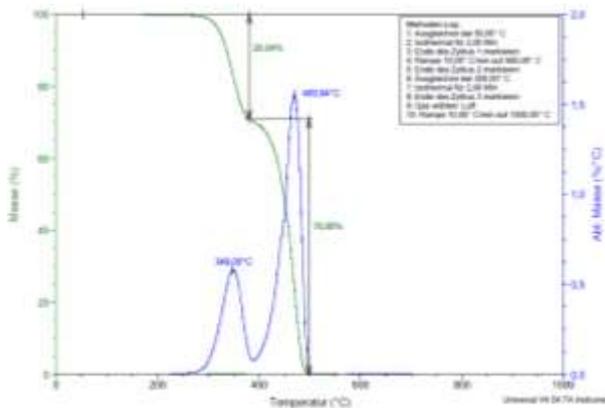
b) TGA-Kurven



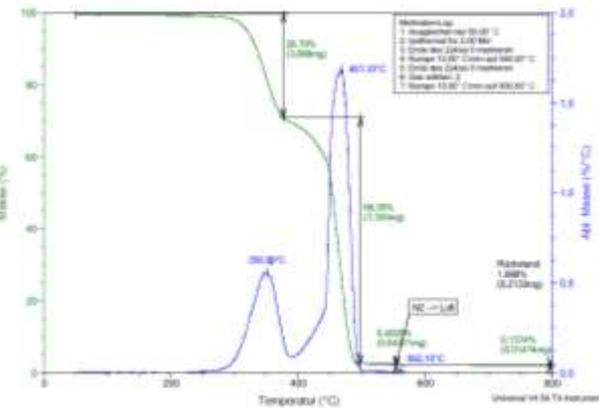
L560 (L)



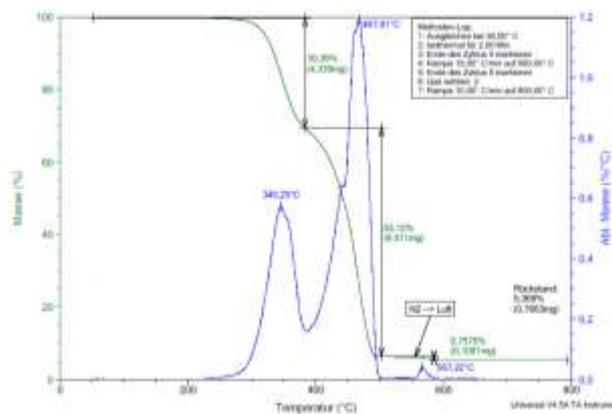
L500 (A)



L400 (L)



L400,1T (M13)



L400,5T (M14)