

Untersuchung und Bestimmung der rheologischen
Eigenschaften von Polyethylenschmelzen im konventionellen,
kHz und MHz Frequenzbereich



Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br.

vorgelegt von

Robert Vogt

aus Rostock
Freiburg i. Br. 2011

Vorsitzender des Prüfungsausschusses:

Prof. Dr. Thorsten Koslowski

Referent:

Prof. Dr. Dr. Christian Friedrich

Korreferent:

Prof. Dr. Rolf Mülhaupt

Datum der Promotion: 15.12.2011

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde von Juni 2007 bis Oktober 2011 am Freiburger Materialforschungszentrum und am Institut für Makromolekulare Chemie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Dr. Christian Friedrich angefertigt. Im Folgenden möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Dr. Christian Friedrich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die angenehme Betreuung und das stete Interesse am Fortschritt der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Rolf Mülhaupt danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Ulrich Matthes danke ich für die Unterstützung bei maschinenbezogenen Fragestellungen, bei der Polymerverarbeitung und die umfangreiche Hilfe beim ‘‘Werkeln‘‘.

Wolfgang Schemionek danke ich für die hilfreichen Tipps im Umgang mit Rheometern und seine sehr unkomplizierte Art Probleme anzugehen und zu lösen.

Ein besonderer Dank gilt Theresia Groß für ihre große Hilfe bei allen Belangen, die das Quarzgerät betrafen und die trotz einiger Schwierigkeiten immer hilfreich mit Rat und Tat zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei der gesamten Verwaltung des FMF.

Alexander Kurek und Georg Müller danke ich für die Bereitstellung vieler schöner Proben und für die hilfreichen Diskussionen während des BMBF-Projektes unter der Leitung von Lyondellbasell.

Meinen Arbeitskollegen Carina Gillig, Simon Bodendorfer, Yasmin Korth, Ricarda Böhm, Martin Kühne, Mark Schumann und Christian Schubert danke ich für die nette Arbeitsatmosphäre und die gemeinsame Zeit.

Bei Rainer Wissert, Meik Wissert, Marco Angarano, Melanie Anselm, Karen-Alessa Wartig und Michael Nedelcu möchte ich mich ebenfalls für die schöne Zeit am FMF bedanken.

Swetlana Scherbakow und Carina Gillig danke ich für die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Ferner möchte ich mich bei allen Mitgliedern der verschiedenen Arbeitskreise aus dem FMF und der Makro für das angenehme Arbeitsklima bedanken.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglicht und mich stets unterstützt haben.

Vorträge:

R. Vogt, Dr. T. Groß, Prof. Dr. W. Pechhold und Prof. Dr. Dr. C. Friedrich, *The Determination of the Entanglement Relaxation Time of Polyethylene by Quartz-Rheometer in the MHz-Range*, Annual Meeting of the German Rheological Society, März **2011**, Berlin

R. Vogt, Dr. T. Groß, Prof. Dr. W. Pechhold und Prof. Dr. Dr. C. Friedrich, *Rheologische Charakterisierung homogener bimodaler UHMWPE-Reaktorblends*, ProcessNet, März **2010**, Karlsruhe

R. Vogt, Dr. T. Groß, Prof. Dr. W. Pechhold und Prof. Dr. Dr. C. Friedrich, *Experimental approach to determine high frequency rheological properties of Polyethylene*, AERC, Mai **2010**, Göteborg

R. Vogt, KH. Gamp, Prof. Dr. Dr. C. Friedrich, *Bruchverhalten von Polymerschmelzen bei oszillatorischer Scherung*, 4. TA-Anwendertreffen Rheologie, September **2009**, Erlangen

R. Vogt, Prof. Dr. Dr. C. Friedrich, *Rheologische Charakterisierung homogener UHMWPE-Blends*, Abschlussprojekttreffen Mai **2009**, Freiburg

R. Vogt, A. Kurek, G. Müller, R. Mülhaupt, Prof. Dr. Dr. C. Friedrich, *Linear viscoelastic properties of PE: PE / UHMWPE-Blends*, AERC - Annual European Rheology Conference April **2009**, Cardiff

R. Vogt, KH. Gamp, Prof. Dr. Dr. C. Friedrich, *Bruchverhalten von Polymerschmelzen bei oszillatorischer Scherung*, Rheologentagung, März **2009**, Berlin

R. Vogt, Prof. Dr. Dr. C. Friedrich, *Rheologische Charakterisierung homogener UHMWPE-Blends*, Projekttreffen, Januar **2009**, Darmstadt

R. Vogt, Prof. Dr. Dr. C. Friedrich, Projekttreffen, "*Nanoschaumrheologie*", Januar **2008**, Freiburg

R. Vogt, K. Mattes, Prof. Dr. Dr. C. Friedrich, *Die Entstehung und Charakterisierung von "Edge Fracture" bei Polymerschmelzen*, 17. FMF-Kolloquium, Oktober **2008**, Hornberg

R. Vogt, Prof. Dr. Dr. C. Friedrich, *Präparation und rheologische Charakterisierung von nichtkommerziellem PE*, Projekttreffen, Juni **2008**, Heidelberg

Poster:

R. Vogt, KH. Gamp, Prof. Dr. Dr. C. Friedrich, *Analysis of the edge fracture for heterogeneous polymer melts*, AERC - Annual European Rheology Conference, April **2009**, Cardiff

R. Vogt, K. M. Mattes, KH. Gamp, Prof. Dr. Dr. C. Friedrich, *Kritische Deformationszustände bei der Rheometrie von Polymerschmelzen: Edge Fracture*, Freiburger Makro-Kolloquium, Februar **2009**, Freiburg

R. Vogt, K. Mattes, Prof. Dr. Dr. C. Friedrich, *Analysis of the edge fracture for several polymer melts*, The XV international congress on rheology, August **2008**, Monterey, USA

R. Vogt, K. Mattes, Prof. Dr. Dr. C. Friedrich, *Analysis of the edge fracture process in oscillation for polystyrene melts*, Prozessnet, Februar **2008**, Ludwigshafen

Veröffentlichungen:

D. Klatt, C. Friedrich, Y. Korth, R. Vogt, J. Braun, I. Sack, *Viscoelastic properties of liver measured by oscillatory rheometry and multifrequency magnetic resonance elastography*, *Biorheology* 47 (2010),133–141

K. M. Mattes, R. Vogt, C. Friedrich, *Analysis of the edge fracture process in oscillation for polystyrene melts*, *Rheol. Acta* 47 (2008), 929–942

R. Vogt, Dr. T. Groß, Prof. Dr. W. Pechhold und Prof. Dr. Dr. C. Friedrich, *Entanglement relaxation time in polyethylene melts: Rheometry in the MHz range*, *Manuskript liegt vor*

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
1.1	Polyolefine.....	1
1.2	Bimodale UHMWPE-Blends	4
1.2.1	Herstellung und Verwendung.....	4
1.3	Einführung in die Rheologie.....	5
1.3.1	Rheologische Charakterisierung.....	5
1.4	Entanglement-Relaxationszeit (τ_e).....	12
1.5	Rheometertechniken zur Erweiterung des Frequenzbereichs.....	14
1.5.1	<i>Piezo-Rotary-Vibrator</i> (PRV)	16
1.5.2	<i>Quartz Resonator</i> (QR)	18
2	Aufgabenstellung	23
2.1	Bimodale PE-Blends.....	23
2.2	Rheologische Charakterisierung mittels kHz- und MHz-Rheometern.....	24
2.3	<i>Edge Fracture</i>	25
3	Ergebnisse und Diskussion	26
3.1	Charakterisierung bimodaler UHMWPE-Reaktorblends	26
3.1.1	Probenstabilisierung	28
3.1.2	Einfluss der Trägerung	30
3.1.3	Konventionelle Rheologie zur Charakterisierung	31
3.1.4	Kombination von Rheologie und GPC.....	35
3.2	Rheologische Charakterisierung von Polymeren in einem breiten Frequenzbereich	41
3.2.1	Anwendung des PRV	41
3.2.2	Implementierung des <i>Quartz Resonators</i> (QR).....	42
3.2.3	Evaluierung der QR Technik für Polymere.....	45
3.2.4	Rheologische Charakterisierung von Referenzpolymeren	46

3.3	Bestimmung von τ_e für Polyethylen	58
3.3.1	Experimentelle Ergebnisse und Vergleich mit Literaturdaten	58
3.3.2	Methoden zur Bestimmung der dynamischen Moduli im nicht messbaren Frequenzbereich	63
3.4	Schmelzbruchphänomene in der Rheologie: <i>Edge Fracture</i> bei Polymeren	66
3.4.1	PS1 8000 g/mol	70
3.4.2	Verschiedene Polyethylene	73
3.4.3	Polypropylen	76
4	Zusammenfassung	77
5	Experimenteller Teil.....	80
5.1	Probenpräparation.....	80
5.1.1	Angepasste Stabilisierungsmethoden für PE-Reaktorblends	80
5.1.2	Pressprogramme	80
5.2	Versuchsdurchführung und Analytik.....	81
5.2.1	ARES.....	81
5.2.2	<i>Piezoelectric Rotary Vibrator (PRV)</i>	83
5.2.3	<i>Quartz Resonator (QR)</i>	84
5.2.4	DSC	85
5.2.5	HT-GPC	85
6	Abbildungsverzeichnis	86
7	Formelverzeichnis.....	90
8	Tabellenverzeichnis	91
9	Literaturverzeichnis	92
10	Anhang.....	98
11	Kurzzusammenfassung	106

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

a	Ankopplungsfaktor
Abb.	Abbildung
ARES	Konventionelles motorgetriebenes Rheometer (Advanced Rheometric Expansion System)
a_T	Shiftfaktor (Shift auf der Frequenzskala)
b_T	Shiftfaktor (Shift auf der Modulskala)
c₁	Materialspezifische Konstanten
c₂	Materialspezifische Konstanten [K, °C]
c₁*c₂	Invariante der WLF-Gleichung
D	Dämpfung
d	Dicke des Quarzes
DMTA	Dynamisch-Mechanisch-Thermische Analyse
DSC	Differential Scanning Calorimetry (dt.: Dynamische Differenzkalorimetrie)
f	Frequenz [rad/s, Hz]
G*	Dynamischer Schermodul [Pa]
G'	Speichermodul [Pa]
G''	Verlustmodul [Pa]
G_e	Entanglementplateaumodul [Pa]
G_N⁰	Plateaumodul [Pa]
GPC	Gelpermeationschromatographie (engl.: SEC)
h	Spalthöhe (gap) [mm]
HDPE	High Density Polyethylen
k	Apparatekonstante
k_B	Boltzmann-Konstante [J/K]
LDPE	Low Density Polyethylen
LLDPE	Linear Low Density Polyethylen
M_c	Kritisches Molekulargewicht [g/mol]
M_e	Entanglement- Molekulargewicht [g/mol]

M_n	Zahlengemitteltes Molekulargewicht [g/mol]
M_w	Gewichtsmittleres Molekulargewicht [g/mol]
NMR	Nuclear magnetic Resonance (dt.: magnetische Kernresonanz)
NSE	Neutron scattering echo spectroscopy (dt.: Neutronenspektroskopie)
PD	Polydispersität
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PRV	Piezo rotary vibrator, kHz Rheometer
QCM	Quartz Crystal Microbalance
QR	Quartz Resonator , MHz Rheometer
SEC	Size exclusion chromatography (dt.: GPC)
t	Zeit [s, min.]
T₀	Messtemperatur [°C, K]
T_d	Zersetzungstemperatur [°C, K]
T_g	Glasübergangstemperatur [°C, K]
T_{ref}	Referenztemperatur [°C, K]
Tab.	Tabelle
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TTS	Time temperature superposition (dt.: Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip)
UHMWPE	Ultra high molecular weight polyethylene (dt.: ultra-hochmolekulares PE) PE: M _w > 1 Mio. g/mol)
WLF	Williams-Landel Ferry
γ	Deformation [%]
Γ	Oberflächenspannung [N/m]
δ	Phasenwinkel [°]
η	Viskosität [Pa s]

η_0	Nullscherviskosität [Pa s]
λ	Terminale Relaxationszeit [s]
ρ	Dichte [kg/m^3]
ρ_{Probe}	Dichte der Probe
ρ_{Quarz}	Dichte des Quarzes
τ_e	Entanglement-Relaxationszeit [ns, s]
ω	Kreisfrequenz [rad/s]
ω_e	Entanglementfrequenz = $1/\tau_e$ [rad/s, Hz]
ω_x	1. Crossoverfrequenz zwischen G' und G'' [rad/s, Hz]
ω_{2x}	2. Crossoverfrequenz zwischen G' und G'' [rad/s, Hz]
ξ	Monomerkoeffizient

1 Einleitung

1.1 Polyolefine

Kunststoff ist ein Werkstoff mit einer enormen Vielseitigkeit sowie herausragenden Eigenschaften, der sich durch verschiedenste Verarbeitungs- und Formgebungstechniken leicht verarbeiten lässt. Werkstoffe, wie z.B. Metalle, werden zunehmend durch Kunststoffe ersetzt, da diese durch niedrigere Dichte einen ungemeinen Vorteil im Gewicht aufweisen (sehr hohe spezifische auf das Gewicht bezogene Materialparameter) und Designern auch einen großen Spielraum in der Formgebung bieten. Das Preis-Leistungs-Verhältnis der polymeren Werkstoffe hat ebenfalls dazu beigetragen, dass sich die Produktionsmenge in den letzten 60 Jahren so rasant entwickelt hat (s. Abb.1) und Polymere aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken sind. Die Polyolefine (Polyethylen, Polypropylen und Polybuten) gehören mit einem Anteil von über 50 % zu den am häufigsten verwendeten Kunststoffen.

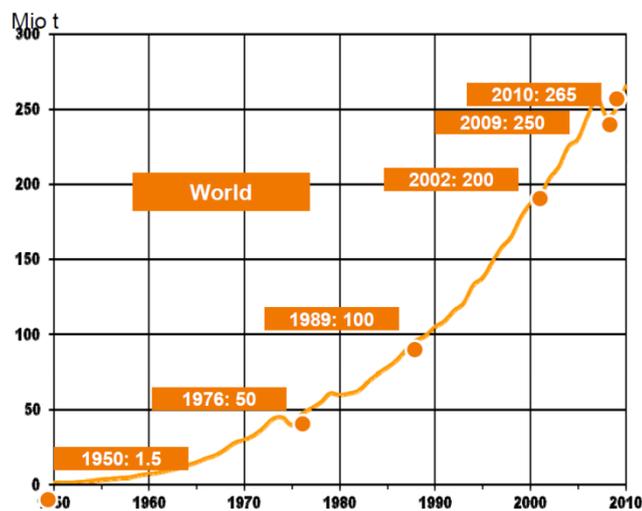


Abbildung 1: Weltweite Produktionsentwicklung der Kunststoffe^[1]

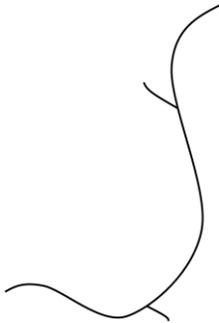
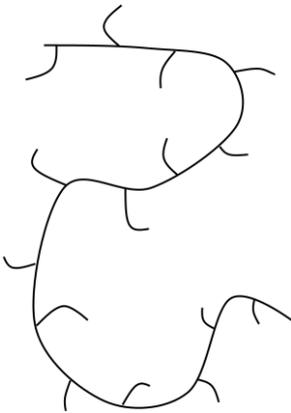
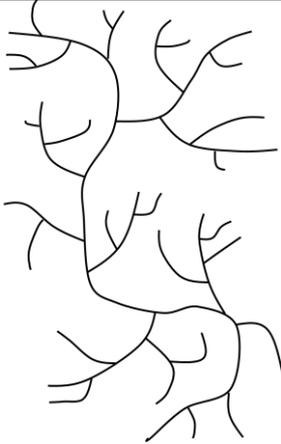
In Hinblick auf die Nachhaltigkeit, sowohl bei der Herstellung als auch beim Recycling, wird sich der Aufwärtstrend in den kommenden Jahren weiter vorsetzen. Die Grundsubstanz, also

die Monomere der Polyolefine, lassen sich leicht aus Erdöl oder auch aus Biomasse (Bioöle) herstellen.

Beim Recycling, wie bei der thermischen Spaltung (Pyrolyse), lassen sich aus den Polyolefinen wieder Ölprodukte zurückgewinnen. Diese Ölprodukte können danach erneut zur Produktion von Polymeren benutzt werden. Polyolefine werden auch als „schnittfestes Erdöl“^[2] bezeichnet, da die Polymere beim energetischen Recycling (Verbrennung) einen ähnlichen Energiewert wie das Erdöl liefern.

Die chemische Struktur der Polyethylene ist sehr einfach, jedoch gibt es einige Besonderheiten in ihrer makromolekularen Struktur, wie z.B. die auftretenden Verzweigungen, siehe Tab. 1.

Tabelle 1: Verschiedene PE-Typen

	HDPE	LLDPE	LDPE
Struktur			
Verzweigungen	lineare Kette, wenige kurze Seitenketten	linear, mehrere kurze Seitenketten	stark verzweigt, viele Kurz- und Langkettenverzweigungen
Dichte [g/cm ³]	0.94-0.97	0.93-0.94	0.915-0.935
M _n [g/mol]	10 ² – 10 ⁷		
PDI (M _w /M _n)	≤ 50		
T _g [°C]	- 120 bis -20		
T _m [°C]	80 bis 135		

Die Einteilung und Namensgebung der PE erfolgt über die Dichte^[3]. HDPE (high density polyethylene) weist eine Dichte von 0.94 bis 0.97 g/cm³ auf, LLDPE (linear low density polyethylene) von 0.93 bis 0.94 g/cm³ und LDPE (low density polyethylene) 0.915 bis 0.935 g/cm³. Das Molekulargewicht variiert bei technischen Polymeren zwischen 10² und 10⁷ g/mol. Es gibt keine monodispersen Polyethylene und die Polydispersität kann Werte bis $M_w/M_n = 50$ einnehmen.

Da sich PE nur in wenigen ausgesuchten Lösungsmitteln löst, ist die Analytik, z.B. die Gelpermeationschromatographie (GPC), die zur Molmassenbestimmung verwendet wird, äußerst schwierig. Trichlorbenzol (TCB) ist eines der Lösungsmittel, das jedoch auch nur bei höheren Temperaturen (> 150 °C) geeignet ist.

HDPE und LLDPE werden unter geringem Druck und unter Einsatz von Katalysatoren hergestellt. Als Katalysatoren werden für die Polymerisation sog. Ziegler-Natta-Systeme verwendet. Diese Art von Katalysatoren, die von Karl Ziegler^[4] entdeckt wurden, bestehen aus Titanhalogeniden und Aluminiumalkylen und wird deshalb auch als Mischkatalysatoren bezeichnet. Das so bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck entstandene HDPE ist linear und weist nur eine sehr geringe Anzahl von kurzen Seitenketten auf. Polypropylen kann auf die gleiche Weise hergestellt werden. Diese Entdeckung von Giulio Natta^[5] und die vorangegangene Forschung von Karl Ziegler wurde 1963 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet. Neuere Ziegler-Natta-Katalysatoren werden auf Magnesiumchlorid geträgert, um die einzelnen Katalysatorzentren besser zugänglich zu machen, wodurch die Aktivität erheblich gesteigert wird. Durch die Einführung von sog. Metallocen-Katalysatoren in die Polyolefinpolymerisation konnte die katalytische Aktivität und Produktivität nochmals gesteigert werden^[6]. Diese Katalysatorsysteme bestehen aus zwei Komponenten. Zum einen aus einem Molekül, das einen sandwichartigen Aufbau aus zwei aromatischen Ringsystemen mit einem zentral gebundenem Titan- oder Zirkoniumatom besitzt und zum anderen aus dem Cokatalysator Methylaluminoxan (MAO)^{[7][8]}.

LDPE (low density polyethylene) wird nach dem sog. Hochdruckverfahren mit über 1000 bar Ethylendruck und Temperaturen zwischen 200 und 300 °C hergestellt. Die Polymerisation wird durch Spuren von Sauerstoff, der als Radikalstarter wirkt, gestartet. LDPE besitzt, wie in Tab. 1 zu erkennen ist, sehr viele Kurz- und Langkettenverzweigungen, wodurch es einen sehr geringen Kristallinitätsgrad aufweist.

1.2 Bimodale UHMWPE-Blends

1.2.1 Herstellung und Verwendung

Polyethylene mit einem Molekulargewicht von über 10^6 g/mol bezeichnet man als ultra-hochmolekulares Polyethylen (UHMWPE). Ultra-hochmolekulares PE zählt aufgrund seiner hervorragenden Eigenschaften zu den Hochleistungskunststoffen. Die hohe Molmasse sorgt nicht nur für eine extrem hohe Schmelzviskosität, sondern auch dafür, dass UHMWPE eine hohe Chemikalienresistenz, Schlag- und Abriebfestigkeit^[9] aufweist. Die hohe Schmelzviskosität verhindert konventionelle Formgebungs- oder Verarbeitungsprozesse, wie z.B. Extrusion oder Spritzgussverfahren. UHMWPE wird häufig über Sinterprozesse oder Ram-Extrusion zu Halbzeugen verarbeitet, die ein nachfolgendes Formgebungsverfahren nach sich ziehen^[10]. Bei einem weiteren Verfahren, dem sog. Gelspinnen, wird das UHMWPE mittels eines Lösungsmittels in ein Gel überführt und anschließend versponnen und verstreckt^[11]. Durch diese Verarbeitungstechnik erhält man sehr reißfeste Fasern, die sich für schusssichere Westen und Schiffstau eignen. Dank der überaus guten Biokompatibilität werden immer häufiger Gelenke aus UHMWPE in der Medizin verwendet^{[12][13][14][15]}.

Um die herausragenden Eigenschaften des UHMWPE mit der einfachen Verarbeitbarkeit von HDPE zu verknüpfen, werden Blends aus UHMWPE und einer Matrix aus niedermolekularem PE über eine Schmelzcompoundierung bzw. Schmelzextrusion oder aus Lösung hergestellt^{[16][17][18][19]}. Die Herstellung solcher Blends kann nur bis zu einem sehr geringen Anteil an UHMWPE durchgeführt werden^{[20][21][22]}. Bei höheren Konzentrationen an UHMWPE erhält man zumeist sehr inhomogene Blends, da sich das UHMWPE aufgrund der sehr hohen Schmelzviskosität nicht homogen im Blend verteilen kann und so als kleine Partikel/Stippen in der Matrix vorliegt. Die Materialeigenschaften solcher Blends können durch die geringen Anteile an UHMWPE verbessert werden. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass bei der Verarbeitung mittels Extrusion dieser UHMWPE-Blends das Auftreten von sog. Sharkskin minimiert wird^{[21][23]}. Sharkskin ist eine Fließinstabilität, bei der die vorn am Extruder austretende Schmelze einen Strang mit sich permanent wechselndem Strangdurchmesser besitzt.

1.3 Einführung in die Rheologie

1.3.1 Rheologische Charakterisierung

Das am häufigsten durchgeführte rheologische Experiment ist das Scherexperiment. Bei diesem Experiment wird eine Probe, z.B. ein aufgeschmolzenes Polymer, in einem Rheometer mit einer Platte-Platte- oder Kegel-Platte-Geometrie geschert. Die Scherung kann dabei als Spannung oder Deformation vom Rheometer vorgegeben werden. Das in dieser Arbeit verwendete Rheometer kann die Materialanregung über einen elektrischen Motor, der mit einem der Geometriebauteile verbunden ist, steuern (Abb. 2a). Die Anregung der Probe kann sowohl rotatorisch als auch oszillatorisch erfolgen. Bei Polymeren verwendet man am häufigsten die oszillatorische oder auch dynamische Messmethode zur rheologischen Charakterisierung. Bei dieser Methode wird die Anregung sinusförmig vom Rheometer vorgegeben, s. Abb. 2b.

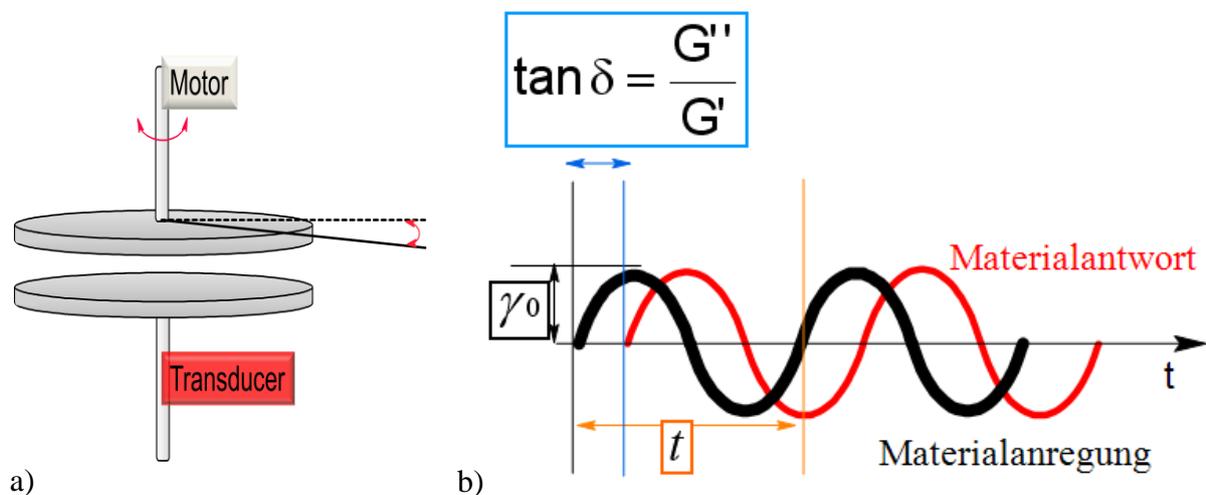


Abbildung 2: a) Schematischer Aufbau eines Rheometers b) Materialanregung mit anpassbarer Deformation (γ) und Frequenz (ω) (schwarze Linie)

Die Materialantwort kann vom sog. Transducer gemessen werden. Der Transducer ist eine Art Kraftaufnehmer, der die Materialantwort der Probe detektiert. Dynamische Experimente besitzen eine Vielzahl von Vorteilen gegenüber einem statischen bzw. rotatorischen Experiment. Bei dynamischen Experimenten werden die Messungen einer Probe durch die

Anpassung der Deformationsamplitude, also der Auslenkung der Probe, in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes durchgeführt. Die Probe wird also kurz geschert und kann danach wieder in ihren alten Gleichgewichtszustand, wie er zu Beginn der Messung vorlag, zurückkehren. Bei statischen Experimenten kann es aufgrund der kontinuierlichen Beanspruchung des zu untersuchenden Materials zu einer hohen Belastung des Materials und des Rheometers kommen, die zu Messfehlern und irreversibler Schädigung des Materials führen kann. Ein weiterer Vorteil der dynamischen Experimente ist die Möglichkeit, während eines Messzyklus mehrere Frequenzen zu messen. Dadurch lassen sich der Frequenzbereich und damit auch der Messbereich erweitern. Ein weiterer wichtiger Vorteil ist die Materialantwort, die bei oszillatorischen Experimenten gemessen wird. Die gemessenen Größen sind z.B. das komplexe Modul, das sich in einen Real- (G') und einen Imaginärteil (G'') aufspalten lässt (siehe Abb. 2b). G' bezeichnet mal als Speichermodul, welches die im Material gespeicherte Energie wiedergibt. Das Verlustmodul G'' ist die viskose Materialantwort und gibt die im Material dissipierte Energie an.

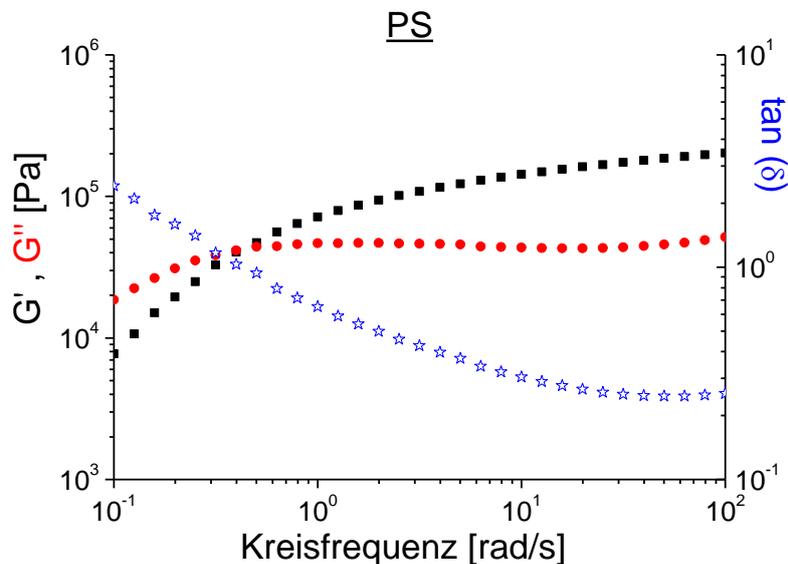


Abbildung 3: Isotherme bei 170 °C von Polystyrol in einem Frequenzbereich von 0.1 bis 100 rad/s

In Abbildung 3 ist eine Isotherme bei 170 °C in einem üblichen Frequenzbereich von 0.1 bis 100 rad/s gezeigt. Für die rheologische Charakterisierung eines Materials ist es jedoch notwendig, nicht nur eine einzelne Isotherme zu messen, sondern das Material bei

verschiedenen Temperaturen zu untersuchen. Durch dieses Vorgehen lässt sich das rheologisch zugängliche Messfenster mit Hilfe des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips, welches sich auf thermorheologisch einfache Materialien anwenden lässt, erweitern.

Die Überprüfung, ob ein Material thermorheologisch einfach ist oder nicht, kann durch eine spezielle Auftragungsmethode geschehen. Der sog. Booij-Palmen-Plot ermöglicht dabei nicht nur die Überprüfung des thermorheologisch einfachen Verhaltens, sondern auch die Bestimmung weiterer Eigenschaften einer Probe^{[24][25][26]}, die im weiteren Verlauf beschrieben werden. Diese temperaturinvariante Darstellung von rheologischen Messdaten wurde von *van Gorp, Palmen* und *Booij* als eine weitere Evaluierungsmethode von rheologischen Experimenten vorgeschlagen. Bei dieser Darstellung wird für jede einzelne Isotherme der Phasenwinkel (δ) gegen den Betrag des komplexen Schermoduls $|G^*|$ aufgetragen. Die Gleichungen zur Berechnung von δ und $|G^*|$ sind in Formel 1 und 2 gezeigt.

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$$

Formel 1: Berechnung von $|G^*|$

$$\delta = \arctan(\tan \delta)$$

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

Formel 2: Berechnung des Phasenwinkels

Bei thermorheologisch einfachem Verhalten bilden die einzelnen Isothermen einen durchgehenden Kurvenverlauf, wie er in Abbildung 4 dargestellt ist. Für Polystyrol erreicht der Phasenwinkel bei kleinen $|G^*|$ -Werten annähernd 90° . Das Erreichen eines Maximums im Phasenwinkel bei 90° zeigt an, dass sich das Polymer im terminalen Bereich befindet und damit flüssigkeitsartiges Verhalten besitzt. Mit steigenden $|G^*|$ -Werten durchschreitet man ein Minimum von δ . Dieses Minimum charakterisiert das Plateaumodul des betreffenden Polymers. Leichte Abweichungen im Kurvenverlauf können zudem Zusatzinformationen zur

Bimodalität der Proben, Homogenität oder auch strukturellen Eigenschaften der Materialien geben.

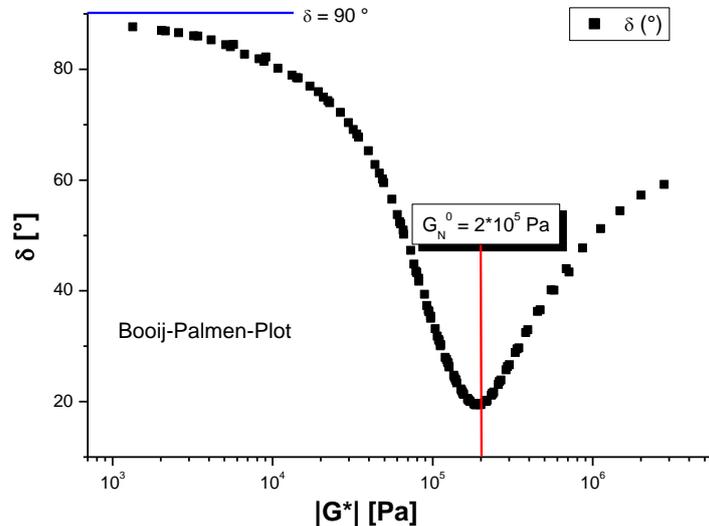


Abbildung 4: δ vs. $|G^*|$; Booij-Palmen-Plot einer Polystyrolprobe, die in einem Temperaturintervall von 130 bis 230 °C gemessen wurde

Ausgehend von dem hier gezeigten Beispiel des Polystyrols (Abb.3), welches bei 170 °C gemessen wurde, bewirkt eine Veränderung der Temperatur eine Verschiebung der beiden dynamischen Moduli G' und G'' auf der Frequenzskala. Die Form der Kurve wird jedoch beibehalten. Diesen Zusammenhang wird beim Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips ausgenutzt um eine Masterkurve zu erstellen. Durch die Messung bei höheren Temperaturen ist es möglich, Relaxationsprozesse zu messen, die erst bei sehr kleinen Frequenzen sichtbar wären. Eine Erniedrigung der Temperatur macht Prozesse sichtbar, die erst bei hohen Frequenzen zu messen sind. Durch eine Verschiebung der verschiedenen Isothermen entlang der Frequenzskala auf eine Referenztemperatur T_0 lässt sich die sog. Masterkurve erzeugen. Diese Masterkurve deckt einen viel breiteren Frequenzbereich als eine einzelne Isotherme bei gegebener Referenztemperatur ab. Damit können auch Frequenzen zugänglich gemacht werden, die möglicherweise mit dem verwendeten Rheometer nicht gemessen werden können oder die viel zu lange Messzeiten benötigen.

In Abbildung 5 ist die Masterkurve eines Polystyrols dargestellt. Die Isothermen wurden in einem Temperaturbereich von 130 bis 230 °C gemessen und auf eine Referenztemperatur von 170 °C mit Hilfe sog. Shiftfaktoren zu einer Masterkurve geschoben (geshiftet).

Für das hier gezeigte PS lässt sich der gesamte rheologische Bereich mit allen relevanten Parametern darstellen:

- der terminale Bereich (I) mit den beiden charakteristischen Anstiegen für G' und G'' mit den Steigungen 2 bzw. 1
- der Plateaubereich (II),
- und der Übergangsbereich (III) ab dem 2. Crossover.

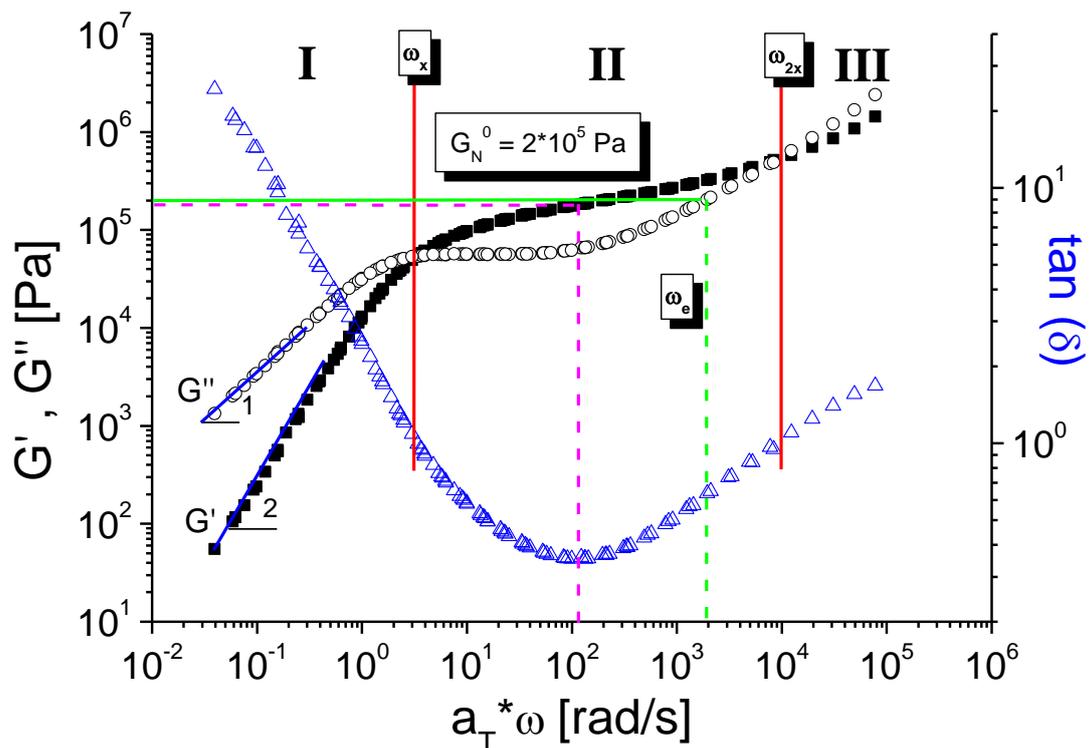


Abbildung 5: G' / G'' vs. Frequenz; Masterkurve von PS bei 170 °C

Das Plateaumodul kann in dieser Auftragung aus den Messwerten von G' an der Stelle, an der der Phasenwinkel ($\tan\delta$) ein Minimum durchläuft, bestimmt werden. Für Polystyrol beträgt

$G_N^0 = 0.2 \text{ MPa}^{[27][28]}$. Die Definitionsgleichung des Plateaumoduls, die die Topologie eines Verschlaufungsnetzwerkes zum Ausdruck bringt, ist in Formel 3 dargestellt; mit ρ der Dichte, T die Temperatur, M_e das Entanglement-Molekulargewicht und R die universelle Gaskonstante. Je nach Konvention kann auch eine andere Definitionsgleichung zur Bestimmung vom Plateaumodul herangezogen werden, siehe. Formel 4.

$$G_N^0 = \frac{\rho RT}{M_e}$$

Formel 3: Definitionsgleichung des Plateaumoduls (Ferry^[29])

$$G_N^0 = \frac{4G_e}{5} = \frac{4\rho RT}{5M_e}$$

Formel 4: Definitionsgleichung des Plateaumoduls (Doi, Edwards^[30])

Ein Plateaumodul, wie es bei dem verwendeten Modellpolymer Polystyrol zu sehen ist, tritt erst auf, wenn eine kritische Molmasse (M_c) überschritten ist und sich daraufhin Verschlaufungen (Entanglements) zwischen den Polymerketten ausbilden. Die kritische Molmasse (M_c) entspricht der doppelten Entanglementmolmasse; $M_c = 2 M_e$. Das Entanglement-Molekulargewicht (M_e) gibt an, wie groß das Molekulargewicht zwischen 2 Verschlaufungspunkten (Entanglements) ist, siehe Abb. 6. Je kleiner die Monomereinheit und je flexibler das Polymer, desto kleiner ist auch das Entanglement-Molekulargewicht. Polystyrol besitzt zum Beispiel ein M_e von 18000 g/mol. Entanglements bzw. Verschlaufungen und die damit verbundenen rheologischen Effekte treten erst ab einer kritischen Molmasse (M_c) von 36000 g/mol auf.

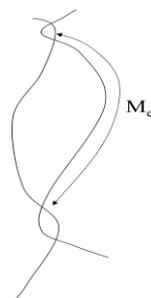


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Entanglement-Molekulargewichts

Die beiden eingezeichneten Crossover zwischen G' und G'' , ω_x bzw. ω_{2x} grenzen die einzelnen hier beschriebenen Bereiche voneinander ab. Der in der Abbildung gezeigte Crossover zwischen G_N^0 und G'' kennzeichnet eine, im weiteren Verlauf dieser Arbeit, sehr wichtigen Frequenz. Die hier bestimmte Frequenz (ω_e) steht in direktem Bezug zur Entanglementrelaxationszeit τ_e .

Time-Temperature-Superposition-Principle (Zeit-Temperatur-Superposition Prinzip, TTS) kann angewandt werden, wenn Polymere bzw. Materialien ein thermorheologisch einfaches Verhalten zeigen. Darüber hinaus sollten sie in dem zur Verfügung stehenden Temperaturbereich eine möglichst große Änderung in ihrer Viskosität aufweisen und möglichst nicht kristallisieren.

Bei der Erstellung der Masterkurven wurden die sog. Shiftfaktoren benutzt um die einzelnen Isothermen bezüglich einer vorgegebenen Referenztemperatur zu shiften. Es gibt zwei Arten der Shiftfaktoren, zum Einen den a_T und zum Anderen den b_T . Der a_T -Shiftfaktor beschreibt die horizontale Verschiebung der dynamischen Moduli auf der Frequenzskala, der b_T beschreibt die vertikale Verschiebung des Plateaumoduls. Beide Shiftfaktoren sind temperaturabhängig und können nach der WLF-Gleichung^[31] durch folgende Formeln beschrieben werden:

$$\lg a_T = \lg \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{-c_1(T - T_0)}{c_2 + (T - T_0)}$$

$$b_T = \frac{G_N^0(T)}{G_N^0(T_0)}$$

Formel 5: Berechnung der Shiftfaktoren nach der WLF-Gleichung (Williams, Landel und Ferry)

1.4 Entanglement-Relaxationszeit (τ_e)

Die viskoelastischen Eigenschaften eines Polymers werden durch unterschiedliche Relaxationsprozesse bestimmt. Nach der Tube- und Rouse-Theorie werden diese Relaxationsprozesse durch den Monomerfriktionskoeffizienten (ξ) beeinflusst^{[32][33][34]}. Der Monomerfriktionskoeffizient gibt die Reibungseigenschaften der Monomersegmente in ihrer unmittelbaren Nähe an und ist für verschiedene Polymere tabelliert^[29]. Durch die Bestimmung der Viskosität bzw. des Diffusionskoeffizienten von Polymerschmelzen, die Molmassen unterhalb der Entanglementmolmasse aufweisen, kann der Monomerfriktionskoeffizient ermittelt werden^[35]. Eine weitere Möglichkeit der Bestimmung von ξ ist die nicht experimentelle Methode via Computersimulation^{[36][37][38][39][40][41]} und damit eine indirekte Bestimmungsmethode von τ_e . Denn es besteht ein Zusammenhang zwischen dem Monomerfriktionskoeffizienten (ξ) und der Entanglementrelaxationszeit τ_e , welcher in Formel 6 wiedergegeben wird^[42]: M_e/M_0 entspricht dem Polymerisationsgrad, k_B der Boltzmann-Konstante und b die Kuhnsche Segmentlänge. τ_e ist wie ξ abhängig von der Temperatur, aber molekulargewichtsunabhängig.

$$\tau_e = \left(\frac{M_e}{M_0} \right)^2 \frac{\xi_0 b^2}{3\pi^2 k_B T}$$

Formel 6: Berechnung der Entanglement-Relaxationzeit

Zum besseren Verständnis der einzelnen Parameter sind die relevanten Parameter in der Abbildung 7 dargestellt.

$$b \ll a \ll R \ll \text{Röhrenlänge} \ll \text{Kettenlänge}$$

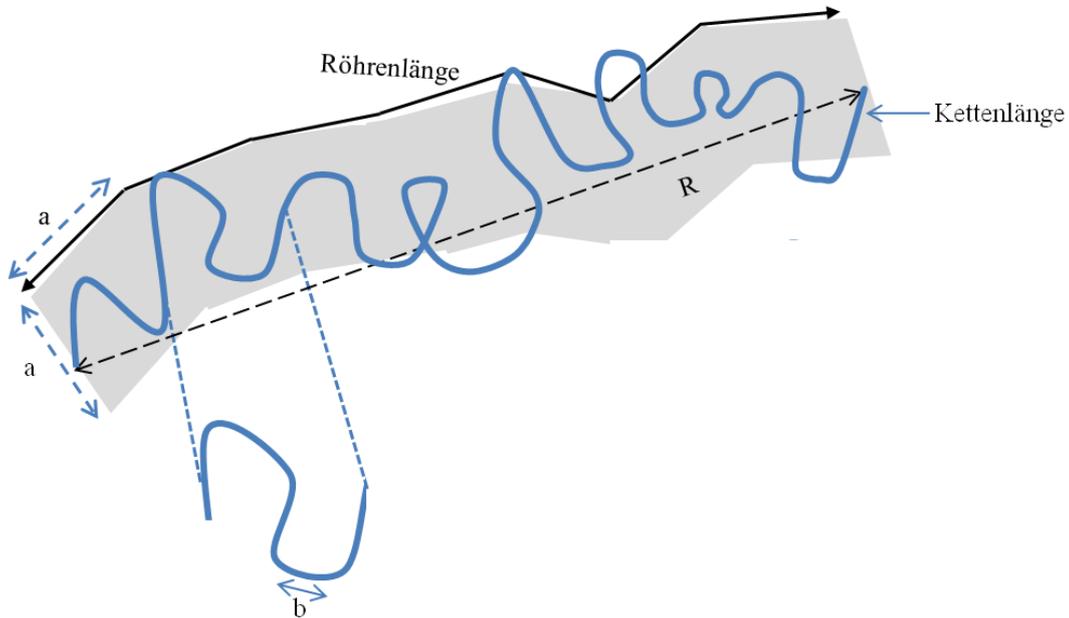


Abbildung 7: Schematische Darstellung der einzelnen Parameter: a ist die Röhrensegmentlänge und der Röhrendurchmesser, b die Kuhnsegmentlänge und R der Fadenendabstand

Die Entanglementrelaxationszeit ist nach der Rouse-Theorie die charakteristische Zeit, die ein Polymerkettensegment zur Bewegung (bzw. Relaxation) braucht, um in einem einzelnen Röhrensegment (a) ohne andere benachbarte Ketten vorzuliegen. Die Größe des Polymerkettensegments liegt im Bereich von M_e und ist damit stark vom Polymer abhängig.

In der Literatur findet man τ_e Werte für Polystyrol, die mit einem Wert für τ_e von 0,05 s bei 150 °C angegeben werden^[43]. Dieser große Unterschied zwischen den beiden Werten für τ_e wird durch die unterschiedlichen Entanglementmolmassen, die unterschiedlichen Monomerfrictionskoeffizient und den unterschiedlichen Kuhnschen Segmentlängen verursacht.

Ferry^[29], der einer der Ersten war, die sich mit der Bestimmung von τ_e auseinandergesetzt hat, definierte empirisch den Crossover zwischen G'' und G_N^0 als $\omega_e = 1/\tau_e$, wie in Formel 7 gezeigt:

$$\omega_{G_e \times G''} = \omega_e = \frac{1}{\tau_e}$$

Formel 7: Experimentelle Bestimmung von ω_e nach Ferry

Über andere Methoden zur Bestimmung und auch Definition von τ_e gibt es in der Literatur kontroverse Diskussionen^{[44][45][46][47]}. Die nicht experimentelle Bestimmung der Entanglement-Relaxationszeit (τ_e) ist abhängig von dem verwendeten Modell oder der Theorie, die hinter der Bestimmungsmethode steckt. τ_e wird häufig nur als Fitparameter zum Anpassen einer Simulation an die experimentellen Messdaten verwendet. Die Messdaten bestehen oft nur aus den zugänglichen Daten im terminalen und Plateau-Bereich und so wird τ_e solange variiert, bis die Anpassung an die experimentellen Kurven korrekt ist. Die Abweichungen zwischen den experimentellen, simulierten oder über die Bestimmung des Monomerkoeffizienten ermittelten τ_e -Werten sind oft recht groß und so kann eine genaue Überprüfung bzw. Bestimmung von τ_e nur rheologisch bei Frequenzen im MHz-Bereich stattfinden.

1.5 Rheometertechniken zur Erweiterung des Frequenzbereichs

Die Bestimmung von rheologisch wichtigen Parametern und Eigenschaften in einem weiten Frequenzbereich kann für einige Thermoplaste, wie z.B. Polystyrol, durch die Anwendung des Zeit-Temperatur-Superpositions-Prinzips (TTS) erreicht werden. Die Voraussetzung für die Anwendung des TTS ist, dass die zu untersuchenden Materialien ein thermo-rheologisch einfaches Verhalten aufweisen müssen, wie es z.B. bei Polystyrol zu finden ist. Für solche Materialien ist es möglich, einen Bereich, beginnend vom terminalen Bereich über den Plateaubereich bis hin zum Glasbereich, zu bestimmen, wie er in Abb. 5 zu sehen ist. Im

Gegensatz dazu steht das Polyethylen, bei dem aufgrund der einsetzenden Kristallisation und der schwachen Temperaturabhängigkeit der Viskosität die rheologische Charakterisierung nur in einem begrenzten Frequenzbereich erfolgen kann. Der Frequenzbereich wird maßgeblich durch das verwendete Rheometer vorgegeben. Die meisten kommerziellen motorgetriebenen Rheometer können in einem Bereich von 10^{-7} bis 6×10^2 rad/s messen. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird dieser Typ von Rheometer als konventionelles Rheometer bezeichnet. Motorgetriebene Rheometer sind deshalb auf den Frequenzbereich unterhalb von 100 Hz begrenzt, da bei höheren Frequenzen die Massenträgheit des Gerätes bzw. die verwendeten Rheometergeometrien ein limitierender Faktor ist. Um eine Frequenzerweiterung zu kleineren Frequenzen zu erreichen können verschiedene rheologische Experimente durchgeführt werden. Der terminale Bereich kann sowohl durch langwierige Experimente im oszillatorischen Modus oder durch spezielle Kriechversuche zugänglich gemacht werden. Um Informationen über den terminalen Bereich und den 1. Crossover und damit die terminale Relaxationszeit zu erhalten, gibt es also rheologische Experimente, die die entsprechenden Messdaten für Polyethylene liefern. Für die Frequenzerweiterung zu höheren Frequenzen kann ein konventionelles Rheometer keinen entscheidenden Beitrag liefern, da es nur bis etwa 600 rad/s messen kann. Somit ist eine Frequenzerweiterung nur mit Hilfe spezieller neuartiger Rheometer, die einen elektronischen Antrieb besitzen, möglich. Für Informationen über Parameter wie z.B. den 2. Crossover (ω_{2x}) und die damit verbundene Entangementrelaxationzeit (τ_e) für PE zu erhalten, muss man im MHz-Frequenzbereich messen. Die Parameter (ω_{2x} , τ_e), die für PE nur im MHz-Frequenzbereich messbar sind und sind äußerst wichtig, da sie weitere strukturelle Informationen beinhalten. Außerdem bekommt man Zugang zu dem Monomerfriktionskoeffizienten (ξ) und dem Entanglementmolekulargewicht (M_e). Da rheologische Messkurven für Polyethylen nicht in diesem Frequenzbereich verfügbar sind, gibt es nur nicht-rheologische bzw. indirekte Methoden zur Bestimmung von τ_e . Diese indirekten Methoden können z.B. wie von Ramos^[48] Simulation von Polymerdynamik sein oder Berechnungen, die auf den im terminalen Bereich bestimmten viskoelastischen Parametern basieren^[49]. Dies sind die bisher einzigen Bestimmungsmethoden für τ_e . Ramos *et. al.*^[48] hat in einem Paper von 2008 betont, dass τ_e für PE nicht experimentell zugänglich ist. Dies ist jedoch nur für rheologische Experimente zutreffend, da es keine rheologischen Messdaten in dem betreffenden Frequenzbereich gibt.

Wenn es nur um eine experimentelle Bestimmung von τ_e geht, so ist es möglich, mit Hilfe der Neutronenspektroskopie (Neutron Scattering Techniques: NSE)^[50] aus den Messdaten zur Polyethyldynamik Rückschlüsse auf τ_e zu erhalten.

1.5.1 Piezo-Rotary-Vibrator (PRV)

Der *Piezo-Rotary-Vibrator* (PRV), wie er in Abbildung 8a zu sehen ist, wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Pechhold an der Universität in Ulm entwickelt.

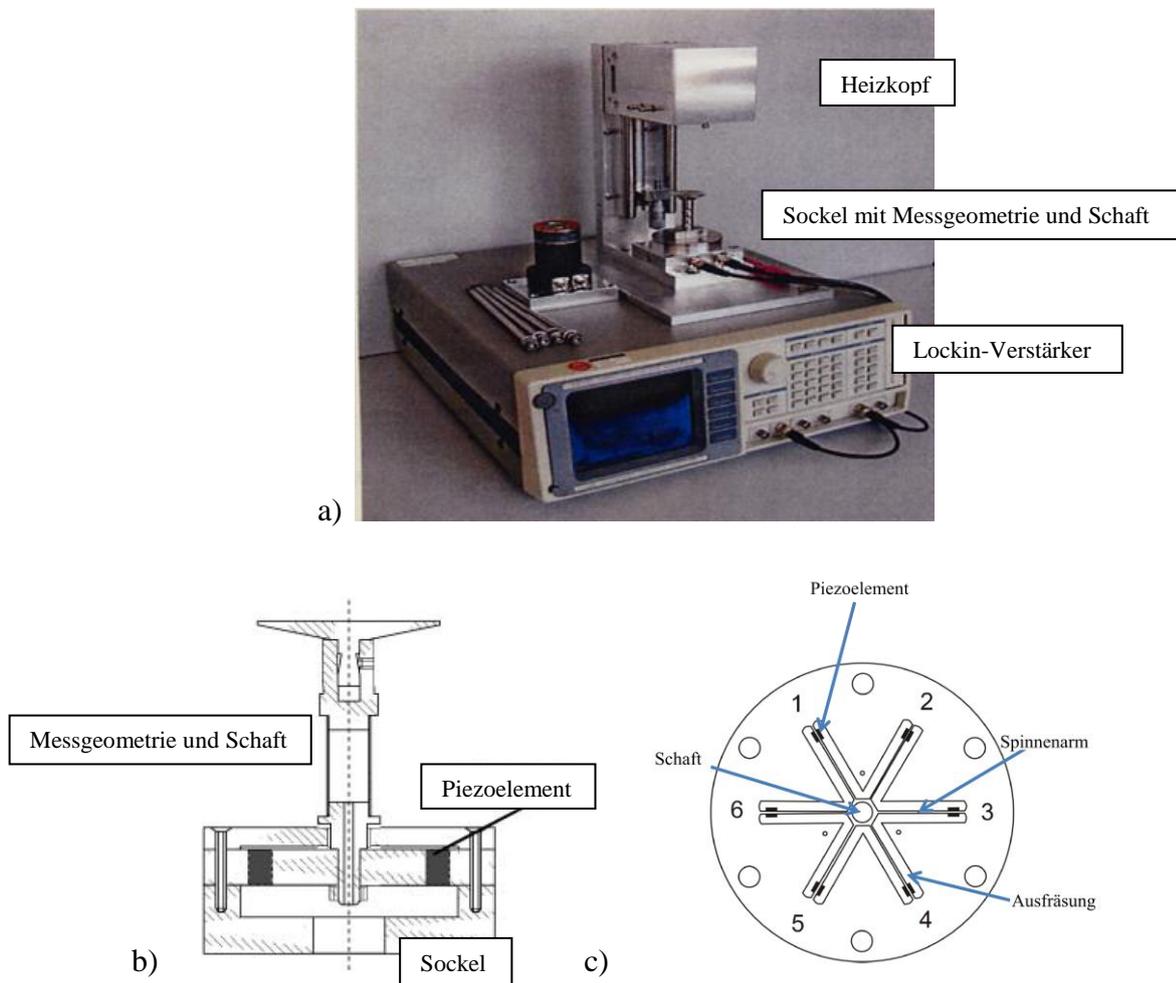


Abbildung 8: a) Messplatz des PRV mit Lockin-Verstärker und der PRV-Einheit (Stativ mit Mikrometerschraube, Schaft mit 40 mm Platte-Geometrie und Temperierkopf); b) Schematische Darstellung der unteren Baugruppe des PRV mit Geometrie, Schaft und den Piezoelementen c) Schematische Darstellung des Aufbaus im Sockel (Bild^[51])

Die Anregung der Probe wird beim PRV durch Piezoelemente verursacht, die sich im Sockel des Gerätes befinden, siehe Abbildung 8b. Der Schaft mit der Messgeometrie ist im Sockel mit 6 Armen einer sog. Spinne verbunden (Abb. 8c). An jedem Arm der Spinne befinden sich jeweils 2 Piezoelemente. Bei den verbauten Piezoelementen handelt es sich um sog. Längsdehnungsschwinger, die so an den Armen der Spinne verklebt sind, dass sie sich beim Anlegen einer Spannung dehnen bzw. zusammenziehen.

Durch diese unterschiedlichen Bewegungen an den Armen der Spinne und die daraus resultierende Krümmung der Spinnenarme wird ein Moment auf den Schaft übertragen. Die Piezoelemente sind aber nicht nur für die Anregung des Schaftes bzw. der Messgeometrie zuständig, sondern auch für die Detektion, vergleichbar mit dem Transducer eines motorgetriebenen Rheometers. Drei Spinnenarme sind für die Anregungen und die anderen drei Arme sind für die Detektion verantwortlich. Die Piezoelemente an den Detektionsarmen messen die Winkelauslenkung bzw. die resultierende Spannung aus der Bewegung des Schaftes. Der PRV operiert in einem rotatorischen Schermodus und erlaubt die Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften einer Probe in einem Frequenzbereich von 0.5 Hz bis 2 kHz.

Die Werte für G' und G'' konnten nicht nur für niederviskose Materialien, sondern auch für Polymerschmelzen wie Polysiloxane bei Raumtemperatur und Polyamide bis 260 °C mit sehr großer Genauigkeit von *Kirschenmann*^[51] bestimmt werden. Mit sog. Torsionsrheometern oder auch dem Piezo Axial Vibrator (PAV), kann man noch etwas weiter in den kHz-Bereich "hinein messen". Bei dieser Rheometerart ist man bauartbedingt auf Polymerlösungen und Dispersionen beschränkt^{[52][53][54][55]}. Zur rheologischen Charakterisierung von Polymerschmelzen im kHz-Bereich ist zunächst nur das PRV geeignet.

1.5.2 *Quartz Resonator (QR)*

Für die Erweiterung des Frequenzbereichs zu höheren Frequenzen nahe der Grenze zum MHz-Bereich stehen verschiedene Rheometertypen zur Verfügung^[56]. Diese Rheometertypen sind jedoch noch nicht kommerziell erhältlich und können nicht für die Charakterisierung von hochviskosen Polymerschmelzen verwendet werden. Wie schon beschrieben, kann man für Polyethylenschmelzen den terminalen Bereich und je nach PE-Spezies den Anfangsbereich vom Plateaubereich rheologisch untersuchen. Den gesamten Plateaubereich kann man nur dann rheologisch charakterisieren, wenn das verwendete Rheometer im MHz-Bereich messen kann. Ein solches Rheometer wurde von *Theobald et. al.*^[56] als sog. *Quartz Resonator (QR)* vorgestellt und an verschiedenen Silikonölen und anderen Materialien mit einem niedrigen T_g getestet. Die möglichen zu charakterisierenden Materialien beschränkten sich auf lösliche und dispergierbare Materialien, die einen Schmelzpunkt bei Raumtemperatur haben.

Das grundlegende Funktionsprinzip der QR ist nahezu identisch mit dem der *Quartz Crystal Microbalance (QCM)*, die üblicherweise jedoch nur bei einer festgelegten Frequenz misst. QCMs werden im Analytikbereich zum Messen sehr kleiner Massen, von Viskosität und Kontaktkräften bzw. -flächen benutzt^{[57][58]}. Durch ihre kleine Bauweise sind sie in der Produktion als Onlinesensoren zur Viskositätsbestimmung^[59] und zur Absorptionsbestimmung von Gasen^[60] flexibel einsetzbar. Auch in der Medizin bei der Blutdiagnostik kommen sie zum Einsatz^[61]. Das Hauptaugenmerk liegt jedoch im Bereich der Mikrowaagen, woher sich auch der Name ableitet.

Zur Bestimmung der jeweiligen Eigenschaften, wie die Masse, die Viskosität etc., betrachtet man die Verschiebung der Resonanzfrequenz im Vergleich vom unbeladenen zum beladenen Quarz. In Abbildung 9 ist diese Frequenzverschiebung (Δf) und Verbreiterung des Resonanzpeaks (D) am Beispiel eines 3MHz Quarzes schematisch dargestellt.

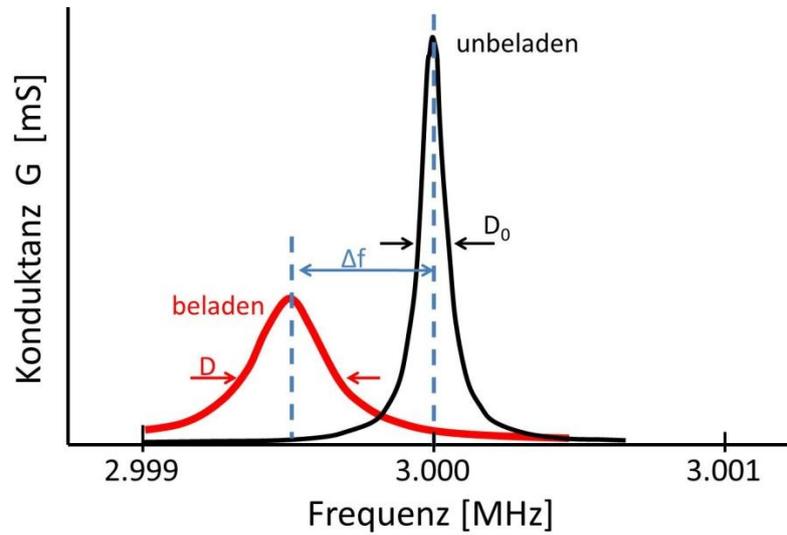


Abbildung 9: Resonanzkurven gemessen mit dem QR; Frequenzverschiebung zwischen beladenem und unbeladenem Quarz^[57]

Die für die Auswertung und Berechnung der beiden dynamischen Moduli G' und G'' notwendigen Formeln sind hier im folgenden Abschnitt dargestellt.

$$\Delta f = f - f_0$$

$$\Delta D = D - D_0$$

$$G' = k \left\{ \left(\frac{\Delta D}{2} \right)^2 - (\Delta f)^2 \right\}$$

$$G'' = -k \cdot \Delta f \cdot \Delta D$$

$$k = \left(\frac{4 \cdot \pi \cdot d \cdot \rho_{\text{Quarz}}}{2 \cdot a} \right) \cdot \frac{1}{\rho_{\text{Probe}}}$$

Formel 8: Formeln zur Berechnung der beiden dynamischen Moduli G' und G'' aus den Messdaten des QR^[62]

Zur Berechnung ist es notwendig die sog. Apparatekonstante k zu bestimmen. Die Apparatekonstante setzt sich aus folgenden Parametern zusammen:

ρ_{Quarz} = Dichte des Quarzes

ρ_{Probe} = Dichte der Probe

a = Ankopplungsfaktor ($a=1$ einseitige Ankopplung bzw. $a=2$ beidseitige Ankopplung)

d = Dicke des Quarzes.

Die am häufigsten in solchen QCMs verwendeten Quarze sind die sog. AT-cut Quarze. Diese Art der Quarze stammt aus der Radioelektronik und besitzt Goldelektroden auf ihrer Oberfläche. In Abbildung 10 ist ein 3MHz AT-cut Quarz zu sehen, wie er auch in unserem Versuchsaufbau verwendet wird. Man erkennt in der Abb. 10, dass die Goldelektroden von den Quarzhalterungen nur bis zur Mitte verlaufen und in der Mitte kreisförmig vergrößert sind. Die Elektroden haben keinen Kontakt zu dem gegenüberliegenden Halter oder der anderen Elektrode, da sonst ein Kurzschluss auftreten würde. At-cut bezeichnet die Facettierung des Quarzes, also den Bereich, der beim Quarz milchig trüb erscheint. Das Facettieren des Quarzes verhindert Reflexionen der Scherwellen am Rand. Die zu untersuchende Probe wird bei dieser Art des Quarzes auf die Goldelektrode aufgebracht. Die Probenpräparation wird später näher erläutert.



Abbildung 10: Bild des Quarzes

Es gibt auch noch andere Messaufbauten, bei denen z.B. die Sandwich-Geometrien verwendet werden. Hierbei wird die Probe zwischen Quarz und einer feststehenden Platte eingelegt und festgeklemmt. Solche Messanordnungen wurden von *Wolff*^[63] und *Johannsmann et. al.*^[64] zur Charakterisierung dünner Polymerfilme benutzt. Hierbei muss man unbedingt darauf achten, dass die Proben sehr dünn sein müssen und perfekt plan beschaffen sind. Bei niedrigviskosen Materialien (Lösungsmittel und Polymerlösungen) ist die Probenpräparation einfacher. Das direkte Auftragen, wie es in dem oben beschriebenen Aufbau realisiert ist, ist jedoch unkomplizierter und in der Anwendung deutlich einfacher in der Handhabung.

Rheometer sind in der Lage, in einem bestimmten Frequenzbereich zu messen. Die meisten QCMs werden üblicherweise nur bei einer bestimmten Frequenz betrieben. Diese eine Frequenz bedeutet auch, dass man nur einen Punkt auf der Frequenzskala erhält, was nicht zu einer optimalen rheologischen Charakterisierung des Materials im MHz-Bereich führt.

Häufig wird die Frequenzänderung nur dazu benutzt, eine Reaktion zu verfolgen oder die Änderung der Frequenz mit einer Reaktionskinetik zu korrelieren. Ein Rheometer sollte nicht nur bei mehreren Frequenzen messen können, sondern auch in der Lage sein, die erhaltenen Messdaten in rheologische Größen, wie Speicher- und Verlustmodul, umzurechnen. Das ist bei vielen Arbeiten mit QCMs nicht gegeben.

Talib et. al.^[65] beschäftigten sich mit der Viskositätsbestimmung von wässrigen Lösungen und Lösungsmitteln. Bei ihren Untersuchungen verwendeten sie zwei Quarze mit unterschiedlichen Frequenzen im MHz-Bereich. Dieses Vorgehen ist zwar immer noch nicht mit einem Rheometer vergleichbar, liefert aber immerhin zwei Frequenzen. Die Quartz Crystal Microbalances haben ihre Anwendbarkeit und ihre Genauigkeit bei Experimenten mit verschiedenen Flüssigkeiten und Materialien, die nicht kristallisieren und einen niedrigen T_g besitzen, bewiesen. Polymerschmelzen, wie z.B. Polyethylen bei dem Messungen im MHz-Bereich von großem Interesse wären, sind nur sehr wenig beschrieben.

Reaktionskinetiken, wie sie beim Bestrahlen von PE mit ultravioletter Strahlung zu beobachten sind, wurden schon von *Øiseth*^[66] beschrieben. Die QCM Technik ist für solche kleinen Veränderungen, wie sie bei diesem Versuch auftreten, optimal geeignet, da sie sehr sensitiv auf die Änderungen anspricht. Rheologie bzw. die Bestimmung von viskoelastischen Eigenschaften wurden mit diesem Versuch nicht durchgeführt. Viskoelastische Eigenschaften, wie die Viskosität, wurde von *Suh et. al.*^[67] bei der Kristallisation von PE unterhalb

$T = 100\text{ °C}$ bestimmt. In diesem Experiment wurde jedoch lediglich wieder nur eine Frequenz betrachtet.

Für die rheologische Charakterisierung von Polyethylen im MHz-Bereich ist es somit überaus sinnvoll, eine Art Rheometer auf Basis der QCM Technologie zu entwickeln. Dieses Rheometer wäre in der Lage, die dynamischen Moduli (G' , G'') zu messen, um den begrenzten Frequenzbereich des PE zu erweitern. Ein solches MHz Rheometer wurde von der Arbeitsgruppe von *Prof. Pechhold* entwickelt.

2 Aufgabenstellung

2.1 Bimodale PE-Blends

Ein Ziel dieser Arbeit war die Evaluierung und rheologische Charakterisierung von neuartigen bimodalen Polyethylen-Reaktorblends mit einem Anteil HDPE und einem weiteren Anteil bestehend aus ultrahochmolekularen PE (UHMWPE), die sich mittels Extrusion verarbeiten lassen. Die zu untersuchenden UHMWPE Blends wurden mit Hilfe einer speziellen Nanohybridkatalysatorträgerung^[68] hergestellt und verbinden die gute thermologische Verarbeitbarkeit von HDPE und die herausragenden Eigenschaften von UHMWPE. Die Charakterisierung von neuen Polymeren wird meistens mittels analytischer Methoden wie z.B. DSC, TGA und GPC durchgeführt. Die wichtigste Methode ist hierbei die GPC, die Auskunft über das Molekulargewicht und die Molmassenverteilung und damit auch über die Bimodalität der Blends gibt. Bei den hier in dieser Arbeit zu untersuchenden Polyethylenen mit einem Molekulargewicht von über einer Million befindet sich die GPC nahe ihrer oberen Detektionsgrenze. Eine Schwierigkeit ist das Lösen der Proben vor der GPC Messung. Bei den hier verwendeten Polymeren ist es nur durch schonendes und langwieriges Lösen möglich, um scherinduzierten Abbau der Polymerproben zu verhindern. So kann es sein, dass die GPC-Ergebnisse nicht das wahre Molekulargewicht wiedergeben, sondern eine nur scheinbar korrekte Molekulargewichtsverteilungskurve. Mittels Rheologie kann eine zuverlässige Aussage über die Molekulargewichtsverteilung bei den bimodalen Polymerblends getroffen werden. Aber auch die Rheologie hat ihre Probleme. So stellt z.B. die Probenstabilisierung ein Problem dar. Denn die Polymere unterliegen nicht nur Veränderungen durch Kristallisationseffekte, sondern auch Abbaureaktionen durch die thermische Belastung und die durch Scherung zugeführte Energie.

2.2 Rheologische Charakterisierung mittels kHz- und MHz-Rheometern

Die rheologischen Untersuchungen gestalten sich für Polyethylen und insbesondere für UHMWPE sehr schwierig. Für viele Polymere, wie z.B. Polystyrol, lässt sich durch die Anwendung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips der konventionell zugängliche Messbereich durch die Erzeugung einer Masterkurve erweitern. Diese Frequenzerweiterung ist bei Polyethylen wegen seiner schnellen Kristallisation bei tiefen Temperaturen und der schwachen Temperaturabhängigkeit der Viskosität bei hohen Temperaturen nicht möglich. Um trotzdem die beiden dynamischen Moduli, Speicher- und Verlustmodul, in einem sehr breiten Frequenzbereich zu bestimmen und damit alle rheologisch relevanten Eigenschaften, vom terminalen Fließen über den Plateaubereich bis hin zum 2. Crossover, zu erhalten, müssen neuartige Messtechniken benutzt werden, die bei sehr hohen Frequenzen messen können.

Aus diesem Grund sollen im Rahmen der rheologischen Charakterisierung nicht nur die schon bekannten konventionellen, motorbetriebenen Rheometer, wie z.B. das ARES benutzt werden, sondern auch neuartige Rheometermesstechniken, wie der *Piezo-Rotary-Vibrator* (PRV) und der *Quartz Resonator* (QR). Der PRV ist in der Lage, den konventionellen Frequenzbereich bis zum kHz-Frequenzbereich zu erweitern. Durch die Einführung des *Quartz Resonators* in die schon vorhandene rheologische Analytik sollen nun auch die dynamischen Moduli von viskoelastischen Materialien im MHz-Frequenzbereich gemessen werden. Das QR wurde schon an verschiedenen niederviskosen Proben und Materialien mit einem Glasübergang bei niedrigen Temperaturen ($T_g < RT$) getestet. Polymere, wie z.B. Polyethylen, wurden bisher noch nicht bei so hohen Frequenzen untersucht und so ist ein weiteres Ziel dieser Arbeit die Evaluierung und Implementierung dieser Rheometertechnik zur Charakterisierung von Polyethylen. Für ein besseres Verständnis der Handhabung des Gerätes sollen Polymere, für die dank Anwendung des TTS mit Hilfe der konventionellen Rheologie der MHz-Frequenzbereich zugänglich ist, untersucht werden.

Bisher galten die im MHz-Bereich zu messenden Größen für Polyethylene, wie ω_{2x} und ω_e , mit Hilfe von rheologischen Messungen als experimentell unzugänglich. Die Bestimmung von ω_e wurde nur anhand von numerischen Simulationen der Polymerdynamik, Neutronenstreuung oder Berechnung auf der Grundlage rheologischer Parameter aus dem

terminalen Bereich, durchgeführt. Dank der QR Technik sollte es nun aber möglich sein, eine experimentelle Bestimmung dieser rheologischen Größen durchzuführen und mit den aus der Literatur bekannten Daten zu vergleichen.

2.3 *Edge Fracture*

Die Begrenzung einer Messung wird nicht nur durch das benutzte Rheometer oder die zu untersuchende Probe vorgegeben, sondern auch durch die vom Experimentator vorgegebenen Messparameter selbst. Das Phänomen *Edge Fracture*, bei dem sich während einer Messung ein Riss innerhalb der Probe ausbildet und zur Verfälschung der Messergebnisse führt, wird durch eine bestimmte Kombination aus Frequenz und Deformation ausgelöst. Die Bedingungen, bei denen ein Einreißen der Probe auftritt, sollen für unterschiedliche Polymere untersucht werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Charakterisierung bimodaler UHMWPE-Reaktorblends

Die rheologische Materialcharakterisierung ist für die Anwendung und Verarbeitung, wie z.B. bei der Extrusion und beim Spritzguss neuer polymerer Materialien, von besonderer Wichtigkeit. Bei denen im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten bimodalen Reaktorblends mit einer Fraktion mit Molmassen grösser als eine Million (UHMWPE) handelt es sich um ein völlig neuartiges Polyethylen. Für homogene Blends aus einem HDPE-Body und einem Anteil von UHMWPE scheinen jedoch thermoplastische Verarbeitbarkeit bei einem hervorragenden Eigenschaftsbild realisierbar. Dafür sind aber eine ganze Reihe von Problemen zu bearbeiten, deren Lösung hier dargestellt wird.

Ein Ziel der Arbeit war es, Polyethylen-Reaktorblends mit einstellbaren UHMWPE-Anteilen zwischen 0 und 20 % rheologisch zu charakterisieren. Alle hier vorgestellten Reaktorblends^[69] wurden mit Hilfe von Nanohybridkatalysatoren, die auf nanoporösem Silikat geträgert wurden, hergestellt. Die in diesem Abschnitt verwendeten Polymerblends sind in Tabelle 2 gezeigt. Die Blends unterscheiden sich in ihrem Anteil an UHMWPE, der Molmasse und der Polydispersität.

Tabelle 2: Verwendete Polymerproben^[69]

Probe	UHMWPE-Anteil [%]	M_w [kg/mol]	PDI
A1	0.0	83	5.3
A2	0.5	106	13.0
A3	3.1	171	18.2
A4	5.4	252	21.1
A5	9.1	352	27.0
A6	14.1	545	33.3
A7	18.6	638	70.0

Die dazugehörigen GPC-Kurven mit der Molmassenverteilung sind in Abbildung 11 gezeigt.

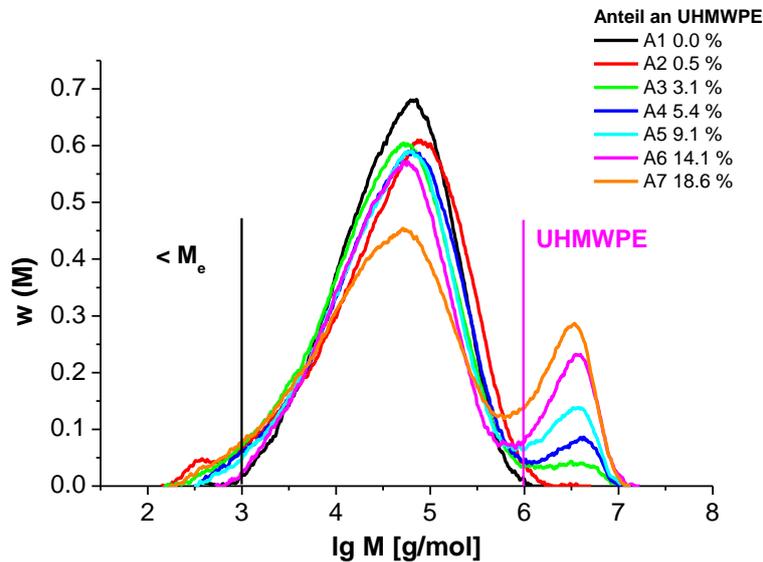


Abbildung 11: GPC-Kurven der zu untersuchenden bimodalen PE-Reaktorblends^[69]

Die hier dargestellten GPC-Kurven wurden wie folgt normiert:

$$\int_0^{\infty} w(M) dM = 1$$

Formel 9: Integral der Molmassenverteilungsfunktion

Die folgenden Abschnitte gliedern sich wie folgt; zuerst wird die Probenstabilisierung beschrieben, ohne die eine rheologische Messung unmöglich wäre, da die Proben sehr lange sehr hohen Temperaturen im Rheometer ausgesetzt sind. Ein weiterer Aspekt ist die Evaluierung der optimalen Herstellungsart der Blends, die wir aber erst durch eine geeignete Probenpräparation (Stabilisierung) untersuchen konnten. Danach werden wir Reaktorblends mit einem sehr geringen Anteil an UHMWPE vorstellen und rheologisch charakterisieren. Im Anschluss daran werden exemplarisch drei verschiedene Reaktorblends mit 0, 9.1 und 18.6 % rheologisch untersucht.

3.1.1 Probenstabilisierung

Die rheologischen Untersuchungen gestalten sich für Polyethylen und insbesondere für UHMWPE sehr schwierig. Für viele Polymere, wie z.B. Polystyrol, lässt sich durch die Anwendung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips der konventionell zugängliche Messbereich durch die Erzeugung einer Masterkurve erweitern. Diese Frequenzerweiterung ist bei Polyethylen wegen seiner Kristallisation und der schwachen Temperaturabhängigkeit der Viskosität nicht möglich. Um trotzdem möglichst gut reproduzierbare Messergebnisse zu erhalten, ist es notwendig, die Probenpräparation und die Messparameter der rheologischen Versuche an das UHMWPE anzupassen. Die Probenpräparation und eben auch die Probenstabilisierung stellt bei den verwendeten Polymerblends ein Problem dar. Denn die Polymere unterliegen nicht nur Veränderungen durch Kristallisationseffekte, sondern auch Abbaureaktionen. In der Anfangszeit der Charakterisierung der Polyethylen-Reaktorblends stand die enorm schwierige Probenpräparation im Vordergrund der Arbeit. Die PE-Reaktorblends neigten im Rheometer zum Aufschäumen (Blasenbildung) und Schrumpfen, wodurch eine rheologische Untersuchung der Materialien unmöglich wurde. Die Untersuchungen haben ergeben, dass sich diese Phänomene auf die verbleibenden MAO-Reste im Polymer und die unterschiedliche Verteilung der einzelnen vorliegenden ultrahochmolekularen Polymerketten zurückführen lassen. Durch eine Stabilisierung der Polymere vor dem Pressen zu Rheopresslingen nach einer angepassten Methode, die sich an ein Verfahren von *Kukalyekar et. al.*^[71] anlehnt, konnten alle Proben rheologisch gemessen werden. Bei diesem Verfahren wird das Polymer zu einer Lösung aus Aceton und Stabilisator-Mix gegeben und für kurze Zeit in ein Ultraschallbad gestellt. Anschließend wird es über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C getrocknet und nach dem herkömmlichen Pressprogramm (s. Kapitel 5.1.2) zu Rheopresslingen gepresst. Beim Quellen des Polymers in der Acetonlösung kann sich der Stabilisator homogener in der Polymerprobe verteilen, was bei der direkten Zugabe des Stabilisators zum PE-Pulver vor dem Pressen nicht der Fall ist. Bei Proben, die zu höheren Umsätzen polymerisiert wurden, konnte durch die neue Probenpräparation auch die Menge an Stabilisator verringert werden.

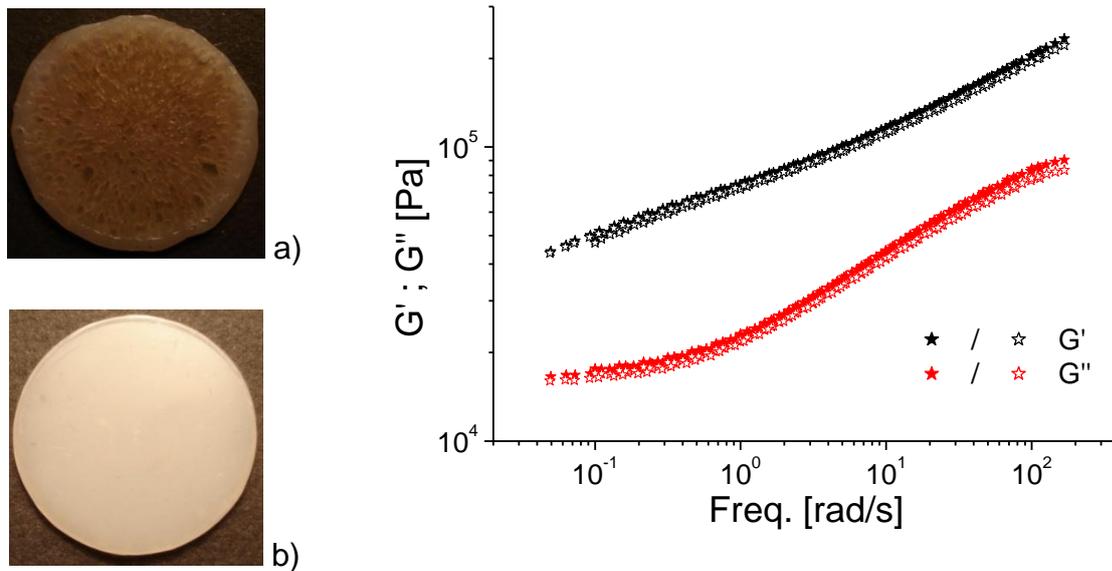


Abbildung 12: a) Probenkörper hergestellt mittels alter Stabilisierungsmethode nach dem Aufheizen im Rheometer, und b) Probenkörper mittels neuer Methode stabilisiert. Vergleich der G' und G'' Werte eines Reaktorblends mit einem Anteil von 14% UHMWPE mit unterschiedlichen Stabilisatorkonzentrationen (geschl. Symbole 2.0wt% und geöffnete Symbole 0.5wt%) (rechts).

In Abb. 12a/b sind links die Probenkörper mit alter Stabilisierungsmethode bzw. neuer Methode dargestellt. Die obere Probe wurde nur im Rheometer aufgeschmolzen und zeigte mit der alten Stabilisierungsmethode ein direktes Aufschäumen und eine Verfärbung. Die Probe darunter wurde mit Hilfe der neuen Methode stabilisiert und zeigte keine Veränderungen mehr. Die Probe schäumt nicht auf und das Polymer verfärbt sich nicht. Das Bild von der Probe wurde nach einem kompletten Messzyklus gemacht. In einem weiteren Versuch wurde die Stabilisatormenge von 2 wt% auf 0.5 wt% reduziert.

Der Vergleich der beiden Messkurven eines Reaktorblends mit 14 % UHMWPE, einmal mit 2 und einmal mit 0.5 wt% Stabilisatoranteil und nach der neuen Stabilisierungsmethode behandelt, zeigt, dass keine Veränderung bzw. Abbau der Probe stattfindet. Die Probe zeigte nach dem Messzyklus ebenfalls keinerlei Veränderungen in der Farbe und Blasenbildung wie es bei der herkömmlichen Stabilisierung war. Durch die neue Stabilisierungsmethode wurde nicht nur erst die Rheologie möglich, sondern es konnte auch die Menge an Stabilisator reduziert werden, wodurch sich bei späteren möglichen industriellen Anwendungen Kosten senken lassen.

3.1.2 Einfluss der Trägerung

Weiterhin wurde der Einfluss der Trägerung auf die rheologischen Eigenschaften der Polymere untersucht. Polymere, die mit cogeträgerten Katalysatoren hergestellt wurden, zeigten verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den Polymeren, die durch eine separate Katalysatorträgerung hergestellt worden sind, obwohl beide Polymersysteme bei gleichen Versuchsbedingungen hergestellt wurden und nur eine geringe Abweichung in der Molmassenverteilungen aufweisen. Das zeigt, dass sich die Trägerungsart maßgeblich auf die Polymerisation und damit auch auf die rheologischen Eigenschaften auswirkt.

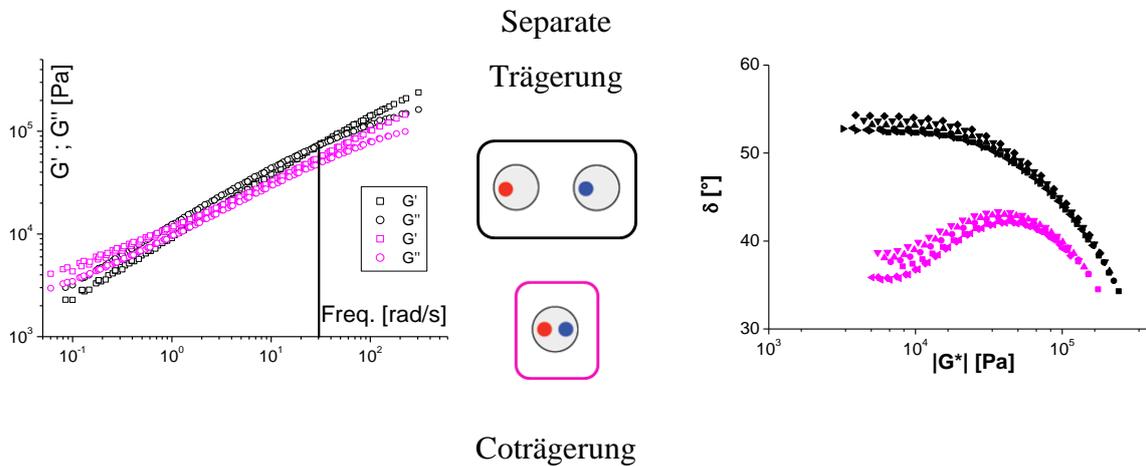


Abbildung 13: Vergleich der bei unterschiedlichen Trägerungsarten hergestellten Polymere. Masterkurve (links). Trägerungsart (Mitte). Booij-Palmen-Plot (rechts)

Betrachtet man nicht nur die Masterkurven der beiden Polymere, sondern auch den Booij-Palmen-Plot (BPP-Plot) in Abbildung 13 rechts, so werden die Unterschiede noch deutlicher. Das Polymer, welches mit separat geträgerten Katalysatoren hergestellt wurde, zeigt eher das rheologische Verhalten einer monomodalen Polyethylenprobe und nicht das eines bimodalen Blends. Die Isothermen, die im BPP-Plot schwarz dargestellt sind, zeigen kein weiteres Minimum im Phasenwinkel bei kleineren Modulwerten wie es bei den farbigen Isothermen der Fall ist. Die Isothermen der Probe, die mittels separater Trägerung hergestellt wurden, zeigen somit nicht den Kurvenverlauf eines Blends, sondern eher den des Matrixpolymers HDPE. Das konnte auch makroskopisch beim Folienziehen beobachtet werden. Die Folien waren nicht homogen transparent, sondern

zeigten kleine Stippen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die schlechte Durchmischung der beiden Polymerfraktionen. Die Probe wird durch die räumliche Trennung der beiden polymerisierenden Katalysatorspezies inhomogener im Vergleich zur anderen Trägerungsart und es bilden sich Bereiche, in denen nur HDPE bzw. nur UHMWPE vorliegen. Die rheologischen Eigenschaften von den beiden hier vorgestellten PE-Reaktorblends belegen deutlich, dass die Katalysatorcoträgerung zur Herstellung eines homogenen bimodalen HDPE/ UHMWPE-Reaktorblends die optimale Trägerungsart darstellt.

3.1.3 Konventionelle Rheologie zur Charakterisierung

In einem der ersten Versuche, bimodale Reaktorblends mit einem sehr geringen Anteil an UHMPE herzustellen, wurde ein Reaktorblend mit einem UHMWPE-Anteil von 0.5 % synthetisiert. In der Abb. 14 werden die Molmassen-Unterschiede zwischen dem PE-Body mit 0 % UHMWPE, einem Blend mit 0.5 % und einem Reaktorblend mit 3.1 % UHMWPE gezeigt. Man sieht sehr deutlich, dass die GPC-Kurve der Probe mit nur 0.5 % ultra-hochmolekulares PE weiter zu höheren Molmassen verschoben ist, ebenso wie das Peakmaximum nach rechts versetzt ist. Zudem fällt auf, dass alle Blends eine Molmassenfraktion unterhalb der Entanglementmolmasse ($M < 1000$ g/mol) aufweisen.

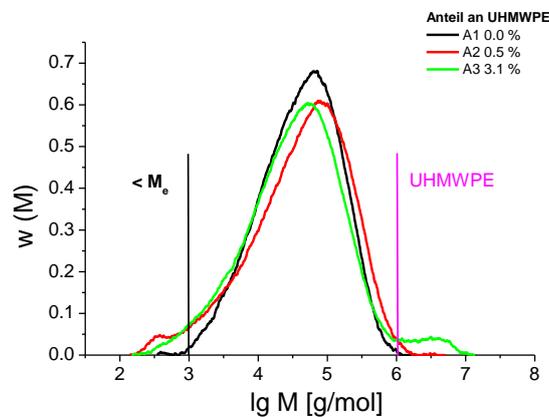


Abbildung 14: GPC-Kurven für den PE-Body (schwarz), Reaktorblend mit 0.5 % (rot) / 3.1 % (blau) UHMWPE

Im Booiij-Palmen-Plot in Abbildung 14 erkennt man bereits bei einem sehr geringen Anteil an UHMWPE Unterschiede, die sich durch ein Abknicken des Phasenwinkels bei kleinen $|G^*|$ -Werten zeigen. Bei 3.1 % UHMWPE Anteil sind diese Unterschiede im viskoelastischen Verhalten stärker ausgeprägt. Die Probe in der Reihe, die den höchsten Anteil an UHMWPE besitzt, strebt nicht direkt gegen den Phasenwinkel von 90° zu, sondern durchschreitet ein Maximum bei einem Phasenwinkel von 60° . Sogar bei so einem relativ kleinen Anteil an UHMWPE lässt sich eine erhebliche Änderung in den viskoelastischen Eigenschaften beobachten.

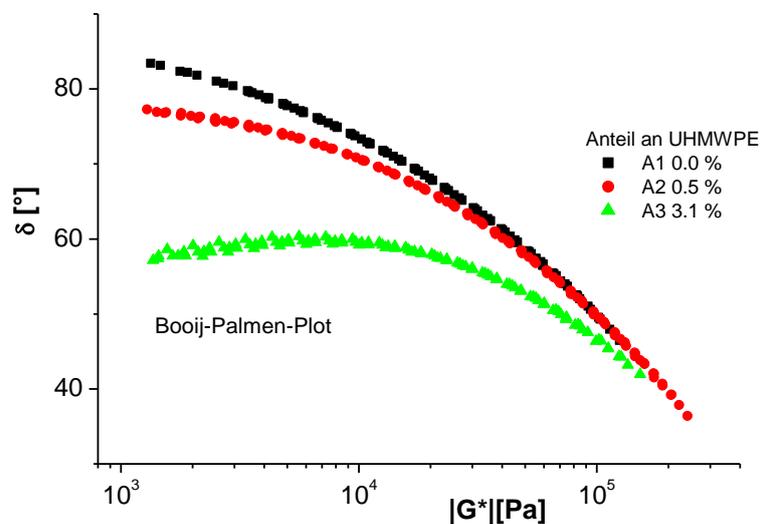


Abbildung 15: Phasenwinkel vs. $|G^*|$ für die drei Proben; 0 %, 0,5 % und 3,1 % UHMWPE

Die Masterkurven der drei Proben sind in Abb. 16 dargestellt. Die Referenztemperatur beträgt 170°C und alle Proben wurden im gleichen Temperaturbereich untersucht. Die Proben wurden alle im Anfangsbereich des terminalen Bereichs charakterisiert und zeigen alle den 1. Crossover (ω_x). Der Plateaubereich, in dem G' einen Wert von ungefähr $2 \cdot 10^6$ Pa annimmt, wird von keiner Probe erreicht. Mit steigendem Anteil an UHMWPE sollte sich der 1. Crossover systematisch zu kleineren Frequenzen verschieben, da das mittlere Molekulargewicht ansteigt und so die Polymere längere Zeiten zum Relaxieren benötigen. Das Reaktorblend A1 besitzt im Vergleich zu den beiden anderen Blends den größten Wert für den 1. Crossover und damit die kleinste charakteristische Relaxationszeit ($\tau_c = 1/\omega_x$) τ_c . Zwar besitzt A3 im Vergleich zu A2 den größeren PE-Anteil über 10^6 g/mol, aber dadurch,

dass die gesamte Molmassenverteilungskurve zu höheren Molmassen verschoben ist, wirkt sich das bei A2 stärker auf den Crossover aus, was dazu führt, dass A2 die größte charakteristische Relaxationszeit der drei Proben hat. Die Kurvenverläufe von A2 und A3 sind zudem auch sehr unterschiedlich. Bei kleineren Frequenzen zeigt A3 einen eher parallelen Kurvenverlauf, bei dem G'' grösser als G' ist, aber keine Steigung 1 bzw. 2, wie sie im terminalen Bereich auftritt, zu erkennen ist. Damit ist eine Bestimmung der terminalen Relaxationszeit nicht möglich.

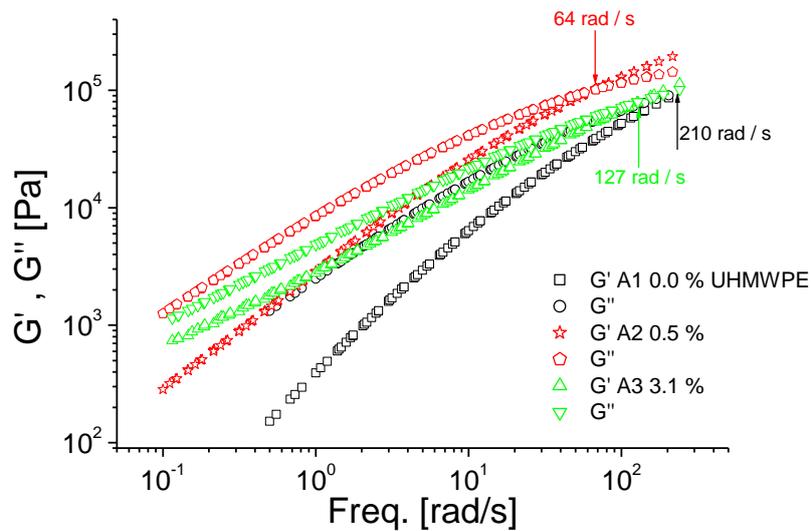


Abbildung 16: G'/G'' vs. Frequenz; Masterkurve der drei Reaktorblends

In dem nachfolgenden Abschnitt soll nur noch auf drei repräsentative Reaktorblends eingegangen werden. Diese Auswahl der Proben wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit vorgenommen. Bei den oben gezeigten Messungen zeigte sich schon, dass sogar kleinste Anteile hochmolekularer Ketten von 0.5% in den PE-Blends einen großen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften haben, siehe Abbildung 16. Erhöht man den UHMWPE-Anteil, so erhält man eine Zunahme der beiden dynamischen Moduli bzw. der Viskosität. Das kann z.B. bei der Produktion von Folien und anderen Halbzeugen eine sehr gute Stabilität gegenüber Riss- und Blasenbildung bewirken. Abbildung 17 zeigt drei Reaktorblends mit 0, 9.1 und 18.6 % UHMWPE- Anteil. Die Probe, in der das Polyethylen nur aus dem sog. Body (HDPE mit einem Molekulargewicht von 80 kg/mol) besteht, verhält sich wie eine Flüssigkeit und weist einen Crossover von G' und G'' bei einer Frequenz von 170 rad/s auf. Steigert man

den UHMWPE-Anteil auf 9.1 %, so liegt das Polymer in dem untersuchten Frequenzbereich effektiv als Gel vor. Das Polyethylen zeigt keinen Crossover und die beiden rheologischen Module G' und G'' verlaufen parallel. Bei einem UHMWPE-Anteil von ca. 18.6 % verhält sich die Probe des Reaktorblends im Rheometer effektiv wie ein Feststoff. Das Speichermodul G' ist im gesamten Frequenzbereich deutlich größer als G'' . Nur für die Probe ohne UHMWPE Anteil ist der 1. Crossover in dem untersuchten Frequenz- und Temperaturbereich zu erkennen.

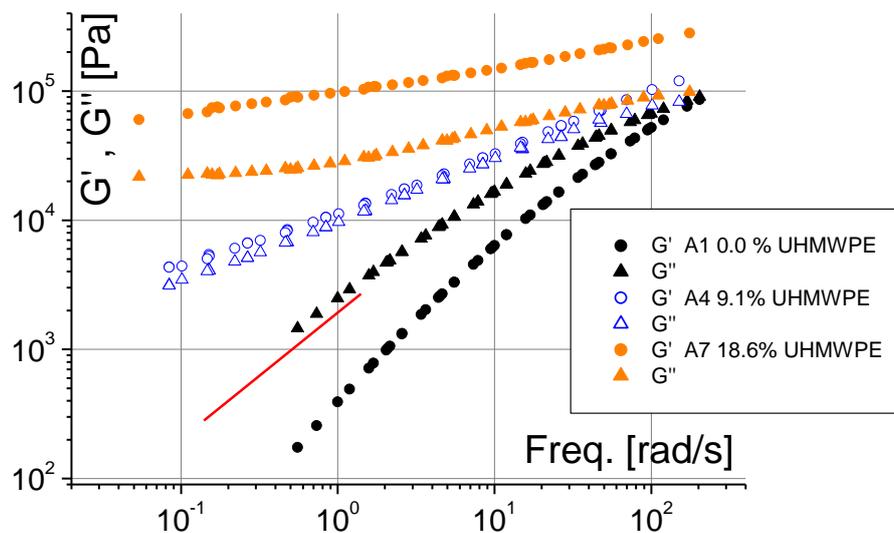


Abbildung 17: Masterkurve dreier Reaktorblends mit unterschiedlichen Anteilen an UHMWPE (0.0, 9.1 und 18.6 %)

Generell fällt auf, dass die Variation der Blend-Zusammensetzung zu relativ kleinen Veränderungen in den Modulwerten bei großen Frequenzen und zu drastischen Veränderungen bei kleinen Frequenzen führen. Bimodale Blends, bestehend aus einem niedermolekularen Body aus PE mit einer Molmasse von 10^3 g/mol und einem hochmolekularen Anteil bei 10^5 g/mol, zeigten ein sehr ähnliches Verhalten^{[72][73]}. Genau diese Eigenschaften, die sich im Bereich kleiner Frequenzen zeigen, sind von großer rheologischer Bedeutung, da sie die Möglichkeit einer guten Verarbeitung eröffnen, wie z.B. gute Extrusionseigenschaften und hohe Stabilität bei Dehnung, wie sie bei der Folienherstellung wichtig ist.

3.1.4 Kombination von Rheologie und GPC

Die Gel-Permeations-Chromatographie ist die übliche Methode zur Bestimmung der Molmasse und der Molmassenverteilung von Polymeren und wird auch im Fall der HDPE/UHMPE-Reaktorblends verwendet, siehe Abbildung 18. Die Polymere müssen für diese Analytikmethode in Lösung vorliegen. Das ist bei Polymeren mit einer Molmasse grösser einer Million sehr problematisch, da es zu einer starken Degradation beim Lösen kommen kann. Das wurde von *Kurek*^[69] bei den vorliegenden Polymerreaktorblends und *Otte*^[74] bei kommerziell erhältlichen Polyethylenen unter Verwendung verschiedener Versuchsbedingungen zum Lösen der Polymere beobachtet.

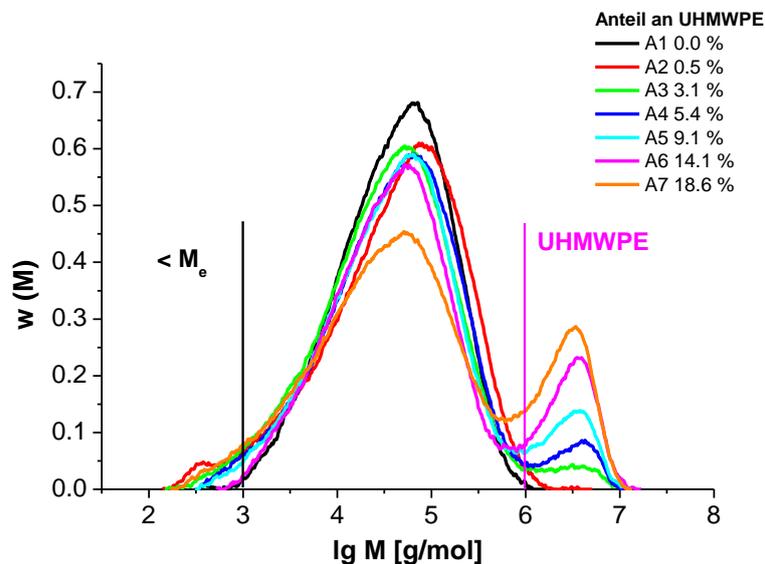


Abbildung 18: Normierte GPC-Kurven für die Serie-A

Die scherinduzierte Degradation der Polymere kann dazu führen, dass sich die Molmasse der Polymere halbiert, was sich bei sehr hohen Molmassen extrem stark auswirkt. Um das einerseits zu vermeiden und andererseits die GPC-Daten zu verifizieren, haben wir mit rheologischen Methoden den hochmolekularen Anteil des bimodalen PE-Blends bestimmt^[24], siehe Abb. 19. Aus dem Quotienten des Betrages des komplexen Moduls und des Plateaumoduls lässt sich der Volumenbruch ϕ_2 des ultra-hochmolekularen Polyethylenanteils, entsprechend Formel 10 abschätzen.

$$\left. \frac{|G^*|}{G_N^0} \right|_{\min} \approx \phi_2^2$$

Formel 10: Formel zur Berechnung des hochmolekularen Anteils ϕ_2 in einem bimodalen Blend

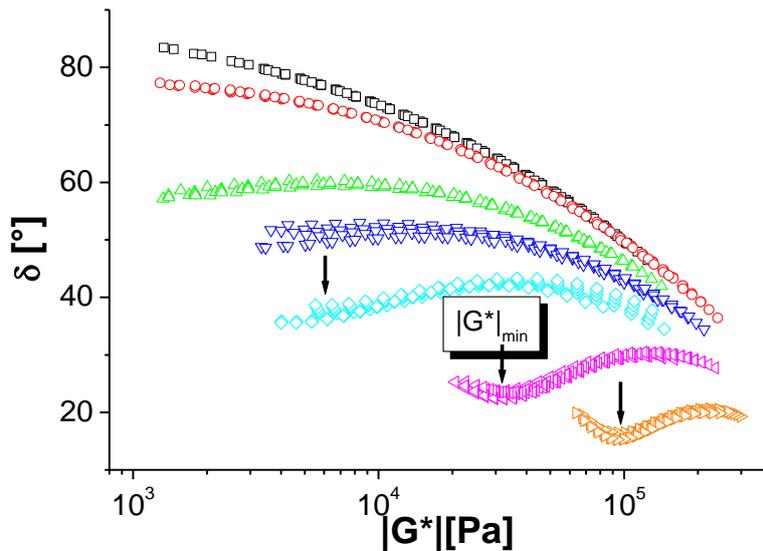


Abbildung 19: Booij-Palmen-Plot für eine Blendreihe mit einem UHMWPE-Anteil zwischen 0 und 20 %

Die Werte aus den GPC-Messungen und den berechneten Werten, die in Tabelle 3 dargestellt sind, stimmen sehr gut überein, besonders wenn man bedenkt, dass es sich hierbei um zwei grundverschiedene Analytikmethoden handelt. Es ist jedoch nur möglich die Blends zu untersuchen, die im Booij-Palmen Plot ein Minimum im Phasenwinkel zeigen. Somit kann erst ab einem Anteil von 9.1 % UHMWPE im Reaktorblend der ultra-hochmolekulare Anteil bestimmt werden.

Tabelle 3: Vergleich des hochmolekularen Anteils bestimmt via GPC und Rheologie

Probe	Rheologie	GPC
	UHMWPE [%]	UHMWPE [%]
A4	10	9.1
A5	12	14.1
A6	22	18.6

Der gebräuchlichste Detektor, der den GPC-Säulen nachgeschaltet ist, ist ein RI-Detektor. RI-Detektoren (refractive index, dt.: Brechungsindex) werden zur Detektion der Polymerkonzentration verwendet. Als weitere Detektoren finden auch Lichtstreuungsdetektoren in der GPC Anwendung. Mit Hilfe der Lichtstreuung ist es möglich, durch Messen des molmassenabhängigen Gyrationradius, R_g , Langkettenverzweigungen zu detektieren. Die in Abbildung 20 dargestellten Messungen der Polymere A1, A2, A3 und A4 wurden bei der *Lyondellbasell* von *Gall* und *Lilge* durchgeführt. Bei Polymeren mit Langkettenverzweigungen weichen die Messwerte von einer linearen Kalibrierung ab (Geraden in Abb.20) und es kommt zu einem Abflachen der Kurve im Bereich großer Molmassen, da im Vergleich zu einer linearen Probe gleicher Molmasse die Polymerknäuele aufgrund der Langkettenverzweigung einen kleineren Gyrationradius aufweisen. Langkettenverzweigungen sind bei Polymeren mit so großen Molmassen, wie sie hier auftreten, nur sehr schwer nachzuweisen.

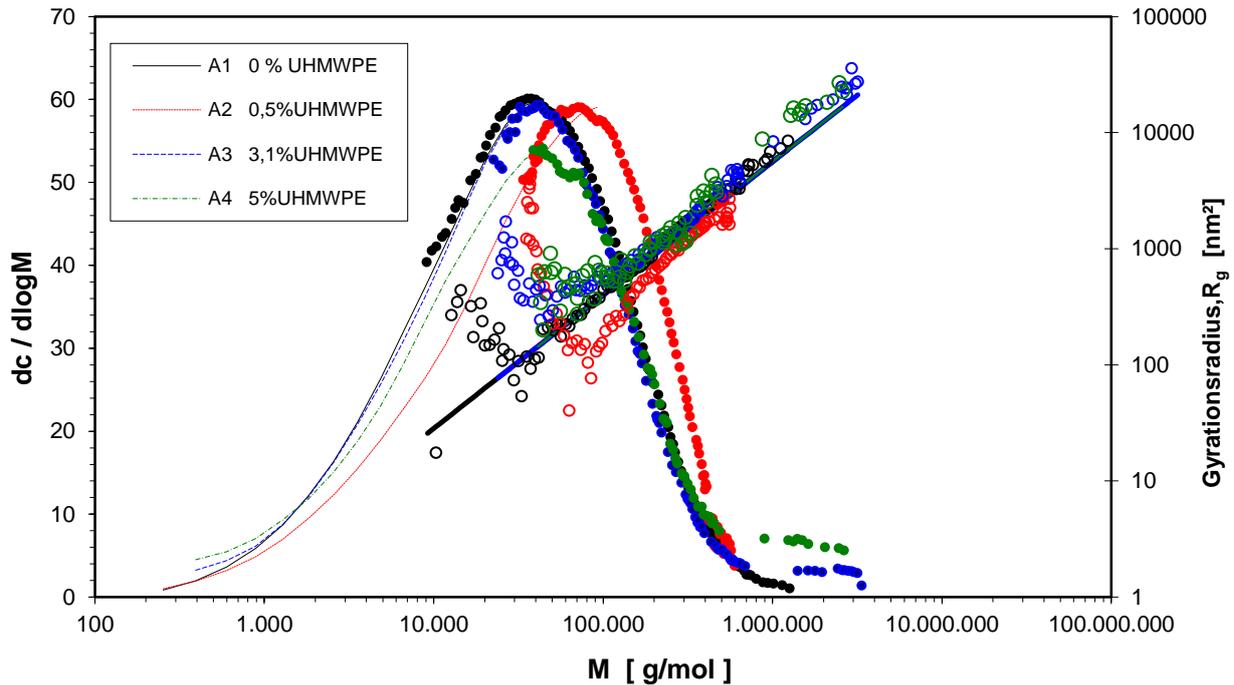


Abbildung 20: Molmassenverteilungen der Serie A GPC-Messungen mit Lichtstreuungsmesszelle

Die Herstellung der Reaktorblends erfolgte mit Katalysatoren, die auf Silikatpartikeln geträgert sind. Diese Partikel können im LS-Detektor zu Fehlsignalen führen und es ist möglich, dass einige Polymerketten in der Messzelle absinken und so die Detektion stören. Die Proben stimmen jedoch sehr gut mit der linearen Kalibrierung überein. Die Abweichungen bei kleineren Molmassen können den Silikatpartikeln zugeordnet werden, die hier störend wirken. Aus dem Kurvenverlauf des Gyrationsradius kann man schließen, dass es sich um lineare Proben handelt^[75].

Diese Probleme, wie z.B. Störsignale durch Silikatpartikel oder auch scherbedingter Kettenabbau beim Lösen der Proben, können mit Hilfe der Rheologie umgangen werden, in dem man Langkettenverzweigungen durch eine andere Auswertemethode nachweist. Zur Anfertigung einer Masterkurve ist es notwendig, die jeweiligen Shift-Faktoren für die einzelnen Isothermen zu bestimmen. Diese sind in Abbildung 21 einmal in einem WLF-Plot (rechts) und einmal in einem Arrhenius-Plot (links) aufgetragen. Aus dem Kurvenverlauf erkennt man, dass sich die Proben in dem gegebenen Temperaturbereich Arrhenius-artig verhalten.

Aus der Größe der Aktivierungsenergie, die mit Hilfe der Shift-Faktoren aus der Arrhenius-Plot bestimmt wird, kann man erkennen, ob es sich um ein verzweigtes oder unverzweigtes Polymer handelt (Abbildung 21).

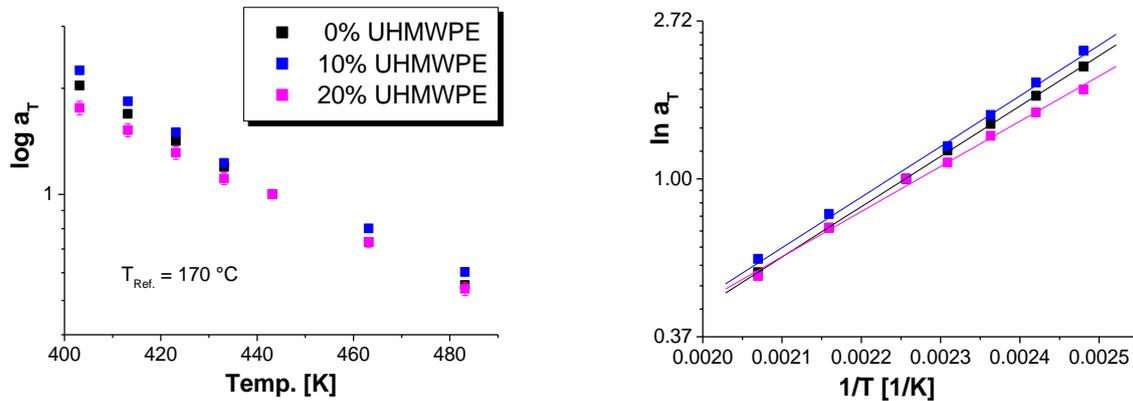


Abbildung 21: Shiftfaktor a_T für drei versch. Reaktorblends in einem WLF-Plot (links) und dem Arrhenius-Plot (rechts)

Die Arrhenius-Gleichung wird in Formel 11 wiedergegeben und enthält E_a die Aktivierungsenergie, a_T der Shift-Faktor, R die Gaskonstante, T die Messtemperatur und T_0 die Referenztemperatur.

$$E_a = 2.303 \cdot R \cdot \frac{d \log a_T}{dx}$$

$$x = \frac{1}{T}$$

$$R = 8.314 \frac{J}{mol \cdot K}$$

Formel 11: Arrhenius Gleichung^[76]

Tabelle 4: Aktivierungsenergie (E_a) für Polymere

	Aktivierungsenergie [kJ/mol]
HDPE	25 bis 31
Verzweigte LDPE	> 57

Die Werte für die Aktivierungsenergie liegen mit 25 - 28 kJ/mol bei den Reaktorblends im Bereich von unverzweigten linearen HDPE^{[77][78]}, siehe Tabelle 4. Verzweigte Polyethylene weisen höhere Aktivierungsenergien auf^{[77][78]}. Daraus kann man weiterhin schlussfolgern, dass es sich bei den hier untersuchten Polyethylenproben um homogene, bimodale Mischungen linearer Ketten handelt und dass in den Proben verbleibende Trägerreste keinen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften der Proben haben.

3.2 Rheologische Charakterisierung von Polymeren in einem breiten Frequenzbereich

3.2.1 Anwendung des PRV

Um einen Eindruck von dem Messbereich des PRV zu erhalten, sind in Abb. 22 eine Masterkurve eines Polystyrolstandards bei einer Referenztemperatur von 170 °C und eine einzelne PRV-Isotherme, ebenfalls bei 170 °C, gezeigt. Der Temperaturbereich, in dem die Isothermen vom PS gemessen wurden, geht von 130 bis 210 °C. Die Isotherme, die mit dem PRV gemessen wurde, ist identisch mit der Messkurve des konventionellen Rheometers (ARES) und bildet den 2. Crossover der Polymerprobe sehr genau ab. In der Abbildung 22 wurde zusätzlich noch der Verlustfaktor ($\tan \delta$) und der Messbereich des ARES bei 170 °C eingezeichnet.

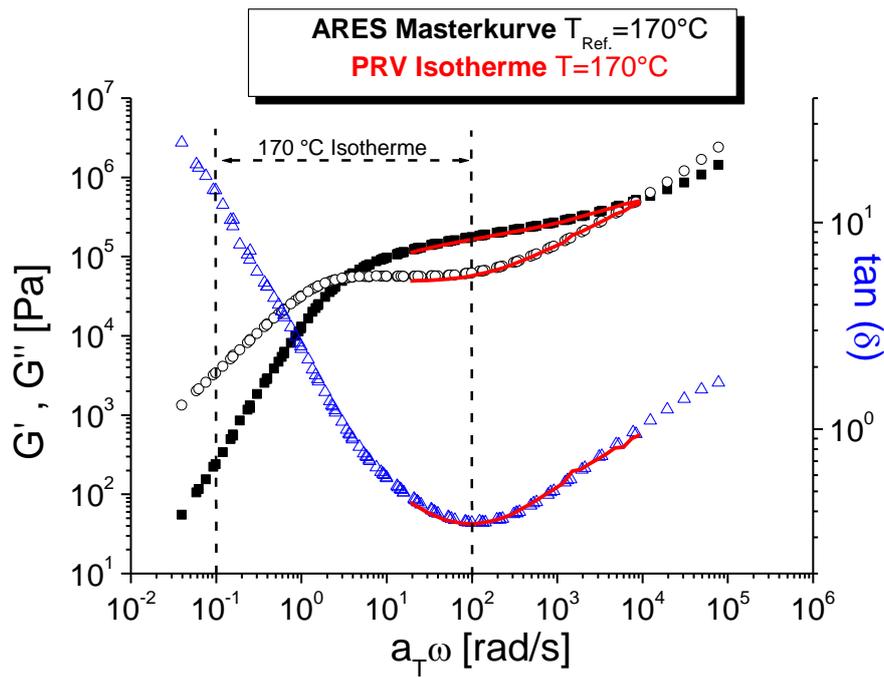


Abbildung 22: G' / G'' und $\tan\delta$ vs. Frequenz; Masterkurve von Polystyrol bei 170 °C (Symbole) und eine PRV-Isotherme bei 170°C (Linien)

Durch Anwendung des PRV-Rheometers kann eine Isotherme, die bei 170 °C mit Hilfe eines konventionellen Rheometers (ARES) erstellt wurde, um zwei Dekaden erweitert werden. Diese Frequenzerweiterung zu höheren Frequenzen ist bei Polyolefinen nur durch den Einsatz solcher Techniken möglich, da, wie schon erwartet, Polyethylene kristallisieren und somit Messungen nahe dem Glasübergang nicht möglich sind. Bei vielen Polymeren, die Isothermen mit deutlichen Viskositätsunterschieden über den zu messenden Temperaturbereich besitzen, kann man durch die Anwendung des Zeit-Temperatur-Superpositions-Prinzips eine Masterkurve erzeugen, die auch bei höheren Frequenzen eine Messbereichserweiterung bringt. Polyethylene zeigen bei höheren Temperaturen jedoch nur eine geringe Viskositätserniedrigung, sodass das PRV-Rheometer die einzige Möglichkeit ist, den Messbereich bis in den kHz-Bereich zu erweitern. Für eine strukturelle Charakterisierung von Polyethylenen in noch höheren Frequenzen, wie z.B. im MHz-Bereich, müssen wiederum andere Rheometertechniken zum Einsatz kommen.

3.2.2 Implementierung des *Quartz Resonators* (QR)

Der *Quartz Resonator*, der von der Arbeitsgruppe von *Pechhold* in Ulm entwickelt und gebaut wurde, sollte hier in Freiburg in Betrieb genommen werden. Bei diesem *Quartz Resonator* (QR) bzw. MHz Rheometer handelt es sich um einen Prototypen, der aus 3 MHz AT-cut Dickenscherscherquarzen besteht. Die Grundschiwingung von 3 MHz ist nur eine von insgesamt 4 möglichen Frequenzen, bei denen der Quarz betrieben werden kann. Die Bestimmung der Schermoduli G^* kann somit bei der Grundfrequenz 3 MHz und den Frequenzen der Obertöne 9, 15 und 21 MHz erfolgen. Der Quarz selbst besteht aus SiO_2 und einer Goldelektrode auf den Quarzoberflächen (s. Abb. 10). Der Apparateaufbau ähnelt sehr dem des PRV. Die Probenkammer des QR kann durch eine elektrische Heizung bis 300 °C und durch die Kühlung mit Hilfe von flüssigem Stickstoff auf -100 °C temperiert werden. Die Probenkammer kann jedoch nicht mit Stickstoff gespült werden, siehe Abbildung 23b. Im Ofen befindet sich ein Träger, der insgesamt 6 Quarze aufnehmen kann. Das ermöglicht eine simultane Messung von 6 unterschiedlichen Proben. Der Messplatzaufbau ist in Abbildung

23a gezeigt. Zur Anregung, Analyse und Auswertung der Messdaten wird ein Netzwerkanalysator vom Typ SN-2 von *Wandel & Goltermann* verwendet.

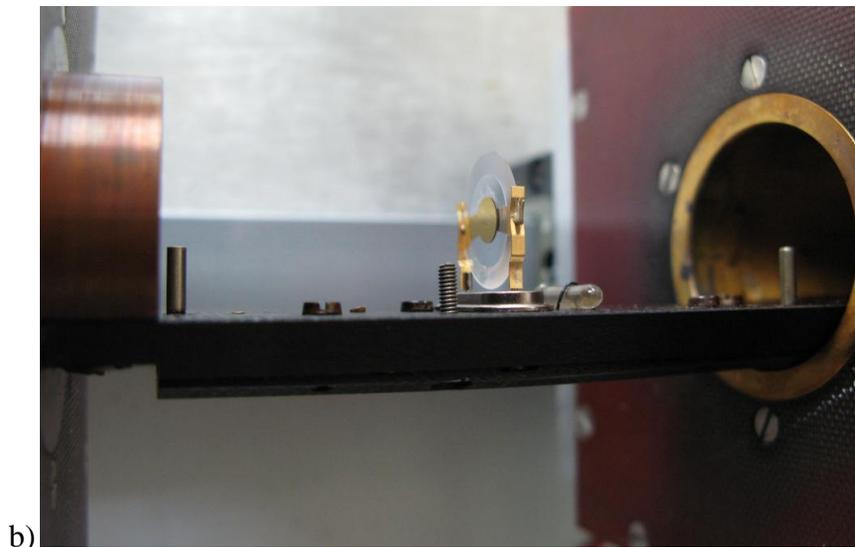
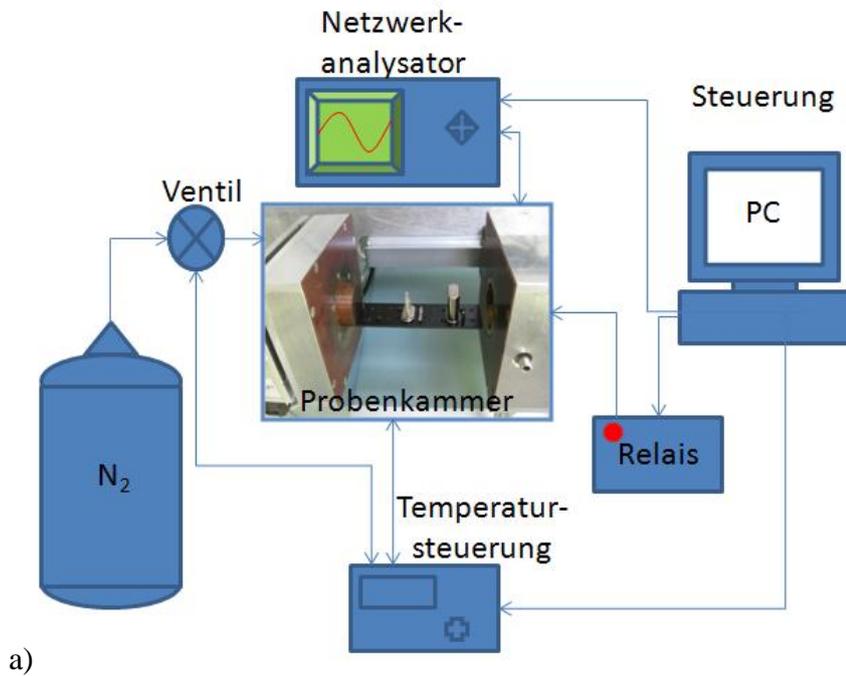


Abbildung 23: a) Schematischer Aufbau des QR-Meßplatzes^[62] b) Vergrößerung der Probenkammer; Quarz und Träger

Vor einer Messung muss die Resonanzfrequenz und die Dämpfungskurve eines Quarzes im ungeladenen Zustand, d.h. ohne die zu untersuchende Probe in Abhängigkeit der Temperatur gemessen werden. Nach dieser Temperaturkalibrierung werden aus den erhaltenen Daten die

Veränderung der Resonanzfrequenz über die Temperatur aufgetragen und eine Kalibriergleichung bestimmt. Diese Kalibriergleichung wird bei der eigentlichen Messung zur Bestimmung der tatsächlichen Frequenz benutzt, da der Quarz unterschiedlich stark auf Temperaturänderungen reagiert.

Ein weiteres Ziel war es, den QR für Polymere, wie z.B. Polyethylen, zu testen und geeignete Versuchsparameter bzw. auch eine optimale Probenpräparation auf dem Quarzkristall zu ermitteln. Für niederviskose Materialien (Lösungen, Lösungsmittel, etc.) ist die Präparation der Proben auf dem Quarzkristall selbst relativ einfach. Es gibt zwei verschiedene Möglichkeiten diese Materialien zu präparieren. Bei sehr niedrigviskosen Proben kann der Quarz in die Flüssigkeit getaucht werden, um eine möglichst gute Bedeckung der Quarzoberfläche zu erhalten. So umgeht man das Problem, dass ein zu dünner Film auf dem Quarz zu einem sehr schwachen Messsignal und damit zu Messungenauigkeiten führen kann. Hierbei ist zu beachten, dass die Flüssigkeit nicht elektrisch leitend ist und damit einen Kurzschluss verursacht. Die zweite und auch übliche Präparation ist die einseitige Bedeckung des Quarzes. Das zu untersuchende Material sollte möglichst polar sein und eine gewisse Oberflächenspannung besitzen um eine bestmögliche Benetzung zu gewährleisten. Polymere, die sich gut aufschmelzen lassen, können ähnlich gut wie die Flüssigkeiten präpariert werden. Die Proben werden vor der Messung durch Schmelzpressen (s. Kap.5) zu einer Folie gepresst und mittels Stanzen oder Schneiden mit der Rasierklinge in einen 8 mm runden Probenkörper überführt. Dieser wird auf den Quarz aufgelegt und in der Probenkammer aufgeschmolzen. Bei Polyethylen kann ähnlich vorgegangen werden, jedoch muss man hier einige Besonderheiten beachten. Polyethylene sind unpolar im Gegensatz zu dem hier auch vorgestellten PVAc und lassen sich schlechter an die Quarzoberfläche bzw. an die auf dem Quarzkristall befindliche Goldelektrode ankoppeln. Um eine bessere Probenankopplung zu erreichen, wurde die Probenpräparation bzw. das Aufschmelzen nicht in der Ofenkammer, sondern in einem vorherigen Schritt in der Schmelzpresse vorgenommen. Die Proben wurden mit dem Quarz in die Schmelzpresse überführt, dort aufgeschmolzen und nach dem Aufschmelzen mit Hilfe eines 4 kg Gewichtes auf den Quarz gepresst. Nach diesem zusätzlichen Schritt wurde der Quarz mit der gut anhaftenden Probe in den Quarzhalter gesteckt. So konnte eine Ablösung der Probe während des Experiments verhindert werden.

3.2.3 Evaluierung der QR Technik für Polymere

Im nächsten Teil der Arbeit soll die Evaluierung des *Quartz Resonator* (QR) gezeigt werden.

Um die Anwendbarkeit des von uns verwendeten *Quartz Resonators* zu untersuchen und um sicher zu gehen, dass die erhaltenen dynamischen Moduli korrekt sind, wurden nicht direkt die Polyethylene untersucht, sondern der Umweg über ein anderes Polymer gemacht. An dieses Polymer wurden die folgenden Bedingungen gestellt:

- Das zu untersuchende Polymer sollte eine gute Benetzung und Anhaftung an der Quarzoberfläche zeigen.
- Des Weiteren sollte das rheologische Verhalten des Polymers in einem möglichst breiten Frequenzbereich zugänglich sein, also eine gute "Shiftbarkeit" mittels TTS aufweisen.

Polyvinylacetat (PVAc) ist ein solches Polymer, bei dem eine gute Anhaftung gegeben ist. Beide dynamischen Moduli sind zudem in einem breiten Frequenzspektrum zugänglich und es besteht die Möglichkeit, über das Copolymer EVA eine schrittweise Annäherung an Polyethylene vorzunehmen. EVA ist ein Copolymer, bestehend aus Vinylacetat- und Ethyleneinheiten, und damit sehr gut geeignet, um vom PVAc als Referenzpolymer zum Polyethylen zu kommen.

3.2.4 Rheologische Charakterisierung von Referenzpolymeren

Die dynamischen Moduli vom Referenzpolymer PVAc wurden zuerst mit Hilfe des ARES in einem Temperaturbereich von 70 bis 190 °C gemessen. Die resultierenden Isothermen wurden, zu einer Masterkurve bei der Referenztemperatur $T_{\text{ref}} = 443 \text{ K}$ geshiftet, die in Abbildung 24 zu sehen ist.

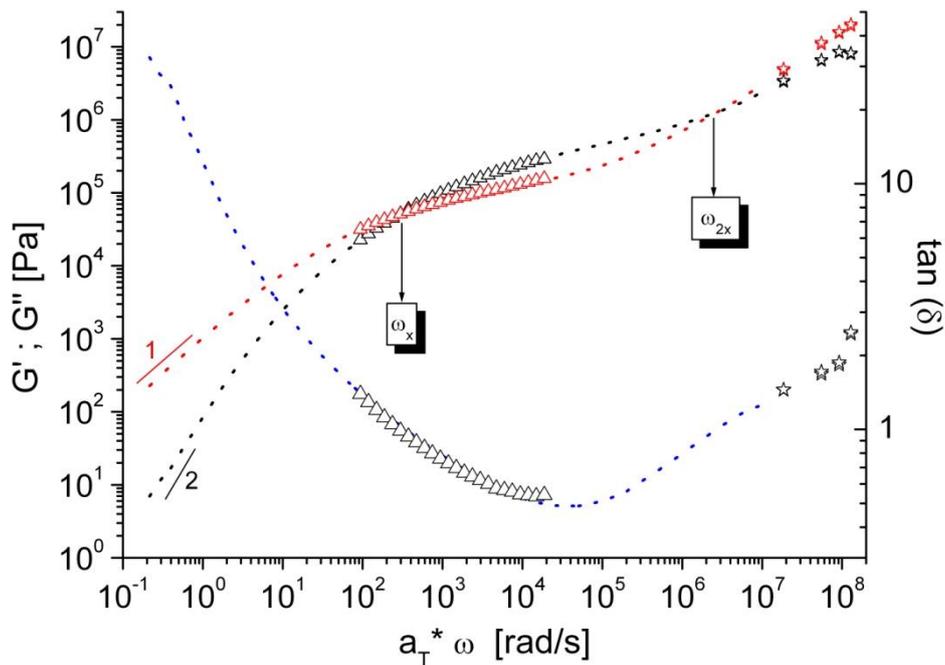


Abbildung 24: G' , G'' und $\tan \delta$ vs. ω für PVAc; ARES Masterkurve (Linie) auf $T_{\text{ref}} = 443 \text{ K}$ geshiftet und die 443 K QR-Isotherme (Stern) und die 403 K PRV-Isotherme (Dreieck)

Das ist möglich, da PVAc thermorheologisch einfach ist und keine Verletzung des Zeit-Temperatur-Superpositions-Prinzips (TTS) in dem gegebenen Temperaturbereich vorliegt.

Die hier gezeigte Masterkurve (durchgezogene Linie; die entsprechenden Shiftfaktoren sind in Abb. 25a dargestellt) deckt den für die Strukturaufklärung relevanten Frequenzbereich komplett ab:

- Terminaler Bereich mit den Steigungen 2 für G' und 1 für G'' ,
- der Plateaubereich zwischen ω_x und ω_{2x} ,
- und der Anfang des Übergangsbereichs jenseits der zweiten Crossoverfrequenz.

Der abgebildete Frequenzbereich umfasst ungefähr 8 Dekaden und ist komplett durch experimentelle Techniken der konventionellen Rheologie zugänglich. Um die Masterkurve in Richtung noch höherer Frequenzen zu erweitern, ist es nötig, bei noch tieferen Temperaturen ($T < 70 \text{ °C}$) zu messen. Das ist aufgrund der Nähe zur Glasübergangstemperatur nicht möglich, da die weiter ansteigenden Modulwerte zu einer Überlastung des verfügbaren Transducers führen. Frequenzen, die über 10^7 rad/s liegen, sind somit für PVAc mit den Methoden der konventionellen Rheometrie nicht zugänglich.

Die Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit des *Piezoelectronic Rotary Vibrator* konnte schon an Polymeren wie Polystyrol gezeigt werden (s. Abschnitt 3.2.1) und soll hier nur noch exemplarisch aufgeführt werden. In Abbildung 22 wurde die Isotherme, die vom PRV bei 403 K gemessen wurden, auf die Referenztemperatur geshiftet und zusätzlich zur ARES Masterkurve dargestellt. Die gute Übereinstimmung und exakte Wiedergabe des 1. Crossovers wird hierbei sehr deutlich. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur diese eine PRV-Isotherme in dieser Grafik gezeigt.

Abbildung 24 zeigt auch die QR Isotherme bei der Referenztemperatur mit den 4 diskreten Frequenzen (3, 9, 15 und 21 MHz). Diese Isotherme wurde ohne ein Shift-Verfahren in die Grafik eingesetzt. PVAc zeigt zwar eine starke Temperaturabhängigkeit der Viskosität und ist damit rheologisch mittels konventioneller Rheometrie in einem breiten Frequenzbereich zugänglich, der direkte Anschluss an die QR-Daten ist aber nicht gegeben. Man erkennt allerdings, dass die Kombination beider Methoden eine kontinuierliche Masterkurve in einem erweiterten Frequenzbereich liefert. Im weiteren Verlauf dieses Abschnitts wird in Abbildung 25b, die den „Übergangsbereich“ besser darstellt und in der auch noch weitere QR-Isothermen gezeigt werden, auf diesen Anschluss genauer eingegangen.

Die zur Masterkurve gehörenden Shiftfaktoren sind in Abbildung 25a gezeigt. Der *Williams-Landel-Ferry-Fit*^[31] (durchgezogene Linie) wurde anhand der Shiftfaktoren, die aus dem Shiftvorgang der ARES-Isothermen ermittelt wurden, berechnet. Der WLF-Fit der ARES-Isothermen und die einzelnen Shiftfaktoren der neuen Rheometer zeigen eine gute Übereinstimmung. Die beiden Shiftfaktoren, die für die QR-Isothermen bei 210 und 230 °C ermittelt worden sind, weichen vom berechneten WLF-Fit etwas ab. Diese Abweichung wird auf die Temperaturkalibrierungskurve des Quarzes, die vor dem eigentlichen Messen bestimmt wird, zurückgeführt. Die Temperaturkalibrierungskurve, die beim ungeladenen

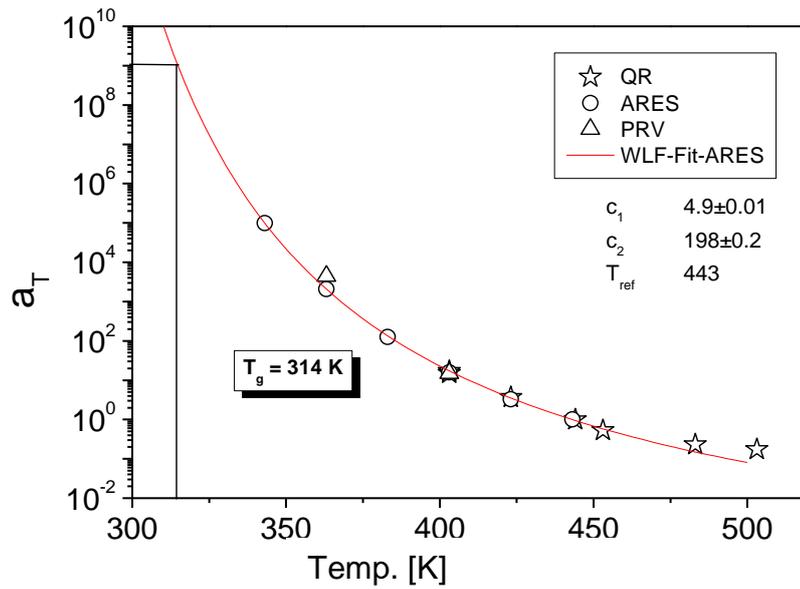
Quarz aufgenommen wird, zeigt eine gute Übereinstimmung im mittleren Temperaturbereich zwischen 50 bis 170 °C. Bei höheren bzw. niedrigeren Temperaturen kann die Kalibrierungskurve die gemessenen Werte nur mit einer leichten Abweichung wiedergeben.

Als zusätzlicher Indikator dafür, dass die Messungen mit konventionellen und neuen Techniken korrekt sind, wurde die Glasübergangstemperatur des PVAc bestimmt. Die Bestimmung des T_g wurde in diesem Fall also rheologisch durchgeführt. Der Zusammenhang zwischen der Viskosität am Glasübergang und der Viskosität bei gegebener Referenztemperatur und dem dazugehörigen Shiftfaktor ist in Formel 12 gezeigt.

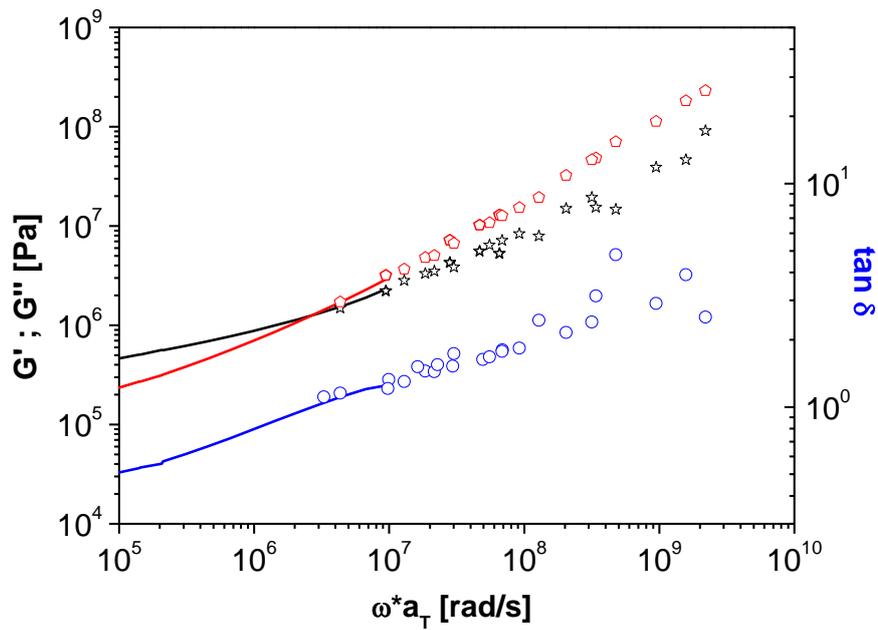
$$\eta_g = \eta(T_g) = a_{T_g} \cdot \eta(T_{ref})$$

Formel 12: Berechnung der Viskosität am Glasübergang^[79]

Die rheologische Definition der Glastemperatur geht davon aus, dass die Glastemperatur dann erreicht ist, wenn die Viskosität des Polymers auf einen charakteristischen Wert gestiegen ist. Dieser Wert wird von *Belieres* und *Angell*^[79] mit 10^{12} Pa s angegeben. Die so bestimmte Glasübergangstemperatur für PVAc liegt bei 41 °C (314 K) (s. Abb.25a) und weicht nur geringfügig von der aus der Literatur bekannten Glasübergangstemperatur von 35 °C (308 K)^[80] ab. Der aus der Literatur entnommene T_g wurde mit Hilfe der DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) bestimmt.



a)



b)

Abbildung 25: a) a_T vs. Temperatur, Shift-Faktoren von PVAc und WLF-fit (Linie) der a_T -Werte b) Vergrößerung des Bereichs, in dem die Überlappung der Isothermen vom QR (Symbole) und der ARES Masterkurve (Linie) zu sehen ist

Abbildung 25b zeigt nun den Übergangsbereich der Modul- und $\tan\delta$ -Werte, die mit dem ARES und dem QR bestimmt wurden. In dieser Abbildung sind nun alle gemessenen QR-Isothermen, die sowohl bei tieferen als auch bei höheren Temperaturen als die Referenztemperatur gemessen worden sind, dargestellt. Die Isothermen wurden auf die Referenztemperatur von 443 K geshiftet und die entsprechenden Shiftparameter sind in Abb. 25a gezeigt (Sterne). In dieser Darstellung der Masterkurve gibt es keine Lücke zwischen den Teilen der Kurve, die mit unterschiedlichen Meßgeräten bestimmt wurden (konventionelle Rheometrie u. *Quartz Resonator*). Man erhält nun den Eindruck einer fortlaufenden Masterkurve. Diese erweiterte Masterkurve belegt, dass das QR zuverlässige Messungen im MHz-Bereich liefert. Beide neuartigen Rheometertechniken funktionieren im Fall für das von uns untersuchte Polymer PVAc sehr gut. Ausgehend von diesem Ergebnis scheint es sinnvoll, nicht direkt das zu untersuchende Polyethylen mit Hilfe des QR zu charakterisieren. Als ‘‘Zwischenstufe‘‘ ist EVA optimal geeignet, da dieses Copolymer aus Ethylen und Vinylacetat eine schrittweise Annäherung zulässt und damit die Möglichkeit besteht, die auftretenden Schwierigkeiten bei den Messungen besser zu verstehen. PVAc haftet sehr gut am Quarz an und wird durch Verringerung des Vinylacetatanteils unpolarer, somit sollten sich die Anhafteeigenschaften langsam verschlechtern, wodurch sich die Anhafteproblematik genauer untersuchen lässt. Der Vinylacetatgehalt der Copolymere und alle wichtigen Daten sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Verwendete Polymere

Polymer	Probencode	M_w [g/mol]	M_w/M_n	T_g [°C]	T_m [°C]	Topologie ¹
PVAc	EVA100	435000	9.1	35 ^[80]	70	linear
EVA	EVA40	34800	5.2	- 29	43	linear
EVA	EVA9	60100	7.7	- 27	99	linear
PE *	EVA0	150000	3.4	n.b.	n.b.	linear

* Escoprene LLN 1201 XV. n.b. – nicht bestimmt

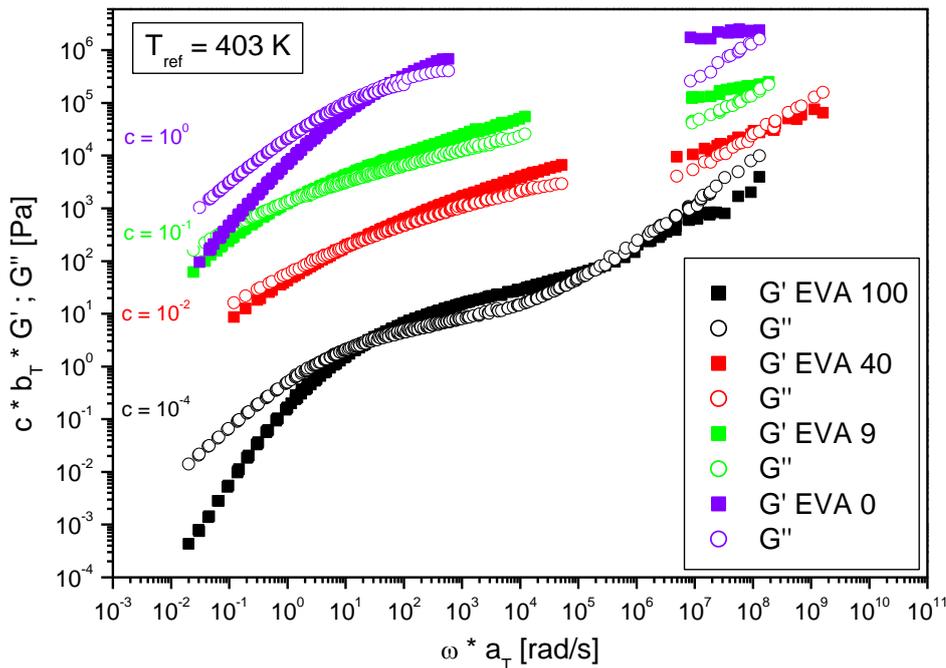


Abbildung 26: G' / G'' vs. Frequenz; PVAc/EVA100, EVA40, EVA9 und PE/EVA0; zur einfacheren Evaluierung wurden die Masterkurven vertikal verschoben um einen Faktor von $10^0, 10^{-1}, 10^{-2}$ und 10^{-4}

In Abbildung 26 sind die Masterkurven, die mit Hilfe der konventionellen Rheometrie und den beiden neuartigen Rheometern erstellt wurden, aufgetragen. Die dazugehörigen Shiftparameter sind in Abb. 27 dargestellt. Die Masterkurve von PVAc umfasst 10 Dekaden auf der Frequenzskala und ist die einzige Masterkurve, die keine Messwertelücke im G^* zwischen den Messungen des QR im MHz-Bereich und dem kombinierten Messbereich des ARES und des PRV zeigt. Der Gap wird mit sinkendem Vinylacetatgehalt grösser und ist beim Polyethylen am größten.

Das zugängliche Temperaturmessfenster spielt beim Shiften ebenfalls eine große Rolle. Wie in Tabelle 5/6 anhand der unterschiedlichen Schmelz- und Glasübergangstemperaturen zu sehen ist, wird das Messfenster in Richtung PVAc größer und somit verbessert sich das “Shift-Verhalten“ der Polymere.

Durch den Einsatz des PRV kann diese Messwertelücke ebenfalls nicht verkleinert werden. Um mehr Datenpunkte in einem höheren Frequenzbereich zu erhalten, müsste man Isothermen bei noch niedrigeren Temperaturen messen. Dieser Vorgang wird jedoch durch

das PRV selbst limitiert, da Werte der beiden dynamischen Moduli schon jetzt im Bereich von ungefähr 10^6 Pa liegen und beim Messen bei tieferen Temperaturen die Werte für G' und G'' noch weiter ansteigen würden. Bei so hohen Modulwerten wird die Belastung auf das Gerät sehr groß und die Messwerte werden verfälscht. Im Bereich von 10^6 Pa ist die untersuchende Probe steifer als das PRV selbst. Der Schaft verwindet sich und so vermisst das Gerät nicht nur die Probe sondern sich selbst. Für Polyethylen wäre es natürlich umso wichtiger in diesem Bereich messen zu können, da das Plateaumodul bei etwa 2 MPa liegt^{[29][81][82][83]}.

Die zweite Crossoverfrequenz (ω_{2x}) verschiebt sich mit kleiner werdendem Vinylacetat-Gehalt in Richtung höherer Frequenzen, was ebenfalls dazu führt, dass die Messwertelücke nicht verkleinert werden kann.

In Abbildung 27 sind die Shiftfaktoren der ARES Messungen und die Shift-Faktoren von Messungen des PRV und des QR aller Polymerproben aufgetragen. Der WLF-Plot wurde auch hier auf der Grundlage der ARES Shift-Faktoren bestimmt. Man kann generell feststellen, dass eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Shiftfaktoren der konventionellen Rheometrie und den der beiden neuen Rheometertechniken besteht. Die Abweichung des Shiftfaktors aus der PRV Messung bei hohen Temperaturen kann darauf zurückgeführt werden, dass nur ein a_T -Shift durchgeführt wurde. Eine zusätzliche Shift-Prozedur in vertikaler Richtung, also ein b_T -Shift, würde eine bessere Übereinstimmung zum vorhergesagten WLF-Plot zeigen. Die zu den hier untersuchten Polymeren gehörenden Werte für WLF-Parameter sind in Tabelle 6 dargestellt.

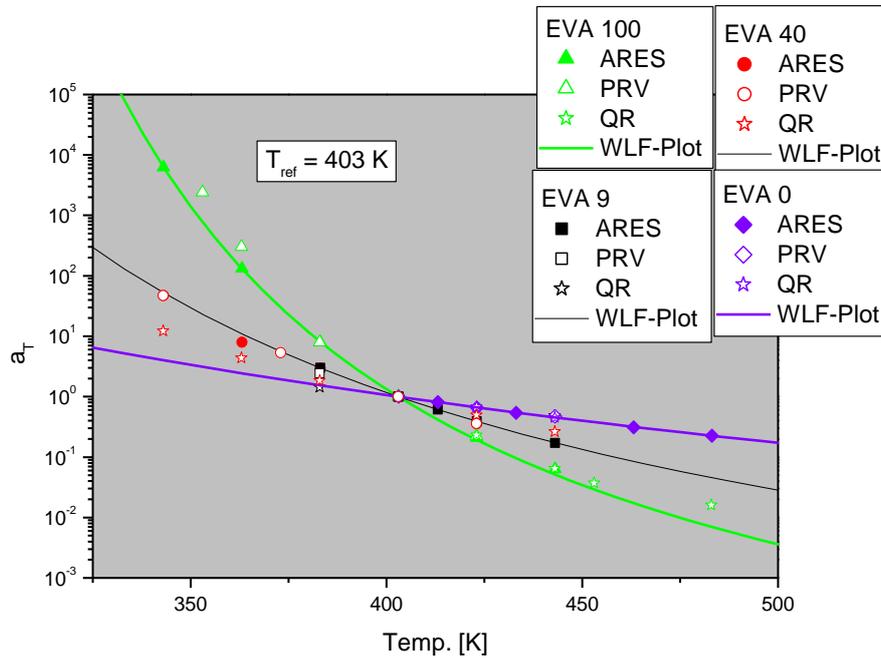


Abbildung 27: Siftfaktor vs. Temperatur von PVAc/EVA100, EVA40, EVA9 und PE1/EVA0

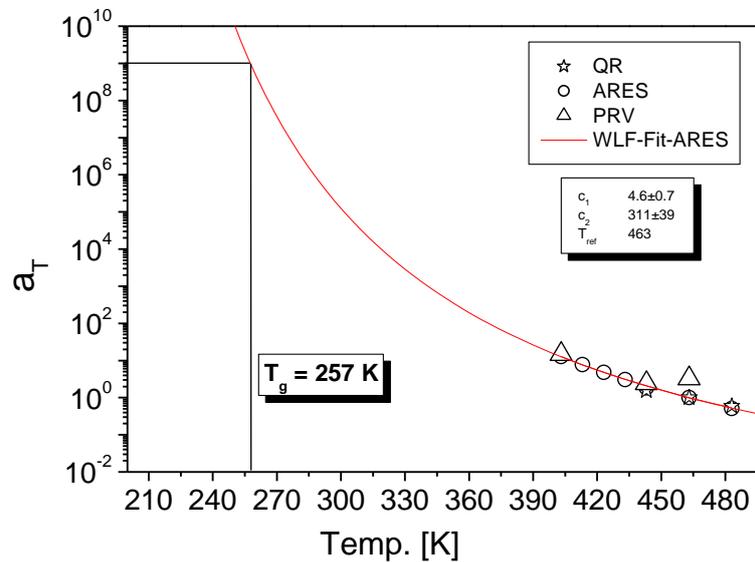


Abbildung 28: a_T vs. Temperatur: Shift-Faktoren von PE1 (dazugehörige Masterkurve ist in Abb. 26 zu sehen); rheologische Bestimmung des T_g

In Tabelle 6 sind alle Daten, die aus dem Shiften der Isothermen und der grafischen Analyse der Shift-Faktoren erhalten wurden, aufgelistet. Die aus dem WLF-Plot berechneten

materialspezifischen Konstanten c_1 und c_2 liegen etwa alle im gleichen Bereich, nur der Wert für c_2 beim PE ist mit einem sehr großen Fehler versehen. Wie für das PVAc wurde auch für die drei anderen hier untersuchten Polymere die Glasübergangstemperatur rheologisch bestimmt. In Abb. 28 ist die grafische Analyse für das PE gezeigt. Die Werte für die Glasübergangstemperaturen stimmen trotz der beiden unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden relativ gut überein. Für das Polyethylen ist der durch die rheologische Analyse des T_g ein Wert von -16 °C bestimmt worden, der dem Literaturwert von -20 °C an der unteren Grenze sehr nahe kommt. Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur ist für Polyethylen sehr wichtig, da es in der Literatur viele verschiedene Werte zum T_g von PE und dessen Bestimmung via DMTA oder DSC gibt^{[84][85][86]}. Der direkte Vergleich aller hier aufgeführten Parameter und deren konsistentes Verhalten zeigen noch einmal, dass die Messdaten zuverlässig sind.

Tabelle 6: Materialspezifische Konstanten und Glasübergangstemperaturen der 4 Polymere

Probe	c_1	c_2 [K]	$T_{g, \text{Lit.}}[\text{°C}]$	$T_{g, \text{graph.}}[\text{°C}]$	E_a [kJ/mol]	ω_{2x} [10^5 rad/s]
EVA100	6.6	163	35	41	126	3
EVA40	5.6	256	-28	-32	68	1300
EVA9	5.6	256	-25	-32	68	1960
EVA 0 / PE1	5.7	630(*)	-20 bis -80	-16	28	2260

*± 290, Die aus der Literatur entnommenen T_g wurden alle mittels DSC bestimmt.

Zur Berechnung der Aktivierungsenergie wurden folgende Gleichungen verwendet:

$$E_a(T) = 2.303 \cdot R \cdot c_1 c_2 \frac{T^2}{(T + c_2 - T_0)^2}$$

$$T = T_0 = T_{ref}$$

$$E_a(T_0) = 2.303 \cdot R \cdot c_1 c_2 \frac{T_0^2}{c_2^2}$$

Formel 13: Formel zur Berechnung der Aktivierungsenergie nach WLF mit $R = 8.314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ und $T_{ref} = 403\text{ K}$ ^[76]

In Abbildung 29 sind die berechneten Aktivierungsenergien aufgetragen. Für einen linearen Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und Aktivierungsenergie liegt das EVA 9 etwas zu hoch, da beide EVA-Proben denselben E_a -Wert besitzen und somit auf dem gleichen Niveau liegen.

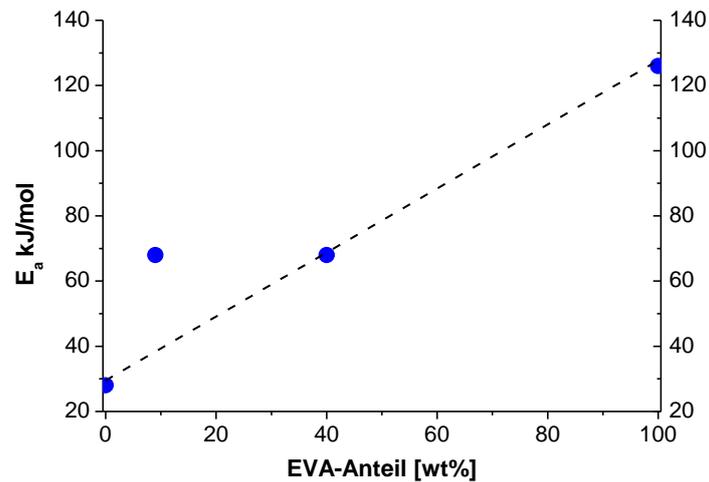


Abbildung 29: Aktivierungsenergie vs. EVA-Gehalt für die vier untersuchten Polymere

In Abbildung 30 sind sowohl das Plateaumodul als auch die Frequenz am 2. Crossover (ω_{2x}) gegen den EVA-Anteil aufgetragen.

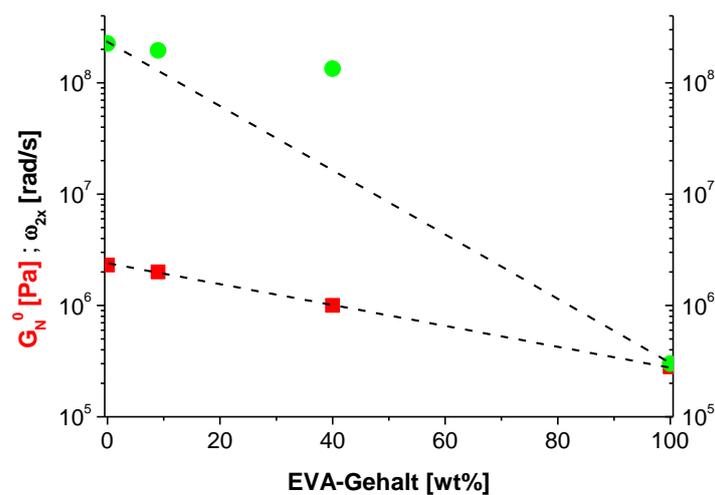


Abbildung 30: Das Plateaumodul und die Frequenz am 2. Crossover der untersuchten Polymere gegen den EVA-Gehalt

Man kann die Änderung des Plateaumoduls der hier untersuchten Polymere als systematisch bezeichnen. Das Plateaumodul vom PVAc/EVA100 wurde aus den experimentellen Daten bestimmt, wobei für das Plateaumodul von PE/EVA0 ein Wert aus der Literatur (s. *Ramos*) und für die beiden EVA40 bzw. 9 ein von *Auhl*^[87] bestimmter Wert angenommen wurden. Die Frequenz am 2. Crossover (ω_{2x}) wurde aus den experimentell verfügbaren Daten entnommen. Es kann keine klare Aussage über eine Systematik getroffen werden, da hier noch weitere Daten von Polymeren mit einem höheren Vinylacetatgehalt nötig wären. Ein linearer Zusammenhang zwischen Plateaumodul und Zusammensetzung der Polymerproben kann jedoch auch für andere Copolymere in der Literatur gefunden werden^{[88][89][90][91]}.

Im nachfolgenden Abschnitt wird nun näher auf die Messungen im MHz-Bereich für die Polyethylene eingegangen. Die verwendeten Polymere sind in Tabelle 7 aufgeführt. Die in Abbildung 31 gezeigten dynamischen Moduli von Lupolen 1840H, Escorene 1201, PE340 und PE500 wurden mit dem *Quartz Resonator* bei 4 verschiedenen Frequenzen bei 190 °C gemessen.

Tabelle 7: Verwendete Polymere

Polymer	Probencode	M_w [g/mol]	M_w/M_n
LDPE	Lupolen1840H	240000	14.0
LLDPE	Escorene 1201	150000	3.4
HDPE	PE340*	340000	1.2
HDPE	PE500*	500000	1.3

*Diese Proben wurden von *Kurek* hergestellt^[69].

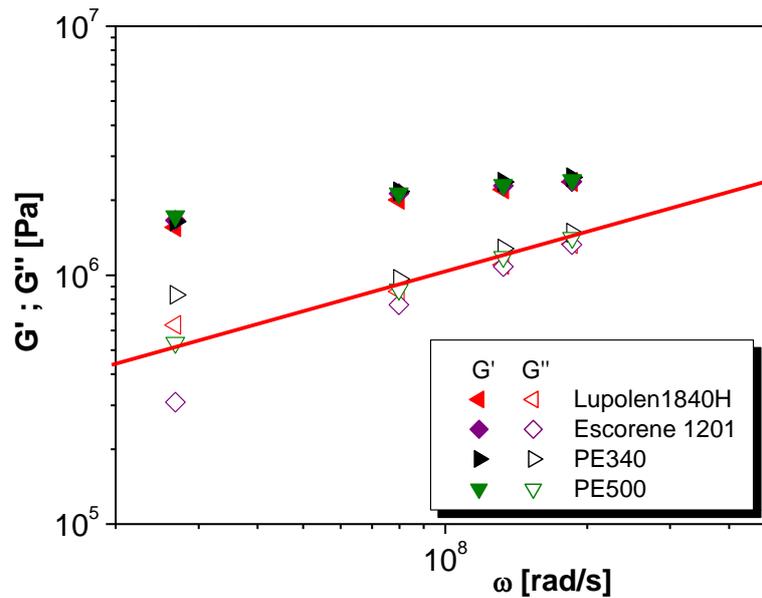


Abbildung 31: MHz-Quarz Messungen von unterschiedlichen PE bei 463 K mit den Frequenzen 3, 9, 15 und 21 MHz

Generell kann gesagt werden, dass alle Messpunkte sehr gut miteinander übereinstimmen. Dieses Verhalten ist auch zu erwarten, da sich alle Polyethylene nur in ihrer Topologie unterscheiden, nicht aber in ihrer lokalen Kettenstruktur. Die hier gezeigten PE erfüllen somit die Erwartung, dass sich Polyethylene in einem so hohen Frequenzbereich rheologisch gleich verhalten und dadurch auch denselben Crossover aufweisen. Die Übereinstimmung der dynamischen Moduli der PE-Proben bei diesen hohen Frequenzen ergibt sich daraus, dass die Proben dieselben physikalischen Monomersegmente aufweisen. Bei hohen Frequenzen wird im rheologischen Experiment nur das Verhalten des physikalischen Monomersegments vom Polymer bestimmt. Im Falle dieser Polymere ist es dieselbe Kuhnlänge und da es sich um Polyethylene handelt, besteht die Kuhnlänge aus denselben Ethan-Monomerwiederholungseinheiten bzw. der gleichen Entanglement-Molmasse. Die Werte für das Speichermodul liegen sehr gut aufeinander, lediglich beim Verlustmodul der vier hier gezeigten PE weichen die Werte für die Grundschwingung bei 3 MHz voneinander ab. Dieses Verhalten wird durch die in den Quarz einkuppelnde Schwingung verursacht und ist ein bekanntes Problem^[92].

3.3 Bestimmung von τ_e für Polyethylen

3.3.1 Experimentelle Ergebnisse und Vergleich mit Literaturdaten

Für Polymerschmelzen, deren Molekulargewicht größer als das Entanglement-Molekulargewicht ist, ist auch die Entanglement-Relaxationszeit gleich. Das gilt auch, wenn sich das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung ändern. Aus diesem Grund wird die Bestimmung von τ_e exemplarisch nur an einem Polyethylen durchgeführt. Der Zusammenhang zwischen der Entanglement-Relaxationszeit τ_e und dem Monomerfriktionskoeffizienten (ξ) wird in Formel 14 wiedergegeben^[42]: M_e/M_0 entspricht dem Polymerisationsgrad, k_B der Boltzmann-Konstante und b der Kuhnschen Kettensegmentlänge. τ_e ist temperaturabhängig und molekulargewichtsunabhängig.

$$\tau_e = \left(\frac{M_e}{M_0} \right)^2 \frac{\xi_0 b^2}{3\pi^2 k_B T}$$

Formel 14: Berechnung der Entanglement-Relaxationszeit

Über die Methoden zur Bestimmung von τ_e gibt es in der Literatur kontroverse Diskussionen.

Ferry^[29] war einer der Ersten, der sich mit diesem Sachverhalt auseinandergesetzt hat. Er definierte empirisch den Crossover zwischen G'' und G_N^0 als $\omega_e = 1/\tau_e$. Dieser Sachverhalt ist wie in Formel 15 gezeigt:

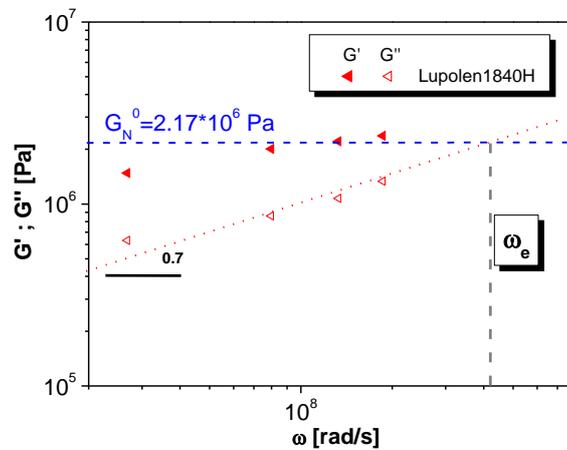
$$\omega_{G_e \times G''} = \omega_e = \frac{1}{\tau_e}$$

Formel 15: Bestimmung des 2. Crossover

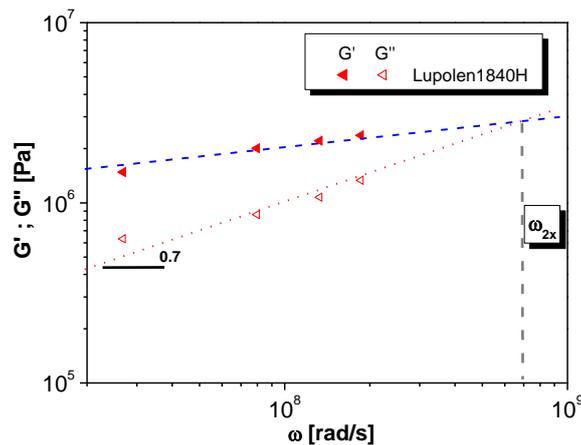
Damit ist eine einfache empirische Methode zur Bestimmung von τ_e gegeben, insofern dieser Crossover experimentell zugänglich ist.

Liu^[42] konnte diese Annahme durch die Entdeckung und Analyse des sog. *Monomer Density Rreequilibration Peak* bestätigen und auf ein solides molekulardynamisches Fundament

stellen. Er zeigte, dass die Frequenz am Maximum des *Monomer Density Reequilibration Peak* τ_e entspricht. In Abbildung 32a ist die Bestimmung von ω_e aus den QR-Messungen gezeigt. In unserer Bestimmung von ω_e verwenden wir das von Ramos mit $2.17 \cdot 10^6$ Pa angegebene Plateaumodul bei 403 K. Den linearen Fit der G'' -Werte, der in die Grafik eingezeichnet ist, besitzt eine Steigung von 0,7. Diese Steigung von 0,7 entspricht der von *Likhtman and McLeish*^[93] berechneten Steigung bei hohen Frequenzen unterhalb des zweiten Crossovers. *Likhtman* und *McLeish* haben die angegebene Steigung mit Hilfe des *advanced tube model* bestimmt.



a)



b)

Abbildung 32: Bestimmung von ω_e (a) und von ω_{2x} (b) für ein kommerzielles Polyethylen (Lupolen1840H) bei 463 K anhand von QR Messungen.

Liu schlägt zudem noch eine weitere Bestimmungsmethode von τ_e vor. Die von ihm vorgeschlagene Variante besteht darin, ω_e direkt aus dem experimentell zugänglichen Wert für den 2. Crossover zu berechnen. Das dabei verwendete Verhältnis zwischen ω_e und ω_{2x} wird in Formel 16 beschrieben. Diese weitere mögliche Bestimmung von τ_e ist durch die Analyse verschiedener hochmolekularer Polymere, wie z.B. Polybutadiene, Polyisoprene und Polybutylene verifiziert worden.

$$\omega_e = \frac{\omega_{2x}}{3}$$

Formel 16: Bestimmung von ω_e

Der 2. Crossover ist wie schon beschrieben in diesen Fall für PE mit Methoden der konventionellen Rheometrie nicht direkt zugänglich und muss grafisch bestimmt bzw. extrapoliert werden. Die grafische Bestimmung des 2. Crossovers aus den QR Messungen ist in Abbildung 32b gezeigt. Vergleicht man die beiden Methoden zur ω_e Bestimmung von *Liu* (Bestimmung über den 2. Crossover) und *Ferry* (Crossover zwischen G'' und G_N^0) miteinander, so zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung.

Für einen Vergleich der vorliegenden Daten mit denen aus der Literatur wird ein weiteres Verfahren zur Bestimmung der Entanglementrelaxationszeit, das von *Ramos et al.* vorgeschlagen wurde, verwendet. *Ramos et al.* nutzt den Zusammenhang zwischen terminaler Relaxationszeit und der Entanglementrelaxationszeit, wie er in dem vereinfachten Röhrenmodell von Rubinstein und Colby verwendet wird und erweitert ihn durch die Einführung der Fluktuation der Röhrenlänge (*Contour Length Fluctuation*, CLF). Dieser Zusammenhang ist in Formel 17 gezeigt.

$$\tau_e = \frac{\tau_t}{3} \cdot \left(\frac{M_e}{M} \right)^3 \cdot \left(1 - \kappa \cdot \left(\frac{M_e}{M} \right)^{0.5} \right)^{-2}$$

Formel 17: Berechnung von τ_e

Zur Berechnung von τ_e verwendet man anstatt M die gewichtsmittlere Molmasse und den Parameter $\kappa = 1.69$ (siehe *Ramos et al.*). Die terminale Relaxationszeit (τ_t) wird aus dem Verhältnis von Nullscherviskosität zu Plateaumodul bestimmt ($\tau_t = \eta_0 / G_N^0$).

Zwei weitere Methoden zur Bestimmung von τ_e sollen im Folgenden ebenfalls noch diskutiert werden, zum Einen das *Dual Constraint Model*^[94] und zum Anderen die *Molecular Dynamics Simulation*^[48].

Das von *Pattamaprom et. al.* verwendete Methode beinhaltet eine Kombination aus empirischen Daten und dem *Dual Constraint Model*^[95], das eine Version des Röhrenmodelles ist. Um τ_e zu bestimmen, werden bei dieser Methode die Simulationskurven an die gemessenen dynamischen Moduli angepasst. Die Anpassung erfolgt hierbei über die Variation von τ_e . Die von *Pattamaprom* erhaltene Relaxationszeit ist in Tabelle 8 (Zeile 2) angegeben und ist im Vergleich zu unserem Wert etwas grösser. Man muss dazu sagen, dass die Vorhersagen der dynamischen Moduli mittels solcher Modelle sehr gut für die kleineren Frequenzen zutreffen, jedoch bei höheren Frequenzen Abweichungen zwischen Simulation und experimentellen Daten auftreten können. Die beiden berechneten Werte von *Pattamaprom* beziehen sich auf LLDPE und HDPE. Der Unterschied in den beiden Werten kommt durch Kurzkettenverzweigung im LLDPE zustande. HDPE ist hier per Definition frei von Seitenketten.

Eine andere Herangehensweise an die Bestimmung von τ_e wird von *Ramos et al.* verwendet. Die Entanglementrelaxationszeit wird aus den Molecular Dynamics Trajektorien, die zuvor durch Monte Carlo Simulationen an linearen Polyethylenschmelzen angepasst wurden, bestimmt. Der von *Ramos et al.* mittels dieser Methode berechnete Wert von $\tau_e = 1.3$ ns ist sehr nah an dem hier bestimmten Wert von 2.4 bzw. 4.3 ns.

Dass die Entanglement-Relaxationszeit temperaturabhängig und materialspezifisch ist, wurde von *Chen et. al.*^[96] beschrieben und geht auch aus der Formel 10 hervor. Molekulargewicht und Langkettenverzweigungen (*Long Chain Branching*, LCB) haben keinen Einfluss auf die Relaxationszeit. Wenn jedoch die Seitenketten kleiner als M_e sind, kann sich der Wert für τ_e verändern. Dieses Verhalten zeigt sich auch in den unterschiedlichen Werten von *Pattamaprom*. Das bei den gezeigten Messungen im MHz-Bereich, die in Abb. 31 dargestellt sind, nicht zu erkennen ist. Alle vier mit Hilfe des QR gemessenen Isothermen für die Polyethylene zeigen bei 190 °C sehr ähnliche dynamische Moduli.

Alle bisher gezeigten Methoden sind nicht in der Lage τ_e direkt aus rheologischen Messungen, die im Frequenzbereich von ω_e durchgeführt wurden, zu bestimmen. Eine andere

Methode der experimentellen Bestimmung von τ_e , ist die Neutronenstreuung (NSE). *Schleger* hat mit Hilfe der Neutronenstreuung die Entanglementrelaxationszeit von Polyethylen bei 509 K bestimmt. Zum besseren Vergleich wurde dieser Wert auf die Referenztemperatur von 463 K geshiftet, der dazugehörige Shiftparameter wurde mittels Arrheniusabhängigkeit von τ_e berechnet. Zur Berechnung wurde ein lineares PE mit einer Aktivierungsenergie von $E_a = 25$ kJ/mol angenommen.

Tabelle 8: Werte für τ_e von Polyethylen bei 190°C / 463 K

Referenz	G_N^0 (MPa) @ 190 °C *	Art der Bestimmung (Methode)	τ_e (ns, 10^{-9} s)	ω_e 10^8 rad/s
<i>Ramos et al.</i> ^[48] (Erweiterung von <i>Rubinstein,</i> <i>Colby</i> ^[49])	2.17	Berechnung ^a (<i>tube model und CLF</i>) $\eta_0 = 3.2 \cdot 10^4$ Pas $\tau_{rep} = 0.015$ s $M_e = 1000$	45.6	21.9
<i>Pattamaprom</i> ^[94]	2.6	Simulation ^c (<i>dual constrain model</i>)	7.0 (HDPE) 11 (LLDPE)	1.4 (0.91)
<i>Ramos</i> ^[48]	2.17	Simulation (<i>molecular dynamics</i> <i>Monte Carlo</i>)	1.3	7.7
<i>Schleger</i> ^[50]	2.4	experimentell ^b (NSE)	9 (5.0 @ 509 K)	1.1 (2.0)
Eigene Daten		experimentell ^d (<i>Liu</i> ^[42])	4.3	2.3
Eigene Daten	2.17 ^[48]	experimentell (<i>Ferry, empirisch</i>)	2.4	4.2

* Die versch. Werte gehören zu versch. Autoren. ^a Literaturwerte ^b Die Experimente (*Neutron Spin Echo Spectroscopy*) zu Bestimmung von τ_e wurden bei 509 K (in Klammern) durchgeführt und in einem zusätzlichen Schritt auf 463 K geshiftet. ^c Die Werte für τ_e wurden mit Hilfe des *dual constrain models* berechnet und gehören zu untersch. Polyethylenen. ^d Der 2. Crossovers wurde grafisch aus unseren Messungen bestimmt (Abb. 26), die Berechnung von τ_e aus dem Verhältnis von ω_{2x} zu ω_e , wird im Text erklärt.

Trotz der vielen unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung von τ_e kann man sagen, dass der hier rheologisch bestimmte Wert sehr gut mit den Werten der anderen Methoden übereinstimmt. Einzig der Wert von *Ramos et al.* in der ersten Zeile der Tabelle sticht heraus. Hier muss man jedoch beachten, dass die Methoden, die auf der Auswertung des terminalen Verhaltens zusammen mit dem Röhrenmodell beruhen, zu ungenau sind. Das Plateaumodul muss zudem sehr sorgfältig betrachtet werden, da dieser Wert direkt in die Auswertung mit eingeht. Vor allem bei der grafischen Analyse, wie sie in Abbildung 32 zu sehen ist, kann sich eine Veränderung des Plateaumoduls auch auf τ_e auswirken. Erhöht sich das Plateaumodul, so erhöht sich auch die Entanglement-Relaxationsfrequenz. In einer älteren Publikation von *Vega*^[83] wird ein Plateaumodul für Polyethylen mit $G_N^0 = 2.0$ MPa angegeben. Mit diesem Wert erhält man ein τ_e von 2.8 ns. Die überaus gute Übereinstimmung zwischen allen hier aufgezeigten Methoden bestätigt zudem, dass der *Quartz Resonator* die dynamischen Moduli von Polyethylen im MHz-Bereich zuverlässig messen kann. Die Entanglement-Relaxationsfrequenz und damit auch die Entanglement-Relaxationszeit sind damit also durch rheologische Experimente experimentell zugänglich. Die hier bestimmte Entanglement-Relaxationszeit bestätigt zudem die *Liu*-Methode (s. Tab. 7, Zeile 5), wodurch eine einfache Methode zur Bestimmung von τ_e vorliegt. Dies ist jedoch nur möglich, wenn ω_{2x} zugänglich ist.

3.3.2 Methoden zur Bestimmung der dynamischen Moduli im nicht messbaren Frequenzbereich

Für Polyethylene bleibt immer noch ein Bereich zwischen den kHz- und den MHz-Messungen, in dem es nicht möglich ist, die dynamischen Moduli experimentell zu bestimmen. Im Rahmen der Frequenzerweiterung und der kompletten rheologischen Charakterisierung kann dieser Bereich durch Simulation der dynamischen Moduli zugänglich gemacht werden.

Bei der in diesem Kapitel verwendeten Simulationssoftware handelt es sich um das in der AG Friedrich entwickelte Programm Leonardi 8.4. Diese Simulationssoftware berechnet aus der

normierten GPC-Kurve unter Zuhilfenahme einiger wichtiger Parameter wie dem Plateaumodul, der Entanglement-Relaxationszeit und dem Entanglement-Molekulargewicht das Speicher- und Verlustmodul. Zur Berechnung des viskoelastischen Verhaltens einer Polymerprobe aus den GPC-Daten müssen jedoch einige Modelle getroffen werden. Das hierfür verwendete Modell basiert auf dem Reptation-Modell, das ausgehend von de Gennes et. al. und durch Doi und Edwards weiterentwickelt wurde^{[97][98][99][100][30]}. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Literaturwerte^[29]

$$G_N^0 = 2 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

$$\tau_e = \frac{1}{3} \cdot \tau_0 \cdot N_c^2$$

$$N_c = \frac{M_e}{M_k}$$

$$M_e = 1000 \text{ g/mol}$$

$$M_k = 150 \text{ g/mol}$$

$$\tau_0 = 6.5 \cdot 10^{-12} \text{ s}$$

Der Vergleich zwischen Simulation und rheologischen Experimenten zeigt für das hier gezeigte PE eine gute Übereinstimmung im terminalen Bereich, s. Abb. 33. Für den MHz-Bereich stimmen die G'' -Werte der *Quartz Resonator* Messungen nicht mit der Simulation überein. Die Werte, die zusätzlich zu der GPC-Kurve mit in die Berechnung der dynamischen Moduli eingehen, sind in Tab. 9 gezeigt. Das in dieser Simulation berechnete τ_e ist viel kleiner als die τ_e -Werte aus Tab. 8, weil der ω_{2x} -Wert der Simulation wesentlich größer ist, als der in Tab.9 gegebene Wert. Für das τ_e aus Tab.8 werden im Rahmen der Modellberechnung die Modulwerte im terminalen Bereich wesentlich überschätzt.

Die Simulation, auch wenn sie bei hohen Frequenzen nicht mit den experimentellen Daten übereinstimmt, kann jedoch einen guten Eindruck vermitteln, wie eine mögliche Rheologiekurve für das PE im gesamten Frequenzbereich aussehen kann.

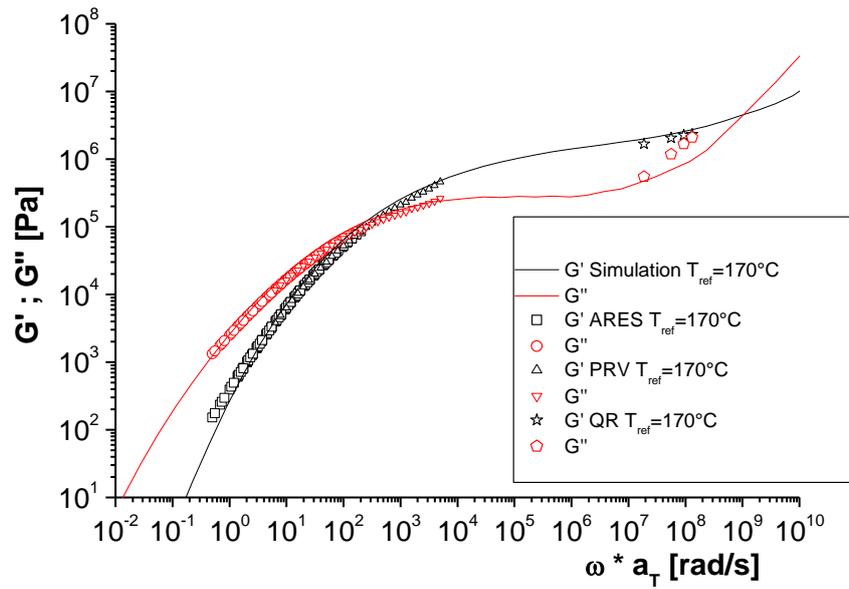


Abbildung 33: Vergleich der Masterkurve von PE1 (0% UHMWPE) bei 170 °C gemessen mit konventioneller, kHz und MHz Rheometrie (Symbole) und der Leonardi Simulation (Linie)

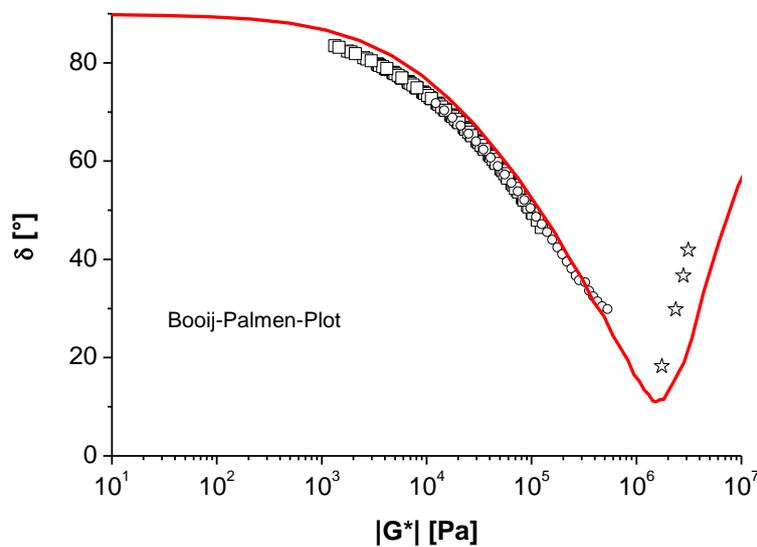


Abbildung 34: Phasenwinkel vs $|G^*|$ für ein Polyethylen mit 0 % UHMWPE; die experimentellen Messdaten für das ARES (Rechtecke), PRV (Kreise) und QR (Sterne); die Simulation ist als Linie dargestellt

Die Auftragung im Boij-Palmen-Plot zeigt den nahtlosen Übergang zwischen den ARES und den PRV Messdaten, dargestellt in Abb. 34.

Bei den Simulationen für die zu untersuchenden PE-Reaktorblends mit einem UHMWPE-Anteil gibt es systematische Abweichungen, die auf die Bimodalität der Blends und der oberen Ausschlussgrenze der GPC zurückzuführen sind. Molmassen, die grösser als 10^8 g/mol sind, werden nicht mehr detektiert und gehen damit nicht in die GPC-Kurve ein, die zur Berechnung der Simulationsdaten notwendig sind. Zudem lassen sich die Proben dieser UHMWPE-Reaktorblends sehr schwierig messen und auch präparieren, da es aufgrund der sehr hohen Schmelzviskosität und verspätetem Relaxieren der Proben zu einem Ablöseeffekt kommen kann. Aus diesen Gründen werden hier vorerst nur die Daten zu dem gezeigten PE dargestellt.

3.4 Schmelzbruchphänomene in der Rheologie: *Edge Fracture* bei Polymeren

Verschiedene Faktoren können ein rheologisches Experiment und die daraus resultierenden Messwerte verfälschen. Wie schon im vorangegangenen Kapitel beschrieben, kann nicht nur die Probenpräparation für rheologische Experimente einen limitierenden Faktor darstellen, sondern auch die Bedingungen, also die Messparameter, wie Frequenz oder Deformation, unter denen eine Messung durchgeführt wird. In der Rheometrie werden Materialien häufig unter bestimmten Bedingungen (Scherrate, Deformation, Frequenz), bei denen es zum Auftreten des sog. *Edge Fracture* kommen kann, untersucht. Beim Phänomen *Edge Fracture* tritt ein ringförmiger Riss entlang des Probenkörperandes auf. Dieser Riss wächst in die Probe hinein, wie es in Abb. 35b schematisch gezeigt ist. Dieses Phänomen ist mit einer Verkleinerung der effektiven Scherfläche verbunden und führt damit zu einer massiven Verfälschung der Messergebnisse. Es kann sogar zum Austritt von Material aus dem Spalt kommen, dargestellt in Abb. 35a.

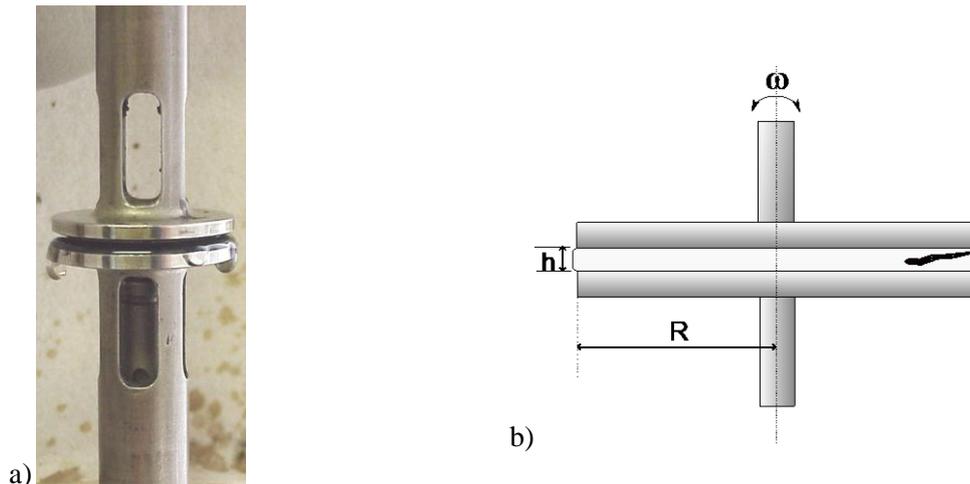


Abbildung 35: *Edge Fracture* einer Probe im Rheometer (a: Foto, Materialaustritt mit Tropfenbildung; b: schematisch)

Um eine klare Abgrenzung zwischen stabilen und instabilen Bedingungen im rotatorischen Messmodus vornehmen zu können, wurde von *Tanner* und *Keentok*^[101] empirisch eine Formel aufgestellt. Diese erlaubt es, im Vorfeld einer rheologischen Messung eine sichere Vorhersage über die Bedingungen, bei denen es zum *Edge Fracture* kommt, zu treffen.

Diese Formel von *Tanner* und *Keentok* für ein rotatorisches Experiment ist im Folgenden dargestellt:

$$N_{2,c} = \frac{3,8 \cdot \Gamma}{h}$$

Formel 18: Berechnung der kritischen Bedingungen, die zum Einreißen der Probe führen (rotatorischer Modus)

Mit Hilfe der Formel 18 wird der kritische Wert der zweiten Normalspannungsdifferenz ($N_{2,c}$) berechnet, bei der es zum Auftreten des *Edge Fracture* kommt. Zur Berechnung werden in die Formel die Oberflächenspannung des Polymers (Γ) und die Probendicke (h) eingesetzt. Die Probendicke wird im Rheometer durch den Messspalt (gap) vorgegeben. Wie schon in der Einleitung beschrieben, werden viele rheologische Experimente im oszillatorischen Modus durchgeführt. Somit ist eine Berechnung der kritischen Bedingungen auch für oszillatorische Messungen erforderlich, da auch hier *Edge Fracture* unter bestimmten Bedingungen auftreten kann. In Abbildung 36a ist ein Experiment gezeigt, bei dem mit einer konstanten Frequenz von 1 Hz und Deformation von 2 % eine Polystyrolprobe im oszillatorischen Modus geschert

wird. Bei dieser Messung bleiben die beiden Module G' und G'' über den gesamten Zeitverlauf konstant. Diese Messung zeigt keine Veränderungen und findet damit unter stabilen Bedingungen statt. Wie eine Messung aussieht, die unter instabilen bzw. überkritischen Bedingungen stattfindet, ist in Abb. 36b zu sehen. Beide dynamischen Moduli sinken ab, da sich durch das Auftreten des *Edge Fracture* die effektive Scherfläche im Rheometer durch das Einreißen der Probe verkleinert. Der $\tan\delta$ steigt dabei an.

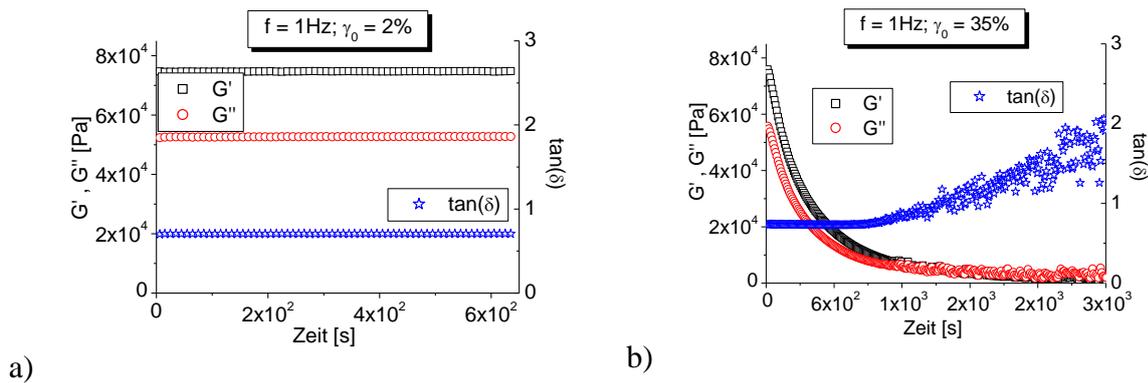


Abbildung 36: Zeitlicher Verlauf der Modulwerte unter a) stabilen Bedingungen und b) kritischen Bedingungen, wenn es zum Auftreten eines *Edge Fracture* kommt^[102]

Werden mehrere solcher Messungen bei unterschiedlichen Frequenzen und Deformationen durchgeführt, erhält man eine Darstellung von Frequenz-Deformationsamplituden-Paaren bei denen ein *Edge Fracture* auftritt (Kreuz) oder nicht (Punkt), wie sie in Abb. 37 dargestellt ist.

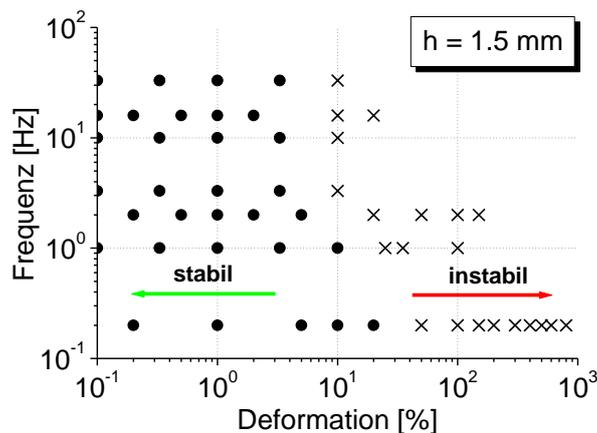


Abbildung 37: Parameterraum von PS145 bei 170 °C für einen Gap von 1,5 mm^[102]

Um für oszillatorische Messungen ebenfalls eine Vorhersage über die kritische Grenze treffen zu können, haben wir die folgende Formel (Formel 19) entwickelt:

$$\gamma_c \approx 4.36 \cdot \left(\frac{\Gamma}{h \cdot G'(\omega_c)} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Formel 19: Berechnung der kritischen Deformationsamplitude^[102] für oszillatorische Experimente

Mit Hilfe dieser Formel kann, wie in Abbildung 38b gezeigt, die kritische Deformation γ_c aus der Oberflächenspannung Γ , der kritischen Frequenz ω_c und dem Speichermodul G' der betreffenden Polymerschmelze berechnet werden. Das entsprechende Speichermodul erhält man aus der Masterkurve bei gegebener Temperatur und festgelegtem Gap, siehe Abb. 38a. Der Plattenabstand muss für alle Experimente exakt gleich sein, da er die Kinetik und auch das Auftreten des Schmelzbruches beeinflusst.

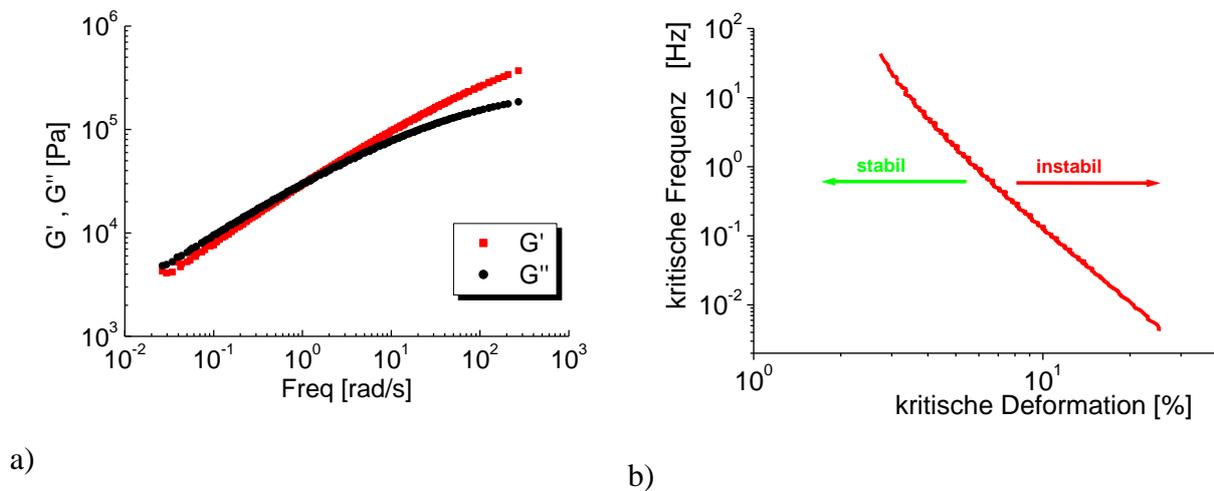


Abbildung 38: Anwendung der Formel; a) Masterkurve von Lupolen4261 ($T_{ref} = 170 \text{ °C}$), b) Frequenz (Hz) vs Deformation (%)

Die in Abbildung 38b gezeigte Linie grenzt den linken Bereich ab, in dem die Messergebnisse nicht von Schmelzinstabilitäten beeinflusst werden, von dem rechten Bereich, in dem es zum *Edge Fracture* kommt.

Im folgenden Teil der Arbeit soll anhand unterschiedlicher Polymere vor allem für Polyolefine gezeigt werden, wie gut Experimente und die theoretischen Vorhersagen durch die beschriebene Formel übereinstimmen.

3.4.1 PS1 8000 g/mol

Untersuchungen zum *Edge Fracture* Phänomen an Polystyrol mit einer Molmasse, die weit über dem Entanglement-Molekulargewicht liegt, wurden schon in der Doktorarbeit von *Mattes*^[103] durchgeführt. Die Molmasse, des in seiner Arbeit verwendeten PS, betrug 145 kg/mol und höher. Die Fragestellung, die sich hierbei stellte, war, ob sich die Formel zur Berechnung der kritischen Bedingungen auf eine Polymerschmelze, die ein Molekulargewicht kleiner als das Entanglement-Molekulargewicht aufweist, ohne Änderungen anwenden lässt. Das hier verwendete PS1 weist ein Molekulargewicht von 8000 g/mol auf. Die Probekörper sind sehr spröde, wodurch sich die Probenpräparation als sehr schwierig gestaltete. Die Probenpräparation wurde wie folgt durchgeführt: Die Probe wurde in eine ringförmige Pressform mit einem Durchmesser von 25 mm gefüllt. Die Pressform befand sich auf einer Teflonfolie, auf der auch die Probe aufgeschmolzen wurde, wobei die Pressform nur als äußere Begrenzung beim Schmelzvorgang diente. In der Vakuumpresse wurde das Polymer bei 130 °C und angelegtem Vakuum aufgeschmolzen. Die Probe wurde nicht in der Presse herunter gekühlt, sondern im aufgeschmolzenen Zustand aus der Presse genommen und mit einem vorher im Eisbad gekühlten Stempel aus der Form gedrückt. Die Schmelze erstarrt so direkt beim Kontakt mit dem Stempel, aber zerspringt nicht. Würde man die Schmelze in der Presse herunterkühlen, so würde die Probe beim Entformen im abgekühlten Zustand zerspringen.

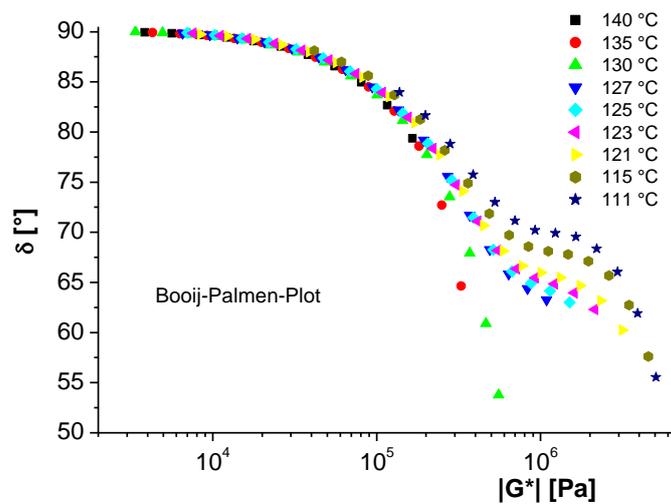


Abbildung 39: Phasenwinkel vs. $|G^*|$; Auftragung der einzelnen Isothermen für Polystyrol mit einer Molmasse von 8000 g/mol

In Abbildung 39 sind die einzelnen Isothermen von PS1 zu sehen. Man erkennt sehr deutlich, dass bei tieferen Temperaturen eine Verletzung des TTS eintritt. Die einzelnen Isothermen bilden keinen durchgehenden Kurvenverlauf mehr und zeigen ein abweichendes Verhalten bei höheren Modulwerten. Dieses Verhalten resultiert aus der Segmentrelaxation. In der Auftragung des Booiij-Palmen Plots wurden die Isothermen, die noch keine Verletzung des TTS aufweisen, gewählt, die in einem weiteren Schritt zu einer Masterkurve geshiftet werden sollten. In der resultierenden Masterkurve, die in Abb. 40a dargestellt ist, kann man erkennen, dass sich die Masterkurve über einen sehr kleinen Frequenzbereich erstreckt. Die Speicher- und Verlustmodule ändern sich um mehr als 4 Dekaden während einer Messung. Aus diesem Grund wurde nur mit einem Transducer (T2k) gemessen, auch wenn so die Daten bei kleineren Frequenzen aufgrund der Messungenauigkeit verworfen werden mussten (markierter Bereich Abb. 40a).

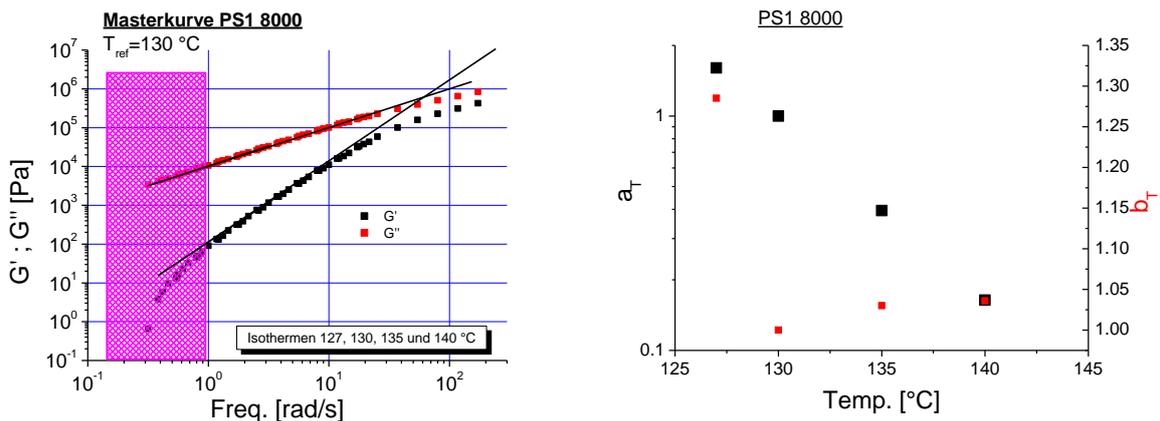


Abbildung 40: a) G' / G'' vs. Frequenz, PS1 8000 g/mol Masterkurve bei 130 °C b) Shift-Faktor vs. Temperatur

Die zu diesem Polymer dazugehörigen Shift-Faktoren sind in Abbildung 40b dargestellt. In dieser Auftragung, wie auch schon in der BPP-Auftragung, wird deutlich, dass die Isotherme bei 127 °C schon ein von den anderen Isothermen abweichendes Verhalten zeigt. Die Abweichung zeigt sich im b_T -Shift-Faktor, der im Vergleich zu den anderen b_T -Werten sehr hoch ist. Im a_T -Shift gibt es diese Abweichung jedoch nicht und so wurde die Isotherme bei 127 °C letztendlich doch verwendet, da sie den engen Frequenzbereich noch etwas erweitert.

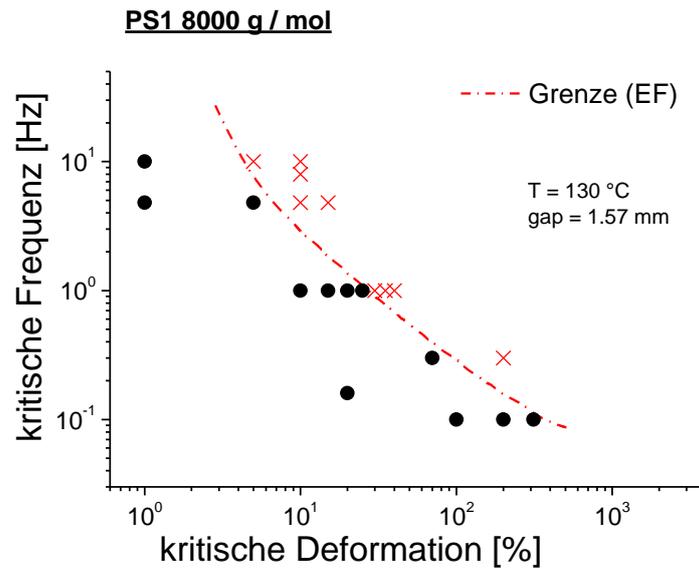
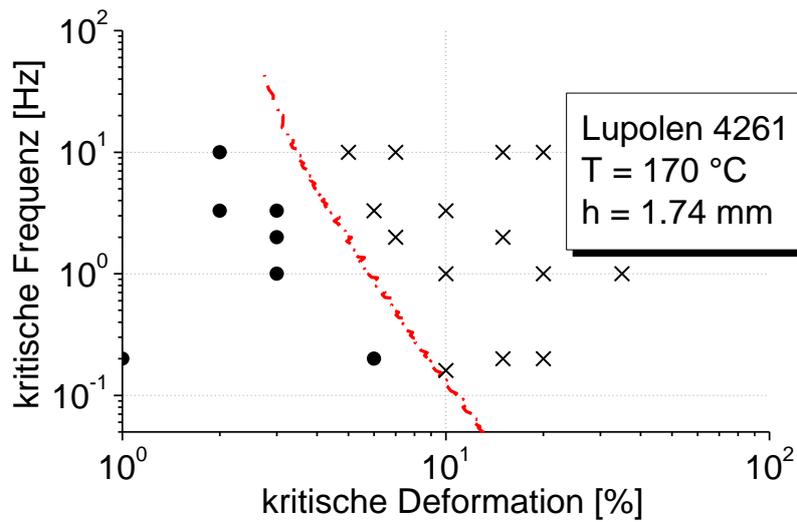


Abbildung 41: Parameterraum von PS1 8000 g/mol bei 130 °C und einer Spalthöhe von 1.57 mm / $\Gamma=28.1$ mJ/m². Die Kreise geben Messpunkte unter stabilen Bedingungen wieder, Messungen unter instabilen Bedingungen sind mit einem Kreuz markiert.

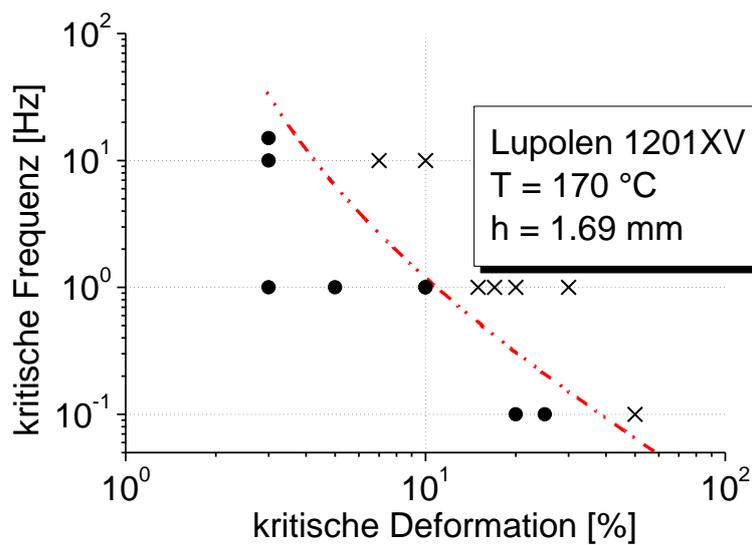
Abbildung 41 zeigt die Parameterraumdarstellung, Frequenz vs. Deformation von PS1 bei 130 °C und einer Spalthöhe von 1.57 mm. Die Kreise geben Messpunkte unter stabilen Bedingungen wieder und die Messungen unter instabilen Bedingungen sind mit einem Kreuz markiert. Die Abtrennung zwischen stabilem und instabilem Parameterraum wird sehr gut durch die Gleichung wiedergegeben. Somit gilt die Gleichung auch auf Polymere mit einem Molekulargewicht kleiner als das Entanglement-Molekulargewicht.

3.4.2 Verschiedene Polyethylene

Polystyrol wird in der Rheologie oft als Referenzmaterial eingesetzt, aber im Rahmen dieser Arbeit ist vor allem Polyethylen von großem Interesse. Bei den in diesem Abschnitt verwendeten Polyethylenen handelt es sich um Lupolen 4261 und Lupolen 1201XV. Die Parameterraumgrenze wurde auch hier wieder mit Hilfe der oben gezeigten Gleichung (Formel 19), der Oberflächenspannung^[104] und den dynamischen Moduli des entsprechenden PE berechnet (s. Anhang). Die Oberflächenspannung wurde bei beiden Polymeren mit $\Gamma_{170^{\circ}\text{C}} = 28.1 \text{ mJ/m}^2$ verwendet. Die klare Abtrennung zwischen stabilem und instabilem Zustand der Probe ist auch hier gegeben. Es fällt jedoch deutlich auf, dass für das Lupolen 4261 die kritischen Bedingungen schon bei sehr kleinen Deformationen auftreten, zu sehen in der Abbildung 42a. Die Deformation darf 6 % im gewöhnlich benutzten Frequenzbereich von $0.1 \div 10 \text{ Hz}$ nicht unterschreiten, da es ansonsten zu einem Einreißen der Probe kommt. Zum Beispiel wäre bei 1 Hz und einer Deformation von 6 % beim Lupolen 4261 die kritische Grenze erreicht. Beim Lupolen 1201XV kann die Messung bei der gleichen Frequenz und Deformation noch im stabilen Parameterraum durchgeführt werden, siehe Abb. 42b. Werden oszillatorische Messungen bei niedrigeren Frequenzen im Rheometer durchgeführt, können die beiden Polyethylene bei höheren Deformationen untersucht werden. Trotzdem ist der kritische Zustand, der zum Einreißen der Probe führt, beim Lupolen 4261 Probenkörper schon bei kleineren Deformationen als beim Lupolen 1201XV erreicht.



a)

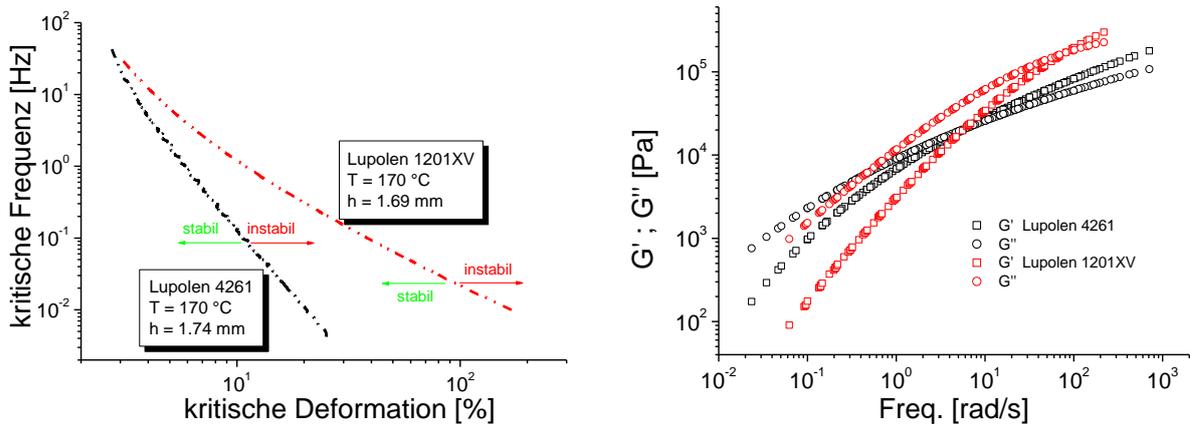


b)

Abbildung 42: Parameterraum von Lupolen 4261 (a) und Lupolen 1201XV (b) bei 170 °C und einer Spalthöhe von 1.74 bzw. 1.67 mm. Die Kreise geben Messpunkte unter stabilen Bedingungen wieder, Messungen unter instabilen Bedingungen sind mit einem Kreuz markiert.

Im direkten Vergleich, dargestellt in Abb. 43a, kann man nun gut erkennen, dass die Grenzen, bei denen der EF auftritt, bei höheren Frequenzen gleich ist und erst bei kleinen Frequenzen die Unterschiede deutlicher werden. Bei einer Frequenz von 0,01 Hz liegen die Grenzen fast eine Dekade auseinander, d.h. die Probe Lupolen 4261 zeigt schon bei einem um den Faktor

10 kleineren Deformationen die typischen Anzeichen eines *Edge Fractures*. Vergleicht man die zu den Proben dazugehörigen Masterkurven (Abb. 43b) miteinander, stellt man fest, dass beide Polyethylen in demselben Frequenzbereich abgebildet sind, aber unterschiedliche Kurvenverläufe aufzeigen. Die Viskosität ist bei der Probe Lupolen 1201XV bei kleineren Frequenzen geringer. Das hat zur Folge, dass die Polymerketten des Lupolen 1201XV schneller der von außen angelegten Kraft folgen können und so die Probe weniger zum Einreißen neigt. Bei kleineren Frequenzen unterscheiden sich die G' -Werte der beiden Polymere bei gegebener Frequenz um ungefähr eine Dekade und da G' in die Berechnungsformel mit eingeht, kann dadurch diese Differenz im Parameterraum ausmachen. Der Unterschied im eingestellten Plattenabstand ist minimal und kann bei diesem Ergebnis vernachlässigt werden. Die detaillierte Auswertung der beiden Lupolene befindet sich im Anhang.



a)

b)

Abbildung 43: a) Vergleich der Parametergrenze für kritische Bedingungen für Lupolen 1201XV und Lupolen 4261 bei 170 °C und einer Spalthöhe von 1.74 bzw. 1.69 mm. b) Vergleich der beiden Masterkurven bei 170 °C

3.4.3 Polypropylen

Polypropylen (PP) gehört genau wie Polyethylen zur Gruppe der Polyolefine und so wurde auch an PP die Vorhersage der kritischen Bedingungen, die zum Auftreten von *Edge Fracture* führen, überprüft.

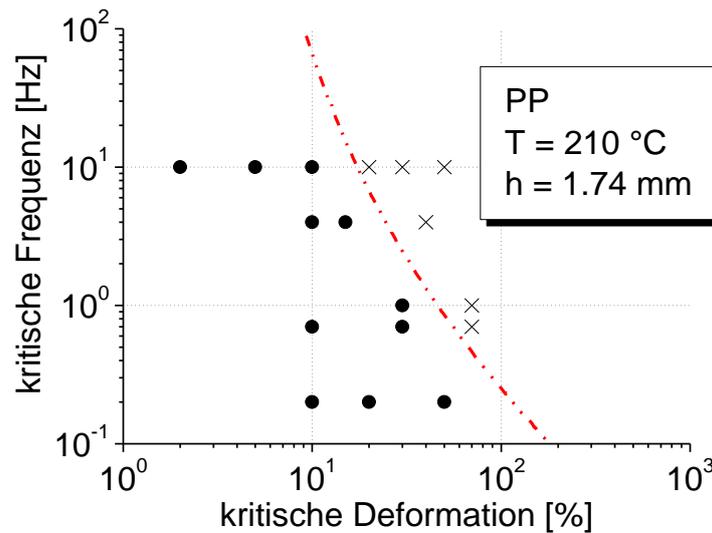


Abbildung 44: Parameterraum von Polypropylen bei 210 °C und einer Spalthöhe von 1.74 mm / $\Gamma=19.7 \text{ mJ/m}^2$. Die Punkte geben Messpunkte unter stabilen Bedingungen wieder, Messungen unter instabilen Bedingungen sind mit einem Kreuz markiert.

In der Auftragung Frequenz in Hz gegen Deformation in % wie sie in Abb. 44 dargestellt ist, ist die Grenze, ab der EF auftritt, mit einer rot gestrichelten Linie wiedergegeben. Die Gleichung ist somit auch für das hier untersuchte Polypropylen gültig, da die Messungen unter stabilen Bedingungen (Punkte) und die Messungen unter kritischen Bedingungen (Kreuze) klar abgetrennt sind. Somit konnte auch für Polypropylen eine gute Übereinstimmung zwischen Vorhersage der kritischen Bedingungen durch die Formel und Experimente gezeigt werden.

4 Zusammenfassung

Ein Ziel der vorliegenden Dissertation war es, die rheologischen Eigenschaften von Polyethylen in einem möglichst breiten Frequenzbereich zu untersuchen. Der Frequenzbereich für rheologische Messungen mit konventionellen motorgetriebenen Rheometern ist auf maximal 600 rad/s begrenzt, kann jedoch für thermorheologisch einfache Materialien durch die Anwendung des Zeit-Temperatur-Superposition-Prinzips (TTS) erweitert werden. Für Polyethylene, die sehr schnell kristallisieren und bei höheren Temperaturen nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit der Viskosität zeigen, kann auch durch Anwendung des TTS keine Masterkurve in einem breiten Frequenzbereich bestimmt werden. Polyethylene müssen somit bei einer gegebenen Temperatur bei hohen Frequenzen gemessen werden, um Zugang zum 2. Crossover (ω_{2x}) und den damit verbundenen rheologischen Größen zu erhalten. Dazu wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Versuchsstände aufgebaut, mit deren Hilfe es möglich ist den Frequenzbereich eines konventionellen motorgetriebenen Rheometers in Richtung höherer Frequenzen zu erweitern. Die Anwendung und Evaluierung dieser beiden Rheometer, die in der Lage sind, die dynamischen Moduli im kHz- und MHz-Bereich zu messen, war die Hauptaufgabe dieser Arbeit. Das in dieser Arbeit verwendete Rheometer ist ein Prototyp und wurde noch nie zur direkten Charakterisierung und Bestimmung des 2. Crossovers von PE genutzt. Um eine systematische Annäherung an diese Aufgabe und damit eine Evaluierung dieser neuen rheologischen Messmethode zu gewährleisten, wurde anhand von Polymeren, für die TTS gilt und die durch dessen Anwendung auch im MHz-Bereich rheologisch zu messen sind, die Messgenauigkeit des MHz-Rheometers überprüft. Um eine schrittweise Annäherung an das PE zu erreichen, wurden auch Copolymere rheologisch mit Hilfe der konventionellen motorgetriebenen Rheometer und der MHz-Rheometer charakterisiert. Durch dieses schrittweise Vorgehen gibt es somit ein genaues Verständnis für das MHz-Rheometer. Die Probenpräparation, die bei jedem rheologischen Experiment ausschlaggebend für eine gute Messung ist, konnte anhand dieser Messreihen ebenfalls optimiert werden. Das kHz-Rheometer PRV, das anhand einiger Polymerschmelzen seine Anwendbarkeit und Messgenauigkeit unter Beweis gestellt hat, wurde zusätzlich noch zur Erweiterung genutzt. In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal die rheologische Bestimmung der Entanglement-

Relaxationszeit für Polyethylen erfolgreich durchgeführt. Zur genaueren Überprüfung wurde die hier bestimmte Entanglement-Relaxationszeit mit denen aus der Literatur bekannten Werten verglichen und eine sehr gute Übereinstimmung zu diesen Daten gefunden. Dadurch konnte gezeigt werden, dass das MHz-Rheometer zuverlässige Messdaten im MHz-Frequenzbereich für Polymere und im Besondern für Polyethylen liefert. Damit stellen beide Versuchsstände eine optimale Erweiterung der bestehenden rheologischen Geräte dar.

Die besonderen Eigenschaften von ultra-hochmolekularem Polyethylen (UHMWPE) machen diesen Kunststoff zu einem Hochleistungskunststoff. Die Verarbeitung dieses Polymers gestaltet sich sehr schwierig, da UHMWPE eine sehr hohe Schmelzviskosität besitzt, wodurch es für Verarbeitungsmethoden wie Extrusion ungeeignet ist. Die Herstellung eines bimodalen Reaktorblends, bestehend aus HDPE und UHMWPE mit Hilfe einer speziellen Katalysatorträgerung, vereint die guten Eigenschaften des UHMWPE mit der leichten Verarbeitbarkeit von HDPE. Die Charakterisierungsmethoden, wie z.B. GPC, die in der Polymeranalytik häufig genutzt werden, sollten durch die Rheologie erweitert werden. Die bimodalen Blends sollten mit Hilfe der Rheologie auf ihre Homogenität, Verarbeitbarkeit, optimale Trägerungsmethoden und ihre Molmassenverteilung untersucht werden. Außerdem sollten die Materialien auch hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität untersucht werden. Die Stabilisierung ist bei den Reaktor-Blends, bestehend aus ultra-hochmolekularen und niedermolekularen HDPE, ein besonders wichtiger Punkt. Durch die hohe Schmelzviskosität müssen die Polymere länger hohen Temperaturen standhalten. Außerdem sollten die Blends besonders stabilisiert sein, damit es nicht zu Abbaureaktionen der Polymerketten durch die scherinduzierte Energie beim Extrudieren kommt. Die Bestimmung des ultra-hochmolekularen Anteils im Blend mit Hilfe der GPC konnte durch die übereinstimmenden Ergebnisse aus der Rheologie untermauert werden. Zudem konnte gezeigt werden, dass bereits kleine Anteile an UHMWPE in einer HDPE-Matrix zu beachtlichen Änderungen der rheologischen Eigenschaften führen.

Bei rheologischen Messungen, die unter bestimmten Messbedingungen ablaufen, kann durch das Auftreten des sog. *Edge Fractures* ein Absinken der beiden dynamischen Moduli

beobachtet werden. Der Schmelzebruch während einer Messung verhindert die korrekte Durchführung eines Experiments. Die Herleitung einer Gleichung zur Bestimmung einer Grenze, ab der *Edge Fracture* auftritt, wurde schon in einer anderen Arbeit durchgeführt. Zur weiteren Validierung dieser Gleichung sollten in dieser Arbeit weitere Polymere untersucht werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Vorhersage der überkritischen Bedingungen auch für Polymere gilt, die ein Molekulargewicht kleiner als das Entanglement-Molekulargewicht aufweisen. Die Gleichung wurde auch für weitere Polymere, wie z.B. die Polyolefine, positiv auf ihre Anwendbarkeit getestet. Somit zeigt sich, dass die verwendete Formel nicht nur für Polystyrole Gültigkeit besitzt, sondern auch für Polyolefine.

5 Experimenteller Teil

5.1 Probenpräparation

Zur Probenvorbereitung gehörte das vorherige Trocknen in einem Vakuumtrockenschrank bei 60 °C für ca. 12 h. Kommerziell erhältliche Proben, die nach dem Herstellungsprozess nicht zusätzlich mit Stabilisatoren versehen worden sind, und Proben, die im Labormaßstab hergestellt worden sind, wurden vor dem Pressvorgang mit einem Stabilisatormix versetzt. Der Stabilisatormix besteht aus einer Mischung von Irgaphos und Irganox (1:4), wie er auch in der Verarbeitung beim Extrudieren verwendet wird.

5.1.1 Angepasste Stabilisierungsmethoden für PE-Reaktorblends

Mit der angepassten Methode, die sich an ein Verfahren von *Kukalyekar et. al.*^[71] anlehnt, konnten alle Reaktorblendproben rheologisch gemessen werden. Bei diesem Verfahren wird das Polymer zu einer Lösung aus Aceton und Stabilisatormix gegeben und für kurze Zeit in ein Ultraschallbad gestellt. Anschließend wird es über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C getrocknet und nach dem herkömmlichen Pressprogramm zu Rheopresslingen gepresst.

5.1.2 Pressprogramme

Die Prüfkörper für die rheologischen Messungen wurden mittels einer Collin 200P Schmelzpresse und aus den dafür vorgesehenen Presskörperformen hergestellt. Zur besseren Entformung der Proben wurde in die Formen eine Teflonfolie eingelegt oder mit Trennmittelspray die gesamte Form eingesprüht. Die so hergestellten Prüfkörper besitzen

einen Durchmesser von 25 mm. Die Höhe wird je nach Experiment zwischen 1 und 1.8 mm variiert. Dies entspricht den am häufigsten hergestellten Prüfkörpern.

Tabelle 10: Pressprogramm der Schmelzpresse zur Herstellung von Rheo-Presslingen aus PE und Reaktorblends

Parameter	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	Phase 5
T [°C]	190	190	190	190	30
Druck [bar]	0	10	15	25	25
Zeit [min]	10	5	3	2	30

Andere Prüfkörper, wie sie z.B. bei Experimenten mit dem PRV oder dem QR verwendet wurden, sind dünne Folien mit einer Dicke von 0.3 bis 0.8 mm. Diese Folien wurden nach dem Pressvorgang mit Hilfe eines Stanzeisens in die optimale Geometrie überführt.

5.2 Versuchsdurchführung und Analytik

5.2.1 ARES

Die rheologischen Experimente wurden an einem ARES Rheometer von TA Instruments durchgeführt. Die verwendete Platte-Platte-Geometrie besitzt einen Plattendurchmesser von 25 mm. Diese Geometrie zeichnet sich gegenüber einer Kegel-Platte-Geometrie durch einen unkomplizierteren Einbau der Probe aus. Dieser Vorteil ist erheblich, wenn man bedenkt, dass die in dieser Arbeit zu charakterisierenden UHMWPE-Blends eine sehr hohe Schmelzviskosität besitzen. Die Kegelspitze würde nur sehr langsam in die Schmelze eindringen können, wodurch die Gapanpassung länger dauern würde und das Material noch zusätzlich beansprucht werden würde. Alle oszillatorischen Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, um einen oxidativen Abbau der Polymere zu verhindern.

Die Messungen von G' und G'' wurden mit einer konstanten Amplitude, die zuvor in einem Amplituden-Sweep ermittelt wurde, in einem Frequenzbereich von 100 bis 0.1 rad/s durchgeführt.

Zu Beginn einer Messung wurde das Rheometer 15 Minuten lang bei der Referenztemperatur getempert. Die Bestimmung des Nullspalts (Zero gap), also das Zusammenfahren der beiden Platten bis sie sich berühren, erfolgte ebenfalls bei der Referenztemperatur. Diese Kalibrierung ist sehr wichtig, da der Plattenabstand direkt in die Berechnung der beiden dynamischen Moduli G' und G'' eingeht. Die Probe wird jedoch nicht bei der Referenztemperatur eingelegt, sondern bei einer Temperatur unterhalb des Glasübergangs (T_g). Hierdurch wird sichergestellt, dass sich der Probekörper noch auf der Geometrie verschieben lässt und nicht schon beim ersten Kontakt mit der unteren Platte aufschmilzt und sofort anhaftet. Nach Ausrichtung der Probe wird die Referenztemperatur angefahren und die Probe vollständig aufgeschmolzen. Nach diesem Prozess werden die Platten soweit zusammen gefahren, bis die Probe leicht aus den beiden Platten herausquillt und somit sichergestellt ist, dass die Probe den gesamten Proberaum zwischen den beiden Platten ausfüllt. Bevor eine Messung gestartet wird, muss sichergestellt werden, dass die Probe vollständig relaxiert ist. Diesen Vorgang kann man an der Normalkraftanzeige am Display des Rheometers überwachen. Die erste Messung wird bei der Referenztemperatur durchgeführt, weitere Messungen (Isothermen) der dynamischen Moduli erfolgen in 10 °C-Schritten. Zuerst wird die Probe bei den niedrigeren Temperaturen untersucht, da hier die Gefahr einer Veränderung durch strukturellen Abbau- oder Aufbau des Polymeres geringer ist. Bei den rheologischen Experimenten wird man immer versuchen, G' und G'' so nah wie möglich am T_g zu bestimmen. Das ist jedoch häufig nur bis ungefähr 30 K vor dem T_g möglich. Kristallisiert das Polymer, wird der Abstand zum Glasübergang noch grösser. Bevor man die rheologischen Kurven bei höheren Temperaturen aufnimmt, misst man zur Kontrolle noch einmal die Referenztemperatur um sicherzugehen, dass sich das Material im Rheometer nicht verändert hat. Die Messungen bei hohen Temperaturen werden nur durch den Abbau der Materialien oder die Temperatursteuerung des Rheometers selbst limitiert. Als Abschluss der Messreihe wird wieder die Referenzisotherme gemessen um auch bei höheren Temperaturen strukturelle Änderungen ausschließen zu können. Die Referenzisotherme wurde somit dreimal gemessen.

Die anschließende Auswertung der Isothermen wurde mit den beiden Shift-Programmen *ltemp*^[105] und *IRISRheo-Hub*^[106] durchgeführt. Für die grafische Darstellung und noch weitere Auswertung wurde *Origin* benutzt.

5.2.2 *Piezoelectric Rotary Vibrator (PRV)*

Mit dem *Piezoelectric Rotary Vibrator* (PRV) lassen sich die dynamischen Moduli mit Hilfe seines piezoelektrischen Antriebs viskoelastische Proben in einem Frequenzbereich von 0.5 Hz bis 2 kHz bestimmen. Vorrangig werden mit diesem Rheometer niederviskose Proben, wie z.B. Tinten und Flüssigkeiten, untersucht. Die Temperiereinheit verfügt über eine integrierte elektronische Heizung und über einen Anschluss zu einem Dewar mit vorgeschalteter Druckminderungspumpe für flüssigen Stickstoff, so dass Temperaturen von 300 °C bis -100 °C zugänglich sind. Um die Proben vor oxidativer Zersetzung zu schützen, kann die Probenkammer mit Stickstoff gespült werden.

Auf dem durch die Piezos angetriebenen Schaft sitzt eine Platte mit einem Durchmesser von 40 mm. Der Plattendurchmesser kann aber auch kleiner gestaltet werden, z.B. 30 mm etc.. Die gegenüberliegende Platte wird durch den Heizkopf gebildet. Der optimale Spaltabstand beträgt beim PRV 0.4 mm. Die Probengeometrie sollte bei Polymeren mit einem Schmelzpunkt höher als Raumtemperatur möglichst schon beim Schmelzpressen festgelegt werden. Am besten eignen sich Folien mit der gewünschten Dicke, die man mit einer Rasierklinge auf den vorgegebenen Durchmesser anpasst. Flüssigkeiten können ohne vorherige Präparation direkt auf die Platte in der entsprechenden Menge aufgetragen werden. Vor der eigentlichen Messung muss zuerst eine Leermessung (Blank), d.h. eine Messung ohne eingelegte Probe, durchgeführt werden. Diese sollte möglichst bei der Referenztemperatur und auch mit derselben Probengeometrie erfolgen. Die Leermessung wird benötigt, um die Auswertung nach dem Differenzverfahren durchzuführen. Bei der eigentlichen Messung wird die Probe eingelegt und aufgeschmolzen. Die Anpassung des Gaps erfolgt beim PRV durch eine Mikrometerschraube, die solange nachgestellt wird, bis die Probe den kompletten Probenraum ausfüllt.

5.2.3 Quartz Resonator (QR)

Die Probenpräparation richtet sich nach den Eigenschaften der zu untersuchenden Probe. Flüssigkeiten können, sofern sie nicht elektrisch leitend sind, in den Deckel gefüllt werden, der Quarz wird dann in die Probe getaucht. Flüssigkeiten, die leitend sind, werden auf den horizontal liegenden Quarz gegeben, sodass die Goldelektrode optimal benetzt ist. Diese Art der Präparation wird auch bei Polymeren angewandt. Polymere, die sich leicht aufschmelzen lassen, können direkt im Ofen des QRs präpariert werden, für andere, wie z.B. Polyethylene bzw. UHMWPE, haben wir folgende Präparation verwendet.

Um eine optimale Anhaftung des Polymers auf der Quarzoberfläche zu erreichen, wurde die Probe als Film auf dem Quarz gelegt und im Vakuumschmelzofen aufgeschmolzen. Nachdem eine perfekte Schmelze zu erkennen war, wurde der Quarz aus dem Ofen entnommen und die Probe mittels eines 4 kg Gewichts auf die Quarzoberfläche gedrückt. Dieser zusätzliche Präparationsschritt verhinderte ein Ablösen der Probe während der Messung. Der so vorbereitete Quarz wurde danach in den Quarzhalter montiert und konnte für die Messung den QR Ofen überführt werden.

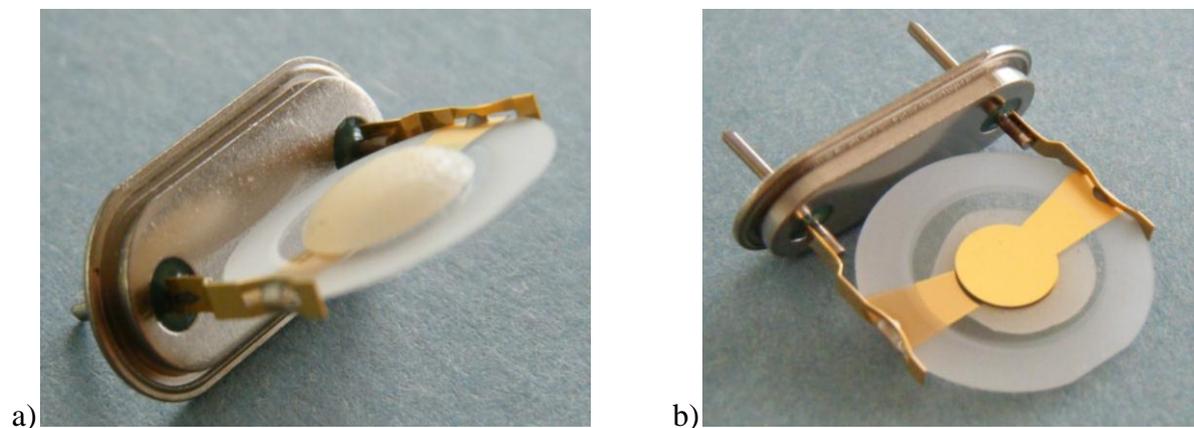


Abbildung 45: Probe auf einer Seite des Quarzes: a) seitlich b) Aufsicht

In der Abbildung 45 ist gut zu erkennen, wie die Probe auf den Quarz aufgebracht werden soll. Die Goldelektrode wird komplett von der Probe abgedeckt. Die Anhaftung sollte natürlich auch die gesamte Messzeit über stabil bleiben und sich nicht lösen. Bei sehr hochmolekularen Proben kann es mitunter zu einer verzögerten Relaxation des Polymers

kommen, die sich in einem Aufwellen bzw. Schrumpfen der Probe äußern kann. Dies kann man jedoch durch ein längeres Tempern der Probe bei der gegebenen Messtemperatur verhindern werden.

5.2.4 DSC

Zur Bestimmung der Kristallisations- (T_k) und Schmelztemperaturen (T_m) wurde eine mit einem automatischen Probenwechsler ausgestattete *Seiko 6200* DSC benutzt. Je nach Messung wurden die Aluminiumtiegel mit 6 bis 10 mg Polymer gefüllt. Die Heizrate betrug bei allen Proben 10 K/min, der zu charakterisierende Temperaturbereich wurde jeweils an das Polymer angepasst. Die DSC wurde mit Cyclohexan-, Indium- und Zinnstandards kalibriert.

5.2.5 HT-GPC

Die Charakterisierung wurde an einer *PL-220 Hochtemperatur-GPC* (HT-GPC) durchgeführt. Die HT-GPC besitzt drei nachgeschaltete Detektoren, einen RI-Detektor, einen Lichtstreuungsdetektor (2 Winkel) und ein angeschlossenes Viskosimeter. Ein speziell auf die UHMWPE Charakterisierung abgestimmter 3 PLgel Olexis Säulensatz (300 x 7.5 mm) wurde in der GPC verbaut. Die GPC wurde auf engverteilte PS-Standards kalibriert und im Nachhinein auf PE mit Hilfe der *Mark-Houwink* Beziehung auf PE umgerechnet^[69].

6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Weltweite Produktionsentwicklung der Kunststoffe ^[1]	1
Abbildung 2: a) Schematischer Aufbau eines Rheometers b) Materialanregung mit anpassbarer Deformation (γ) und Frequenz (ω) (schwarze Linie)	5
Abbildung 3: Isotherme bei 170 °C von Polystyrol in einem Frequenzbereich von 0.1 bis 100 rad/s.....	6
Abbildung 4: δ vs. $ G^* $; Booij-Palmen-Plot einer Polystyrolprobe, die in einem Temperaturintervall von 130 bis 230 °C gemessen wurde.....	8
Abbildung 5: G' / G'' vs. Frequenz; Masterkurve von PS bei 170 °C	9
Abbildung 6: Schematische Darstellung des Entanglement-Molekulargewichts	10
Abbildung 7: Schematische Darstellung der einzelnen Parameter: a ist die Röhrensegmentlänge und der Röhrendurchmesser, b die Kuhnsche Segmentlänge und R der Fadenendabstand	13
Abbildung 8: a) Messplatz des PRV mit Lockin-Verstärker und der PRV-Einheit (Stativ mit Mikrometerschraube, Schaft mit 40 mm Platte-Geometrie und Temperierkopf); b) Schematische Darstellung der unteren Baugruppe des PRV mit Geometrie, Schaft und den Piezoelementen c) Schematische Darstellung des Aufbaus im Sockel (Bild ^[51])	16
Abbildung 9: Resonanzkurven gemessen mit dem QR; Frequenzverschiebung zwischen beladenem und unbeladenem Quarz	19
Abbildung 10: Bild des Quarzes	20
Abbildung 11: GPC-Kurven der zu untersuchenden bimodalen PE-Reaktorblends ^[69]	27
Abbildung 12: a) Probenkörper hergestellt mittels alter Stabilisierungsmethode nach dem Aufheizen im Rheometer, und b) Probenkörper mittels neuer Methode stabilisiert. Vergleich der G' und G'' Werte eines Reaktorblends mit einem Anteil von 14% UHMWPE mit unterschiedlichen Stabilisatorkonzentrationen (geschl. Symbole 2.0wt% und geöffnet. Symbole 0.5wt%) (rechts).....	29
Abbildung 13: Vergleich der bei unterschiedlichen Trägerungsarten hergestellten Polymere. Masterkurve (links). Trägerungsart (Mitte). Booij-Palmen-Plot (rechts).....	30
Abbildung 14: GPC-Kurven für den PE-Body (schwarz), Reaktorblend mit 0.5 % (rot) / 3.1 % (blau)UHMWPE	31
Abbildung 15: Phasenwinkel vs. $ G^* $ für die drei Proben; 0 %, 0,5 % und 3,1 % UHMWPE	32

Abbildung 16: G'/G'' vs. Frequenz; Masterkurve der drei Reaktorblends.....	33
Abbildung 17: Masterkurve dreier Reaktorblends mit unterschiedlichen Anteilen an UHMWPE (0.0, 9.1 und 18.6 %)	34
Abbildung 18: Normierte GPC-Kurven für die Serie-A	35
Abbildung 19: Booij-Palmen-Plot für eine Blendreihe mit einem UHMWPE-Anteil zwischen 0 und 20 %	36
Abbildung 20: Molmassenverteilungen der Serie A GPC-Messungen mit Lichtstreuungsmesszelle.....	38
Abbildung 21: Shiftfaktor a_T für drei versch. Reaktorblends in einem WLF-Plot (links) und dem Arrhenius-Plot (rechts)	39
Abbildung 22: G' / G'' und $\tan\delta$ vs. Frequenz; Masterkurve von Polystyrol bei 170 °C (Symbole) und eine PRV-Isotherme bei 170°C (Linien)	41
Abbildung 23: a) Schematischer Aufbau des QR-Meßplatzes b) Vergrößerung der Probekammer; Quarz und Träger	43
Abbildung 24: G', G'' und $\tan \delta$ vs. ω für PVAc; ARES Masterkurve (Linie) auf $T_{ref.} = 443$ K geschiftet und die 443 K QR-Isotherme (Stern) und die 403 K PRV-Isotherme (Dreieck)	46
Abbildung 25: a) a_T vs. Temperatur, Shift-Faktoren von PVAc und WLF-fit (Linie) der a_T - Werte b) Vergrößerung des Bereichs, in dem die Überlappung der Isothermen vom QR (Symbole) und der ARES Masterkurve (Linie) zu sehen ist	49
Abbildung 26: G' / G'' vs. Frequenz; PVAc/EVA100, EVA40, EVA9 und PE/EVA0; zur einfacheren Evaluierung wurden die Masterkurven vertikal verschoben um einen Faktor von $10^0, 10^{-1}, 10^{-2}$ und 10^{-4}	51
Abbildung 27: Shiftfaktor vs. Temperatur von PVAc/EVA100, EVA40, EVA9 und PE1/EVA0	53
Abbildung 28: a_T vs. Temperatur: Shift-Faktoren von PE1 (dazugehörige Masterkurve ist in Abb. 26 zu sehen); rheologische Bestimmung des T_g	53
Abbildung 29: Aktivierungsenergie vs. EVA-Gehalt für die vier untersuchten Polymere.....	55
Abbildung 30: Das Plateaumodul und die Frequenz am 2. Crossover der untersuchten Polymere gegen den EVA-Gehalt	55
Abbildung 31: MHz-Quarz Messungen von unterschiedlichen PE bei 463 K mit den Frequenzen 3, 9, 15 und 21 MHz	57
Abbildung 32: Bestimmung von ω_e (a) und von ω_{2x} (b) für ein kommerzielles Polyethylen (Lupolen1840H) bei 463 K anhand von QR Messungen.	59

Abbildung 33: Vergleich der Masterkurve von PE1 (0% UHMWPE) bei 170 °C gemessen mit konventioneller, kHz und MHz Rheometrie (Symbole) und der Leonardi Simulation (Linie).....	65
Abbildung 34: Phasenwinkel vs $ G^* $ für ein Polyethylen mit 0 % UHMWPE; die experimentellen Messdaten für das ARES (Rechtecke), PRV (Kreise) und QR (Sterne); die Simulation ist als Linie dargestellt.....	65
Abbildung 35: <i>Edge Fracture</i> einer Probe im Rheometer (a: Foto, Materialaustritt mit Tropfenbildung; b: schematisch)	67
Abbildung 36: Zeitlicher Verlauf der Modulwerte unter a) stabilen Bedingungen und b) kritischen Bedingungen, wenn es zum Auftreten eines <i>Edge Fracture</i> kommt ^[102]	68
Abbildung 37: Parameterraum von PS145 bei 170 °C für einen Gap von 1.5 mm ^[102]	68
Abbildung 38: Anwendung der Formel; a) Masterkurve von Lupolen4261 ($T_{ref} = 170$ °C) , b) Frequenz (Hz) vs Deformation (%)	69
Abbildung 39: Phasenwinkel vs. $ G^* $; Auftragung der einzelnen Isothermen für Polystyrol mit einer Molmasse von 8000 g/mol.....	70
Abbildung 40: a) G' / G'' vs. Frequenz, PS1 8000 g/mol Masterkurve bei 130 °C b) Shift-Faktor vs. Temperatur.....	71
Abbildung 41: Parameterraum von PS1 8000 g/mol bei 130 °C und einer Spalthöhe von 1.57 mm / $\Gamma=28.1$ mJ/m ² . Die Kreise geben Messpunkte unter stabilen Bedingungen wieder, Messungen unter instabilen Bedingungen sind mit einem Kreuz markiert.....	72
Abbildung 42: Parameterraum von Lupolen 4261 (a) und Lupolen 1201XV (b) bei 170 °C und einer Spalthöhe von 1.74 bzw. 1.67 mm. Die Kreise geben Messpunkte unter stabilen Bedingungen wieder, Messungen unter instabilen Bedingungen sind mit einem Kreuz markiert.	74
Abbildung 43: a) Vergleich der Parametergrenze für kritische Bedingungen für Lupolen 1201XV und Lupolen 4261 bei 170 °C und einer Spalthöhe von 1.74 bzw. 1.69 mm. b) Vergleich der beiden Masterkurven bei 170 °C.....	75
Abbildung 44: Parameterraum von Polypropylen bei 210 °C und einer Spalthöhe von 1.74 mm / $\Gamma=19.7$ mJ/m ² . Die Punkte geben Messpunkte unter stabilen Bedingungen wieder, Messungen unter instabilen Bedingungen sind mit einem Kreuz markiert.	76
Abbildung 45: Probe auf einer Seite des Quarzes: a) seitlich b) Aufsicht	84

Abbildung 46: $ G^* $ vs. Phasenwinkel; Isothermen von Lupolen 5031L und Lupolen 4261 ...	99
Abbildung 47: Frequenz vs. G' / G'' , Masterkurven von Lupolen 5031L und Lupolen 4261 bei $T_{ref} = 170 \text{ °C}$	100
Abbildung 48: a_T -Shiftfaktoren von Lupolen 5031L (Quadrat) und Lupolen 4261 (Dreieck) bei $T_{ref} = 170 \text{ °C}$	100
Abbildung 49: Phasenwinkel vs. $ G^* $ für Lupolen 1840H.....	101
Abbildung 50: Masterkurve von Lupolen 1840H bei 170 °C	101
Abbildung 51: Shiftfaktoren von Lupolen 1840H bei bei $T_{ref} = 170 \text{ °C}$	102
Abbildung 52: Phasenwinkel vs. $ G^* $ für Lupolen 1201 XV.....	102
Abbildung 53: Masterkurve von Lupolen 1201 XV bei 170 °C	103
Abbildung 54: Shiftfaktoren von Lupolen 1201 XV bei bei $T_{ref} = 170 \text{ °C}$	103
Abbildung 55: Phasenwinkel vs. $ G^* $ für Polypropylen	104
Abbildung 56: Masterkurve von PP bei 210 °C	104
Abbildung 57: Shiftfaktoren von PP bei bei $T_{ref} = 210 \text{ °C}$	105

7 Formelverzeichnis

Formel 1: Berechnung von $ G^* $	7
Formel 2: Berechnung des Phasenwinkels	7
Formel 3: Definitionsgleichung des Plateaumoduls (Ferry ^[29]).....	10
Formel 4: Definitionsgleichung des Plateaumoduls (Doi, Edwards ^[30])	10
Formel 5: Berechnung der Shiftfaktoren nach der WLF-Gleichung (Williams, Landel und Ferry).....	11
Formel 6: Berechnung der Entanglement-Relaxationzeit	12
Formel 7: Experimentelle Bestimmung von ω_e nach Ferry	14
Formel 8: Formeln zur Berechnung der beiden dynamischen Moduli G' und G'' aus den Messdaten des QR ^[62]	19
Formel 9: Integral der Molmassenverteilungsfunktion	27
Formel 10: Formel zur Berechnung des hochmolekularen Anteils ϕ_2 in einem bimodalen Blend	36
Formel 11: Arrhenius Gleichung ^[76]	39
Formel 12: Berechnung der Viskosität am Glasübergang ^[79]	48
Formel 13: Formel zur Berechnung der Aktivierungsenergie nach WLF mit $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und $T_{\text{ref}} = 403 \text{ K}$ ^[76]	54
Formel 14: Berechnung der Entanglement-Relaxationszeit.....	58
Formel 15: Bestimmung des 2. Crossover	58
Formel 16: Bestimmung von ω_e	60
Formel 17: Berechnung von τ_e	60
Formel 18: Berechnung der kritischen Bedingungen, die zum Einreißen der Probe führen (rotatorischer Modus).....	67
Formel 19: Berechnung der kritischen Deformationsamplitude ^[102] für oszillatorische Experimente	69

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Verschiedene PE-Typen.....	2
Tabelle 2: Verwendete Polymerproben ^[69]	26
Tabelle 3: Vergleich des hochmolekularen Anteils bestimmt via GPC und Rheologie	37
Tabelle 4: Aktivierungsenergie (E_a) für Polymere	40
Tabelle 5: Verwendete Polymere	50
Tabelle 6: Materialspezifische Konstanten und Glasübergangstemperaturen der 4 Polymere	54
Tabelle 7: Verwendete Polymere	56
Tabelle 8: Werte für τ_c von Polyethylen bei 190°C / 463 K	62
Tabelle 9: Literaturwerte ^[29]	64
Tabelle 10: Pressprogramm der Schmelzpresse zur Herstellung von Rheo-Presslingen aus PE und Reaktorblends	81
Tabelle 11: Modellpolymere der Firma Lyondellbasell.....	98

9 Literaturverzeichnis

- [1] www.plasticseurope.org, „Weltproduktion“, **2011**.
- [2] R. Mülhaupt, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, 204, 289-327.
- [3] A. Peacock, *Handbook of polyethylene: structures, properties, and applications*, Dekker, New York [u.a.], **2000**.
- [4] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angewandte Chemie* **1955**, 67, 541-547.
- [5] G. Natta, *Angewandte Chemie* **1956**, 68, 393-403.
- [6] H. S. Cho, K. H. Choi, D. J. Choi, W. Y. Lee, *Korean Journal of Chemical Engineering* **2000**, 17, 205-209.
- [7] H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1980**, 19, 390-392.
- [8] W. Kaminsky, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**, 42, 3911-3921.
- [9] A. de A. Lucas, J. D. Ambrósio, H. Otaguro, L. C. Costa, J. A. M. Agnelli, *Wear* **2011**, 270, 576-583.
- [10] Ticona, „GUR (PE-UHMW)“, **2009**.
- [11] M. Matsuo, C. Sawatari, *Macromolecules* **1986**, 19, 2036-2040.
- [12] T. F. Keller, J. Schönfelder, J. Reichert, N. Tuccitto, A. Licciardello, G. M. L. Messina, G. Marletta, K. D. Jandt, *ACS Nano* **2011**, 5, 3120-3131.
- [13] S. Kurtz, *UHMWPE biomaterials handbook: ultra high molecular weight polyethylene in total joint replacement and medical devices*, Elsevier/academic Press, Amsterdam; Boston, **2009**.
- [14] R. Sinha, *Hip replacement: current trends and controversies*, Marcel Dekker, New York, **2002**.
- [15] Ticona, „http://www.ticona.com/gurvite_brochure.pdf“, **2009**.
- [16] K. L. K. Lim, Z. A. M. Ishak, U. S. Ishiaku, A. M. Y. Fuad, A. H. Yusof, T. Czigany, B. Pukanszky, D. S. Ogunniyi, *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 97, 413-425.
- [17] J.-D. Zuo, Y.-M. Zhu, S.-M. Liu, Z.-J. Jiang, J.-Q. Zhao, *Polymer Bulletin* **2006**, 58, 711-722.

- [18] K. L. K. Lim, Z. A. M. Ishak, U. S. Ishiaku, A. M. Y. Fuad, A. H. Yusof, T. Czigany, B. Pukanzsky, D. S. Ogunniyi, *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *100*, 3931-3942.
- [19] J. K. Keum, F. Zuo, B. S. Hsiao, *Macromolecules* **2008**, *41*, 4766-4776.
- [20] M. M. Dumoun, L. A. Utracki, J. Lara, *Polymer Engineering and Science* **1984**, *24*, 117-126.
- [21] M. Aguilar, S. Martín, J. F. Vega, A. Muñoz-Escalona, J. Martínez-Salazar, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2005**, *43*, 2963-2971.
- [22] A. Boscoletto, *European Polymer Journal* **1997**, *33*, 97-105.
- [23] J. F. Vega, M. T. Expósito, J. Otegui, J. Martínez-Salazar, *Journal of Rheology* **2011**, *55*, 855.
- [24] S. Trinkle, C. Friedrich, *Rheologica Acta* **2001**, *40*, 322-328.
- [25] H. BOOIJ, *KAUTSCHUK GUMMI KUNSTSTOFFE* **1991**, *44*, 128-130.
- [26] M. van Gurp, J. Palmen, in *J. Rheol. Bull.*, **1998**, S. 5-8.
- [27] D. S. Pearson, *Rubber Chemistry and Technology* **1987**, *60*, 439.
- [28] W. W. Graessley, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1980**, *18*, 27-34.
- [29] J. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*, Wiley, New York, **1980**.
- [30] M. Doi, *The theory of polymer dynamics*, Clarendon Press, Oxford, **1986**.
- [31] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77*, 3701-3707.
- [32] P. G. de Gennes, *The Journal of Chemical Physics* **1971**, *55*, 572.
- [33] J. Dealy, *Structure and rheology of molten polymers: from structure to flow behavior and back again*, Hanser Publishers; Hanser Gardner Publications, Munich; Cincinnati, **2006**.
- [34] P. E. Rouse, *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 1272.
- [35] D. S. Pearson, G. Ver Strate, E. Von Meerwall, F. C. Schilling, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1133-1141.
- [36] C. Tzoumanekas, D. N. Theodorou, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4592-4604.
- [37] Y. Masubuchi, G. Ianniruberto, F. Greco, G. Marrucci, *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *119*, 6925.
- [38] Y. Masubuchi, G. Ianniruberto, F. Greco, G. Marrucci, *Journal of Non-Newtonian*

- Fluid Mechanics* **2008**, *149*, 87-92.
- [39] K. Foteinopoulou, N. C. Karayiannis, V. G. Mavrantzas, M. Kröger, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4207-4216.
- [40] V. A. Harmandaris, V. G. Mavrantzas, D. N. Theodorou, M. Kröger, J. Ramírez, H. C. Öttinger, D. Vlassopoulos, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1376-1387.
- [41] J. Meerveld, *Rheologica Acta* **2004**, *43*, 615-623.
- [42] C.-Y. Liu, R. Keunings, C. Bailly, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2946-2954.
- [43] J. Dealy, *Structure and rheology of molten polymers: from structure to flow behavior and back again*, Hanser Publishers; Hanser Gardner Publications, Munich; Cincinnati, **2006**.
- [44] L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten, A. Zirkel, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4639-4647.
- [45] S. T. Milner, T. C. B. McLeish, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2159-2166.
- [46] R. G. Larson, T. Sridhar, L. G. Leal, G. H. McKinley, A. E. Likhtman, T. C. B. McLeish, *J. Rheol.* **2003**, *47*, 809.
- [47] P. S. Stephanou, C. Baig, G. Tsolou, V. G. Mavrantzas, M. Kröger, *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 124904.
- [48] J. Ramos, J. F. Vega, D. N. Theodorou, J. Martinez-Salazar, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2959-2962.
- [49] M. Rubinstein, *Polymer physics*, Oxford University Press, Oxford; New York, **2003**.
- [50] P. Schleger, B. Farago, C. Lartigue, A. Kollmar, D. Richter, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 124-127.
- [51] L. Kirschenmann, W. Pechhold, *Rheologica Acta* **2002**, *41*, 362-368.
- [52] G. Fritz, W. Pechhold, N. Willenbacher, N. J. Wagner, *J. Rheol.* **2003**, *47*, 303.
- [53] G. Fritz, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **2002**, *102*, 149-156.
- [54] J. J. Crassous, R. Régisser, M. Ballauff, N. Willenbacher, *Journal of Rheology* **2005**, *49*, 851.
- [55] D. C. Vadillo, T. R. Tuladhar, A. C. Mulji, M. R. Mackley, *Journal of Rheology* **2010**, *54*, 781.
- [56] S. Theobald, P. Schwarzenberger, W. Pechhold, *High Pressure Res.* **1994**, *13*, 133-140.

- [57] D. Johannsmann, in *Piezoelectric Sensors* (Hrsg.: C. Steinem, A. Janshoff), Springer Berlin Heidelberg, **2007**, S. 49-109.
- [58] C. M. Flanigan, M. Desai, K. R. Shull, *Langmuir* **2000**, *16*, 9825-9829.
- [59] S. Radel, E. Benes, *Elektrotech. Inftech.* **2009**, *126*, 19-30.
- [60] I. Sugimoto, M. Seyama, M. Nakamura, *Journal of Environmental Monitoring* **1999**, *1*, 135–142.
- [61] M. Andersson, J. Andersson, A. Sellborn, M. Berglin, B. Nilsson, H. Elwing, *Biosensors and Bioelectronics* **2005**, *21*, 79–86.
- [62] L. Kirschenmann, Aufbau einer Quarzresonator-Sonde zur Messung der viskoelastischen Eigenschaften von Fluiden und Polymerschmelzen im MHz-Gebiet, Universität Ulm, **1999**.
- [63] O. Wolff, D. Johannsmann, *Journal of Applied Physics* **2000**, *87*, 4182.
- [64] D. Johannsmann, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1999**, *200*, 501–516.
- [65] Z. A. Talib, Z. Baba, S. Kurosawa, H. A. A. Sidek, A. Kassim, W. M. M. Yunus, *American Journal of Applied Sciences* **2006**, *3*, 1853–1858.
- [66] S. K. Øiseth, A. Krozer, J. Lausmaa, B. Kasemo, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 2833-2839.
- [67] Y. K. Suh, B. C. Kim, Y. H. Kim, *Sensors* **2009**, *9*, 9544-9558.
- [68] A. Kurek, S. Mark, M. Enders, M. O. Kristen, R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1359-1363.
- [69] A. Kurek, Maßgeschneiderte Polyethylen-Reaktorblends mit ultra-hochmolekularem Polyethylen: Steuerung von Materialeigenschaften und Nanostrukturbildung durch Coträgerung von (Post-)Metallocenen, Universität Freiburg, **2009**.
- [70] **o. J.**
- [71] N. Kukalyekar, R. Huang, S. Rastogi, J. C. Chadwick, *Macromolecules* **2007**, *40*, 9443-9450.
- [72] J. F. Vega, J. Otegui, M. T. Expósito, M. López, C. Martín, J. Martínez-Salazar, *Polymer Bulletin* **2007**, *60*, 331-342.
- [73] A. Muñoz-Escalona, P. Lafuente, J. F. Vega, A. Santamaria, *Polymer Engineering & Science* **1999**, *39*, 2292-2303.
- [74] T. Otte, **2010**.
- [75] B. Gall, D. Lilge, *Persönliche Mitteilung*, **o. J.**

- [76] A. Eckstein, C. Friedrich, A. Lobbrecht, R. Spitz, R. Mülhaupt, *Acta Polymerica* **2003**, *48*, 41-46.
- [77] E. Kokko, A. Malmberg, P. Lehmus, B. Löfgren, J. V. Seppälä, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38*, 376-388.
- [78] A. Malmberg, J. Liimatta, A. Lehtinen, B. Löfgren, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6687-6696.
- [79] J.-P. Belieres, C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4926-4937.
- [80] J. Mark, *Physical properties of polymer handbook*, Springer, New York, **2006**.
- [81] C. Liu, J. He, E. Ruymbeke, R. Keunings, C. Bailly, *Polymer* **2006**, *47*, 4461-4479.
- [82] J. F. Vega, S. Rastogi, G. W. M. Peters, H. E. H. Meijer, *J. Rheol.* **2004**, *48*, 663.
- [83] J. F. Vega, M. Aguilar, J. Martínez-Salazar, *J. Rheol.* **2003**, *47*, 1505.
- [84] H. Sha, X. Zhang, I. R. Harrison, *Thermochimica Acta* **1991**, *192*, 233-242.
- [85] Y. P. Khanna, E. A. Turi, T. J. Taylor, V. V. Vickroy, R. F. Abbott, *Macromolecules* **1985**, *18*, 1302-1309.
- [86] J. D. Hoffman, G. Williams, E. Passaglia, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* **2007**, *14*, 173-235.
- [87] D. Auhl, *Bericht zum Paper*, **2011**.
- [88] J. Wu, T. S. Haddad, G.-M. Kim, P. T. Mather, *Macromolecules* **2007**, *40*, 544-554.
- [89] H. Y. Chen, E. V. Stepanov, S. P. Chum, A. Hiltner, E. Baer, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8870-8877.
- [90] C. A. García-Franco, B. A. Harrington, D. J. Lohse, *Rheologica Acta* **2005**, 1-9.
- [91] J. T. Gotro, W. W. Graessley, *Macromolecules* **1984**, *17*, 2767-2775.
- [92] D. Johannsmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 4516.
- [93] A. E. Likhtman, T. C. B. McLeish, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6332-6343.
- [94] C. Pattamaprom, R. G. Larson, *Rheologica Acta* **2001**, *40*, 516-532.
- [95] C. Pattamaprom, R. G. Larson, T. J. Van Dyke, *Rheologica Acta* **2000**, *39*, 517-531.
- [96] X. Chen, F. J. Stadler, H. Münstedt, R. G. Larson, *J. Rheol.* **2010**, *54*, 393.
- [97] F. Léonardi, J.-C. Majesté, A. Allal, G. Marin, *Journal of Rheology* **2000**, *44*, 675.
- [98] M. Doi, S. F. Edwards, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2* **1978**, *74*, 1789.
- [99] M. Doi, S. F. Edwards, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2* **1978**, *74*, 1802.

- [100] M. Doi, S. F. Edwards, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2* **1978**, 74, 1818.
- [101] M. Keentok, S.-C. Xue, *Rheologica Acta* **1999**, 38, 321-348.
- [102] K. M. Mattes, R. Vogt, C. Friedrich, *Rheol Acta* **2008**, 47, 929-942.
- [103] K. Mattes, Methoden zur Charakterisierung des nichtlinear viskoelastischen Verhaltens von Polymerschmelzen, Universität Freiburg, **2007**.
- [104] D. Y. Kwok, L. K. Cheung, C. B. Park, A. W. Neumann, *Polym. Eng. Sci.* **1998**, 38, 757-764.
- [105] J. Honerkamp, J. Weese, *Rheologica acta* **1993**, 32, 57-64.
- [106] H. H. Winter, M. Mours, *Rheol Acta* **2005**, 45, 331-338.

10 Anhang

Die beiden hier aufgeführten Polymere Lupolen 5031L und Lupolen 4261 dienen als Modellpolymere in Vorversuchen zur späteren Charakterisierung der bimodalen Reaktorblends (s. Ergebnisse). Die Eigenschaften der beiden Polymere sind in Tabelle 9 gezeigt.

Tabelle 11: Modellpolymere der Firma Lyondellbasell

Probe	M_w [kg/mol]	PDI
Lupolen 4261	240	10,1
Lupolen 5031L	81	3,4

In der Anfangszeit der Arbeit wurde das Lupolen 4261 als Referenzpolymer verwendet. Im Booi-Palmer-Plot ist jedoch zu erkennen, dass dieses Polymer weder den Plateaubereich erreicht, also ein Minimum im Phasenwinkel aufweist, noch ins Fließen kommt; s. Abb 46. Das Fließen des Polymers tritt auf, wenn der Phasenwinkel 90° erreicht. Durch eine spätere HT-GPC Analyse zeigte sich auch der Grund für dieses Verhalten. Das Molekulargewicht war mit 240 kg/mol viel zu hoch und so wurde später nur noch das Lupolen 5031L als Modellpolymer verwendet. Lupolen 5031L unterscheidet sich mit seinem Molekulargewicht von 81 kg/mol nur geringfügig von dem Hauptbestandteil (Body) der bimodalen Reaktorblends. Die Rheologie ist auch sehr ähnlich. Im Booi-Palmer-Plot erkennt man, dass dieses Polyethylen in dem untersuchten Temperaturbereich von 130 bis 230°C zumindest ins Fließen kommt. Der Plateaubereich wird aber bei beiden nicht erreicht.

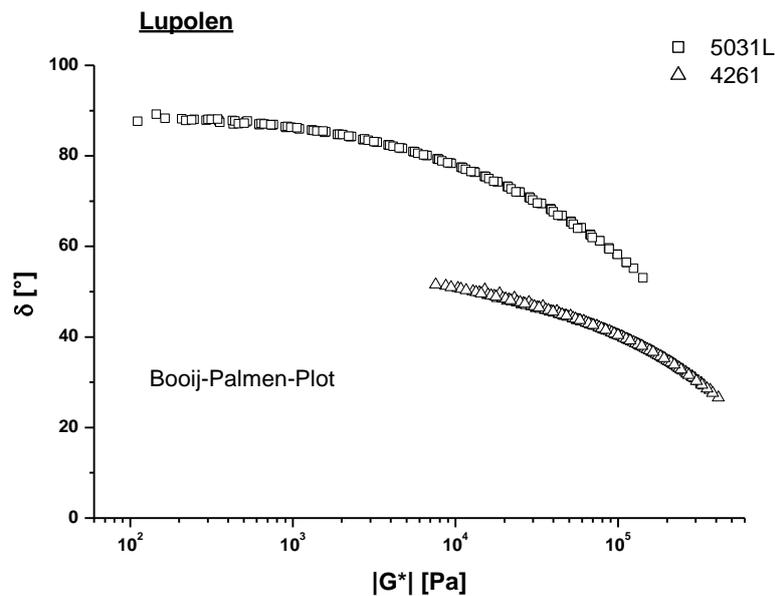


Abbildung 46: $|G^*|$ vs. Phasenwinkel; Isothermen von Lupolen 5031L und Lupolen 4261

Die Masterkurven der beiden Referenzpolymere sind in Abbildung 47 dargestellt. In der Auftragung der dynamischen Moduli, G' und G'' , gegen die Frequenz zeigen sich einige deutliche Unterschiede. Diese decken sich mit den Erkenntnissen aus dem BPP. Für das Lupolen 5031L wird in dem untersuchten Frequenz- und Temperaturbereich der terminale Bereich abgebildet. Beim Lupolen 4261 zeigt sich sowohl ein Teil des terminalen Bereichs als auch des Plateaubereichs. Der 1. Crossover, der eine Aussage über das Relaxationsvermögen der Polymere gibt, liegt bei den Proben mehr als 2 Dekaden auseinander. Eine Verschiebung des Crossovers zu kleineren Frequenzen bedeutet, dass sich die Polymerketten in der Schmelze schlechter bewegen können und so mehr Zeit zum Relaxieren benötigen. Anhand des mit Silikat-Partikeln compoundingierten Referenzpolymers sollte der Einfluss vom Katalysator-Trägermaterial auf das rheologische Verhalten untersucht werden. Die Resultate aus diesem Versuch belegten, dass die zur Trägerung verwendete Menge an Silikat-Partikeln zu gering ist um einen Einfluss auf die Rheologie zu haben.

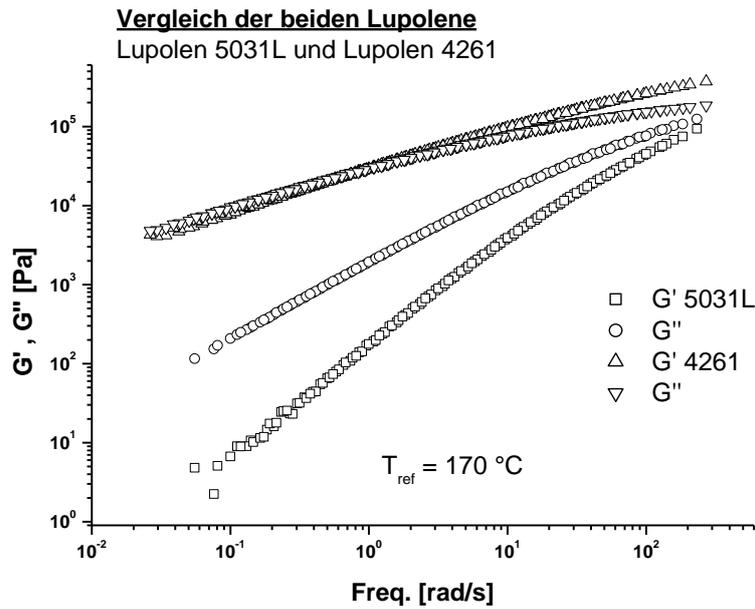


Abbildung 47: Frequenz vs. G' / G'' , Masterkurven von Lupolen 5031L und Lupolen 4261 bei $T_{ref}=170 \text{ }^\circ\text{C}$

Die zur Masterkurve dazugehörigen Shift-Faktoren sind in Abbildung 48 gezeigt.

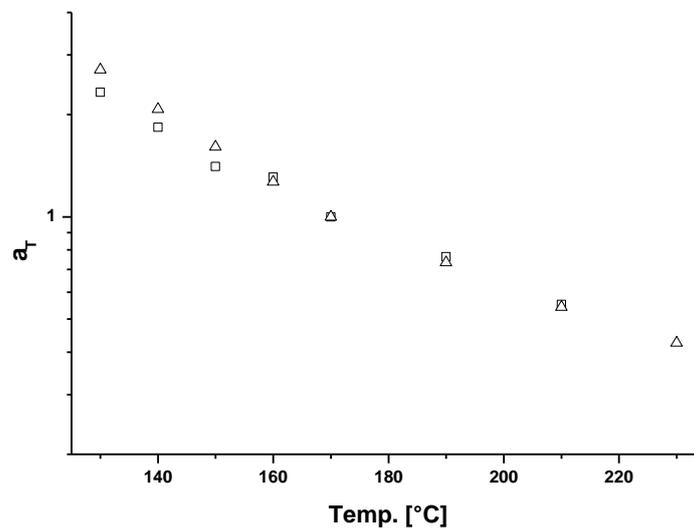


Abbildung 48: a_T -Shiftfaktoren von Lupolen 5031L (Quadrat) und Lupolen 4261 (Dreieck) bei $T_{ref}=170 \text{ }^\circ\text{C}$

Die rheologischen Daten, der im Kapitel “Edge Fracture” verwendeten Polymere, sind in den Abb. 49-57 dargestellt

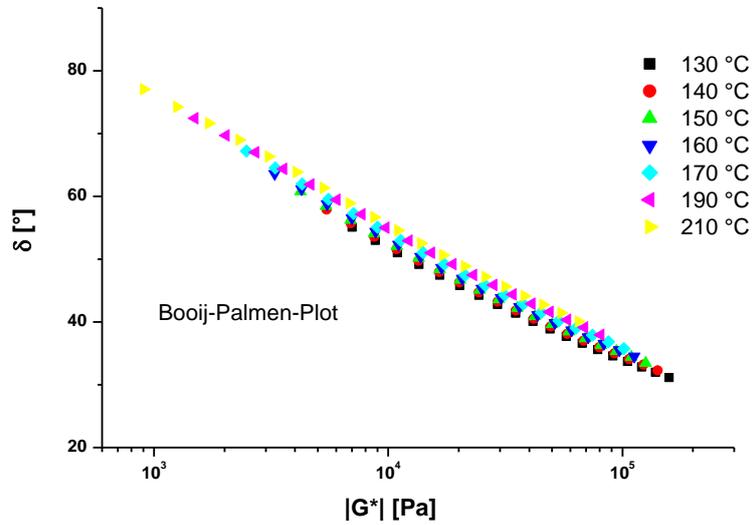


Abbildung 49: Phasenwinkel vs. $|G^*|$ für Lupolen 1840H

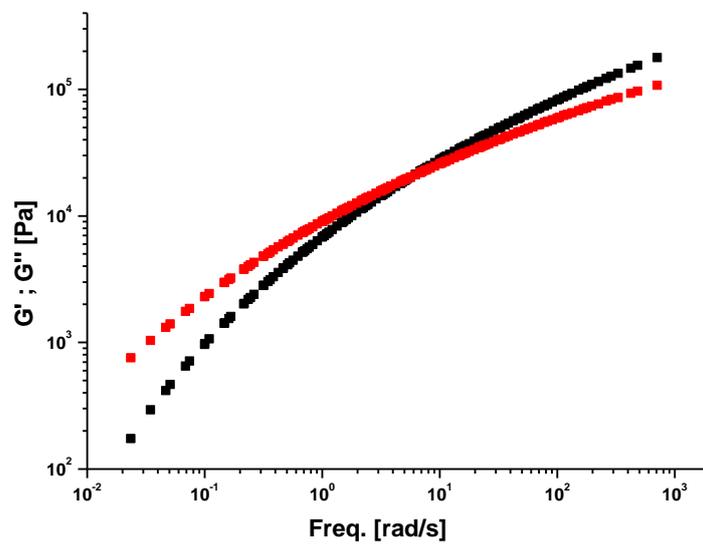


Abbildung 50: Masterkurve von Lupolen 1840H bei 170 °C

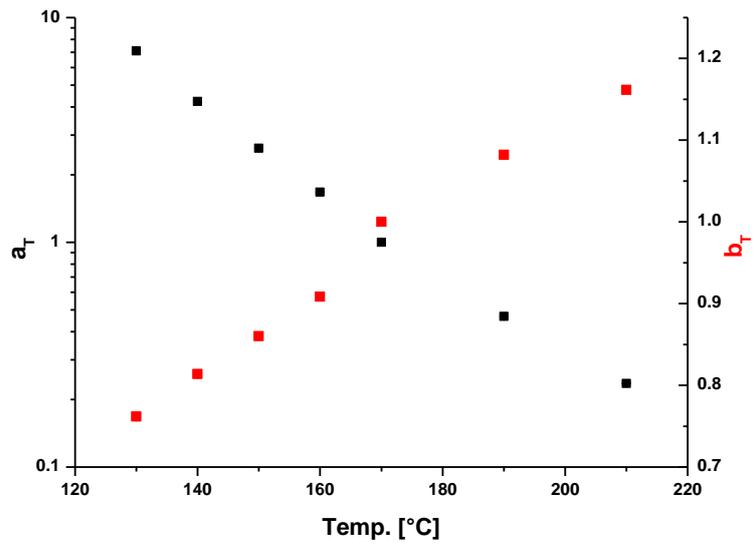


Abbildung 51: Shiftfaktoren von Lupolen 1840H bei $T_{ref}=170\text{ °C}$

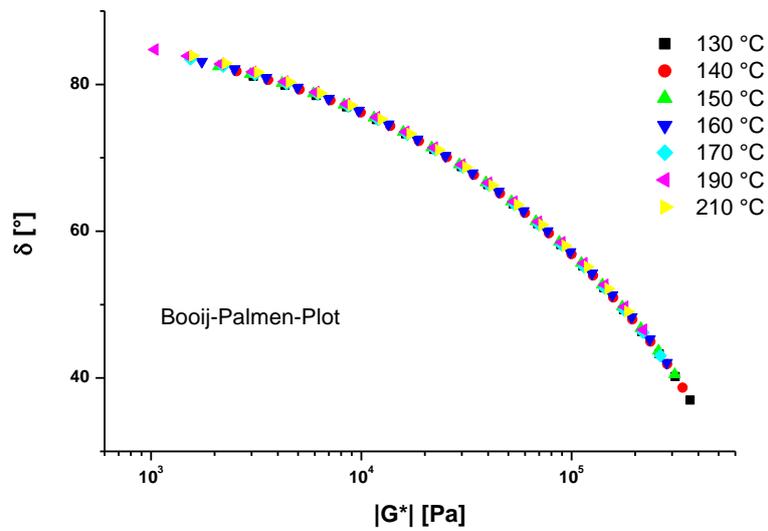


Abbildung 52: Phasenwinkel vs. $|G^*|$ für Lupolen 1201 XV

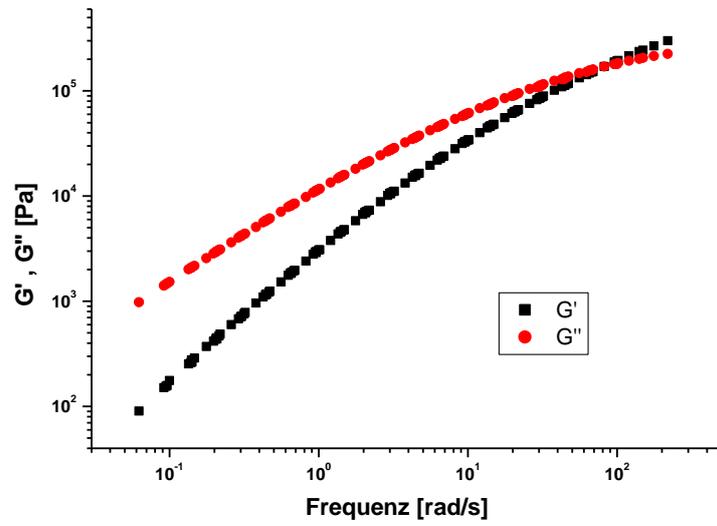


Abbildung 53: Masterkurve von Lupolen 1201 XV bei 170 °C

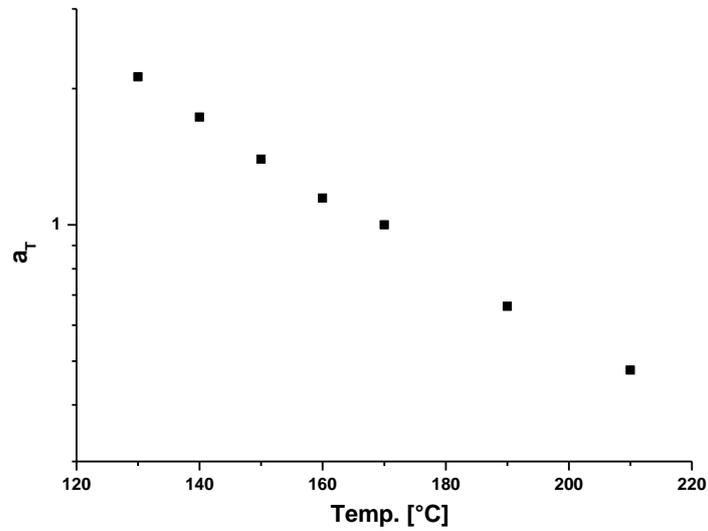


Abbildung 54: Shiftfaktoren von Lupolen 1201 XV bei $T_{ref} = 170 \text{ °C}$

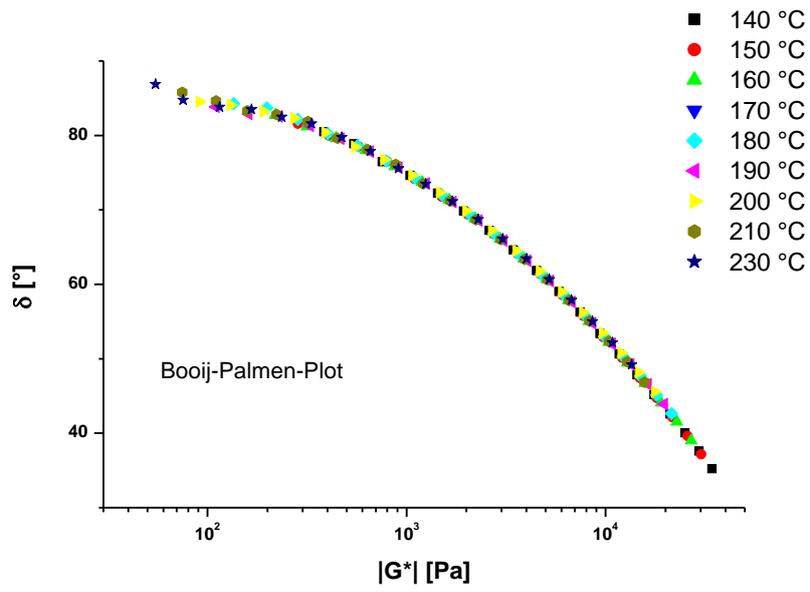


Abbildung 55: Phasenwinkel vs. $|G^*|$ für Polypropylen

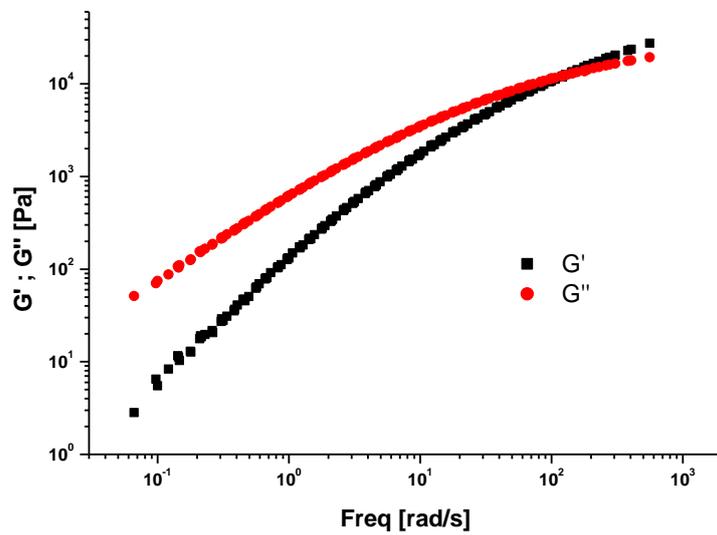


Abbildung 56: Masterkurve von PP bei 210 °C

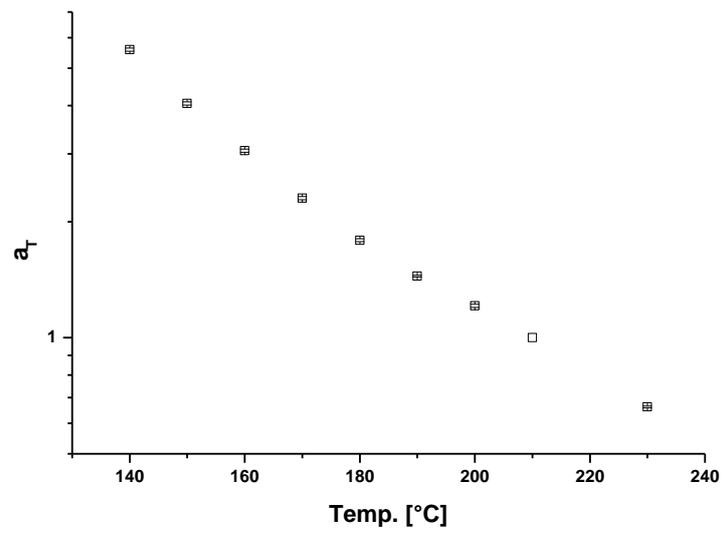


Abbildung 57: Shiftfaktoren von PP bei $T_{ref} = 210 \text{ °C}$

11 Kurzzusammenfassung

Ziel der vorliegenden Dissertation war es, die rheologischen Eigenschaften von Polyolefinen, und besonders von Polyethylenen in einem möglichst breiten Frequenz- und Deformationsbereich zu untersuchen. Der Frequenzbereich für rheologische Messungen mit konventionellen, motorgetriebenen Rheometern ist auf maximal 600 rad/s begrenzt, kann jedoch für thermorheologisch einfache, nicht kristallisierende Materialien durch die Anwendung des Zeit-Temperatur-Superposition-Prinzips (TTS) erweitert werden. Für Polyethylene, die sehr schnell kristallisieren und bei höheren Temperaturen nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit der Viskosität zeigen, kann auch durch Anwendung des TTS keine Masterkurve in einem breiten, mindestens 10 Dekaden abdeckenden Frequenzbereich bestimmt werden. Deshalb müssen Polyethylene bei einer gegebenen Temperatur bei Frequenzen im kHz- und MHz-Bereich gemessen werden, um Zugang zur 2. Crossoverfrequenz (ω_{2x}) und den damit verbundenen strukturellen rheologischen Größen wie den monomeren Friktionskoeffizienten zu erhalten. Dazu wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Versuchsstände aufgebaut, mit denen diese Frequenzlimitierung überwunden wird. Die Anwendung und Evaluierung dieser beiden Rheometer, die in der Lage sind, die dynamischen Moduli im kHz- und MHz-Bereich zu messen, war eine der Teilaufgaben dieser Arbeit.

Da die neuen Rheometer für niederviskose Materialien entwickelt worden waren, wurde ausgehend von amorphen Polymeren eine Meßmethodik für die rheologische Charakterisierung von hochviskosen und kristallisierenden ethenhaltigen Copolymeren und letztendlich reinem Polyethylen entwickelt. Auf diese Art und Weise wurde erstmals die direkte Bestimmung der 2. Crossoverfrequenz und damit der sogenannten Verschlaufungsrelaxationszeit von PE möglich.

Zur genauen Überprüfung des Verfahrens wurde die hier bestimmte Entanglement-Relaxationszeit mit den aus der Literatur bekannten Simulationswerten verglichen und eine sehr gute Übereinstimmung zu diesen Daten gefunden. Dadurch konnte gezeigt werden, dass das MHz-Rheometer zuverlässige Messdaten im MHz-Frequenzbereich für thermoplastische Polymere im Allgemeinen und für Polyethylen im Besonderen liefert. Damit stellen beide Versuchsstände eine optimale Erweiterung der bestehenden rheologischen Geräte dar.

Die besonderen Eigenschaften von ultra-hochmolekularem Polyethylen (UHMWPE) machen diesen Kunststoff zu einem Hochleistungswerkstoff. Die Verarbeitung dieses Polymers gestaltet sich sehr schwierig, da UHMWPE eine sehr hohe Schmelzviskosität besitzt, wodurch es für Verarbeitungsmethoden wie Extrusion ungeeignet ist. Bimodale Reaktorblends, bestehend aus HDPE und UHMWPE, die mit Hilfe eines speziellgeträgerten Katalysatorgemisches hergestellt worden sind, vereinen die guten Eigenschaften des UHMWPE mit der leichten Verarbeitbarkeit von HDPE. Charakterisierungsmethoden, wie z.B. GPC, die in der Polymeranalytik häufig genutzt werden, aber für Polyolefine mit UHMW-Anteil besonders schwierig sind, sollten durch rheologische Methoden erweitert werden. Für diese bimodalen Blends wurde mit Hilfe von Methoden der linearen Viskoelastizität deren Homogenität, Verarbeitbarkeit und thermische Stabilität nachgewiesen. Die Stabilisierung ist bei den Reaktor-Blends, bestehend aus ultra-hochmolekularen und niedermolekularen HDPE, besonders wichtig, da durch die hohe Schmelzviskosität die Polymere bei hohen Temperaturen besonderen Belastungen ausgesetzt sind und es zu Abbaureaktionen der Polymerketten durch die scherinduzierte Energie beim Extrudieren kommt. Die Bestimmung des tatsächlich erhaltenen ultra-hochmolekularen Anteils im PE-Blend mit Hilfe der GPC konnte durch rheologische Methoden zur Bestimmung der Molmassenverteilung untermauert werden. Zudem konnte gezeigt werden, dass bereits kleine Anteile an UHMWPE in einer HDPE-Matrix zu beachtlichen Änderungen der rheologischen Eigenschaften führen, die ihrerseits mit positiven Effekten bei der Verarbeitung dieser Polymere verbunden sind.

Bei rheologischen Messungen, die unter bestimmten Messbedingungen, besonders bei hohen Deformationen und/oder Deformationsgeschwindigkeiten, ablaufen, können durch das Auftreten des sog. *Edge Fracture* Phänomens massive Messfehler auftreten. Der experimentell zugängliche Frequenz- und Deformationsbereich wird dadurch in einen stabilen und instabilen Bereich unterteilt. Die Richtigkeit einer Gleichung, die im Rahmen dieser und einer vorangegangenen Promotionsarbeit entwickelt worden war und mit deren Hilfe man diese Stabilitätsgrenze vorher bestimmen kann, wurde für unterschiedliche Polymere untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Vorhersage der überkritischen Bedingungen für solche Polymere wie z.B. Polystyrol und verschiedene Polyolefine genau so gilt, wie für Polymere mit Molekulargewichten kleiner als das Entanglement-Molekulargewicht.