



Masterarbeit

**Ermittlung der mittleren Molmasse und  
Molmassenverteilung von ausgewählten Polyolefinen  
mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters**

verfasst von

Michaela Plank

eingereicht am



IKV – Institut für Kunststoffverarbeitung

Vorstand: Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Clemens Holzer

Montanuniversität Leoben

Leoben, 22.2.2010

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

## **Affidavit**

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

-----  
Datum

-----  
Unterschrift

## **MASTERARBEIT**

für Frau Michaela Plank

Thema: Ermittlung der mittleren Molmasse und Molmassenverteilung von ausgewählten Polyolefinen mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters

In dieser Arbeit soll eine alternative Methode zur Gelpermeationschromatographie (GPC) gefunden werden, um die mittlere Molmasse und die Molmassenverteilung aus den rheologischen Daten teilkristalliner Polymere bestimmen zu können. Hierfür sollen mit Hilfe eines Oszillationsversuchs an einem Rotationsviskosimeter der Speicher- und Verlustmodul experimentell bestimmt werden. Mit diesen Daten ist es möglich, ein Relaxationszeitspektrum zu ermitteln, aus welchem sich weiters unter Verwendung mathematischer Modelle die Molmassenverteilung errechnen lässt.

Als Referenz dienen dabei die mittels Gelpermeationschromatographie bestimmten mittleren Molmassen und Molmassenverteilungen aller zu untersuchenden Materialien. Auf Basis der gemessenen Verteilungen können analytisch die dynamischen Moduli bestimmt werden. Zusätzlich soll untersucht werden, ob eine Rückrechnung von der Molmasse auf die rheologischen Kenngrößen wie z.B. Viskositätskurven möglich ist.

Beginn: März 2008

---

## Danksagung

Für das Zustandekommen und die Durchsicht dieser Arbeit möchte ich dem Vorstand des Institutes für Kunststoffverarbeitung, Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Clemens Holzer, herzlich danken.

Ganz besonders möchte ich auch dem Betreuer dieser Arbeit, Herrn Dipl.-Ing. Markus Piontek, für seine Geduld und seine Hilfestellungen bei der Durchführung, sowie die kritischen Anmerkungen und das Entgegenkommen bei der Korrektur dieser Arbeit danken.

Weiters möchte ich auch Herrn Dipl.-Ing. Ivica Duretek, der mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand, meinen größten Dank aussprechen.

Den Mitarbeitern des Institutes für Kunststoffverarbeitung möchte ich für ihre Unterstützung und ihr herzliches Entgegenkommen danken.

Michaela Plank

## Kurzfassung

In dieser Masterarbeit wurde versucht aus den rheologischen Daten von 13 Materialien mittels eines Oszillationsversuchs an einem Rotationsviskosimeter die mittlere Molmasse bzw. die Molmassenverteilung zu berechnen. Es wurden dabei der Speicher- und Verlustmodul sowie die Viskosität experimentell ermittelt. Die Berechnung erfolgte mit Hilfe der Software Rheoplus und gliederte sich in zwei Schritte. Zuerst wurde aus den experimentell bestimmten Speicher- und Verlustmodulkurven ein Relaxationszeitspektrum berechnet. Als Vergleichsspektrum für dieses Zwischenergebnis fungierte ein Material aus der Beispieldatei der Software Rheoplus.

Den zweiten Schritt stellte die Bestimmung der Molmassenverteilung aus dem berechneten Spektrum dar. Die Ermittlung der Referenzwerte für den zweiten Teil der Berechnung erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie am Leibniz Institute of Polymer Research Dresden.

Bei dem Vergleich des berechneten Relaxationszeitspektrums mit dem des Beispielmaterials ergaben sich große Unterschiede in den Randbereichen der Spektren. Allerdings konnte bei den zentralen Dekaden eine Übereinstimmung festgestellt werden. Bei der Ergebniskurve für die Molmassenverteilung war die Position des Gewichtungspeaks ähnlich. Im Verlauf und im Niveau der beiden Kurven ergaben sich aber sehr große Unterschiede.

Den zweiten Teil dieser Arbeit stellte die Rückrechnung aus den Molmassenverteilungen, welche mittels GPC-Analyse ermittelt wurden, in die rheologischen Daten dar. Danach erfolgte die Gegenüberstellung des berechneten Spektrums, welches sich aus der Molmassenverteilung ergab, mit dem berechneten Spektrum, welches aus den rheologischen Daten stammte.

Es konnte beinahe keine Übereinstimmung der Kurven gefunden werden. Sowohl die Verläufe, als auch das Niveau der Spektrenkurven waren sehr unterschiedlich. Dies spiegelte sich auch im Vergleich der berechneten Speicher- und Verlustmodulkurven mit den experimentell ermittelten Kurven für diese Größen wieder. Eine mögliche Erklärung ist, dass die verwendeten Polymere langkettig verzweigt sind und somit eine Fehlerfortpflanzung in den Berechnungsschritten stattfindet. Somit ist nach dem momentanen Stand der Technik die Verwendung dieser vorhandenen Modelle zur Umrechnung für teilkristalline Polymere nur sehr begrenzt möglich.

## Abstract

The aim of this master thesis was to calculate the molar mass and the molar mass distribution using rheological data of 13 different semi-crystalline polymers. The measurements were taken with a rheometer to detect the loss modulus, the storage modulus and the viscosity of each sample. The calculation was figured out in two steps to get the molar mass distribution with the use of the program Rheoplus. At first, the continuous relaxation time spectrum was calculated from the data of the storage and the loss modulus. A polypropylene from the demo file of the program Rheoplus was used as reference material for the calculated data. Secondly, the molar mass distribution was figured out and compared with the data from Size Exclusion Chromatography (SEC) analysis.

The comparison between the calculated results and the reference material from the demo file showed that the characteristics of the resulting curves were different in their outer areas, but similar in their inner parts. Furthermore, there was a huge difference after calculating the second part, the molar mass distribution. Although the peaks of the curves are located at similar positions, there was a big difference in their general characteristic regarding the level and the form of the curves.

The second part of this thesis was to recalculate the rheological data out of the molar mass distribution. The calculation was working in two steps. The first part was to figure out the relaxation time spectrum data from the distribution of molar mass and finally to calculate the storage and loss modulus as well as the viscosity from the spectrum.

The first result was again compared with the result from the first spectrum calculated from rheological data. The spectra are showing big differences in their characteristics. The levels of the functions in the graph as well as their distribution were very different to each other. The same effect happened while comparing the calculated storage and loss modulus to the measured ones. An explanation for this phenomenon could be the fact, that the material taken for the investigations was a long chained branched polymer. It should also be considered that a few miscues appeared in the calculation because the used mathematical models were figured out for amorphous polymers. This thesis shows that it is very difficult to calculate the molecular mass distribution of semi-crystalline polymers by using reological data at the moment.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>THEORETISCHE GRUNDLAGEN</b> .....	<b>2</b>
2.1	MOLMASSE UND MOLMASSENVERTEILUNG.....	2
2.2	ERMITTLUNG DER MOLMASSENVERTEILUNG MITTELS GPC-ANALYSE.....	6
2.3	RHEOLOGISCHE GRUNDLAGEN.....	9
2.3.1	<i>Superpositionsprinzip nach Boltzmann</i> .....	11
2.3.2	<i>Deformationsverhalten viskoelastischer Substanzen</i> .....	12
2.3.3	<i>Messmethoden</i> .....	14
2.4	RELAXATIONSZEITSPEKTRUM .....	22
2.5	ZEIT-TEMPERATUR-VERSCHIEBUNG .....	25
2.6	KORRELATION DER MOLMASSE MIT RHEOLOGISCHEN GRÖßEN .....	28
2.6.1	<i>Einfluss der Molmasse und Molmassenverteilung auf die Viskosität</i> .....	28
2.6.2	<i>Einfluss der Molmasse und Molmassenverteilung auf Speicher- und Verlustmodul</i> .....	29
2.7	METHODEN ZUR BESTIMMUNG DER MOLMASSENVERTEILUNG AUS RHEOLOGISCHEN DATEN .....	30
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLES</b> .....	<b>34</b>
3.1	MATERIALIEN .....	34
3.2	VERWENDETE GERÄTE .....	34
3.3	MESSUNGEN .....	35
3.4	AUSWERTUNGEN UND BERECHNUNGEN.....	37
3.4.1	<i>Nullviskosität</i> .....	37
3.4.2	<i>Steigung der Speicher- und Verlustmodulkurve bei niedrigen Frequenzen</i> .....	38
3.4.3	<i>Masterkurve</i> .....	38
3.4.4	<i>Plateaumodul <math>G_{No}</math></i> .....	38
3.4.5	<i>Berechnung des Relaxationszeitspektrums aus rheologischen Daten</i> .....	39
3.4.6	<i>Berechnung eines Relaxationszeitspektrums aus der Molmassen-verteilung</i> .....	40
3.4.7	<i>Berechnung der Molmassenverteilung aus dem Relaxationzeitspektrum</i> .....	42
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE</b> .....	<b>43</b>
4.1	KRITERIUM 1: DIE NULLVISKOSITÄT .....	44
4.2	KRITERIUM 2: DIE STEIGUNGEN DER SPEICHER- UND VERLUSTMODULKURVEN .....	48
4.3	KRITERIUM 3: VERTEILUNGSBREITE - POLYDISPERSITÄT .....	50
4.4	KRITERIUM 4: PLATEAUMODUL .....	51
4.5	ANALYSE UND INTERPRETATION .....	52
4.6	RHEOLOGISCHE MESSWERTE .....	53
4.7	BERECHNUNG DES RELAXATIONSZEITSPEKTRUM AUS RHEOLOGISCHEN DATEN .....	55
4.8	BERECHNUNG DER MOLMASSENVERTEILUNG AUS DEM RELAXATIONSZEITSPEKTRUM.....	58
4.9	BERECHNUNG DES RELAXATIONSZEITSPEKTRUMS AUS DEN WERTEN DER GPC-ANALYSE .....	62

## Inhaltsverzeichnis

---

<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b> .....	<b>69</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>72</b>
<b>7</b>	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>73</b>
<b>8</b>	<b>TABELLENVERZEICHNIS</b> .....	<b>76</b>
<b>9</b>	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>77</b>
9.1	VERWENDETE ABKÜRZUNGEN.....	77
9.2	VERWENDETE SYMBOLE .....	77
<b>10</b>	<b>ANHANG</b> .....	<b>81</b>
10.1	STEIGUNG VON SPEICHER- UND VERLUSTMODULKURVEN .....	81
10.2	MOLMASSENVERTEILUNG, WERTE FÜR DAS GEWICHTMITTEL $M_w$ , DAS ZAHLENMITTEL $M_n$ UND DER POLYDISPERSITÄT P DER 13 MATERIALIEN .....	87



# 1 Einleitung

Die Materialeigenschaften von Polymeren hängen im Wesentlichen von ihren rheologischen Eigenschaften ab, welche gemessen werden können. Diese Fließeigenschaften werden von der molekularen Struktur der Polymere geprägt. Polymere weisen sehr große Kettenlängen bzw. Molmassen auf. Der Zusammenhang zwischen der Molmassenverteilung und den rheologischen Daten ist beim Verarbeitungsprozess von großer Bedeutung, da sich durch die Variation der Molmassenverteilung Produktionsvorgänge optimieren lassen.

Gegenstand dieser Masterarbeit ist die Ermittlung der Molmassenverteilung (MMV) aus rheologischen Daten. Diese Art der Bestimmung stellt eine Alternative zu anderen Methoden wie der Gelpermeationschromatographie (GPC) dar, welche in dieser Arbeit als Referenzmethode herangezogen wird. Die Vorteile für die Bestimmung der MMV aus rheologischen Messungen liegen in ihrer reproduzierbaren und preiswerten Durchführbarkeit und der Tatsache, dass die Messungen an fast jedem festen Material anwendbar sind, ohne dass das Polymer in Lösung gebracht werden muss, wie es etwa bei der GPC der Fall ist. Weiters ist auch keine aufwendige Kalibrierung erforderlich. Allerdings ist es notwendig, bis hin zu sehr tiefen Frequenzbereichen (ca.  $10^{-3}$  rad/s) zu messen. Dies ist nur mit sehr sensiblen Messgeräten möglich und dazu auch mit einigem Zeitaufwand verbunden. Da es keine Erfahrungen gibt, ob es mit den nachstehend angeführten Modellen möglich ist, „bimodale“ Verteilungen bzw. langkettige Verzweigungen zu detektieren, soll dies in dieser Arbeit experimentell überprüft werden. Weiters treten Schwierigkeiten bei gefüllten Polymeren auf, da diese bei geringen Schergeschwindigkeiten kein „Nullviskositätsniveau“ ausbilden.

Mit den gemessenen Werten von Speicher- und Verlustmodul, welche durch Oszillationsversuche ermittelt werden, wird ein Relaxationszeitspektrum berechnet. Aus diesem Spektrum kann mittels verschiedener Modelle, wie z.B. dem Reptationsmodell von „de Gennes“, oder dem Double-Reptationsmodell von „Des Cloizeaux“, die Molmassenverteilung berechnet werden (Thimm W., [6]). Diese Ergebnisse aus den rheologischen Daten werden mit jenen der GPC-Messung verglichen. Aus den angepassten und optimierten Verteilungen wird dann wiederum ein Modell für die Rückrechnung auf die Moduli erstellt. Dieser umgekehrte Weg ist für die Verarbeitung von großem Interesse, um aus einer „optimalen Molmassenverteilung“ die geeigneten rheologische Eigenschaften zu berechnen und somit eine Rezeptur für eine gewünschte Polymermischung erstellen zu können.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Molmasse und Molmassenverteilung

Polymere weisen im Gegensatz zu niedermolekularen Verbindungen keine exakte Molmasse auf, sondern eine Molmassenverteilung, welche die anteilmäßige Aufteilung der molaren Masse der enthaltenen Moleküle wiedergibt. Die Verteilungsfunktionen sind normierte mathematische Funktionen, die die Anteile der variablen Eigenschaftswerte angeben und auf eins normiert sind. Es gibt verschiedene Arten der Verteilungsfunktionen wie beispielsweise die Gauss-Verteilung, die Schulz-Zimm-Verteilung oder die Poisson-Verteilung, welche sich im Typ der Kontinuität, der Art der Summation, dem statistischen Gewicht und der mathematischen Funktion unterscheiden. Meist ist die zu erwartende Verteilung asymmetrisch. Weiters spricht man von einer engen und einer breiten Molmassenverteilung. Die enge Molmassenverteilung beschreibt eine hohe Anzahl der Moleküle pro Fraktion und eine geringe Abweichung vom Mittelwert, also eine hohe Einheitlichkeit der Ketten. Dies verschafft den Vorteil eines engeren thermischen Erweichungsbereichs. Breitere Molmassenverteilungen weisen dagegen eine hohe Uneinheitlichkeit auf, d.h. eine kleine Anzahl von Molekülen pro Fraktion und starke Abweichungen vom Mittelwert. Allerdings wirken die niedermolekularen Anteile beim Verarbeitungsprozess als „Schmiermittel“. Diese Tatsache kann bei der Herstellung von Polymerblends von Vorteil sein (Kaiser W.,[1]).

Um die Eigenschaften eines Polymers noch genauer beschreiben zu können erlaubt die Molmassenverteilung die Bildung von verschiedenen Mittelwerten, welche im Folgenden näher erläutert werden. Dabei beschreibt  $n_i$  die Zahl der Moleküle der molekular uneinheitlichen Substanzen  $i$  mit der Molmasse  $M_i$ .

Das Zahlenmittel  $\bar{M}_n$  ist definiert als

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i} \text{ (g/mol)}. \quad (1)$$

Es besteht eine direkte Beziehung zwischen dem Zahlenmittel und der Festigkeit des Polymers. Eine mögliche Bestimmungsmethode ist Osmose.

Das Gewichtsmittel  $\bar{M}_w$  definiert sich über den Massenanteil  $m_i$  der Moleküle und der Molmasse  $M_i$ . Es gibt Auskunft über die Viskosität des Polymers und wird z. B. durch Lichtstreuung bestimmt. Größere Moleküle werden stärker gewichtet als kleine.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum m_i \cdot M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i} \quad (\text{g/mol}). \quad (2)$$

Das z-Mittel (oder Zentrifugenmittel)  $\bar{M}_z$  ist Basis für Durchschnittswerte, um auf mechanische Eigenschaften schließen zu können. Es wird durch Messung des Sedimentationsgleichgewichts in der Ultrazentrifuge bestimmt und ist definiert durch

$$\bar{M}_z = \frac{\sum m_i \cdot M_i^2}{\sum m_i \cdot M_i} = \frac{\sum n_i \cdot M_i^3}{\sum n_i \cdot M_i^2}. \quad (3)$$

Das Viskositätsmittel  $\bar{M}_v$  wird durch Messung der Grenzviskositätszahl einer Polymerlösung bestimmt. Es ist definiert durch

$$\bar{M}_v = \left( \frac{\sum w_i \cdot M_i^a}{\sum w_i} \right)^{1/a}. \quad (4)$$

Wobei  $w_i$  die Gewichtung und  $a$  eine Zahl zwischen 0,5 und 1 ist, die von dem betrachteten System Polymer-Lösungsmittel und der Temperatur abhängt. Nach diesen Gleichungen muss immer gelten  $\bar{M}_n < \bar{M}_v < \bar{M}_w$ .

In Abbildung 1 ist die Lage der Mittelwerte in einer Molmassenverteilung schematisch dargestellt.

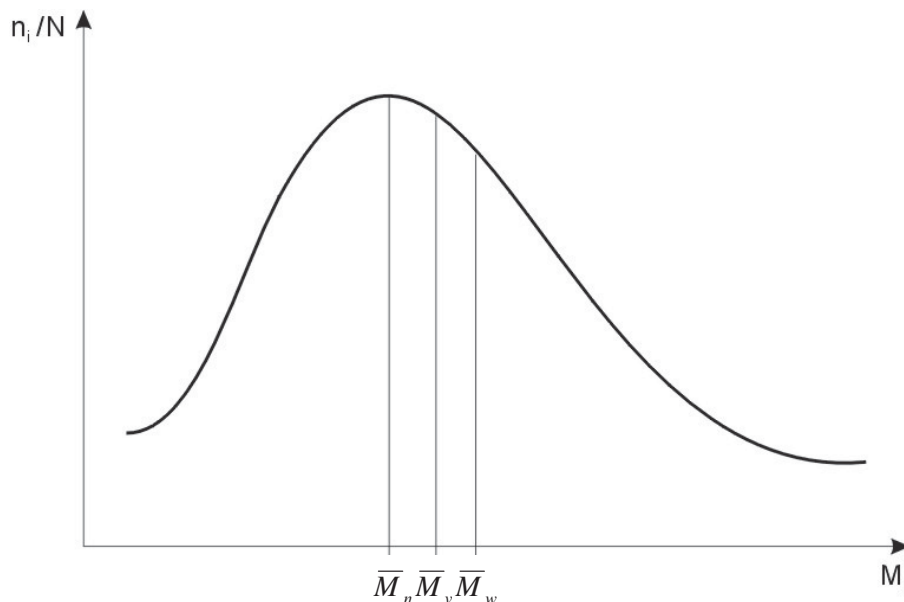


Abbildung 1: Molmassenverteilung eines Polymers mit Angabe der Lage verschiedener Mittelwerte [10]

Das Verhältnis von Gewichtsmittel zu Zahlenmittel ist die Polymolekularität, welche physikalische, mechanische und rheologische Eigenschaften von Polymeren bestimmt. Dieses Verhältnis wird auch Polydispersität  $P$  genannt und ist ein Maß für die Breite einer Molmassenverteilung.

$$P = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \geq 1 \quad (5)$$

Bei molekular einheitlichen Polymeren beträgt die Polydispersität exakt 1. Sie kann allerdings auf den Wert 1,04 bei „eng verteilten“ Polymeren ansteigen, welche aus so genannten lebenden Polymerisationen hergestellt werden. Im Falle von vielen andern Polymerisationen kann es zu einem Anstieg dieses Wertes auf 2 bis 4 kommen. Statt der Dispersität wird häufig auch die Uneinheitlichkeit  $U$  verwendet:

$$U = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} - 1 \quad (6)$$

Die Molmasse beeinflusst die physikalischen Eigenschaften eines Polymers, wie das mechanische Verhalten und die Viskosität. Umso höher die mittlere Molmasse ist, umso besser sind die mechanischen Eigenschaften und umso höher ist die Viskosität eines Polymers. Nichtmechanische Eigenschaften werden nur unwesentlich von der Molmasse beeinflusst. Eine genaue Beschreibung der Relationen zwischen der Molmasse und mechanischen Größen wird im Folgenden beschrieben. Um die spezifischen Vorteile sowohl von niederen als auch von hohen Molmassen kombinieren zu können, werden Kunststoffe mit bimodalen Verteilungen hergestellt. Die nieder- und hochmolekularen Komponenten besitzen jeweils eine enge Molmassenverteilung. Abbildung 2 zeigt schematisch eine bimodale Verteilung.

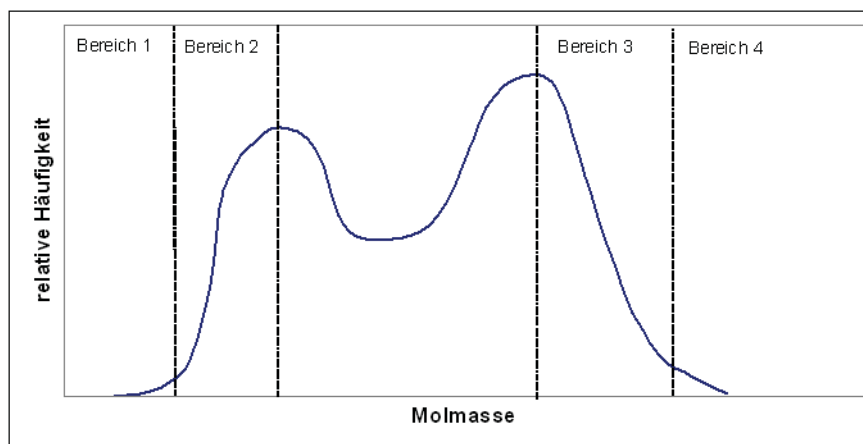


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer bimodalen Verteilungskurve [1]

Anhand bimodaler Verteilungen können etwaige Auswirkungen auf die Eigenschaften im Gebrauch und bei der Verarbeitung abgeschätzt werden (Kaiser W.,[1]).

### Bereich 1:

Beeinflussung von:

- Geruch
- Geschmack
- Rauch
- Migration

### Bereich 2:

- Erleichterte Verarbeitung durch erhöhte Fließfähigkeit
- Verhinderung des Abbaus langer Ketten und eines Schmelzebruch durch Festigkeit des Materials
- Höhere Kristallinität
- Höhere Steifigkeit

### Bereich 3:

- Festigkeit und Zähigkeit erhöhen sich durch Verbindungsmoleküle

### Bereich 4:

- Erhöhte Schmelzefestigkeit
- Beeinflussung der Strangaufweitung

Um die Eigenschaften eines Kunststoffes besser verstehen zu können, ist es daher wichtig, vertiefende Kenntnisse über die mittlere Molmasse, die MMV und die Kettenlänge zu haben. So hat die Kettenlänge einen entscheidenden Einfluss auf die Fließfähigkeit und somit auf die Verarbeitbarkeit. Langkettige Polymere haben bessere Festigkeitseigenschaften. Daher erhöht sich bei diesen Kunststoffen vor allem die Schlagzähigkeit und die Wärmeformbeständigkeit. Ebenso verbessern sich die elektrischen Isoliereigenschaften. Zudem steigert sich auch die chemische Beständigkeit gegen organische Lösungsmittel und gegen Spannungsrisssbildung mit zunehmender Kettenlänge. Allerdings lassen sich Polymere mit kürzeren Kettenlängen besser verarbeiten, da die Verarbeitung direkt mit der Fließfähigkeit des Kunststoffes zusammenhängt. Die Kristallisationsneigung verringert sich mit wachsender Kettenlänge, da der Übergang vom amorphen in den festen geordneten

Zustand erschwert wird. Polymere zeigen mit zunehmender Kettenlänge eine höhere Viskosität, also ein zähes Fließverhalten (Kaiser W.,[1]).

Ähnlich der Kettenlänge hat auch der Verzweigungsgrad Einfluss auf die Eigenschaften eines Polymers. Mit steigendem Vernetzungsgrad verringert sich die Kristallinität und somit die Dichte. Dabei wirken besonders die Langkettenverzweigungen nicht nur kristallisationshemmend, sondern auch ähnlich wie die Einführung von Vernetzungspunkten. Dadurch erhöhen sich die Dehnung und die Schlagzähigkeit. Allerdings wird die Festigkeit und Steifigkeit, sowie Schmelz- und Einsatztemperatur verringert (Kaiser W.,[1]).

## 2.2 Ermittlung der Molmassenverteilung mittels GPC-Analyse

Das Prinzip der Gelpermeationschromatographie (GPC) basiert darauf, dass das Polymer in Lösung gebracht wird und die Trennung auf Grund der unterschiedlichen Größe bzw. dem hydrodynamischen Volumen der Moleküle an einer stationären Phase (Säule) erfolgt. Daher wird diese Methode auch Größenausschluss-Chromatographie oder englisch Size Exclusion Chromatography (SEC) genannt. Ermittelt werden je nach Detektor die Molmassenmittelwerte  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$  und  $\bar{M}_z$ , die Polydispersität, die Viskosität, sowie die Konformation und Radienverteilung.

Die wesentlichen Bestandteile eines GPC-Systems sind die Pumpe, das Laufmittel, die Trennsäule und der Detektor. Die Pumpe saugt das in Lösung gebrachte Polymer, das Laufmittel, an und erzeugt einen konstanten Fluss durch das gesamte System. Eventuell gelöste Gase werden im in-line Filter entfernt, danach befindet sich das Injektionssystem. Von diesem Punkt gelangt die Probe in das System und wird auf Grund ihres hydrodynamischen Radius in der folgenden Trennsäule aufgetrennt. Je nach Art des Detektors werden bestimmte Ergebniswerte ermittelt. Danach wird das Eluat in einem Abfallgefäß gesammelt (Kaiser W.,[1]). Eine schematische Darstellung eines GPC-Messsystems ist in Abbildung 3 dargestellt.

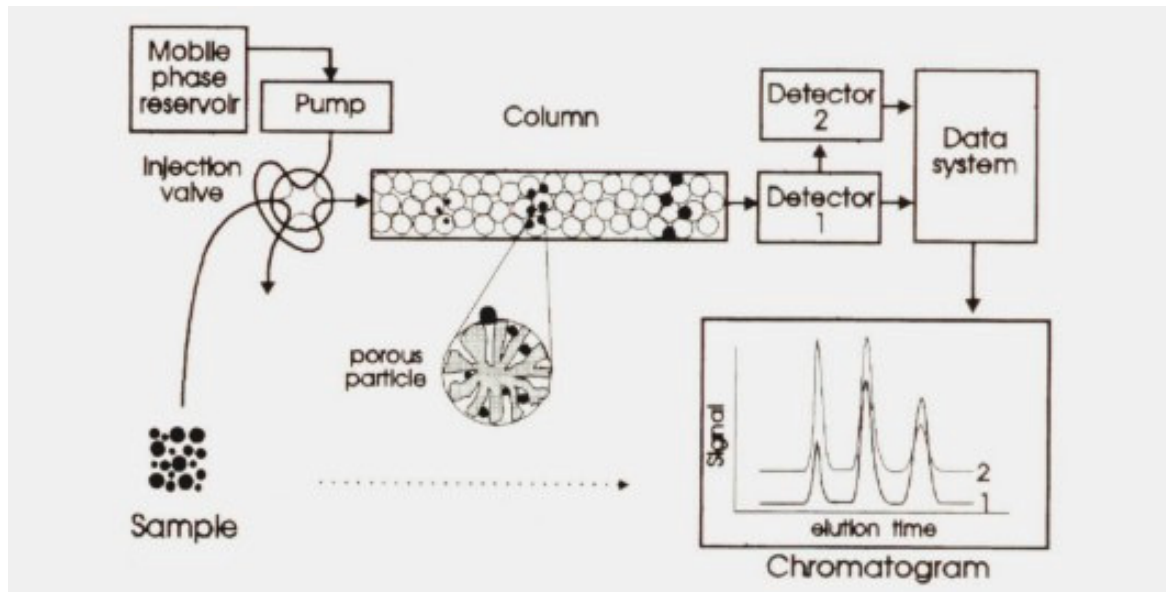


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines GPC-Messsystems [15]

Der wichtigste Teil ist die Säule, die mit einem kugelförmigen, hochvernetzten Polymer (z.B.: Polystyrol) mit einer definierten Porengrößenverteilung ( $10\text{-}10^5\text{nm}$ ) gefüllt ist. Die Füllung wird als stationäre, das kontinuierlich strömende Lösungsmittel als mobile Phase bezeichnet.

Die Trennung erfolgt aufgrund der Verweilzeit der Polymermoleküle in den Poren der stationären Phase. Daher ist es wichtig, dass das Polymer vollständig gelöst ist. Bei PE oder PP etwa ist dies nur mit der Hochtemperatur-GPC möglich. Die größeren Moleküle verweilen wesentlich kürzer in den Poren, als die kleineren. Daher eluieren die großen Moleküle zuerst, gefolgt von den kleinen (Tieck B.,[3]). In Abbildung 4 ist schematisch die Trennung verschieden großer Moleküle in der stationären Phase dargestellt.

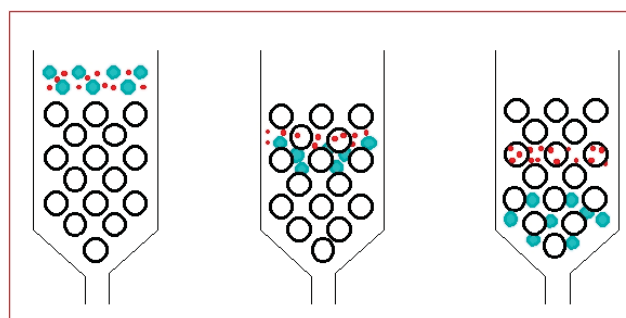


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Trennung der Polymermoleküle [14]

Es gibt zwei verschiedene Arten von Säulen. Die so genannten Single-Porosity-Säulen haben sehr geringe Porengrößenverteilungen und erzielen in bestimmten

Größenbereichen sehr gute Ergebnisse. Um allerdings eine Trennung über einen größeren Molmassenbereich erreichen zu können, müssen mehrere Säulen mit verschiedenen Porengrößen hintereinander geschaltet werden. Der zweite Säulentyp ist die Mixed-Bed-Säule. Bei dieser Art der Säulen ist das Säulenmaterial schon vom Hersteller so abgemischt, dass von sehr kleinen bis großen Poren alle Porengrößen vertreten sind. Dies bedeutet zwar eine größere Trennbreite, aber eine geringere Selektivität. Daher müssen auch bei diesem Typ mehrere Säulen verwendet werden (Tieke B.,[3]).

Die Detektion erfolgt über Konzentrationsdetektoren, welche durch Messung des Brechungsindex oder der UV-Absorption des Eluats die Konzentration bestimmen. Eine zweite Möglichkeit sind molmassensensitive Detektoren, wie Viskositätsdetektoren und Lichtstreuungsdetektoren. Diese sind allerdings nur in Kombination mit Konzentrationsdetektoren verwendbar, da zur Molmassenberechnung die Konzentration benötigt wird.

Die GPC ist keine Absolutmethode und setzt daher eine Eichung mit Polymeren enger Molmassenverteilung voraus. Dafür gibt es die konventionelle Kalibrierung, die universelle Kalibrierung und die Kalibrierung mittels Lichtstreuung. Die konventionelle Kalibrierung ist für monodisperse Systeme geeignet und erfolgt über Konzentrationsdetektoren. Um die Kalibriergerade aufzustellen, ist eine Messung von 4 bis 10 Standards bei gleichen Bedingungen nötig. Aus dem gemessenen Elutionsvolumen  $V_e$  lässt sich über eine Eichkurve das Molekulargewicht ermitteln. Daraus kann dann die Verteilungskurve errechnet werden. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, dass nur eine begrenzte Anzahl von Standards vorhanden ist und das Ergebnis nur relative Werte ergibt. Eine andere Möglichkeit bietet die universelle Kalibrierung. Sie stellt eine Verbindung zwischen Molmasse, intrinsischer Viskosität und hydrodynamischem Volumen her. Zur Kalibrierung werden Standards mit niedrigen Polydispersitäten eingesetzt. Über das Produkt aus Molmasse und intrinsischer Viskosität, welche mittels Viskositätsdetektor gemessen wird, wird eine Kalibrierkurve aufgestellt. Da das Produkt aus Molmasse und intrinsischer Viskosität proportional dem hydrodynamischen Radius ist, lassen sich daraus die absoluten Molmassen berechnen (Tieke B.,[3]).

$$[\eta]_1 M_1 = [\eta]_2 M_2 \approx \Phi \cdot V_h \quad (7)$$

Wobei  $[\eta]$  die intrinsische Viskosität,  $M$  die Molmasse,  $\Phi$  der Proportionalitätsfaktor und  $V_h$  das hydrodynamische Volumen ist. Bei der Lichtstredetektion entfällt das Aufstellen einer Kalibrierkurve, da der Lichtstredetektor die absolute Molekülmasse direkt misst. Die Zusammenhänge der Parameter liefert die Rayleigh-Gleichung,



$$\frac{K \cdot c}{R_{\Theta}} = \frac{1}{\overline{M}_w \cdot P_{\Theta}} + 2A_2 c . \quad (8)$$

Dabei ist  $K$  eine optische Konstante,  $A_2$  der zweite Virialkoeffizient,  $R_{\Theta}$  das Rayleigh-Verhältnis,  $P_{\Theta}$  ein Formfaktor,  $c$  die Polymerkonzentration und  $\overline{M}_w$  das Gewichtsmittel (Tieck B.,[3]).

### 2.3 Rheologische Grundlagen

Unter Rheologie versteht man die Wissenschaft von der Deformation und dem Fließen von Stoffen. Sie stellt ein Teilgebiet der Physik dar. Die wesentlichen Größen zur Beschreibung des Stoffverhaltens sind Kräfte, Auslenkungen und Geschwindigkeiten. Prinzipiell können Körper nach drei verschiedenen Grundeigenschaften eingeteilt werden: ideal-viskos (Wasser), plastisch-elastisch (Plastilinkugel) und rein elastisch (Stahlkugel). Polymere zeigen ein viskoelastisches Materialverhalten und besitzen daher sowohl einen viskosen, als auch einen elastischen Anteil.

Einige grundlegende Parameter können mit Hilfe des Zwei-Platten-Modells definiert werden. Bei diesem Modell ist die untere Platte unbeweglich, während die obere Platte mit einer Kraft  $F$  bewegt wird und die Geschwindigkeit  $v$  gemessen wird. Zwischen den Platten wird die Messflüssigkeit unter der Voraussetzung, dass Wandhaftung und eine laminare Schichtenströmung vorliegt, geschert. In Abbildung 5 ist das Zwei-Platten-Modell dargestellt.

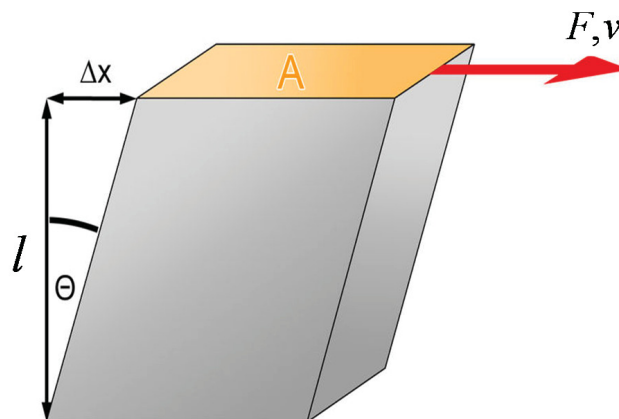


Abbildung 5: Zwei-Platten-Modell für Scherversuche [16]

In diesem Modell ist  $F$  die Kraft, welche die obere Platte bewegt und  $v$  die Geschwindigkeit, welche gemessen wird. Die Größe  $l$  ist der Abstand zwischen den Platten und  $A$  bezeichnet die Fläche der oberen Platte. Die Verschiebung der oberen Platte ist mit  $\Delta x$  definiert und  $\Theta$  bezeichnet den Scherwinkel. Daraus können folgende Größen abgeleitet werden:

Die Schubspannung  $\tau$  ist definiert durch

$$\tau = \frac{F}{A}. \quad (9)$$

Weiters wird die Scherrate, auch Schergeschwindigkeit genannt, durch das Verhältnis von Geschwindigkeit  $v$  und der Länge  $l$  ausgedrückt:

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{l}. \quad (10)$$

Aus diesen beiden Ableitungen aus dem Zwei-Platten-Modell lässt sich ein weiterer wichtiger Grundbegriff, die Viskosität  $\eta$ , beschreiben. Sie wird bestimmt durch zwischenmolekulare Reibungskräfte in einer Flüssigkeit. Umso größer diese Kräfte sind, umso höher ist der Fließwiderstand und damit die Viskosität.

Die Scherviskosität oder auch dynamische Viskosität ist definiert als

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}. \quad (11)$$

Bei einem rein elastischen Material kann dieser Deformationsprozess durch das Hook'sche Gesetz beschrieben werden.

Das Hook'sche Gesetz ist definiert durch

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (12)$$

bzw. durch

$$\tau = G \cdot \gamma. \quad (13)$$

Wobei  $\sigma$  die Scherspannung,  $E$  der Elastizitätsmodul,  $\varepsilon$  die Dehnung bzw.  $\tau$  die Schubspannung,  $G$  der Schubmodul und  $\gamma$  die Scherung ist. Nach beenden der Deformation kommt es sofort zu einer vollständigen Rückfederung. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei reinem viskosem Fließen um einen absolut irreversiblen Prozess.

Dieses Verhalten wird mit dem Newtonschen Gesetz beschrieben mit

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (14)$$

bzw.

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\epsilon} \quad (15)$$

Bei viskoelastischen Stoffen treten das viskose und das elastische Verhalten gleichzeitig auf. Der viskose Anteil verhält sich nach dem Newtonschen Gesetz, der elastische Anteil nach dem Hook'schen Gesetz (Mezger T.,[4], Pahl M. u.a.,[5]). Polymere verhalten sich viskoelastisch. Daher wird im Folgenden auf dieses Stoffverhalten eingegangen.

### 2.3.1 Superpositionsprinzip nach Boltzmann

Das Boltzmannsche Superpositionsprinzip bildet die Grundlage zur Beschreibung des linear-viskoelastischen Verhaltens von polymeren Substanzen. Es besagt, dass wenn man an eine Probe im linear-viskoelastischen Bereich eine zeitabhängige Spannung  $\tau_1(t_1)$  zum Zeitpunkt  $t_1$  anlegt, so ruft diese eine zeitabhängige Deformation  $\gamma_1(t_1)$  hervor. Legt man eine zweite Spannung  $\tau_2(t_2)$  zum Zeitpunkt  $t_2$  an, ruft diese ebenfalls eine Deformation  $\gamma_2(t_2)$  hervor. Das Superpositionprinzip besagt nun, dass die Summe der Spannungen  $\tau_1(t_1) + \tau_2(t_2)$  die Summe der Deformationen  $\gamma_1(t_1) + \gamma_2(t_2)$  zur Folge hat. Somit kann mathematisch die Spannung zum Zeitpunkt  $t$  bestimmt werden, sofern die Vorgeschichte des Spannungsverlaufs bekannt ist.

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') d\gamma(t') \quad (16)$$

Wobei  $t'$  den Zeitpunkt der Spannungsanlegung und  $t$  den Zeitpunkt der Beobachtung darstellt. Es gilt:  $-\infty \leq t' \leq t$ . Bei  $G$  handelt es sich um den zeitabhängigen Relaxationsmodul.

Analog kann das Prinzip auch angewandt werden, um die Deformation zum Zeitpunkt  $t$  zu ermitteln

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^t J(t-t') d\sigma(t') \quad (17)$$

Wobei  $J$  die Schernachgiebigkeit, der Kehrwert des Relaxationsmoduls, ist (Schwarzl R.,[9]).

### 2.3.2 Deformationsverhalten viskoelastischer Substanzen

Das viskoelastische (VE) Verhalten einer Polymerschmelze, und auch aller anderen Materialien, welche dieses Stoffverhalten aufweisen, lässt sich mit Hilfe von Modellkörpern beschreiben. VE-Substanzen zeigen sowohl bei Be- als auch bei Entlastung eine zeitlich verzögerte Antwort. Aufgrund ihres Verhaltens können VE-Festkörper und VE-Flüssigkeiten unterschieden werden.

VE-Flüssigkeiten lassen sich mit dem Maxwell-Modell beschreiben. Dabei sind Feder und Dämpfer hintereinander geschaltet. Das Feder-Modell symbolisiert nach Hooke den elastischen und das Dämpfer-Modell nach Newton den viskosen Anteil. In Abbildung 6 ist das Maxwell-Modell dargestellt.

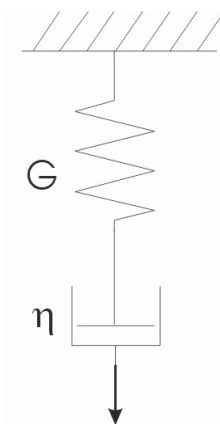


Abbildung 6: Maxwell-Modell [10]

Beide Einzelemente können unabhängig voneinander ausgelenkt werden. Die Kräfte sind an Feder und Dämpfer gleich. Nach einem Be- und Entlastungszyklus bleibt das Modell, bzw. ein Teil der Substanz deformiert. Der elastische Anteil wird durch die vollständige Rückverformung der Feder symbolisiert. Der Dämpfer hingegen stellt den viskosen Anteil dar, welcher eine bleibende, irreversible Deformation aufweist. Die Deformationen addieren sich.

$$\gamma = \gamma_F + \gamma_D \quad (18)$$

Wobei  $\gamma_D$  die Deformation des Dämpfers und  $\gamma_F$  die Deformation der Feder sind. Ebenso sind die Schergeschwindigkeiten additiv.

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_F + \dot{\gamma}_D \quad (19)$$

In Gleichung 19 bezeichnet  $\dot{\gamma}_F$  die Schergeschwindigkeit der Feder und  $\dot{\gamma}_D$  die Schergeschwindigkeit des Dämpfers. Für das viskose Element gilt das Gesetz nach

Newton und für das elastische das Gesetz von Hooke. Daraus ergibt sich für die Summe der Scherraten

$$\dot{\gamma} = \frac{d\tau}{dt} \frac{1}{G} + \frac{\tau}{\eta}. \quad (20)$$

Das Kelvin/Voigt-Modell beschreibt das Verhalten eines VE-Festkörpers. Bei diesem Modell sind Feder und Dämpfer parallel geschaltet. Nach dem Be- und Entlastungszyklus stellt sich zeitverzögert eine vollständige Rückverformung ein. Das Kelvin/Voigt-Modell ist in Abbildung 7 dargestellt.

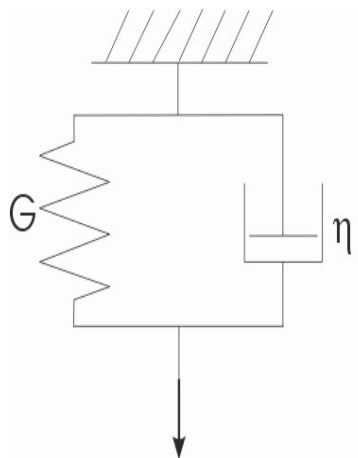


Abbildung 7: Kelvin/Voigt-Modell [10]

In diesem Fall addieren sich die Schubspannung der Feder  $\tau_F$  und die Schubspannung des Dämpfers  $\tau_D$ .

$$\tau = \tau_F + \tau_D \quad (21)$$

Analog zum Maxwell-Modell erhält man durch Umformen und Einsetzen

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} + G \cdot \gamma. \quad (22)$$

Mit Hilfe dieser beiden Modelle und Kombinationen daraus lässt sich das viskoelastische Verhalten darstellen und berechnen (Mezger T. [4], Pahl M. u.a. [5]).

### 2.3.3 Messmethoden

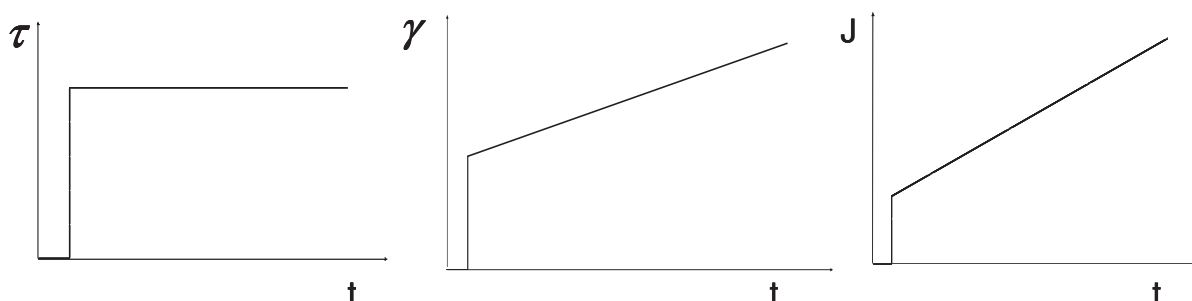
Es gibt mehrere verschiedene Arten von Standard-Scherversuchen mit welchen sich viskoelastisches Verhalten messen lässt.

- Kriechversuch
- Relaxationsversuch
- Oszillationsversuch

Bei allen Versuchen wird die Substanz im linearen viskoelastischen Bereich gemessen. Unter Linearität versteht man hierbei, dass  $G$  bzw.  $\eta$  für jede angelegte Spannung den gleichen Wert annehmen. Da in dieser Arbeit ausschließlich Oszillationsversuche durchgeführt wurden, wird auf den Kriechversuch und den Relaxationsversuch nur kurz eingegangen.

#### **Kriechversuch**

Bei diesem Versuch wird einer Probe zum Zeitpunkt  $t=0$  plötzlich eine Schubspannung auferlegt und die resultierende Deformation in Abhängigkeit der Zeit  $\gamma(t)$  bestimmt. Anhand des Feder-Dämpfer-Modells lässt sich veranschaulichen, dass sich zuerst die Feder aufgrund der Krafteinwirkung spannt und der Dämpfer sich aber erst nach und nach deformiert. Daher erfolgt die Deformation nicht augenblicklich, sondern durch den Dämpfer zeitlich verzögert. Ermittelt wird die zeitabhängige Deformation  $\gamma(t)$ . Abbildung 8 zeigt die zeitlichen Verläufe von Schubspannung, Deformation und Kriechnachgiebigkeit beim Kriechversuch.



*Abbildung 8: Verlauf von Schubspannung, Deformation und Kriechnachgiebigkeit in Abhängigkeit der Zeit [7]*

Die Schergeschwindigkeit ist konstant und ergibt sich aus der Steigungsfunktion der Deformation  $\gamma(t)$  mit der Beziehung

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}. \quad (23)$$

Weiters ergibt sich nach Gleichung 20 für die Deformation folgender Zusammenhang:

$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{G_0} + \frac{\tau_0}{\eta} t. \quad (24)$$

Dabei gilt  $\tau(t) = \tau_0$  für  $t > 0$ .

Die Kriechnachgiebigkeit  $J(t)$  ist das Verhältnis der Deformation zu einer bestimmten Zeit zur angelegten Schubspannung und lässt sich definieren durch

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau_0}. \quad (25)$$

Nach Weglassen der angelegten Schubspannung stellt sich eine Rückdeformation ein, wobei die elastische Deformation reversibel ist. Durch den viskosen Anteil des Materials bleibt eine Restdeformation bestehen. Die Änderung der Scherung bezogen auf die angelegte Schubspannung ergibt die Kriecherholung, auch Retardation genannt. Daher spricht man beim Kriechversuch auch von der Retardationszeit und in weiterer Folge vom Retardationszeitspektrum. Die Kriecherholung ist in Gleichung 26 definiert.

$$J_R = \frac{\Delta\gamma_r}{\tau} \quad (26)$$

### **Relaxationsversuch**

Beim Relaxationsversuch wird das VE-Verhalten zufolge eines plötzlichen Deformationssprunges untersucht. Dabei wird der Versuchskörper zuerst im Zeitabschnitt  $t_1$  bis  $t_2$  mit einer geringen Vordeformation  $\gamma_0$  belastet, um reproduzierbare Ausgangsbedingungen zu schaffen. Danach erfolgt ein möglichst schneller Sprung von  $\gamma_0$  auf  $\gamma_i$ , wobei  $\gamma_i$  vorgegebene Belastungen darstellen. Dieser Wert wird bis zum Zeitpunkt  $t_3$  konstant gehalten. Dabei darf der lineare VE-Bereich nicht überschritten werden. Die Scherung verursacht im Material eine

Schubspannung  $\tau(t)$ . Das Messergebnis ist eine Schubspannungs-Relaxationskurve. Der zeitliche Verlauf der Scherung ist in Abbildung 9 dargestellt.

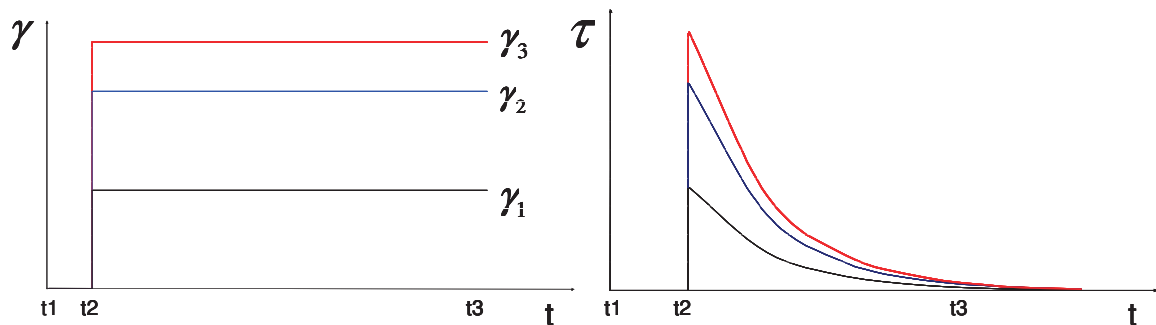


Abbildung 9: Zeitlicher Verlauf der Scherung beim Relaxationsversuch [7]

Bei VE-Substanzen findet eine verzögerte partielle oder vollständige Schubspannungsrelaxation statt. Dabei hängt das Ausmaß der Relaxation vom viskosen Anteil ab. Umso steiler die Ergebniskurven im Bereich kurzer Zeiten im  $\tau(t)$ -Diagramm abfallen, umso höher ist der Anteil an kleinen Molekülen im Material, da diese schneller relaxieren als größere Moleküle. Ein flacher Abfall der Ergebniskurve deutet somit auf längere Relaxationszeiten hin und infolgedessen auf eine breitere Molmassenverteilung des Materials. Solange sich der  $\tau$ -Wert mit der Zeit ändert liegt instationäres Fließen vor. Ab einem gewissen Wert, bei welchem die Schubspannung konstant ist, ist der Vorgang stationär. Ab diesem Grenzwert ist die Relaxation beendet. Nach Maxwell lässt sich die zeitabhängige und deformationsabhängige Schubspannungsrelaxation wie folgt definieren

$$\tau(t) = \gamma_0 \cdot G \cdot e^{\left(\frac{-t}{\lambda}\right)}. \quad (27)$$

Aus Gleichung 27 und der vorgegebenen Deformation  $\gamma_0$  lässt sich der Relaxationsmodul  $G(t)$  berechnen

$$G(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma_0}. \quad (28)$$

Der Grenzwert für sehr kleine Zeiten der  $G(t)$ -Funktion ist konstant und wird als Plateauwert  $G_0$  bezeichnet.

$$G_0 = \lim_{t \rightarrow 0} G(t) \quad (29)$$



Relaxationstests werden meist mit hochdynamischen Rheometern durchgeführt, welche den Deformationssprung sehr schnell ausführen können.

### Oszillationsversuch

Mit diesem Versuch können der Speichermodul  $G'$ , der Verlustmodul  $G''$  und die Viskosität eines Materials bestimmt werden. Er wird meist mit dem Kegel-Platte bzw. dem Platte-Platte-System eines Rheometers durchgeführt. Daher kann der Versuch am besten mit dem Zwei-Platten-Modell beschrieben werden. Das Material wird einer sinusförmigen Deformation mit kleiner Amplitude ausgesetzt. Durch die kleine Amplitude ist gewährleistet, dass der VE-Bereich nicht verlassen wird. Abbildung 10 zeigt schematisch eine rheologische Messung mit oszillierender Beanspruchung.

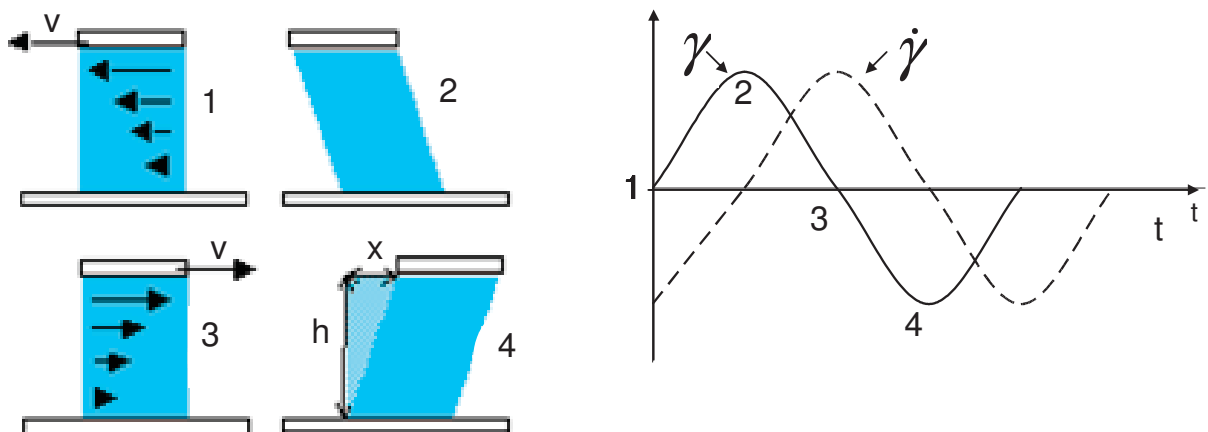


Abbildung 10: Prinzip der Oszillatorischen Messung [7]

Die Probe wird ausgehend von ihrem Anfangszustand bis zu einer maximalen Auslenkung, welche einer maximalen Deformation entspricht, verschert. Ist Punkt 2 in der Skizze erreicht, beginnt die Gegenbewegung. An Punkt 3 tritt die höchste Geschwindigkeit auf. Danach erfolgt die erneute Umkehrung der Gegenbewegung an Punkt 4 (Pahl M. et al.,[5]).

Die Schwingungsfrequenz kann auf zwei Arten dargestellt werden. Entweder als Kreisfrequenz  $\omega$  (1/s) oder als Frequenz  $f$  (Hz).

Für die Umrechnung gilt

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f \quad (30)$$

In Abbildung 10 ist weiters ersichtlich, dass der zeitliche Verlauf der Schergeschwindigkeit in Bezug auf die Scherdeformation um  $90^\circ$  phasenverschoben

ist. Ein VE-Material setzt sich in der mathematischen Beschreibung der Sinusfunktion aus einem elastischen und einem viskosen Anteil zusammen.

$$\tau(t) = G' \cdot \gamma \cdot \sin(\omega \cdot t) + G'' \cdot \gamma \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (31)$$

Der elastische Anteil liegt in Phase mit der Scherdeformation. Der viskose Anteil ist um  $90^\circ$  phasenverschoben. Die Kombination aus den beiden Anteilen ergibt für ein VE-Material eine Phasenverschiebung. Dieser Phasenverschiebungswinkel  $\delta$ , oder auch Verlustwinkel genannt, liegt zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$ . Daher lässt sich Gleichung 31 mit der Phasenverschiebung auch wie folgt formulieren

$$\tau(t) = |G^*| \cdot \gamma \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta). \quad (32)$$

Dabei ist  $G^*$  der komplexe Schubmodul. Er lässt sich aus Speicher- und Verlustmodul berechnen. Der Speichermodul repräsentiert den realen, in Phase schwingenden elastischen Anteil. Der Verlustmodul stellt den imaginären, um  $90^\circ$  verschobenen, viskosen Anteil des Materials dar:

$$G^* = G' + i \cdot G'' \quad (33)$$

Der Betrag errechnet sich mittels des Satzes nach Pythagoras

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2}. \quad (34)$$

Analog kann auch die komplexe Viskosität  $\eta^*$  bestimmt werden.

Sie ist definiert durch

$$\eta^* = \eta' + i \cdot \eta'' \quad (35)$$

Der Realteil der komplexen Viskosität ist durch das Verhältnis des Verlustmoduls  $G''$  zur Kreisfrequenz  $\omega$  definiert. Der Imaginärteil errechnet sich aus dem Quotienten des Speichermoduls  $G'$  und der Kreisfrequenz  $\omega$ .

Diese Beziehungen sind in Gleichung 36 und Gleichung 37 dargestellt.

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (36)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (37)$$

Es gibt zwei Möglichkeiten eines Oszillationsversuchs. Entweder wird die Amplitude variiert und die Frequenz konstant gehalten, oder umgekehrt. Bei gleich bleibender Frequenz und sich ändernder Amplitude spricht man von einem Amplitudentest, welcher als Amplituden-Sweep bezeichnet wird. Bei kleinen Amplituden bleiben die Moduli konstant. Der Verlauf verändert sich mit größeren Amplituden. Dies ist der Übergang zwischen linearem und nichtlinearem VE-Bereich. Daher ist dieser Test gut für die Ermittlung der Grenze des linear VE-Bereichs geeignet. In Abbildung 11 ist ein typischer Verlauf der Moduli als Funktion der Amplitude dargestellt.

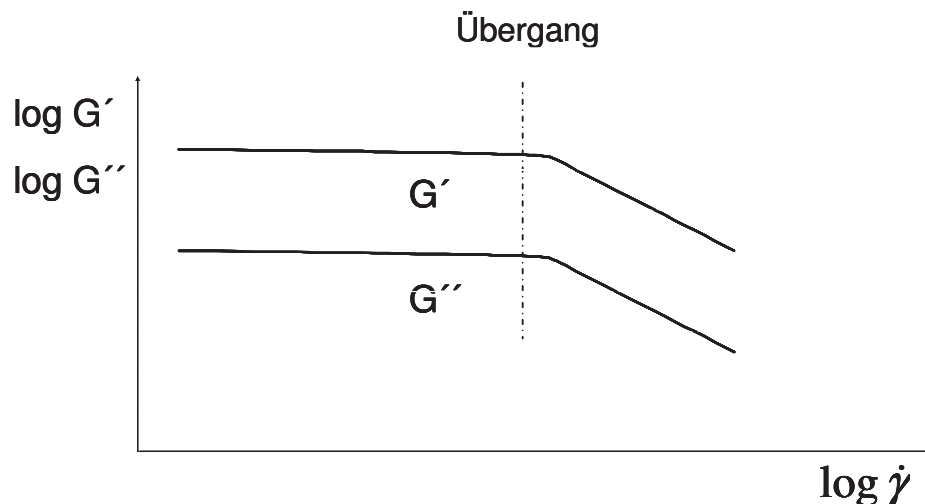


Abbildung 11: Verlauf von  $G'$  und  $G''$  beim Amplitudentest [13]

Die andere Art des Oszillationsversuchs ist der Frequenztest, oder auch Frequency-Sweep genannt. Dabei wird die Frequenz variiert und die Amplitude (Deformation) konstant gehalten. In der Praxis wird der Wert für die Deformation aus dem Amplitudentest ermittelt, sodass sich die Messung im linear viskoelastischen Bereich bewegt. Das Kurzzeitverhalten wird durch schnelle Bewegungen bei hohen Frequenzen, das Langzeitverhalten mit langsamen Bewegungen bei niedrigen Frequenzen simuliert.

In Abbildung 12 wird ein typischer Verlauf einer Ergebniskurve von Speicher- und Verlustmodul eines Frequenztests dargestellt.

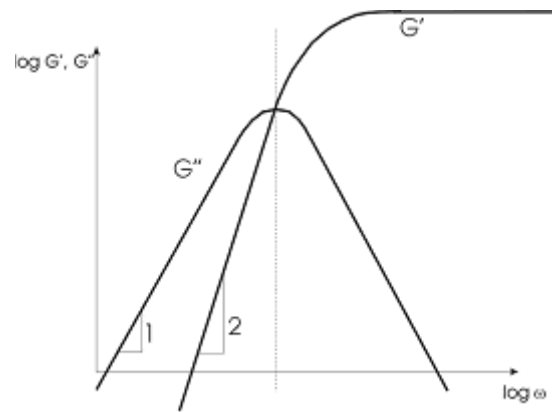


Abbildung 12: Typischer Verlauf von Speicher- und Verlustmodul [10]

Bei kleinen Frequenzen dominiert der viskose Anteil im Material, was sich durch einen höheren Verlustmodul zeigt. Der Speichermodul steigt mit steigender Frequenz, bis er schließlich ab einer gewissen Frequenz den Verlustmodul übersteigt. Ab diesem Punkt dominiert der elastische Anteil im Material. Dieser Punkt wird auch Cross-Over-Punkt genannt. Aus den Kurvenverläufen des Speicher- und Verlustmoduls lassen sich Veränderungen der mittleren Molmasse und Molmassenverteilung ableiten.

Nach dem Maxwell-Modell lassen sich die Moduli in Abhängigkeit der Kreisfrequenz wie folgt beschreiben

$$G'(\omega) = G_0 \cdot \frac{\omega^2 \cdot \lambda^2}{1 + \omega^2 \cdot \lambda^2} \quad (38)$$

und

$$G''(\omega) = G_0 \cdot \frac{\omega \cdot \lambda}{1 + \omega^2 \cdot \lambda^2} \quad (39)$$

Dabei ist  $G_0$  ein Plateauwert, der bei hohen Frequenzen erreicht wird und die maximale Steifigkeit des bei sehr schnellen Bewegungen inflexiblen, starren Maxwell-Fluids repräsentiert.  $\lambda$  ist die Relaxationszeit. Da VE-Substanzen keine absolute Molmasse, sondern eine Molmassenverteilung aufweisen, ergibt sich für diese Materialien ein Relaxationszeitspektrum, auf welches im nächsten Abschnitt näher eingegangen wird.

Durch Frequenzmessungen bei sehr niedrigen Kreisfrequenzen kommt man in den Bereich der Nullviskosität  $\eta_0$ , in dem die Viskositätsfunktion konstant ist. Das

Material verhält sich in diesem Bereich, als ob es in Ruhe wäre. Es gilt für den Grenzwert von  $|\eta^*|$ :

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} |\eta^*(\omega)|. \quad (40)$$

Eine Messung rheologischer Daten gilt als vollständig, wenn im Verlauf der Viskositätskurve deutlich die Nullviskosität erkennbar ist und bei den Kurvenverläufen von Speicher und Verlustmodul sich die Steigungen 1 bzw. 2 einstellen. Erst mit diesen Informationen sind weitere Berechnungen wie z.B. ein Relaxationszeitspektrum möglich.

### **Das Platte-Platte-Messsystem**

Um die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Messungen durchzuführen, stehen eine Reihe von Viskosimetern bzw. Rheometern zur Verfügung. Bei dieser Arbeit wurden die Messungen am Platte-Platte-Rheometer durchgeführt. Daher wird im Folgenden dieses Messsystem näher erläutert.

Das Platte-Platte-Rheometer besteht aus zwei Platten, deren Oberflächen eben sind. Die untere Platte der Messzelle ist fixiert. Die obere Platte, der Messkörper, ist beweglich und kann sowohl oszillatorische als auch rotierende Bewegungen ausführen. Wichtige geometrische Größen in diesem System sind der Plattenradius  $R$  und der Messspaltabstand  $h$ . Dabei sollte  $R$  sehr viel größer sein als  $h$ . Abbildung 13 zeigt ein Platte-Platte-Messsystem.

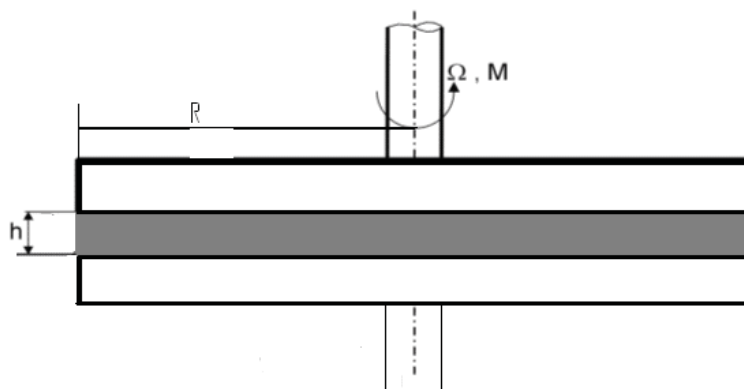


Abbildung 13: Platte-Platte-Messsystem [2]

Über den Messkörper können die Drehzahl bzw. die Schwingungsfrequenz, das Drehmoment und die Axialkraft gemessen werden. Aus diesen Rohdaten errechnen

sich die rheologische Parameter. Aus dem Drehmoment  $M$  ist die Schubspannung im Plattenspalt mit

$$\tau(R) = \frac{2 \cdot M}{\pi \cdot R^3} \quad (41)$$

ermittelbar.

Weiters lässt sich die Scherrate aus dem Drehmoment  $n$  mit der Beziehung

$$\dot{\gamma}(R) = \frac{v}{h} = \frac{2 \cdot \pi \cdot n \cdot R}{60 \cdot H} \quad (42)$$

ermitteln.

Mit den Gleichung 41 und 42 ergibt sich für die Scherviskosität

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{2 \cdot M \cdot h}{\pi \cdot R^3 \cdot \omega} \quad (43)$$

Die Messungen beim Platte-Platte-System sollten im linear VE-Bereich durchgeführt werden, da ein Nachteil des Systems der nicht konstante Schergradient ist. Die Scherrate bzw. Scherdeformation steigt linear von der Mitte der Platte bis zum Plattenrand an. Dies kann das Messergebnis stark beeinflussen, wenn der linear VE-Bereich verlassen wird. Vorteile dieses Messsystems liegen bei der Oszillationsmessung von gefüllten Proben. Auch bei Langzeitmessungen ist die Messung schonender für die Probe, da sie weniger geschert wird. Dies ist beim Platte-Platte-System der Fall.

## 2.4 Relaxationszeitspektrum

Wie in den vorangegangenen Abschnitten erwähnt, spricht man bei Tests mit Deformations- bzw. Scherratenvorgabe von Relaxationszeiten. Bei Polymeren liegt nicht nur eine einzige Molmasse, sondern eine Molmassenverteilung vor. Analog verhält es sich im Falle der Relaxationszeiten. Polymere haben nicht nur eine einzige Relaxationszeit, sondern ein ganzes Spektrum von Relaxationszeiten. Daher reicht das einfache Maxwell-Modell nicht mehr aus und es wird ein verallgemeinertes Maxwell-Modell verwendet. Dabei werden mehrere Maxwell-Elemente parallel geschaltet. Das verallgemeinerte Maxwell-Modell ist in Abbildung 14 ersichtlich.

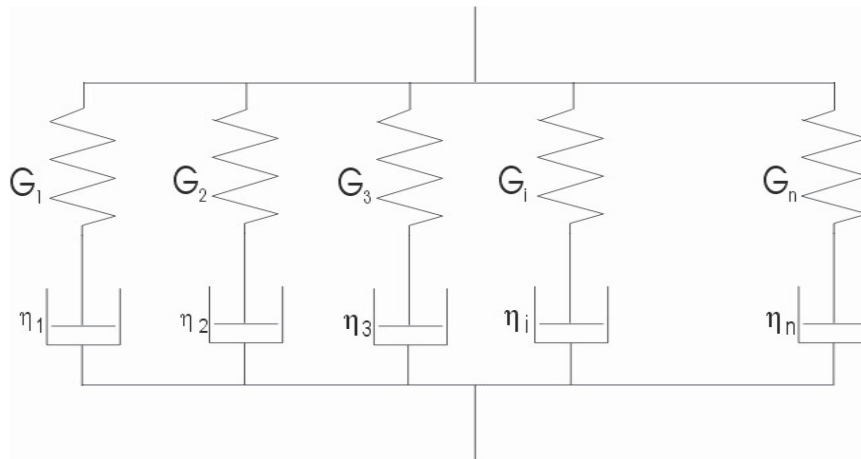


Abbildung 14: Verallgemeinertes Maxwell-Modell [10]

Jedes einzelne Element stellt dabei eine Polymerfraktion mit bestimmter Molekülstruktur und Molmasse dar. Dabei ist es durch den Dämpfer mit seiner Newtonschen Dämpfungviskosität  $\eta_i$  und seinem Hook'schen Federmodul  $G_i$  charakterisiert. Die individuelle Relaxationszeit  $\lambda_i$  ergibt sich dabei aus

$$\lambda_i = \frac{\eta_i}{G_i}. \quad (44)$$

Nach Beenden der Deformationsbeanspruchung, wie etwa beim Relaxationsversuch, entspannt sich die Schubspannung jedes einzelnen Elements individuell. Für die zeitabhängige Schubspannung gilt somit

$$\tau_i(t) = \gamma_0 \cdot G_i \cdot e^{-\frac{t}{\lambda_i}}. \quad (45)$$

Aufgrund des Boltzmannschen Superpositionsprinzips ist es möglich die individuellen Schubspannungen zu addieren

$$\tau(t) = \sum_i \tau_i(t) = \gamma_0 \cdot \sum_i G_i \cdot e^{-\frac{t}{\lambda_i}}. \quad (46)$$

Somit ergibt sich ein diskretes Relaxationszeitspektrum, welches aus einzelnen Wertepaaren besteht und eine begrenzte Gesamtanzahl  $k$  von parallel geschalteten Maxwell-Elementen umfasst. Mit Hilfe dieser Einzelwerte ergibt sich der Relaxationsmodul des gesamten Systems zu

$$G(t) = \sum_{i=1}^n G_i e^{-\frac{t}{\lambda_i}} \quad \text{mit } \gamma = \gamma_0 = \text{konst.} \quad (47)$$

Diese Funktion lässt sich in einem Diagramm, wie in Abbildung 15 schematisch gezeigt wird, darstellen (Mezger T., [4]).

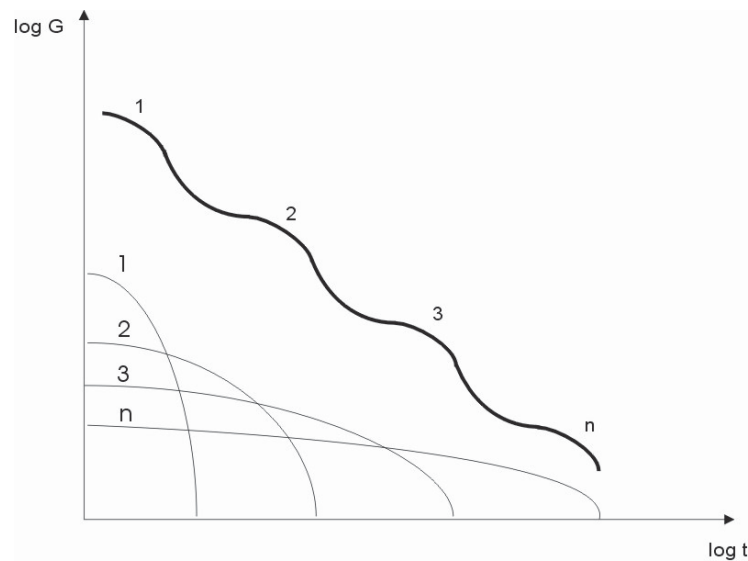


Abbildung 15: Schematische Darstellung des berechneten zeitlichen Verlaufes von  $G(t)$  [10]

Wenn man die Anzahl der Einzelpaare nicht als definiert, sondern als unendlich annimmt, lässt sich das diskrete Spektrum durch ein kontinuierliches Relaxationszeitspektrum  $H(\lambda)$  ersetzen. Dabei wird die Summe des diskreten Spektrums als Integral dargestellt

$$G(t) = \int_0^{\infty} G(\lambda) \cdot e^{\left(\frac{-t}{\lambda}\right)} d\lambda . \quad (48)$$

In der Praxis hat sich gezeigt, dass die Verwendung von einer logarithmischen Skala von Vorteil ist. Somit ergibt sich mit der Beziehung

$$H(\lambda) = \lambda \cdot G(t) \Rightarrow G \cdot d\lambda = \frac{H}{\lambda} d\lambda = H d \ln \lambda \quad (49)$$

folgender Zusammenhang für den zeitabhängigen Relaxationsmodul

$$G(t) = \int_0^{\infty} H(\lambda) e^{\left(\frac{-t}{\lambda}\right)} d \ln \lambda = \int_0^{\infty} \frac{H(\lambda)}{\lambda} e^{\left(\frac{-t}{\lambda}\right)} d\lambda . \quad (50)$$

Ist dieses Spektrum bekannt, lassen sich alle anderen Materialfunktionen daraus berechnen. Allerdings kann auch das kontinuierliche Relaxationszeitspektrum nur berechnet und nicht direkt aus Versuchen bestimmt werden.



Mit dem Relaxationszeitspektrum können auch die Kurvenverläufe des Speichermoduls und des Verlustmoduls approximiert werden

$$G'(\omega) = \int_0^{\infty} H(\lambda) \frac{\omega^2 \cdot \lambda^2}{1 + \omega^2 \cdot \lambda^2} \cdot \frac{d\lambda}{\lambda} + G_e \quad (51)$$

$$G''(\omega) = \int_0^{\infty} H(\lambda) \frac{\omega \cdot \lambda}{1 + \omega^2 \cdot \lambda^2} \cdot \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (52)$$

$G_e$  entspricht dem Relaxationsmodul im Verschlaufungsbereich (Entanglement-Bereich). Dieser Bereich wird für viskoelastische Substanzen nicht berücksichtigt und gleich null gesetzt (Ferry J., [8]; Thimm W., [6]).

## 2.5 Zeit-Temperatur-Verschiebung

Mit Hilfe der Zeit-Temperatur-Verschiebung (ZTV), oder auch bei frequenzabhängigen Parametern Frequenz-Temperatur-Verschiebung (FTV) genannt, lassen sich gemessene Werte und Kurven auf eine Masterkurve verschieben. Die ermittelten Verschiebungsfaktoren ermöglichen es, Kurven und Werte auf Temperaturen zu verschieben, bei welchen keine Messung durchgeführt wurde. Dafür müssen mehrere Kurven bzw. Werte bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen werden. Analog ist es möglich für Werte oder ganze Kurven, welche bei unterschiedlichen Zeiten bzw. Frequenzen gemessen wurden, die Messkurven in höhere oder niedrigere Bereiche zu verschieben. Dies ist sehr nützlich bei Bereichen, welche messtechnisch nur schwer oder gar nicht zugänglich sind, bzw. nur unter großem Zeitaufwand bestimmbar sind.

Das Prinzip besagt, dass die Zeit und die Temperatur dieselben Auswirkungen auf die rheologischen Eigenschaften einer Polymerschmelze haben. Hohe Temperaturen und Langzeitbelastungen, welche durch niedrige Frequenzen simuliert werden, führen zu mehr Beweglichkeit der Moleküle. Hingegen führen, durch hohe Frequenzen simuliert, niedrige Temperaturen und Kurzzeitbelastungen zu einer Versteifung. Diese Effekte zeigen sich beispielsweise beim Frequenztest durch einen Abfall des Verlust- und Speichermoduls im Bereich niedriger Kreisfrequenzen. Im Bereich höherer Kreisfrequenzen kommt es dabei zu einem Anstieg dieser Moduli.

Um dieses Prinzip zu nutzen, ist es erforderlich einen Verschiebungsfaktor  $\alpha_T$  zu ermitteln. Der „Shift-Faktor“  $\alpha_T$  ist also das Verhältnis der Relaxationszeiten bei einer Temperatur  $T$  und einer Referenztemperatur  $T_{ref}$ . Diese Beziehung ergibt sich daher, weil sich bei höheren Temperaturen die Relaxationszeiten verkürzen.

$$\alpha_T = \frac{\lambda(T)}{\lambda(T_{ref})}. \quad (53)$$

Für idealviskose Flüssigkeiten ist der Viskositäts-Temperatur-Verschiebungsfaktor das Verhältnis der Viskositäten bei einer Temperatur  $T$  und einer Referenztemperatur  $T_{ref}$

$$\alpha_T = \frac{\eta(T)}{\eta(T_{ref})} \quad (54)$$

Bei Polymeren gilt diese Beziehung nur für die Nullviskosität  $\eta_0$ .

### **Horizontaler Verschiebungsfaktor $\alpha_T$ und Masterkurve**

Einzelpunkte oder ganze Kurvenfunktionen lassen sich mittels des horizontalen Verschiebungsfaktors  $\alpha_T$  längs der x-Achse verschieben, wenn auf dieser die Kreisfrequenz oder die Zeit aufgetragen ist.

Wenn mehrere Frequenzkurven, welche bei unterschiedlichen Temperaturen ermittelt wurden, entsprechend ihres individuellen Shift-Faktors verschoben werden, ergibt dies die sogenannte Masterkurve. Die genaue Bezeichnung ist temperatur-invariante Masterkurve mit reduzierten Variablen. Somit wird die Frequenz-Masterkurve mit der reduzierten Kreisfrequenz

$$\omega_r = \alpha_T \cdot \omega \quad (55)$$

bzw. logarithmisch mit

$$\lg(\omega_r) = \lg(\alpha_T) \cdot \lg(\omega) \quad (56)$$

auf der x-Achse und auf der y-Achse mit  $\lg(G')$  und  $\lg(G'')$  oder  $\lg(|\eta^*|)$  dargestellt (Mezger T.,[4]). In Abbildung 16 ist die Anwendung des Verschiebungsfaktors  $\alpha_T$  dargestellt.

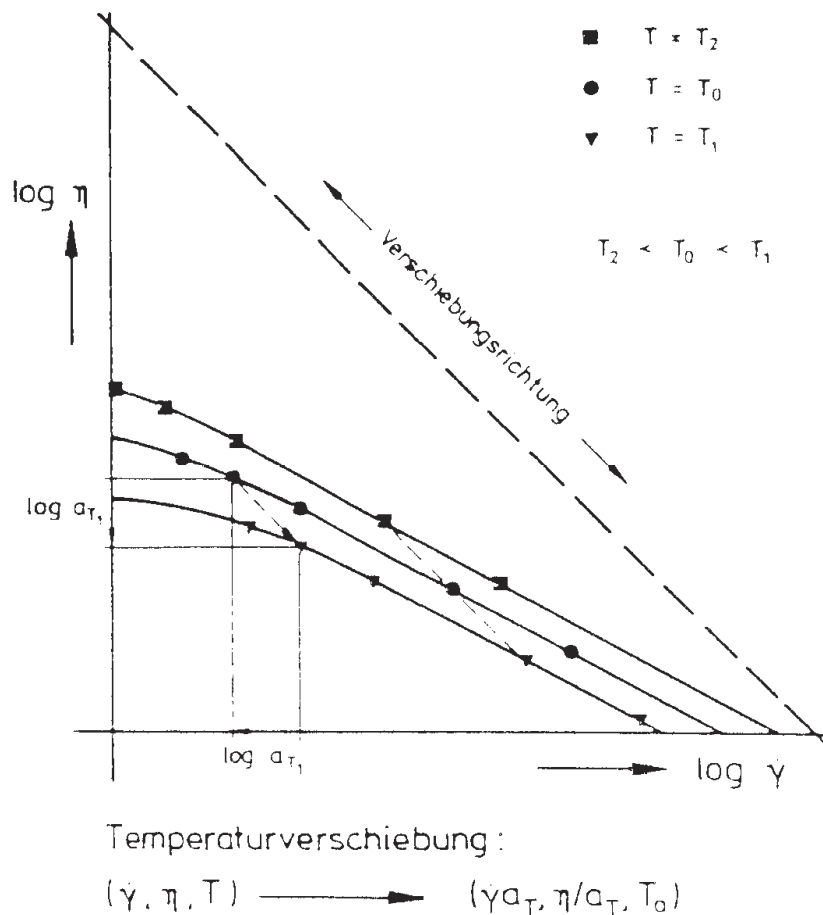


Abbildung 16: Darstellung der Anwendung des Verschiebungsfaktors  $a_T$  an einer Viskositätskurve [10]

### Vertikaler Verschiebungsfaktor $b_T$

Im Vergleich zur horizontalen Verschiebung ist der Wert des vertikalen Verschiebungsfaktors vergleichsweise gering. Er wird auf der y-Achse mit  $\lg(G \cdot b_T)$  und  $\lg(G' \cdot b_T)$  dargestellt.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten diese Faktoren  $\alpha_T$  und  $b_T$  zu ermitteln.

Der Temperatur-Verschiebungsfaktor nach Arrhenius ist definiert als

$$\alpha_T = \exp \left[ \frac{E_0}{R_G} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (57)$$

Dabei ist  $E_0$  die Fließaktivierungsenergie in (KJ/mol) und  $R_G$  die Gaskonstante. Dieser Ansatz nach Arrhenius wird meist für teilkristalline Polymere verwendet.

Der Temperatur-Verschiebungsfaktor nach WLF (Williams, Landel und Ferry, 1955) ist definiert als

$$\alpha_T = \exp \left[ \frac{(-c_1(T - T_{ref}))}{(c_2 + (T - T_{ref}))} \right] \quad (58)$$

Die materialspezifischen Konstanten  $c_1$  und  $c_2$  werden aus dem WLF-Diagramm bestimmt. Dieser Ansatz nach WLF wird vorwiegend für amorphe Polymere verwendet.

Für Polymerwerkstoffe, deren Verarbeitungstemperatur weit über der Glasübergangstemperatur liegt, wird der Arrhenius-Ansatz verwendet. Für Polymere, welche knapp über der Glasübergangstemperatur verarbeitet bzw. gemessen werden können, wird der WLF-Ansatz herangezogen (Pahl M. et al.,[5]).

## 2.6 Korrelation der Molmasse mit rheologischen Größen

Das VE-Verhalten von Polymerschmelzen wird stark durch die Länge der Makromoleküle beeinflusst. Durch zunehmende Kettenlänge der Polymere nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit innerhalb der Schmelze ab. Weiters werden auch die Relaxationszeiten auf Grund der zunehmenden Molmasse länger. Dasselbe Verhalten ergibt sich auch durch den zunehmenden Verzweigungsgrad der Polymere.

### 2.6.1 Einfluss der Molmasse und Molmassenverteilung auf die Viskosität

Wenn die Molmasse einen bestimmten Wert, der so genannten kritischen mittleren Molmasse  $M_c$ , annimmt, fällt ab diesem Punkt die Viskosität im doppellogarithmischen Maßstab linear mit der Steigung eins mit der Molmasse ab. Übersteigt die Molmasse  $M_c$  treten erstmals Verschlaufungen auf. Die Viskositätsfunktion steigt nun mit  $M^\alpha$  an. Der Exponent  $\alpha$  schwankt in Abhängigkeit der Breite der Molmasse zwischen 3,4 und 3,6. Eine unterschiedliche Molmasse bei ähnlicher Verteilungsbreite ändert besonders den Bereich der Nullviskosität.

Dieses Verhalten ist in Gleichung 59 und in Abbildung 17 dargestellt.

$$\eta_0 = k \cdot M^\alpha \quad (59)$$

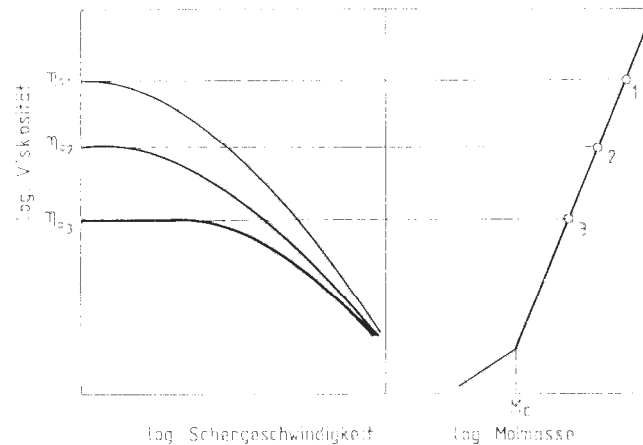


Abbildung 17: Abhängigkeit der Viskosität, insbesondere der Nullviskosität, von der Molmasse [10]

Weiters ändern eine ähnliche Molmasse und eine unterschiedliche Verteilungsbreite das Gesamtniveau der Viskositätskurve. Dies ist in Abbildung 18 ersichtlich.

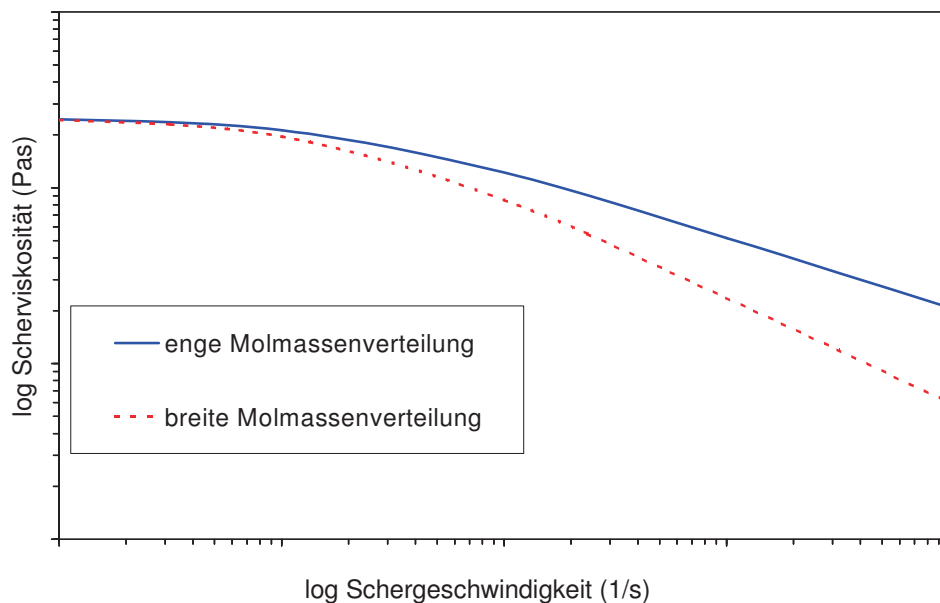


Abbildung 18: Änderung des Kurvenniveaus auf Grund der Verteilungsbreite [10]

### 2.6.2 Einfluss der Molmasse und Molmassenverteilung auf Speicher- und Verlustmodul

Aus den Kurvenverläufen des Speicher- und Verlustmoduls lassen sich Veränderungen der mittleren Molmasse und Molmassenverteilung ableiten. So verschiebt sich der Schnittpunkt (Cross-Over-Point) bei enger bzw. breiter

Molmassenverteilung vertikal nach oben bzw. unten. Die horizontale Verschiebung gibt Aufschluss über die Abweichung der mittleren Molmasse vom Gewichtmittel. In Abbildung 19 ist dieses Verhalten dargestellt.

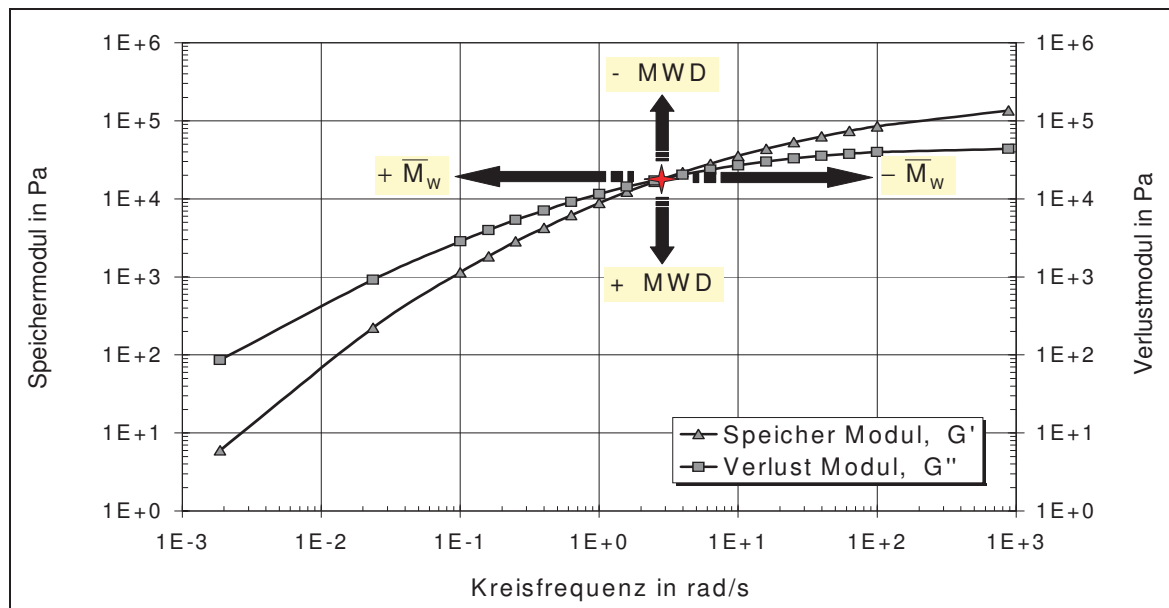


Abbildung 19: Typischer Verlauf der Moduli beim Frequenztest und Schlussfolgerungen bezüglich der Molmasse und Verteilung auf Grund der Verschiebung des Cross-Over Points [10]

## 2.7 Methoden zur Bestimmung der Molmassenverteilung aus rheologischen Daten

Die bekanntesten Modelle bzw. die Grundlage für die heutigen Berechnungen sind das Rouse- und das Reptationsmodell.

Das Rousemodell beschreibt die Bewegung von Polymeren auf Basis der lokalen Dynamik entlang der Polymerketten. Durch dieses Modell wird das Verhalten von Polymeren im Übergangsbereich zum Glaszustand beschrieben. Bei Proben mit kleinen Molmassen fängt bei einer bestimmten Temperatur bzw. Frequenz die Probe an zu zerfallen. Ist dieser Zustand erreicht, endet das Rouse Spektrum da die Molmasse im Verschlaufungsbereich erreicht ist. Für Proben, welche diesen Zustand erreicht haben und für Polymere mit größerem Molekulargewicht gilt das Reptationsmodell.

Das Reptationsmodell beschreibt das Bewegungsverhalten von langkettigen Molekülen. Es wird angenommen, dass eine Fortbewegung nur in longitudinaler Richtung möglich ist, da die sich diffusionsartig fortbewegenden Molekülketten durch

ihre Nachbarmoleküle beschränkt sind. Bildlich kann diese Fortbewegung mit einer Schlange verglichen werden, welche sich durch einen Tubus bewegt, welcher verschwindet wenn sie diesen verlassen hat. Es kommt jedoch sofort zur Bildung einer neuen Röhre und somit ist die Behinderung im Mittel immer gleich. Dieses „bildliche“ Verhalten der Polymerketten wird in Abbildung 20 dargestellt.

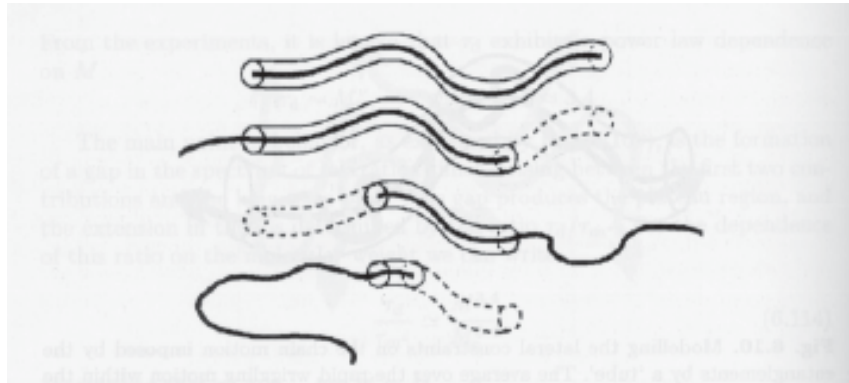


Abbildung 20: Fortbewegung der Molekülketten durch Röhren [6]

Die Korrelation zwischen den Gewichten der Molekülketten wird in Abhängigkeit der Molekulargewichtsverteilung in einer linearen Mischungsregel zusammengefasst

$$\frac{G_{ent}(t)}{G_N^0} = \int_{M_e}^{\infty} F(t, m) \frac{w(m)}{m} dm \quad (60)$$

Wobei  $G_N^0$  den Plateaumodul,  $G_{ent}(t)$  den Modul im Verschlaufungsbereich und  $w(m)$  die Molmassenverteilung darstellen. Der Integralkern  $F(t, m)$  beschreibt das explizite Verhalten der Polymerketten und kann je nach Polymertyp angepasst werden. Die zwischen zwei Verschlaufungspunkten liegende Verschlaufungsmolmasse  $M_e$  kann mittels des Plateaumoduls, der Temperatur  $T$ , der Dichte  $\rho$  und der Gaskonstante  $R$  durch folgende Beziehung bestimmt werden

$$M_e = \frac{\rho RT}{G_N^0} \quad (61)$$

Eine weitere wichtige Beziehung aus dem Reptationsmodell ist der Zusammenhang zwischen der Relaxationszeit und der Molmasse. Dabei stellt die Relaxationszeit  $\tau(m)$  jene Zeit dar, die ein Molekül braucht um sich aus der Röhre zu schlängeln. Die Länge des Moleküls wird durch die Molmasse  $m$  beschrieben. Diese beiden Größen in Beziehung gesetzt, ergeben die Grundlage für die Umrechnung vom Relaxationszeitspektrum zur Molmassenverteilung. Kann dies nicht erfüllt werden,

z.B. weil  $K$  und  $\alpha$  nicht bestimmt werden können, ist eine Umrechnung mit den beschriebenen Modellen nicht möglich.

Gleichung 62 veranschaulicht diese Beziehung.

$$\tau(m) = K \cdot m^\alpha \quad (62)$$

Die Konstanten  $K$  und  $\alpha$  sind materialspezifisch und müssen für PP experimentell bestimmt werden, da es noch keine einheitlichen Standardwerte für teilkristalline Thermoplasten gibt (Maier et. al.,[12]).

Eine Erweiterung des Reptationmodells ist das Double-Reptationmodell. Es basiert zwar auf dem Reptationsmodell, berücksichtigt aber, dass auch die Röhre in Bewegung ist. Diese Bewegung wird durch Schwankungen der kürzeren Ketten verursacht. Durch diesen zusätzlichen Aspekt geht aus diesem Modell die quadratische Mischungsregel hervor:

$$\frac{G_{ent}(t)}{G_N^0} = \left( \int_{M_e}^{\infty} F^{\frac{1}{2}}(t, m) \frac{w(m)}{m} dm \right)^2 \quad (63)$$

Die Ergebnisse des Reptations- und des Double-Reptationsmodells konnten in einer verallgemeinerten Mischungsregel zusammengefasst werden. Diese Mischungsregel ist Grundlage zur Bestimmung der Molmassenverteilung aus rheologischen Daten:

$$\frac{G_{ent}(t)}{G_N^0} = \left( \int_{M_e}^{\infty} F^{\frac{1}{\beta}}(t, m) \frac{w(m)}{m} dm \right)^\beta \quad (64)$$

Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Größen ist Gleichung 64 durch den allgemeinen Mischungsparameter  $\beta$  ergänzt.

Im Folgenden werden die Integralkerne der Mischungsregel aufgelistet.

1. Tuminello Kern:

$$F_1(t, m) = 1 \text{ wenn } t < \tau(m) \text{ sonst } F_1(t, m) = 0 \quad (65)$$

2. Single-Exponential Kern:

$$F_2(t, m) = e^{\frac{-t}{\tau(m)}} \quad (66)$$



## 3. Doi Kern:

$$F_3(t, m) = \frac{8}{\pi^2} \sum_n \frac{e^{-m^2 / \tau(m)}}{n^2} \quad (67)$$

## 4. BSW Kern (Baumgärtel, Schausberger, Winter):

$$F_4(t, m) = \alpha \int_0^1 du \cdot u^{\alpha-1} \exp\left(-\frac{t}{\tau(m)}\right) \quad \text{mit} \quad \alpha = \sqrt{\frac{J_e^0 \cdot G_e^0}{J_e^0 \cdot G_e^0 - 1}} - 1 \quad (68)$$

## 5. Des Cloizeaux Kern:

$$F_5(t, m) = \left[ \frac{8}{\pi^2} \sum_n \frac{1}{n^2} \exp\left\{-n^2 \left[ \frac{t}{\tau(m)} + \frac{m}{12.5m_e} g\left(\frac{tm}{12.5m_e \tau(m)}\right) \right] \right\} \right]^2 \quad (69)$$

$J_e$  ist die Kriechnachgiebigkeit und muss experimentell bestimmt werden. In dieser Arbeit werden allerdings keine Kriechversuche durchgeführt. Daher können Kerne, welche die Kriechnachgiebigkeit bzw. den Kriechmodul beinhalten, nicht verwendet werden. Dies ist beim BSW Kern der Fall. Theoretisch können daher alle restlichen Kerne verwendet werden. Die unterschiedlichen Kerne haben alle ein unterschiedliches Relaxationsverhalten. Allerdings ist aus der Literatur bekannt, dass mit dem Single-Exponential Kern die präzisesten Ergebnisse erzielt wurden (Thimm W., [6]). Daher wird dieser Integralkern in dieser Arbeit verwendet (siehe Gleichung 66).

## 3 Experimentelles

### 3.1 Materialien

Tabelle 1 gibt eine Übersicht der 13 verwendeten Materialien, deren Polymertypen und deren Füllstoffgehalt.

*Tabelle 1: Übersicht der verwendeten Materialien*

	<b>Bezeichnung</b>	<b>Type</b>	<b>Füllstoff</b>
1	Material 1	LDPE	30 gw.% Talk
2	Material 2	LDPE	---
3	Material 3	LDPE	---
4	Material 4	HDPE	30 gw.% Talk
5	Material 5	PP	---
6	Material 6	PP	---
7	Material 7	PP	---
8	Material 8	PP	---
9	Material 9	PP	---
10	Material 10	PP/PE	18 gw.% Talk
11	Material 11	PP/PE	---
12	Material 12	PP/PS	---
13	Material 13	EAAC	---

### 3.2 Verwendete Geräte

Die Messungen wurden an den Geräten des Institutes für Kunststoffverarbeitung und des Institutes für Chemie der Kunststoffe an der Montanuniversität Leoben durchgeführt. Die Bearbeitung der rheologischen Daten erfolgte mit der Software Rheoplus/32 V3.21 der Fa. Anton Paar GmbH. Die Bestimmungen der Momassenverteilungen und der Molmassenmittelwerte mittels Gelpermeationschromatographie führte das Leibniz-Institute of Polymer Research Dresden durch. Die eingesetzte Methode zur Ermittlung der absoluten Molmasse war die Lichtstreuung. Bei der GPC-Messung erfolgte je nach Typ der Probe die Kalibrierung mit einem PE oder PP Standard. Die Proben wurden auf einer

Vakuumpresse des Institutes für Chemie der Kunststoffe verpresst. Die Oszillationsmessungen erfolgten an einem Rotationsviskosimeter des Institutes für Kunststoffverarbeitung. Tabelle 2 gibt eine Übersicht der verwendeten Geräte.

Tabelle 2: Geräteübersicht

Gerät	Bezeichnung
Vakuumpresse	Vakuumpresse 200 PV (Collin)
Rotationsviskosimeter	Physika MC501, Fa. Anton Paar

### 3.3 Messungen

Mit Hilfe der Vakuumpresse wurden Platten mit den Maßen 160x160x2 mm hergestellt. Die benötigte Granulatmenge errechnet sich über die Beziehung in Gleichung 70

$$m = \rho \cdot V . \quad (70)$$

Die abgewogene Menge wurde in einem Rahmenwerkzeug verteilt und mit den Einstellungen aus Tabelle 3 unter Vakuum gepresst.

Tabelle 3: Einstellungen der Vakuumpresse

Programmschritt	1	2	3	4	5
T (°C)	220	220	220	220	30
t (min)	1	1	2	2	14
p (bar)	1	10	50	130	180

Aus den 2 mm dicken Platten wurden dann mittels eines Stanzeisens Prüfkörper mit 25 mm Durchmesser herausgestanzt.

Um das Fließverhalten von Polymerschmelzen im Bereich der Nullviskosität bzw. des Übergangsbereichs zu beschreiben, wurde ein Rotationsviskosimeter verwendet. Der theoretisch mögliche zu messende Schergeschwindigkeitsbereich des Geräts liegt zwischen  $10^{-5}$  bis  $999 \text{ s}^{-1}$ . Kapitel 2.3 gibt eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus und der Ermittlung der rheologischen Größen durch mathematische Zusammenhänge.

Um die rheologischen Versuche für diese Arbeit durchzuführen, wurde das Rotationsviskosimeter Physika MC501 der Fa. Anton Paar GmbH verwendet. Bei

jedem Material erfolgte ein Amplituden-Test im stationären Modus. Dabei variierte die Drehzahl der angetriebenen unteren Platte. Gleichzeitig erfolgte die Messung der Normalkraft  $F_N$ , aus der sich die erste Normalspannungsdifferenz errechnen ließ. Ziel dieses Versuchs war die Bestimmung der maximalen Drehwinkelauslenkung, bei welcher noch der lineare VE-Bereich vorliegt. Die Deformationswerte aus diesen Tests wurden für die Frequenzmessungen herangezogen.

Für das Relaxationszeitspektrum, und in weiterer Folge für die Berechnung der Molmassenverteilung ist es von großer Bedeutung eine vollständige rheologische Messung aufzunehmen. Dabei gilt es als sehr wichtig, dass in der Viskositätskurve das Nullviskositätsniveau gut ausgebildet ist. Ebenfalls müssen die Speicher- und Verlustmodulkurven eine Steigung von zwei bzw. eins erreichen. Diese Kriterien der Modul- bzw. Viskositätskurven bilden sich erfahrungsgemäß erst bei niedrigen Frequenzen aus. Ab einem Kreisfrequenzbereich von  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  sind die Messungen sehr zeitintensiv. Daher ist die Wahl der Messtemperatur von großer Bedeutung, da durch die lange thermische Belastung das Material thermisch geschädigt wird.

Um diese Langzeitmessungen zu ermöglichen wurde eine Temperatur knapp über der Schmelzetemperatur gewählt. In Tabelle 4 sind die Prüftemperaturen der Langzeitmessung für jedes Material, sowie die vorgegebene maximale Deformation für den Frequency Sweep angegeben.

*Tabelle 4: Versuchsparameter für die Frequenzmessung*

Bezeichnung	Type	Füllstoff	Prüftemperatur (°C)	Frequency Sweep: max. Deformation (%)
Material 1	LDPE	30 gw.% Talk	140	2
Material 2	LDPE	---	130	2
Material 3	LDPE	---	120	2
Material 4	HDPE	30 gw.% Talk	120	5
Material 5	PP	---	160	2
Material 6	PP	---	180	2
Material 7	PP	---	160	2
Material 8	PP	---	180	2
Material 9	PP	---	200	2
Material10	PP/PE	18 gw.% Talk	180	1
Material 11	PP/PE	---	180	1
Material 12	PP/PS	---	190	2
Material 13	EAAC	---	140	2

Bei der Messmethode Frequency Sweep waren die Massetemperatur und die maximale Deformation konstant. Der Wert für die Deformation wurde zuvor aus dem Amplituden Sweep ermittelt. Die für diese Arbeit relevanten Ergebnisse waren die komplexe Viskosität und die Speicher- und Verlustmodulkurven in Abhängigkeit der Kreisfrequenz.

Für jedes Material wurden insgesamt drei Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die unterschiedlichen Messtemperaturen ermöglichen die Berechnung einer Masterkurve. Diese deckt einen größeren Frequenzbereich ab, welcher für die weiteren Berechnungen von großer Bedeutung ist.

## 3.4 Auswertungen und Berechnungen

Aus den vorhandenen gemessenen Kurven wurden mit Hilfe der Software Rheoplus/32 V3.21 der Firma Anton Paar GmbH die Größen ermittelt, welche für die Berechnung der Molmassenverteilung relevant sind.

### 3.4.1 Nullviskosität

Die Nullviskosität der Materialien kann mit den Auswertemethode „cross 1“ oder „carreau 1“ berechnet werden. Dabei wird die Gleichung nach Cross:

$$y = \frac{y_0 - y_{\text{inf}}}{1 + a \cdot x^p} + y_{\text{inf}} \quad (71)$$

bzw. nach Carreau:

$$y = \frac{y_0 - y_{\text{inf}}}{(1 + (a \cdot x)^2)^p} + y_{\text{inf}} \quad (72)$$

verwendet. Dabei entspricht die Eingangsgröße  $x$  der Kreisfrequenz  $\omega$  und  $y$  der Viskosität  $\eta$ . Die beiden Werte  $y_0$  und  $y_{\text{inf}}$  bilden die Grenzen für  $x$  nahe der Nullviskosität und nahe dem theoretischen Wert einer unendlichen Viskosität. Die Parameter  $a$  und  $p$  in Gleichung 71 sind Cross-Konstanten. In Gleichung 72 ist  $a$  die Carreau-Konstante und  $p$  der Carreau-Exponent.

### 3.4.2 Steigung der Speicher- und Verlustmodulkurve bei niedrigen Frequenzen

Um die Steigung der Modulkurven zu ermitteln, wurde die Auswertemethode „slope“ verwendet. Die Berechnung ist in Gleichung 73 dargestellt.

$$\Delta = \frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2} \quad (73)$$

Wird bei der Option Maßstab die Funktion 'Logarithmisch' gewählt, wird für die Berechnung  $x$  bzw.  $y$  durch den dekadischen Logarithmus  $\log(x)$  bzw.  $\log(y)$  ersetzt. In beiden Fällen gibt  $\Delta$  den Wert der Steigung an. Sie errechnet sich folglich durch die Wahl zweier beliebiger Punkte der Modulkurve. Punkt eins ist durch  $x_1$  und  $y_1$  definiert und Punkt zwei durch  $x_2$  und  $y_2$ . Das Verhältnis der positiven Differenz von den  $y$ -Werten zu der positiven Differenz der  $x$ -Werte ergibt die Steigung.

### 3.4.3 Masterkurve

Die Auswertemethode „master curve SN21003131“ erlaubt folgende drei Berechnungen:

- Umrechnung von Funktionen  $F(\omega)$  oder  $F(t)$  bei gegebenen Temperaturen in Funktionen  $F(\omega)$  oder  $F(t)$  bei einer anderen Temperatur über eine Masterkurve
- Berechnung der Temperatur-Zeit-Verschiebungsfaktoren  $a_T$  und  $b_T$  und einer Masterkurve aus den Funktionen  $F(\omega)$  oder  $F(t)$
- Berechnung von Funktionen  $F(\omega)$  oder  $F(t)$  für eine gegebene Zieltemperatur aus einer Masterkurve

Die Berechnung erfolgt über die Beziehung

$$F(\omega, T) = \frac{1}{b_T} \cdot F(\omega \cdot a_T, T_0). \quad (74)$$

Wobei  $T_0$  die Referenztemperatur und  $T$  die mittlere Temperatur der Eingangsdaten darstellen. Wie bereits in einem vorherigen Abschnitt erwähnt ist  $a_T$  der horizontale und  $b_T$  der vertikale Verschiebungsfaktor.  $F(\omega)$  und  $F(\omega, T)$  sind Funktionen der Kreisfrequenz  $\omega$  und der Temperatur  $T$ .

### 3.4.4 Plateaumodul $G_{N0}$

Die Berechnung des Plateaumoduls erfolgt über die Auswertemethode „Plateau Modulus  $G_{N0}$  SN21003131“ aus den Messwerten des Frequenz-Sweeps. Dabei ist

vorausgesetzt, dass der Verlustfaktor  $\delta$  ein ausgeprägtes Minimum aufweist. An der Stelle dieses Minimums bildet der zugehörige Schubmodul  $G^*$ , welcher eine Funktion der Kreisfrequenz  $\omega$  ist, den Wert für den Plateaumodul  $G_{N0}$ :

$$G_{N0} = |G^*(\omega)_{\delta_{\min}}|. \quad (75)$$

### 3.4.5 Berechnung des Relaxationszeitspektrums aus rheologischen Daten

Mit Hilfe der Auswertemethode „Cont. EPR Relax. Spektrum SN21003131“ kann aus den Viskositäts- und Modulkurven ein Relaxationszeitspektrum berechnet werden. Die Abkürzung EPR steht für „edge preserving regularization method“ und ist eine Regularisierung, welche eine bessere Abschätzung des Spektrums an den Enden erlaubt (Infodatei Rheoplus,[13]).

Die Berechnung erfolgt wie in den theoretischen Grundlagen auf Seite 21-24 beschrieben. Es sind mehrere Einstellungen für die Eingangs- und Ausgangsgrößen bzw. Parameter möglich. Bezüglich der Eingangsdaten kann der Speichermodul ( $G'(\omega)$ ) und der Verlustmodul ( $G''(\omega)$ ) getrennt oder zusammen verwendet werden. Eine weitere Eingangsgröße für die Berechnung stellt der Relaxationsmodul  $G(t)$  dar. Weiters lässt sich eine Ermittlung des Spektrums auch mit den Masterkurven dieser Moduli durchführen. Die Funktionen sind dann durch die Verschiebungsfaktoren  $a_T$  und  $b_T$  erweitert. Somit wird die Masterkurve aus den dynamischen Moduli mit  $G'(w \cdot a_T)/b_T$  bzw.  $G''(w \cdot a_T)/b_T$  beschrieben und analog gilt für die Masterkurve aus dem Relaxationsmodul  $G(t \cdot a_T)/b_T$ .

Die Ausgangsgrößen sind das kontinuierliche Relaxationszeitspektrum  $H(\lambda)$  und die mittlere Temperatur der Eingangsdaten  $T$ . In den Ergebnisdaten befindet sich auch der Vergleich der ursprünglichen Eingangsgrößen mit den Werten für die Eingangsgrößen, welche aus dem berechneten Spektrum rückgerechnet wurden. Daher können auch Fehlerwerte der Berechnung bestimmt werden. Eine weitere Ausgangsgröße ist die Relaxationszeit  $\lambda$ .

Die Einstellungsparameter legen fest welche Werte und Funktionen als Eingangsgrößen für die Berechnung herangezogen werden. Es ist möglich die dynamischen Moduli, den Relaxationsmodul oder die Masterkurven zu wählen. Durch die Einstellung „Automatisch“ werden die Berechnungsparameter so gewählt, dass in den meisten Fällen das beste Ergebnis erzielt wird. Mit der Einstellung „Manuell“ kann die Anzahl der Relaxationszeitwerte  $\lambda$  für  $H(\lambda)$  gewählt werden. Der maximal mögliche Wert ist 90. Weiters lässt sich auch ein Bereich der Relaxationszeitwerte  $\lambda$  festlegen. Dafür stehen die Einstellungen „Automatisch (Gauss-Glättung)“, „Automatisch (Kantenglättung)“ und „Automatisch (volles

Spektrum)“ zur Auswahl. Bei der Einstellung „Automatisch (Gauss-Glättung)“ wird der minimale und maximale  $\lambda$ -Wert aus dem minimalen und maximalen Wert von der Kreisfrequenz  $\omega$  bzw. der Zeit  $t$  in den Eingangsdaten so berechnet, dass gegenüber den Eingangsdaten eine starke Extrapolation nach unten und oben stattfindet. In der Methode „Automatisch (Kantenglättung)“ findet dagegen nur eine schwache Extrapolation des Spektrums nach unten und oben statt. Verwendet man die Einstellung „Automatisch (volles Spektrum)“ findet keine Extrapolation statt:

$$\lambda_{\min} = \frac{1}{\omega_{\max}} \text{ bzw. } \lambda_{\min} = t_{\min} \quad (76)$$

$$\lambda_{\max} = \frac{1}{\omega_{\min}} \text{ bzw. } \lambda_{\max} = t_{\max} \quad (77)$$

Der minimale und maximale Wert für  $\lambda$  kann auch manuell angegeben werden.

Der Regularisierungsparameter  $\alpha$  kann wahlweise automatisch bestimmt oder manuell vorgegeben werden. Der Wert von  $\alpha$  bestimmt die Empfindlichkeit des Berechnungsverfahrens. Dies bedeutet je kleiner  $\alpha$ , desto empfindlicher wird die Berechnung und desto detaillierter ist das Spektrum sichtbar. Dadurch treten aber auch mathematische Instabilitäten auf, die zu einem Schwingen des Spektrums führen. Je größer  $\alpha$  ist, desto stärker wird das Spektrum geglättet. Als Startwert für  $\alpha$  kann laut Literatur 0.001 verwendet werden.

Als Glättungsmethode steht die Funktion „Glättung mit kubischem Spline“ zur Verfügung. Aus der geglätteten Kurve wird dann das Relaxationzeitspektrum berechnet. Der im Parameter 'Bandbreite' angegebene Wert wird als maximal zulässige relative Abweichung der geglätteten Kurve von der Originalkurve verwendet. Eine Glättung ist vor allem zu empfehlen, wenn Masterkurven als Eingangsdaten verwendet werden (Infodatei Rheoplus,[13]).

### 3.4.6 Berechnung eines Relaxationszeitspektrums aus der Molmassenverteilung

Das Relaxationszeitspektrum wird mit der Methode „Inv. Cont. EPR Relax. Spectrum SN21003131“ berechnet. Die Berechnung erfolgt in zwei Teilen. In Teil eins der Rechnung werden die horizontalen und vertikalen Mischungsparameter ( $A(i)$  und  $B(i)$ ) bestimmt, um die Abhängigkeit der Gewichtung und der Relaxationszeiten zu beschreiben.



Die Ermittlung erfolgt in mehreren Schritten. Zuerst werden die Gewichtungen normiert:

$$\sum w_i = 1. \quad (78)$$

Dann folgt

$$a(i) = \frac{1}{M_i} \cdot \sum w(j)M(j)a(j)^{\frac{b}{b+c}} \quad (79)$$

wobei

$$a(i) = A(i)^{\frac{b+c}{bc}} \quad (80)$$

Die Konstanten b und c nehmen die Werte 1,4 und 3,4 an.

Die vertikalen Mischungsparameter B(i) werden über die Beziehung

$$B(i) = w(i) \left( 2 \left( 1 - \sum_{j=1}^i w_j \right) \right) + w_i \quad (81)$$

berechnet.

Dann erfolgt die Ermittlung aller Relaxationszeiten  $T_{i,m}$

$$\tau_{i,m} = A(i)\tau_i. \quad (82)$$

Im zweiten Teil wird mit Hilfe der bestimmten längsten Relaxationszeiten  $T_{i,m}$  und deren Stärken B(i) das Relaxationszeitspektrum in Enteglement Bereich bestimmt

$$H_{i,m}^{ent}(\tau) = B(i)n_e G_{N0} \frac{\left( \frac{\tau}{\tau_{i,m}} \right)^{n_e}}{1 - \left( \frac{\tau_e}{\tau_{i,m}} \right)^{n_e}} h\left( \frac{1-\tau}{\tau_{i,m}} \right). \quad (83)$$

Dabei ist  $H(T)$  das Relaxationszeitspektrum,  $n_e$  der Exponent des BSW-Exponentialgesetzes,  $T_{i,m}$  die Relaxationszeiten der Fraktionen in der Mischung und  $h\left( \frac{1-\tau}{\tau_{i,m}} \right)$  die Heaviside Funktion.

Das gesamte Entenglement Spektrum errechnet sich aus

$$H_{ent}(\tau) = \sum_{i=1}^n H_{i,m}^{ent}(\tau). \quad (84)$$

Im Glasbereich errechnet sich das Spektrum mit

$$H_{i,m}^{gl}(\tau) = B_i H_g \cdot \left( \frac{\tau}{\tau_e} \right)^{n_g} \cdot h \left( \frac{1-\tau}{\tau_{i,m}} \right) \quad (85)$$

zu

$$H_{gl}(\tau) = \sum_{i=1}^n H_{i,m}^{gl}(\tau). \quad (86)$$

Die Summe des Spektrums im Entenglement und im Glasbereich ergibt dann das gesamte Spektrum:

$$H(\tau) = H_{ent}(\tau) + H_{gl}(\tau) \quad (87)$$

### 3.4.7 Berechnung der Molmassenverteilung aus dem Relaxationzeitspektrum

Aus der Literatur ist bekannt, dass die besten Ergebnisse bei der Berechnung der Molmassenverteilung mit der Auswertemethode „MMD-Kernels  $H(\lambda) \rightarrow w_i(M_i)$  SN21003131“ erreicht wurden. Die Berechnung erfolgt nach der in Kapitel 2 angeführten Gleichung 64. Weiters ist ein Integralkern aus den fünf Hauptkernen, welche auf Seite 31 aufgelistet sind, zu wählen. Zusätzlich muss noch der Mischungsparameter  $\beta$  und der Regularisierungsparameter  $\alpha$  eingegeben werden. Der Regularisierungsparameter  $\alpha$  bestimmt die Empfindlichkeit der Berechnung. Je kleiner der Wert, desto mehr Details des MMD werden sichtbar. Es können jedoch mathematische Instabilitäten auftreten. Je größer der Wert, desto mehr wird die MMD-Kurve geglättet. Die Anzahl und Art der Parameter sind von der gewählten Kernel-Funktion abhängig. Für einige Materialien können diese Werte aus der vorhandenen Materialdatenbank entnommen werden.

## 4 Ergebnisse

Die in den „*Theoretischen Grundlagen*“ beschriebenen Modelle zur Bestimmung der Molmassenverteilung aus rheologischen Daten basieren auf Forschungen an amorphen Polymeren. Für teilkristalline Polymere sind diese Modelle nur begrenzt anwendbar, wenn bestimmte Kriterien aus den rheologischen Messungen klar ermittelbar sind, bzw. aus der GPC-Messung vorliegen. Wie in Gleichung 59 ersichtlich, ist es unabdingbar, dass bei den verwendeten Materialien die Nullviskosität bestimmt wird. Hierbei ist es sehr wichtig, dass das Nullviskositätsniveau vollständig ausgebildet ist. Weiters ist es erforderlich, dass die Messdaten der Speicher- und Verlustmodulkurven vollständig sind. Dies ist der Fall, wenn bei niedrigen Frequenzen der Speichermodul eine Steigung von zwei und der Verlustmodul eine Steigung von eins aufweist.

Die Relaxation einer einzelnen Molekülkette hängt sehr stark von der Molmassenverteilung der umliegenden Ketten ab. Das Relaxationsverhalten von eng und breit verteilten Polymeren ist sehr unterschiedlich. Materialien mit breiten Verteilungen haben ein beschleunigtes Relaxationsverhalten. Physikalisch kann dieses Verhalten erklärt werden, indem beim Durchschlängeln der Röhren die langen Verzweigungen der Ketten als Lösungsmittel fungieren und somit eine Beschleunigung simulieren und Verschlaufungen der Hauptkette ineffektiv werden. Dieser Umstand verfälscht die resultierenden Relaxationszeiten und somit das Spektrum. Bei linearen eng verteilten Polymeren tritt dieser Fall nicht ein. Daher ist ein weiteres Kriterium, dass ein nicht-lineares Polymer kurzketzig verzweigt sein muss, um eine Verfälschung des Relaxationszeitspektrums und in weiterer Folge der Molmassenverteilung gering zu halten.

Da ausführliche Informationen über die Morphologie der Materialien bezüglich Verzweigungsgrad und Kettenlänge von den Herstellern nicht vorliegen, wird in dieser Arbeit die Polydispersität herangezogen. Sie wurde bei der GPC-Analyse für jedes Material bestimmt und ist unter anderem ein Maß für die Verteilungsbreite eines Polymers (siehe Gleichung 5). Weiters kann mittels des Wertes der Polydispersität weitgehend auf die Kettenlänge und den Verzweigungsgrad geschlossen werden. Umso geringer der Wert der Polydispersität ist, umso enger ist die Verteilung und umso eher kann man auf kurze Nebenkettverzweigungen schließen. Dieser Zustand ist erstrebenswert für die Berechnung. Daher wird auch eine geringe Polydispersität eines Materials als Ausgangskriterium für die Ermittlung der Molmassenverteilung herangezogen. Weiters ist es auch von großer Bedeutung,

dass das Material einen Plateau-Modul ausbildet. Die Bestimmung erfolgt laut Gleichung 29. Ohne diesen Wert ist eine Berechnung ebenfalls unmöglich.

Tabelle 5 gibt eine Übersicht über die Ausgangskriterien, um eine Berechnung der MMV aus den rheologischen Daten zu ermöglichen.

*Tabelle 5: Übersicht der zu erfüllenden Kriterien, um eine Berechnung zu ermöglichen*

Kriterium 1	Nullviskosität
Kriterium 2	Speichermodulkurve $G'$ mit Steigung 2, Verlustmodulkurve $G''$ mit Steigung 1
Kriterium 3	geringe Polydispersität
Kriterium 4	Plateau-Modul

#### 4.1 Kriterium 1: Die Nullviskosität

Von allen 13 gemessenen Materialien wurde die Nullviskosität mit dem Cross- und dem Carreau-Ansatz bestimmt. Es stellte sich heraus, dass mit dem Cross-Ansatz (siehe Gleichung 71) die präziseren Ergebnisse erzielt werden können.

Alle gefüllten Polymere der 13 gemessenen Materialien weisen keine Nullviskosität auf. Ein möglicher Grund dafür ist, dass der Füllstoff Einfluss auf das Verhalten des Polymers im Schmelzzustand durch beispielsweise inhomogene Verteilung ausüben kann (Rheologie 2 Skript, [10]). Auch durch Vorscherung der Materialien konnte bei keiner Messung ein Plateau in der Viskositätskurve erreicht werden.

In Abbildung 21 sind drei gefüllte Materialien, welche keine Nullviskosität ausbilden, im Vergleich mit Material 9, einem PP, welches eine Nullviskosität ausbildet, dargestellt.

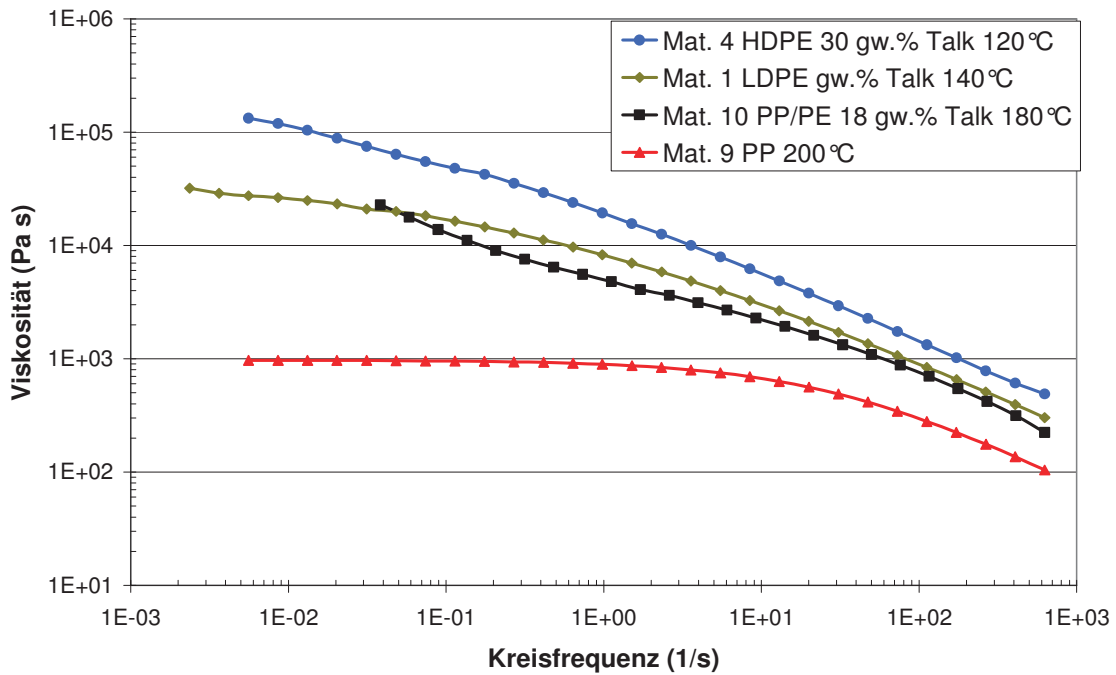


Abbildung 21: Vergleich der Viskositätskurven von Material 4, 1, 10, welche keine und 9, welches eine Nullviskosität ausbildet

Doch auch bei ungefüllten Materialien kann vorkommen, dass sich auf Grund von Additiven bei Homopolymeren im gemessenen Bereich keine Nullviskosität ausbildet. Wegen der Mischung zweier Homopolymere, welche spezifische Viskositäten aufweisen, zeigen auch Polymer-Blends kein Plateau in ihrer Viskositätskurve. In Abbildung 22 sind zwei PP-Materialien und ein PP/PS Blend dargestellt, welche kein Plateau ausbilden. Die Materialien werden wiederum mit Material 9 verglichen.

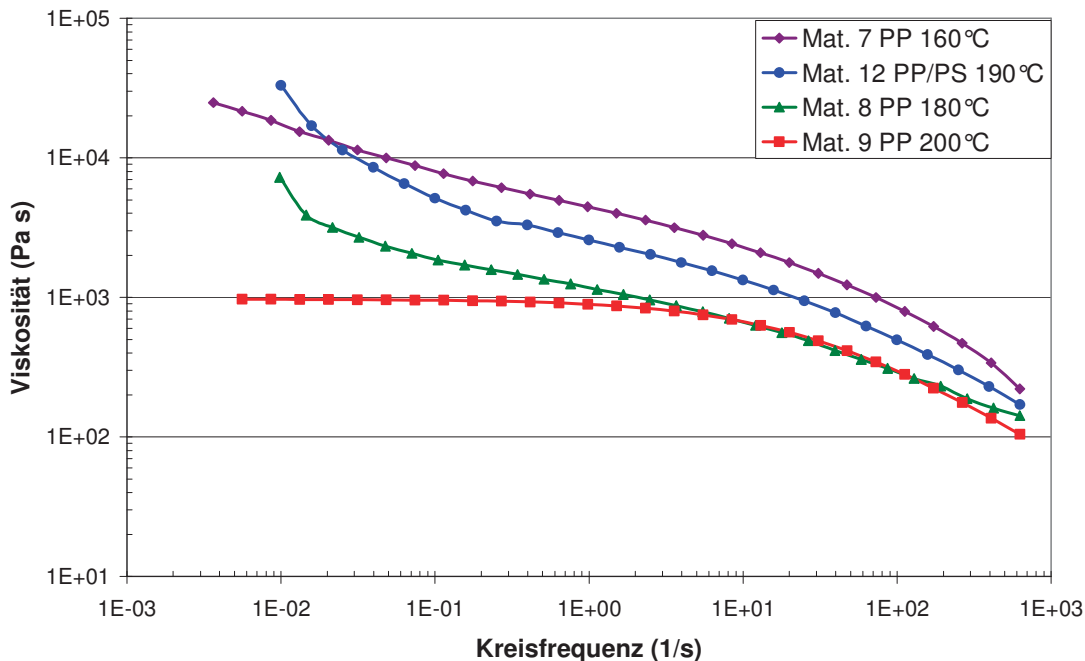


Abbildung 22: Vergleich der Viskositätskurven von Material 7, 8 und 12 mit Material 9

Die Materialien 2, 3, 5, 6, 9, 11 und 13 bilden eine Nullviskosität aus. Dies ist in Abbildung 23 und Abbildung 24 ersichtlich.

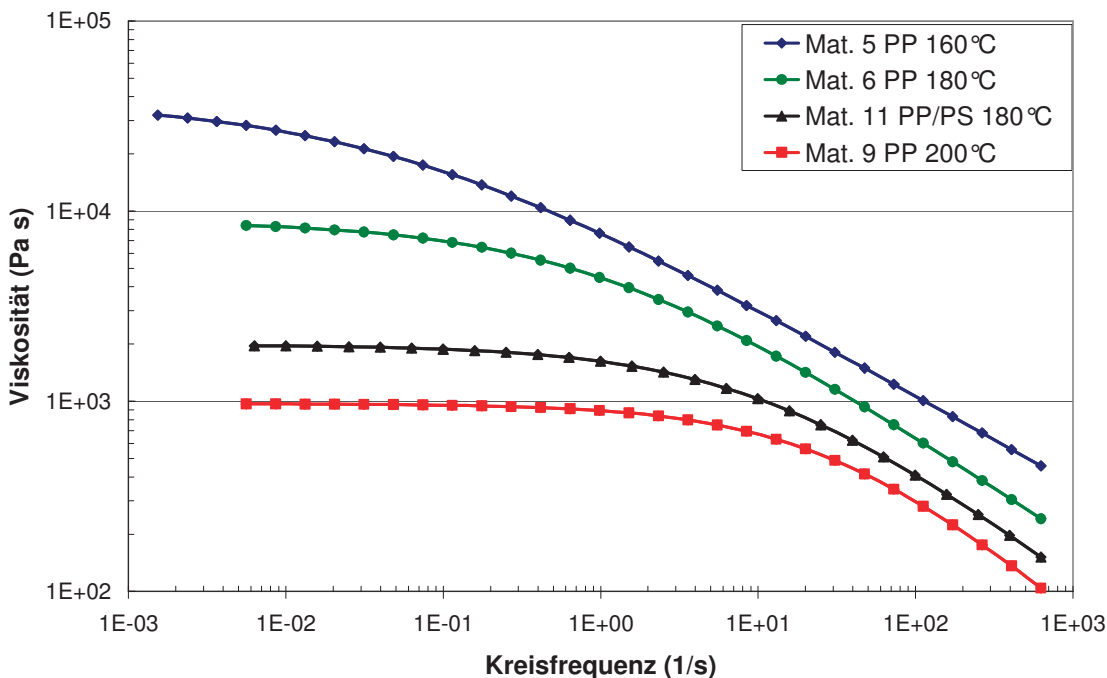


Abbildung 23: Viskositätskurven und Messtemperaturen der PP-Materialien 5, 6, 9 und 11, welche ein Nullviskositätsniveau ausbilden

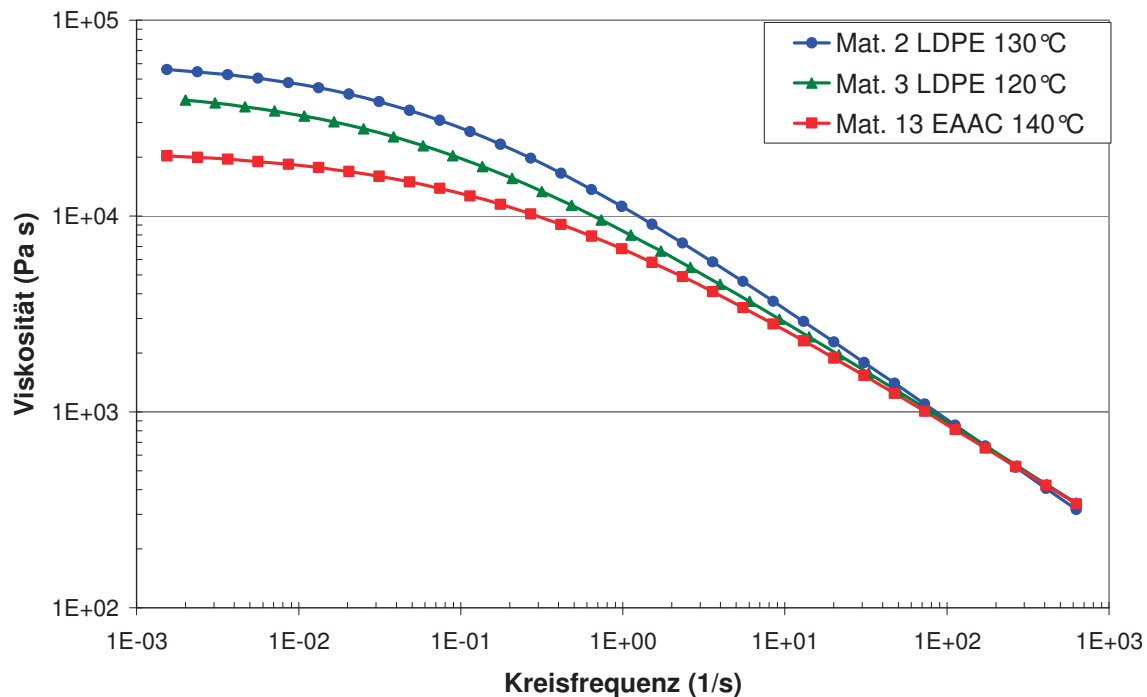


Abbildung 24: Viskositätskurven und Messtemperaturen der Materialien 2, 3 und 13, welche ein Nullviskositätsniveau ausbilden

Die Nullviskosität wurde mit Hilfe der Rheoplus-Software berechnet. Als Berechnungsmethode diente der in Gleichung 71 beschriebene Cross-Ansatz.

Auf Grund der thermischen Belastung bei den Langzeitmessungen wurden die Prüftemperaturen für jedes Material nahe dem jeweiligen Schmelzpunkt gewählt. Damit sollte ein thermischer Abbau verhindert werden. Trotz dieser Maßnahme konnte bei Material 7, 8 und 12 der Bereich der Nullviskosität nicht erreicht werden. Die Materialien 1, 4 und 10 bildeten wie erwartet auf Grund ihres enthaltenen Füllstoffes kein Nullviskositätsniveau in der Viskositätskurve aus.

Die berechneten Werte für die Nullviskosität und die Messtemperaturen sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6: Übersicht über die Nullviskositätswerte

Bezeichnung	Type	Füllstoff	Prüftemperatur (°C)	Nullviskosität (Pa*s)
Material 1	LDPE	30 gw.% Talk	140	x
Material 2	LDPE	---	130	61 934
Material 3	LDPE	---	120	45 651
Material 4	HDPE	30 gw.% Talk	120	x
Material 5	PP	---	160	38 189
Material 6	PP	---	180	8 877
Material 7	PP	---	160	x
Material 8	PP	---	180	x
Material 9	PP	---	200	971
Material10	PP/PE	18 gw.% Talk	180	x
Material 11	PP/PE	---	180	1 979
Material 12	PP/PS	---	190	x
Material 13	EAAC	---	140	21 848

## 4.2 Kriterium 2: Die Steigungen der Speicher- und Verlustmodulkurven

Die Berechnung des Relaxationszeitspektrums kann nur erfolgen, wenn die rheologischen Daten vollständig vorliegen. Dies ist gewährleistet, wenn das Material eine Nullviskosität ausbildet und die Speicher- und Verlustmodulkurven die Steigungen zwei bzw. eins erreichen. Aus den 13 Polymeren erreicht nur das Material 9 die erforderlichen Steigungen. In Abbildung 25 ist die Speichermodulkurve und die Verlustmodulkurve dargestellt. Es ist ersichtlich, dass der Bereich in dem die Speichermodulkurve die Steigung zwei und die Verlustmodulkurve die Steigung eins aufweist in der Messung erreicht wurde. Alle weiteren Speicher- und Verlustmodulkurven sind im Anhang angeführt.



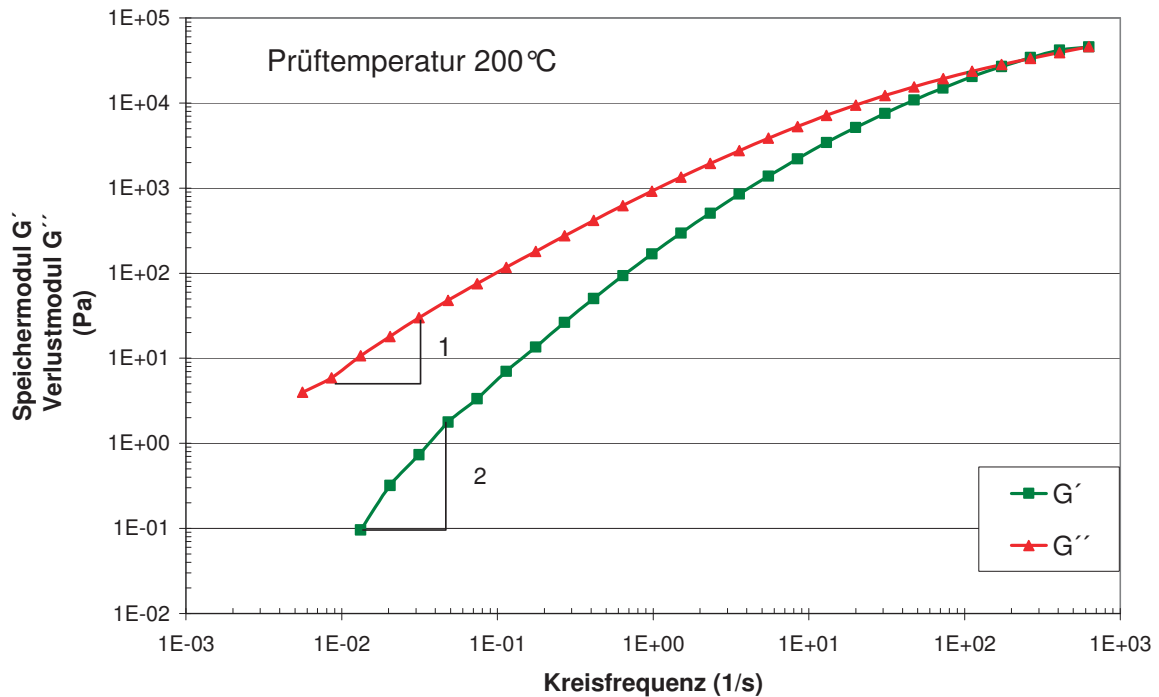


Abbildung 25: Material 9, ein PP, mit den erwünschten Steigungen 1 und 2

Die Werte der Steigungen der Materialien sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 7: Übersicht der Steigungen in Speicher und Verlustmodulkurve

Bezeichnung	Type	Füllstoff	Steigung $G'$	Steigung $G''$
Material 1	LDPE	30 gw.% Talk	1,2	0,8
Material 2	LDPE	---	1,3	0,8
Material 3	LDPE	---	1,5	0,9
Material 4	HDPE	30 gw.% Talk	1,2	0,8
Material 5	PP	---	1,4	0,9
Material 6	PP	---	1,7	1,1
Material 7	PP	---	0,8	0,6
Material 8	PP	---	0,5	0,8
<b>Material 9</b>	<b>PP</b>	<b>---</b>	<b>2,0</b>	<b>1,0</b>
Material10	PP/PE	18 gw.% Talk	0,7	0,6
Material 11	PP/PE	---	1,4	1,0
Material 12	PP/PS	---	0,7	0,8
Material 13	EAAC	---	1,3	0,9

Vergleicht man Material 8 und 9, zwei PP-Homopolymere, ist ersichtlich, dass das Material 8 annähernd den Wert eins für die Steigung des Verlustmoduls erreicht. Der Wert für die Steigung des Speichermoduls ist allerdings deutlich unter dem gewünschten. Dieser Trend ist auch bei anderen Materialien ersichtlich. Auf Grund der thermischen Belastung der Materialien bei den Langzeitmessungen war es teilweise nicht möglich in den linearen viskoelastischen Bereich der Speicher- und Verlustmodulkurve zu messen. Ab einer Kreisfrequenz von  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  degradierten die Materialien. Daher bildete sich kein linearer Verlauf in den Kurven aus und somit konnte eine Steigung von 1 bzw. 2 bei den meisten Materialien nicht erreicht werden.

### 4.3 Kriterium 3: Verteilungsbreite - Polydispersität

Bei einer eng verteilten Polymerprobe stellt sich die Polydispersität um den Wert größer eins ein. Bei breiten Verteilungen liegt der Wert der Polydispersität bei zwei. Aus der GPC-Analyse sind die Werte für die Polydispersität für jedes der 13 Materialien bekannt. Diese sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Polydispersitätswerte

Bezeichnung	Type	Füllstoff	Polydispersität $M_w/M_n$
Material 1	LDPE	30 gw.% Talk	2,6
Material 2	LDPE	---	3,2
Material 3	LDPE	---	3,7
Material 4	HDPE	30 gw.% Talk	3,0
Material 5	PP	---	1,9
Material 6	PP	---	1,9
Material 7	PP	---	2,1
Material 8	PP	---	2,2
Material 9	PP	---	1,9
Material10	PP/PE	18 gw.% Talk	1,9
Material 11	PP/PE	---	2,2
Material 12	PP/PS	---	1,3
Material 13	EAAC	---	1,5

Da von den Herstellern bezüglich der Morphologie der Materialien keine Informationen bekannt sind, kann nur aus den Werten der Polydispersität auf die Verteilungsbreite der Molmasse und den Verzweigungsgrad geschlossen werden.

Die hohen Polydispersitätswerte weisen somit auf eine breite Molmassenverteilung und auf einen langkettig verzweigten morphologischen Zustand hin.

Die Werte für das Gewichtsmittel  $M_w$  und das Zahlenmittel  $M_n$  aus der GPC-Analyse der 13 Materialien sind in Tabelle 9 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass das Gewichtsmittel bei den meisten Materialien sehr hoch im Vergleich zum Zahlenmittel ist.

*Tabelle 9: Werte für das Gewichtsmittel  $M_w$  und das Zahlenmittel  $M_n$  für alle 13 Materialien*

Bezeichnung	Type	Füllstoff	$M_w$ (g/mol)	$M_n$ (g/mol)
Material 1	LDPE	30 gw.% Talk	325 500	126 000
Material 2	LDPE	---	283 000	89 380
Material 3	LDPE	---	354 900	97 230
Material 4	HDPE	30 gw.% Talk	301 100	99 080
Material 5	PP	---	309 300	162 900
Material 6	PP	---	287 200	153100
Material 7	PP	---	237 200	112 800
Material 8	PP	---	193 000	88 850
Material 9	PP	---	189 700	99 360
Material10	PP/PE	18 gw.% Talk	206 200	118 200
Material 11	PP/PE	---	250 800	115 900
Material 12	PP/PS	---	3 451 000	2 684 000
Material 13	EAAC	---	75 450	49 270

#### 4.4 Kriterium 4: Plateaumodul

Die Werte für die Plateaumoduli  $G_{N0}$  sind in Tabelle 10 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass im gemessenen Frequenzbereich nur die Materialien 2, 5, 6, 7 und 11 ein Plateaumodul ausbilden. Die Werte werden aus den Langzeitmessungen ermittelt. Die Temperaturen wurden auf Grund der thermo-mechanischen Belastung des Materials bei den Messungen nahe der Schmelztemperatur gewählt. Die Lage des Plateaumoduls ist stark von der Messtemperatur, der Molmasse und der Struktur des Materials abhängig. Bei steigender Messtemperatur verschiebt sich die Lage des Plateaumoduls zu höheren Frequenzen. Die Messtemperatur war bei dieser Messung anhand der vorhin genannten Gründe vorgegeben. Es konnte auch wegen

der niedrigen Werte der Temperaturverschiebungsfaktoren die Kurve nicht in höhere Frequenzbereiche verschoben werden. Die Materialien 1, 3, 4, 8, 9, 10, 12 und 13 bildeten in diesem Bereich kein Plateau in ihren Modulkurven aus. Bei diesen Polymeren erreicht der Verlustfaktor kein Minimum und daher ist nach Gleichung 29 eine Bestimmung des Plateaumoduls in diesem Messbereich nicht möglich und in weiterer Folge auch keine Berechnung der Molmassenverteilung.

*Tabelle 10: Werte der Plateaumoduli*

Bezeichnung	Type	Füllstoff	Prüftemperatur (°C)	G <sub>No</sub> (Pa)
Material 1	LDPE	30 gw.% Talk	140	x
Material 2	LDPE	---	130	114 400
Material 3	LDPE	---	120	x
Material 4	HDPE	30 gw.% Talk	120	x
Material 5	PP	---	160	6 868
Material 6	PP	---	180	363 000
Material 7	PP	---	160	122 700
Material 8	PP	---	180	x
Material 9	PP	---	200	20 020
Material10	PP/PE	18 gw.% Talk	180	x
Material 11	PP/PE	---	180	57 190
Material 12	PP/PS	---	190	x
Material 13	EAAC	---	140	x

## 4.5 Analyse und Interpretation

Aus den Abschnitten 4.1 - 4.4 geht hervor, dass keines der 13 ausgesuchten Materialien alle Kriterien erfüllt. Daher sind Schwierigkeiten bei der Berechnung der Molmassenverteilung aus den rheologischen Daten bzw. bei der Rückrechnung der Moduli aus den GPC-Daten zu erwarten. Um die Problematik bzw. die möglichen Fehlerquellen zu veranschaulichen und aufzuzeigen, wird im Folgenden das Material 9 und das Material 8 durch diverse Vergleiche mit einem Referenzmaterial aus der Materialdatenbank der Software Rheoplus diskutiert. Bei diesen Vergleichen erfüllt das Material 9 die meisten der Kriterien und das Material 8 keines der erforderlichen Bedingungen. Bei allen drei Materialien handelt es sich um ein PP-Homopolymer.

## 4.6 Rheologische Messwerte

In den folgenden Abbildungen werden die rheologischen Messwerte der Materialien 8 und 9 mit den Werten des Referenzmaterials aus der Beispiel-Datei der Software Rheoplus verglichen. Die Werte des Referenzmaterials liegen bei einer Temperatur von 230°C vor. Um einen direkten Vergleich möglich zu machen, werden auch die Kurven der Materialien 8 und 9 mittels der Zeit-Temperatur-Verschiebung auf eine Masterkurve mit der Referenztemperatur von 230°C verschoben. Es ist zu erkennen, dass das Referenzmaterial einen breiteren Frequenzbereich abdeckt, als die gemessenen Materialien. Doch wie bereits erwähnt, ist eine Messung hin zu niedrigeren Frequenzen bei diesen Materialien auf Grund der thermischen Belastung und des daraus resultierenden thermisch oxidierenden Abbaus bereits ausgereizt. Wegen der niedrigen Werte der Verschiebungsfaktoren  $a_T$  und  $b_T$ , welche ebenfalls materialspezifisch sind, ist dieser Bereich auch mittels der Verschiebung der Masterkurve zu niedrigen Frequenzen nicht zu erreichen. In Abbildung 26 sind die Viskositätskurven der drei Materialien dargestellt.

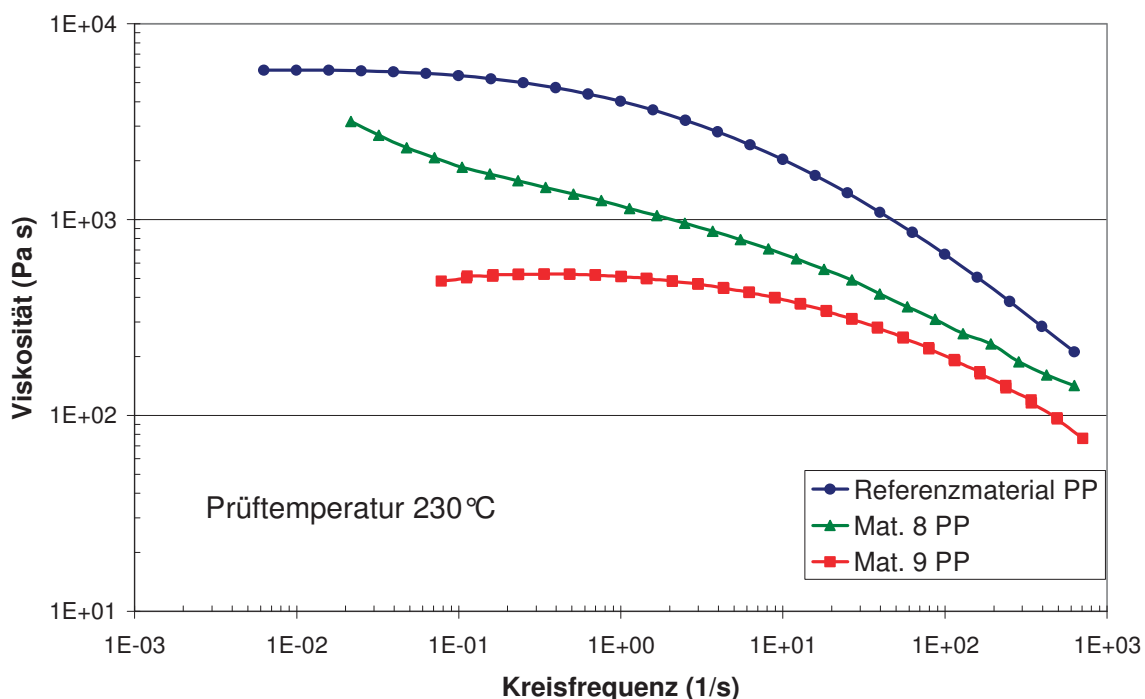


Abbildung 26: Vergleich der Viskositätskurven der Materialien 8 und 9 mit dem Referenzmaterial der Rheoplus Beispiel-Datei

Es ist deutlich ersichtlich, dass das Referenzmaterial und das Material 9 ein Nullviskositätsplateau ausbilden. Im Vergleich dazu steigt die Viskositätskurve des

Material 8 steigt an und bildet kein Plateau aus. Ähnlich wie bei den Viskositätskurven verhalten sich auch die Verläufe der Speichermodulkurven im Hinblick auf das zu erfüllende Kriterium. Bei Material 9 und dem Referenzmaterial erreichen die Kurven bei niedrigeren Frequenzen eine Steigung von zwei. Das Material 8 hingegen weist einen immer flacher werdenden Kurvenverlauf zu niedrigeren Frequenzen hin auf. Dies ist in Abbildung 27 dargestellt.

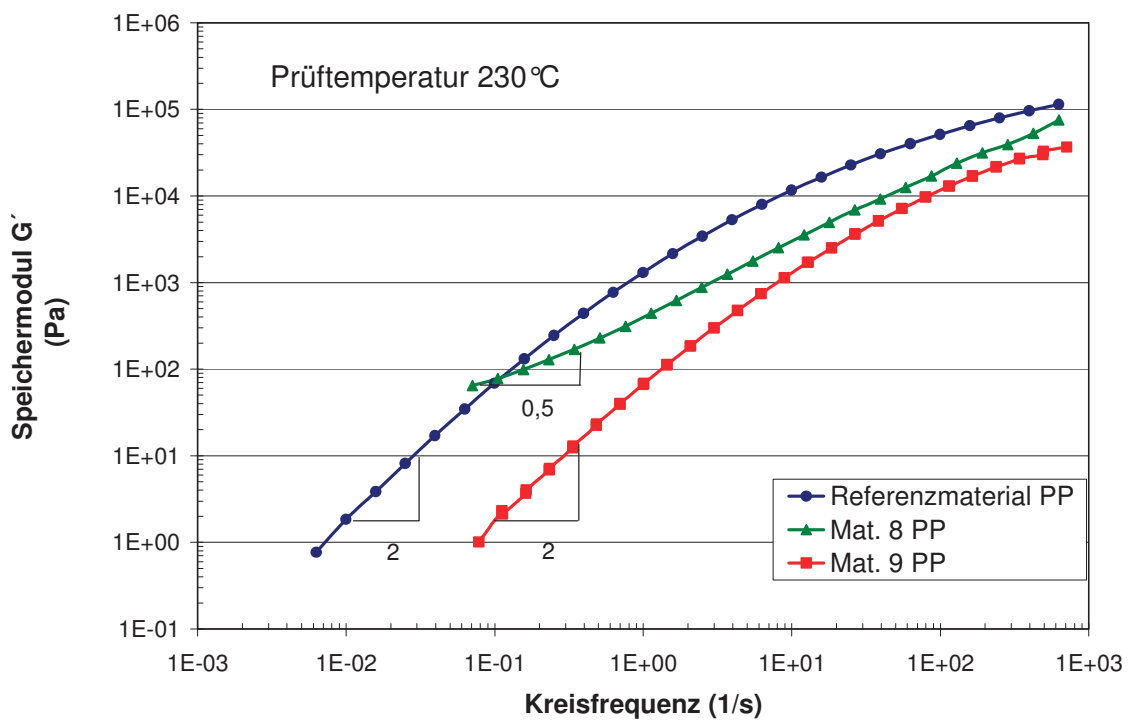


Abbildung 27: Vergleich der Speichermodulkurven der Materialien 8 und 9 mit dem Referenzmaterial der Rheoplus Beispiel-Datei

In Abbildung 28 sind die Verläufe der Verlustmoduli abgebildet.

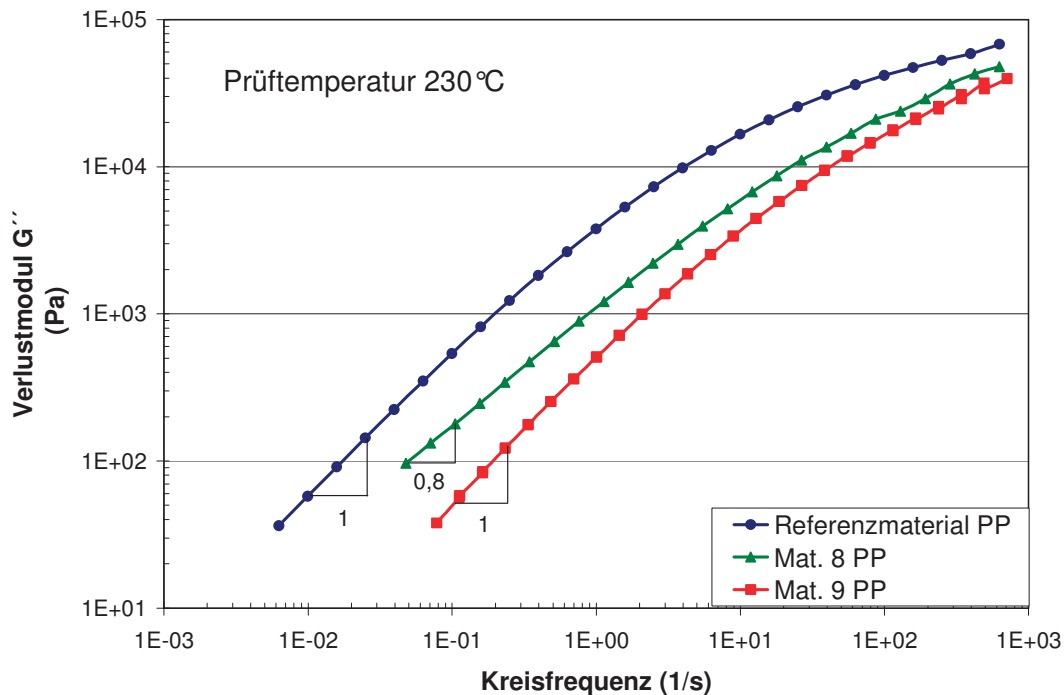


Abbildung 28: Vergleich der Verlustmodulkurven der Materialien 8 und 9 mit dem Referenzmaterial der Rheopus Beispiel-Datei

Auch bei den Verlustmodulkurven setzt sich analog zu den Viskositäts- und Speichermodulkurven der unterschiedliche Verlauf von Material 8 fort. Bei hohen Frequenzen zeigen sich die Verläufe ähnlich, doch hin zu niedrigeren Kreisfrequenzen ist wiederum ein flacher Verlauf des Verlustmoduls von Material 8 ersichtlich. Das Referenzmaterial und das Material 9 nähern sich dem Wert der Steigung eins und erreichen diesen bei niedrigen Frequenzen.

#### 4.7 Berechnung des Relaxationszeitspektrum aus rheologischen Daten

Bei der Berechnung des Relaxationszeitspektrums aus rheologischen Daten ist zu beachten, dass ein „Standardfehler“ bei der Bestimmung des Spektrums vorliegt. Dieser ist auf Grund der Parameter in den Modellen und der Morphologie teilkristalliner Materialien bekannt und kann insbesondere an den Rändern des Spektrums groß werden (Thimm W.,[6]).

Auf Grund von Kristallisationseffekten ist bei den teilkristallinen Materialien das Spektrum nicht über den ganzen Molekulargewichtsbereich zugänglich. Der Bereich des Rouse Spektrums (Glasbereich) kann wegen der eintretenden Kristallisation nicht erreicht werden und somit kann die Berechnung nur mit dem terminalen

Fließbereich (Verschlaufungsbereich) durchgeführt werden. Bei den Materialien 8 und 9 liegt eine zusätzliche Einschränkung durch das Datendefizit in den rheologischen Messwerten vor. Der Grund für diese Einschränkung war der Abbau der Materialien durch die thermische und mechanische Belastung während der Langzeitmessungen. Der prinzipielle Verlauf der Spektren ist allerdings ähnlich und typisch für breit verteilte ( $M_w/M_n \sim 2$ ) Polymere. Die üblichen Verläufe von Polymeren mit einer Polydispersität von zwei weisen keine auffälligen Strukturen, wie etwa Peaks oder Plateaus in ihren Spektren auf, wie es im Gegensatz dazu bei eng verteilten Polymeren ( $M_w/M_n \sim 1$ ) der Fall ist.

Auf Grund der Tatsache, dass die Frequenzen im Messbereich ungefähr invers zu den Relaxationszeiten sind, deckt auch in diesem Vergleich das Referenzmaterial einen breiteren Frequenzbereich ab. Bei den Materialien 8 und 9 ist dies nicht der Fall.

In Abbildung 29 werden die Materialien 8 und 9 wiederum mit dem Referenzmaterial der Beispieldatei verglichen.

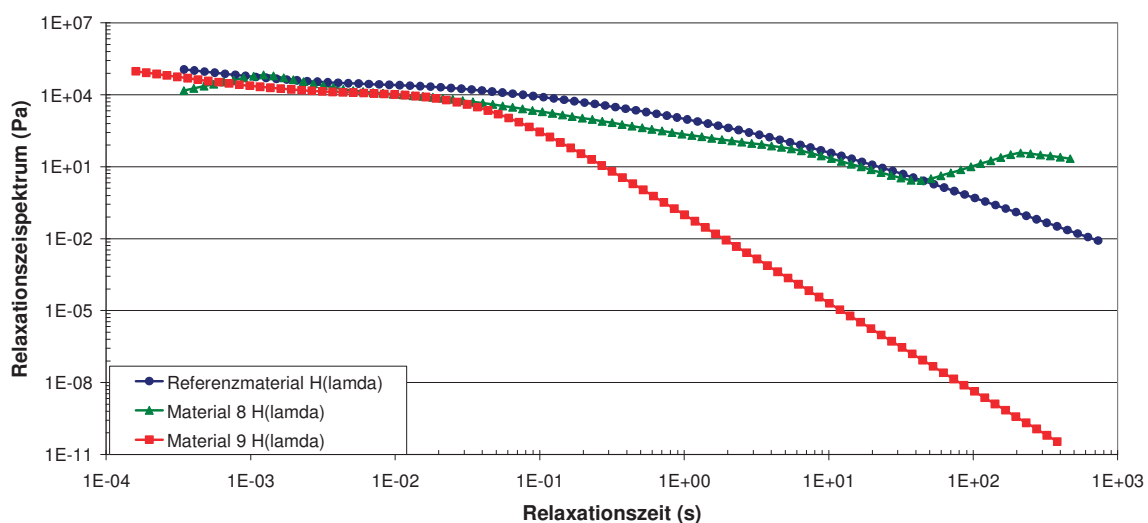


Abbildung 29: Vergleich des Relaxationszeitspektrums vom Referenzmaterial mit Material 9 und Material 8

Das Material 9 weist verglichen mit dem Referenzmaterial in den ersten drei Dekaden der Relaxationszeit eine große Ähnlichkeit im Verlauf und im Niveau der Spektren auf. Dieses Verhalten zeigt sich auch in den Verläufen von Speicher- und Verlustmodul, wo die Kurven in den Dekaden der höheren Frequenzen sehr ähnlich verlaufen. Ab einer Relaxationszeit von 0,1 s beginnt das Spektrum von Material 9 sehr stark abzufallen. Das Referenzmaterial zeigt ab diesem Punkt auch einen Abfall in der Kurve, allerdings mit einer geringeren Steigung. Bei beiden Materialien



ergeben sich, typisch für breit verteilte teilkristalline Materialien, keine Auffälligkeiten wie beispielsweise Peaks. Material 8 hingegen zeigt starke Schwankungen im Spektrum im Bereich niedriger Relaxationszeiten. In den mittleren Dekaden ist der Verlauf ähnlich wie der des Referenzmaterials. Auch das Niveau der Kurve befindet sich in einem ähnlichen Bereich. Ab einer Relaxationszeit von etwa 50 s beginnt eine Steigung im Verlauf der Kurve. Dies spiegelt den Anstieg der Speicher- und Verlustmodulkurven bei niedrigen Frequenzen wieder. Im Gegensatz zu den anderen beiden PP-Materialien bildet Material 8 einen Maximum-Peak bei 0,001 s, ein Minimum bei 70 s und noch einen Maximum-Peak bei 300 s aus. Dieses Verhalten ist sehr untypisch für ein breit verteiltes teilkristallines Polymer.

Die Auswirkungen dieses „unruhigen Kurvenverlaufs“ sind deutlich im nächsten Diagramm zu sehen. In Abbildung 30 sind die Verteilungen des Relaxationszeitspektrums aller drei zu vergleichenden Materialien dargestellt.

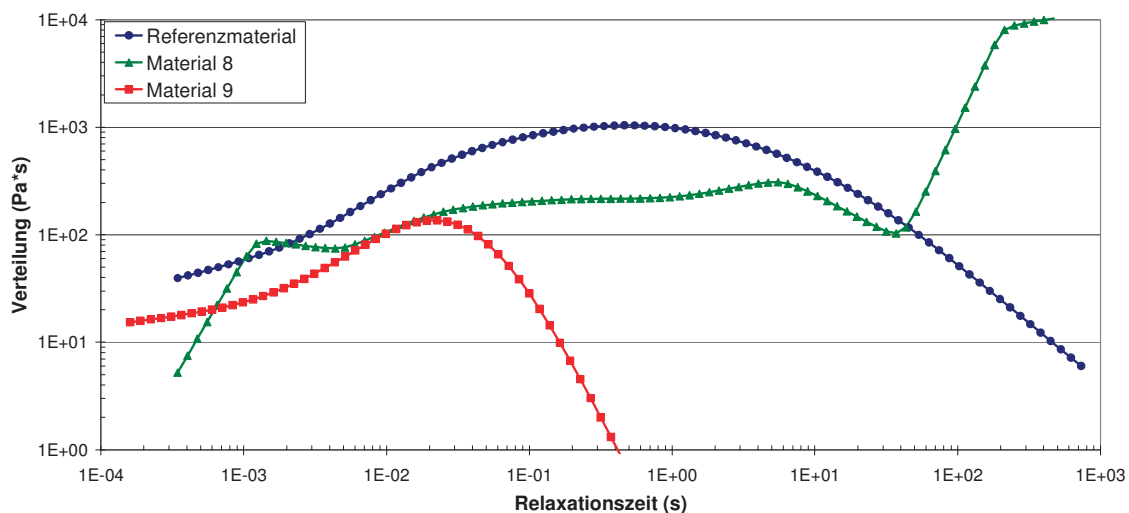


Abbildung 30: Vergleich der Verteilung des Relaxationszeitspektrums zwischen dem Referenzmaterial, Material 9 und Material 8

Der Vergleich der Verteilungen von Material 9 mit dem Referenzmaterial zeigt große Ähnlichkeit im Verlauf der Kurven bei niedrigen Relaxationszeiten. Das Maximum von Material 9 stellt sich bei einer Relaxationszeit von ca. 0,05 s ein. Danach beginnt die Verteilung abzufallen, während das Referenzmaterial weiter ansteigt, bis es bei ca. 0,8 s sein Maximum erreicht. Dieser Abfall hin zu höheren Relaxationszeiten lässt sich auf das Datendefizit bei niedrigen Frequenzen in den Modulkurven zurückführen, da sich die Kreisfrequenz in den rheologischen Daten invers zu den berechneten Relaxationszeiten verhält. Der Grund für das Defizit in niedrigen Frequenzbereichen ist die thermische Belastung des Materials bei langen Messungen. Im Gegensatz zum Referenzmaterial und Material 9 weist Material 8

kein eindeutiges Maximum in seiner Verteilung auf. Auch sonst sind keine Ähnlichkeiten im Kurvenverlauf festzustellen. Nach einem starken Anstieg bei niedrigen Relaxationszeiten fällt der Kurvenverlauf bei ca. 0,008 s auf ein Minimum. Nach einer kurzen Steigung verläuft die Verteilung flach, bis sie erneut abfällt und bei ca. 80 s ein Minimum ausbildet. Danach steigt sie stark an. Wie schon bei den Verläufen der Moduli, der Viskosität und des Relaxationszeitspektrums, ergeben sich auch in der Verteilung des Spektrums starke Unterschiede zum Referenzmaterial und Material 9.

#### 4.8 Berechnung der Molmassenverteilung aus dem Relaxationszeitspektrum

Im Folgenden werden die berechneten Molmassenverteilungen der Materialien 8 und 9 mit den Verteilungen der GPC-Analyse verglichen, da diese als Referenz herangezogen wird. Aus den Daten der bisher verwendeten Masterkurven der Materialien 8 und 9 errechnet sich mit Hilfe der Software Rheoplus und dem dazugehörigen Programm die Molmassenverteilung. Es ist zu erwarten, dass der Kurvenverlauf des Materials 8 auf Grund der nicht erfüllten Basiskriterien nur wenig Ähnlichkeit mit den Kurvenverläufen der beiden anderen Materialien aufweist. Das Material 9 und das Referenzmaterial sollten keine großen Abweichungen im prinzipiellen Verlauf der Verteilung aufweisen. Abbildung 31 zeigt den Vergleich der berechneten Molmassenverteilungen des Standardmaterials mit den Materialien 8 und 9.

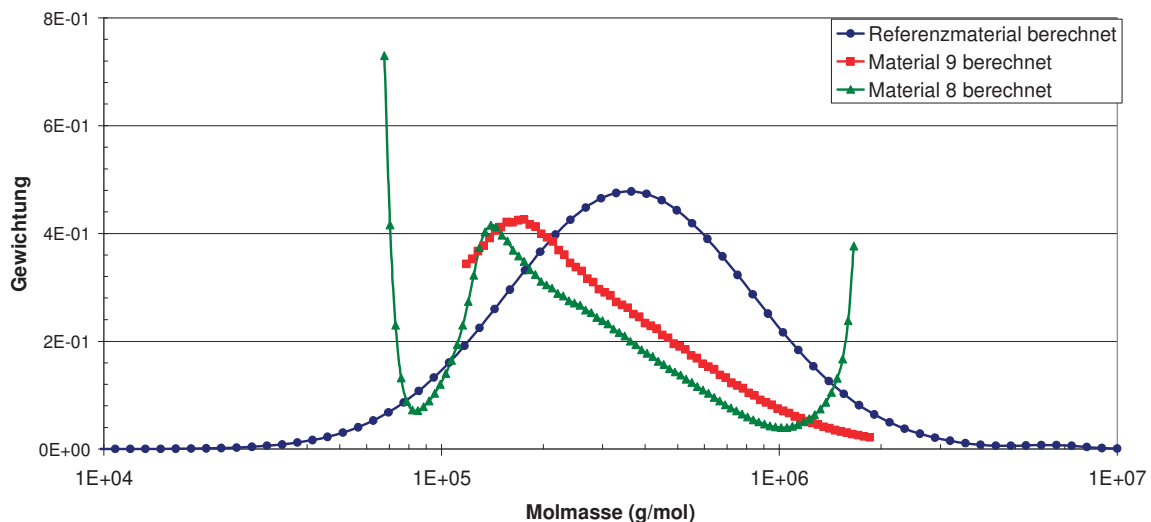


Abbildung 31 : Vergleich der berechneten Molmassenverteilungen des Referenzmaterials, des Materials 8 und 9

Da jedes dieser drei Polymere auf Grund der Herstellung und der Additive eine andere Molmassenverteilung aufweist, sollen in diesem Diagramm die Kurven nicht hinsichtlich ihrer Verläufe, Niveaus und Positionen verglichen werden, sondern im Hinblick auf die Vollständigkeit und mögliche Auswirkungen von Berechnungsfehlern.

Wie schon in Abbildung 30 ersichtlich war, weist das Material 8 ab Relaxationszeiten von 0,01 s ein Defizit in den Daten auf. Der Grund dafür liegt darin, dass wegen der hohen thermischen Belastung während der Langzeitmessungen nicht in Frequenzbereiche unter  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  gemessen werden konnte. Dieses Datendefizit ist auch in der Molmassenverteilung ersichtlich. In der Molmassenverteilung von Material 9 ist anfangs ein Defizit ersichtlich. Ab einer Molmasse von  $10^5 \text{ g/mol}$  ist aber eine gut ausgeprägte Verteilung sichtbar. Material 8 hingegen weist wie erwartet verglichen mit den beiden anderen Materialien eine starke Abweichung in seiner Verteilung auf und hat wenig Ähnlichkeit mit der Form der beiden anderen Verteilungen. Der Grund dafür liegt darin, dass dieses Material keines der Basiskriterien für die Umrechnung erfüllt.

Im Folgenden werden die berechneten Kurven von Material 8 und 9 mit den Referenzkurven aus der GPC-Analyse verglichen. Aus den vorherigen Vergleichen ist ersichtlich, dass auf Grund eines Datendefizits und des sogenannten „Standardfehlers“ auch eine Abweichung zu den Verläufen der GPC-Analyse zu erwarten ist.

Die aus der GPC-Analyse und mittels Rheoplus berechnete Molmassenverteilung von Material 9 sind in Abbildung 32 ersichtlich.

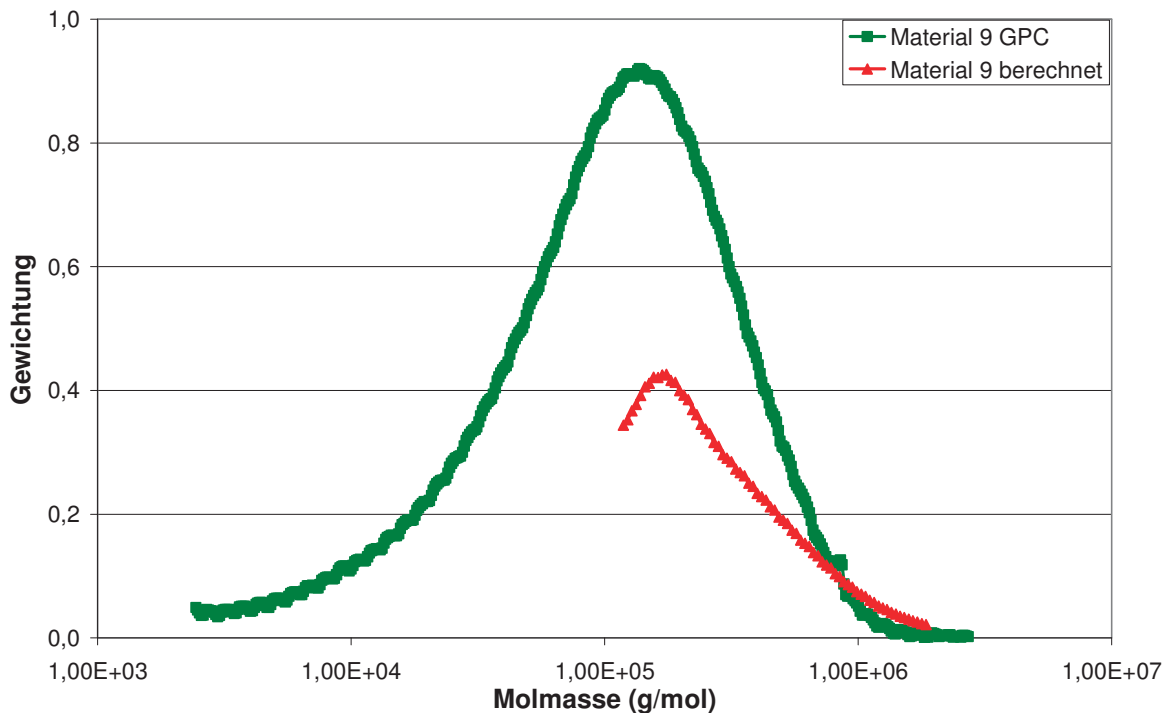


Abbildung 32: Vergleich der Molmassenverteilungen aus der GPC-Analyse mit der berechneten Molmassenverteilung von Material 9

Die Gewichte zwischen den beiden Peaks stimmen gut überein und auch im Bereich höherer Molmassen gleichen sich die Verläufe. Weiters ist auch die Breite der Verteilung ähnlich. Der Unterschied der Niveaus der Kurven lässt sich auf die materialspezifischen Konstanten  $K$  und  $\alpha$  zurückführen, welche nicht vorliegen und in diesem Fall nicht experimentell bestimmbar sind (Experimentelle Bestimmung siehe Maier et.al. [12]).

Größere Unterschiede ergeben sich im Vergleich der berechneten Molmassenverteilung von Material 8 mit der Verteilung, welche sich aus der GPC-Analyse ergibt. Doch abgesehen von den großen Schwankungen in den Randbereichen der Verteilung, kann eine Ähnlichkeit in der Position des Peaks festgestellt werden. Allerdings stellt sich gleich nach Erreichen des Maximums ein steiler Abfall der berechneten Verteilung ein. Abbildung 33 zeigt den Vergleich der berechneten Molmassenverteilung und der Verteilung aus der GPC-Analyse.

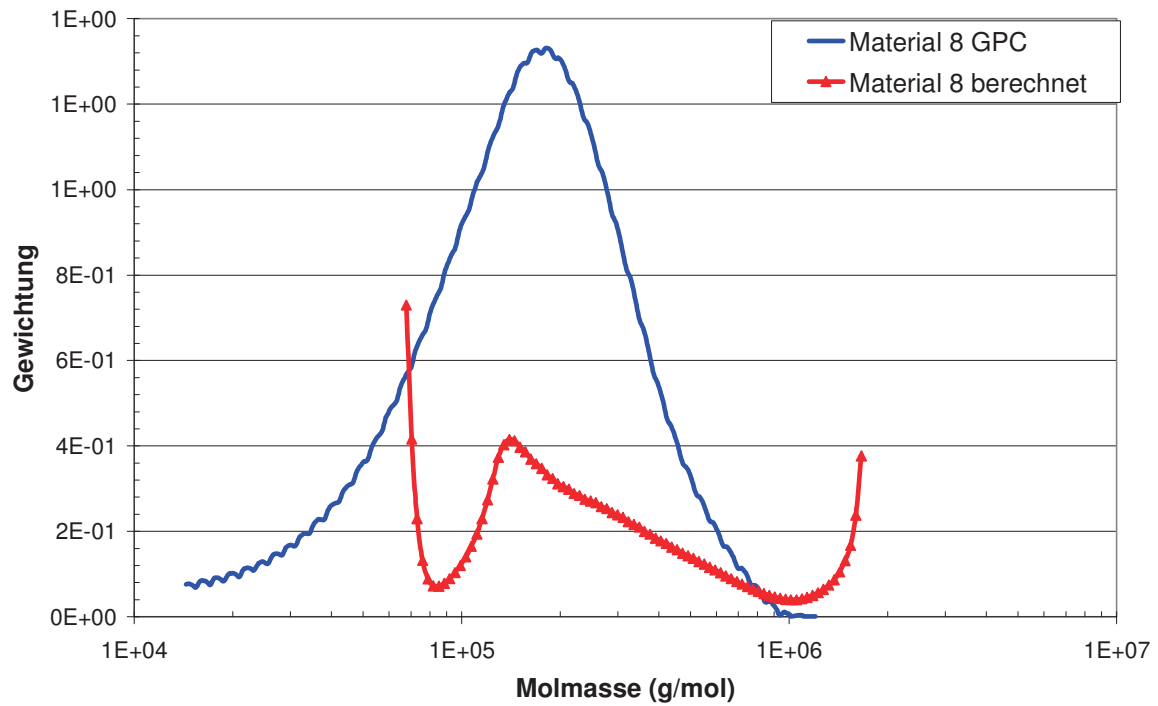


Abbildung 33 : Vergleich der Molmassenverteilungen aus der GPC-Analyse mit der berechneten Molmassenverteilung von Material 8

In Tabelle 11 sind die Molmassenmittelwerte aus der Berechnung und aus der GPC-Analyse der Materialien 8 und 9 gegenübergestellt.

Tabelle 11: Vergleich der berechneten Werte mittels Rheoplus mit denen der GPC-Analyse von Material 8 und 9

	Berechnet mit Rheoplus		GPC-Analyse		Abweichung der Werte (%)	
	Material 8	Material 9	Material 8	Material 9	Material 8	Material 9
$M_n$ (g/mol)	110300	123300	88850	99360	24,1	24,1
$M_w$ (g/mol)	339700	242900	193000	189700	76,0	28,0
$M_z$ (g/mol)	1035000	521600	766900	426300	35,0	22,4
<b>P</b>	3,08	1,97	2,17	1,91	41,9	3,1
<b>Parametereinstellungen des Integralkerns bei der Berechnung</b>						
$\beta$	3,84	3,84	x	x	x	x
<b>k</b>	8E-21	8E-21	x	x	x	x
$\alpha$	3,49	3,49	x	x	x	x

Aus Tabelle 11 ist ersichtlich, dass die berechneten Molmassenmittelwerte generell einen höheren Wert annehmen, als die Werte aus der GPC-Analyse. Die berechneten Werte für Material 8 weichen sehr stark von den GPC-Werten ab. Das Zahlenmittel, das Gewichtsmittel und das Zentrifugenmittel von Material 9 weichen ebenfalls voneinander ab. Die Polydispersität der beiden Verteilungen ist gleich. Dies war auch schon in Abbildung 32 ersichtlich. Die Abweichung für das Gewichtsmittel liegt bei Material 8 bei 76%. Diese extrem starken Abweichungen waren zu erwarten, da dieses Material keine der Ausgangskriterien erfüllt. Die Abweichungen der berechneten zu den gemessenen Werten von Material 9 lassen sich durch den Standardrechenfehler, welcher bei allen teilkristallinen Polymeren auftritt, erklären.

#### 4.9 Berechnung des Relaxationszeitspektrums aus den Werten der GPC-Analyse

Im Folgenden soll nun die Berechnung des Relaxationszeitspektrums und der Moduli aus der GPC-Messung diskutiert werden. Für die Rückrechnung sind mehrere Parameter erforderlich. Die materialspezifischen Parameter wie der Plateaumodul und die Entanglement Molmasse können aus den rheologischen Daten ermittelt werden. Die Entanglement-Relaxationszeit wird vom Programm ermittelt. Für die

minimale und maximale Relaxationszeit sind die Standardeinstellungen aus der Materialdatenbank der Software Rheoplus gewählt worden. Der BSW-Exponent, der CW-Exponent und der CW-Spektrum-Parameter stammen aus der Materialdatenbank der Rheoplus-Software. Dies sind allerdings nur Näherungswerte, da zum momentanen Zeitpunkt keine generell anwendbaren Werte für teilkristalline Polymere vorliegen. Tabelle 12 gibt eine Übersicht der verwendeten Parameter für die Berechnung des Relaxationszeitspektrums aus den Werten der GPC-Analyse von Material 8 und 9.

*Tabelle 12: Übersicht der verwendeten Parameter für die Berechnung des Relaxationszeitspektrums für Material 8 und 9*

<b>Parameter</b>	<b>Kürzel und Einheit</b>	<b>Material 8</b>	<b>Material 9</b>
Minimale Relaxationszeit	$\lambda_{\min}$ (s)	$10^{-5}$	$10^{-5}$
Maximale Relaxationszeit	$\lambda_{\max}$ (s)	$10^5$	$10^5$
Entanglement-Molmasse	$M_e$ (g/mol)	2 951	199
Entanglement-Relaxationszeit	$\lambda_e$ (s)	$8,9^{-3}$	$5,62^{-5}$
BSW-Exponent	$\eta_e$	0,23	0,25
Plateau-Modul	$G_{N0}$ (Pa)	758 580	126 300
CW-Exponent	$\eta_g$	-0,9	-0,67
CW-Spektrum-Parameter	$H_g$ (Pa)	24 547	134 896

Um diese Problematik, die sich durch diese angenäherten Werte ergibt, veranschaulichen zu können wird in Abbildung 34 das Relaxationszeitspektrum von Material 9 dargestellt.

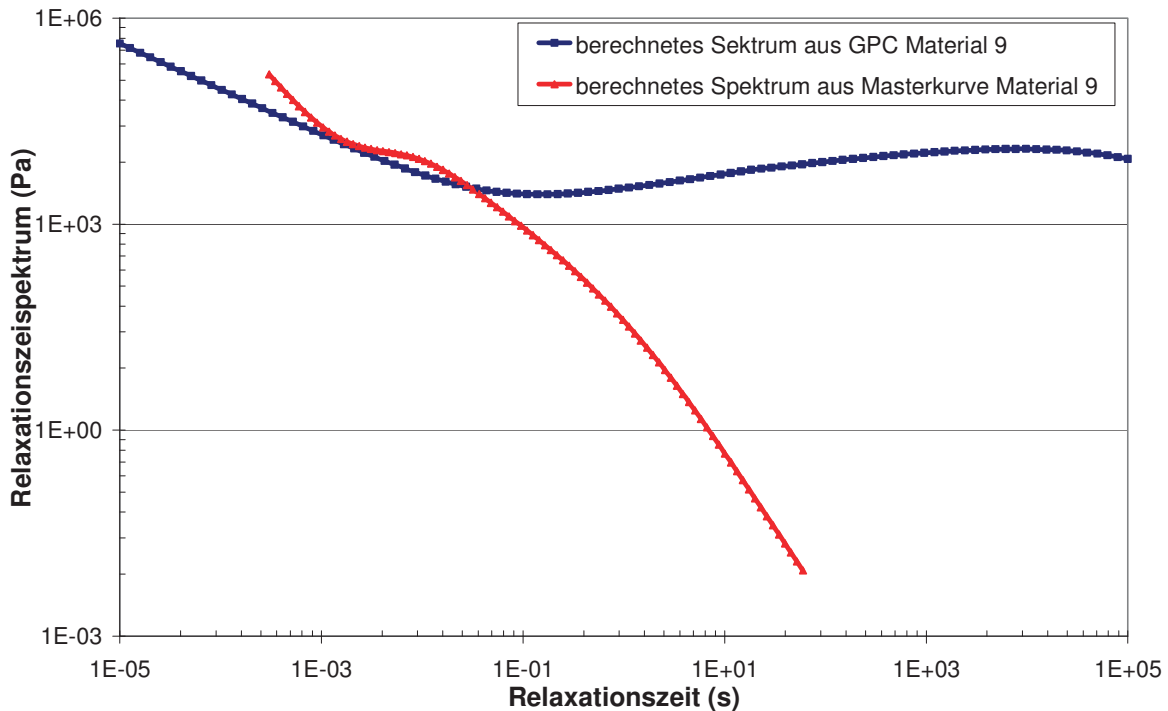


Abbildung 34: Vergleich der berechneten Relaxationszeitspektren aus der GPC-Analyse und den rheologischen Daten von Material 9

Die blaue Kurve zeigt das mittels Rheoplus aus der Molmassenverteilung der GPC-Analyse berechnete Spektrum. Die rote Kurve ist die aus den rheologischen Daten berechnete. Es ist ersichtlich, dass die beiden Kurven nur sehr wenige Übereinstimmungen aufweisen. Das Spektrum aus der GPC-Messung erstreckt sich über mehrere Dekaden, weist keine Peaks und keine Abfälle auf. Dies ist untypisch für teilkristalline Materialien, da im Normalfall bei höheren Zeiten ein Abfall der Kurve auftritt, welcher Aufschluss über die Verteilungsbreite geben kann. Dieser Verlauf des berechneten Spektrums resultiert aus den „Standardfehlern“ des Berechnungsmodells und den angenäherten Parameter-Werten. Das aus den rheologischen Daten berechnete Spektrum zeigt hingegen einen sehr steilen Abfall des Spektrumverlaufs auf. Ein steiler Abfall eines Spektrums lässt auf eine enge Molmassenverteilung schließen. Wie allerdings aus der GPC-Messung bekannt ist, weist Material 9 eine breite Verteilung auf. Dieser Widerspruch der Theorie und der praktisch ermittelten Kurve lässt sich durch die in den theoretischen Grundlagen erläuterte Unsicherheit der Modelle in den Randbereichen erklären. In den Dekaden zwischen 0,001 s und 0,01 s sind die Kurven reproduzierbar. Der Knick im roten Spektrum deutet an, dass sich das Material in seinem Fließbereich befindet. Dieser reproduzierbare Bereich bietet allerdings zu wenig Materialinformation, um daraus



die Moduli berechnen zu können. Die Berechnung erfolgt umso genauer, umso mehr Werte aus dem Relaxationszeitspektrum vorliegen.

Noch größere Unterschiede in den Spektrenverläufen zeigen sich bei Material 8. Die Ursache dafür ist, dass dieses Material keine der Bedingungen für die Berechnung erfüllt. Die berechneten Relaxationszeitspektren aus der GPC-Analyse und den rheologischen Daten sind in Abbildung 35 dargestellt.

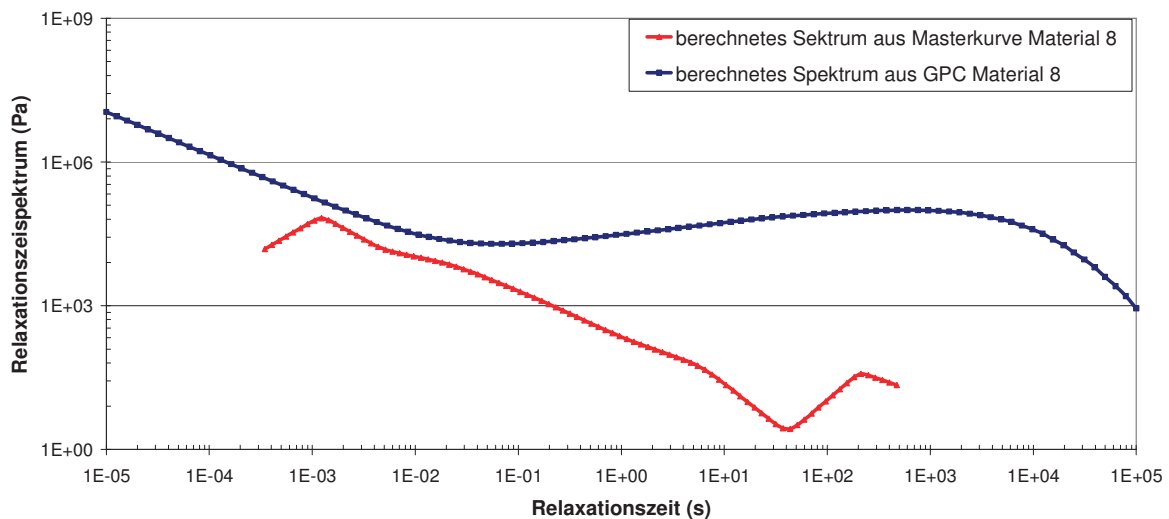


Abbildung 35: Vergleich der berechneten Relaxationszeitspektren aus der GPC-Analyse und den rheologischen Daten von Material 8

Im Folgenden werden die gemessenen rheologischen Messwerte mit den aus der Molmassenverteilung berechneten Kurven verglichen. In Abbildung 36 sind die berechneten Speichermodulkurven aus den GPC-Daten und die gemessenen Kurven von Material 8 und 9 dargestellt.

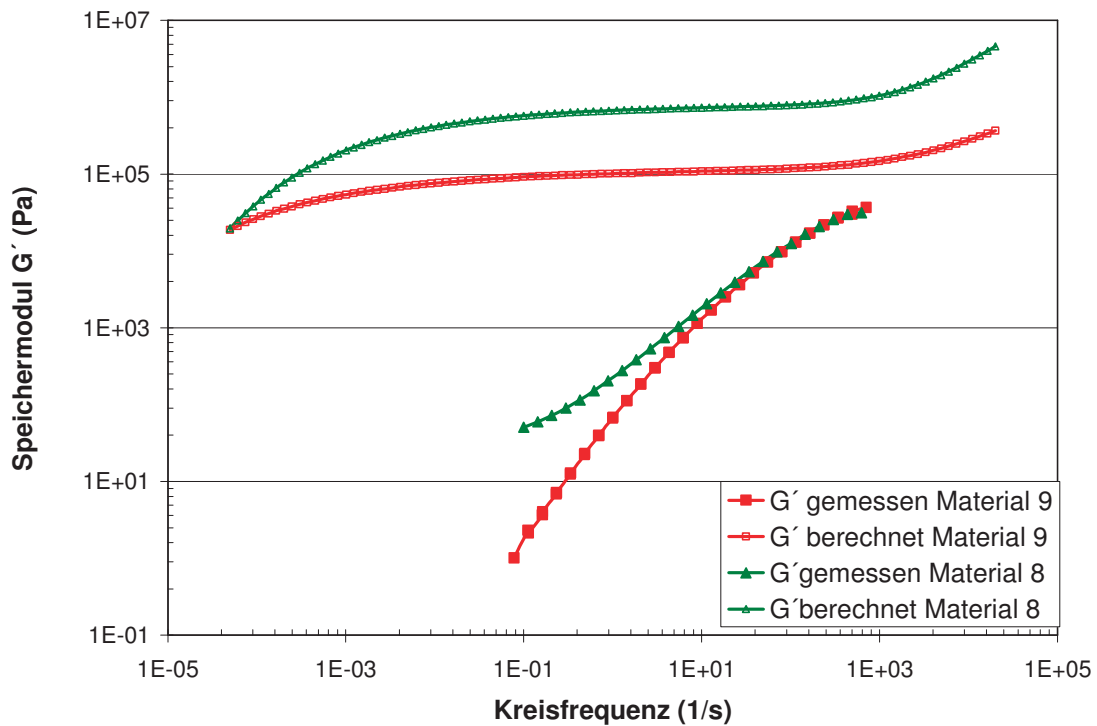


Abbildung 36: Vergleich der Speichermodulkurven von berechneter und gemessener Modulkurve von Material 8 und Material 9

Das Niveau der berechneten Kurven ist bei beiden Materialien um einiges höher als die gemessenen Speichermodulkurven. Die Verläufe der Kurven des Materials 9 zeigen keine Übereinstimmung. Die berechnete Speichermodulkurve weist einen eher flachen Verlauf auf, während die gemessene Kurve abfällt und die gewünschte Steigung von zwei erreicht. Auch die beiden Kurven des Materials 8 verlaufen sehr unterschiedlich.

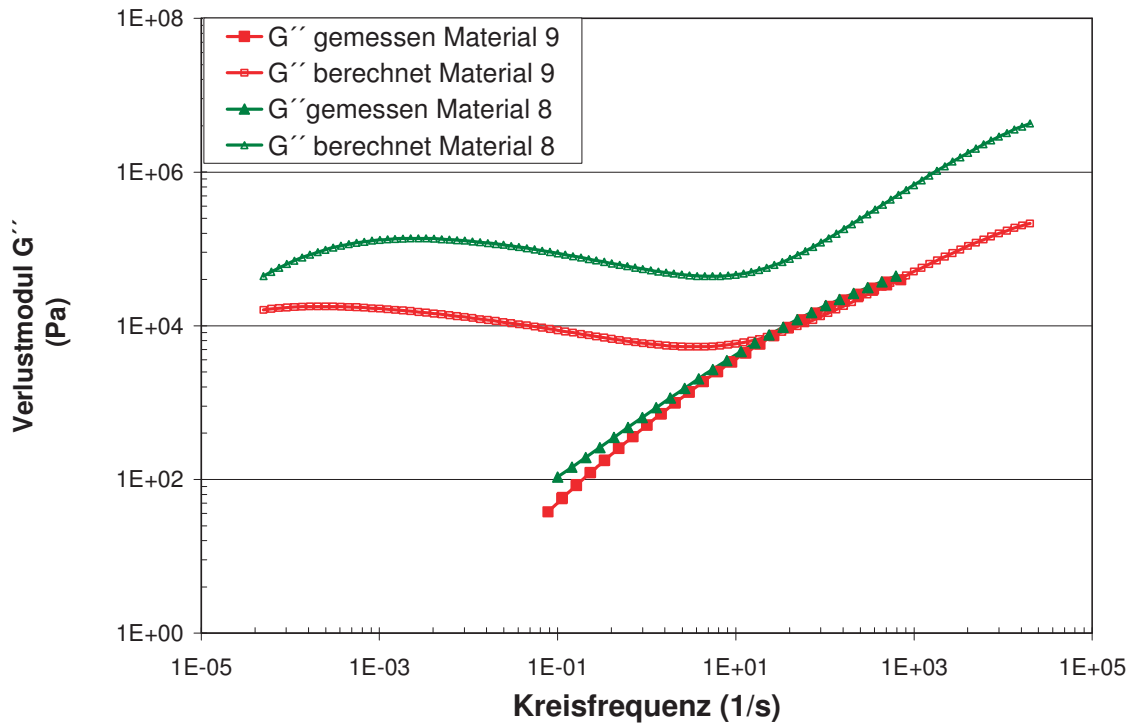


Abbildung 37: Vergleich der Verlustmodulkurven von berechneter und gemessener Modulcurve von Material 8 und Material 9

Auch bei den Verlustmodulkurven zeigt Material 8 große Unterschiede im Niveau der berechneten und gemessenen Kurve. Sie verlaufen nur in den ersten zwei Dekaden parallel. Anders verhält sich das Material 9. Zu Beginn decken sich die beiden Kurven bis zu einer Kreisfrequenz von  $1 \text{ s}^{-1}$ . Dann fällt die gemessene Kurve ab und erreicht die Steigung eins. Die berechnete Kurve steigt kurz an und verläuft danach eher flach. Der Grund für dieses Verhalten liegt in dem inversen Verhältnis der Kreisfrequenz zu den Relaxationszeiten im Relaxationszeitspektrum. Die Unterschiede in Verläufen bei hohen Relaxationszeiten spiegeln sich auch in den Modulverläufen bei niedrigen Frequenzen wieder.

In Abbildung 38 sind die berechneten und gemessenen Viskositätskurven der Materialien 8 und 9 dargestellt.

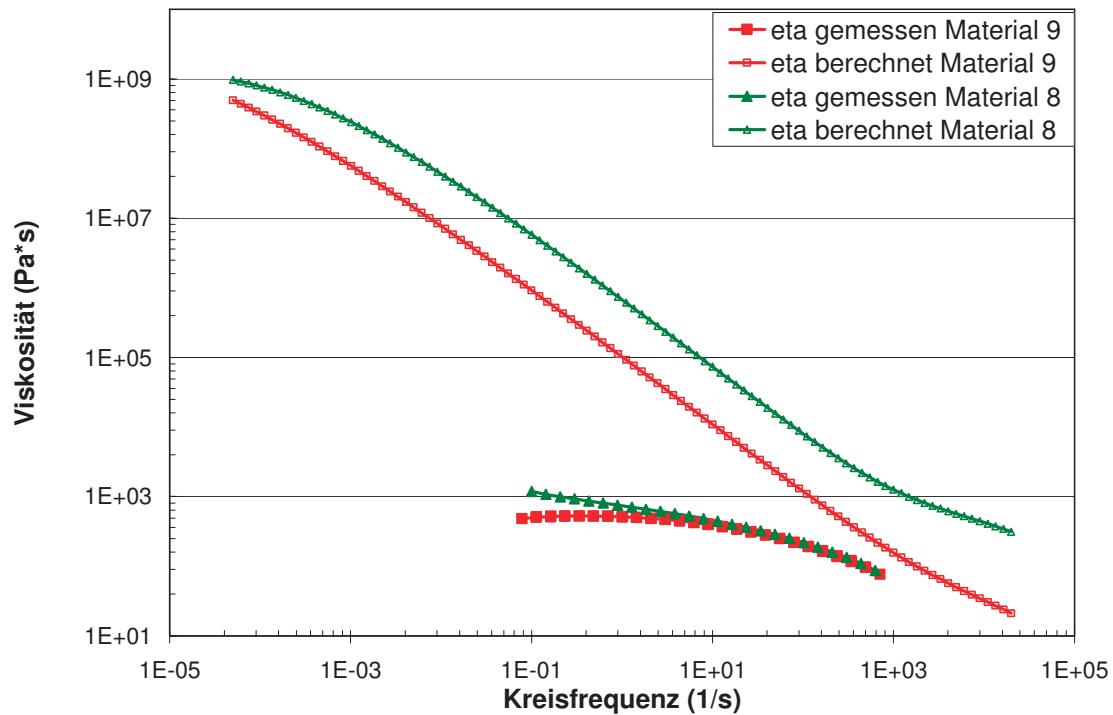


Abbildung 38: Vergleich der Viskositätskurven von berechneter und gemessener Modulkurve von Material 8 und Material 9

Die Viskositätskurven unterscheiden sich bei beiden Materialien im Niveau der Kurven. Nur die gemessene Kurve von Material 9 bildet ein Nullviskositätsniveau aus.

Um die Rückrechnung der Moduli und Viskositätskurven aus den GPC-Daten für teilkristalline Materialien zu ermöglichen, müssen die Parameter genau bestimmt werden. Diese Bestimmung ist bei den materialspezifischen Kennwerten problemlos möglich, sofern die Materialien die in diesem Kapitel beschriebenen Kriterien erfüllen. Schwierigkeiten ergeben sich bei der Bestimmung der generellen Parameter, da momentan für teilkristalline Materialien nur sehr begrenzt Kennwerte vorliegen.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand dieser Arbeit war, aus den rheologischen Daten von 13 kommerziell verfügbaren teilkristallinen Polymeren die Molmassenverteilung zu ermitteln. Bei den verwendeten Polymerproben handelte es sich um unterschiedliche Polyolefine (PP, PE) bzw. Blends und Polymer-Tack-Compounds. Die rheologischen Messungen wurden mit einem Rotationsviskosimeter der Fa. Anton Paar GmbH durchgeführt. Mit den Ergebniswerten dieser Messungen erfolgte mit Hilfe der Software Rheoplus und den dazugehörigen Auswertemethoden die Ermittlung der Molmassenverteilung.

Die Berechnung erfolgte in zwei Schritten. Den ersten Schritt bildete die Erstellung des Relaxationszeitspektrums aus den Speicher- und Verlustmodulkurven. Im zweiten Schritt folgte die Berechnung der Molmassenverteilung aus dem Relaxationszeitspektrum. Am Leibniz Institute of Polymer Research Dresden wurde für jedes Material die Molmassenverteilung mittels GPC-Analyse bestimmt, welche als Referenzwerte herangezogen wurden. Die Vergleichswerte für das berechnete Relaxationszeitspektrum stammten aus der Beispieldatei der Software Rheoplus. Weiters wurde auch aus den vorhandenen GPC-Daten auf die rheologischen Daten rückgerechnet. In diesem Fall fungierten die gemessenen rheologischen Kurven als Referenzdaten.

Der Wert der Nullviskosität ist für die Ermittlung der Molmassenverteilung aus rheologischen Daten eine entscheidende Berechnungsgrundlage. Weiters ist es erforderlich, dass der Verlauf der Speicher- und Verlustmodulkurven eine Steigung von zwei bzw. eins ausbilden. Der Plateaumodul stellt ebenfalls einen wichtigen Basisparameter dar, um die Ermittlung durchführen zu können. Außerdem ist aus der Literatur bekannt, dass die Materialien linear und kurzkettig verzweigt sein müssen.

Um die Nullviskosität zu ermitteln und die Steigungen in den Speicher- und Verlustmodulkurven zu erreichen, mussten die Oszillationsversuche vor allem in Bereichen niedriger Frequenzen durchgeführt werden. Die Messungen erwiesen sich vor allem ab Kreisfrequenzen von  $10^{-2}$  hin zu tieferen als sehr zeitintensiv. Um die thermische Belastung der Materialien so gering wie möglich zu halten, wurde die Prüftemperatur nahe dem Schmelzpunkt des jeweiligen Materials gewählt. So ergab sich für jedes Material eine individuelle Messtemperatur, wodurch die thermische Belastung reduziert wurde. Allerdings setzte trotz dieser Maßnahmen bei den Materialien nach 7-9 Stunden thermische Zersetzung ein. Auch die Masterkurve konnte nur bedingt hin zu niedrigeren Kreisfrequenzen verschoben werden, da sich für die verwendeten Materialien sehr kleine Verschiebungsfaktoren ergaben.

Auf Grund dessen, dass von den Materialherstellern keine Information über die Kettenlänge und den Verzweigungsgrad des Materials zur Verfügung gestellt wurde, wurde der Wert der Polydispersität als Index für die morphologische Struktur herangezogen. Umso niedriger dieser Wert ist, umso weniger Verzweigungen sind in der Materialstruktur vorhanden.

Bei einigen Materialien konnte die Nullviskosität nicht bestimmt werden, da bei diesen kein Nullviskositätsniveau ausgebildet wurde. Insbesondere bei den gefüllten Polymeren konnte diese nicht ermittelt werden. Dies lässt sich durch den Einfluss des Füllstoffes und dessen Verhalten im aufgeschmolzenen Polymer erklären. Des Weiteren bildeten die gefüllten Materialien und die Polymer-Blends keinen Plateaumodul aus, da der Verlustfaktor kein Minimum ausbildet. Diese fehlenden Basisparameter stellten eine große Problematik in der Berechnung dar. Auch die Speicher- und Verlustmodulkurven wiesen bei diesen Materialien nicht die erforderlichen Steigungen auf. Auf Grund dieser fehlenden Parameter konnten keine reproduzierbaren Ergebniskurven berechnet werden. Daher musste die Berechnung bei den gefüllten Polymeren und den Polymer-Blends abgebrochen werden.

Von den verbliebenen Materialien erreichte nur das Material 9, ein PP-Homopolymer, die Steigung von zwei, für den Speichermodul, und die Steigung von eins für den Verlustmodul. Weiters bildete es eine Nullviskosität aus und auch der Plateaumodul konnte berechnet werden. Allerdings wies es einen hohen Polydispersitätswert auf. Da das Material 9 allerdings drei von vier Bedingungen erfüllt, wurde es für die Berechnung herangezogen. Alle anderen Materialien erfüllten weniger Grundkriterien. Um die Auswahlverfahren nach Parametern den genannten Parametern zu rechtfertigen, wurde die Berechnung auch mit Material 8 durchgeführt. Dieses Material ist ebenfalls ein PP-Homopolymer und erfüllt keines der Kriterien.

Die erforderlichen allgemeinen Eingabeparameter für die Berechnung des Relaxationszeitspektrums stammten aus der Materialdatenbank der Software Rheoplus. Die resultierenden Spektren von Material 8 und 9 wurden mit einem Referenzmaterial (PP-Homopolymer) aus der Infodatei Rheoplus verglichen. Diese errechneten Spektren ergaben die Grundlage für die Berechnung der Molmassenverteilung. Auch bei diesem Schritt wurden die allgemeinen Parameter aus der Datenbank verwendet. In den Ergebniskurven der errechneten Molmassenverteilung wies Material 9 die gleiche Verteilungsbreite auf wie die Referenzkurve aus der GPC-Analyse. Allerdings ergaben sich Unterschiede im Niveau der Kurven. Die berechnete Molmassenverteilung von Material 8 zeigte erwartungsgemäß keine Übereinstimmung mit der Referenzkurve.

Die Moduli aus der Molmassenverteilung errechneten sich ebenfalls in zwei Schritten. Im ersten Schritt erfolgte die Ermittlung der Relaxationszeitspektren aus den Daten der GPC-Analyse und im zweiten Schritt wurden die rheologischen Daten bestimmt. In den Ergebniskurven konnte allerdings im Vergleich mit den gemessenen rheologischen Daten bei beiden Materialien beinahe keine Übereinstimmung gefunden werden.

Als Fazit kann gesagt werden, dass es bei den momentan vorliegenden Berechnungsmodellen besonders wichtig ist, im Vorfeld einige Voraussetzungen für die zu berechnenden teilkristallinen Polymere zu beachten. Die teilkristallinen Polymere dürfen keine oder nur sehr wenige Verzweigungen aufweisen, da schon geringe Verzweigungen eine große Fehlerquelle darstellen und die Berechnung verfälschen. Um diese Fehlerquelle so gering wie möglich zu halten sollte für die Berechnung von teilkristallinen Polymeren mit diesen Modellen ein lineares unverzweigtes Polymer verwendet werden.

Bei der Oszillationsmessung ist es erforderlich einen großen Frequenzbereich abzudecken. Daher sollte das verwendete Material thermisch stabil sein. Da bei sehr tiefen Frequenzen lange Relaxationszeiten auftreten, sind Messzeiten von mindestens 8 Stunden zu erwarten. Diese lange thermische Belastung führt bei thermisch instabilen Materialien zu Zersetzungsprozessen, welche die Messergebnisse verfälschen. Mit dem momentanen Stand der Technik ist es unmöglich gefüllte Polymere zu berechnen, da die Basisparameter Nullviskosität und Plateaumodul aus den rheologischen Messungen nicht bestimmt werden können.

Abgesehen von den notwendigen Eigenschaften, welche ein Material für die Berechnung aufweisen muss, stellt auch die Ermittlung der erforderlichen materialspezifischen Parameter einen großen Problemkreis dar, da dies ist mit sehr aufwendigen Messungen verbunden ist. Eine Möglichkeit die Anzahl der erforderlichen Rechenparameter zu senken und somit den Radius des Problemkreises zu verringern, wäre den Berechnungsweg über das Retardationszeitspektrum zu wählen. Dieser Zugang zur Umrechnung der rheologischen Daten auf die Molmassenverteilung wäre durch die Ermittlung eines Retardationszeitspektrums möglich, aus welchem im zweiten Schritt die Molmassenverteilung berechnet werden kann. Die erforderlichen experimentellen Daten können aus Kriechversuchen bestimmt werden. Aus diesem Spektrum kann mit den entsprechenden Integralkernen die Molmassenverteilung berechnet werden. Für beide Verfahren ist mit den zurzeit bestehenden Modellen noch sehr viel Forschungspotential vorhanden.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] Kaiser W.: Kunststoffchemie für Ingenieure, Hanser, München, 2006
- [2] Homepage, <http://rheologie.homepage.t-online.de/mess.html>, 9.1.2010, 17:35
- [3] Tiede B.: Makromolekulare Chemie, Wiley-VCH, Weinheim, 2005
- [4] Mezger T.: Das Rheologie-Handbuch, Vincentz, Hannover, 2000
- [5] Pahl M., Geißle W., Laun H.-M.: Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere, VDI, Düsseldorf, 1995
- [6] Thimm W.: Rheologische Charakterisierung von Kunststoffen, Dissertation an der Fakultät für Mathematik und Physik, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2002
- [7] Homepage, [homepages.computerserve.de/ctmattke/kurs3.html](http://homepages.computerserve.de/ctmattke/kurs3.html), 10.7.2009, 18:45
- [8] Ferry F.D.: Viscoelastic Properties of Polymers, Wiley&sons, New York, 1980
- [9] Schwarzl F.R.: Polymermechanik, Springer-Vlg., Berlin, 1990
- [10] Langecker G.: Rheologie 2 Skriptum ;Institut für Kunststoffverarbeitung, Montanuniversität Leoben, 2004/2005
- [11] Kolmanics T.: Zusammenhang von Molmasse und Momassenverteilung von Polymeren mit linear viskolelastischem Verhalten, Studienarbeit am Institut für Chemie der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, 1996
- [12] Maier D., Eckstein A., Friedrich C., Honerkamp J.: Evaluation of models combining rheological data with molecular weight distribution“, J. Rheol. 42; 1153-1173, 1998
- [13] Larsch T., Prenzel M., Gruschwitz R., Dewes W. : Infodatei Rheoplus/32 V3.21, SNr.:21003131-33025; 2007
- [14] <http://www.tomchemie.de/wbb2/thread.php?postid=19804>, 9.1.2010, 15:01
- [15] <http://academic.sun.ac.za/polymer/gpectref.htm> , 8.2.2010, 16:53



## 7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Molmassenverteilung eines Polymers mit Angabe der Lage verschiedener Mittelwerte [10].....	3
Abbildung 2: Schematische Darstellung einer bimodalen Verteilungskurve [1] .....	4
Abbildung 3: Schematische Darstellung eine GPC-Messsystems [15].....	7
Abbildung 4: Schematische Darstellung der Trennung der Polymermoleküle [14].	7
Abbildung 5: Zwei-Platten-Modell für Scherversuche [16].....	9
Abbildung 6: Maxwell-Modell [10] .....	12
Abbildung 7: Kelvin/Voigt-Modell [10] .....	13
Abbildung 8: Verlauf von Schubspannung, Deformation und Kriechnachgiebigkeit in Abhängigkeit der Zeit [7] .....	14
Abbildung 9: Zeitlicher Verlauf der Scherung beim Relaxationsversuch [7].....	16
Abbildung 10: Prinzip der Oszillatorischen Messung [7].....	17
Abbildung 11: Verlauf von $G'$ und $G''$ beim Amplitudentest [13] .....	19
Abbildung 12: Typischer Verlauf von Speicher- und Verlustmodul [10].....	20
Abbildung 13: Platte-Platte-Messsystem [2] .....	21
Abbildung 14: Verallgemeinertes Maxwell-Modell [10] .....	23
Abbildung 15: Schematische Darstellung des berechneten zeitlichen Verlaufes von $G(t)$ [10] .....	24
Abbildung 16: Darstellung der Anwendung des Verschiebungsfaktors $a_T$ an einer Viskositätskurve [10] .....	27
Abbildung 17: Abhängigkeit der Viskosität, insbesondere der Nullviskosität, von der Molmasse [10].....	29
Abbildung 18: Änderung des Kurvenniveaus auf Grund der Verteilungsbreite [10]..	29
Abbildung 19: Typischer Verlauf der Moduli beim Frequenztest und Schlussfolgerungen bezüglich der Molmasse und Verteilung auf Grund der Verschiebung des Cross-Over Points [10] .....	30
Abbildung 20: Fortbewegung der Molekülketten durch Röhren [6].....	31
Abbildung 21: Vergleich der Viskositätskurven von Material 4, 1,10, welche keine und 9, welches eine Nullviskosität ausbildet.....	45

Abbildung 22: Vergleich der Viskositätskurven von Material 7, 8 und 12 mit Material 9 .....	46
Abbildung 23: Viskositätskurven und Messtemperaturen der PP-Materialien 5, 6, 9 und 11, welche ein Nullviskositätsniveau ausbilden .....	46
Abbildung 24: Viskositätskurven und Messtemperaturen der Materialien 2, 3 und 13, welche ein Nullviskositätsniveau ausbilden .....	47
Abbildung 25: Material 9, ein PP, mit den erwünschten Steigungen 1 und 2 .....	49
Abbildung 26: Vergleich der Viskositätskurven der Materialien 8 und 9 mit dem Referenzmaterial der Rheoplus Beispiel-Datei.....	53
Abbildung 27: Vergleich der Speichermodulkurven der Materialien 8 und 9 mit dem Referenzmaterial der Rheoplus Beispiel-Datei.....	54
Abbildung 28: Vergleich der Verlustmodulkurven der Materialien 8 und 9 mit dem Referenzmaterial der Rheoplus Beispiel-Datei.....	55
Abbildung 29: Vergleich des Relaxationszeitspektrums vom Referenzmaterial mit Material 9 und Material 8.....	56
Abbildung 30: Vergleich der Verteilung des Relaxationszeitspektrums zwischen dem Referenzmaterial , Material 9 und Material 8.....	57
Abbildung 31 : Vergleich der berechneten Molmassenverteilungen des Referenzmaterials, des Materials 8 und 9 .....	58
Abbildung 32: Vergleich der Molmassenverteilungen aus der GPC-Analyse mit der berechneten Molmassenverteilung von Material 9 .....	60
Abbildung 33 : Vergleich der Molmassenverteilungen aus der GPC-Analyse mit der berechneten Molmassenverteilung von Material 8 .....	61
Abbildung 34: Vergleich der berechneten Relaxationszeitspektren aus der GPC- Analyse und den rheologischen Daten von Material 9 .....	64
Abbildung 35: Vergleich der berechneten Relaxationszeitspektren aus der GPC- Analyse und den rheologischen Daten von Material 8 .....	65
Abbildung 36: Vergleich der Speichermodulkurven von berechneter und gemessener Modulkurve von Material 8 und Material 9.....	66
Abbildung 37: Vergleich der Verlustmodulkurven von berechneter und gemessener Modulkurve von Material 8 und Material 9.....	67
Abbildung 38: Vergleich der Viskositätskurven von berechneter und gemessener Modulkurve von Material 8 und Material 9.....	68

Abbildung 39: Steigung von Speicher-und Verlustmodulkurve von Material 1.....	81
Abbildung 40: Steigung von Speicher-und Verlustmodulkurve von Material 2.....	82
Abbildung 41: Steigung von Speicher-und Verlustmodulkurve von Material 3.....	82
Abbildung 42 : Steigung von Speicher-und Verlustmodulkurve von Material 4.....	83
Abbildung 43: Steigung von Speicher-und Verlustmodulkurve von Material 5.....	83
Abbildung 44: Steigung von Speicher-und Verlustmodulkurve von Material 6.....	84
Abbildung 45: Steigung von Speicher-und Verlustmodulkurve von Material 7.....	84
Abbildung 46: Steigung von Speicher-und Verlustmodulkurve von Material 10.....	85
Abbildung 47: Steigung von Speicher-und Verlustmodulkurve von Material 11.....	85
Abbildung 48: Steigung von Speicher-und Verlustmodulkurve von Material 12.....	86
Abbildung 49: Steigung von Speicher-und Verlustmodulkurve von Material 13.....	86
Abbildung 50: Daten aus der GPC-Analyse von Material 1 .....	87
Abbildung 51: Daten aus der GPC-Analyse von Material 2.....	87
Abbildung 52: Daten aus der GPC-Analyse von Material 3.....	88
Abbildung 53: Daten aus der GPC-Analyse von Material 4.....	88
Abbildung 54: Daten aus der GPC-Analyse von Material 5.....	89
Abbildung 55: Daten aus der GPC-Analyse von Material 6.....	89
Abbildung 56: Daten aus der GPC-Analyse von Material 7.....	90
Abbildung 57: Daten aus der GPC-Analyse von Material 10 .....	90
Abbildung 58: Daten aus der GPC-Analyse von Material 11 .....	91
Abbildung 59: Daten aus der GPC-Analyse ven Material 12 .....	91
Abbildung 60: Daten aus der GPC-Analyse von Material 13 .....	92

## 8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der verwendeten Materialien.....	34
Tabelle 2: Geräteübersicht .....	35
Tabelle 3: Einstellungen der Vakuumpresse .....	35
Tabelle 4: Versuchsparameter für die Frequenzmessung .....	36
Tabelle 5: Übersicht der zu erfüllenden Kriterien, um eine Berechnung zu ermöglichen.....	44
Tabelle 6: Übersicht über die Nullviskositätswerte .....	48
Tabelle 7: Übersicht der Steigungen in Speicher und Verlustmodulkurve .....	49
Tabelle 8: Polydispersitätswerte .....	50
Tabelle 9: Werte für das Gewichtsmittel $M_w$ und das Zahlenmittel $M_n$ für alle 13 Materialien .....	51
Tabelle 10: Werte der Plateaumoduli .....	52
Tabelle 11: Vergleich der berechneten Werte mittels Rheoplus mit denen der GPC-Analyse von Material 8 und 9 .....	62
Tabelle 12: Übersicht der verwendeten Parameter für die Berechnung des Relaxationszeitspektrums für Material 8 und 9 .....	63

## 9 Abkürzungsverzeichnis

### 9.1 Verwendete Abkürzungen

FTV Frequenz-Temperatur-Verschiebung

GPC Gelpermeationschromatographie

MMV Molmassenverteilung

SEC Size Exclusion Chromatography

ZTV Zeit-Temperatur-Verschiebung

### 9.2 Verwendete Symbole

A Fläche

a Cross-Konstante

A(i) horizontaler Mischungsparameter

A<sub>2</sub> zweiter Virialkoeffizient

a<sub>T</sub> horizontaler Verschiebungsfaktor

B(i) vertikaler Mischungsparameter

b<sub>T</sub> vertikaler Verschiebungsfaktor

c Polymerkonzentration

c<sub>1</sub> materialspezifische Konstante für WLF-Ansatz

c<sub>2</sub> materialspezifische Konstante für WLF-Ansatz

E Elastizitätsmodul

E<sub>0</sub> Fließaktivierungsenergie

F Kraft

f Frequenz

F(t,m) Integralkern

F<sub>N</sub> Normalkraft

G Schubmodul

G zeitabhängiger Relaxationsmodul

$G(t)$	Relaxationsmodul
$G(\lambda)$	diskretes Relaxationszeitspektrum
$G^*$	komplexer Schubmodul
$G'$	Speichermodul
$G''$	Verlustmodul
$G_e$	Relaxationsmodul im Verschlaufungsbereich
$G_{ent}(t)$	Modul im Verschlaufungsbereich
$G_i$	Hookscher Federmodul
$G_{N0}$	Plateaumodul
H	Plattenabstand beim Platte-Platte-Messsystem
$h()$	Heavyside Funktion
$H(\lambda)$	kontinuierliches Relaxationszeitspektrum
J	Schernachgiebigkeit
K	optische Konstante
K	materialspezifische Konstante im Reptationsmodell
l	Länge
M	Drehmoment
m	Masse
$M_c$	kritische Molmasse
$M_e$	Verschlaufungsmolekulargewicht
$M_i$	Molmasse
$m_i$	Massenanteil
$M_n$	Zahlenmittel
$M_w$	Gewichtsmittel
$M_z$	z-Mittel oder Zentrifugenmittel
$M_\eta$	Viskositätsmittel
n	Anzahl der Umdrehungen
$n_e$	Exponent des BSW-Exponentialgesetzes
$n_i$	Zahl der Moleküle

P	Polidispersität
P	Formfaktor
p	Cross-Exponent
R	Rayleigh-Verhältnis
R	Radius der oberen Platte beim Platte-Platte-Messsystem
$R_G$	Gaskonstante
T	Temperatur
$t_i$	Zeit
$T_{ref}$	Referenztemperatur
U	Uneinheitlichkeit
v	Geschwindigkeit
V	Volumen
$V_e$	Elutionsvolumen
$V_h$	hydrodynamische Volumen
w(m)	Molekulargewichtsverteilung
$w_i$	Gewichtung
$\alpha$	Parameter
$\alpha$	Materialspezifische Konstante im Reptationsmodell
$\alpha_T$	Verschiebungsfaktor
$\beta$	Mischungsparameter in der Mischungsformel
$\gamma_i$	zeitabhängige Deformation
$\gamma$	Schergeschwindigkeit
$\delta$	Phasenverschiebungswinkel oder Verlustwinkel
$\Delta$	Steigung einer Funktion
$\varepsilon$	Dehnung
$\varepsilon$	Dehngeschwindigkeit
$\eta$	Viskosität
$\eta^*$	komplexe Viskosität

$\eta_0$	Nullviskosität
$\eta_i$	Dämpferviskosität
$\lambda$	Relaxationszeit
$\rho$	Dichte
$\sigma$	Scherspannung
$\omega$	Kreisfrequenz
$\omega_r$	reduzierte Kreisfrequenz
$\tau$	Schubspannung
$\tau(m)$	Relaxationszeit im Reptationsmodell



## 10 Anhang

### 10.1 Steigung von Speicher- und Verlustmodulkurven

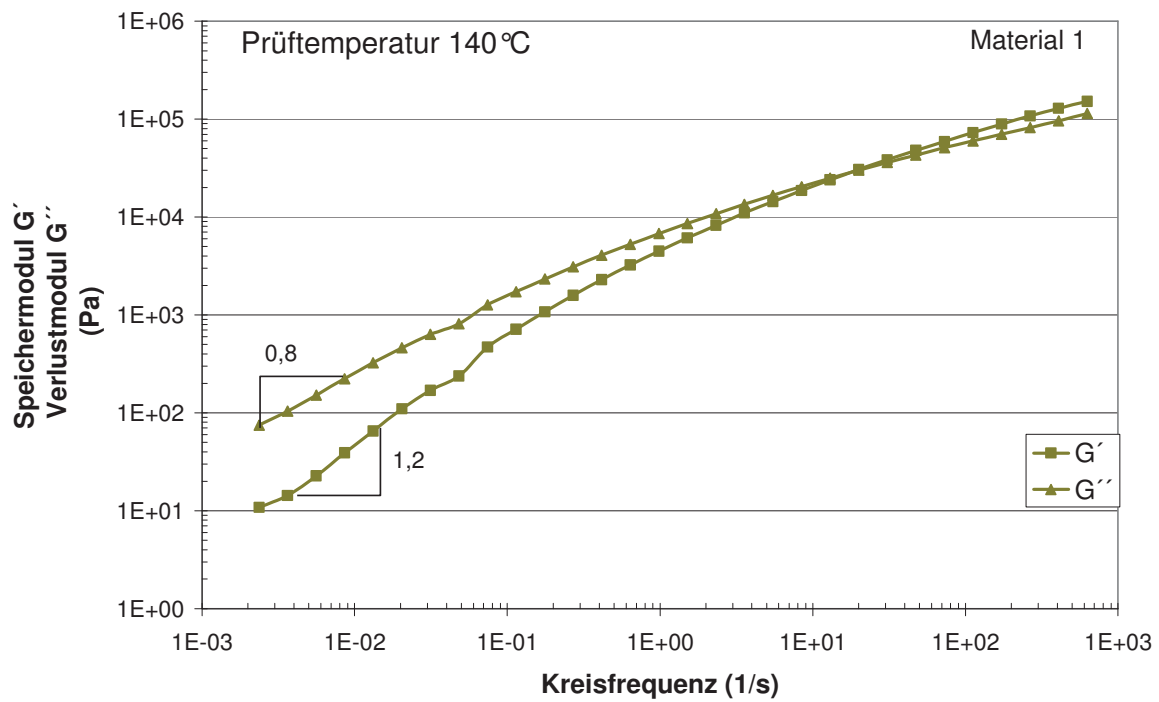


Abbildung 39: Steigung von Speicher- und Verlustmodulkurve von Material 1

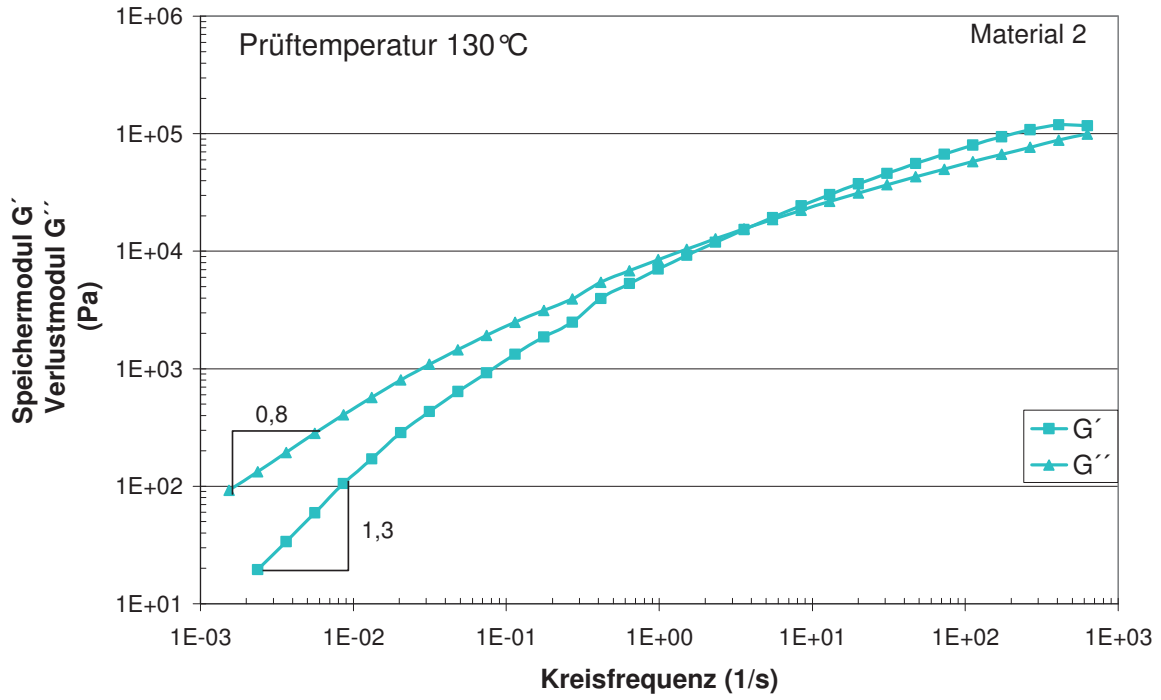


Abbildung 40: Steigung von Speicher- und Verlustmodulkurve von Material 2

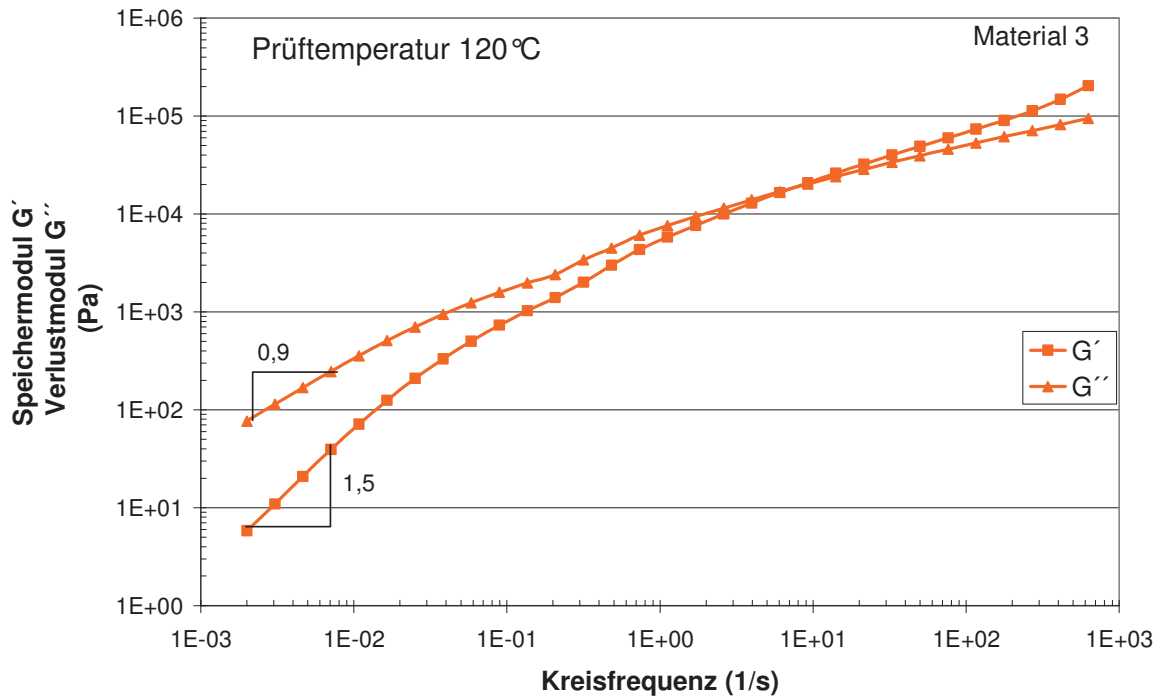


Abbildung 41: Steigung von Speicher- und Verlustmodulkurve von Material 3

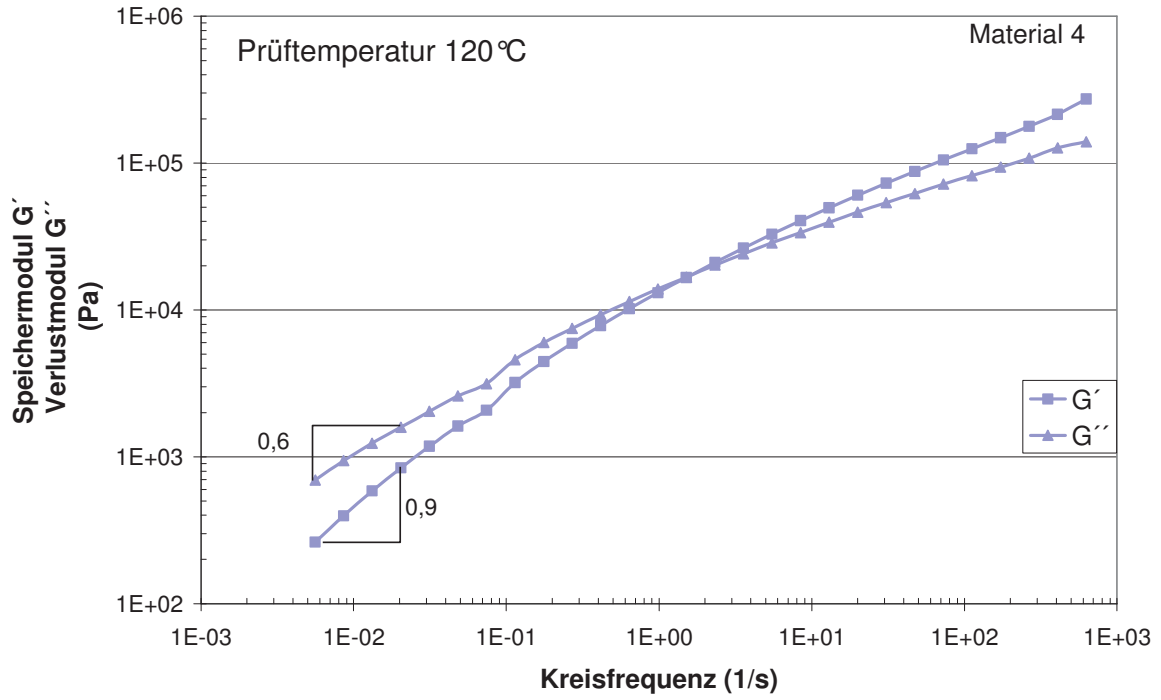


Abbildung 42 : Steigung von Speicher-und Verlustmodulkurve von Material 4

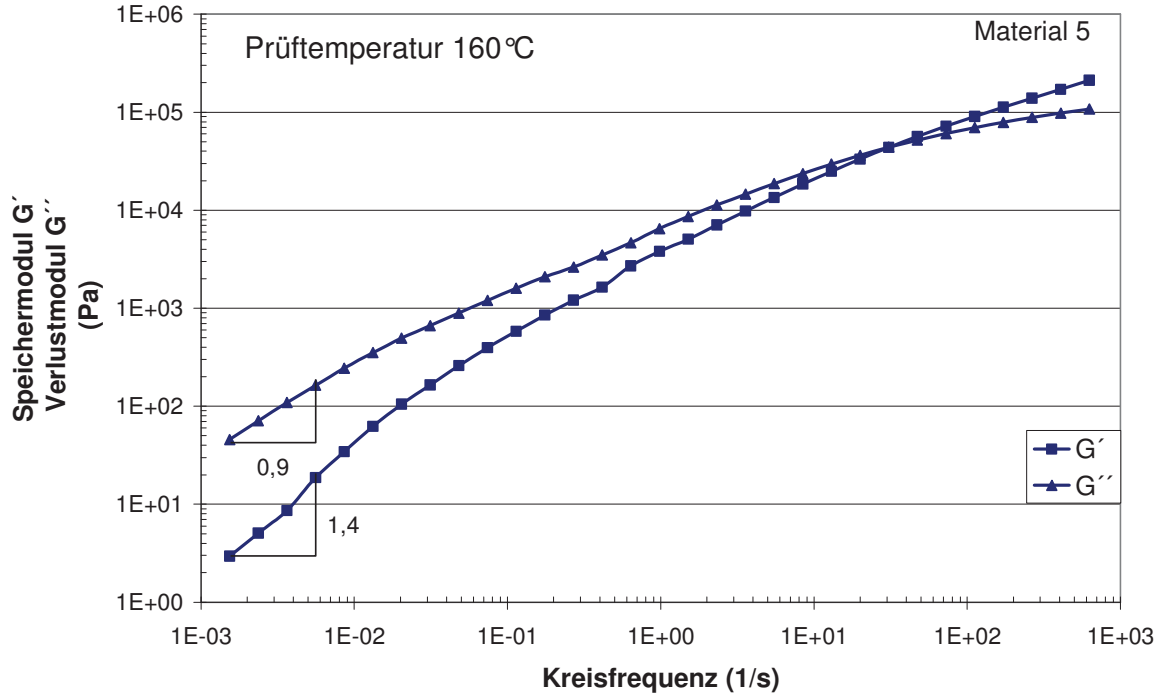


Abbildung 43: Steigung von Speicher-und Verlustmodulkurve von Material 5

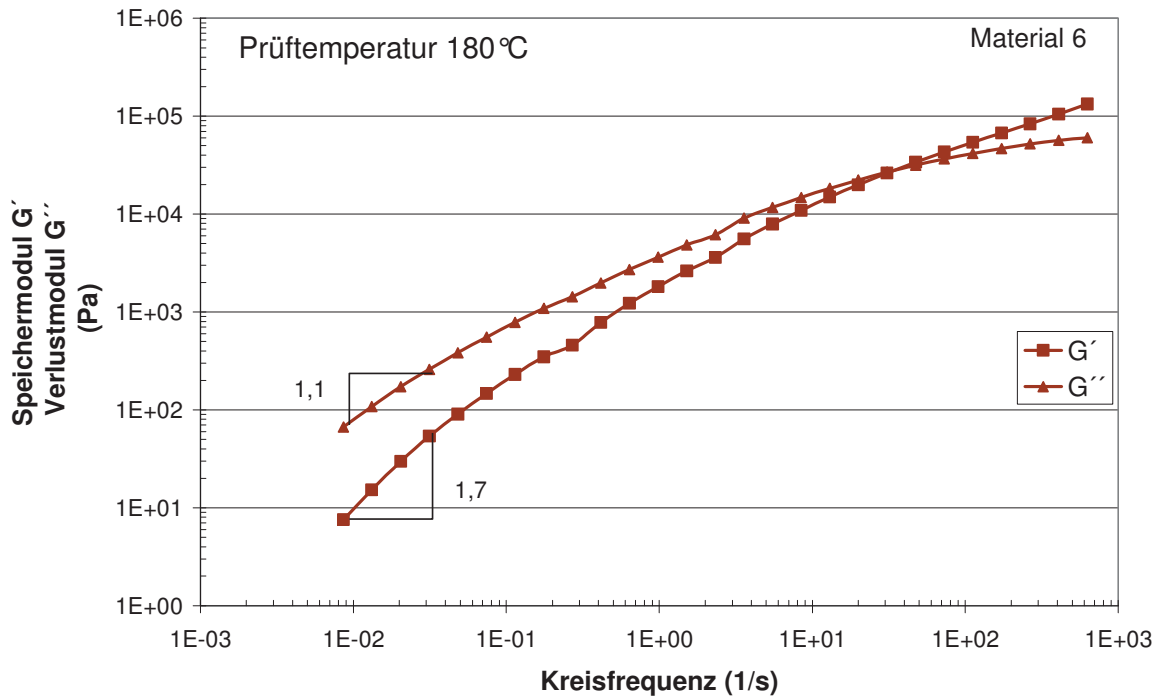


Abbildung 44: Steigung von Speicher- und Verlustmodulkurve von Material 6

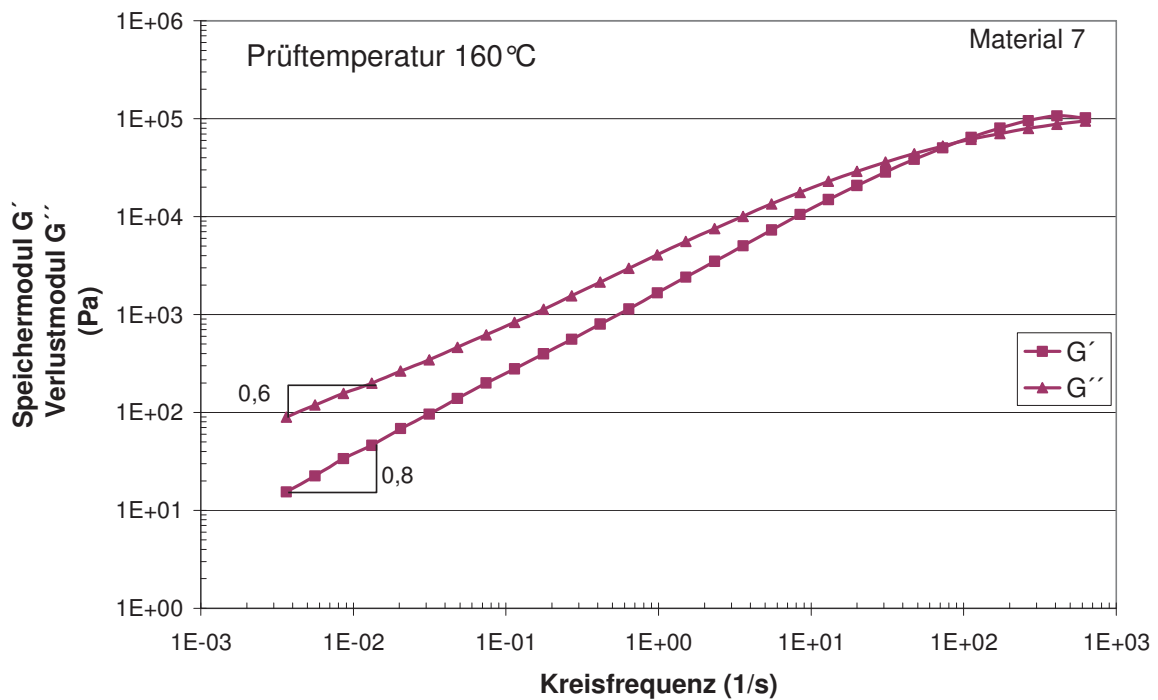


Abbildung 45: Steigung von Speicher- und Verlustmodulkurve von Material 7

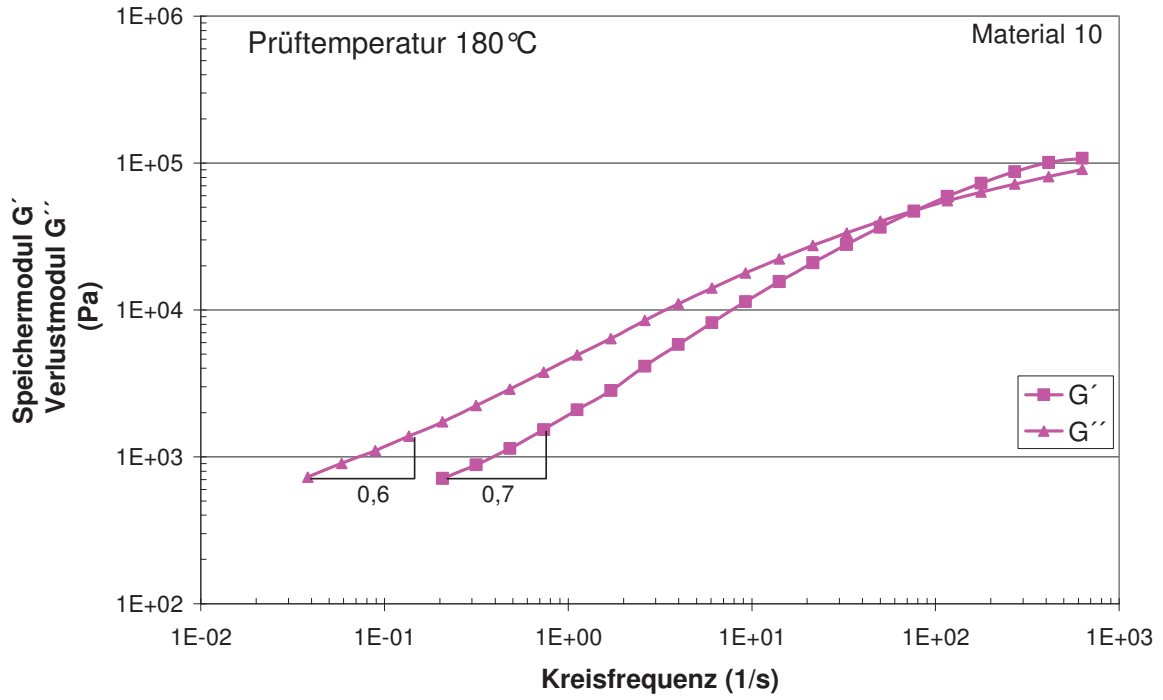


Abbildung 46: Steigung von Speicher- und Verlustmodulkurve von Material 10

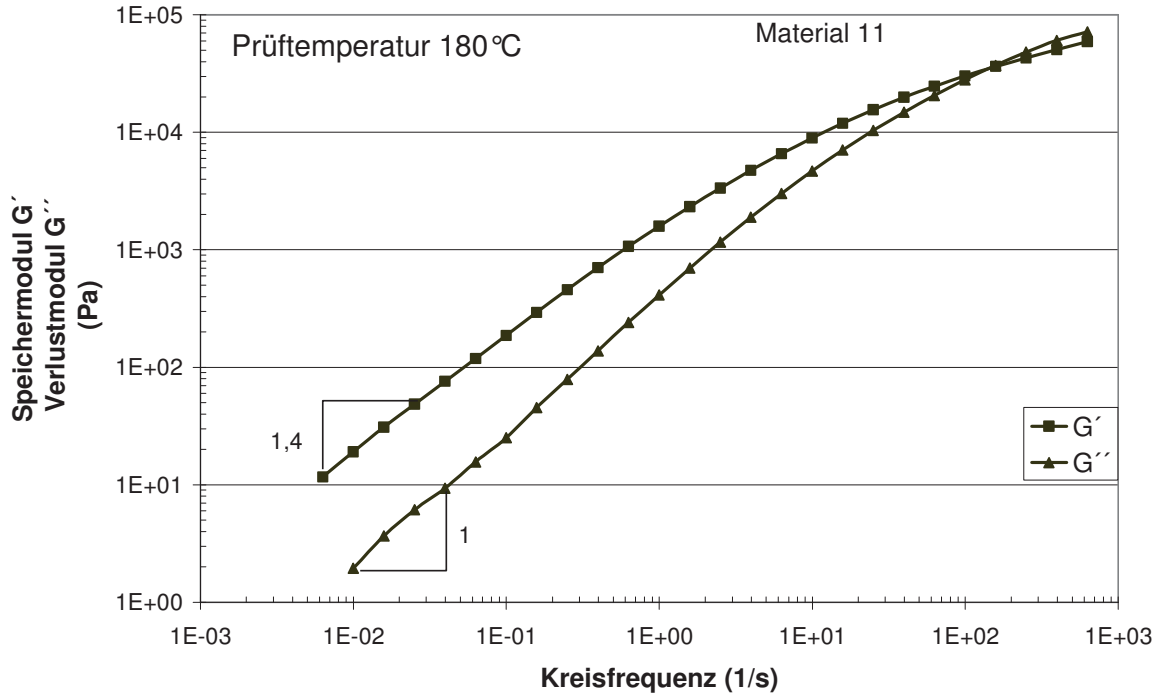


Abbildung 47: Steigung von Speicher- und Verlustmodulkurve von Material 11

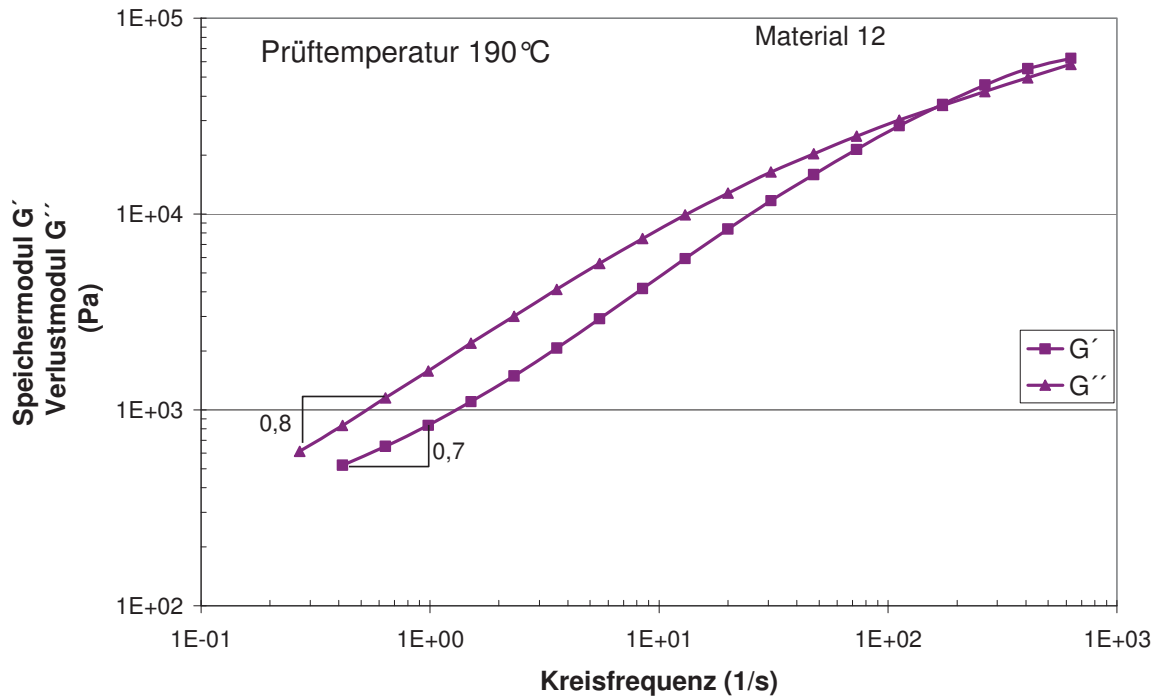


Abbildung 48: Steigung von Speicher-und Verlustmodulkurve von Material 12

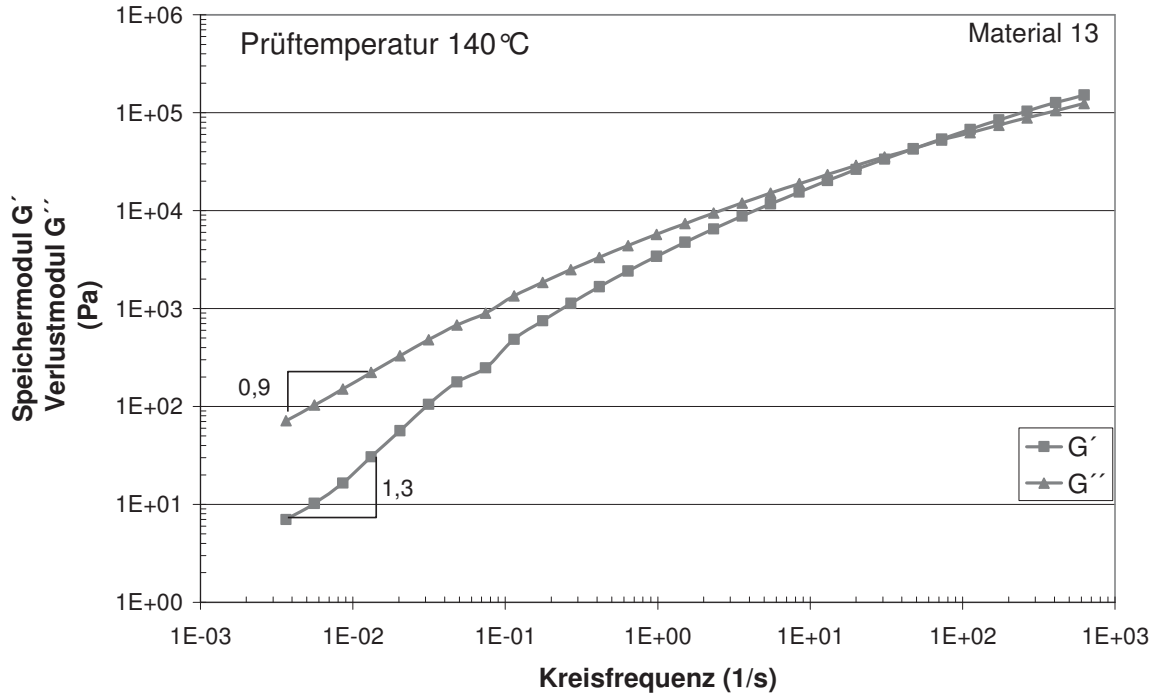


Abbildung 49: Steigung von Speicher-und Verlustmodulkurve von Material 13

## 10.2 Molmassenverteilung, Werte für das Gewichtmittel $M_w$ , das Zahlenmittel $M_n$ und der Polydispersität $P$ der 13 Materialien

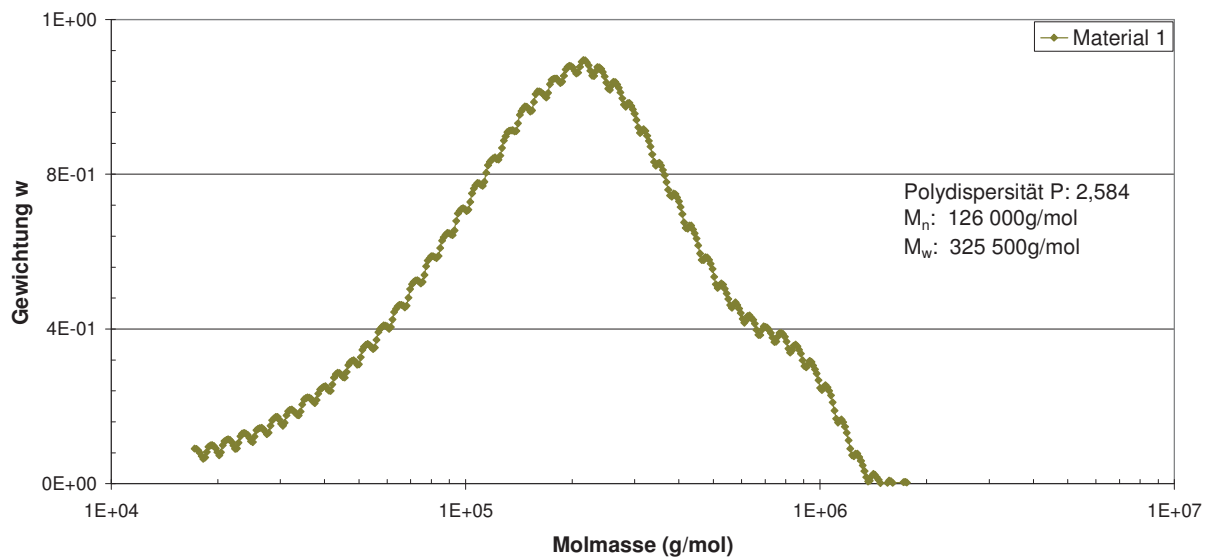


Abbildung 50: Daten aus der GPC-Analyse von Material 1

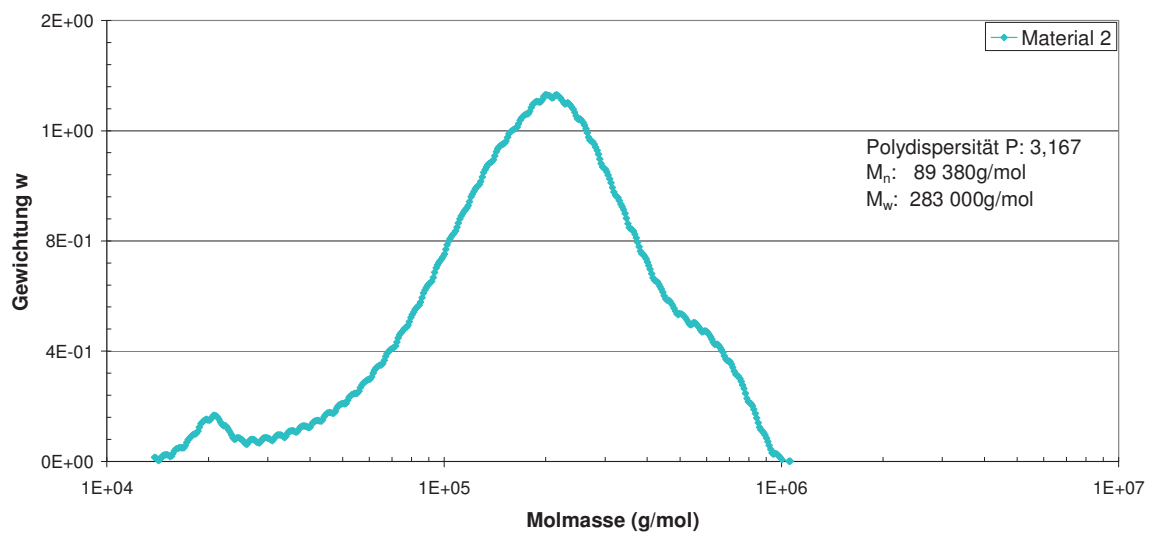


Abbildung 51: Daten aus der GPC-Analyse von Material 2

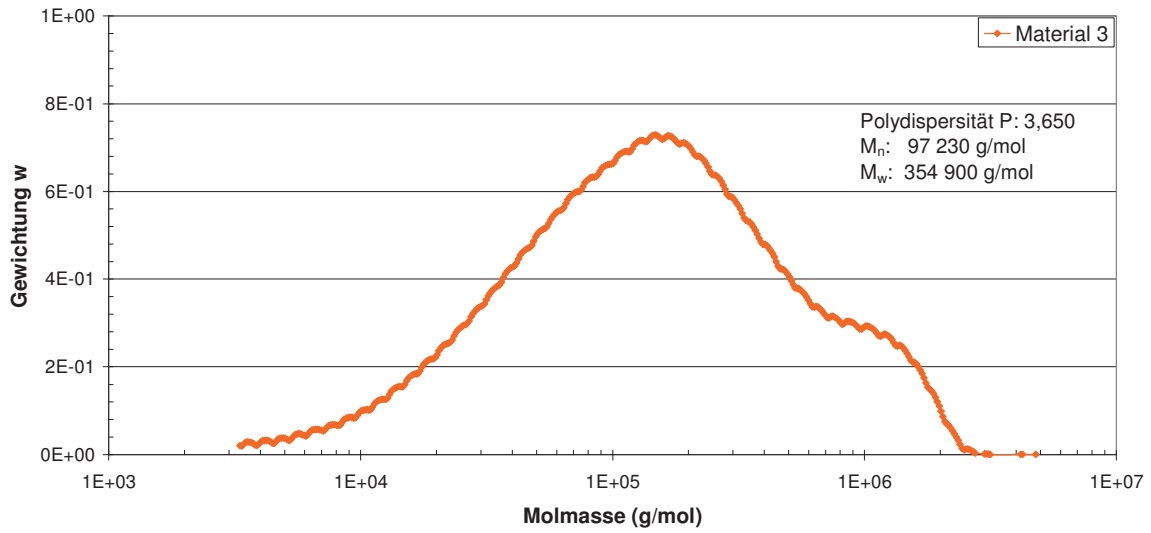


Abbildung 52: Daten aus der GPC-Analyse von Material 3

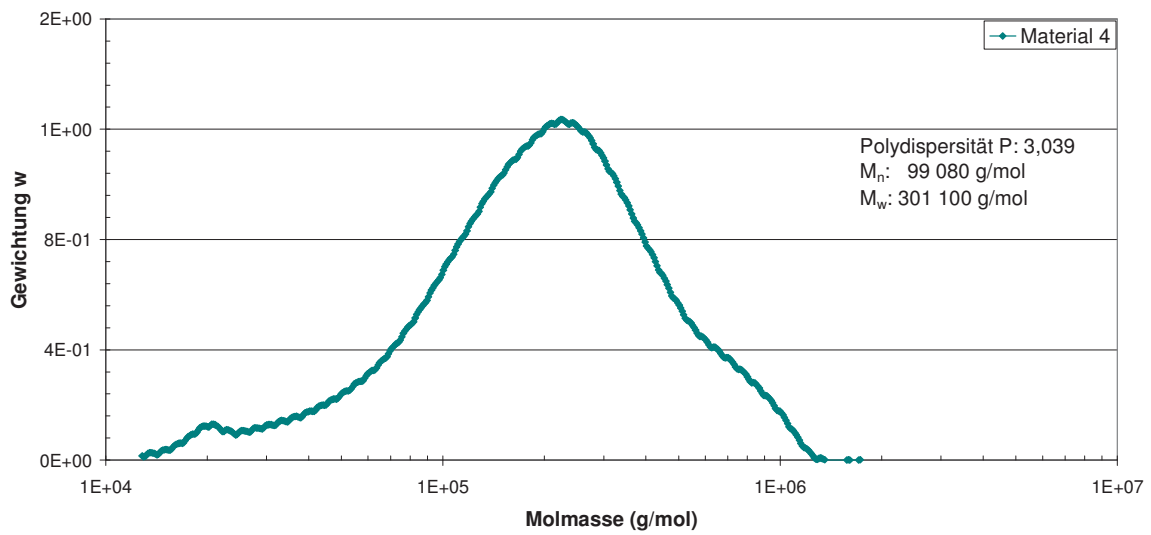


Abbildung 53: Daten aus der GPC-Analyse von Material 4



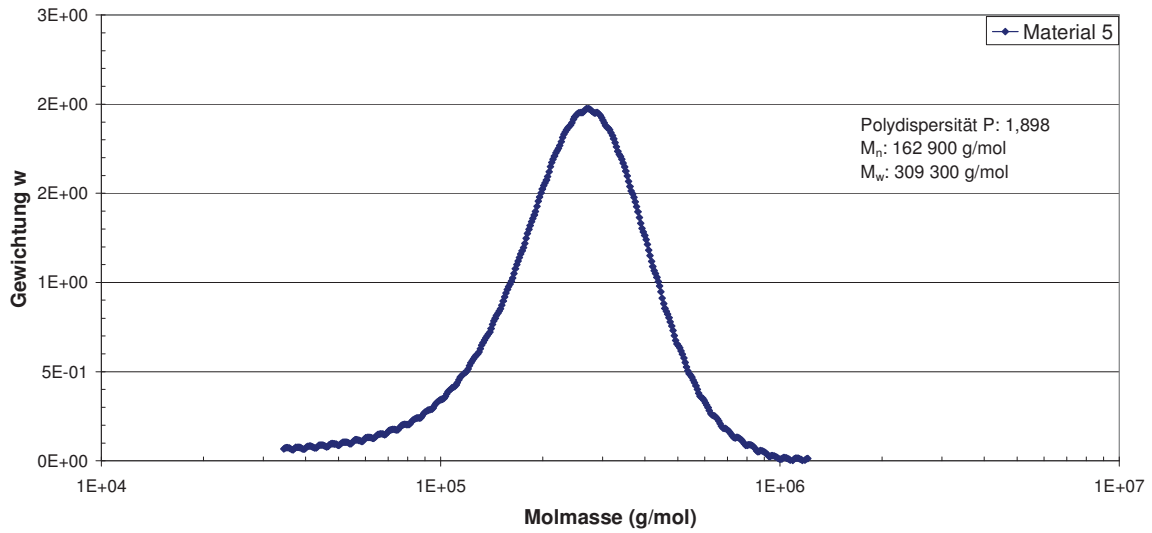


Abbildung 54: Daten aus der GPC-Analyse von Material 5

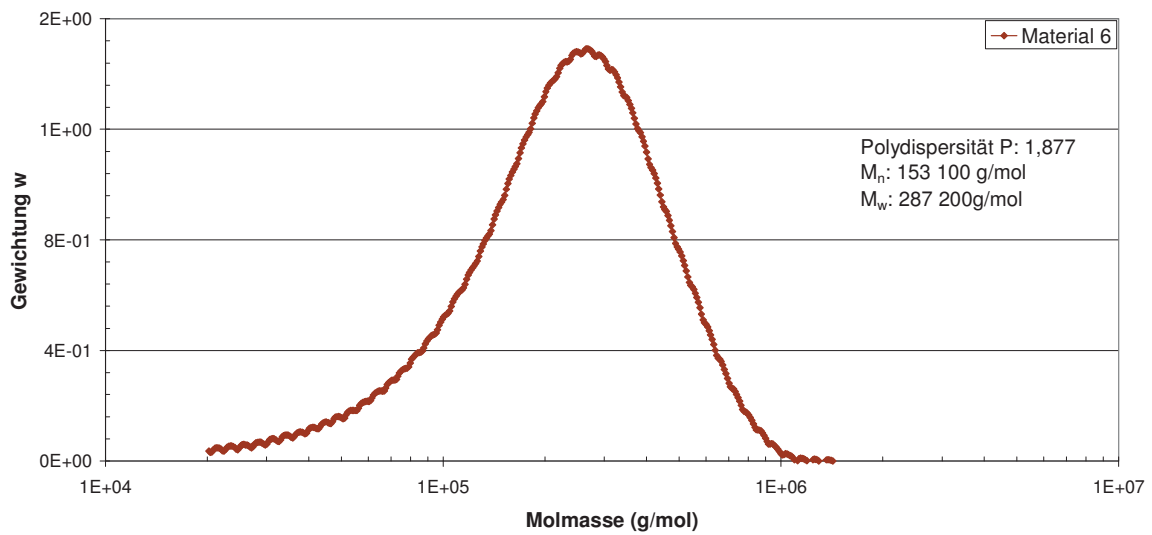


Abbildung 55: Daten aus der GPC-Analyse von Material 6

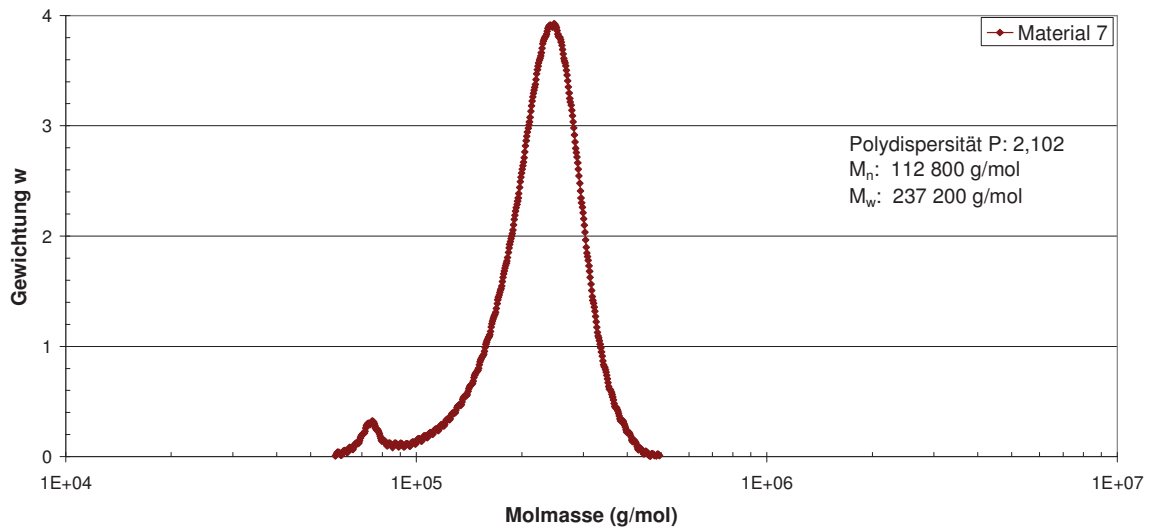


Abbildung 56: Daten aus der GPC-Analyse von Material 7

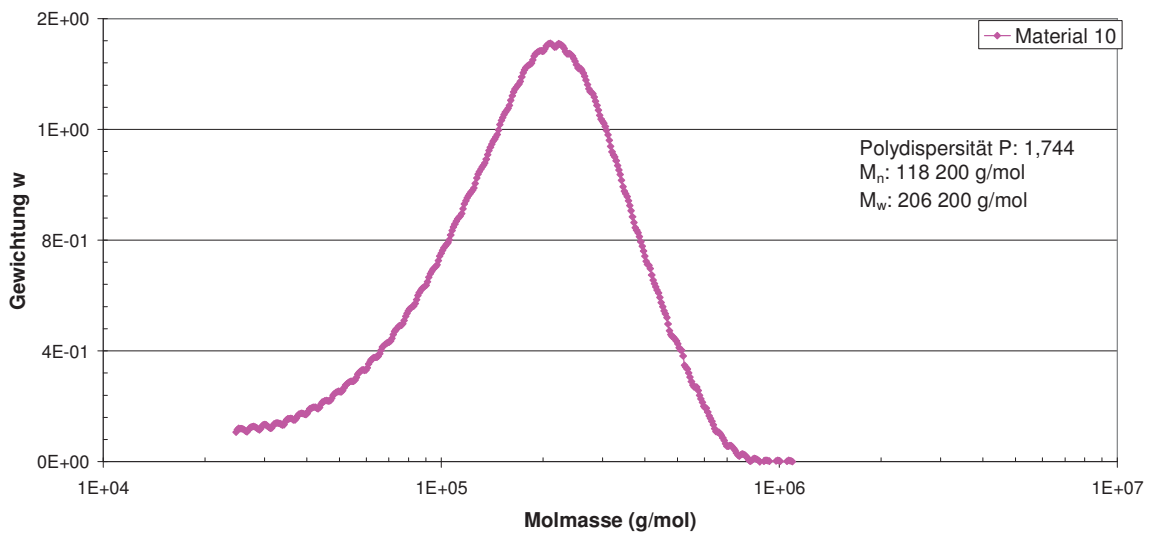


Abbildung 57: Daten aus der GPC-Analyse von Material 10

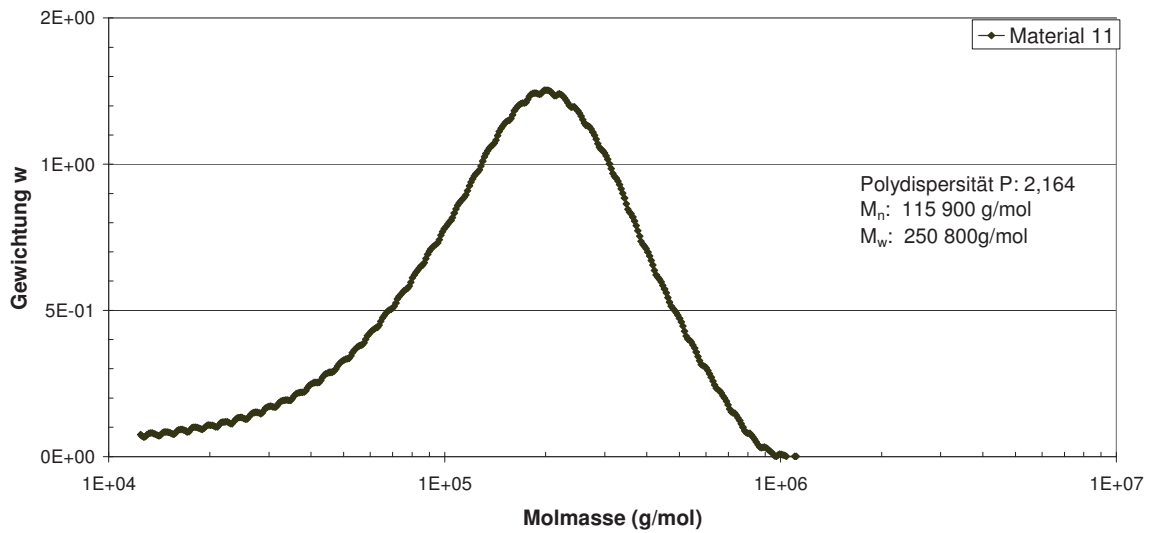


Abbildung 58: Daten aus der GPC-Analyse von Material 11

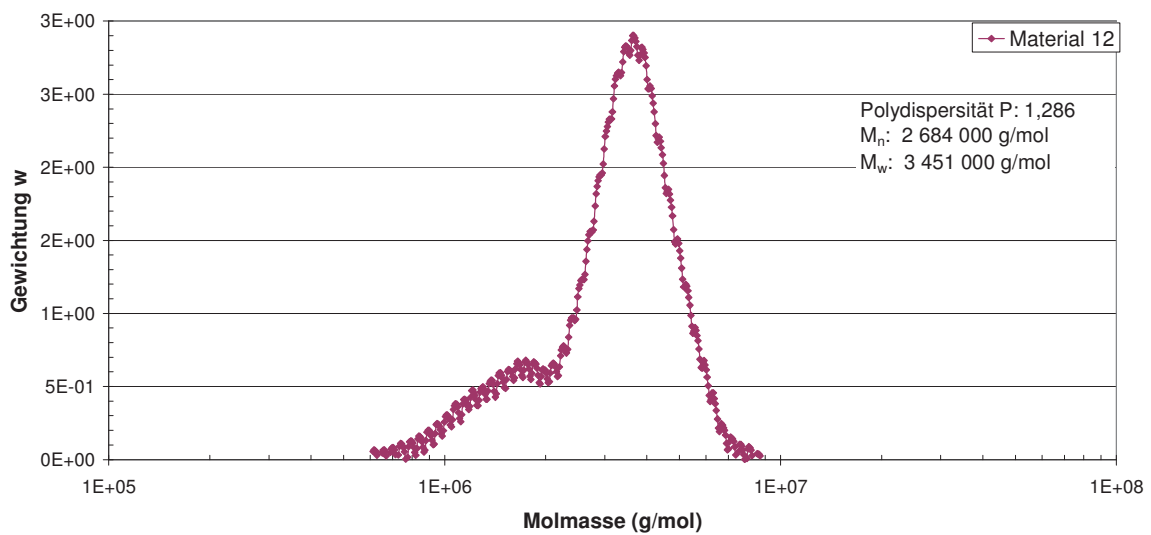


Abbildung 59: Daten aus der GPC-Analyse von Material 12

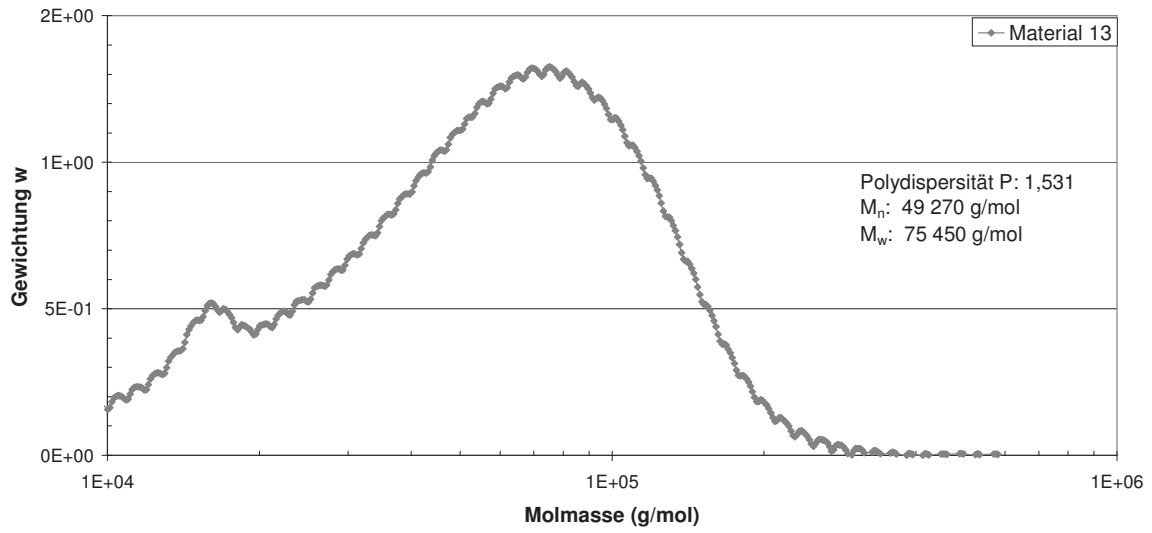


Abbildung 60: Daten aus der GPC-Analyse von Material 13