

# **Zur Rheologie und Lichtstreuung von Poly(propylencarbonat)**

## **Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Endres Borchardt

aus Hamburg

Fachbereich Chemie

Institut für Technische und Makromolekulare Chemie

Universität Hamburg

Mai 2014

Für Kathleen  
In Erinnerung an meinen Vater

*„In dubio pro r(h)eo“*

Diese Arbeit wurde von April 2010 bis Mai 2014 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Professor Dr. Gerrit A. Luinstra angefertigt.

Gutachter: Professor Dr. Gerrit A. Luinstra  
Privatdozent Dr. Christoph Wutz

Tag der Disputation: 04.07.2014

## Danksagung

Ich danke Herrn Professor Dr. Gerrit A. Luinstra für die Überlassung dieses interessanten Themas. Ich danke ihm ferner für die Möglichkeit, meine Kenntnisse im Bereich der Polymeranalytik zu vertiefen, sowie für die stetige Finanzierung und Unterstützung meiner Arbeit.

Herrn Privatdozenten Dr. Christoph Wutz danke ich für die Übernahme und Erstellung des Zweitgutachtens.

Professor Dr. Paul Margaretha und Herrn Dr. Werner Pauer danke ich für die Teilnahme an meiner Disputation.

Bei Professor Dr.-Ing. W.-Michael Kulicke möchte ich mich herzlich dafür bedanken, dass er mich für die Rheologie begeistert hat und dass ich eine Menge von ihm lernen durfte.

Meinem Büro- und Laborpartner Dr. Philip Clasen möchte ich besonders danken. Wenn man sich ein Büro mit einer Person während des Promotionsstudiums teilt, verbringt man mit dieser Person mitunter mehr Zeit als mit der Familie oder dem Lebenspartner. Für diese schöne gemeinsam verbrachte Zeit, in der wir uns nicht nur fachlich ausgetauscht und ergänzt haben, möchte ich Philip danken.

Frau Dr. Verena Kraehmer danke ich für ihre Unterstützung und ihre Freundschaft. Jonny Proppe danke ich für die schöne Zeit im Büro und die mathematischen Diskussionen.

Frau Cornelia Zhu danke ich für viele gute Ratschläge.

Daniel Szopinski danke ich für das Korrekturlesen und für seinen Spirit.

Katrin Rehmke danke ich für die hilfreiche Unterstützung bei den praktischen Arbeiten sowie für die „Servietten“ ☺.

Julia Rothe danke ich für die Bereitstellung von PPC-Proben. Meinen Praktikanten Annika Baumann und Ruben Heimböckel danke ich für die gute Zusammenarbeit. Herrn Diplom Chemiker Benjamin Nörnberg danke ich für die gute Zusammenarbeit bei der Herstellung von PPC-Holzfaserverbundwerkstoffen<sup>[1]</sup>.

Dem Arbeitskreis Luinstra danke ich für die gute kollegiale Atmosphäre. Den Fußballern des AK Luinstra danke für die Spiele im Schanzenpark.

Des Weiteren möchte ich einigen freundlichen Mitarbeitern der Universität Hamburg danken, die mich während meiner Promotion unterstützt haben. Dazu gehören Kathleen Pruntsch, Stefan Bleck, Inge Schult, Peter Harry und Jens Pagel.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für die Unterstützung auf diesem langen Weg.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Frau Kathleen für ihre liebevolle Unterstützung bedanken. Sie war, ist und bleibt mein Antrieb und Anker.

## Inhaltsverzeichnis

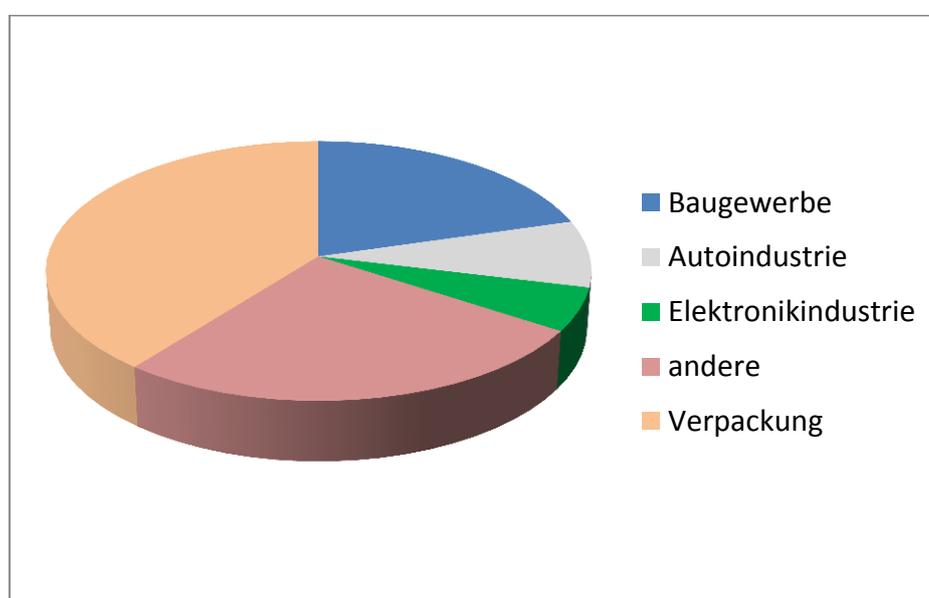
|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | Einleitung.....  | 1  |
| 2     | Motivation .....   | 5  |
| 3     | Zusammenfassung der Ergebnisse .....                               | 6  |
| 4     | Summary .....  | 8  |
| 5     | Untersuchungen an Poly(propylencarbonat) in THF-Lösung.....        | 10 |
| 5.1   | Ultraschallabbau.....  | 12 |
| 5.1.1 | Theoretische Grundlagen.....                                       | 12 |
| 5.1.2 | Ultraschallabbau an PPC-Proben .....                               | 13 |
| 5.2   | Viskosimetrie von PPC in THF .....                                 | 15 |
| 5.3   | Lichtstreuung an PPCs.....   | 25 |
| 5.3.1 | Bestimmung des Brechungsindexinkrements .....                      | 29 |
| 5.3.2 | Theoretische Grundlagen.....                                       | 32 |
| 5.4   | Erstellung der $[\eta]$ - $M_w$ -Beziehungen .....                 | 40 |
| 5.5   | Zusammenfassung .....  | 48 |
| 6     | Poly(propylencarbonat) in der Schmelze.....                        | 49 |
| 6.1   | Rheologie .....  | 52 |
| 6.1.1 | Stationäres Scherfließen.....                                      | 53 |
| 6.1.2 | <i>Small Amplitude Oscillatory Shear</i> (SAOS).....               | 54 |
| 6.1.3 | Korrelation vom stationären Scherfließen mit dem SAOS-Experiment . | 55 |
| 6.1.4 | <i>Time-Temperature-Superposition</i> (TTS)-Analyse .....          | 56 |
| 6.2   | Thermische Stabilität von PPCs .....                               | 58 |
| 6.3   | Stationäres Scherfließen von PPC-Schmelzen .....                   | 62 |
| 6.4   | SAOS-Messungen an PPC-Schmelzen.....                               | 64 |
| 6.4.1 | Bestimmung des LVE- Bereichs von PPC-Schmelzen .....               | 64 |
| 6.4.2 | Korrelation vom stationären Scherfließen mit dem SAOS-Experiment . | 65 |
| 6.5   | <i>Time-Temperature-Superposition</i> (TTS)-Analyse von PPCs.....  | 67 |
| 6.5.1 | Bestimmung der Fließaktivierungsenergie $E_a$ .....                | 75 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 6.5.2 | Bestimmung der Parameter des Freien Volumen .....              | 83  |
| 6.5.3 | Bestimmung der Verhakungsmolmasse $M_e$ .....                  | 85  |
| 6.5.4 | Auswertung der <i>crossover</i> -Punkte der Masterkurven ..... | 91  |
| 6.5.5 | Viskositätsfunktionen .....                                    | 95  |
| 6.5.6 | Erstellung der $ \eta_o^* $ - $M_w$ -Beziehungen .....         | 102 |
| 6.5.7 | Bestimmung der 1. Normalspannungsdifferenz $N_1$ .....         | 108 |
| 6.6   | Zusammenfassung .....  | 114 |
| 7     | Experimentelles .....  | 116 |
| 8     | Literatur .....  | 119 |
| 9     | Abkürzungsverzeichnis .....                                    | 124 |

## 1 Einleitung

Kohlenstoffbasierte Kunststoffe spielen seit etwa achtzig Jahren eine stetig größer werdende Rolle im alltäglichen Leben. Diese Kunststoffe werden aufgrund der Vielseitigkeit ihrer Eigenschaften in verschiedenen Bereichen, wie z.B. in diversen Industriezweigen, in der Medizin oder auch in Sport und Freizeit eingesetzt.

Die Weltgesamtproduktion an Kunststoffen betrug 2012 entsprechend dem Jahresbericht des Verbandes der europäischen Kunststoffhersteller etwa 290 Millionen Tonnen. Davon wurden 46 Millionen Tonnen Kunststoffe in Europa nachgefragt und verarbeitet. Sechs Kunststoffe können bezogen auf ihren Marktanteil hervorgehoben werden. Polyethylen (PE) hat den größten Marktanteil in Europa mit ca. 30 vol%. Polypropylen (PP, 19 vol%), Polyvinylchlorid (PVC, 11 vol%), Polystyrol (PS, 7,5 vol%), Polyurethane (PUR, 7 vol%) und Polyethylenterephthalat (PET, 6,5 vol%) folgen in absteigender Reihenfolge. Die Abbildung 1 zeigt, dass in 2012 knappe 40% der gesamteuropäischen Nachfrage an Kunststoffen auf Verpackungsanwendungen entfielen.<sup>[2]</sup>



**Abbildung 1 Gesamteuropäische Nachfrage nach Kunststoffen 2012 entsprechend** <sup>[2]</sup>

Diese sogenannten Massenkunststoffe sind zurzeit effizient aus fossilen Rohstoffen herstellbar. Viele dieser Polymere werden auf Erdölbasis hergestellt und sind nicht biologisch abbaubar. Als problematisch erweist sich in diesem Zusammenhang die

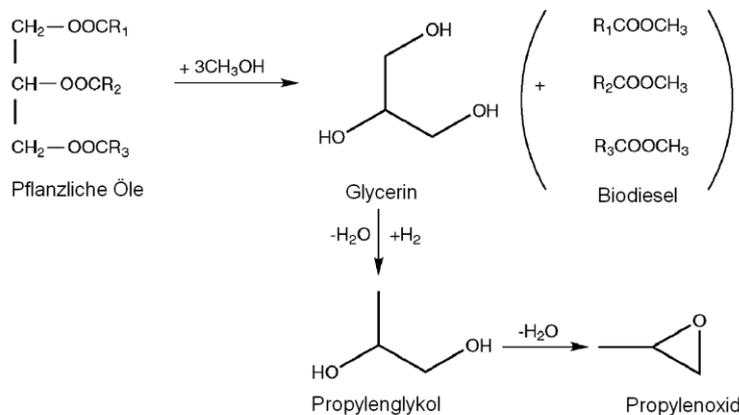
mittelfristig begrenzte Verfügbarkeit der fossilen Rohstoffe. Obwohl es sich schwierig darstellt, verlässliche Prognosen über diese Verfügbarkeit zu formulieren, gilt es als gesichert, dass die auf der Erde vorhandenen Erdölreserven bei steigendem Verbrauch in endlicher Zeit erschöpft sein werden. Diese Verknappung der fossilen Ressourcen wird in Zukunft zur Verteuerung der Herstellung von Massenkunststoffen führen.

In diesem Kontext muss auf die erhöhten Emissionen des Treibhausgases Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) bei der Nutzung fossiler Ressourcen hingewiesen werden. So steigt der  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Atmosphäre derzeit jährlich um circa 2 ppm und wird unter anderem für den Treibhauseffekt als ursächlich angesehen.<sup>[3]</sup> Die Verwendung von Massenkunststoffen gerade auch als Verpackungsmaterial führt zu einem steigenden Abfallvolumen (engl. *white pollution*), was weitreichende ökologische Konsequenzen mit sich bringt.<sup>[4,5]</sup>

Gewisse Forschungsanstrengungen nach alternativen Materialien auf Basis nachwachsender Rohstoffe sind erkennbar.<sup>[6]</sup> Diese Materialien sollen bevorzugt biologisch abbaubar sein. Polylactid ist ein gutes Beispiel für solche alternativen Materialien. Der Grundbaustein Milchsäure kann über Gärungsprozesse aus Maisstärke gewonnen werden. Polylactid ist aufgrund der aufwendigen Herstellung zurzeit noch teurer als die üblichen Massenkunststoffe. Der Preis von einigen Tausend Euro pro Tonne verzögert eine größere Marktdurchdringung.

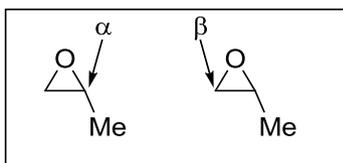
Poly(propylencarbonat) (PPC) ist ein anderer Kunststoff, der ebenfalls aus nachhaltigen Rohstoffen hergestellt werden kann. PPC lässt sich katalytisch effizient mit nanoskalierten Zinkglutaraten herstellen.<sup>[7]</sup> Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) und Propylenoxid (PO) sind die Ausgangsstoffe der Polyreaktion.

Hochreines  $\text{CO}_2$  fällt in großen Mengen z.B. beim Kalkbrennen als Nebenprodukt an. Dieses Prozess- $\text{CO}_2$  kann im Gegensatz zum  $\text{CO}_2$ , das bei Verbrennungsprozessen entsteht, direkt für die Polyreaktion eingesetzt werden. PO lässt sich nachhaltig aus Glycerin gewinnen.<sup>[8]</sup> Glycerin fällt bei der Biodieseldarstellung als Nebenprodukt an. Die Abbildung 2 zeigt dies schematisch.



**Abbildung 2 Schematische Darstellung von Propylenoxid aus Glycerin<sup>[8]</sup>**

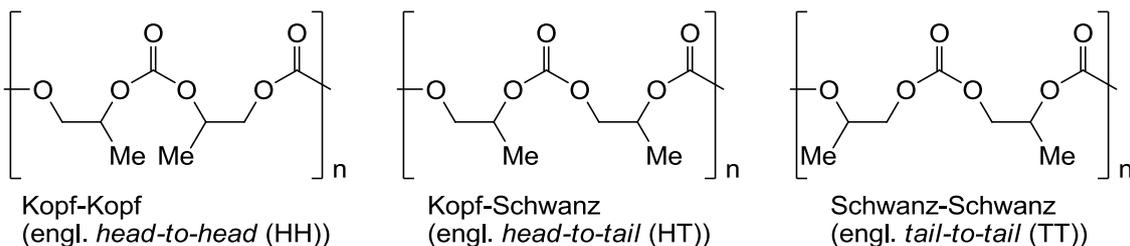
PPC ist ein alternierendes Copolymer aus  $\text{CO}_2$  und Propylenoxid. Die Mikrostruktur der Produkte der PO/ $\text{CO}_2$  Copolymerisation kann verschieden sein. Propylenoxid ist



**Abbildung 3 Mögliche Ringöffnungen des Propylenoxids**

chiral. Die Abbildung 3 zeigt die beiden Möglichkeiten der Ringöffnung. Der nucleophile Angriff auf das Kohlenstoffatom der  $\alpha$ -Seite führt zu einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion. Der Angriff an der  $\beta$ -Position ist kinetisch einfacher. Die drei daraus resultierenden unterschiedlichen Regiosequenzen bei der

Polycarbonatbindung sind in Abbildung 4 dargestellt.



**Abbildung 4: Orientierungsmöglichkeiten des 1,2-Propandiols im Polypropylencarbonat**

Abweichungen von einer streng alternierenden Insertionsreaktion von  $\text{CO}_2$  und PO können auftreten. Carbonatverknüpfungen werden beim aufeinanderfolgenden Einbau von PO und  $\text{CO}_2$  gebildet. Etherbindungen können beim aufeinanderfolgenden Einbau von PO gebildet werden. Das wird in der Praxis auch beobachtet.<sup>[9]</sup>

Das zyklische Propylencarbonat (cPC) kann als Nebenprodukt bei der Copolymerisation entstehen. CPC fungiert als Weichmacher im Polymer. Es ist sehr gut löslich in PPC. Die Materialeigenschaften von PPC werden vom cPC-Gehalt entsprechend beeinflusst. Das cPC kann u.a. durch Umfällen von PPC abgetrennt werden.<sup>[10]</sup>

In vielen insbesondere älteren Publikationen, die sich mit den Materialeigenschaften von PPC beschäftigen, fehlen detaillierte Informationen bezüglich der Mikrostruktur.<sup>[11-14]</sup> Es hat sich mitunter schwierig gestaltet, die Ergebnisse der einzelnen Studien miteinander zu vergleichen.

## 2 Motivation

Ziel dieser Arbeit ist es, möglichst umfassende Untersuchungen von Copolymerisaten aus PO und CO<sub>2</sub> durchzuführen. Die Abhängigkeit der Materialeigenschaften von der Mikrostruktur ist nicht mit einer für die Verwendung notwendigen Genauigkeit bekannt. Eine umfassende Beschreibung der Eigenschaften von PPC in Abhängigkeit der Mikrostruktur in der Literatur ist lange überfällig.

Diese Studie wird das Verhalten von PPC in der Lösung und in der Schmelze umfassend untersuchen. Die Werkstoffeigenschaften sind abhängig von molekularen Parametern wie zum Beispiel Gestalt und Größe der Makromoleküle sowie der Molmassenverteilung. Diese Parameter können anhand von Lösungen untersucht werden.

Das viskoelastische Eigenschaftsprofil eines thermoplastischen Polymers hat einen erheblichen Einfluss auf dessen Verarbeitungsmöglichkeiten. Dieses viskoelastische Eigenschaftsprofil wird durch rheologische Untersuchungen in der Schmelze beschreibbar.

### 3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Attraktivität von PPC als Massenkunststoff liegt in seiner möglichen Herstellung aus nachhaltigen Rohstoffen und seiner schnellen und vollständigen biologischen Abbaubarkeit. Die Begrifflichkeit PPC wird hier für lineare Polymere verwendet.

PPCs können unterschiedliche Carbonatgehalte respektive Ethergehalte und Molmassen aufweisen. Diese beiden molekularen Parameter bilden eine Grundlage für die Beschreibung der makroskopischen Eigenschaften dieses Kunststoffs. Die Eigenschaften von PPC können mithilfe der Kenntnisse von Molmassen und Carbonatgehalt vorhergesagt werden.

Der Carbonatgehalt einer PPC-Probe kann u.a. mithilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt werden. Die Änderung messbarer Eigenschaften von PPC mit dem Carbonatgehalt wurde bestimmt. PPC-Proben mit 70 mol%, 80 mol% und 90 mol% Carbonatgehalt wurden dazu untersucht.

Untersuchungen wurden sowohl in Lösung als auch in der Schmelze durchgeführt. Die Proben wurden im Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF) mittels Viskosimetrie und Lichtstreuung untersucht. Homologe Molmassenreihen der jeweiligen Carbonatgehalte wurden mittels Ultraschallabbau von synthetisierten Proben hergestellt und untersucht. Die Auftrennung der Polymere nach ihrem hydrodynamischen Volumen erfolgte mittels Größenausschlusschromatographie. Drei  $[\eta]$ - $M_w$ -Beziehungen wurden für die entsprechenden Carbonatgehalte aufgestellt. Eine kostengünstige Molmassenbestimmung aus rein viskosimetrischen Untersuchungen ist durch die Anwendung dieser Beziehungen möglich. Die Korrelation der Ruhescherviskositäten von PPC-Schmelzen mit den Molmassen erlaubt ebenfalls eine solche Molmassenbestimmung. PPC weist in der Schmelze ein typisches pseudoplastisches Verhalten auf. Das temperaturabhängige Fließverhalten lässt sich über den gesamten untersuchten Temperaturbereich mithilfe der WILLIAMS-LANDEL-FERRY-(WLF)-Beziehung beschreiben. Die Fließaktivierungsenergie steigt mit dem Carbonatgehalt und sinkt mit der Temperatur. Das freie Volumen am Glasübergang ist unabhängig vom Carbonatgehalt. Der thermische Expansionskoeffizient sinkt mit steigendem Carbonatgehalt. Je größer der Carbonatgehalt ist, desto steifer ist die Polymerkette und desto größer sind die Werte für die Relaxationszeit  $\lambda_0$ . Die  $N_1$ - bzw.  $\psi_1$ -Werte, die die elastischen Eigenschaften der Schmelze charakterisieren, steigen über den gesamten Frequenzbereich mit dem

Carbonatgehalt.

Die Verhakungsmolmasse  $M_e$  sinkt mit steigendem Carbonatgehalt. Die Werte der kritischen Molmasse  $M_c$  sinken erwartungsgemäß mit dem Carbonatgehalt.

Tabelle 1 Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von PPC

| PPC in THF                        |   |
|-----------------------------------|---|
| Carbonatgehalt                    | $[\eta]$ - $M_w$ -Beziehung   |
| 70%                               | $[\eta]=0,036 (\pm 0,007) \cdot M_w^{0,64 (\pm 0,02)}$  |
| 80%                               | $[\eta]=0,050 (\pm 0,013) \cdot M_w^{0,61 (\pm 0,02)}$  |
| 90%                               | $[\eta]=0,061 (\pm 0,008) \cdot M_w^{0,58 (\pm 0,01)}$  |
| $R_G$ - $M_i$ -Beziehung          |   |
| 70%                               | $R_G=0,020 (\pm 0,001) \cdot M_i^{0,57 (\pm 0,01)}$ für $(2,0 < M_i < 7,0) \cdot 10^5 \text{g/mol}$ |
| 80%                               | $R_G=0,027 (\pm 0,002) \cdot M_i^{0,54 (\pm 0,01)}$ für $(2,0 < M_i < 6,0) \cdot 10^5 \text{g/mol}$ |
| 90%                               | $R_G=0,038 (\pm 0,002) \cdot M_i^{0,52 (\pm 0,01)}$ für $(2,0 < M_i < 8,0) \cdot 10^5 \text{g/mol}$ |
| PPC-Schmelze                      |   |
| $\lambda_{co}$ - $M_w$ -Beziehung |   |
| 70%                               | $\lambda_{co}=10^{-22,05 (\pm 0,23)} \cdot M_w^{4,13 (\pm 0,05)}$                                   |
| 80%                               | $\lambda_{co}=10^{-20,35 (\pm 0,95)} \cdot M_w^{3,84 (\pm 0,19)}$                                   |
| 90%                               | $\lambda_{co}=10^{-19,65 (\pm 0,71)} \cdot M_w^{3,73 (\pm 0,15)}$                                   |
| $\lambda_0$ - $M_w$ -Beziehung    |   |
| 70%                               | $\lambda_0=10^{-19,62 (\pm 0,28)} \cdot M_w^{3,71 (\pm 0,06)}$                                      |
| 80%                               | $\lambda_0=10^{-19,93 (\pm 1,04)} \cdot M_w^{3,83 (\pm 0,21)}$                                      |
| 90%                               | $\lambda_0=10^{-20,32 (\pm 0,43)} \cdot M_w^{3,96 (\pm 0,09)}$                                      |
| $ \eta_0^* $ - $M_w$ -Beziehung   |   |
| 70%                               | $ \eta_0^* =10^{-13,10 (\pm 0,40)} \cdot M_w^{3,45 (\pm 0,08)}$                                     |
| 80%                               | $ \eta_0^* =10^{-12,95 (\pm 0,73)} \cdot M_w^{3,49 (\pm 0,14)}$                                     |
| 90%                               | $ \eta_0^* =10^{-12,40 (\pm 0,21)} \cdot M_w^{3,40 (\pm 0,04)}$                                     |

## 4 Summary

The attractiveness of PPC as a commodity plastic that it is composed of sustainable raw materials and that it is rapidly and completely biodegradable. PPC is a statistical copolymer made from propylene oxide and carbon dioxide. The term PPC is used here for linear polymers.

PPC samples may have different carbonate contents and molecular weights. These two molecular parameters are the basis of the macroscopic properties of this synthetic material. The knowledge of the molecular weight and of the carbonate content makes it possible to predict the properties of PPC. The carbonate content of a PPC sample was determined by means of  $^1\text{H-NMR}$ -spectroscopy. Additionally, the change in measurable properties of PPC associated with the carbonate content was determined. PPC samples with a carbonate content of 70 mol%, 80 mol% and 90 mol% were used.

Investigations were performed both in solution and in melt. The samples were analyzed using viscometry and light scattering in solution. The solvent used was THF. Homologous molecular weight series of the respective carbonate contents were produced by means of ultrasonic degradation and investigated by several methods. The separation of the polymers according to their hydrodynamic volumes was done via size exclusion chromatography.

Three  $[\eta]$ - $M_w$ -relationships were established for each corresponding carbonate content. Using these relationships, it is possible to develop an inexpensive molar mass determination by means of purely viscometric measurements.

The correlation of the zero shear viscosities of PPC melts with the molecular weights also enables such a molar mass determination.

In the melt, PPC shows a typical pseudoplastic behaviour. The temperature-dependent flow behaviour can be described by means of the WILLIAMS-LANDEL-FERRY-(WLF)-relationship over the entire temperature range investigated.

The flow activation energy increases with the carbonate content and decreases with the temperature. The free volume at the glass transition is independent of the carbonate content.

The thermal expansion coefficient decreases with increasing carbonate content. The higher the carbonate content, the more rigid the polymer chain and the higher the values for the relaxation time  $\lambda_0$ .

The  $N_1$ - or  $\psi_1$ -values, which characterize the elastic properties of the melt, increase over the entire frequency range with the carbonate content. The entanglement molecular mass  $M_e$  decreases with increasing carbonate content. The values of the critical molecular weight  $M_c$  decrease with the carbonate content.

**Table 1 Structure-property relationships of PPC**

| PPC in THF                           |  |
|--------------------------------------|--|
| Carbonatgehalt                       | $[\eta]$ - $M_w$ -relationship   |
| 70%                                  | $[\eta]=0.036 (\pm 0.007) \cdot M_w^{0.64 (\pm 0.02)}$                                       |
| 80%                                  | $[\eta]=0.050 (\pm 0.013) \cdot M_w^{0.61 (\pm 0.02)}$                                       |
| 90%                                  | $[\eta]=0.061 (\pm 0.008) \cdot M_w^{0.58 (\pm 0.01)}$                                       |
| $R_G$ - $M_i$ -relationship          |  |
| 70%                                  | $R_G=0.020 (\pm 0.001) \cdot M_i^{0.57 (\pm 0.01)}$ for $(2.0 < M_i < 7.0) \cdot 10^5$ g/mol |
| 80%                                  | $R_G=0.027 (\pm 0.002) \cdot M_i^{0.54 (\pm 0.01)}$ for $(2.0 < M_i < 6.0) \cdot 10^5$ g/mol |
| 90%                                  | $R_G=0.038 (\pm 0.002) \cdot M_i^{0.52 (\pm 0.01)}$ for $(2.0 < M_i < 8.0) \cdot 10^5$ g/mol |
| PPC-melt                             |  |
| $\lambda_{co}$ - $M_w$ -relationship |  |
| 70%                                  | $\lambda_{co}=10^{-22.05 (\pm 0.23)} \cdot M_w^{4.13 (\pm 0.05)}$                            |
| 80%                                  | $\lambda_{co}=10^{-20.35 (\pm 0.95)} \cdot M_w^{3.84 (\pm 0.19)}$                            |
| 90%                                  | $\lambda_{co}=10^{-19.65 (\pm 0.71)} \cdot M_w^{3.73 (\pm 0.15)}$                            |
| $\lambda_0$ - $M_w$ -relationship    |  |
| 70%                                  | $\lambda_0=10^{-19.62 (\pm 0.28)} \cdot M_w^{3.71 (\pm 0.06)}$                               |
| 80%                                  | $\lambda_0=10^{-19.93 (\pm 1.04)} \cdot M_w^{3.83 (\pm 0.21)}$                               |
| 90%                                  | $\lambda_0=10^{-20.32 (\pm 0.43)} \cdot M_w^{3.96 (\pm 0.09)}$                               |
| $ \eta_0^* $ - $M_w$ -relationship   |  |
| 70%                                  | $ \eta_0^* =10^{-13.10 (\pm 0.40)} \cdot M_w^{3.45 (\pm 0.08)}$                              |
| 80%                                  | $ \eta_0^* =10^{-12.95 (\pm 0.73)} \cdot M_w^{3.49 (\pm 0.14)}$                              |
| 90%                                  | $ \eta_0^* =10^{-12.40 (\pm 0.21)} \cdot M_w^{3.40 (\pm 0.04)}$                              |

## 5 Untersuchungen an Poly(propylencarbonat) in THF-Lösung

PPCs mit 70 mol%, 80 mol% und 90 mol% Carbonatgehalt wurden mittels Viskosimetrie und statischer Lichtstreuung in THF-Lösung untersucht. Die Carbonatgehalte der untersuchten PPCs wurden mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Die Ergebnisse aus Viskosimetrie und statischer Lichtstreuung wurden zum Aufstellen von sogenannten MARK-HOUWINK-SAKURADA Beziehungen ( $[\eta]$ - $M$ -Beziehungen, Gleichung 1) verwendet.

$$[\eta] = k_{\eta} \cdot M^a \quad (1)$$

Die  $[\eta]$ - $M$ -Beziehung korreliert den STAUDINGER-Index  $[\eta]$  eines Polymers mit dessen Molmasse  $M$ . Eine bekannte  $[\eta]$ - $M$ -Beziehung stellt eine Möglichkeit zur Molmassenbestimmung aus viskosimetrischen Untersuchungen dar. Sie ist eine kostengünstige Alternative zu chromatographischen Methoden. Die Kosten einer chromatographischen Anlage zur Molmassenbestimmung lassen sich mit einigen 10 000 € beziffern. Der finanzielle und apparative Aufwand einer viskosimetrischen Untersuchung ist erheblich geringer und mit weniger als 1000 € zu beziffern.

Die erste  $[\eta]$ - $M$ -Beziehung für PPC wurde 1973 für das Lösungsmittel Benzol und einer Temperatur von 35 °C aufgestellt.<sup>[12]</sup> Der Carbonatgehalt dieser untersuchten PPC-Probe wurde nicht erwähnt.

Die Kenntnis des Exponenten  $a$  der  $[\eta]$ - $M$ -Beziehung liefert Informationen zur Lösungsstruktur des untersuchten Polymeren und insbesondere zur thermodynamischen Güte des verwendeten Lösungsmittels. Es zeigt sich eine Abhängigkeit des Exponenten  $a$  und somit eine Abhängigkeit der Eigenschaften von PPC in Lösung vom Carbonatgehalt. Tetrahydrofuran (THF) wurde in der vorliegenden Arbeit als Lösungsmittel gewählt. THF wird als Lösungsmittel häufig als mobile Phase in der Größenausschlusschromatographie eingesetzt.

Eine absolute Bestimmung der Molmasse stellt die Grundlage zum Aufstellen einer  $[\eta]$ - $M$ -Beziehung dar. Die statische Lichtstreuung (MALLS - *multi angle laser light scattering*) (siehe Kapitel 5.3) ist eine Methode zur Molmassenbestimmung, die ohne Kalibrierung auskommt. Sie ist eine sogenannte Absolutmethode. Eine Kombination der Größenausschlusschromatographie (SEC, engl. *size exclusion chromatography*) als Fraktioniermethode mit MALLS und einem Differential-Refraktometer (dRI) ermöglicht in der Praxis die Absolutbestimmung von Molmassenverteilungen (siehe

Abschnitt 5.3.2.1). Die hochmolekularen PPC-Ausgangspolen wurden mittels Ultraschallabbau zu homologen Molmassenreihen abgebaut, um die Korrelation von STAUDINGER-Indices mit Molmassen in vielen Fällen durchzuführen. Die Ergebnisse der viskosimetrischen Untersuchungen wurden mit den MALLS-Ergebnissen zu den jeweiligen  $[\eta]$ - $M$ -Beziehungen Beziehungen korreliert.

## 5.1 Ultraschallabbau

### 5.1.1 Theoretische Grundlagen

Schallwellen mit Frequenzen im kHz bis GHz-Bereich werden als Ultraschall bezeichnet. Die Molmasse eines Polymeren kann durch den Einsatz von Ultraschall reduziert und somit gesteuert werden. Ultraschall wurde bereits in den 1930er Jahren genutzt, um die Viskosität von Lösungen natürlicher Polymere wie z.B. Gummi Arabicum oder Stärke herabzusetzen.<sup>[15]</sup> Die Effekte, die beim Molmassenabbau eine Rolle spielen, werden auf ultraschall-induzierte Kavitation zurückgeführt.<sup>[16]</sup> Eine Arbeitsspitze erzeugt durch hochfrequente Eigenschwingung Druckunterschiede in einem Lösungsmittel. Dampfgefüllte Hohlräume entstehen. Erreichen diese sogenannten Kavitationsblasen eine bestimmte kritische Größe, kollabieren diese aufgrund des äußeren Druckes mit annähernder Schallgeschwindigkeit.<sup>[17]</sup> Schergradienten und Stoßwellen treten bei der Implosion der Blasen auf. Die Schergradienten und Stoßwellen bewirken den Polymerabbau maßgeblich. Dehnspannungen können zwischen zwei kollabierenden Blasen auftreten. Die Polymerketten können diesen mechanischen Beanspruchungen nicht folgen und reißen in der Nähe ihres Massenschwerpunkts.<sup>[18]</sup>

Abbildung 5 zeigt eine schematische Darstellung der Polymerdegradation in einem durch Kavitation hervorgerufenen Dehnströmfeld.

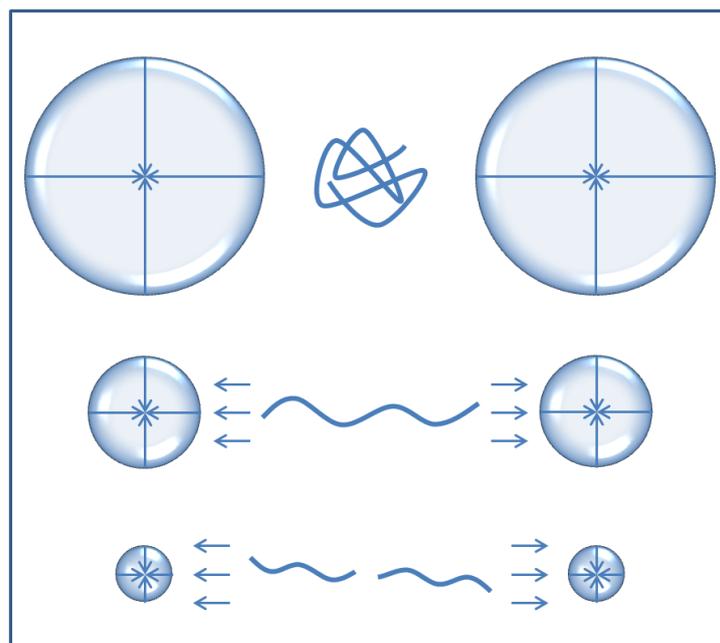


Abbildung 5 Polymerdegradation in einem durch Kavitation hervorgerufenen Dehnströmfeld

### 5.1.2 Ultraschallabbau an PPC-Proben

Die Viskosität einer Polymerlösung steigt mit steigender Molmasse bei gleichbleibender Konzentration des gelösten Polymers. Die Viskosität einer Polymerlösung steigt mit steigender Konzentration des gelösten Polymers bei gleichbleibender Molmasse. Je größer die Viskosität der Polymerlösung ist, desto schwieriger bilden sich bei gleicher Beschallungsintensität Kavitäten aus und desto geringer ist der Degradationseffekt.<sup>[19]</sup> Je niedriger die PPC-Konzentration der Ausgangs-Lösung ist, desto effizienter findet der Molmassenabbau durch Ultraschall statt.

Die relative Viskosität  $\eta_{rel}$  kann für die Bewertung der Effizienz des Ultraschallabbaus herangezogen werden. Die Abhängigkeit der relativen Viskosität von der Beschallungszeit ist für verschiedene Ausgangskonzentrationen in Abbildung 6 dargestellt. Die Lösungen der beiden höheren Ausgangskonzentrationen wurden jeweils auf 10 g/L verdünnt, um die Proben untereinander vergleichen zu können.

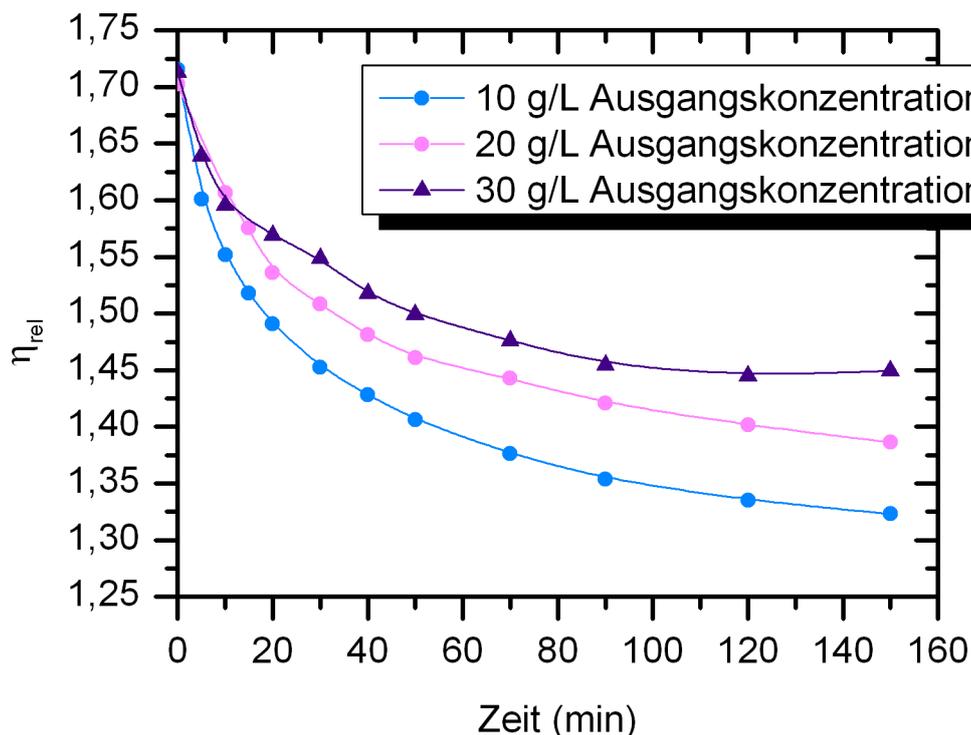


Abbildung 6 Abhängigkeit relativen Viskosität von der Beschallungsdauer für die Konzentrationen 10, 20 und 30 g/L einer PPC-Probe mit 90 mol% Carbonat-Gehalt

Der stärkste Abfall der relativen Viskosität zeigt sich bei der Probe mit der geringsten Ausgangskonzentration. Eine höhere Konzentration an Polymer in Lösung vergrößert

die dynamische Viskosität  $\eta$  der Lösung. Bei erhöhter Viskosität sind die Moleküle in Lösung unbeweglicher.

Polymerknäuel mit hohen Molmassen werden zuerst durch Kettenspaltung im Massenschwerpunkt abgebaut. Dies spiegelt sich im nahezu exponentiellen Abfall der relativen Viskosität der Proben im Bereich kurzer Beschallungszeiten wider.

Die relativen Viskositäten streben bei höheren Beschallungszeiten einem Grenzwert zu. Dies deutet darauf hin, dass eine Grenzmolmasse erreicht wird.

Die Ultraschallabbau-Experimente an den PPC-Proben wurden bei  $-5\text{ °C}$  thermostatisiert durchgeführt. Die Temperatur der Polymerlösung erhöht sich während des Ultraschallabbau-Experiments. Der Dampfdruck der Polymerlösung steigt mit der Temperatur an. Der steigende Dampfdruck bewirkt, dass mehr Lösungsmitteldampf in die Kavitäten diffundieren kann. Dies führt zu einer Abschwächung des Impulses beim Kollabieren der Blase und somit zu einem verringerten Degradationseffekt bei höheren Temperaturen. Die Viskositätserhöhung mit sinkender Temperatur andererseits wirkt sich nachträglich auf den Ultraschallabbau aus. Der Einfluss des steigenden Dampfdrucks bei höheren Temperaturen überwiegt den Einfluss der sinkenden Viskosität.<sup>[20]</sup>

Der Ultraschallabbau wirkt sich im Gegensatz zu anderen Methoden unschädlich auf die molekulare Struktur von PPC aus. Abbildung 7 zeigt die NMR-Spektren von PPC-Proben, die unterschiedlichen Beschallungszeiten ausgesetzt wurden. Die Ausgangssubstanz wies einen Carbonatgehalt von 70 mol% auf. Es lassen sich keine Unterschiede bei den für die Polymerstruktur relevanten Signalen erkennen. Sämtliche abgebauten Proben weisen weiterhin 70 mol% Carbonatgehalt auf.

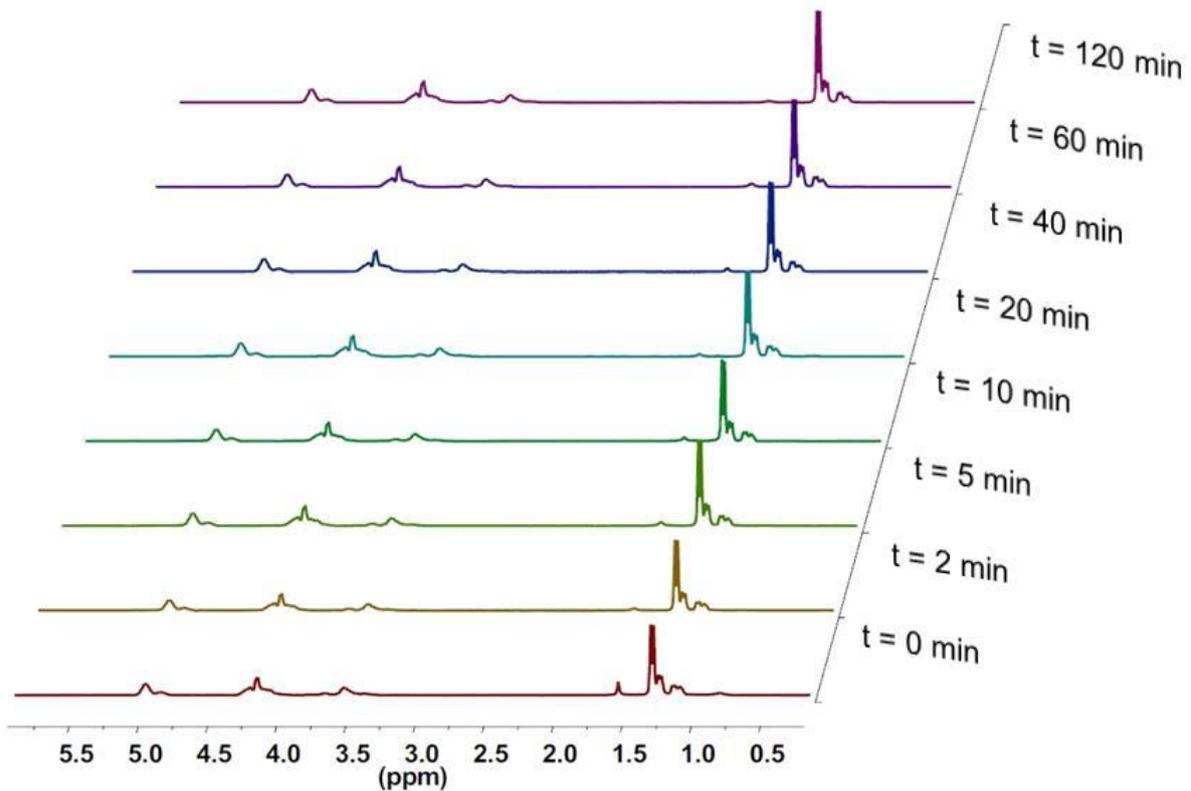


Abbildung 7 <sup>1</sup>H-NMR-Spektren einer Abbaureihe von PPC mit 70 mol% Carbonatgehalt, 5 mg/mL in CDCl<sub>3</sub> bei Raumtemperatur, 400MHz

## 5.2 Viskosimetrie von PPC in THF

Viskosimetrie kann die Lösungsstruktur und Dimension des einzelnen Polymers in Lösung in Form des STAUDINGER-Index  $[\eta]$  als abgeleitete Größe ergeben. Eine HUGGINS-Auftragung kann Informationen über die Wechselwirkung des Polymers mit dem Lösungsmittel in Form der Huggins-Konstante liefern. Die Bestimmung dieser Kenngrößen beruht auf den viskositätssteigernden Eigenschaften der Makromoleküle in Lösung.

THF ist ein thermodynamisch schlechtes Lösungsmittel für PPC. Die thermodynamische Lösungsmittelgüte nimmt mit steigendem Carbonatgehalt der PPC-Proben ab. Diese Aussagen werden belegt durch die mithilfe der Viskosimetrie ermittelten HUGGINS-Konstanten ( $k_H$ ). Die Summe aus  $k_H$  und KRAEMER-Konstanten  $k_K$  bestätigt dies.

### 5.2.1.1 Theoretische Grundlagen

A. EINSTEIN zeigte theoretisch am Beispiel dispergierter Vollkugeln, dass die relative Viskosität  $\eta_{rel}$  einer idealen Lösung nur vom Volumenanteil  $\phi$  der gelösten Teilchen abhängig ist.<sup>[21,22]</sup>

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_0}{\eta_{Solvent}} = 2,5\phi + 1 \quad (2)$$

Die spezifische Viskosität  $\eta_{sp}$  kann mithilfe der relativen Viskosität  $\eta_{rel}$  berechnet werden. Sie stellt den Beitrag vom Polymeranteil ( $\eta_{Polymer} = \eta_0 - \eta_{Solvent}$ ) zum Lösungsmittelanteil  $\eta_{Solvent}$  der Viskosität dar.

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = 2,5 \cdot \frac{c}{\rho_{Polymer}} \quad (3)$$

Die Dichte des aufgeweiteten Polymerknäuels in Lösung ohne die eingeschlossenen Lösungsmittelmoleküle wird durch  $\rho_{Polymer}$  beschrieben. Die Viskositätserhöhung ist in sehr verdünnten Lösungen direkt proportional zur Konzentration des Polymers und umgekehrt proportional zur Dichte des Knäuels  $\rho_{Polymer}$ . Die Dichte stellt ein Maß für die Aufweitung des Knäuels dar. Die Dichte der Polymerknäuel nimmt mit steigender Molmasse ab.<sup>[23]</sup> Die Gleichungen 2 und 3 sind nur für ideal verdünnte Lösungen gültig.

Die intermolekularen Wechselwirkungen, die bei höheren Konzentrationen auftreten können, können durch eine Potenzreihenentwicklung berücksichtigt werden. In der Viskosimetrie von Lösungen wird in niedrigen Konzentrationsbereichen gearbeitet. Daher kann diese Potenzreihe nach dem zweiten Glied abgebrochen werden.<sup>[24]</sup> Die Linearisierung der nach dem zweiten Glied abgebrochenen Potenzreihe liefert die sogenannte reduzierte Viskosität  $\eta_{red}$ .

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{2,5}{\rho_{Polymer}} + K_1 \cdot \frac{c}{(\rho_{Polymer})^2} \quad (4)$$

Der Grenzwert, der bei Extrapolation der Konzentration  $c$  gegen 0 aus Gleichung 4 erhalten wird, wird als STAUDINGER-Index  $[\eta]$ , Grenzviskositätszahl oder auch als intrinsische Viskosität bezeichnet. Der STAUDINGER-Index  $[\eta]$  kann als Maß für die

Aufweitung und Volumenbeanspruchung des ungestörten Einzelmoleküls in ideal verdünnter Lösung angesehen werden. Die Bedingungen  $c \rightarrow 0$  und  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$  entsprechen diesen Forderungen. Der STAUDINGER-Index  $[\eta]$  gleicht entsprechend:

$$[\eta] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \dot{\gamma} \rightarrow 0}} \eta_{red} = \frac{2,5}{\rho_{Polymer}} \quad (5)$$

Die Auftragung der inhärenten Viskosität  $\eta_{inh}$  gegen die Konzentration nach KRAEMER liefert den STAUDINGER-Index als Ordinatenabschnitt der Gleichung 6.<sup>[25]</sup> Der lineare Verlauf der Messdaten ist in dieser Auftragung zu überprüfen. Die Linearität ist bei geringen Konzentrationen meistens gegeben.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c} = [\eta] - k_K \cdot [\eta]^2 \cdot c + \dots \quad (6)$$

Ein alternativer Weg zur Berechnung des STAUDINGER-Index besteht in der Auftragung der reduzierten Viskosität  $\eta_{red}$  gegen die Konzentration nach HUGGINS.<sup>[26]</sup> Der STAUDINGER-Index wird als Ordinatenabschnitt der Gleichung 7 erhalten. Die Auftragung nach HUGGINS weist meistens einen größeren linearen Bereich auf als die KRAEMER-Analyse.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H \cdot [\eta]^2 \cdot c + \dots \quad (7)$$

Die HUGGINS-Konstante  $k_H$ , die Rückschlüsse auf die Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen zulässt, wird aus der Steigung der Geraden erhalten.

Die HUGGINS-Gleichung (Gleichung 7) kann mathematisch in die KRAEMER-Gleichung (Gleichung 6) überführt werden. Die spezifische Viskosität  $\eta_{sp}$  ist bei geringen Polymerkonzentrationen deutlich kleiner als 1 ( $\eta_{sp} \ll 1$ ). Eine nach dem zweiten Glied abgebrochene TAYLOR-Entwicklung in Gleichung 8 beschreibt das Verhalten dann genügend genau.

$$\ln \eta_{rel} = \ln(1 + \eta_{sp}) \approx \eta_{sp} - \frac{1}{2} (\eta_{sp})^2 \quad (8)$$

Die HUGGINS-Gleichung (Gleichung 7) liefert einen Ausdruck für die spezifische Viskosität  $\eta_{sp}$ , der in Gleichung 8 eingesetzt werden kann.

$$\begin{aligned} \ln \eta_{rel} &= ([\eta]c + k_H \cdot [\eta]^2 \cdot c^2) - \frac{1}{2} ([\eta]c + k_H \cdot [\eta]^2 \cdot c^2)^2 \\ &= ([\eta]c + k_H \cdot [\eta]^2 \cdot c^2) - \frac{1}{2} ([\eta]^2 c^2 + 2k_H \cdot [\eta]^3 \cdot c^3 + k_H^2 \cdot [\eta]^4 \cdot c^4) \quad (9) \\ &\approx [\eta]c + (k_H - \frac{1}{2})[\eta]^2 c^2 \end{aligned}$$

Die beiden dimensionslosen Konstanten  $k_K$  (KRAEMER-Konstante) und  $k_H$  (HUGGINS-Konstante) sollten entsprechend der Gleichung 9 folgenden Zusammenhang aufweisen.

$$k_K + k_H = \frac{1}{2} \quad (10)$$

Die kritische Konzentration  $c_{[\eta]}^*$ , die die Grenze zwischen verdünnter und konzentrierter Lösung darstellt, lässt sich mit folgender Formel über den STAUDINGER-Index berechnen:

$$c_{[\eta]}^* = \frac{2,5}{[\eta]} \quad (11)$$

Die Knäueleigenschaften unterhalb der kritischen Konzentration  $c_{[\eta]}^*$  werden eher von Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen bestimmt. Intermolekulare Wechselwirkungen treten dominant oberhalb der kritischen Konzentration  $c_{[\eta]}^*$  auf. Die intermolekularen Wechselwirkungen werden sich in den Eigenschaften der Polymerlösungen widerspiegeln. Die Polymermoleküle verschlaufen und es bildet sich gegebenenfalls ein Verhakungsnetzwerk aus. Diese Wechselwirkungen beeinflussen das Fließverhalten der Polymerlösung maßgeblich. Sie zeigen sich beispielsweise auch in der HUGGINS-Gleichung als nicht-linearen Komponenten.

### 5.2.1.2 Ergebnisse der viskosimetrischen Untersuchungen

Die Ergebnisse der viskosimetrischen Untersuchungen in Form des KRAEMER- und des HUGGINS-Plots sind exemplarisch für die degradierten Proben mit 90 mol% Carbonatgehalt in Abbildung 8 und Abbildung 9 dargestellt.

Die inhärenten und die reduzierten Viskositäten aller abgebauten Proben mit einem Carbonatgehalt von 90 mol% zeigen eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration. Der lineare Bereich liegt innerhalb der Grenzen des Messbereichs von  $\eta_{rel}$  1,2 - 2,5.

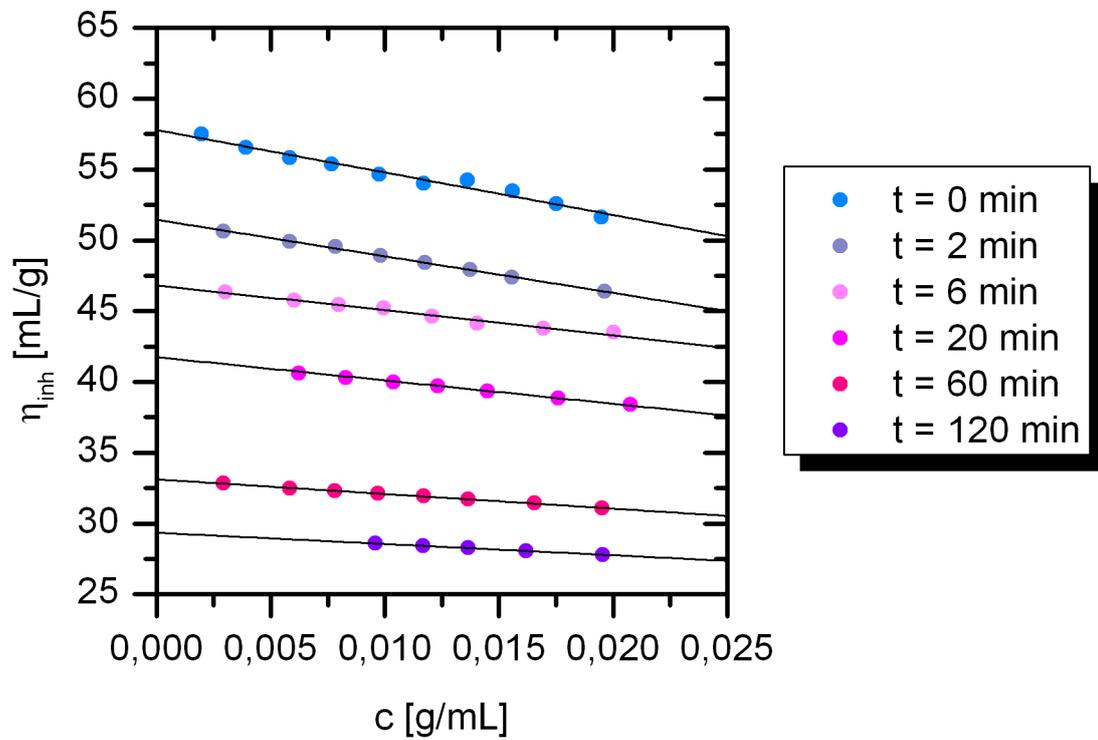
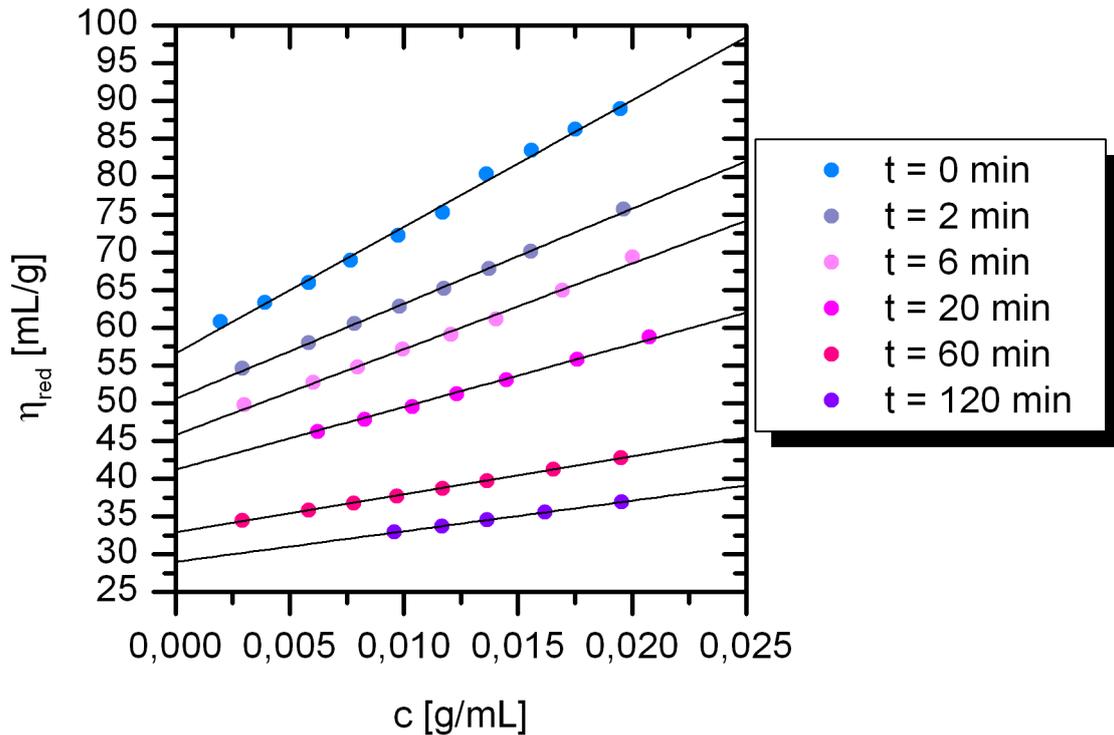


Abbildung 8 Inhärente Viskosität  $\eta_{inh}$  in Abhängigkeit von der Konzentration  $c$  (KRAEMER-Plot) für die ultraschall-degradierten Proben von PPC mit 90 mol% Carbonatgehalt.



**Abbildung 9** Reduzierte Viskosität  $\eta_{red}$  in Abhängigkeit von der Konzentration  $c$  (HUGGINS-Plot) für die ultraschall-degradierten Proben von PPC mit 90 mol% Carbonatgehalt

Die Ergebnisse der viskosimetrischen Untersuchungen von PPC-Proben mit 70 mol%, 80 mol% und 90 mol% Carbonatgehalt sind in den folgenden Tabellen zusammengefasst. Die STAUDINGER-Indices, die aus der KRAEMER- und der HUGGINS-Auftragung erhalten worden sind, stimmen für alle untersuchten Proben mit einer maximalen Abweichung von 2% überein. Die Mittelwerte der STAUDINGER-Indices aus beiden Auftragungen wurden für die Berechnung der Konstanten in den  $[\eta]$ - $M_w$ -Beziehungen verwendet.

Der Molmassenabbau mittels Ultraschall war erfolgreich. Die Staudinger-Indices der jeweiligen Proben sinken mit zunehmender Beschallungsdauer. Die Werte der kritischen Konzentrationen  $c_{[\eta]}^*$  steigen folgerichtig an. Die Polymerknäule in Lösung benötigen aufgrund der geringeren Kettenlänge weniger Volumen in der Lösung.

Tabelle 2 Viskosimetrische Kennzahlen von PPCs mit 70 mol% Carbonat-Gehalt

| 70 mol%<br>Carbonat-<br>Gehalt | Beschallungs-<br>dauer [min] | $[\eta]_K$<br>[mL/g] | $k_K$                | $[\eta]_H$<br>[mL/g] | $k_H$                | $\overline{[\eta]}$<br>[mL/g] | $c_{[\eta]}^*$<br>[mg/mL] |
|--------------------------------|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------|---------------------------|
|                                | 0                            | 70,8<br>$\pm 0,2$    | 0,114<br>$\pm 0,004$ | 69,7<br>$\pm 0,6$    | 0,458<br>$\pm 0,012$ | 70,3<br>$\pm 0,9$             | 35,6<br>$\pm 0,9$         |
|                                | 2                            | 59,9<br>$\pm 0,5$    | 0,103<br>$\pm 0,011$ | 59,7<br>$\pm 0,4$    | 0,501<br>$\pm 0,011$ | 59,8<br>$\pm 0,5$             | 41,8<br>$\pm 0,5$         |
|                                | 20                           | 50,7<br>$\pm 0,2$    | 0,119<br>$\pm 0,006$ | 50,2<br>$\pm 0,6$    | 0,433<br>$\pm 0,022$ | 50,5<br>$\pm 0,7$             | 49,6<br>$\pm 0,7$         |
|                                | 60                           | 40,6<br>$\pm 0,1$    | 0,110<br>$\pm 0,004$ | 39,9<br>$\pm 0,3$    | 0,468<br>$\pm 0,016$ | 40,3<br>$\pm 0,6$             | 62,1<br>$\pm 0,6$         |
|                                | 120                          | 34,2<br>$\pm 0,1$    | 0,095<br>$\pm 0,003$ | 33,9<br>$\pm 0,2$    | 0,467<br>$\pm 0,012$ | 34,1<br>$\pm 0,3$             | 73,4<br>$\pm 0,3$         |

Tabelle 3 Viskosimetrische Kennzahlen von PPCs mit 80 mol% Carbonat-Gehalt

| 80 mol%<br>Carbonat-<br>gehalt | Beschallungs-<br>dauer [min] | $[\eta]_K$<br>[mL/g] | $k_K$                | $[\eta]_H$<br>[mL/g] | $k_H$                | $\overline{[\eta]}$<br>[mL/g] | $c_{[\eta]}^*$<br>[mg/mL] |
|--------------------------------|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------|---------------------------|
|                                | 0                            | 60,0<br>$\pm 0,3$    | 0,098<br>$\pm 0,005$ | 58,3<br>$\pm 0,8$    | 0,527<br>$\pm 0,022$ | 59,2<br>$\pm 1,4$             | 42,3<br>$\pm 1,4$         |
|                                | 2                            | 57,7<br>$\pm 0,3$    | 0,110<br>$\pm 0,006$ | 56,7<br>$\pm 0,6$    | 0,468<br>$\pm 0,017$ | 57,2<br>$\pm 0,9$             | 43,7<br>$\pm 0,9$         |
|                                | 20                           | 49,4<br>$\pm 0,2$    | 0,102<br>$\pm 0,004$ | 48,5<br>$\pm 0,3$    | 0,493<br>$\pm 0,011$ | 49,0<br>$\pm 0,7$             | 51,1<br>$\pm 0,7$         |
|                                | 60                           | 46,5<br>$\pm 0,2$    | 0,111<br>$\pm 0,006$ | 45,9<br>$\pm 0,3$    | 0,456<br>$\pm 0,011$ | 46,2<br>$\pm 0,6$             | 54,1<br>$\pm 0,6$         |
|                                | 120                          | 37,3<br>$\pm 0,3$    | 0,106<br>$\pm 0,014$ | 37,0<br>$\pm 0,4$    | 0,451<br>$\pm 0,024$ | 37,2<br>$\pm 0,7$             | 67,3<br>$\pm 0,7$         |

Tabelle 4 Viskosimetrische Kennzahlen von PPCs mit 90 mol% Carbonat-Gehalt

| 90 mol%<br>Carbonat-<br>gehalt | Beschallungs-<br>dauer [min] | $[\eta]_K$<br>[mL/g] | $k_K$                | $[\eta]_H$<br>[mL/g] | $k_H$                | $\overline{[\eta]}$<br>[mL/g] | $c_{[\eta]}^*$<br>[mg/mL] |
|--------------------------------|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------|---------------------------|
|                                | 0                            | 57,8<br>$\pm 0,2$    | 0,09<br>$\pm 0,005$  | 56,6<br>$\pm 0,5$    | 0,522<br>$\pm 0,015$ | 57,2<br>$\pm 0,9$             | 43,9<br>$\pm 0,9$         |
|                                | 6                            | 46,8<br>$\pm 0,1$    | 0,081<br>$\pm 0,004$ | 45,8<br>$\pm 0,4$    | 0,541<br>$\pm 0,019$ | 46,3<br>$\pm 0,8$             | 54,0<br>$\pm 0,8$         |
|                                | 20                           | 41,8<br>$\pm 0,1$    | 0,095<br>$\pm 0,004$ | 41,2<br>$\pm 0,2$    | 0,490<br>$\pm 0,012$ | 41,5<br>$\pm 0,4$             | 60,4<br>$\pm 0,4$         |
|                                | 60                           | 33,1<br>$\pm 0,1$    | 0,094<br>$\pm 0,001$ | 32,9<br>$\pm 0,1$    | 0,466<br>$\pm 0,005$ | 33,0<br>$\pm 0,2$             | 75,8<br>$\pm 0,2$         |
|                                | 120                          | 29,4<br>$\pm 0,1$    | 0,092<br>$\pm 0,002$ | 29,0<br>$\pm 0,1$    | 0,482<br>$\pm 0,005$ | 29,2<br>$\pm 0,3$             | 85,7<br>$\pm 0,3$         |

Die Mittelwerte der KRAEMER-Konstanten  $k_K$  und der HUGGINS-Konstanten  $k_H$  sowie deren Summe sind in Tabelle 5 für die untersuchten PPC-Proben zusammengefasst.

Tabelle 5 Übersicht der viskosimetrisch ermittelten KRAEMER-Konstanten  $k_K$  und HUGGINS-Konstanten  $k_H$ 

| Carbonatgehalt                       | 70 mol%           | 80 mol%           | 90 mol%           |
|--------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| KRAEMER-Konstante $k_K$ (Mittelwert) | 0,092 $\pm$ 0,007 | 0,106 $\pm$ 0,004 | 0,090 $\pm$ 0,006 |
| HUGGINS-Konstante $k_H$ (Mittelwert) | 0,465 $\pm$ 0,024 | 0,479 $\pm$ 0,024 | 0,500 $\pm$ 0,031 |
| Summe $k_K+k_H$                      | 0,557 $\pm$ 0,031 | 0,585 $\pm$ 0,028 | 0,591 $\pm$ 0,037 |

THF ist ein eher schlechteres Lösungsmittel für PPC. Die Mittelwerte der KRAEMER-Konstanten weisen keine Abhängigkeit vom Carbonatgehalt auf. Die Summe aus KRAEMER-Konstante  $k_K$  und HUGGINS-Konstante  $k_H$  ist für alle untersuchten PPC-Proben größer als  $1/2$ .

Die erhaltenen viskosimetrischen Daten für PPC im Lösungsmittel THF lassen sich entsprechend der Abbildung 10 in die Daten von STREETER & BOYER eingliedern. Der Einfluss des Carbonatgehalts auf die thermodynamische Güte des Lösungsmittels THF für PPC lässt sich folgendermaßen beschreiben. Je größer der Carbonatgehalt, desto schlechter wird die thermodynamische Güte des Lösungsmittels THF für PPC.

STREETER & BOYER konnten für Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln zeigen, dass Gleichung 10 erfüllt ist, wenn  $k_H$  den Wert  $1/3$  annimmt. Die Summe der beiden Konstanten  $k_K$  und  $k_H$  ist in thermodynamisch guten Lösungsmitteln kleiner als  $1/2$ . Die Summe ist größer als  $1/2$  in thermodynamisch schlechten Lösungsmitteln.<sup>[27]</sup> Die HUGGINS-Konstante  $k_H$  für PPC steigt mit steigendem Carbonatgehalt bzw. sinkendem Ethergehalt an. Dies deutet auf eine Abnahme der thermodynamischen Lösungsmittleigenschaften von THF für PPC hin.

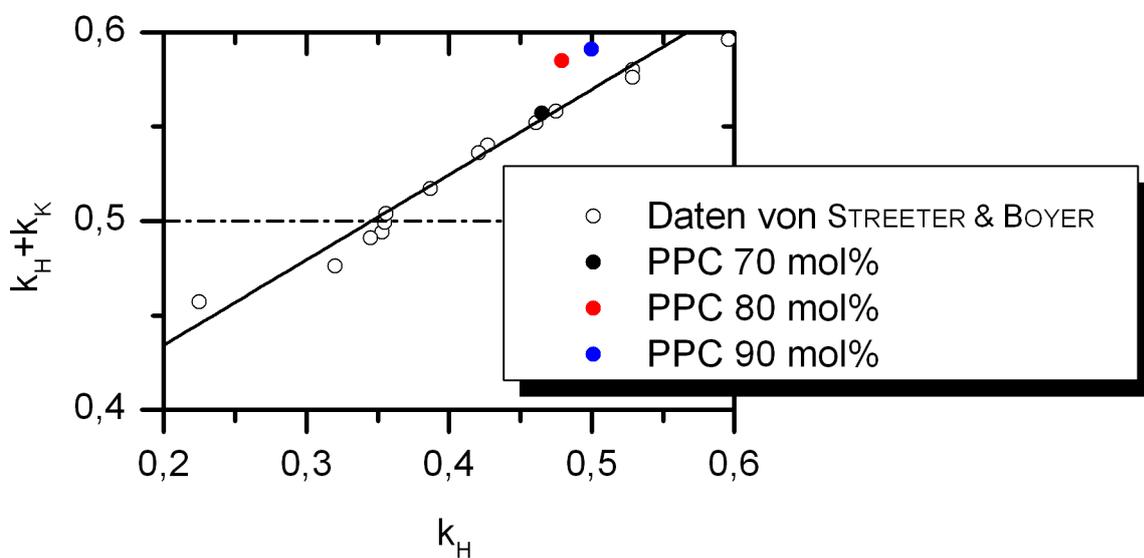


Abbildung 10 Summe aus HUGGINS-Konstanten  $k_H$  und KRAEMER-Konstanten  $k_K$  gegen die HUGGINS-Konstante  $k_H$

Die Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen für die PPC-Proben in THF sind in dem Molmassenbereich, der über die Ultraschalldegradation zugänglich ist, von der Molmasse unabhängig. Die HUGGINS-Konstanten  $k_H$ , die aus den jeweiligen Steigungen ermittelt wurden, sind nicht abhängig von der Molmasse. Die HUGGINS-Konstanten  $k_H$  der jeweiligen homologen Molmassenreihe können innerhalb der Streuung von ca. 10% als konstant angesehen werden.

PPC gehört zu den unverzweigten thermoplastischen Polymeren und bildet in Lösung unabhängig vom Carbonatgehalt keine Überstrukturen aus. Polymere ohne Überstrukturen in Lösung weisen nur mechanische inter- und intramolekulare Wechselwirkungen auf. Diese zeigen eine HUGGINS-Konstante  $k_H$  von 0,2-0,4 in thermodynamisch guten Lösungsmitteln. Die HUGGINS-Konstante  $k_H$  nimmt in

thermodynamisch schlechten Lösungsmitteln für solche Polymere Werte zwischen 0,4 und 0,7 an<sup>[28]</sup>, wie das für alle untersuchten PPC-Proben in THF der Fall ist.

### 5.3 Lichtstreuung an PPCs

Die Molmassen der mittels Ultraschalldegradation hergestellten Abbauprodukte wurden mittels MALLS bestimmt. Der Degradationseffekt ist in den ersten 20 Minuten der Beschallung am größten. Der Degradationseffekt nimmt bei zunehmenden Beschallungszeiten immer stärker ab, bis eine Grenzmolmasse erreicht wird.

Die langkettigen PPC-Moleküle werden während des Ultraschallabbaus bevorzugt vor den kurzkettigen PPC-Molekülen gespalten. Das Erreichen einer Grenzmolmasse lässt sich dadurch erklären, dass die kurzkettigen Makromoleküle nach Erreichen der Grenzmolmasse eine höhere Mobilität in Lösung besitzen. Diese kurzkettigen Makromoleküle können den durch den Ultraschall hervorgerufenen Beanspruchungen folgen und werden somit nicht weiter degradiert.

Die Grenzmolmasse der PPC-Proben für den in dieser Arbeit durchgeführten Ultraschallabbau liegt unabhängig vom Carbonatgehalt im Bereich von 40 000 g/mol. Der Ultraschallabbau der Probe mit 80 mol% Carbonatgehalt erfolgte weniger effizient als die beiden anderen Ultraschalldegradationen, was auf einen fortschreitenden Verschleiß der Titan-Sonotrode durch Abrieb zurückzuführen ist.

Der Verlauf der Ultraschalldegradationen für die PPC-Proben mit 70 mol%, 80 mol% und 90 mol% Carbonatgehalt ist in Abbildung 11 durch die Auftragung der gewichtsmittleren Molmasse  $M_w$  gegen die Beschallungszeit dargestellt.

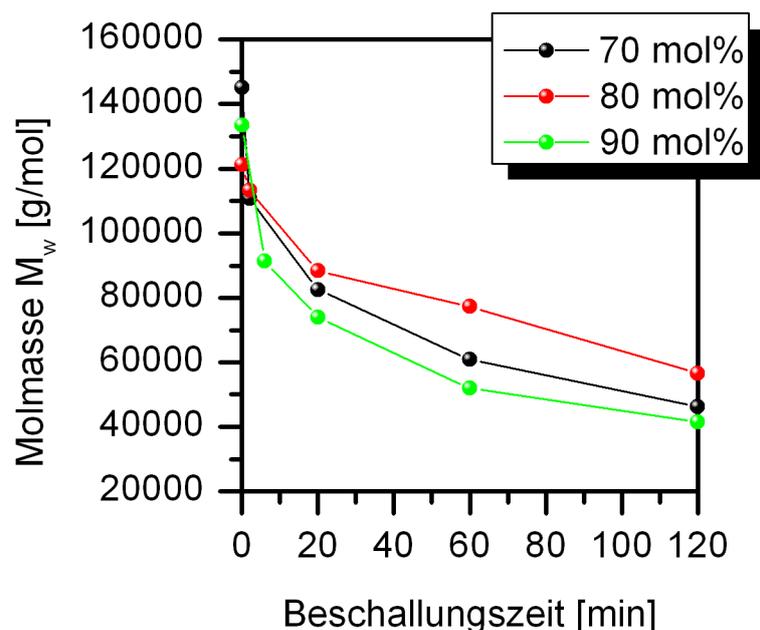
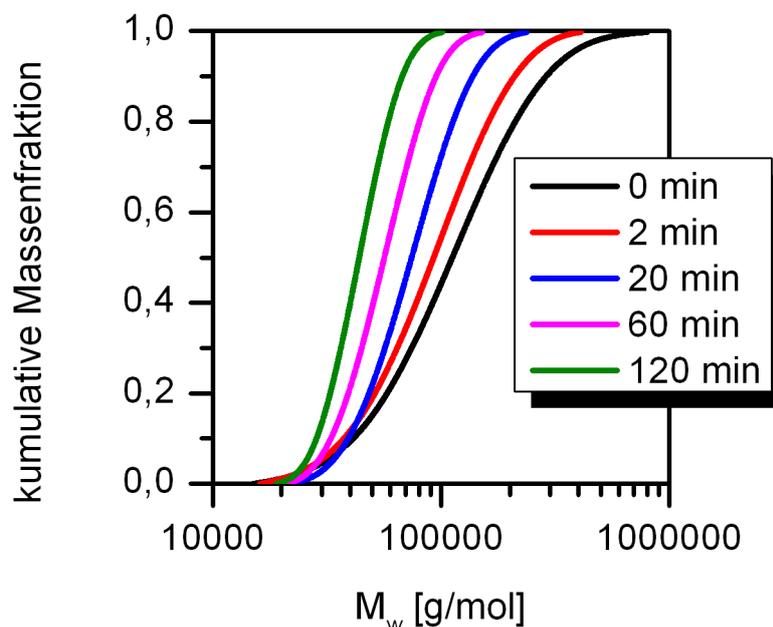


Abbildung 11 Gewichtsmittlere Molmassen  $M_w$  in Abhängigkeit der Beschallungszeit

Die mittels SEC-MALLS-dRI bestimmten Molmassenverteilungen der homologen PPC-Reihen sind als kumulative Verteilungsfunktionen zusammen mit den Abbaureihen in den folgenden Abbildungen dargestellt. Monomodale Verteilungen wurden mittels MALLS bei allen untersuchten PPC-Proben bestimmt. Die Polydispersität lag bei den Ausgangsproben der Abbaureihen in einem Bereich von 1,6-2,1.

Die Polydispersitäten nehmen mit zunehmender Beschallungsdauer innerhalb einer Abbaureihe erwartungsgemäß ab. Dies wird anhand der kumulativen Verteilungsfunktionen gezeigt. Sie weisen für alle untersuchten Abbaureihen bei hohen Beschallungszeiten einen steileren Verlauf auf. Der ultraschallinduzierte Bindungsbruch findet mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Mitte der Polymerkette statt. Es entstehen im Verlauf des Ultraschallabbaus viele kurzkettige Spezies, deren Verteilung durch wiederholte Kettenspaltungen einheitlicher wird.



**Abbildung 12** Mittels SEC-MALLS bestimmte kumulative Massenfraktionen der ultraschalldegradierten PPC-Probe mit 70 mol% Carbonatgehalt

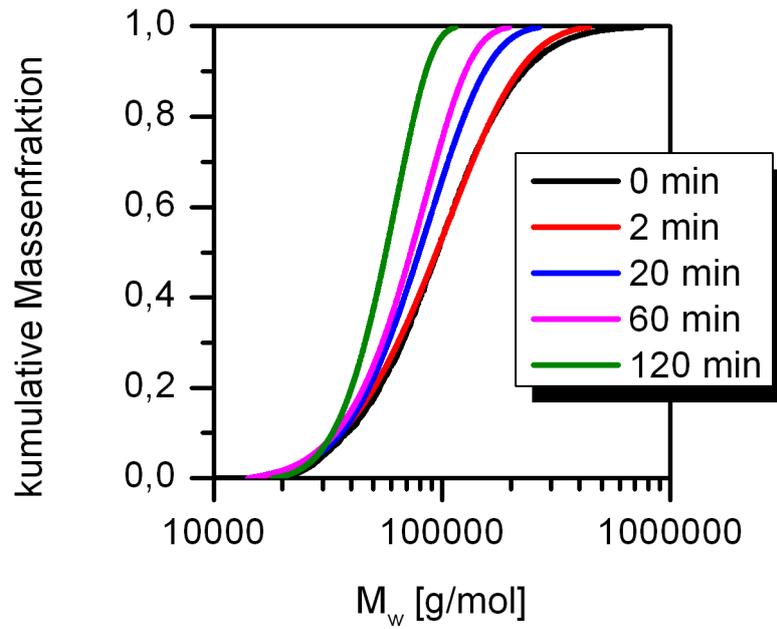


Abbildung 13 Mittels SEC-MALLS bestimmte kumulative Massenfraktionen der ultraschalldegradierten PPC-Probe mit 80 mol% Carbonatgehalt

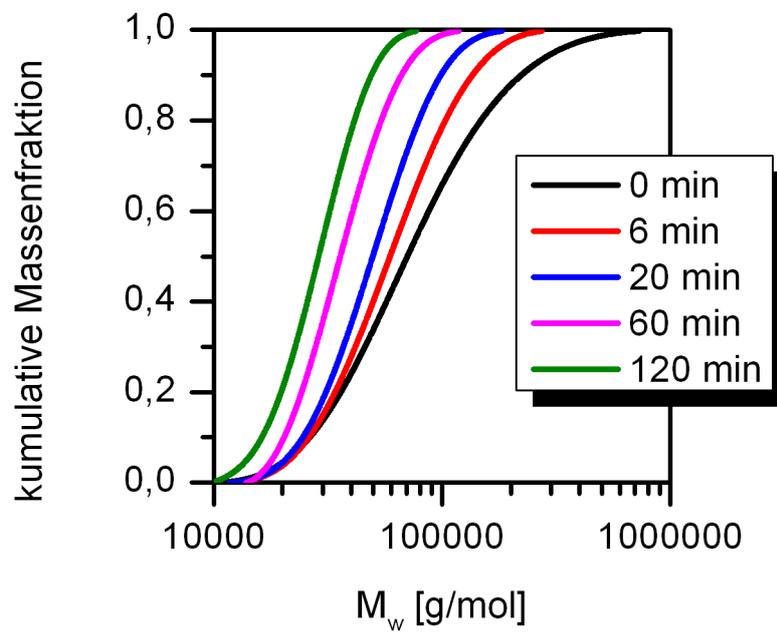


Abbildung 14 Mittels SEC-MALLS bestimmte kumulative Massenfraktionen der ultraschalldegradierten PPC-Probe mit 90 mol% Carbonatgehalt

Die Ergebnisse der Lichtstreuexperimente für die ultraschalldegradierten PPC-Proben mit 70 mol%, 80 mol% und 90 mol% Carbonatgehalt sind in den folgenden Tabellen zusammengefasst. Die Kenntnis des Brechungsindexinkrements  $\frac{dn}{dc}$  eines Polymers in Lösung ist eine notwendige Voraussetzung zur Molmassenbestimmung des Polymers mittels MALLS. Die Bestimmung des Brechungsindexinkrements  $\frac{dn}{dc}$  wird im Abschnitt 5.3.1 beschrieben.

**Tabelle 6 Übersicht der Ergebnisse der Lichtstreuexperimente für die PPC-Probe mit 70 mol% Carbonatgehalt**

| <b>70 mol%<br/>Carbonatgehalt</b> | <b>Abbauzeit<br/>[min]</b> | <b>M<sub>w</sub> [g/mol]</b> | <b>M<sub>n</sub>[g/mol]</b> | <b>PDI</b> | <b>d<sub>äqui</sub><br/>[nm]</b> |
|-----------------------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------|----------------------------------|
|                                   | 0                          | 145100                       | 83340                       | 1,74       | 23,4                             |
|                                   | 2                          | 110800                       | 72830                       | 1,52       | 20,3                             |
|                                   | 20                         | 82550                        | 65940                       | 1,25       | 17,4                             |
|                                   | 60                         | 60840                        | 51870                       | 1,17       | 14,6                             |
|                                   | 120                        | 46230                        | 41510                       | 1,11       | 12,6                             |

**Tabelle 7 Übersicht der Ergebnisse der Lichtstreuexperimente für die PPC-Probe mit 80 mol% Carbonatgehalt**

| <b>80 mol%<br/>Carbonatgehalt</b> | <b>Abbauzeit<br/>[min]</b> | <b>M<sub>w</sub>[g/mol]</b> | <b>M<sub>n</sub>[g/mol]</b> | <b>PDI</b> | <b>d<sub>äqui</sub><br/>[nm]</b> |
|-----------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------|----------------------------------|
|                                   | 0                          | 121300                      | 76210                       | 1,59       | 20,9                             |
|                                   | 2                          | 113300                      | 71590                       | 1,58       | 20,2                             |
|                                   | 20                         | 88360                       | 64570                       | 1,38       | 17,6                             |
|                                   | 60                         | 77340                       | 59890                       | 1,29       | 16,5                             |
|                                   | 120                        | 56590                       | 47290                       | 1,20       | 13,9                             |

Tabelle 8 Übersicht der Ergebnisse der Lichtstreuexperimente für die PPC-Probe mit 90 mol% Carbonatgehalt

| 90 mol%<br>Carbonatgehalt | Abbauzeit<br>[min] | $M_w$ [g/mol] | $M_n$ [g/mol] | PDI  | $d_{\text{äqui}}$<br>[nm] |
|---------------------------|--------------------|---------------|---------------|------|---------------------------|
|                           | 0                  | 133500        | 65250         | 2,05 | 21,3                      |
|                           | 6                  | 91470         | 58250         | 1,57 | 17,5                      |
|                           | 20                 | 73930         | 54230         | 1,36 | 15,7                      |
|                           | 60                 | 51880         | 41230         | 1,26 | 12,8                      |
|                           | 120                | 41570         | 34960         | 1,19 | 11,5                      |

Die Knäuel Durchmesser  $d_{\text{äqui}}$  nehmen innerhalb der jeweiligen Abbaureihe mit zunehmender Beschallungsdauer ab. Sie lassen sich mithilfe des STAUDINGER-Index mittels Formel 12 berechnen<sup>[24]</sup>.

$$d_{\text{äqui}} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot [\eta] \cdot M_w}{\pi \cdot 2,5 \cdot N_A}} \quad (12)$$

### 5.3.1 Bestimmung des Brechungsindexinkrements

Das Brechungsindexinkrement  $\frac{dn}{dc}$  für PPC-Proben mit 70 mol%, 80 mol% und 90 mol% Carbonatgehalt wurde im Lösungsmittel THF bei 25 °C bestimmt. Innerhalb der experimentellen Genauigkeit konnte keine Abhängigkeit des Brechungsindexinkrement  $\frac{dn}{dc}$  vom Carbonatgehalt der PPC-Proben festgestellt werden.

Folgender Wert wurde aus der Steigung der Auftragung des differentiellen Brechungsindex gegen die Konzentration aller untersuchten PPC-Proben erhalten (Abbildung 17):

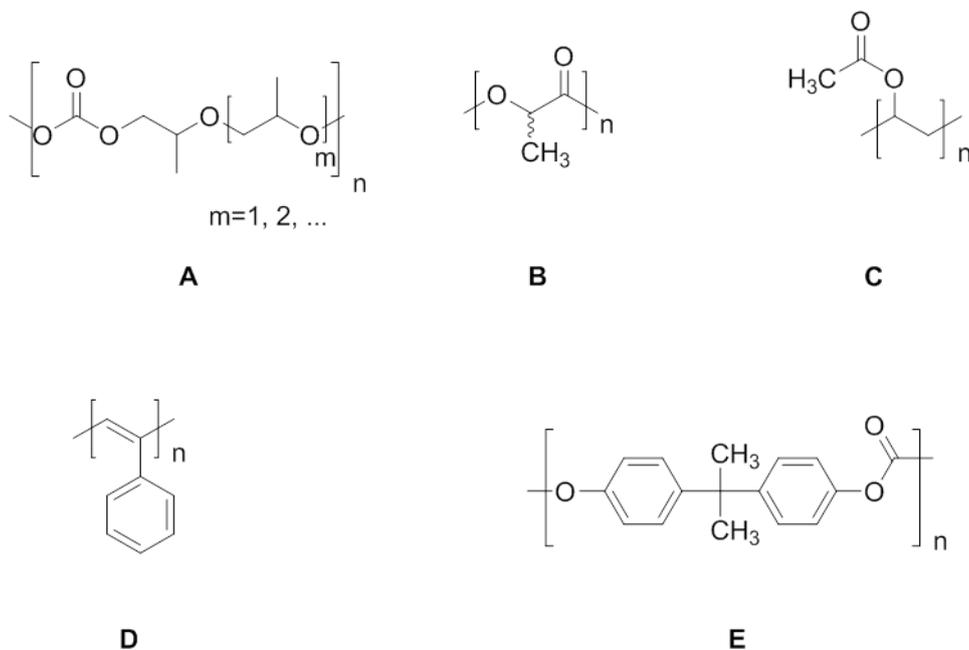
$$\frac{dn}{dc_{PPC}} = 0,044 \pm 0,001 \quad (13)$$

Das Brechungsindexinkrement  $\frac{dn}{dc}$  geht quadratisch in die Berechnung der Molmasse ein (siehe Gleichung 16). Das Brechungsindexinkrement  $\frac{dn}{dc}$  ist eine spezifische

Konstante für jedes Polymer-Lösungsmittelsystem. Es ist abhängig von der Temperatur und der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts. Der  $\frac{dn}{dc}$ -Wert nimmt für viele Polymere mit steigender Molmasse zu und erreicht ab Molmassen von  $M_w \geq 20\,000$  g/mol einen Grenzwert für das jeweilige Polymersystem.

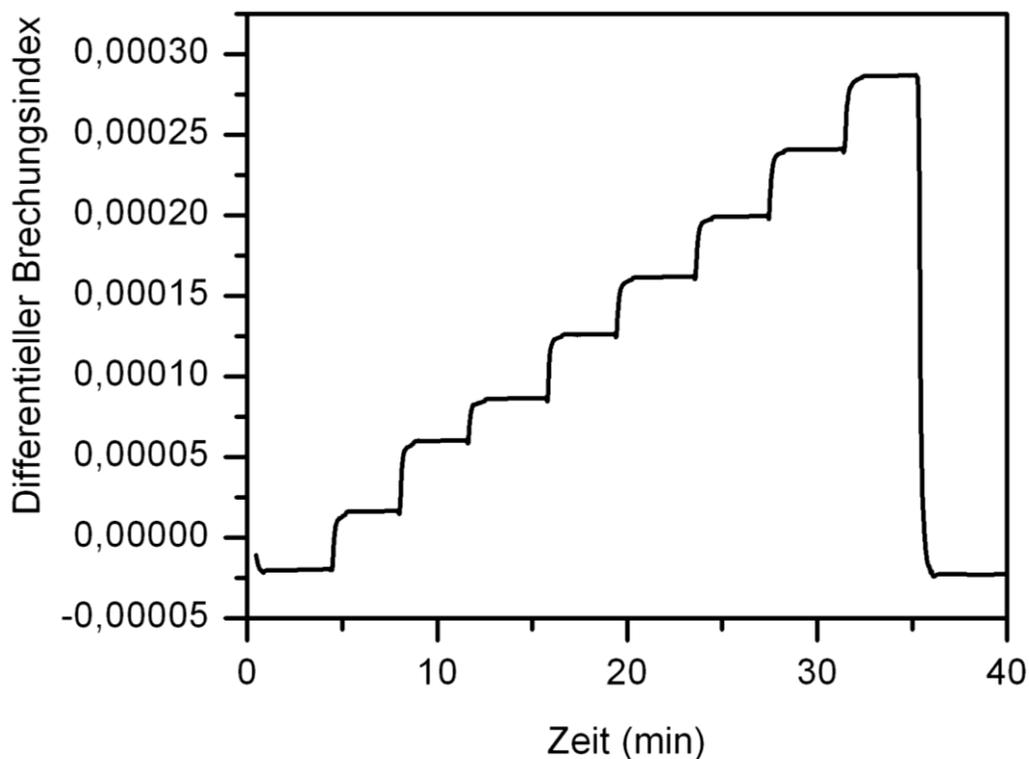
Strukturähnliche Polymere weisen einen vergleichbaren  $\frac{dn}{dc}$ -Wert auf. Der Wert von  $\frac{dn}{dc} = 0,044$  g/mL von PPC in THF ist vergleichbar mit dem Brechungsindexinkrement von Poly-DL-Lactid in THF ( $\frac{dn}{dc} = 0,049$  mL/g). oder Polyvinylacetat in THF ( $\frac{dn}{dc} = 0,054$  mL/g). Der in der Literatur angegebene  $\frac{dn}{dc}$ -Wert von 0,186 mL/g für Polycarbonate bezieht sich auf das vom aromatischen Bisphenol A ausgehende Derivat, das unter dem Handelsnamen Makrolon® bekannt ist. [29,30] Polymersegmente mit aromatischen Gruppen oder Doppelbindungen erhöhen den  $\frac{dn}{dc}$ -Wert aufgrund ihrer hohen Polarisierbarkeit. Poly(phenylacetylen) hat beispielweise im Lösungsmittel THF den höchsten bisher bestimmten Wert von  $\frac{dn}{dc} = 0,286$  mL/g, Polystyrol zeigt einen  $\frac{dn}{dc}$ -Wert von 0,185 mL/g in THF.

Die Strukturformeln der oben genannten Polymere sind in Abbildung 15 dargestellt.



**Abbildung 15** Strukturformeln von (A) Poly(propylencarbonat), (B) Poly-DL-Lactid, (C) Polyvinylacetat, (D) Poly(phenylacetylen), (E) Makrolon®

Die Brechungsindexinkremente für die PPC-Proben im Lösungsmittel THF wurden durch Vermessung von Konzentrationsreihen bestimmt. Es wurden gestaffelte *batch*-Experimente in einem Differential-Refraktometer (dRI) bei 25 °C und einer Wellenlänge von  $\lambda = 658 \text{ nm}$  (Lasardiode) durchgeführt. Die Abbildung 16 zeigt exemplarisch das gestaffelte *batch*-Experiment der PPC-Probe mit 90 mol% Carbonatgehalt. Die Abbildung 17 zeigt die Abhängigkeit des differentiellen Brechungsindex von der Konzentration aller PPC-Proben.



**Abbildung 16** Gestaffeltes *batch*-Experiment zur Bestimmung des Brechungsindexinkrements einer PPC-Probe mit 90 mol% Carbonatgehalt

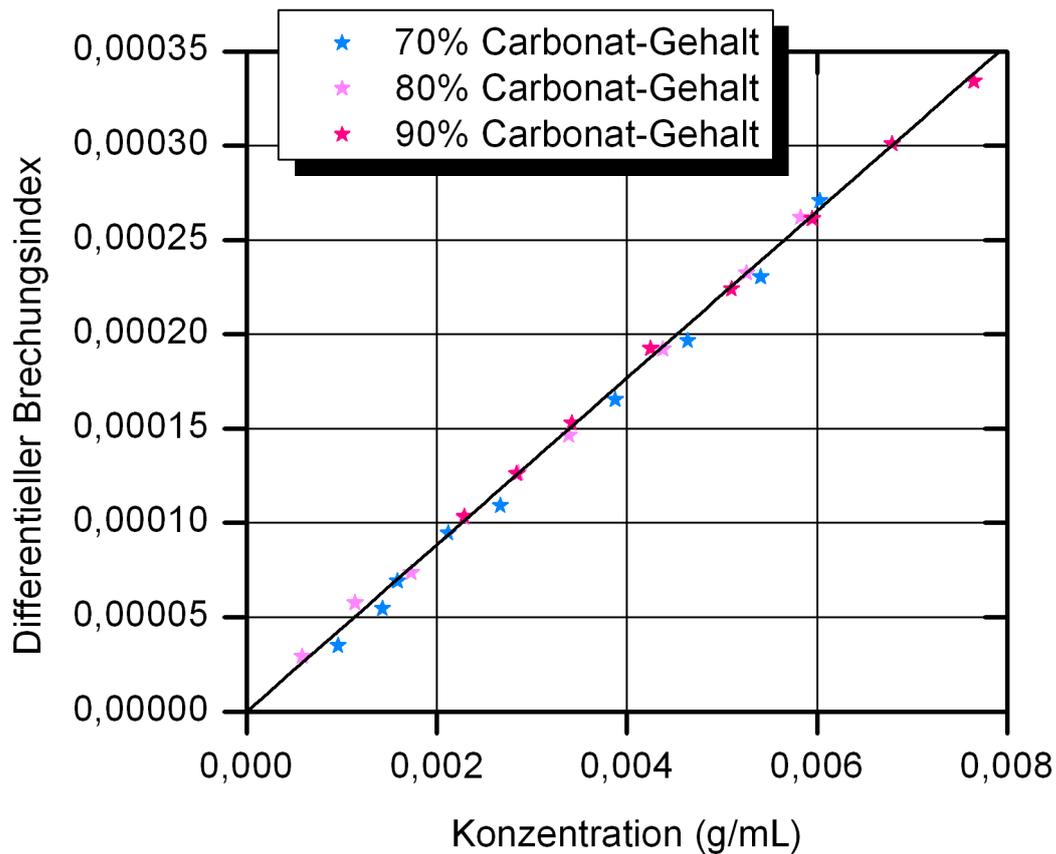


Abbildung 17 Konzentrationsabhängigkeit des differentiellen Brechungsindex der PPC-Proben zur Bestimmung des Brechungsindexinkrements

### 5.3.2 Theoretische Grundlagen

Informationen über die Streuzentren werden bei der statischen Lichtstreuung aus der Messung der Winkel- und Konzentrationsabhängigkeit der Intensität des gestreuten Lichts erhalten. Entsprechend der Größe der Streuzentren wird die Wechselwirkung zwischen Licht und Teilchen in folgende Bereiche unterteilt: RAYLEIGH-, DEBYE- und MIE-Streuung. Die RAYLEIGH-Streuung führt zu einer isotropen Streulichtverteilung. Die Streulichtintensität ist somit unabhängig vom Beobachtungswinkel. Makromoleküle, die einen Durchmesser aufweisen, der kleiner als ein Zwanzigstel der Wellenlänge des Primärstrahls ist, werden als punktförmige Streuzentren aufgefasst.<sup>[31]</sup> Eine anisotrope Streulichtverteilung resultiert aus der DEBYE-Streuung.<sup>[32]</sup> Makromoleküle mit einem Durchmesser größer als ein Zwanzigstel der Wellenlänge des Primärstrahls besitzen mehrere Streuzentren. Die von diesen Streuzentren emittierte Streustrahlung kann interferieren. Eine

winkelabhängige Änderung der Streulichtintensität kann aufgrund dieser intramolekularen Interferenz auftreten.

Diese Änderung der Streulichtintensität kann mit Hilfe einer Partikelstreuungsfunktion  $P_\theta$  beschrieben werden. Die Partikelstreuungsfunktion  $P_\theta$  setzt die am Winkel  $\theta$  detektierte Streulichtintensität  $R_\theta$  ins Verhältnis zur Streuintensität am Winkel  $\theta = 0^\circ$ . Die Winkelabhängigkeit der Streulichtintensität jedes beliebigen Teilchens lässt sich nach DEBYE mit einem Polynom höherer Ordnung gemäß Gleichung 14 beschreiben. Der erste Koeffizient  $\alpha_1$  der Bestimmungsgleichung ist abhängig vom Trägheitsradius  $R_G$  des streuenden Teilchens. Der Trägheitsradius  $R_G$  beschreibt die Massenverteilung um den Schwerpunkt des Moleküls und kann mithilfe der sogenannten  $R_G$ - $M$ -Beziehung mit der Molmasse korreliert werden. Die Intensität des Streulichts wird mit dem Streuvektor  $q$  beschrieben. Sie steigt mit zunehmendem Beobachtungswinkel  $\theta$  und ist umgekehrt proportional zur Wellenlänge  $\lambda_0$ .

$$\frac{1}{P_\theta} = 1 + \alpha_1 \cdot q^2 - \alpha_2 \cdot q^4 + \dots \quad (14)$$

$$\text{mit } q = \frac{4\pi \cdot n_0}{\lambda_0} \quad \text{und} \quad \alpha_1 = \frac{R_G^2}{3}$$

Liegt die Teilchengröße im Bereich der Wellenlänge des verwendeten Lichts kann zusätzlich auch konstruktive Interferenz auftreten. Dies wird als MIE-Streuung bezeichnet.<sup>[33]</sup>

Der proportionale Zusammenhang zwischen Streulichtintensität und Molmasse ist in Gleichung 15 dargestellt. Die Streuintensität  $I_\theta$ , die im Abstand  $r$  und unter dem Winkel  $\theta$  vom Streuvolumen  $V_S$  detektiert wird, ist proportional zur Probenkonzentration  $c$  und zur Molmasse  $M$ .

$$I_\theta = I_0 \cdot \frac{V_S}{r^2} \cdot K^* \cdot c \cdot M \quad (15)$$

Die Konstante  $K^*$  wird als optische Konstante bezeichnet. Sie setzt sich aus dem Brechungsindex des Lösungsmittels  $n_0$ , der Avogadro-Konstante  $N_A$ , der Wellenlänge des Primärstrahls im Vakuum  $\lambda_0$  und dem Brechungsindexinkrement  $\frac{dn}{dc}$  zusammen. Die Konstante  $K^*$  ist über folgende Gleichung definiert

$$K^* = \frac{4\pi^2 \cdot n_0^2}{N_A \cdot \lambda_0^4} \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \quad (16)$$

Die Intensität des Streulichtes ist somit umgekehrt proportional zur vierten Potenz der Wellenlänge. Die sogenannte reduzierte Streulichtintensität  $R_\theta$  (engl. *excess Rayleigh ratio*) wird wie folgt definiert (Gleichung 15):

$$R_\theta = \frac{I_\theta}{I_0} \cdot \frac{r^2}{V_s} = K^* \cdot c \cdot M \quad (17)$$

Sie ist somit unabhängig von der Intensität des einfallenden Lichts und der geometrischen Anordnung der Lichtstreuanlage. Die reduzierte Streulichtintensität kann für polydisperse Polymerlösungen als Summe der jeweiligen reduzierten Streulichtintensitäten der einzelnen monodispersen Fraktionen aufgefasst werden.

$$R_\theta = K^* \sum_i c_i \cdot M_i \quad (18a)$$

$$\frac{R_\theta}{K^* \cdot c} = \frac{\sum_i c_i \cdot M_i}{c} = \sum_i w_i \cdot M_i = M_w \quad (18b)$$

Folgende Gleichung wird mittels der Streufunktion  $P_\theta$  ausgedrückt:

$$\frac{K^* \cdot c}{R_\theta} = \frac{1}{P_\theta \cdot M_w} \quad (19)$$

### 5.3.2.1 Messprinzip der SEC-MALLS-dRI-Anlage

Der Trennmechanismus der SEC beruht auf der Trennung der unterschiedlichen hydrodynamischen Volumina der gelösten Polymerfraktionen. Das Polymer wird in einem geeigneten Laufmittel gelöst. Polymerknäuel größerer Molmasse besitzen ein größeres hydrodynamisches Volumen als Polymerknäuel mit kleinerer Molmasse. Ein poröses Material mit definierter Porengröße befindet sich in den chromatographischen Säulen. Große Makromoleküle eluieren zuerst, da sie nicht oder kaum in die Poren der Säulenmatrix eindringen können. Kleinere Makromoleküle können die Poren der Matrix penetrieren. Ihnen steht ein größerer Teil des Porenvolumens zur Verfügung. Die Elution kleinerer Moleküle wird

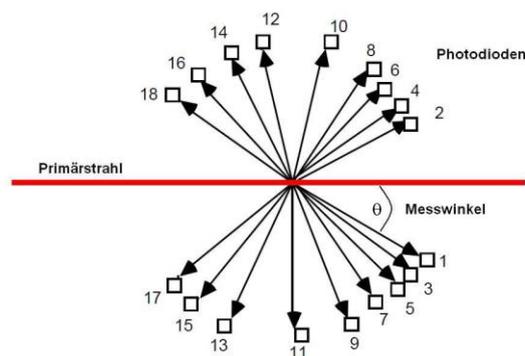
gegenüber der Elution größerer Moleküle verzögert. Die Bewegung der Moleküle innerhalb der Poren ist diffusionsgesteuert ist.<sup>[29]</sup>

Die säulenchromatographische Trennung der PPC-Proben wurde mithilfe einer Kombination aus Vorsäule und Linearsäule erzielt. Die Partikelgröße der verwendeten Matrix betrug 5  $\mu\text{m}$ .

Linear- oder auch *mixed-bed*-Säulen weisen im Gegensatz zu Einzelporositätssäulen eine Porengrößenverteilung auf. Die Trennleistung von Linearsäulen kann sich bei Verwendung einer Säule über mehrere Molmassendekaden erstrecken. Säulen mit Einzelporositäten können bei einer besseren Auflösung kleinere Molmassenbereiche trennen. Der Molmassentrennbereich lässt sich durch Kombination von Säulen mit verschiedener Porosität erweitern. Dies führt jedoch zu einer deutlich längeren Analysenzeit im Vergleich zur Verwendung einer Linearsäule.

Die Molmassenverteilungen der PPC-Abbaureihen wurden im Lösungsmittel THF bei 25 °C mithilfe eines Vielwinkellichtstreuphotometers bestimmt. Die Intensität des gestreuten Lichts kann über einen großen Winkelbereich detektiert werden.

Der Primärstrahl wird von einer Laserdiode mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 690 \text{ nm}$  unter dem Winkel  $\theta = 0^\circ$  ausgestrahlt. Der Primärstrahl wird von Polymerknäulen in Lösung in der Messzelle gestreut. Das Streulicht kann von insgesamt 18 Photodioden (Detektoren), die in unterschiedlichen Winkeln  $\theta$  zum Primärstrahl in der Messanordnung installiert sind, detektiert werden. Ein MALLS-Detektor ist in Abbildung 18 schematisch dargestellt.



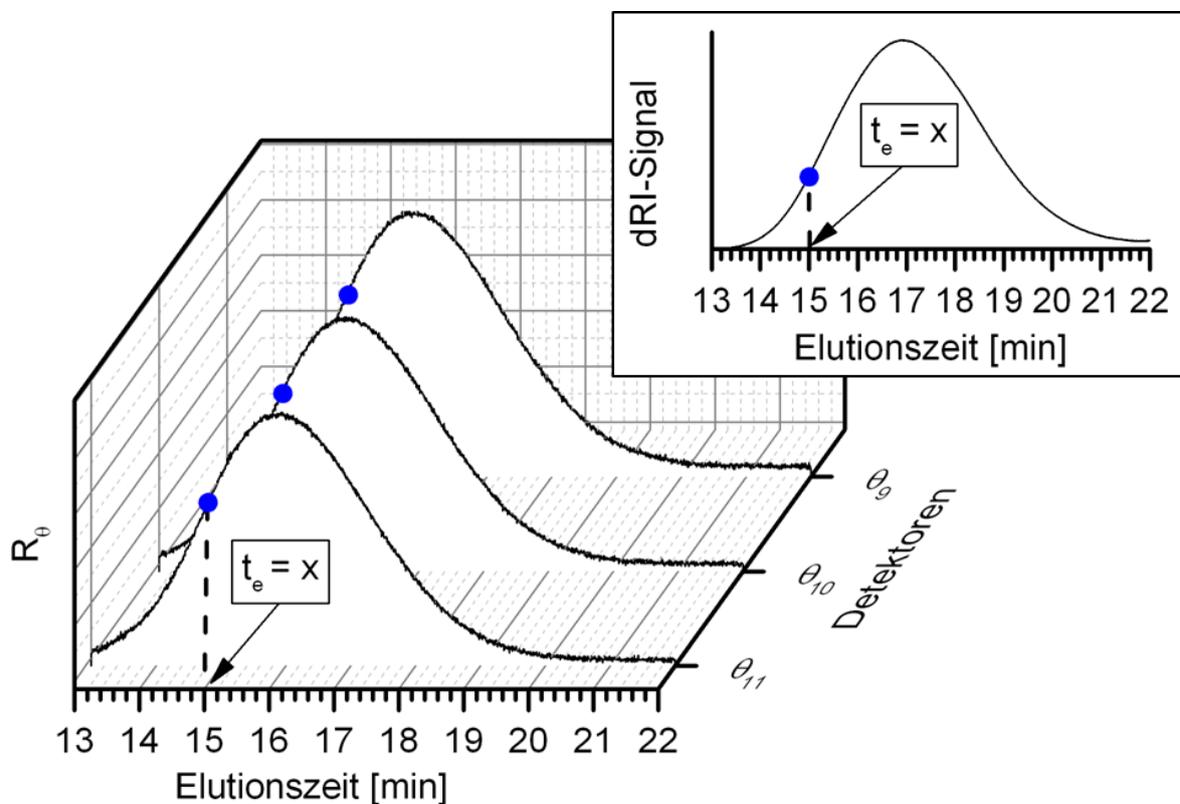
**Abbildung 18 Schematische Darstellung eines MALLS-Detektors**

Probenkonzentration, Flussrate und Injektionsvolumen spielen neben der Wahl der Säule für die Qualität der Fraktionierung und somit der Molmassenbestimmung in Bezug auf das Signal-Rausch-Verhältnis eine entscheidende Rolle. Eine

Probenkonzentration von 3 mg/mL bei einer Flussrate von 1,0 mL/min und 200  $\mu$ L Injektionsvolumen erzielte die besten Ergebnisse.

Die Molmassenverteilung kann aus der Kombination der nach der Fraktionierung gewonnenen Daten der Lichtstreuung und des dRI-Detektors ermittelt werden.

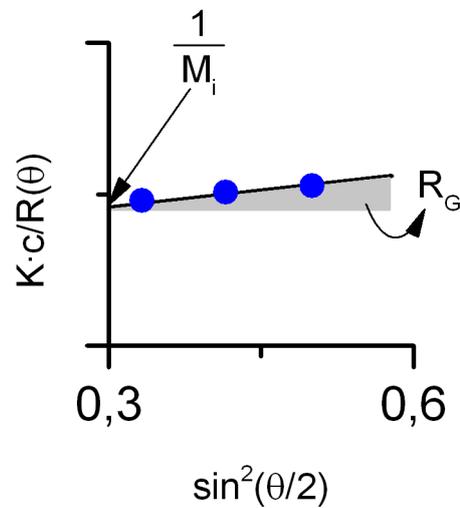
In Abbildung 19 sind exemplarisch Elugramme des Vielwinkellichtstreuphotometers und des dRI-Detektors einer unabgebauten PPC-Probe mit 70 mol% Carbonatgehalt dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Verläufe der Streulichtintensitäten von drei anstelle von 18 möglichen Detektoren abgebildet. Die analytische Fraktion, die bei der Zeit  $t_e = x$  eluiert, ist grafisch hervorgehoben.



**Abbildung 19 Streulichtintensitäten und Konzentrationssignal einer fraktionierten PPC-Probe mit 70 mol% Carbonatgehalt in Abhängigkeit der Elutionszeit**

Die Molmasse  $M_i$  der monodispersen Fraktion bei  $t_e = x$  wird über den ZIMM-Formalismus ermittelt. Die Molmasse  $M_i$  ergibt sich aus dem Ordinatenabschnitt der winkelabhängigen Auftragung der Streulichtintensität gemäß der Abbildung 20. Der Trägheitsradius  $R_G$  der monodispersen Fraktion bei  $t_e = x$  wird aus der Steigung dieser Auftragung bestimmt. Die Konzentration jeder analytischen Fraktion wird mit Hilfe des dRI-Detektors ermittelt. Die Zahlen- und Gewichtsmittel  $M_n$

und  $M_w$  der Molmassenverteilung der Probe werden aus der Kombination der Daten der Lichtstreuung und des dRI-Detektors jeder einzelnen analytischen Fraktion ermittelt.



**Abbildung 20 Winkelabhängigkeit der Streulichtintensität der Fraktion bei  $t_e=x$**

Das Ergebnis der Kombination der Daten der Lichtstreuung und des dRI-Detektors ist in Abbildung 21 dargestellt. In der Abbildung sind die Verläufe des Konzentrationssignals (gestrichelte Linie) und des  $90^\circ$  MALLS-Signals (durchgezogene Linie) dargestellt. Aus diesen Daten wird der Verlauf der Molmasse (rot) und des Trägheitsradius berechnet.

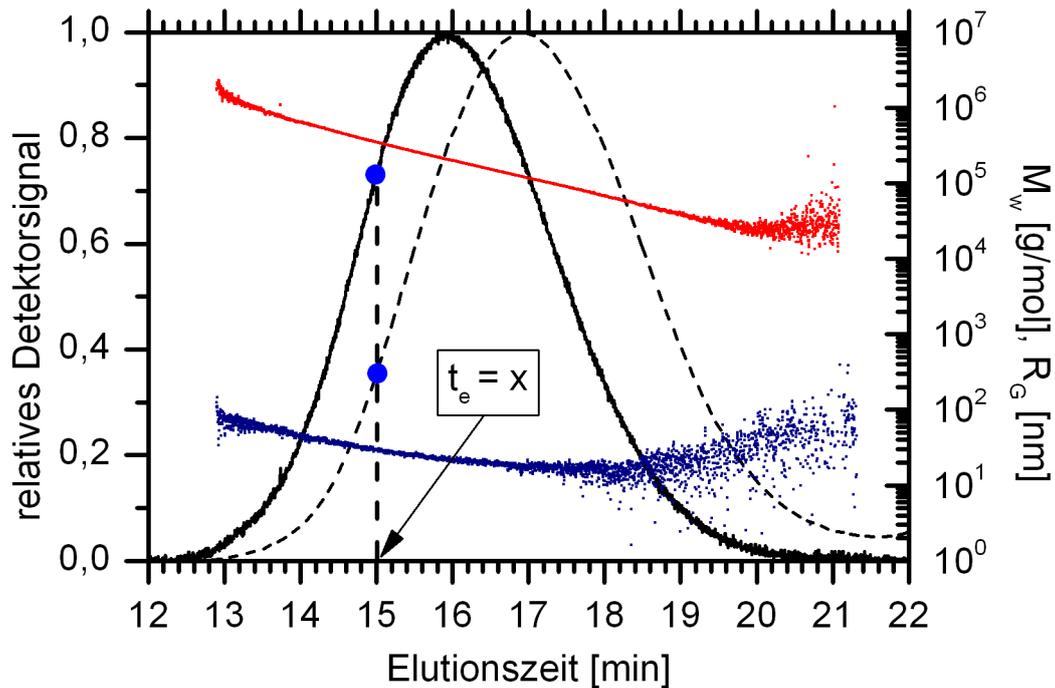


Abbildung 21 Exemplarisches Eluogramm der PPC-Probe mit 70 mol% Carbonatgehalt.

Die gewichtsmittleren Molmassen  $M_w$  sowie die Trägheitsradien  $R_G$  sind in Abhängigkeit der Elutionszeit aufgetragen. Die Werte für Molmasse  $M_w$  und Trägheitsradius  $R_G$  nehmen mit zunehmender Elutionszeit ab. Dies spricht für eine erfolgreiche Fraktionierung. Kleine Moleküle eluieren entsprechend der Größenausschlusschromatographie später als große Moleküle.

Die Verläufe des dRI-Signals und der Lichtstreuintensität am  $90^\circ$ -Winkel in Abhängigkeit der Elutionszeit sind ebenfalls der Abbildung 21 zu entnehmen. Die Intensitäten der Signale wurden normiert, sodass sie in einem Diagramm vergleichend dargestellt werden können. Die Signalverläufe der beiden Detektoren weisen jeweils ein Maximum (Peak) auf.

Die Peaks der beiden Detektorsignale weisen einen Versatz auf. Dies ist typisch für polydisperse Proben. Der Peak des  $90^\circ$  MALLS-Signals erscheint bei früheren Elutionszeiten vor dem Signalpeak des dRI-Detektors. Das Peakmaximum des dRI-Signals zeigt die Fraktion, die in der Probe mit der größten Konzentration vorliegt. Das Peakmaximum der Lichtstreuintensität zeigt den größten Wert des Produkts von Molmasse  $M_i$  und Konzentration  $c$ .

Die Streuung der Datenpunkte am Anfang und am Ende des Molmassenverlaufes sowie am Anfang des Trägheitsradienverlaufes lässt sich mit der erfolgreichen Fraktionierung der Probe erklären. Wenige sehr große Polymerknäuel eluieren zu

Beginn der chromatographischen Trennung. Die großen Polymerknäuel erzeugen bei ihrer Detektion ein deutliches MALLS-Signal. Ihre geringe Anzahl führt zu einem schwachen Signal des dRI-Detektors. Es ist keine Bestimmung der Molmasse bzw. ihres Trägheitsradius zu Beginn der chromatographischen Trennung möglich. Es kommt zu Schwankungen am Anfang des Molmassenverlaufes bzw. Trägheitsradienverlaufes.

Die Fraktionen geringerer Molmassen eluieren am Ende der chromatographischen Trennung. Diese Fraktionen verursachen ein deutliches dRI-Signal und ein geringes MALLS-Signal. Daraus resultiert eine Streuung der berechneten Werte der Molmasse.

Die genaue Bestimmung des Trägheitsradius  $R_G$  ist ab einem Wert von ca. 20 nm nicht mehr möglich. Die Streuung der Werte im Verlauf des Trägheitsradius  $R_G$  beginnt bei einem Wert von etwa 20 nm und einer Elutionszeit von ca. 17 Minuten. Der Wechsel von anisotroper Lichtstreuung (DEBYE-Streuung) zur isotropen Lichtstreuung (RAYLEIGH-Streuung) zeichnet sich bei dieser Molekülgröße ab. Die Durchmesser der Moleküle, die nach 17 Minuten eluieren, beträgt weniger als ein Zwanzigstel der Wellenlänge des Primärstrahls. Die Partikelstreuungsfunktion nimmt den Wert von eins an.

#### 5.4 Erstellung der $[\eta]$ - $M_w$ -Beziehungen

Die aus den viskosimetrischen Untersuchungen gewonnenen STAUDINGER-Indices  $[\eta]$  werden im sogenannten MARK-HOUWINK-SAKURADA-Plot doppelt-logarithmisch gegen die gewichtsmittleren Molmassen  $M_w$  aufgetragen. Der Formfaktor  $a$  entspricht der Steigung der entsprechenden Geraden in diesen Auftragungen. Die stoffspezifische Konstante  $k_\eta$  wird aus dem Achsenabschnitt der entsprechenden Geraden durch Entlogarithmierung berechnet.

Folgende  $[\eta]$ - $M_w$ -Beziehungen wurden für die untersuchten PPCs aufgestellt ( $[\eta]$  Angabe in ml/g).

$$\text{70\% Carbonatgehalt: } [\eta]=0,036 (\pm 0,007) \cdot M_w^{0,64 (\pm 0,02)} \quad (20)$$

$$\text{80\% Carbonatgehalt: } [\eta]=0,050 (\pm 0,013) \cdot M_w^{0,61 (\pm 0,02)} \quad (21)$$

$$\text{90\% Carbonatgehalt: } [\eta]=0,061 (\pm 0,008) \cdot M_w^{0,58 (\pm 0,01)} \quad (22)$$

Die Molmassen von unbekanntem PPC-Proben mit Carbonatgehalten von 70 mol% bis 90 mol% können mithilfe dieser  $[\eta]$ - $M_w$ -Beziehungen ermittelt werden. Die Bestimmung der Molmasse ist möglich durch die Bestimmung des Staudinger-Index  $[\eta]$ .

Die MARK-HOUWINK-SAKURADA-Plots für die untersuchten PPCs sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

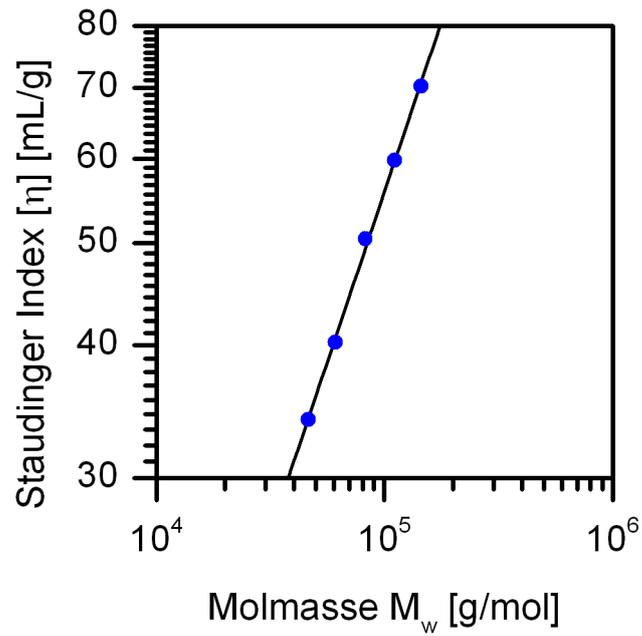


Abbildung 22 MARK-HOUWINK-SAKURADA Plot für PPCs mit 70 mol% Carbonatgehalt

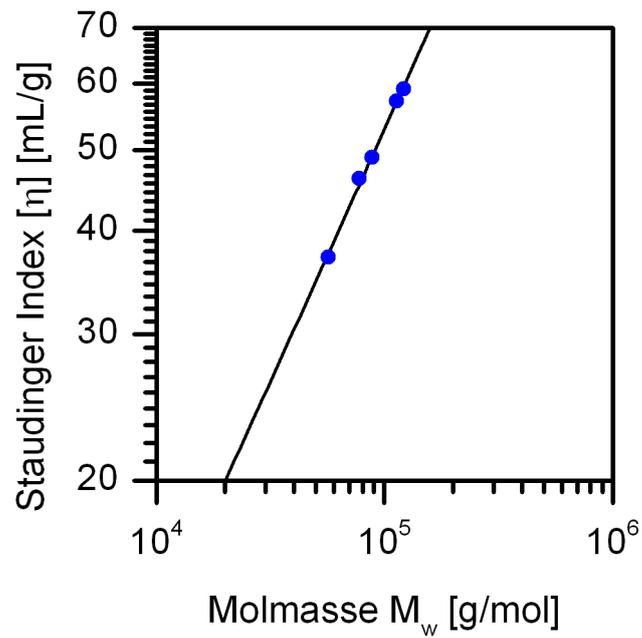
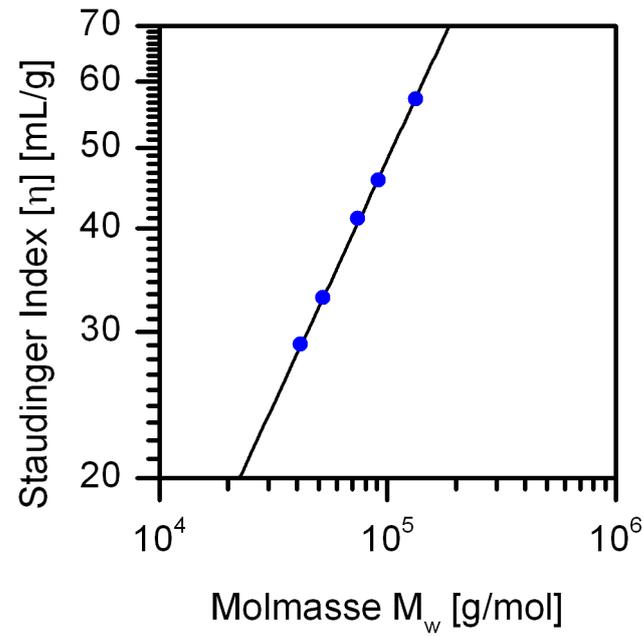
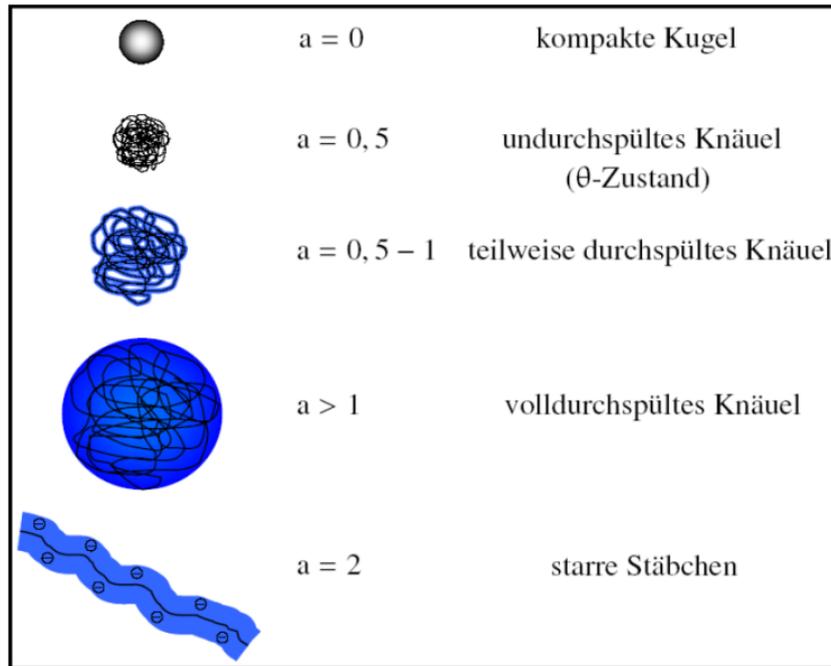


Abbildung 23 MARK-HOUWINK-SAKURADA Plot für PPCs mit 80 mol% Carbonatgehalt



**Abbildung 24 MARK-HOUWINK-SAKURADA Plot für PPCs mit 90 mol% Carbonatgehalt**

Der Formfaktor  $a$  von PPC im Lösungsmittel THF ist vom Carbonatgehalt abhängig. Der Wert für  $a$  sinkt mit zunehmendem Carbonatgehalt. Die Knäuelstruktur in Lösung wird mit steigendem Carbonatgehalt kompakter. Der Formfaktor  $a$  liefert Aussagen über die Struktur des Polymerknäuels in Lösung, wie Abbildung 25 zu entnehmen ist.



**Abbildung 25 Zusammenhang zwischen der Lösungsgestalt linearer Polymermoleküle und dem Exponenten  $a$  der MARK-HOUWINK-SAKURADA Beziehung**

Ein pseudoidealer Zustand, der sogenannte  $\theta$ -Zustand, liegt vor, wenn der Formfaktor  $a$  den Wert 0,5 annimmt. Eine zweite Bedingung für den  $\theta$ -Zustand ist, dass der zweite Virialkoeffizient  $A_2$  Null sein muss. Die intramolekularen Wechselwirkungen der Kettensegmente werden im  $\theta$ -Zustand durch die Solvatationskräfte der Lösungsmittelmoleküle gerade kompensiert. Die Wechselwirkungen zwischen  $\theta$ -Lösungsmittel und Polymer entsprechen den Wechselwirkungen zwischen den Polymermolekülen in einer Schmelze.  $\theta$ -Lösungsmittel entsprechen thermodynamisch schlechten Lösungsmitteln.<sup>[34]</sup>

Die Polymerknäuel in thermodynamisch guten Lösungsmitteln sind aufgrund der starken Solvationstendenz über den  $\theta$ -Zustand hinaus aufgeweitet.

Je stärker die Wechselwirkungen zwischen einer Polymerkette und dem Lösungsmittel sind, desto größer sind die Aufweitung und der Volumenbedarf des Polymerknäuels und desto größere Werte nimmt der Formfaktor  $a$ .

Das Auflösen eines Polymers in einem thermodynamisch guten Lösungsmittel führt zu einer starken Viskositätserhöhung. Das Auflösen eines Polymers in einem thermodynamisch schlechten Lösungsmittel führt zu einer geringen Viskositätserhöhung.

Die Lösungsmittelgüte ist temperaturabhängig. Jedem Lösungsmittel kann eine  $\theta$ -Temperatur zugeordnet werden. Das entsprechende Polymer löst sich bei dieser Temperatur im  $\theta$ -Zustand. Eine Abkühlung über die  $\theta$ -Temperatur hinaus führt zum Ausfallen des zuvor gelösten Polymers.

Ein anderer Weg, die Molekülgestalt mit der Molmasse zu korrelieren, stellt der sogenannte Konformationsplot dar. Der Trägheitsradius  $R_G$ , der aus dem ZIMM-Formalismus bestimmt wird (vergleiche Abschnitt 5.3.2), wird doppelt-logarithmisch gegen die Molmasse  $M_i$  der einzelnen analytischen Fraktionen aufgetragen. Die resultierende  $R_G$ - $M_i$ -Beziehung ist in Gleichung 23 dargestellt.

$$R_G = k_{R_G} \cdot M_i^\nu \quad (23)$$

Die Steigung der Regressionsgeraden in der doppelt-logarithmischen Auftragung liefert den Formfaktor  $\nu$ , die stoffspezifische Konstante  $k_{R_G}$  wird aus dem Ordinatenabschnitt ermittelt. Es zeigt sich für PPC analog zu den aufgestellten  $[\eta]$ - $M_w$ -Beziehungen eine Abhängigkeit des Formfaktor  $\nu$  vom Carbonatgehalt. Der Wert für  $\nu$  sinkt mit zunehmendem Carbonatgehalt. Folgende  $R_G$ - $M_i$ -Beziehungen für PPCs mit 70 mol%, 80 mol% und 90 mol% Carbonatgehalt wurden aufgestellt.

**70% Carbonatgehalt:**

$$R_G = 0,020 (\pm 0,001) \cdot M_i^{0,57 (\pm 0,01)} \quad \text{für } 20\,000 < M_i < 70\,000 \text{ g/mol} \quad (24)$$

**80% Carbonatgehalt:**

$$R_G = 0,027 (\pm 0,002) \cdot M_i^{0,54 (\pm 0,01)} \quad \text{für } 20\,000 < M_i < 60\,000 \text{ g/mol} \quad (25)$$

**90% Carbonatgehalt:**

$$R_G = 0,038 (\pm 0,002) \cdot M_i^{0,52 (\pm 0,01)} \quad \text{für } 20\,000 < M_i < 80\,000 \text{ g/mol} \quad (26)$$

Etwa 30% der analytischen Fraktionen wurden für die Konformationsanalyse der originalen PPC-Proben bewertet. (vergleiche Abschnitt 5.3.2.1)

Die Konformationsplots für die untersuchten PPC-Proben mit 70 mol%, 80 mol% und 90 mol% Carbonatgehalt sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

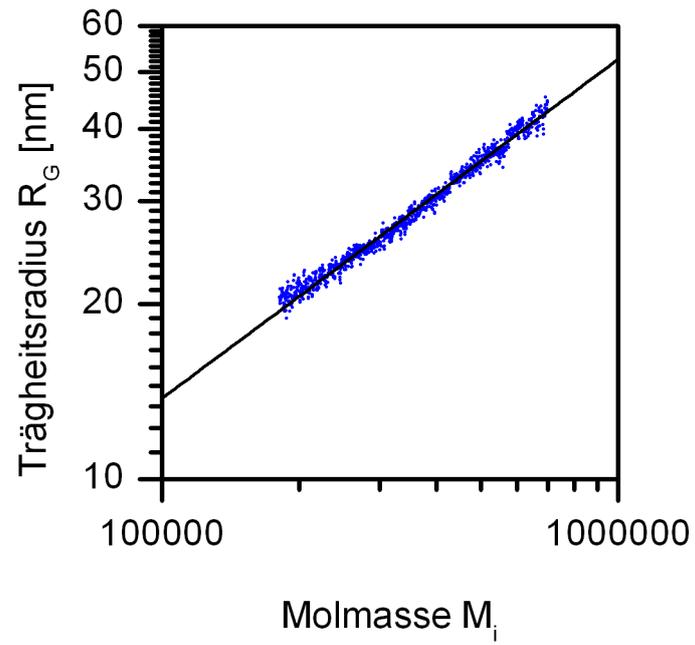


Abbildung 26 Konformationsplot für PPCs mit 70 mol% Carbonatgehalt

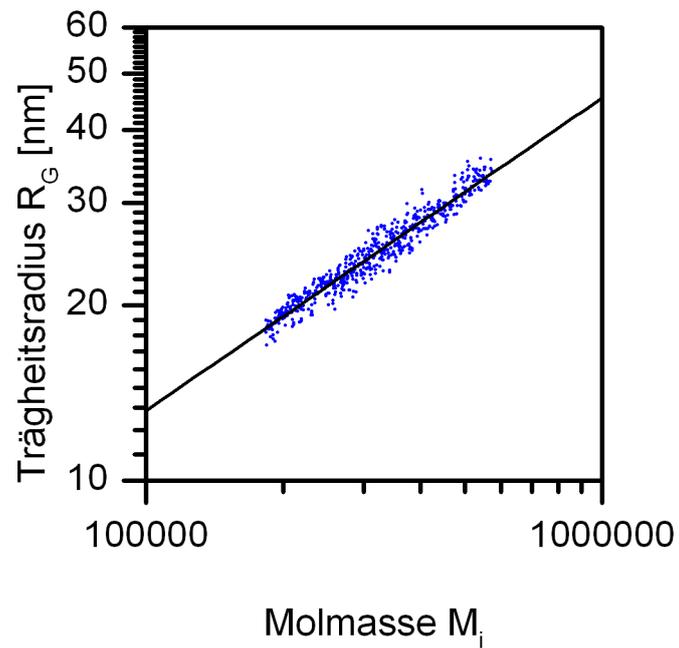


Abbildung 27 Konformationsplot für PPCs mit 80 mol% Carbonatgehalt

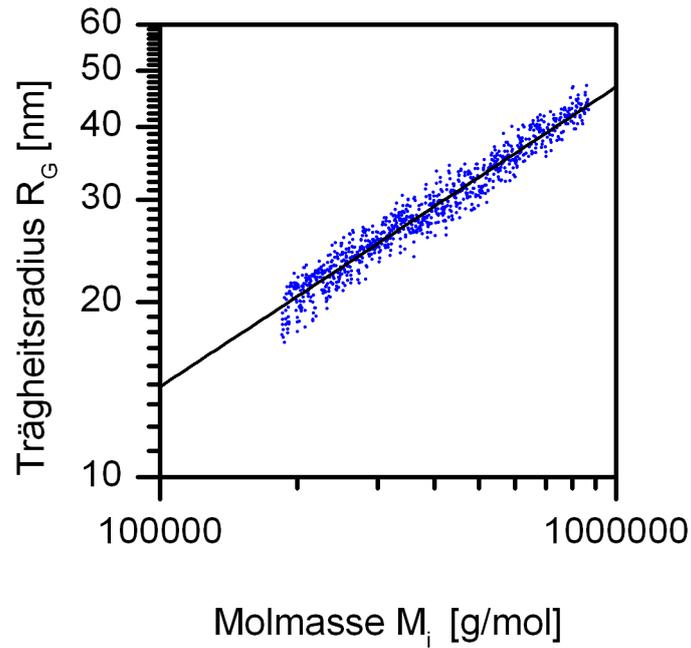


Abbildung 28 Konformationsplot für PPCs mit 90 mol% Carbonatgehalt

Der Exponent  $a$  der  $[\eta]-M_w$ -Beziehung und der Exponent  $\nu$  der  $R_G-M$ -Beziehung lassen sich gemäß der FOX-FLORY-Theorie durch Gleichung 27 ineinander umrechnen.<sup>[35]</sup>

$$a = 3 \cdot \nu - 1 \quad (27)$$

Ein Vergleich der experimentell bestimmten Exponenten  $a$  und  $\nu$  sowie des berechneten Wertes für  $a$  ist in Tabelle 9 gegeben. Die berechneten und experimentell bestimmten Werte für den Exponenten  $a$  stimmen innerhalb der Fehlergrenzen gut überein.

Tabelle 9 Vergleich der bestimmten Exponenten  $a$  und  $\nu$  (experimentell und berechnet)

| Carbonatgehalt | $\nu$ experimentell | $a$ berechnet   | $a$ experimentell |
|----------------|---------------------|-----------------|-------------------|
| 70 mol%        | $0,57 \pm 0,01$     | $0,71 \pm 0,03$ | $0,64 \pm 0,02$   |
| 80 mol%        | $0,54 \pm 0,01$     | $0,62 \pm 0,03$ | $0,61 \pm 0,02$   |
| 90 mol%        | $0,52 \pm 0,01$     | $0,56 \pm 0,03$ | $0,58 \pm 0,01$   |

Beide Formfaktoren  $a$  und  $\nu$  nehmen mit dem Carbonatgehalt ab. Die thermodynamische Güte des Lösungsmittels verringert sich. Das Polymerknäuel mit 90 mol% Carbonatgehalt liegt als kompaktes Knäuel vor. Die Probe mit 70 mol% Carbonatgehalt weist eine leicht aufgeweitete Lösungsstruktur auf. Der Formfaktor  $a$  ist in Abbildung 29 gegen den Carbonatgehalt der PPC-Proben aufgetragen. Eine lineare Regressionsanalyse zeigt, dass bei 100% Carbonatgehalt ein Formfaktor von  $a = 0,55$  erreicht werden würde. Es ist daher unwahrscheinlich, dass PPC mit 100% Carbonatanteil bei 25°C unter  $\theta$ -Bedingungen in THF gelöst werden kann.

Ein reiner Polypropylenglykoether würde entsprechend zu einem Formfaktor von  $a = 0,85$  führen.

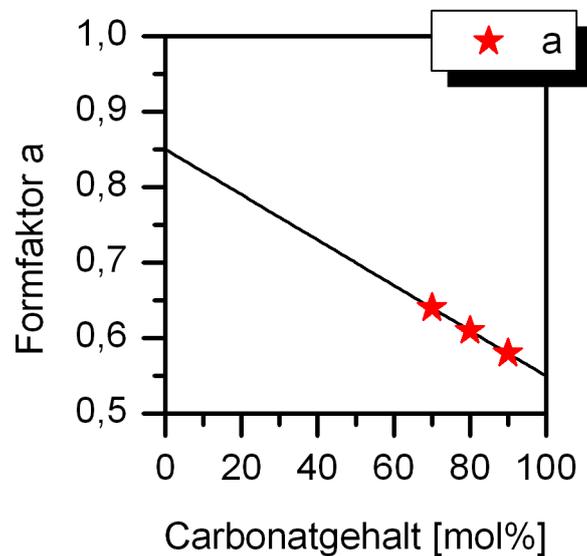


Abbildung 29 Formfaktor  $a$  und Carbonatgehalt

## 5.5 Zusammenfassung

PPC-Proben mit 70%, 80% und 90% Carbonatgehalt wurden mittels Viskosimetrie und Lichtstreuung in THF untersucht. Homologe Molmassenreihen der jeweiligen Carbonatgehalte wurden mittels Ultraschallabbau hergestellt. Die homologen Molmassenreihen wurden viskosimetrisch und mittels kombinierter SEC-MALLS-dRI-Experimente charakterisiert.

Drei  $[\eta]$ - $M_w$ -Beziehungen wurden durch Korrelation der Ergebnisse aus viskosimetrischen Untersuchungen und statischen Lichtstreuexperimenten für PPCs mit jeweiligen Carbonatgehalten aufgestellt.

Das Lösungsmittel THF ist ein thermodynamisch schlechtes Lösungsmittel für PPC. Diese Lösungsmittleigenschaften sind abhängig vom Carbonatgehalt des PPC-Materials. Je höher der Carbonatgehalt des PPC ist, desto weniger Interaktionen treten zwischen THF und PPC auf. Dies kann mit den Ergebnissen der viskosimetrischen Untersuchungen sowie anhand der bestimmten Formfaktoren  $a$  und  $\nu$  für PPC in THF gezeigt werden.

## 6 Poly(propylencarbonat) in der Schmelze

Die Eigenschaften von Polymeren werden durch ihre molekulare Architektur und Kettenlänge festgelegt. PPC weist verschiedene Mikrostrukturen auf. Die unterschiedlichen Mikrostrukturen von PPC resultieren aus dem statistischen Einbau der Monomere Propylenoxid (PO) und Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) in das Polymerrückgrat. Die Carbonatstruktur wird durch den alternierenden Einbau von  $\text{CO}_2$  und PO erreicht. Ein aufeinanderfolgender Einbau zweier oder mehrerer PO-Einheiten führt zu Etherverknüpfungen. Das Nebenprodukt der Polyreaktion ist das zyklische Propylencarbonat (cPC). Die Copolymerisation von  $\text{CO}_2$  und PO ist in Abbildung 30 schematisch dargestellt.

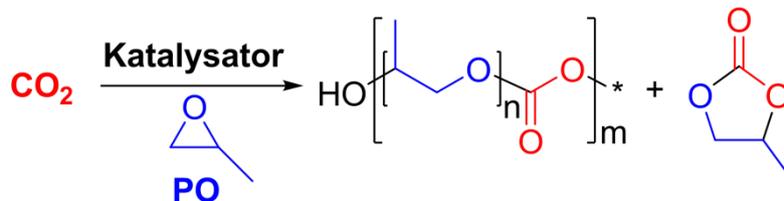


Abbildung 30 PPC als Resultat der Copolymerisation von  $\text{CO}_2$  und PO.

Der Carbonatgehalt einer PPC-Probe kann mithilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt werden. Die Signale der Methylgruppe der Polymerstruktur werden dazu betrachtet. Die Methylgruppen der Carbonat-Ethereinheiten bzw. der Ether-Ethereinheiten weisen chemische Verschiebungen auf, die sich von der chemischen Verschiebung der Carbonat-Carbonateinheiten unterscheiden. Eine quantitative Analyse des Carbonatgehalts lässt sich über die Verhältnisse der Integrale treffen.

Der Gehalt an zyklischem Propylencarbonat (cPC) lässt sich ebenfalls mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmen. Zyklisches Propylencarbonat ist das Produkt der stöchiometrischen Reaktion von PO mit  $\text{CO}_2$ . Das cPC wird als dipolar aprotisches Lösungsmittel verwendet. Es besitzt eine relative Dielektrizitätskonstante von 64. Das cPC ist mit einer Löslichkeit von 240 g/L in Wasser löslich.

Das cPC als Nebenprodukt der Copolymerisation wirkt als Weichmacher im Poly(propylencarbonat). Der Einfluss von cPC als Weichmacher lässt sich mit Hilfe der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) in Abbildung 31 zeigen. Die sigmoiden

Kurven zeigen den Verlauf von  $G'$ , die glockenförmigen Kurven zeigen den Verlauf von  $G''$ .

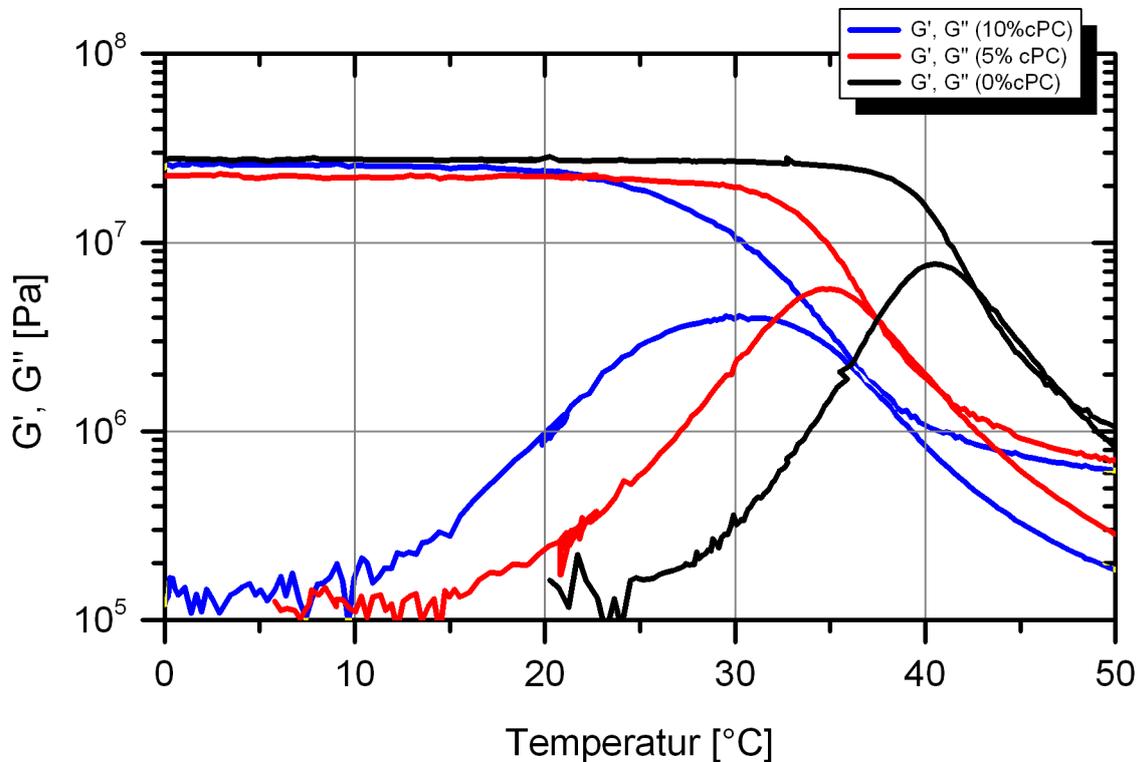
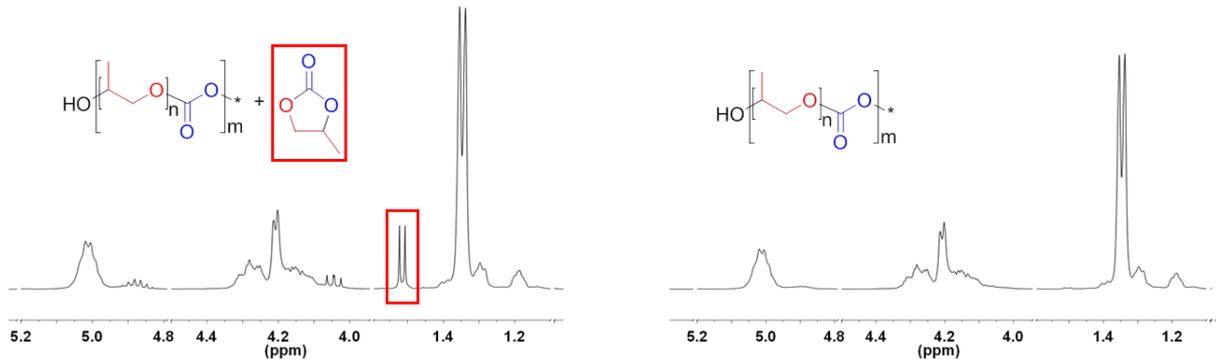


Abbildung 31 Dynamisch-mechanische Analyse von PPC (90% Carbonatgehalt) mit cPC.

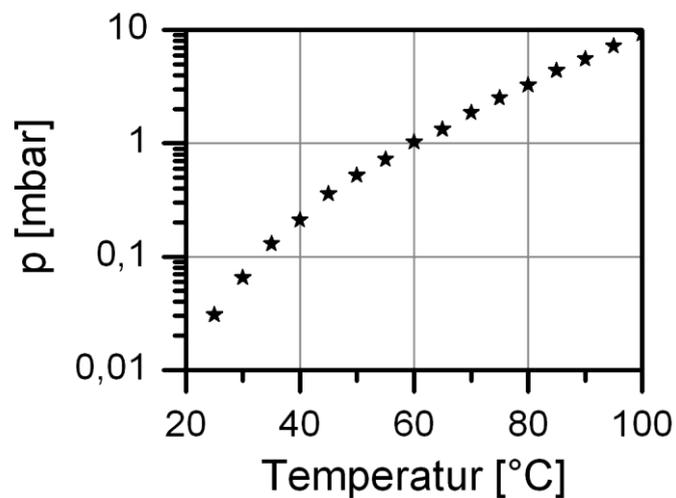
Die Glasübergangstemperatur  $T_G$  ist abhängig vom cPC-Gehalt. Die Glasübergangstemperatur  $T_G$  sinkt mit steigendem cPC-Gehalt. Die PPC-Probe ohne cPC weist eine Glasübergangstemperatur von etwa 40 °C auf. Ein cPC-Gehalt um die 10% führt zu einer Erniedrigung der Glasübergangstemperatur von etwa 10 °C. Speicher- und Verlustmodul ( $G'$ ,  $G''$  siehe Kapitel 6.4) werden in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Der Glasübergangsbereich zeigt sich anhand der signifikanten Änderung der Materialfunktionen  $G'$  und  $G''$ . Die Glasübergangstemperatur  $T_G$  wird nach DIN 65583 beim beginnenden Abfall des Speichermoduls  $G'$  festgelegt. Die Glasübergangstemperatur  $T_G$  wird nach ASTM D4065 als Peak-Maximum des Verlustmoduls  $G''$  definiert.

Eine Abtrennung des Weichmachers vom Polymer kann beispielsweise durch Umfällen des Polymers von Dichlormethan in Methanol oder Aceton in Wasser erfolgen. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Abbildung 32 belegen die fast vollständige Abtrennung des cPC's vom PPC.



**Abbildung 32**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von PPC vor (links) und nach (rechts) dem Umfällen, 5 mg/mL in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur, 400MHz

Das zyklische Nebenprodukt kann auch durch Trocknung bei verminderten Druck und erhöhter Temperatur vom Polymer getrennt werden. Die Dampfdruckkurve von cPC ist in Abbildung 33 dargestellt. Der Dampfdruck des cPC's überschreitet bei einer Temperatur von ca. 60 °C den Wert von 1 mbar.



**Abbildung 33** Dampfdruck von cPC <sup>[36]</sup>

Die Eigenschaften von Polymerschmelzen lassen sich durch rheologische Untersuchungen bestimmen, die im Folgenden beschrieben werden.

## 6.1 Rheologie

Thermoplastische Polymere werden in der Schmelze verarbeitet. Die Kenntnis der Fließeigenschaften der Polymerschmelze ist essentiell für alle formgebenden Verarbeitungsprozesse wie Extrusion, Blasformen, Spritzgießen oder andere Verfahren.

Die Rheologie als Lehre des Fließens (*rheos* = Fluss, *logos* = Lehre) beschreibt das Verhalten eines Stoffes auf eine von außen angelegte Deformation. Es gibt drei verschiedene Hauptbeanspruchungsformen, die im sogenannten Rheologischen Kreis zusammengefasst werden können.<sup>[37]</sup> Die im Rheologischen Kreis gezeigten Materialfunktionen, wie z. B. Schub- und Normalspannung oder Speicher- und Verlustmodul, lassen sich aus dem Reaktionsverhalten der Probe in Abhängigkeit von der Beanspruchung ermitteln.

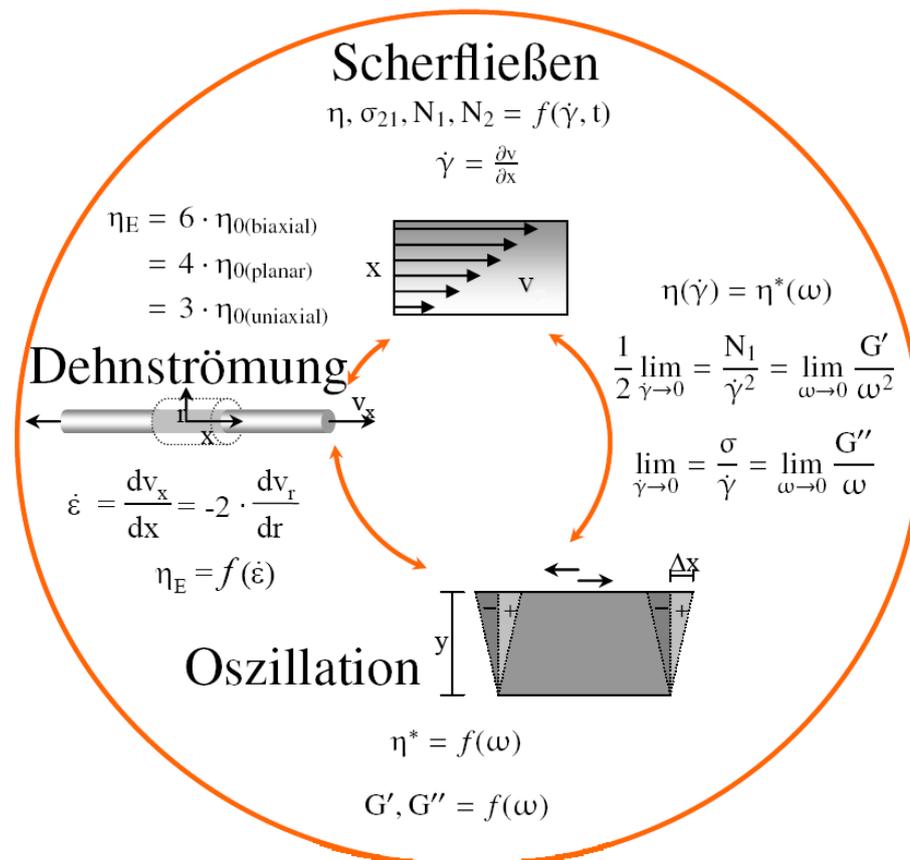


Abbildung 34 Rheologischer Kreis: Schematische Darstellung der verschiedenen rheologischen Beanspruchungsformen

### 6.1.1 Stationäres Scherfließen

Das Fließverhalten der Schmelze eines Stoffes unter Scherung kann mithilfe der beiden Kenngrößen Schubspannung  $\sigma_{21}$  und Scherrate  $\dot{\gamma}$  beschrieben werden. Schubspannung  $\sigma_{21}$  und Scherrate  $\dot{\gamma}$  verhalten sich proportional zueinander, solange das NEWTONsche Gesetz Gültigkeit besitzt. Die Proportionalitätskonstante ist die dynamische (Scher-)Viskosität  $\eta$ . Verschiedene Parameter wie z.B. Molmasse und Temperatur beeinflussen die Scherviskosität  $\eta$  einer thermoplastischen Polymerschmelze. Die Spannungszustände eines viskoelastischen Fluids (z.B. einer Polymerschmelze) lassen sich in einem Scherexperiment durch drei Materialfunktionen beschreiben:

- Schubspannung  $\sigma_{21} = \vec{p}_{21}$
- 1. Normalspannungsdifferenz  $N_1 = \vec{p}_{11} - \vec{p}_{22}$
- 2. Normalspannungsdifferenz  $N_2 = \vec{p}_{22} - \vec{p}_{33}$

Die Schubspannung  $\sigma_{21}$  ist ein Maß für die viskosen Eigenschaften des Fluids. Die beiden Normalspannungsdifferenzen  $N_1$  und  $N_2$  repräsentieren die elastischen Komponenten. Die zweite Normalspannungsdifferenz  $N_2$  ist experimentell nur schwer zugänglich.  $N_2$  ist negativ und beträgt in der Regel 10% von  $N_1$ . Das Verhältnis von  $N_2$  zu  $N_1$  wird bei höheren Scherraten vernachlässigbar klein.<sup>[38]</sup> Die Differenz  $N_1 - N_2$  kann bei einem Scherexperiment mit Platte-Platte-Anordnung bestimmt werden. Das Auflösungsvermögen für Normalspannungen beträgt bei modernen Rheometern etwa 50 Pa.

Die Schubspannung  $\sigma_{21}$  verhält sich bei niedrigen Scherraten direkt proportional zur Scherrate  $\dot{\gamma}$  (NEWTONschen Gesetz). Die 1. Normalspannungsdifferenz  $N_1$  verhält sich bei niedrigen Scherraten proportional zum Quadrat der Scherrate  $\dot{\gamma}$ . Der Einfluss der Scherrate  $\dot{\gamma}$  auf die die Schubspannung  $\sigma_{21}$  und die 1. Normalspannungsdifferenz  $N_1$  kann durch reduzierte Größen beschrieben werden. Der Schubspannungskoeffizient entspricht der Viskosität  $\eta$  und ist in Gleichung 28 angegeben. Der 1. Normalspannungskoeffizient  $\psi_1$  ist ebenfalls in Gleichung 28 angegeben.

$$\frac{\sigma_{21}}{\dot{\gamma}} = \eta \quad \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2} = \psi_1 \quad (28)$$

### 6.1.2 Small Amplitude Oscillatory Shear (SAOS)

Die Antwort einer Probe auf eine geringe Deformation  $\gamma$  wird bei SAOS-Experimenten untersucht. Die Deformation  $\gamma$  wird dabei üblicherweise sinusförmig mit einer Kreisfrequenz  $\omega$  geändert. Das Antwortsignal  $\sigma_{21}$  verläuft meistens ebenso sinusförmig und ist bei viskoelastischen Materialien um einen Winkel  $\delta$  ( $0^\circ < \delta < 90^\circ$ ) phasenverschoben. Das SAOS-Experiment ist in Abbildung 35 schematisch dargestellt.

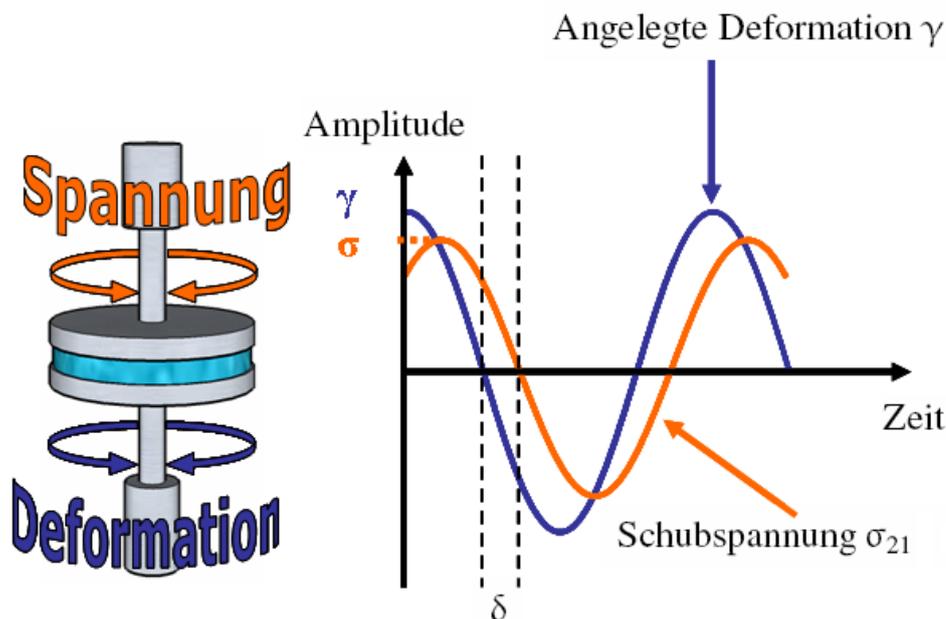


Abbildung 35 SAOS-Experiment mit den Verläufen des Deformationssignals  $\gamma$ , des Antwortsignals  $\sigma_{21}$  und der Phasenverschiebung  $\delta$  für viskoelastischen Materialien<sup>[39]</sup>

Der Speichermodul  $G'$  wird den elastischen Anteilen der Probe gleichgestellt. Der Speichermodul  $G'$  wird als Maß für den Teil der Energie aufgefasst, der von den Materialien reversibel gespeichert werden kann. Der Speichermodul  $G'$  wird bei einem Phasenwinkel  $\delta = 0$  maximal. Der Verlustmodul  $G''$  gleicht in Analogie den viskosen Anteilen der Probe. Der Verlustmodul  $G''$  entspricht dem Energieanteil, der irreversibel dissipiert wird.

Beide Moduln werden nach den Gleichungen 29 und 30 aus den maximalen Amplituden der Schubspannung  $\sigma_{21}$  und der Deformation  $\gamma$  sowie der Phasenverschiebung  $\delta$  berechnet.

$$G' = \frac{\sigma}{\gamma} \cdot \cos \delta \quad (29)$$

$$G'' = \frac{\sigma}{\gamma} \cdot \sin \delta \quad (30)$$

$$|\eta^*| = \frac{\sqrt{(G')^2 + (G'')^2}}{\omega} \quad (31)$$

Die folgende Annahme ist Grundlage des SAOS-Experiments: Die Materialfunktionen können eindeutig bestimmt bzw. berechnet werden, wenn sie nur von der angelegten Schwingungsfrequenz abhängig sind und nicht durch die Deformationsamplitude beeinflusst werden. Dies ist im linear-viskoelastischen Bereich der Fall. Der linear-viskoelastische Bereich kann durch schrittweise Erhöhung der Amplitude bei konstanter Frequenz bestimmt werden. Der Speichermodul  $G'$  und der Verlustmodul  $G''$  durchlaufen einen Plateaubereich bei kleineren Deformationsamplituden. Dieser Plateaubereich wird als linear-viskoelastischer Bereich bezeichnet. Die innere Struktur der Materialien wird durch angelegte Kräfte nicht verändert. Die Probensubstanz kann somit in ihrem Gleichgewichtszustand untersucht werden. Die Materialfunktionen sind außerhalb des linear-viskoelastischen Bereichs nicht konstant, d.h. nach Überschreitung einer kritischen Deformation. Sie zeigen eine Abhängigkeit von der Deformationsamplitude.

### 6.1.3 Korrelation vom stationären Scherfließen mit dem SAOS-Experiment

Die Ergebnisse vom stationären Scherfließexperiment können mit den Ergebnissen aus dem SAOS-Experiment mithilfe der empirisch gefundenen COX-MERZ-Regel korreliert werden. Der Messbereich für die Viskosität kann somit meist erweitert werden. Der Betrag der komplexen Schwingungsviskosität  $|\eta^*|$  gleicht entsprechend der COX-MERZ-Regel der Scherviskosität  $\eta$ .<sup>[40]</sup> Die COX-MERZ-Regel ist in Gleichung 32 wiedergegeben.

$$|\eta^*|(\omega) \cong \eta(\dot{\gamma})_{\omega=\dot{\gamma}} \quad (32)$$

Eine Voraussetzung für die COX-MERZ-Regel ist, dass in der untersuchten viskoelastischen Probe nur mechanische Wechselwirkungen, wie zum Beispiel Verhakungen, für das Fließverhalten verantwortlich sind. Abweichungen von dieser Regel können auftreten, sobald energetische Wechselwirkungen durch Wasserstoffbrückenbindungen, ionische Wechselwirkungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder kovalente Netzwerksysteme vorliegen. Diese Abweichungen können durch die Zerstörung oder durch den Aufbau von supramolekularen Überstrukturen durch die Scherbeanspruchung erklärt werden.<sup>[41]</sup>

Eine weitere empirisch gefundene Regel, die eine Korrelation vom Scherfließen mit dem Oszillationsexperiment zulässt, ist die LAUN-Regel. Die erste Normalspannungsdifferenz  $N_1$  und der erste Normalspannungskoeffizient  $\Psi_1 = N_1/\dot{\gamma}^2$  können mithilfe der LAUN-Regel aus den Ergebnissen eines SAOS-Experiments bestimmt werden. Die Gleichungen 33 und 34 sind bis zu einem Frequenzbereich um den *crossover*-Punkt gültig.<sup>[42]</sup>

$$N_1(\dot{\gamma}) \cong 2 \cdot G'(\omega) \left[ 1 + \left( \frac{G'(\omega)}{G''(\omega)} \right)^2 \right]^{0,7} \quad \omega = \dot{\gamma} \quad (33)$$

$$\Psi_1(\dot{\gamma}) = \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2} \cong 2 \cdot \frac{G'(\omega)}{\omega^2} \left[ 1 + \left( \frac{G'(\omega)}{G''(\omega)} \right)^2 \right]^{0,7} \quad \omega = \dot{\gamma} \quad (34)$$

Die LAUN-Regel findet Anwendung bei Materialien, für die auch die COX-MERZ-Regel Gültigkeit besitzt.

#### 6.1.4 Time-Temperature-Superposition (TTS)-Analyse

Das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip (engl. *time-temperature superposition-TTS*) besagt, dass Zeit und Temperatur die gleiche Wirkung auf die viskoelastischen Eigenschaften von rheologisch einfachen Materialien ausüben. Eine Erniedrigung der Temperatur führt zu einer Verkürzung der Beanspruchungszeiten  $\lambda$ . Die Makromoleküle werden unbeweglicher. Eine Temperaturerhöhung steigert die Beweglichkeit der Polymerketten und führt zu einer Verlängerung der Beanspruchungszeiten  $\lambda$ .<sup>[43]</sup> Thermorheologisch einfache Systeme können einer TTS-Analyse unterzogen werden. Ein thermorheologisch einfaches, viskoelastisches Material wird sich bei niedrigen Temperaturen so verhalten wie bei hohen Frequenzen und *vice versa*.

Kurvenverläufe der frequenzabhängigen Materialfunktionen  $G', G'', |\eta^*|$  können, bezogen auf eine Referenztemperatur  $T_{ref}$ , horizontal zu einer sogenannten Masterkurve verschoben werden. Es werden horizontale Verschiebungsfaktoren  $a_T$  erhalten, die über folgende Gleichung 35 definiert sind:

$$a_T = \frac{\lambda(T)}{\lambda(T_{ref})} \quad (35)$$

Die Verschiebungsfaktoren  $a_T$  weisen eine Abhängigkeit von der Temperatur auf. Ein Maß für den Einfluss der Temperatur auf die Materialfunktionen ergibt sich aus dieser Abhängigkeit. Es wurden verschiedene empirische Beziehungen aufgestellt, um diesen Einfluss zu beschreiben.

Die Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsfaktoren  $a_T$  kann durch einen Arrheniusansatz (Gleichung 36) in einem Temperaturbereich, der etwa 100 K über der Glastemperatur  $T_G$  beginnt, linearisiert werden.

$$\ln a_T = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (36)$$

Die WLF-Beziehung (Gleichung 37) beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsfaktoren  $a_T$  in der Nähe der Glasübergangstemperatur  $T_G$  ( $T_G < T < T_G + 100$  K). Die WLF-Beziehung wurde nach WILLIAMS, LANDEL und FERRY benannt <sup>[43]</sup>

$$\log a_T = \frac{-c_1 \cdot (T - T_0)}{[c_2 + (T - T_0)]} \quad (37)$$

Die WLF-Beziehung basiert auf der Annahme, dass oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_G$  der freie Volumenbruch  $f$  (engl. *fractional free volume*) linear mit der Temperatur ansteigt. Das WLF-Modell geht davon aus, dass die Viskosität des Systems abnimmt, während sich das freie Volumen des Materials erhöht.

Die Gleichung 37 kann zu Gleichung 38 linearisiert werden. Die Konstanten  $c_1$  und  $c_2$  der WLF-Beziehung können aus der Steigung bzw. dem Achsenabschnitt der Gleichung 38 bestimmt werden. Die Konstanten  $c_1$  und  $c_2$  sind von der Referenztemperatur abhängig.

$$\frac{(T-T_0)}{\log a_T} = -\frac{1}{c_1} \cdot (T-T_0) - \frac{c_2}{c_1} \quad (38)$$

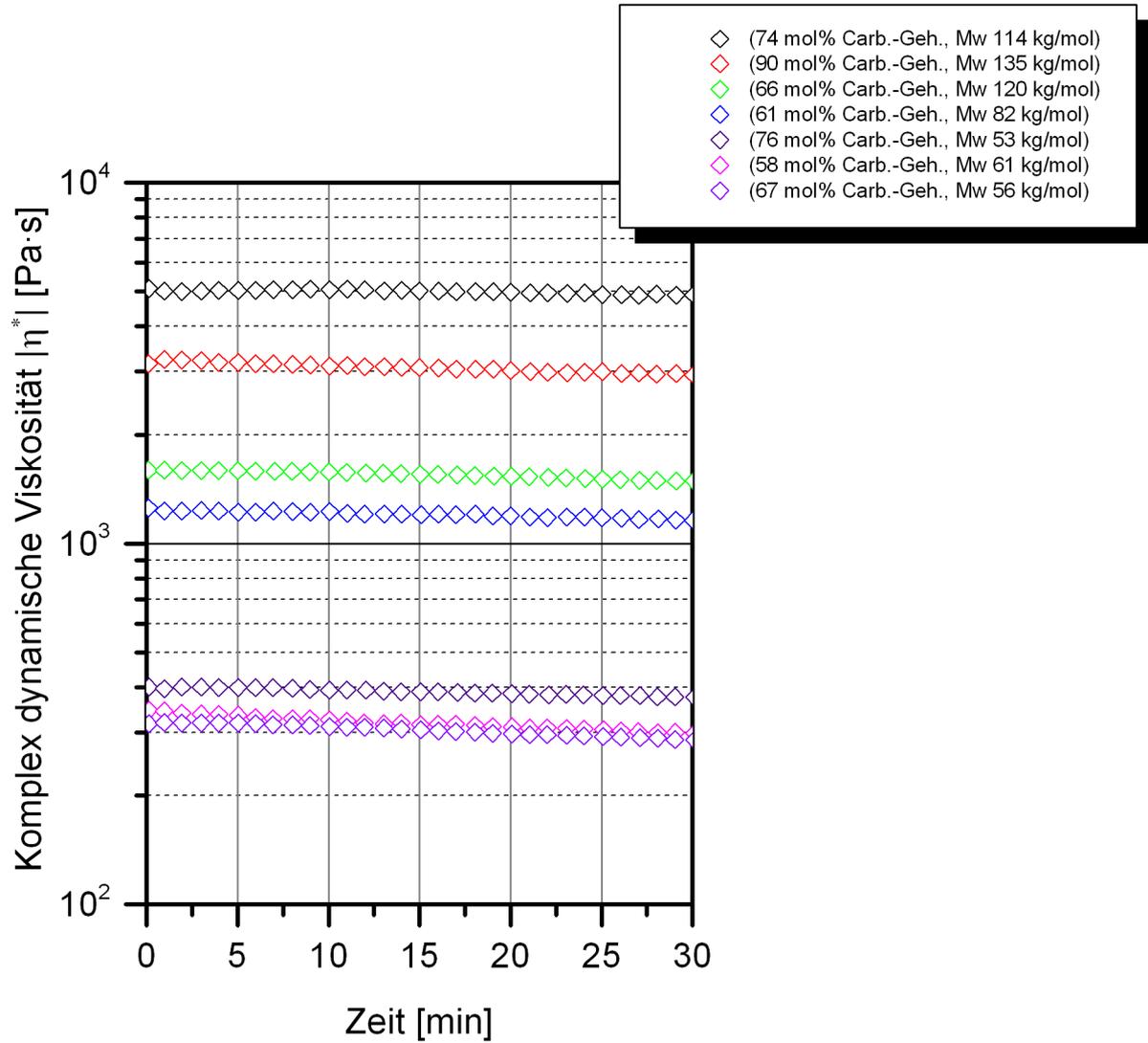
Die thermische Stabilität der PPC-Proben ist die grundlegende Voraussetzung für rheologische Messungen in der Schmelze und wird daher in Abschnitt 6.2 untersucht.

## 6.2 Thermische Stabilität von PPCs

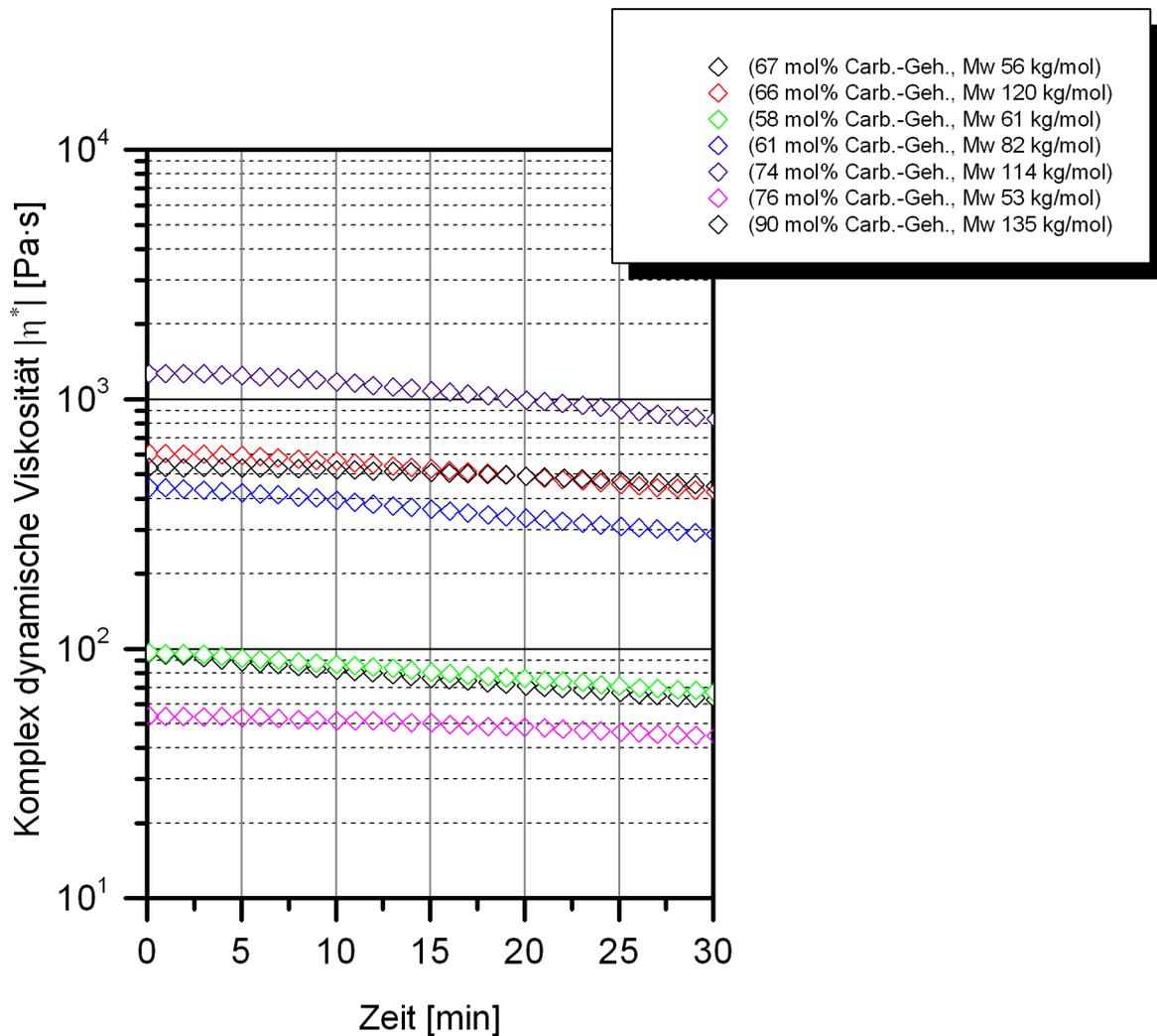
PPC-Proben sind innerhalb eines Messzeitfensters von 30 Minuten bei einer Temperatur von  $T = 150 \text{ °C}$  thermisch stabil. Die Materialfunktionen wie z.B. die komplex dynamische Viskosität  $|\eta^*|$  zeigten bei  $T = 150 \text{ °C}$  keine signifikante Abnahme über die Messdauer. Dieses Verhalten war unabhängig von der Molmasse und vom Carbonatgehalt.

Die thermische Stabilität ist bei einer Temperatur von  $180 \text{ °C}$  innerhalb eines Bereichs bis 5 min gegeben. Danach fallen die Viskositäten  $|\eta^*|$  der einzelnen Proben bis zu 30% ab. Die thermische Stabilität von PPC während der thermoplastischen Verarbeitung ist gegeben, da die Verweilzeit eines Polymers in der Regel während der thermoplastischen Verarbeitung etwa drei bis fünf Minuten beträgt.<sup>[44]</sup>

Die thermische Stabilität der PPC-Proben für die nachfolgenden rheologischen Experimente wurde durch sogenannte Stabilitätstests festgestellt. Das Verhalten der Proben wurde durch rheologische Oszillationsexperimente (*small amplitude oscillatory shear*-SAOS) im Platte-Platte Aufbau bei konstanter Deformation und Frequenz bei  $T = 150 \text{ °C}$  und bei  $T = 180 \text{ °C}$  über 30 Minuten bestimmt. Die Ergebnisse der Stabilitätstests für verschiedene Molmassen und Carbonatgehalte bei  $T = 150 \text{ °C}$  und  $T = 180 \text{ °C}$  sind in Form des zeitlichen Verlaufs der komplexen Schwingungsviskosität  $|\eta^*|$  in Abbildung 36 und Abbildung 37 dargestellt.



**Abbildung 36 Stabilitätstest bei 150 °C für PPC-Proben mit verschiedenen mol% Carbonatgehalten und verschiedenen Molmassen**



**Abbildung 37 Stabilitätstest bei 180 °C für PPC-Proben mit verschiedenen mol% Carbonatgehalten und verschiedenen Molmassen**

Die thermische Stabilität von Poly(propylencarbonat) wird von zwei Abbauprozessen bestimmt.<sup>[45]</sup> Zwei *backbiting*-Reaktionen können im Prinzip auftreten. Diese Reaktionen können zusammengefasst werden unter dem Begriff des thermischen *unzipping*. Sie finden bei Temperaturen im Bereich bis 200 °C statt. Die Reinheit der Polymermatrix sowie die Endgruppen der Polymerkette spielen eine entscheidende Rolle. Typische Verunreinigungen können Katalysatorreste oder Wasser sein.<sup>[9]</sup> Hydroxylgruppen an den Polymerkettenenden können einen nucleophilen Angriff am Carbonylkohlenstoffatom der Carbonatfunktion der Polymerhauptkette durchführen. Carbonat- oder Carbonato-Funktionen am Kettenende können ein elektrophiles Kohlenstoffatom in der Hauptkette nucleophil angreifen. Hauptkettenspaltung tritt bei

hohen Temperaturen über 200 °C auf. Der genaue Mechanismus ist unbekannt. Kohlenstoffdioxid und cPC können als Abbauprodukte auftreten.

Der *unzipping*-Mechanismus und die Hauptkettenspaltung sind in Abbildung 38 schematisch dargestellt.

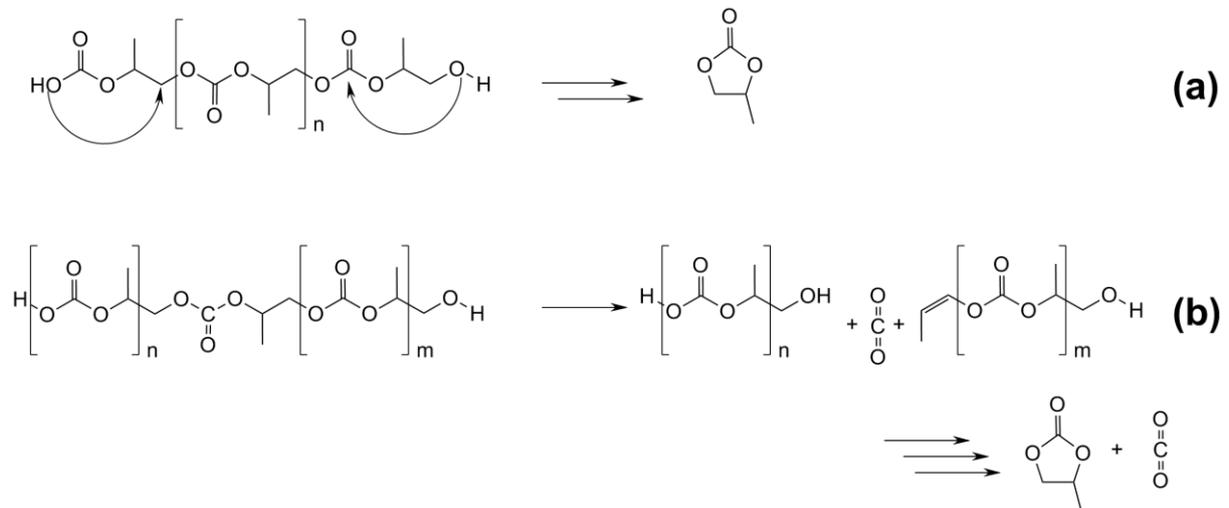


Abbildung 38 Thermische Abbaureaktionen von PPC:

(a) *unzipping*-Reaktionen bei  $T < 200\text{ °C}$ , (b) Hauptkettenspaltung bei  $T > 200\text{ °C}$

Zyklisches Propylencarbonat (cPC) ist in beiden Fällen das Produkt des thermischen *unzipping*-Abbaus.<sup>[46]</sup>

Dieser thermische Abbau hat keinen signifikanten Einfluss auf die Molmasse des Polymers und ist zunächst über Molmassenbestimmungsmethoden wie GPC oder Lichtstreuung kaum detektierbar. Es werden im Vergleich zur Länge der Polymerkette kleine Moleküle von der Hauptkette abgespalten.

Rheologische Untersuchungen bieten die Möglichkeit, diesen Abbauprozess zu verfolgen (siehe Abbildung 37).

### 6.3 Stationäres Scherfließen von PPC-Schmelzen

Das stationäre Scherfließexperiment zeigt, dass PPC in der Schmelze ein typisches viskoelastisches Verhalten aufweist.

Die Werte der Schubspannung  $\sigma_{21}$  sind bei niedrigen Scherraten größer als die Werte der Differenz  $N_1-N_2$  (siehe Abbildung 39). Die viskosen Eigenschaften der PPC-Polymerschmelze dominieren.

Der Unterschied zwischen viskosen und elastischen Anteilen der Polymerschmelze wird mit steigenden Scherraten immer kleiner.

Die Ergebnisse des Scherexperiments für PPC-Schmelzen sind typisch für viele Polymerschmelzen. Viele Polymerschmelzen zeigen bei hinreichend großer Molmasse Probenaustritt im Scherexperiment bei Scherraten kleiner gleich  $10 \text{ s}^{-1}$ .<sup>[44]</sup> Das Ergebnis eines Scherexperiments bei einer Temperatur von  $165 \text{ °C}$  ist in Abbildung 39 exemplarisch für eine PPC-Probe mit 90 mol% Carbonatgehalt und einer gewichtsmittleren Molmasse von  $M_w = 133\,500 \text{ g/mol}$  in Form einer Fließkurve dargestellt.

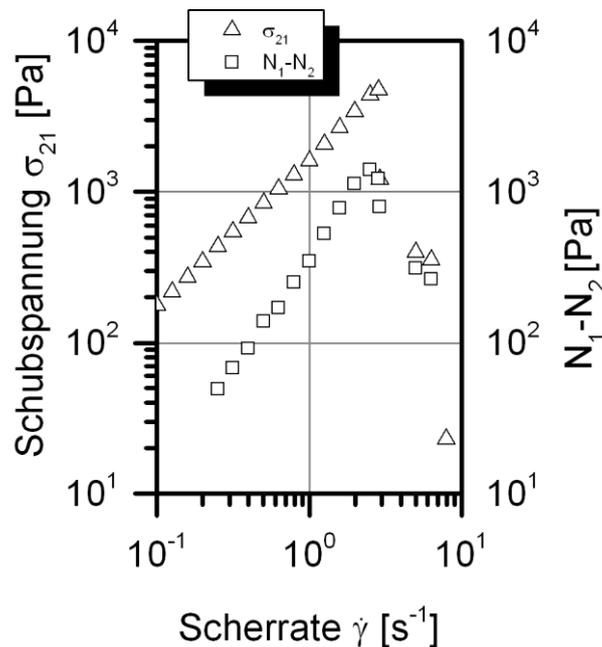


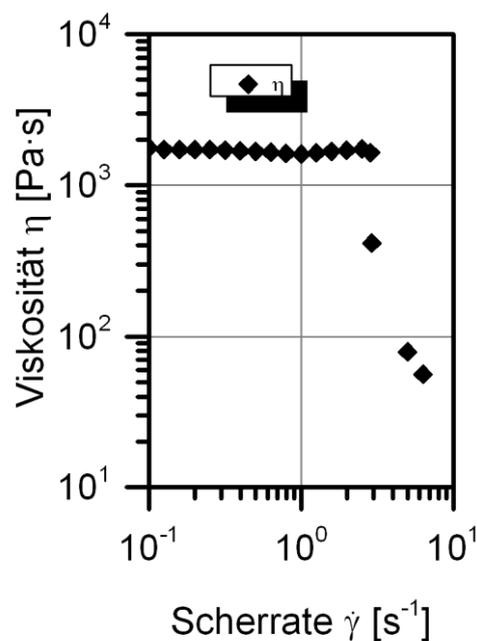
Abbildung 39 Schubspannung  $\sigma_{21}$  und  $N_1-N_2$  als Funktion der Scherrate  $\dot{\gamma}$  für eine PPC-Probe mit 90 mol% Carbonatgehalt und  $M_w=133\,500 \text{ g/mol}$  bei  $T=165 \text{ °C}$

Die Schubspannung  $\sigma_{21}$  weist entsprechend des NEWTONSchen Gesetzes eine Steigung von eins in der doppelt-logarithmischen Auftragung gegen die Scherrate  $\dot{\gamma}$  auf. Die viskosen Anteile werden durch die Schubspannung  $\sigma_{21}$  repräsentiert. Die

elastischen Anteile der Polymerschmelze in Form der Differenz  $N_1-N_2$  nehmen bei steigenden Scherraten stärker zu als die viskosen Anteile.

Bei einer Scherrate von ca.  $3 \text{ s}^{-1}$  durchlaufen die Materialfunktionen ein Maximum und fallen danach ab. Dieses Verhalten ist auf Probenaustritt zurückzuführen. Der Probenaustritt wird durch die elastischen Eigenschaften der Polymerschmelze hervorgerufen, die durch zunehmende Scherung stetig ansteigen. Die elastischen Eigenschaften können in der Verarbeitung von Polymeren zum sogenannten WEISSENBERG-Effekt, zur Strangaufweitung oder Strömungsumkehr führen.

Der Probenaustritt wird in der Viskositätsfunktion  $\eta(\dot{\gamma})$  in Abbildung 40 deutlich. Die Viskosität der Probe zeigt nahezu keine Abhängigkeit von der Scherrate bis zu einer Scherrate von ca.  $1 \text{ s}^{-1}$ . Die Probe weist NEWTONSches Verhalten auf. Die Ruhescherviskosität  $\eta_0$  beträgt etwa  $1700 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Der starke Abfall der Viskosität bei höheren Scherraten lässt sich mit dem auftretenden Probenaustritt erklären.



**Abbildung 40** Dynamische Scherviskosität  $\eta$  als Funktion der Scherrate  $\dot{\gamma}$  bei  $T=165 \text{ }^\circ\text{C}$  für eine PPC-Probe mit 90 mol% Carbonatgehalt und  $M_w=133\,500 \text{ g/mol}$

Die Materialeigenschaften einer Polymerschmelze können in modernen Rotationsrheometern sowohl in Scherung als auch bei einer oszillatorischen Beanspruchung bestimmt werden. *Small Amplitude Oscillatory Shear* (SAOS)-Messungen bieten eine alternative Möglichkeit zum Scherexperiment, PPC-Schmelzen zu charakterisieren.

## 6.4 SAOS-Messungen an PPC-Schmelzen

Die PPC-Proben wurden bei verschiedenen Temperaturen mithilfe des SAOS-Experiments rheologisch charakterisiert. Alle PPC-Proben zeigten rheologisch einfaches Verhalten<sup>[44]</sup>, d.h. die Proben verändern ihre grundlegende Struktur nicht während der Messung. Dies konnte auch durch die erfolgreiche Anwendung des TTS-Prinzips gezeigt werden (siehe Abschnitt 6.5)

Die Moduln  $G'$  und  $G''$  sowie die komplex dynamische Viskosität  $|\eta^*|$  (Gleichung 31) werden aus den Ergebnissen eines SAOS-Experiments berechnet.

Die Bestimmung des linear-viskoelastischen Bereichs ist vor Durchführung von SAOS-Experimenten essentiell.

### 6.4.1 Bestimmung des LVE- Bereichs von PPC-Schmelzen

Der linear-viskoelastische Bereich (LVE-Bereich) von PPC erstreckt sich bei einer Temperatur von  $T=150$  °C unabhängig von der Molmasse und vom Carbonatgehalt bis zu einer Deformation von ca. 10%. Dies gilt für alle Messfrequenzen.

Die Amplituden-sweeps sind exemplarisch bei verschiedenen Kreisfrequenzen für zwei PPC-Proben bei  $T=150$  °C in Abbildung 41 dargestellt.

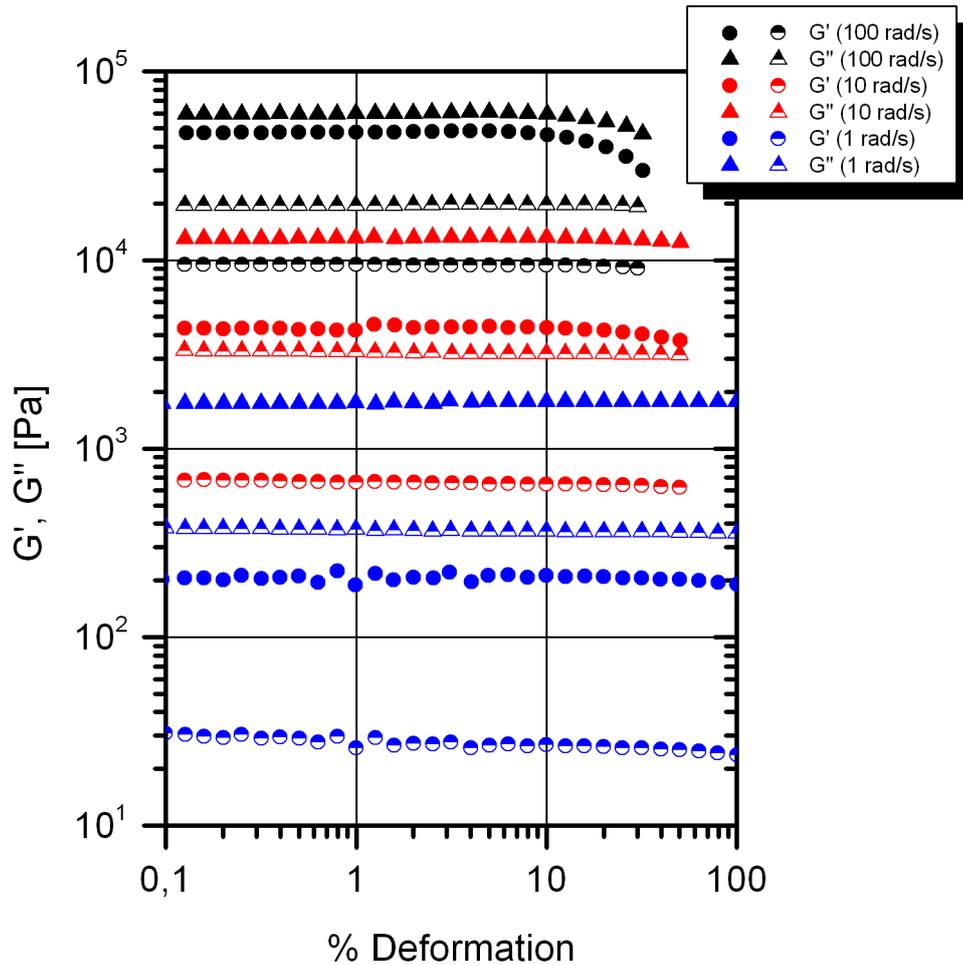
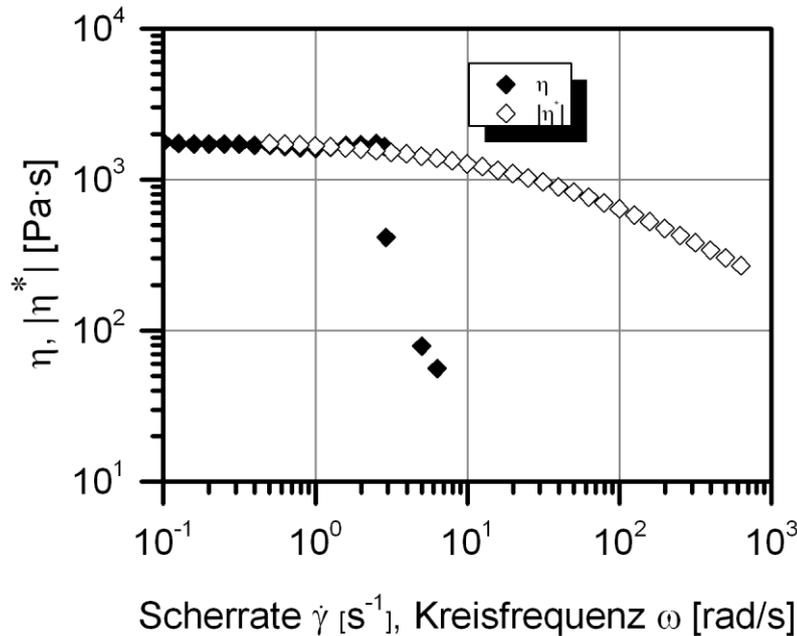


Abbildung 41 Amplitudentests PPC (volle Symbole: 90 mol% Carbonatgehalt,  $M_w = 133\,500$  g/mol; halbe Symbole 61% Carbonatgehalt,  $M_w = 82\,000$  g/mol) bei  $T = 150$  °C

#### 6.4.2 Korrelation vom stationären Scherfließen mit dem SAOS-Experiment

Die Ergebnisse des Scherexperimentes können für PPC-Schmelzen unabhängig von der Molmasse und vom Carbonatgehalt mit den Ergebnissen eines SAOS-Experimentes korreliert werden (siehe Abbildung 42).



**Abbildung 42 Betrag der komplexen Schwingungsviskosität  $|\eta^*|$  und der Scherviskosität  $\eta$  als Funktion der Kreisfrequenz  $\omega$  bzw. der Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  bei  $T=165\text{ °C}$**

Der Betrag der komplexen Schwingungsviskosität  $|\eta^*|$  kann als Funktion der Kreisfrequenz  $\omega$  im Oszillationsexperiment bestimmt werden. Ein Plateaubereich zeigt sich bei niedrigen Scherraten  $\dot{\gamma}$  im Scherexperiment. Ein Plateaubereich zeigt sich ebenso bei niedrigen Kreisfrequenzen  $\omega$  im Oszillationsexperiment. Ein identischer Wert für die Ruhescherviskosität  $\eta_0$  kann aus beiden Plateaubereichen bestimmt werden. Dieser Bereich ist der NEWTONSche Fließbereich.

Ein frequenzabhängiger Viskositätsbereich ist nach Erreichen der kritischen Kreisfrequenz  $\omega_{\text{krit}}$  detektierbar. Die Viskosität nimmt in diesem Bereich stetig ab.

Der in Abbildung 42 beobachtete Viskositätsverlauf kann mit Hilfe des von GRAESSLEY entwickelten *entanglement*-Konzepts beschrieben werden.<sup>[47]</sup> Die Viskosität einer Schmelze wird durch das Auftreten von inter- und intramolekularen Verschlaufungen (engl.: *entanglements*) der Polymerketten beeinflusst.

Ein Teil der Verschlaufungen kann sich im NEWTONSchen Fließbereich bei geringen Schergeschwindigkeiten lösen. Diese Verschlaufungen können sofort an gleicher oder anderer Stelle zurückgebildet werden. Das System hat genügend Zeit zu relaxieren. Die mittlere Gesamtzahl der Verschlaufungen und somit die Viskosität der Schmelze bleibt konstant.

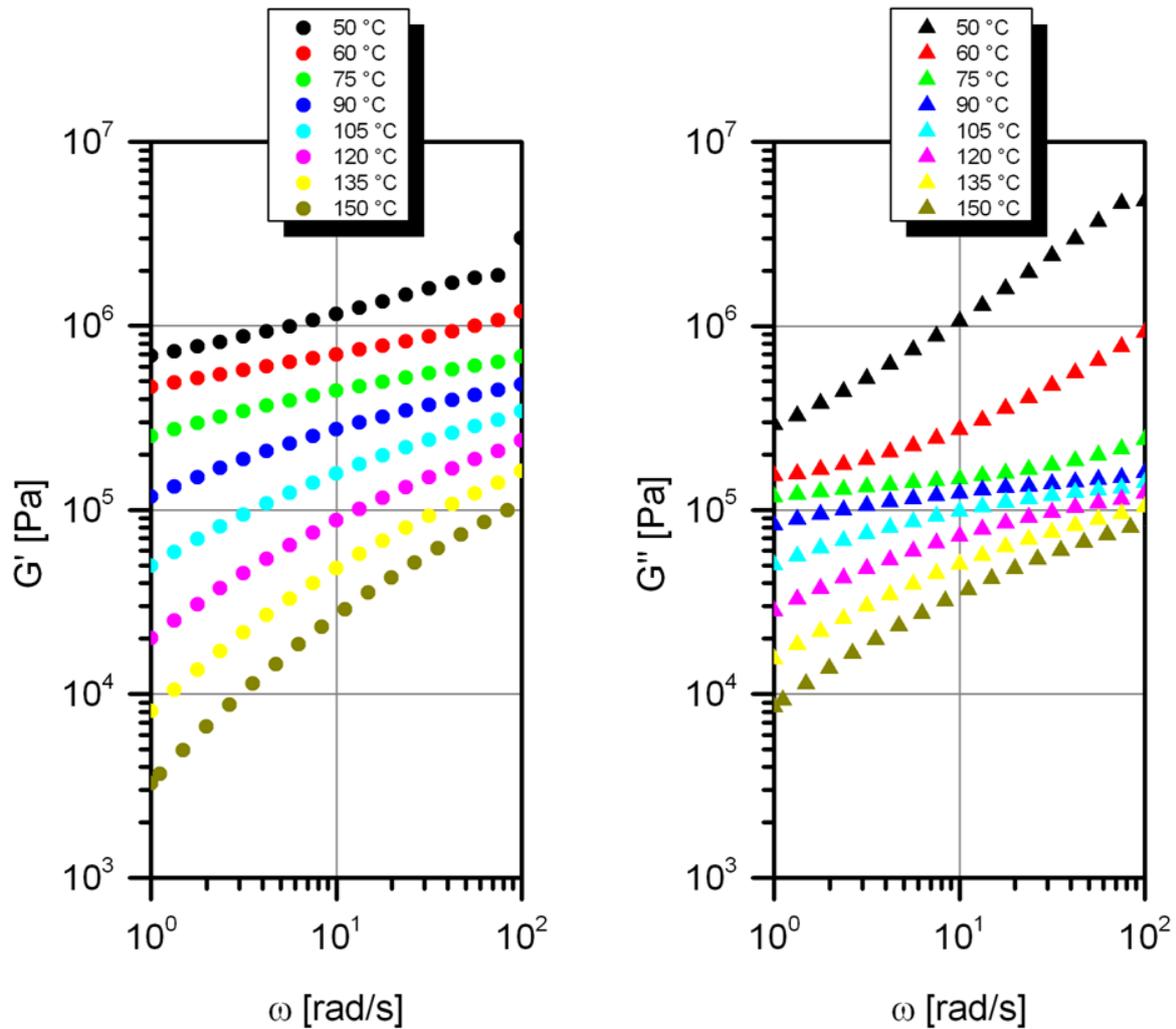
Die Viskosität der Schmelze wird abhängig von der Schergeschwindigkeit, nachdem die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  einen kritischen Wert  $\dot{\gamma}_{\text{krit}}$  überschritten hat. Die kritische

Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}_{\text{krit}}$  entspricht dem Reziproken der längsten mittleren Relaxationszeit  $\lambda_0$  der Polymerketten.

Die zur Rückbildung der Verschlaufungen benötigte Relaxationszeit ist größer als die anliegende Frequenz bzw. Schergeschwindigkeit. Die durch den Scherkrafteintrag gelösten Verschlaufungen können nach dem Erreichen von  $\dot{\gamma}_{\text{krit}}$  nicht mehr vollständig zurückgebildet werden. Es kommt zu einer Abnahme der Verschlaufungsdichte. Diese Abnahme ist ursächlich für das Sinken der Viskosität bei höheren Scherraten bzw. Kreisfrequenzen.

### **6.5 *Time-Temperature-Superposition (TTS)-Analyse von PPCs***

Das rheologisch einfache Verhalten des Materials PPC lässt sich unabhängig vom Carbonatgehalt und von der Molmasse an den Kurvenverläufen der Materialfunktionen belegen. Es lassen sich entsprechend des TTS-Prinzips Masterkurven bei verschiedenen Referenztemperaturen konstruieren. Die Ergebnisse der Oszillationsmessungen für eine PPC-Probe mit 90 mol% Carbonatgehalt bei verschiedenen Temperaturen sind exemplarisch in Abbildung 43 dargestellt.

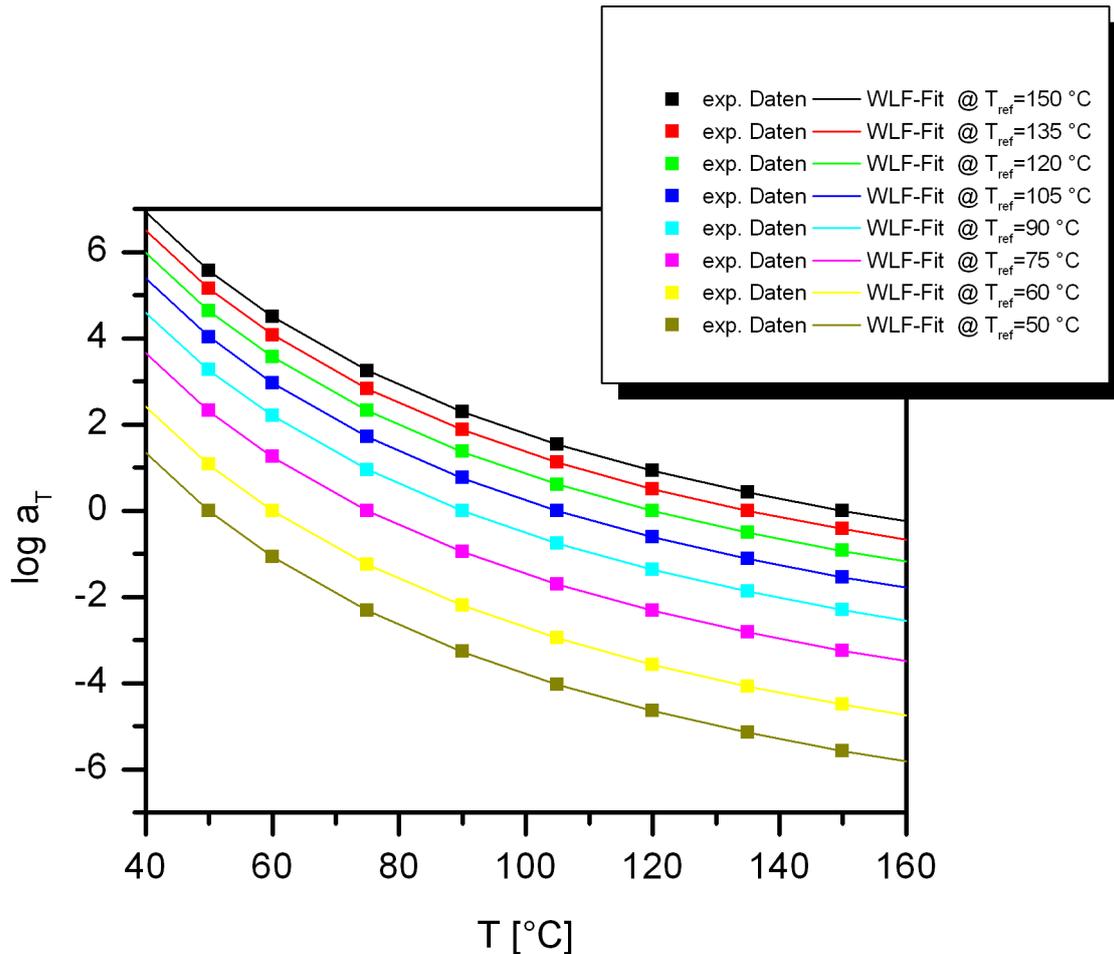


**Abbildung 43 Speichermodul  $G'$ , Verlustmodul  $G''$  in Abhängigkeit der Kreisfrequenz  $\omega$  für eine PPC-Probe mit 90 mol% Carbonatgehalt**

SAOS-Daten wurden bei verschiedenen Temperaturen erhoben. Diese Daten wurden zu Masterkurven zusammengefügt. Das viskoelastische Verhalten der PPC-Proben bei einer gewählten Referenztemperatur kann anhand dieser Analyse über einen größeren Frequenzbereich beschrieben werden. Dieser erweiterte Frequenzbereich ist mit herkömmlichen Rheometern meist nicht erfassbar.

Die Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsfaktoren für alle untersuchten PPC-Systeme lässt sich mit der WLF-Beziehung beschreiben.

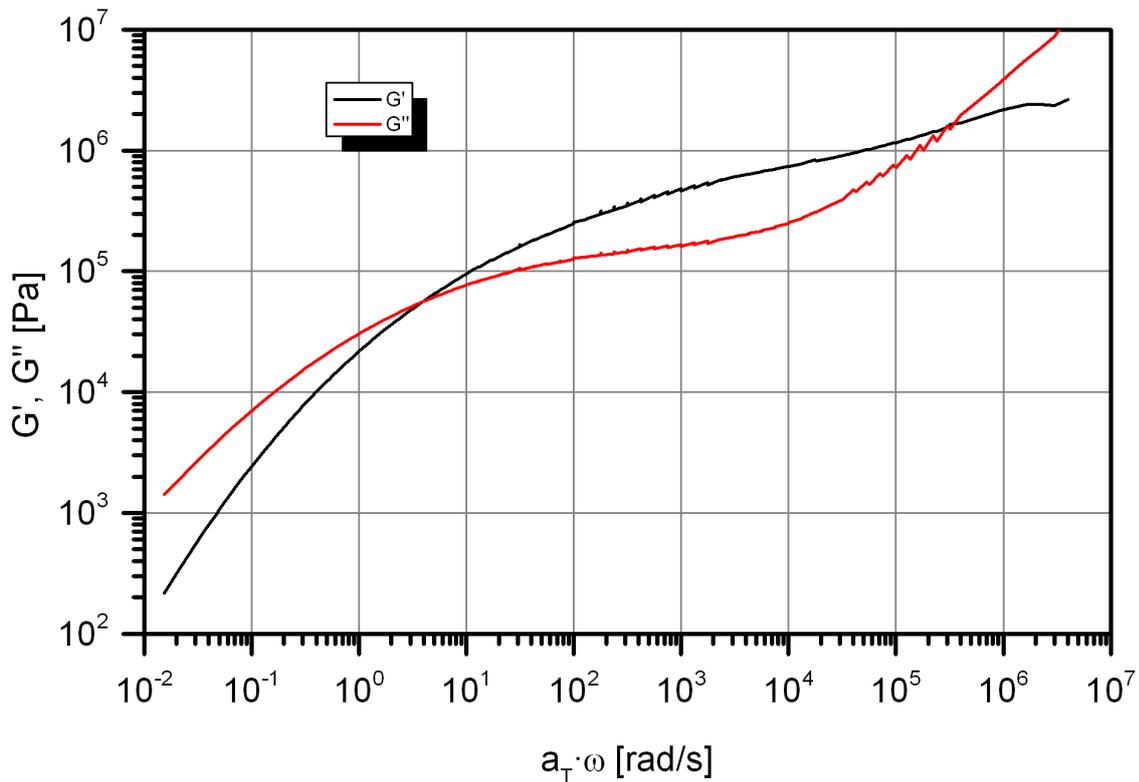
Die Auftragung der Verschiebungsfaktoren  $a_T$  gegen die Temperatur ist exemplarisch in Abbildung 44 anhand einer PPC-Probe mit einer gewichtsmittleren Molmasse von  $M_w = 51\,880$  g/mol und einem Carbonatgehalt von 90 mol% dargestellt. Die durchgezogenen Linien stellen die für die jeweiligen Referenztemperaturen mittels der Gleichung 37 berechneten Funktionen dar.



**Abbildung 44** Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsfaktoren  $a_T$  einer PPC-Probe  
( $M_w = 51\,880$  g/mol, 90 mol% Carbonatgehalt)

Die in Abbildung 45 dargestellte Masterkurve wurde aus den SAOS-Daten der Abbildung 43 für eine Referenztemperatur von  $T_{\text{ref}} = 120$   $^{\circ}\text{C}$  konstruiert. Die Modulverläufe spiegeln das typische Verhalten polydispenser Polymerschmelzen wider. Der Frequenzbereich konnte auf  $10^6$  rad/s erweitert werden. Dies bietet die Möglichkeit, das viskoelastische Verhalten der Probe bei prozessrelevanten Geschwindigkeiten vorherzusagen. Thermoplastische Verarbeitungsmethoden wie z.B. Extrudieren oder Spritzgießen werden typischerweise bei hohen Geschwindigkeiten durchgeführt.<sup>[44]</sup>

Die Kurvenverläufe des Speicher- bzw. Verlustmoduls  $G'$  bzw.  $G''$  können mit Hilfe des von GRAESSLEY entwickelten *entanglement*-Konzepts interpretiert werden <sup>[47]</sup>. Polymerketten hinreichender Länge liegen in der Schmelze ineinander verschlauft vor.



**Abbildung 45: TTS-Masterkurve einer PPC-Probe mit 90 mol% Carbonatgehalt @  $T_{ref}=120$  °C, Speichermodul  $G'$ , Verlustmodul  $G''$  als Funktion der reduzierten Kreisfrequenz  $a_T \cdot \omega$**

Das viskose Verhalten in Form des Verlustmodul  $G''$  dominiert im Bereich niedriger Frequenzen, der sogenannten Fließzone (engl. *flow region*). Der größte Teil der eingebrachten Energie wird bei solch geringen Beanspruchungen durch viskoses Fließen dissipiert. Die Kettensegmente bewegen sich genügend schnell, um sich zu entschlafen und aneinander abzugleiten. Das temporäre, auf Verschlaufungen basierende Polymernetzwerk kann bei steigenden Kreisfrequenzen nur noch teilweise durch Kettenbewegung relaxieren. Der Speichermodul  $G'$  steigt steiler als der Verlustmodul  $G''$ . Der Teil der eingebrachten Schwingungsenergie, der reversibel als Rotationen oder Deformationen in den Polymerketten gespeichert wird, nimmt mit steigender Frequenz zu.

Der *crossover*-Punkt ( $G'(\omega)=G''(\omega)$ ) beider Moduln stellt das Ende der Fließzone dar. Das elastische Verhalten der Probe in Form des Speichermoduls  $G'$  dominiert nach Erreichen dieses *crossover*-Punkts.

Ein quasi-permanentes Netzwerk wird in der sogenannten Plateauzone von den Polymerketten ausgebildet. Die verschlachten Polymerketten können der oszillatorische Beanspruchung nur noch begrenzt folgen. Die eingebrachte

Deformationsenergie kann von den Kettensegmenten zwischen den Netzpunkten des quasi-permanenten Netzwerks gespeichert werden. Das Material zeigt unter diesen Bedingungen gummielastische Eigenschaften.

Die sogenannte Übergangszone zum Glaszustand wird bei hohen Frequenzen erreicht. Die Kettensegmente zwischen den Netzpunkten können dieser Beanspruchung nicht mehr folgen. Speicher- und Verlustmodul weisen einen weiteren Anstieg auf. Die eingebrachte Energie führt zur Deformation der Molekülgeometrie. Das frequenzabhängige Verhalten des Materials mündet schließlich bei sehr hohen Frequenzen im Glaszustand. Die Makromoleküle können dieser hohen oszillatorischen Beanspruchung nicht mehr folgen. Sie liegen unter diesen Bedingungen unbeweglich amorph vor. Dieses Verhalten entspricht dem Glaszustand.

Die Ergebnisse der TTS-Analyse für die erstellten homologen Molmassenreihen der PPC-Proben mit 70 mol%, 80 mol% und 90 mol% Carbonatgehalt sind in Form von Masterkurven bei einer Referenztemperatur von 120 °C in Abbildung 46, Abbildung 47 und Abbildung 48 dargestellt. Aus Gründen der Übersicht ist nur jeder dritte Datenpunkt dargestellt.

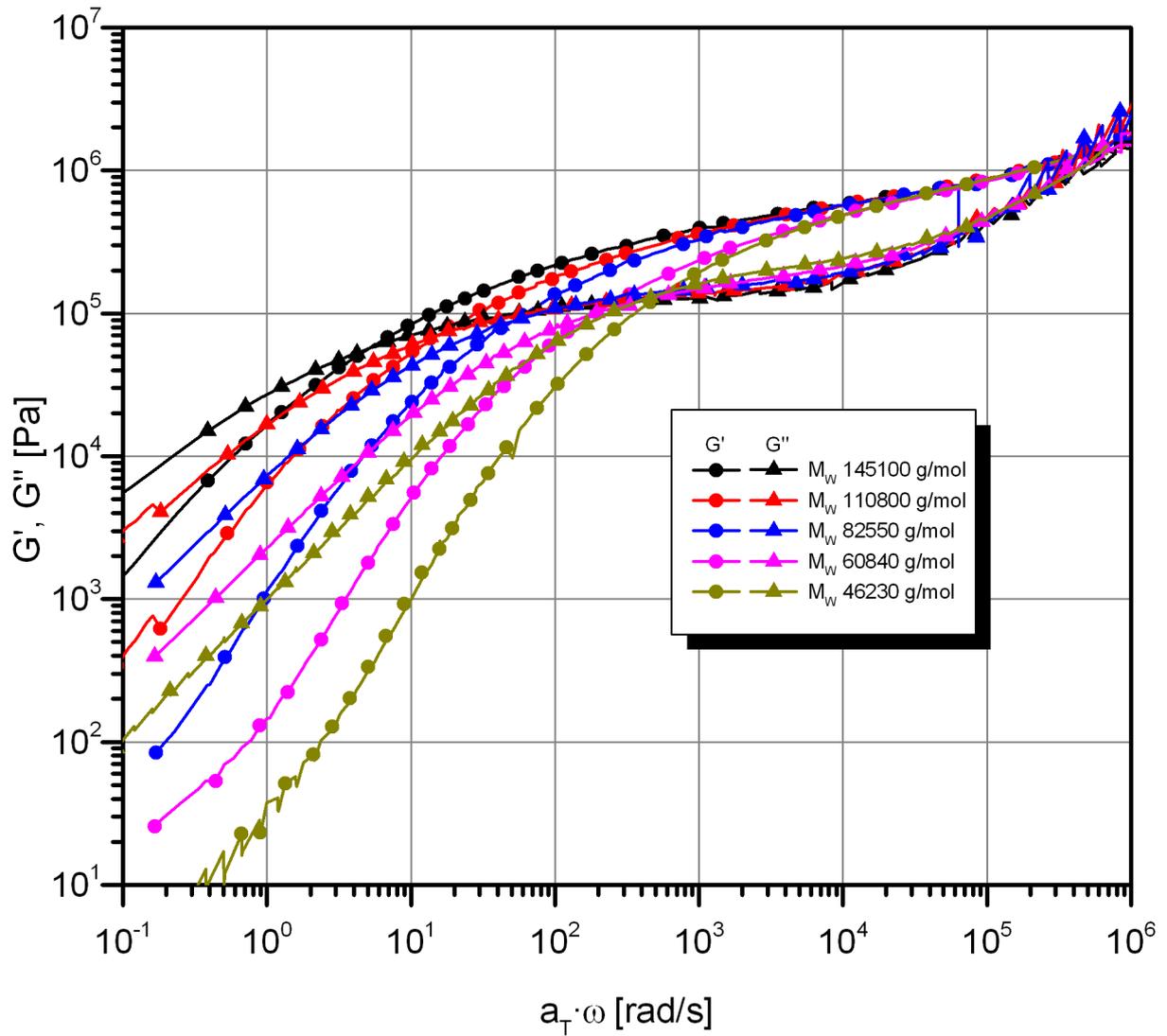


Abbildung 46 PPC-Masterkurven für eine homologe Molmassenreihe mit einem Carbonatgehalt von 70 mol% bei einer Referenztemperatur von  $T=120$  °C

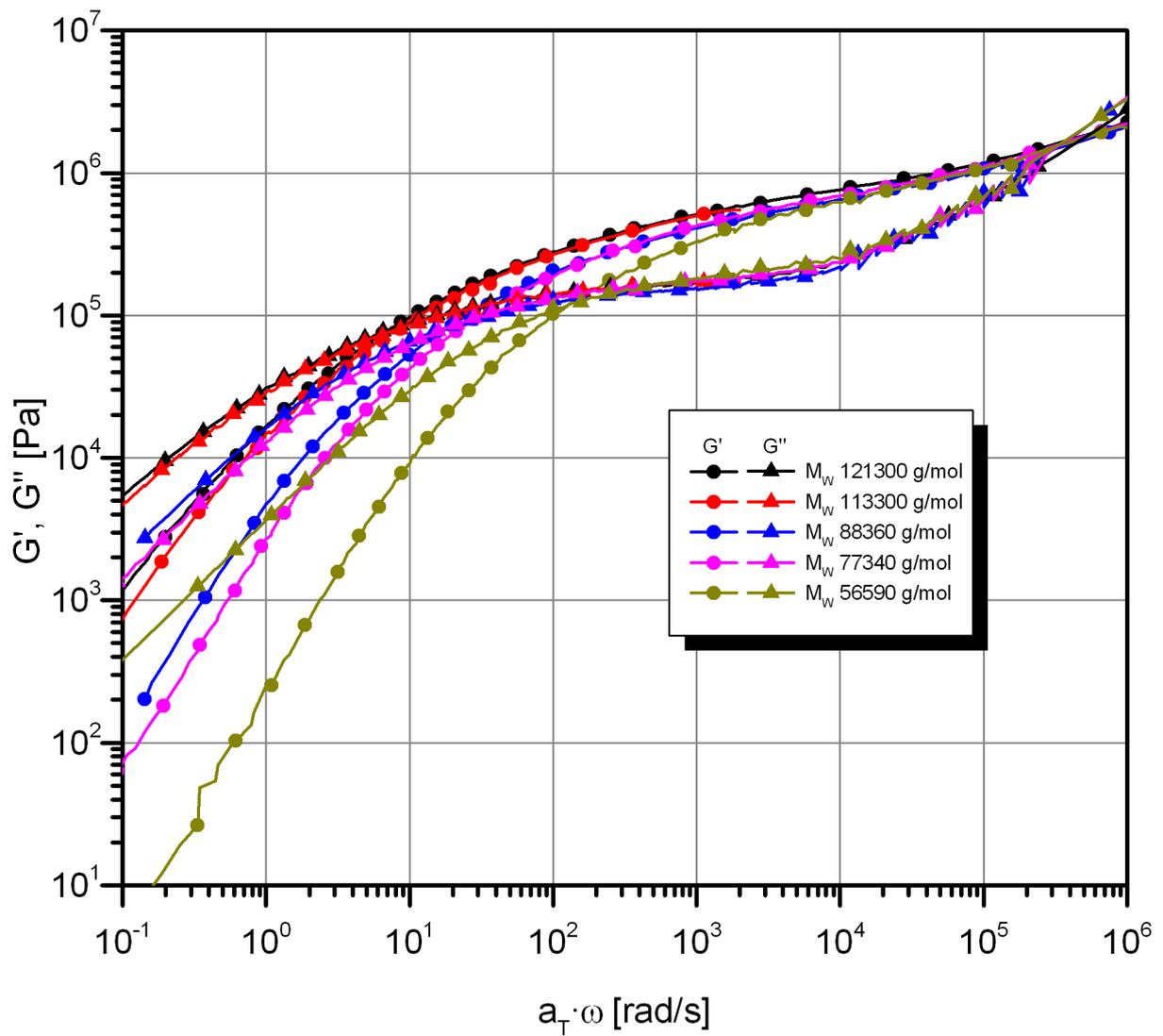


Abbildung 47 PPC-Masterkurven für eine homologe Molmassenreihe mit einem Carbonatgehalt von 80 mol% bei einer Referenztemperatur von  $T=120$  °C

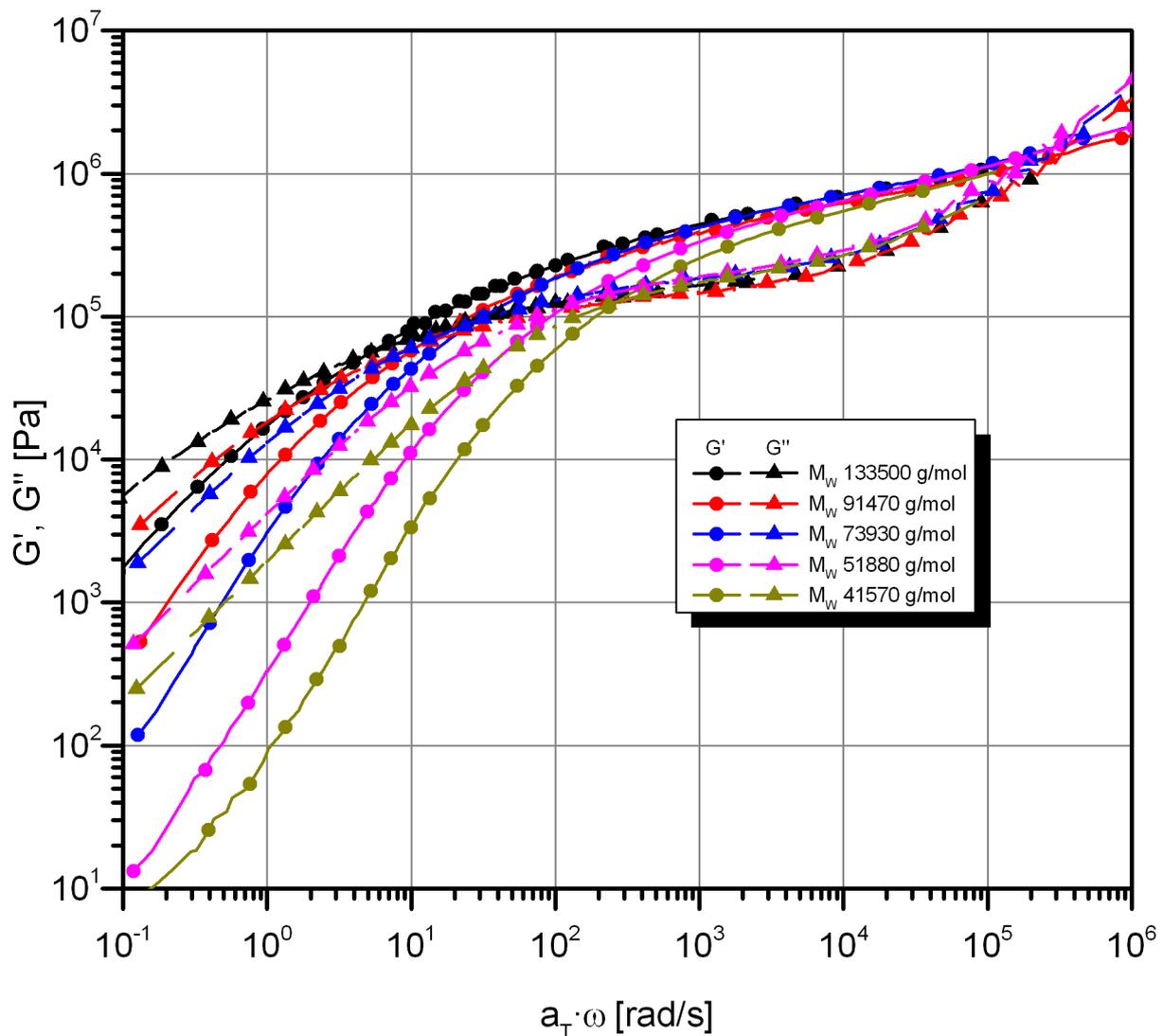


Abbildung 48 PPC-Masterkurven für eine homologe Molmassenreihe mit einem Carbonatgehalt von 90 mol% bei einer Referenztemperatur von  $T=120$  °C

Die Fließ-, Plateau- und Übergangszonen konnten für alle untersuchten Proben bestimmt werden. Der Einfluss der Molmasse macht sich wie erwähnt in der Fließzone bemerkbar. Die *crossover*-Punkte verschieben sich mit steigender Molmasse zu niedrigeren Frequenzen und höheren Modulwerten.

Die Ausdehnung der Plateauzone ist für die Proben mit der höchsten Molmasse am größten. Die Erklärung hierfür ist, dass die Zahl der Polymerverschlaufungen pro Volumeneinheit mit steigender Molmasse zunimmt. Die Beweglichkeit der Polymersegmente wird durch die zunehmende Verschlaufungsdichte reduziert. Das Ende der Fließzone bzw. das Erreichen des gummielastischen Plateaus ist abhängig

vom Carbonatgehalt der Probe. Die Fließzone eines PPC-Materials mit 90 mol% Carbonatgehalt endet bei niedrigeren Frequenzen als ein PPC-Material mit 70 mol% Carbonatgehalt vergleichbarer Molmasse. Die Fließzone eines PPC-Materials mit niedrigerem Carbonatgehalt verläuft über einen größeren Frequenzbereich. Das gummielastische Plateau bei höheren Carbonatgehalten bildet sich bereits bei niedrigeren Frequenzen aus. Dies ist ein Indiz dafür, dass bei höheren Carbonatgehalten die Kettenbeweglichkeit aufgrund des kleineren freien Volumens sinkt.

### 6.5.1 Bestimmung der Fließaktivierungsenergie $E_a$

Die erste Ableitung des Arrheniusansatzes (Gleichung 36) nach  $(1/T)$  liefert einen Ausdruck zur Bestimmung der Fließaktivierungsenergie  $E_a$  in der Schmelze. Der Wert der Fließaktivierungsenergie  $E_a$  in der Schmelze wird bei hohen Temperaturen konstant. Der Wert der Fließaktivierungsenergie  $E_a$  ist im Temperaturbereich in der Nähe der Glasübergangstemperatur  $T_G$  ( $T_G < T < T_G + 100$  K) abhängig von der Temperatur. Die erste Ableitung der WLF-Beziehung nach  $(1/T)$  kann mit der ersten Ableitung des Arrheniusansatz nach  $(1/T)$  gleichgesetzt werden. Der sich daraus ergebende Zusammenhang ist in Gleichung 39 dargestellt und ermöglicht die Berechnung der Fließaktivierungsenergien  $E_a$  der PPC-Systeme im untersuchten Temperaturbereich mithilfe der WLF-Beziehung. <sup>[48]</sup>

$$\frac{\partial \log a_T}{\partial \frac{1}{T}} = \frac{E_a}{2,3 R} = \frac{c_1 \cdot c_2 \cdot T^2}{(c_2 + T - T_{ref})^2} \quad (39)$$

Die Bestimmung der Fließaktivierungsenergie am Glasübergang kann mithilfe der Konstanten  $c_1^G$  und  $c_2^G$  erfolgen. Die Referenztemperatur zur Bestimmung der Konstanten  $c_1^G$  und  $c_2^G$  ist die Glasübergangstemperatur  $T_G$  des untersuchten Polymers. Die Konstanten  $c_1^G$  und  $c_2^G$  lassen sich über folgende Formeln 40 und 41 berechnen. <sup>[49]</sup>

$$c_1^G = \frac{c_1 \cdot c_2}{c_2 - T_0 + T_G} \quad (40)$$

$$c_2^G = c_2 - T_0 + T_G \quad (41)$$

Die Glasübergangstemperaturen  $T_G$  der homologen Molmassenreihen können innerhalb des jeweiligen PPC-Systems als konstant angesehen werden. Die Glasübergangstemperaturen wurden mittels DSC-Untersuchungen bestimmt und sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

**Tabelle 10 Glasübergangstemperaturen der homologen Molmassenreihen mit 70 mol%, 80 mol% und 90 mol% Carbonatgehalt**

| 70 mol% Carbonat-Gehalt     |                              | 80 mol% Carbonat-Gehalt |                              | 90 mol% Carbonat-Gehalt |                              |
|-----------------------------|------------------------------|-------------------------|------------------------------|-------------------------|------------------------------|
| $M_w$<br>[g/mol]            | $T_G$ [K]                    | $M_w$<br>[g/mol]        | $T_G$ [K]                    | $M_w$<br>[g/mol]        | $T_G$ [K]                    |
| 145100                      | 293,09                       | 121300                  | 300,43                       | 133500                  | 304,26                       |
| 110800                      | 292,75                       | 113300                  | 300,28                       | 91470                   | 306,04                       |
| 82550                       | 292,74                       | 88360                   | 299,52                       | 73930                   | 305,27                       |
| 60840                       | 292,61                       | 77340                   | 299,15                       | 51880                   | 304,42                       |
| 46230                       | 293,18                       | 56590                   | 297,96                       | 41570                   | 305,37                       |
| <b>Mittelwert</b>           | <b>292,87</b>                |                         | <b>299,47</b>                |                         | <b>305,07</b>                |
| <b><math>T_G</math> [K]</b> | <b><math>\pm 0,22</math></b> |                         | <b><math>\pm 0,89</math></b> |                         | <b><math>\pm 0,66</math></b> |

Die Ergebnisse der TTS-Analyse entsprechend der WLF-Beziehung für die untersuchten homologen Molmassenreihen mit 70 mol%, 80 mol% und 90 mol% Carbonatgehalt sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

**Tabelle 11 WLF Parameter und Fließaktivierungsenergien  $E_a$  für PPCs mit 70 mol%**

| 70 mol% Carbonat-Gehalt |                |       |           |         |             |                |
|-------------------------|----------------|-------|-----------|---------|-------------|----------------|
|                         | $T_{ref}$ [°C] | $c_1$ | $c_2$ [K] | $c_1^G$ | $c_2^G$ [K] | $E_a$ [kJ/mol] |
| $M_w = 145100$ g/mol    | 50             | 8,51  | 84,01     | 13,35   | 53,56       | 202,57         |
|                         | 60             | 7,65  | 95,72     | 13,25   | 55,27       | 169,77         |
|                         | 75             | 6,84  | 113,85    | 13,33   | 58,40       | 139,37         |
|                         | 90             | 6,00  | 127,31    | 13,44   | 56,86       | 119,04         |
|                         | 105            | 5,14  | 137,09    | 13,64   | 51,64       | 102,63         |
|                         | 120            | 4,45  | 147,71    | 13,91   | 47,26       | 89,18          |
|                         | 135            | 3,86  | 158,38    | 14,25   | 42,93       | 77,79          |
|                         | 150            | 3,52  | 173,87    | 14,10   | 43,42       | 69,42          |

---

**70 mol% Carbonat-Gehalt**


---

|                      | $T_{\text{ref}}$ [°C] | $c_1$ | $c_2$ [K] | $c_1^G$ | $c_2^G$ [K] | $E_a$ [kJ/mol] |
|----------------------|-----------------------|-------|-----------|---------|-------------|----------------|
| $M_w = 110800$ g/mol | 50                    | 8,34  | 86,90     | 12,85   | 56,45       | 191,96         |
|                      | 60                    | 7,54  | 98,43     | 12,80   | 57,98       | 162,77         |
|                      | 75                    | 6,67  | 115,07    | 12,87   | 59,62       | 134,48         |
|                      | 90                    | 5,85  | 129,21    | 12,87   | 58,76       | 114,32         |
|                      | 105                   | 5,09  | 140,68    | 12,96   | 55,23       | 99,03          |
|                      | 120                   | 4,56  | 154,90    | 12,97   | 54,45       | 87,07          |
|                      | 135                   | 4,22  | 172,14    | 12,81   | 56,69       | 78,17          |
|                      | 150                   | 3,91  | 187,78    | 12,80   | 57,33       | 71,35          |
| $M_w = 82550$ g/mol  | 50                    | 8,51  | 78,97     | 13,85   | 48,52       | 215,45         |
|                      | 60                    | 7,95  | 101,54    | 13,21   | 61,09       | 154,28         |
|                      | 75                    | 7,36  | 126,84    | 13,08   | 71,39       | 134,70         |
|                      | 90                    | 6,37  | 137,54    | 13,05   | 67,09       | 116,86         |
|                      | 105                   | 5,52  | 148,04    | 13,06   | 62,59       | 102,13         |
|                      | 120                   | 4,90  | 160,62    | 13,09   | 60,17       | 90,35          |
|                      | 135                   | 4,60  | 179,35    | 12,92   | 63,90       | 81,85          |
|                      | 150                   | 4,27  | 194,71    | 12,92   | 64,26       | 75,09          |
| $M_w = 60840$ g/mol  | 50                    | 8,92  | 93,02     | 13,27   | 62,57       | 191,75         |
|                      | 60                    | 8,07  | 103,74    | 13,23   | 63,29       | 165,34         |
|                      | 75                    | 7,20  | 120,94    | 13,29   | 65,49       | 138,09         |
|                      | 90                    | 6,35  | 134,61    | 13,32   | 64,16       | 119,04         |
|                      | 105                   | 5,55  | 146,11    | 13,37   | 60,66       | 104,02         |
|                      | 120                   | 4,92  | 158,52    | 13,44   | 58,07       | 91,87          |
|                      | 135                   | 4,48  | 173,40    | 13,41   | 57,95       | 82,45          |
|                      | 150                   | 4,13  | 188,64    | 13,38   | 58,19       | 75,02          |
| $M_w = 46230$ g/mol  | 50                    | 9,11  | 97,03     | 13,28   | 66,58       | 187,77         |
|                      | 60                    | 8,26  | 106,70    | 13,31   | 66,25       | 164,52         |
|                      | 75                    | 7,23  | 120,90    | 13,35   | 65,45       | 138,70         |
|                      | 90                    | 6,31  | 133,45    | 13,37   | 63,00       | 119,43         |
|                      | 105                   | 5,57  | 146,27    | 13,41   | 60,82       | 104,32         |
|                      | 120                   | 5,04  | 160,99    | 13,40   | 60,54       | 92,61          |
|                      | 135                   | 4,69  | 178,33    | 13,31   | 62,88       | 83,95          |
|                      | 150                   | 4,08  | 185,67    | 13,73   | 55,22       | 75,37          |

---

Tabelle 12 WLF Parameter und Fließaktivierungsenergien  $E_a$  für PPCs mit 80 mol%

| 80 mol% Carbonat-Gehalt |                |       |           |         |             |                |
|-------------------------|----------------|-------|-----------|---------|-------------|----------------|
|                         | $T_{ref}$ [°C] | $c_1$ | $c_2$ [K] | $c_1^G$ | $c_2^G$ [K] | $E_a$ [kJ/mol] |
| $M_w = 121300$ g/mol    | 50             | 9,28  | 78,52     | 13,21   | 55,12       | 236,17         |
|                         | 60             | 8,24  | 89,26     | 13,16   | 55,86       | 196,03         |
|                         | 75             | 7,19  | 106,48    | 13,17   | 58,08       | 156,57         |
|                         | 90             | 6,46  | 123,92    | 13,22   | 60,52       | 131,56         |
|                         | 105            | 5,60  | 135,54    | 13,27   | 57,14       | 113,02         |
|                         | 120            | 4,83  | 146,25    | 13,37   | 52,85       | 97,76          |
|                         | 135            | 4,67  | 168,81    | 13,06   | 60,41       | 88,30          |
|                         | 150            | 4,34  | 184,13    | 13,15   | 60,73       | 80,76          |
| $M_w = 113300$ g/mol    | 50             | 9,55  | 83,45     | 13,27   | 60,05       | 228,66         |
|                         | 60             | 8,52  | 93,48     | 13,26   | 60,08       | 193,66         |
|                         | 75             | 7,34  | 108,80    | 13,23   | 60,40       | 156,59         |
|                         | 90             | 6,66  | 127,09    | 13,30   | 63,69       | 132,36         |
|                         | 105            | 5,77  | 138,27    | 13,33   | 59,87       | 114,26         |
|                         | 120            | 5,07  | 150,33    | 13,38   | 56,93       | 99,71          |
|                         | 135            | 4,64  | 166,30    | 13,32   | 57,90       | 88,90          |
|                         | 150            | 4,26  | 181,51    | 13,30   | 58,11       | 80,44          |
| $M_w = 88360$ g/mol     | 50             | 9,56  | 92,17     | 12,81   | 68,77       | 207,26         |
|                         | 60             | 8,53  | 97,35     | 12,98   | 63,95       | 186,12         |
|                         | 75             | 7,33  | 109,76    | 13,10   | 61,36       | 154,87         |
|                         | 90             | 6,35  | 121,52    | 13,27   | 58,12       | 131,87         |
|                         | 105            | 5,89  | 143,47    | 12,98   | 65,07       | 112,31         |
|                         | 120            | 5,29  | 157,83    | 12,96   | 64,43       | 99,20          |
|                         | 135            | 4,91  | 174,83    | 12,91   | 66,43       | 89,49          |
|                         | 150            | 4,53  | 190,03    | 12,92   | 66,63       | 81,73          |
| $M_w = 77340$ g/mol     | 50             | 9,77  | 93,26     | 13,04   | 69,86       | 209,35         |
|                         | 60             | 8,58  | 95,30     | 13,21   | 61,90       | 191,29         |
|                         | 75             | 7,68  | 115,46    | 13,22   | 67,06       | 154,34         |
|                         | 90             | 6,19  | 113,90    | 13,97   | 50,50       | 137,30         |
|                         | 105            | 6,00  | 143,29    | 13,24   | 64,89       | 114,56         |
|                         | 120            | 5,23  | 154,23    | 13,27   | 60,83       | 100,39         |
|                         | 135            | 4,66  | 166,88    | 13,29   | 58,48       | 88,97          |
|                         | 150            | 4,27  | 182,34    | 13,21   | 58,94       | 80,26          |

**80 mol% Carbonat-Gehalt**

|                     | $T_{ref}$ [°C] | $c_1$ | $c_2$ [K] | $c_1^G$ | $c_2^G$ [K] | $E_a$ [kJ/mol] |
|---------------------|----------------|-------|-----------|---------|-------------|----------------|
| $M_w = 56590$ g/mol | 50             | 9,75  | 97,98     | 12,81   | 74,58       | 199,00         |
|                     | 60             | 8,81  | 105,61    | 12,88   | 72,21       | 177,15         |
|                     | 75             | 7,62  | 115,94    | 13,08   | 67,54       | 152,53         |
|                     | 90             | 6,76  | 130,82    | 13,11   | 67,42       | 130,39         |
|                     | 105            | 6,25  | 151,22    | 12,98   | 72,82       | 113,13         |
|                     | 120            | 5,50  | 162,33    | 12,96   | 68,93       | 100,29         |
|                     | 135            | 5,03  | 177,38    | 12,92   | 68,98       | 90,35          |
|                     | 150            | 4,64  | 192,75    | 12,89   | 69,35       | 82,50          |

Tabelle 13 WLF Parameter und Fließaktivierungsenergien  $E_a$  für PPCs mit 90 mol%**90 mol% Carbonat-Gehalt**

|                      | $T_{ref}$ [°C]      | $c_1$ | $c_2$ [K] | $c_1^G$ | $c_2^G$ [K] | $E_a$ [kJ/mol] |
|----------------------|---------------------|-------|-----------|---------|-------------|----------------|
| $M_w = 133500$ g/mol | 50                  | 9,93  | 85,95     | 12,57   | 67,87       | 230,82         |
|                      | 60                  | 8,93  | 96,33     | 12,60   | 68,25       | 196,93         |
|                      | 75                  | 8,04  | 119,07    | 12,61   | 75,99       | 156,76         |
|                      | 90                  | 7,57  | 140,75    | 12,89   | 82,67       | 135,80         |
|                      | 105                 | 6,29  | 144,48    | 12,72   | 71,40       | 119,14         |
|                      | 120                 | 5,47  | 155,14    | 12,65   | 67,06       | 104,27         |
|                      | 135                 | 4,93  | 169,10    | 12,62   | 66,02       | 92,91          |
|                      | 150                 | 4,62  | 187,41    | 12,49   | 69,33       | 84,50          |
|                      | $M_w = 91470$ g/mol | 50    | 9,91      | 82,20   | 12,70       | 64,12          |
| 60                   |                     | 8,86  | 93,05     | 12,69   | 64,97       | 202,24         |
| 75                   |                     | 7,67  | 110,18    | 12,59   | 67,10       | 161,44         |
| 90                   |                     | 7,41  | 135,57    | 12,96   | 77,49       | 137,94         |
| 105                  |                     | 6,33  | 143,78    | 12,88   | 70,70       | 120,60         |
| 120                  |                     | 5,44  | 152,72    | 12,85   | 64,64       | 105,41         |
| 135                  |                     | 4,82  | 165,04    | 12,84   | 61,96       | 93,14          |
| 150                  |                     | 4,41  | 180,39    | 12,77   | 62,31       | 83,82          |
| $M_w = 73930$ g/mol  |                     | 50    | 10,03     | 79,45   | 12,98       | 61,37          |
|                      | 60                  | 8,95  | 90,40     | 12,98   | 62,32       | 210,24         |
|                      | 75                  | 7,68  | 107,30    | 12,83   | 64,22       | 166,09         |
|                      | 90                  | 7,12  | 123,92    | 13,41   | 65,84       | 145,13         |

---

**90 mol% Carbonat-Gehalt**


---

|                             | $T_{\text{ref}} [^{\circ}\text{C}]$ | $c_1$ | $c_2 [\text{K}]$ | $c_1^{\text{G}}$ | $c_2^{\text{G}} [\text{K}]$ | $E_a$<br>[kJ/mol] |
|-----------------------------|-------------------------------------|-------|------------------|------------------|-----------------------------|-------------------|
|                             | 105                                 | 6,25  | 136,93           | 13,41            | 63,85                       | 124,98            |
|                             | 120                                 | 5,39  | 147,04           | 13,44            | 58,96                       | 108,41            |
|                             | 135                                 | 4,72  | 158,74           | 13,47            | 55,66                       | 94,90             |
|                             | 150                                 | 4,31  | 174,12           | 13,38            | 56,04                       | 84,77             |
| $M_w = 51880 \text{ g/mol}$ | 50                                  | 10,44 | 87,55            | 13,16            | 69,47                       | 238,39            |
|                             | 60                                  | 9,37  | 97,58            | 13,16            | 69,50                       | 204,04            |
|                             | 75                                  | 8,12  | 112,71           | 13,15            | 69,63                       | 167,19            |
|                             | 90                                  | 7,26  | 129,15           | 13,20            | 71,07                       | 142,01            |
|                             | 105                                 | 6,41  | 142,41           | 13,17            | 69,33                       | 123,29            |
|                             | 120                                 | 5,82  | 157,83           | 13,17            | 69,75                       | 109,13            |
|                             | 135                                 | 5,29  | 172,27           | 13,17            | 69,19                       | 97,95             |
|                             | 150                                 | 4,86  | 187,28           | 13,17            | 69,20                       | 89,04             |
| $M_w = 41570 \text{ g/mol}$ | 50                                  | 10,26 | 85,20            | 13,02            | 67,12                       | 240,76            |
|                             | 60                                  | 9,38  | 98,80            | 13,10            | 70,72                       | 201,64            |
|                             | 75                                  | 8,15  | 113,63           | 13,12            | 70,55                       | 166,35            |
|                             | 90                                  | 7,17  | 127,84           | 13,13            | 69,76                       | 141,53            |
|                             | 105                                 | 6,27  | 139,88           | 13,12            | 66,80                       | 122,63            |
|                             | 120                                 | 5,51  | 151,76           | 13,14            | 63,68                       | 107,47            |
|                             | 135                                 | 4,99  | 166,44           | 13,12            | 63,36                       | 95,69             |
|                             | 150                                 | 4,59  | 181,77           | 13,09            | 63,69                       | 86,51             |

---

Die bei der jeweiligen Referenztemperatur bestimmten Konstanten  $c_1$  und  $c_2$  sind in jedem PPC-System abhängig von der Temperatur. Der Wert für  $c_1$  sinkt mit steigender Referenztemperatur. Der Wert für  $c_2$  steigt mit steigender Referenztemperatur. Die Fließaktivierungsenergien  $E_a$  wurden für die jeweilige Referenztemperatur mittels Gleichung 39 berechnet. Sie verhalten sich innerhalb der jeweiligen homologen Molmassenreihe abhängig von der Temperatur. Der Wert für  $E_a$  sinkt mit steigender Temperatur. Die Energiebarriere des Fließprozesses wird mit zunehmender Temperatur geringer. Es kann keine Abhängigkeit der Fließaktivierungsenergien  $E_a$  von der Molmasse innerhalb der jeweiligen homologen Molmassenreihe beobachtet werden. Die Abhängigkeit der Fließaktivierungsenergien  $E_a$  von der Temperatur ist für die untersuchten PPC-Systeme in den folgenden Abbildungen dargestellt.

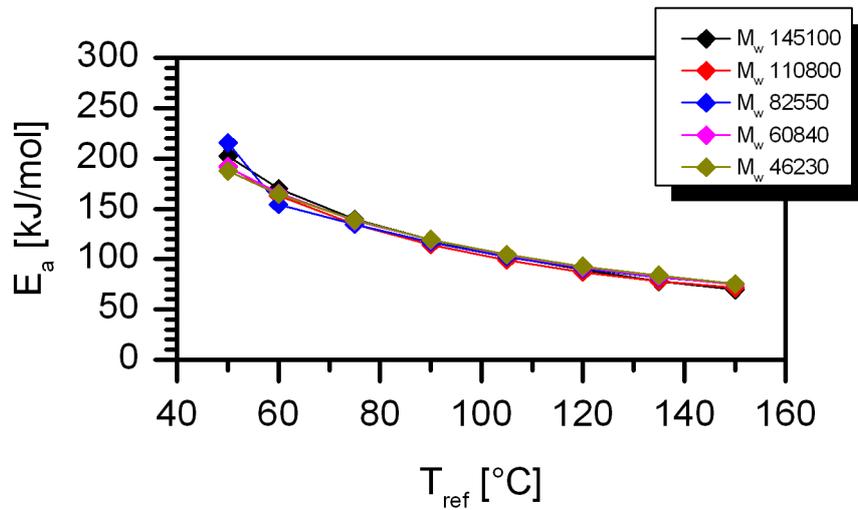


Abbildung 49 Fließaktivierungsenergie  $E_a$  in Abhängigkeit der Temperatur für das PPC-System mit 70 mol% Carbonatgehalt.

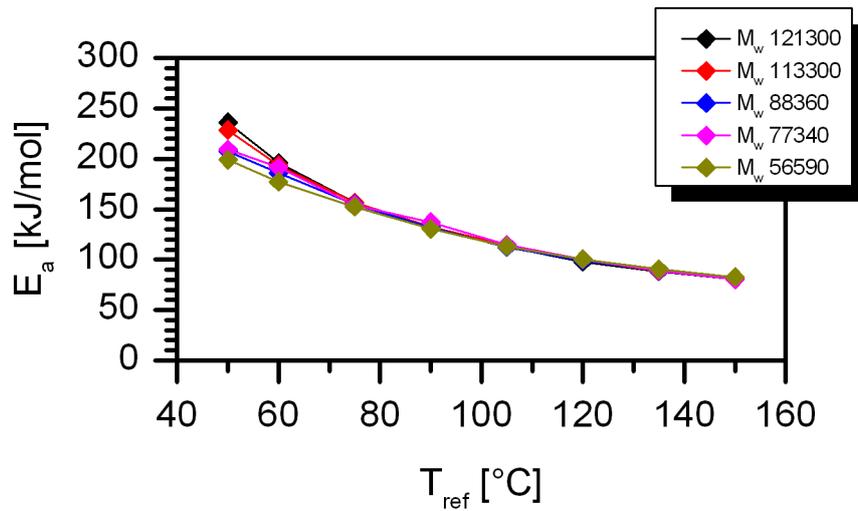


Abbildung 50 Fließaktivierungsenergie  $E_a$  in Abhängigkeit der Temperatur für das PPC-System mit 80 mol% Carbonatgehalt.

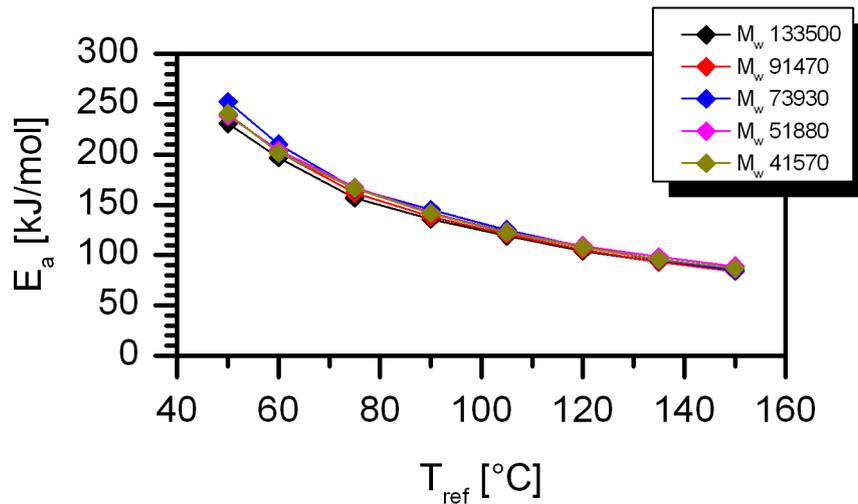


Abbildung 51 Fließaktivierungsenergie  $E_a$  in Abhängigkeit der Temperatur für das PPC-System mit 90 mol% Carbonatgehalt.

Das temperaturabhängige Verhalten der Fließaktivierungsenergien lässt sich mithilfe der Gleichung 39 vorhersagen, indem als Referenztemperatur  $T_{ref}$  die Glasübergangstemperatur  $T_G$  gewählt wird. Die berechneten Kurvenverläufe stimmen gut mit den experimentell erhaltenen Daten aus den Abbildungen 49 bis 51 überein und sind in Abbildung 52 dargestellt. Die berechneten Werte für  $c_1^G$  und  $c_2^G$  verhalten sich unabhängig von der Temperatur und der gewichtsmittleren Molmasse. Sie zeigen eine Abhängigkeit vom Carbonatgehalt. Der Wert für  $c_1^G$  sinkt mit steigendem Carbonatgehalt. Der Wert für  $c_2^G$  steigt mit steigendem Carbonatgehalt.

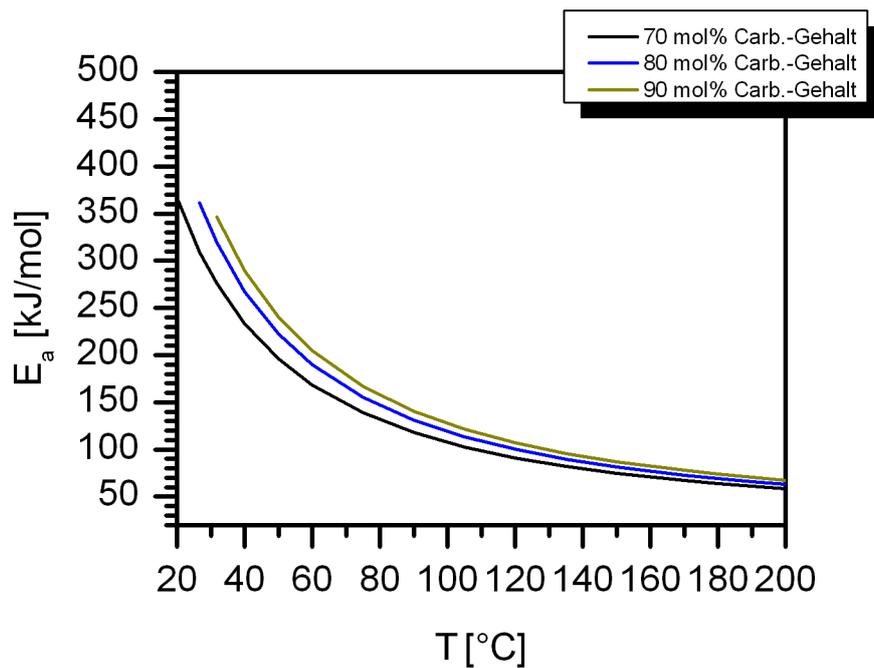


Abbildung 52 Fließaktivierungsenergien der PPC-Systeme

Der Einfluss der Temperatur auf die Fließaktivierungsenergie  $E_a$  wird mit steigender Temperatur geringer. Dies zeigt sich an den geringer werdenden Steigungen der Kurven.

Die berechneten Werte der Fließaktivierungsenergie  $E_a$  für die PPC-Systeme mit 70 mol%, 80 mol% und 90 mol% Carbonatgehalt zeigen bei niedrigen Temperaturen deutliche Unterschiede. Diese Unterschiede werden bei steigenden Temperaturen geringer. Der Unterschied der Fließaktivierungsenergien  $E_a$  beträgt bei 40 °C etwa 30 kJ/mol zwischen den einzelnen Carbonatgehalten. Der Unterschied der Fließaktivierungsenergien  $E_a$  bei 200 °C beträgt etwa 5 kJ/mol zwischen den einzelnen Carbonatgehalten.

### 6.5.2 Bestimmung der Parameter des Freien Volumen

Der freie Volumenbruch  $f_G$  beim Glasübergang und der freie Volumenausdehnungskoeffizient  $\alpha_f$  oberhalb des Glasübergangs lassen sich mithilfe der Konstanten  $c_1^G$  und  $c_2^G$  gemäß Gleichung 42 und 43 berechnen. Die Entwicklung des freien Volumens in Abhängigkeit der Temperatur lässt sich gemäß Gleichung 44 mit diesen beiden Konstanten beschreiben.

$$f_G = \frac{1}{2,303 \cdot c_1^G} \quad (42)$$

$$\alpha_f = \frac{1}{2,303 \cdot c_1^G \cdot c_2^G} \quad (43)$$

$$f_T = f_G + \alpha_f \cdot (T - T_G) \quad (44)$$

Die Werte für den freien Volumenbruch am Glasübergang unterscheiden sich nicht signifikant für die einzelnen Carbonatgehalte und variieren um ca. 3%. Die Volumenausdehnungskoeffizienten  $\alpha_f$  nehmen mit steigendem Carbonatgehalt ab. Die Abbildung 53 veranschaulicht dies. Die Ethereinheiten in der Polymerkette führen mit zunehmender Temperatur zu einer größeren Volumenbeanspruchung im Vergleich zu den Carbonatverknüpfungen.

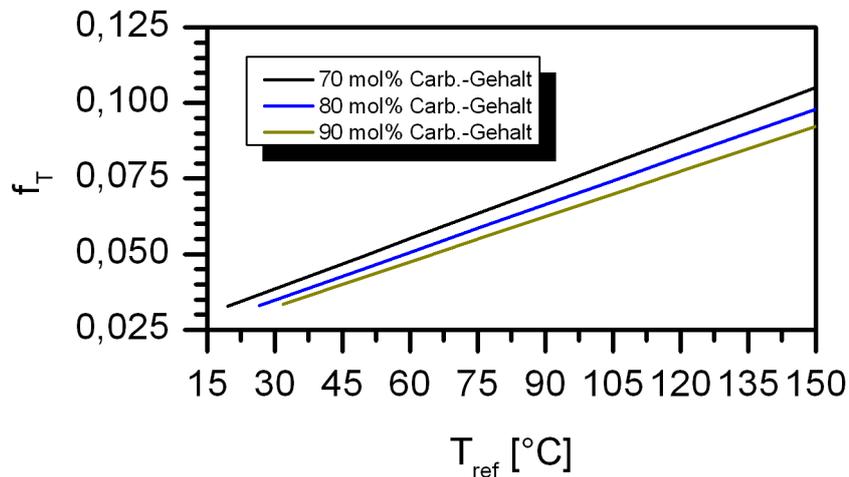


Abbildung 53 Freier Volumenbruch  $f_T$  von PPCs in Abhängigkeit der Temperatur

Die Tabelle 14 zeigt eine Übersicht der berechneten Werte für  $c_1^G$ ,  $c_2^G$ , den freien Volumenbruch  $f_G$  beim Glasübergang und den freien Volumenausdehnungskoeffizienten  $\alpha_f$  der untersuchten PPC-Systeme.

Tabelle 14 berechnete Werte für  $c_1^G$ ,  $c_2^G$ ,  $f_G$  und  $\alpha_f$  für die untersuchten PPC-Systeme mit 70 mol%, 80 mol% und 90 mol% Carbonatgehalt

| Carbonatgehalt                | 70 mol%                    | 80 mol%                    | 90 mol%                    |
|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $c_1^G$                       | 13,28±0,26                 | 13,15±0,15                 | 12,99±0,23                 |
| $c_2^G$ [K]                   | 58,90±4,35                 | 62,67±4,39                 | 67,07±3,44                 |
| $f_G$                         | 0,0327±0,0007              | 0,0330±0,0004              | 0,0334±0,0006              |
| $\alpha_f$ [K <sup>-1</sup> ] | 5,55±0,61·10 <sup>-4</sup> | 5,27±0,37·10 <sup>-4</sup> | 4,98±0,27·10 <sup>-4</sup> |

### 6.5.3 Bestimmung der Verhakungsmolmasse $M_e$

Verschlaufungen von Polymerketten bilden in der Schmelze temporäre Vernetzungspunkte. Der mittlere Abstand zwischen diesen Vernetzungspunkten wird als Verhakungsmolmasse  $M_e$  (engl. *entanglement molecular weight*) bezeichnet.

Die Verhakungsmolmassen  $M_e$  für die untersuchten PPCs mit 70 mol%, 80 mol% und 90 mol% Carbonatgehalt liegen in einem Bereich von 6200 bis 7400 g/mol und sinken mit steigendem Carbonatgehalt. Die Werte für die Verhakungsmolmasse  $M_e$  weisen innerhalb einer homologen Molmassenreihe keine Abhängigkeit von der Molmasse auf.

Die Verhakungsmolmasse  $M_e$  kann der Theorie der Gummielastizität zufolge mithilfe des Plateaumoduls  $G'_P$  berechnet werden (Gleichung 45).

$$M_e = \frac{\varphi}{v_e} = \frac{\varphi \cdot R \cdot T}{G'_P} \quad (45)$$

Der Wert des Plateaumoduls  $G'_P$  wurde empirisch über die Frequenzlage des globalen Minimums des  $\tan \delta$ -Verlaufs bestimmt (Gleichung 46)<sup>[50]</sup>.

$$G'_P = G'(\omega)_{\tan \delta_{min}} \quad (46)$$

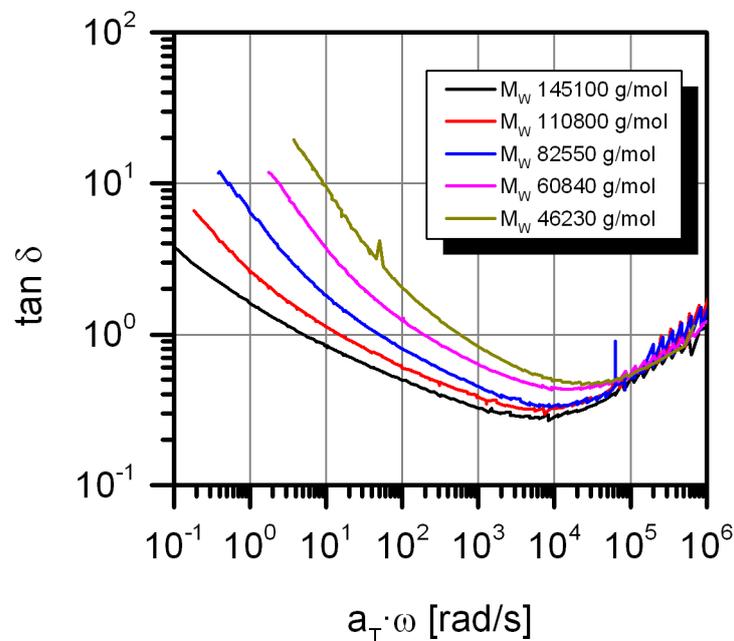
Der sogenannte Verlustfaktor  $\tan \delta$  ist definiert als das Verhältnis von Verlustmodul  $G''$  zu Speichermodul  $G'$  (Gleichung 47). Der Verlustfaktor  $\tan \delta$  ist das Verhältnis von viskosen zu elastischen Anteilen der Polymerschmelze (siehe Abschnitt 6.1.2).

Das globale Minimum des Verlustfaktors  $\tan \delta$  repräsentiert somit die maximale Elastizität des untersuchten Systems.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (47)$$

Dieser Weg der Bestimmung von  $G'_P$  wurde gewählt, da kein ausgeprägtes gummielastisches Plateau des Speichermoduls  $G'$  für die untersuchten PPCs detektierbar war. Ein ausgeprägtes Plateaumodul  $G'_P$  zeigt sich nur bei Polymerproben mit hinreichend großen Molmassen und dementsprechend vielen Vernetzungspunkten. Der Speichermodul  $G'$  verläuft in diesem Bereich nahezu unabhängig von der Frequenz. Der Verlustmodul  $G''$  weist ein lokales Minimum in diesem Bereich auf. Der Betrag an Energie, die durch Fließprozesse dissipiert wird, ist hier am geringsten.<sup>[51]</sup>

Die  $\tan \delta$ -Verläufe der PPC-Proben mit 70 mol%, 80 mol% und 90 mol% Carbonatgehalt sind in Abbildung 54, Abbildung 55 und Abbildung 56 dargestellt. Die Frequenzlagen der globalen Minima verschieben sich mit sinkender Molmasse zu höheren Werten.



**Abbildung 54**  $\tan \delta$  in Abhängigkeit der reduzierten Frequenz  $a_T \cdot \omega$  für die homologen Molmassenreihe mit 70 mol% Carbonatgehalt

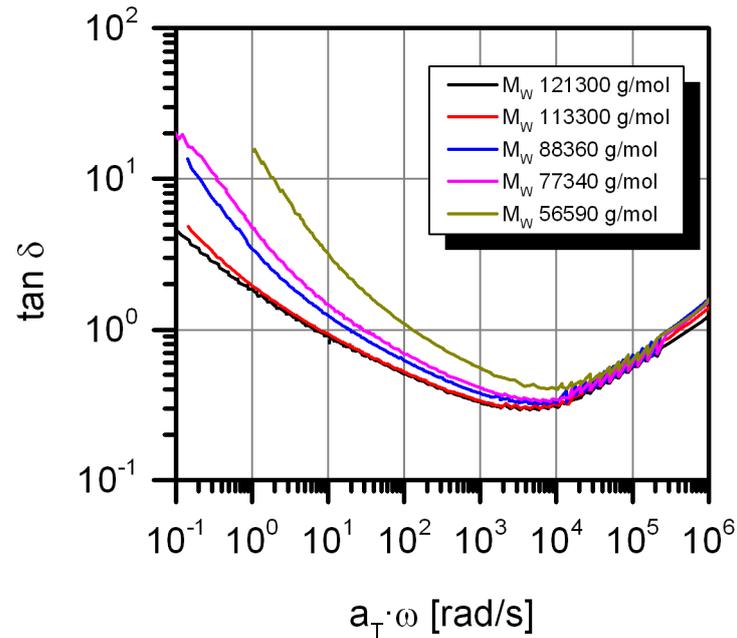


Abbildung 55  $\tan \delta$  in Abhängigkeit der reduzierten Frequenz  $a_T \cdot \omega$  für die homologen Molmassenreihe mit 80 mol% Carbonatgehalt

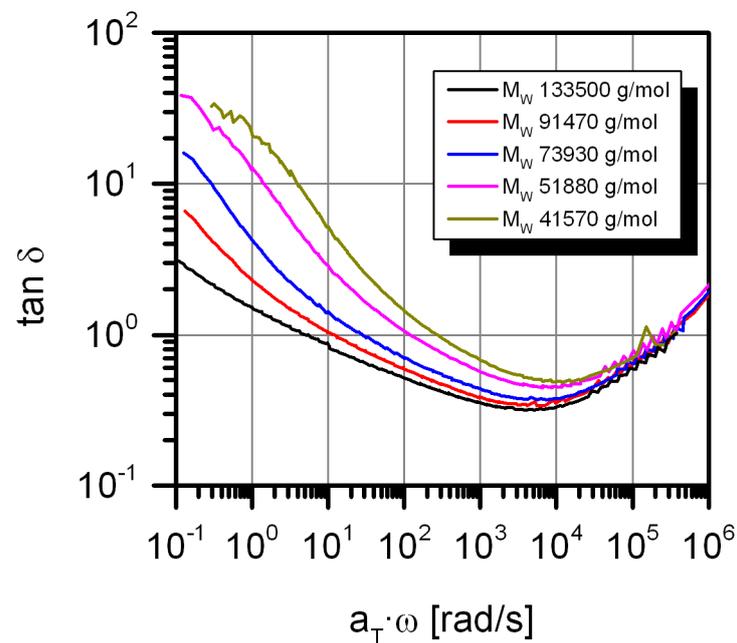


Abbildung 56  $\tan \delta$  in Abhängigkeit der reduzierten Frequenz  $a_T \cdot \omega$  für die homologen Molmassenreihe mit 90 mol% Carbonatgehalt

Die Werte der Plateaumoduln  $G'_p$  wurden gemäß Gleichung 46 aus den Frequenzlagen der Minima der  $\tan \delta$ -Verläufe bestimmt.

Die kritischen Verhakungsmolmassen  $M_e$  wurde mittels Gleichung 45 für jede untersuchte PPC-Probe berechnet. Die Dichte von PPC in der Schmelze wird mit  $\rho = 1,2 \text{ g/cm}^3$  angenommen.<sup>[45]</sup>

Die Gleichung 48 zeigt den Zusammenhang zwischen der kritischen Verhakungsmolmasse  $M_e$  und der Packungslänge  $p$  eines Polymers (engl. *packing length*). Die Packungslänge  $p$  kann als molekularer Durchmesser der Wiederholungseinheit in einer Polymerkette angesehen werden. Die Konstante  $n_t$  ist dimensionslos und beträgt 21,3.<sup>[52]</sup>

$$M_e = n_t^2 \cdot N_A \cdot \rho \cdot p^3 \quad (48)$$

Die kritische Molmasse  $M_c$  lässt sich mithilfe der empirischen Gleichung 49 über die kritische Verhakungsmolmasse  $M_e$  und die Packungslänge  $p$  abschätzen. Die Makromoleküle, deren Molmasse größer als  $M_c$  ist, sind lang genug, um miteinander zu verschlaufen.

$$M_c = M_e \cdot \left(\frac{p^*}{p}\right)^{0,534} \quad (49)$$

Eine Übersicht der bestimmten Parameter der homologen Molmassenreihen wird in folgenden Tabellen gegeben.

**Tabelle 15 Plateaumodul  $G'_p$ , kritische Verhakungsmolmasse  $M_e$ , Packungslänge  $p$  und kritische Molmasse  $M_c$  für die PPC-Proben mit 70 mol% Carbonat-Gehalt**

| <b>70 mol%<br/>Carbonat-<br/>Gehalt</b> | $M_w$<br>[g/mol] | $G'_p$<br>[kPa] | $M_e$<br>[g/mol] | $p$<br>[Å] | $M_c$<br>[g/mol] |
|---|------------------|-----------------|------------------|------------|------------------|
|   | 145100           | 533,6           | 7352             | 2,82       | 13824            |
|   | 110800           | 573,4           | 7237             | 2,81       | 13646            |
|   | 82550            | 575,4           | 6908             | 2,76       | 13135            |
|   | 60840            | 573,2           | 7265             | 2,81       | 13690            |
|   | 46230            | 578,8           | 6398             | 2,69       | 12332            |

**Tabelle 16 Plateaumodul  $G'_p$ , kritische Verhakungsmolmasse  $M_e$ , Packungslänge  $p$  und kritische Molmasse  $M_c$  für die PPC-Proben mit 80 mol% Carbonat-Gehalt**

| <b>80 mol%<br/>Carbonat-<br/>Gehalt</b> | $M_w$<br>[g/mol] | $G'_p$<br>[kPa] | $M_e$<br>[g/mol] | $p$<br>[Å] | $M_c$<br>[g/mol] |
|---|------------------|-----------------|------------------|------------|------------------|
|   | 121300           | 632,8           | 6198             | 2,66       | 12015            |
|   | 113300           | 587,0           | 6682             | 2,73       | 12779            |
|   | 88360            | 550,3           | 7128             | 2,79       | 13477            |
|   | 77340            | 608,5           | 6446             | 2,70       | 12408            |
|   | 56590            | 584,7           | 6709             | 2,74       | 12823            |

**Tabelle 17 Plateaumodul  $G'_p$ , kritische Verhakungsmolmasse  $M_e$ , Packungslänge  $p$  und kritische Molmasse  $M_c$  für die PPC-Proben mit 90 mol% Carbonat-Gehalt**

| <b>90 mol%<br/>Carbonat-<br/>Gehalt</b> | $M_w$<br>[g/mol] | $G'_p$<br>[kPa] | $M_e$<br>[g/mol] | $p$<br>[Å] | $M_c$<br>[g/mol] |
|---|------------------|-----------------|------------------|------------|------------------|
|   | 133500           | 613,9           | 6390             | 2,69       | 12318            |
|   | 91470            | 564,7           | 6946             | 2,77       | 13194            |
|   | 73930            | 633,6           | 6191             | 2,66       | 12003            |
|   | 51880            | 619,8           | 6329             | 2,68       | 12222            |
|   | 41570            | 569,9           | 6883             | 2,76       | 13095            |

Die rheologische Charakterisierung weiterer PPC-Proben bestätigt die Abhängigkeit der Verhakungsmolmasse  $M_e$  vom Carbonatgehalt. Der Molmassenbereich erstreckte sich von  $M_w = 55\,540$  g/mol bis  $M_w = 132\,700$  g/mol. Die Carbonatgehalte wurden mittels NMR-Spektroskopie bestimmt und variierten von 62 mol% bis 75 mol%. Die bestimmten Werte sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

**Tabelle 18 Plateaumodul  $G'_p$ , kritische Verhakungsmolmasse  $M_e$ , Packungslänge  $p$  und kritische Molmasse  $M_c$  für die PPC-Proben mit verschiedenen Carbonat-Gehalten**

| <b>Carbonat-Gehalt in mol%</b> | $M_w$<br>[g/mol] | $G'_p$<br>[kPa] | $M_e$<br>[g/mol] | $p$<br>[Å] | $M_c$<br>[g/mol] |
|--------------------------------|------------------|-----------------|------------------|------------|------------------|
| 74                             | 113900           | 576,5           | 6804             | 2,75       | 12972            |
| 74                             | 86810            | 569,4           | 6889             | 2,76       | 13105            |
| 72                             | 132700           | 552,5           | 7100             | 2,79       | 13434            |
| 70                             | 115900           | 562,5           | 6974             | 2,77       | 13237            |
| 69                             | 108100           | 550,2           | 7129             | 2,79       | 13478            |
| 69                             | 70850            | 543,2           | 7221             | 2,80       | 13621            |
| 69                             | 125900           | 567,9           | 6907             | 2,76       | 13132            |
| 68                             | 57030            | 570,8           | 6872             | 2,76       | 13077            |
| 67                             | 55540            | 523,6           | 7492             | 2,84       | 14040            |
| 67                             | 67360            | 527,4           | 7438             | 2,83       | 13957            |
| 66                             | 119500           | 532,5           | 7367             | 2,82       | 13847            |
| 63                             | 85350            | 530,2           | 7399             | 2,83       | 13897            |
| 62                             | 94490            | 522,0           | 7514             | 2,84       | 14074            |

Der Einfluss des Carbonatgehalts auf die Verhakungsmolmasse  $M_e$  der PPC-Proben ist in Abbildung 57 wiedergegeben.

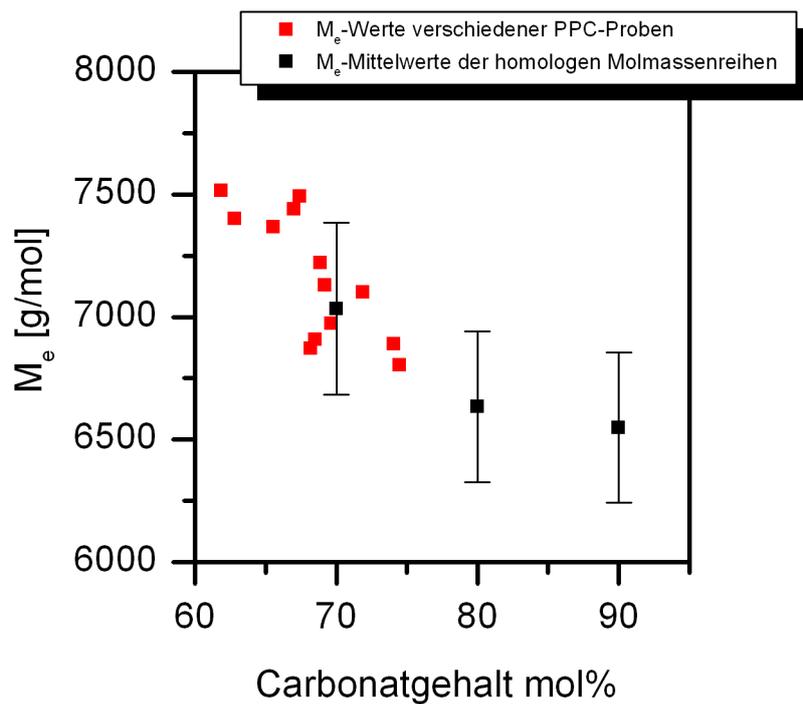
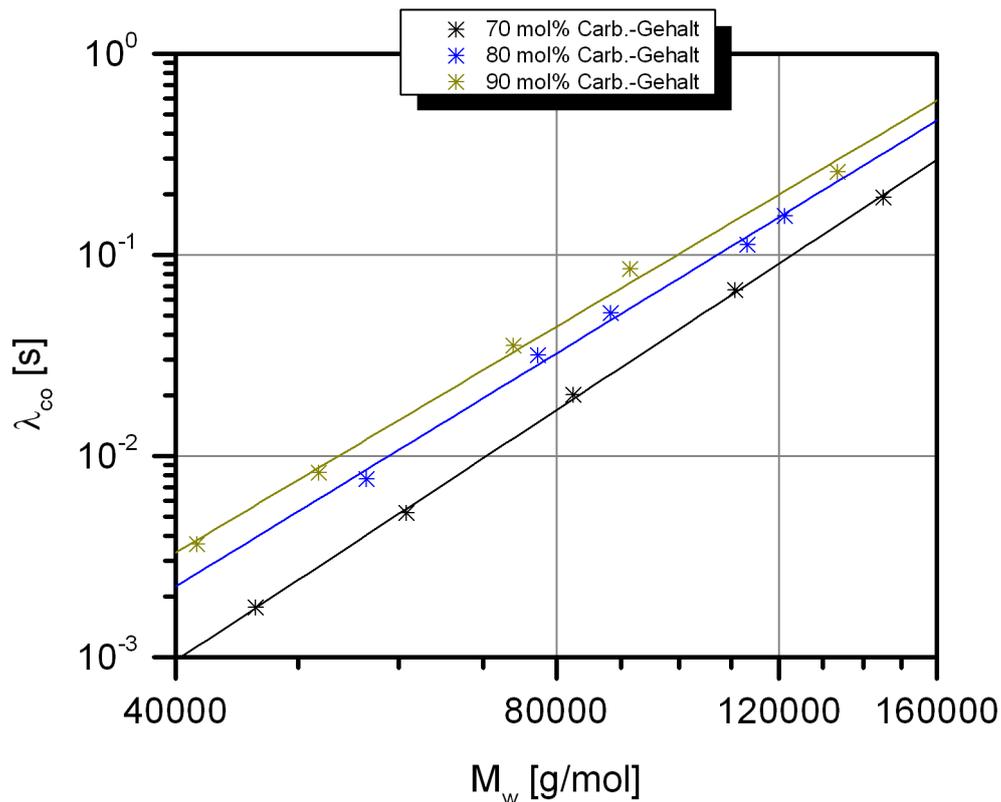


Abbildung 57 Abhängigkeit der Verhakungsmolmasse  $M_e$  vom Carbonatgehalt

## 6.5.4 Auswertung der *crossover*-Punkte der Masterkurven

### 6.5.4.1 Erstellung $\lambda_{co}$ - $M_w$ -Beziehungen

Die Relaxationszeit  $\lambda_{co}$  kann als Maß für die Beweglichkeit der Kettensegmente zwischen den Vernetzungspunkten des temporären Netzwerks eines Polymers in der Schmelze angesehen werden.<sup>[53]</sup> Die Relaxationszeiten  $\lambda_{co}$ , die als Reziprokes der Frequenzen  $\omega_{co}$  des ersten *crossover*-Punktes ( $G'' \rightarrow G'$ ) erhalten werden, verschieben sich mit steigender Molmasse zu höheren Werten. Die doppelt-logarithmische Auftragung der Relaxationszeiten  $\lambda_{co}$  in Abhängigkeit der gewichtsmittleren Molmasse  $M_w$  für die untersuchten PPCs mit 70 mol%, 80 mol% und 90 mol% Carbonatgehalt ist in Abbildung 58 dargestellt. Es zeigt sich ein lineares Verhalten.



**Abbildung 58** Relaxationszeiten  $\lambda_{co}$  in Abhängigkeit der gewichtsmittleren Molmasse  $M_w$  für die untersuchten PPC-Proben mit 70 mol%, 80 mol% und 90 mol% Carbonatgehalt

Das PPC-System mit 90 mol% Carbonatgehalt weist im untersuchten Molmassenbereich höhere  $\lambda_{co}$ -Werte im Vergleich zu den beiden anderen PPC-Systemen auf. Die Steigung  $\Delta\lambda_{co}/\Delta M_w$  ist abhängig vom Carbonatgehalt und wird mit zunehmendem Carbonatgehalt kleiner.

Der Carbonatgehalt und die Verhakungsmolmasse  $M_e$  beeinflussen das Relaxationsverhalten der Kettensegmente zwischen den Vernetzungspunkten. Der Carbonatgehalt bestimmt im Bereich kleiner Molmassen das Relaxationsverhalten maßgeblich. Das System mit höherem Carbonat-Gehalt bildet mehr Verschlaufungen aus als das System mit niedrigerem Carbonat-Gehalt. Diese Mehrzahl an Verschlaufungen führt zu den beobachteten höheren  $\lambda_{co}$ -Werten bei höheren Carbonatgehalten.

Die Verhakungsmolmasse  $M_e$  gewinnt mit steigender Molmasse und zunehmender Verschlaufungsdichte mehr an Gewicht auf das Relaxationsverhalten. Das Verhakungsnetzwerk eines PPC-Systems mit 70 mol% Carbonatgehalt ist

weitmaschiger als das Verhakungsnetzwerk eines PPC-Systems mit 90 mol%. Die Kettensegmente zwischen den Vernetzungspunkten des PPC-Systems mit 70 mol% besitzen eine größere Molmasse  $M_e$ . Sie weisen dementsprechend eine größere mittlere Relaxationszeit  $\lambda_{co}$  auf.

Die Gleichungen 50, 51 und 52 zeigen die Abhängigkeit der Relaxationszeiten  $\lambda_{co}$  von der gewichtsmittleren Molmasse  $M_w$  für die untersuchten PPC-Proben mit 70 mol%, 80 mol% und 90 mol% Carbonatgehalt.

$$\text{70\% Carbonatgehalt: } \lambda_{co} = 10^{-22,05 (\pm 0,23)} \cdot M_w^{4,13 (\pm 0,05)} \quad (50)$$

$$\text{80\% Carbonatgehalt: } \lambda_{co} = 10^{-20,35 (\pm 0,95)} \cdot M_w^{3,84 (\pm 0,19)} \quad (51)$$

$$\text{90\% Carbonatgehalt: } \lambda_{co} = 10^{-19,65 (\pm 0,71)} \cdot M_w^{3,73 (\pm 0,15)} \quad (52)$$

#### 6.5.4.2 PDI aus *crossover*-Modul $G_{co}$

Die Werte der *crossover*-Moduln  $G_{co}$  der homologen Molmassenreihen werden bei sinkender Molmasse größer. Dies ist mit der sinkenden Polydispersität der mittels Ultraschalldegradation hergestellten Proben zu erklären. Die folgende Gleichung kann zur Abschätzung der Polydispersität verwendet werden. Sie wurde rein empirisch für Polypropylen abgeleitet<sup>[54]</sup>:

$$PDI = \frac{10^4 \text{Pa}}{G_{co}} \quad (53)$$

Die mittels Gleichung 53 berechneten PDI-Werte für die untersuchten PPC-Proben der homologen Molmassenreihen können mit einem Korrekturfaktor von 1,5 versehen werden. Die rheologischen Daten spiegeln den Trend der Polydispersitätsentwicklung aus dem SEC-MALLS-Experiment wider. Ein Vergleich der Polydispersitäten aus MALLS- und SAOS-Experiment ist in Abbildung 59 dargestellt

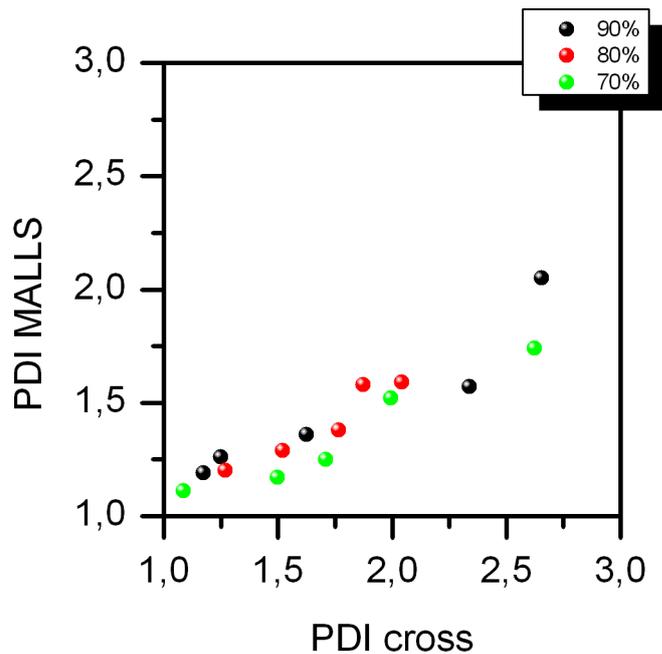


Abbildung 59 Vergleich der Polydispersitäten aus MALLS und SAOS-Experiment

#### 6.5.4.3 Zweiter *crossover* $G'$ nach $G''$

Der zweite *crossover*-Punkt ist für PPC mit weniger Carbonatgehalt bei höheren Frequenzen zu finden (siehe Abbildungen 46-48). Dies ist Ausdruck der Abhängigkeit des Glasübergangs vom Carbonatgehalt entsprechend des TTS-Prinzips. Die Frequenzlage  $\omega_{co}(G' \text{ nach } G'')$  des zweiten Schnittpunkts von Speicher- und Verlustmodul leitet den Übergang zum Glaszustand ein. Diese ist unabhängig von der Molmasse. Die Kettensegmente reagieren auf die schneller werdende, oszillatorische Beanspruchung in dem bereits fixiert vorliegenden Verschlaufungsnetzwerk. Die Zahl der Kettensegmente zwischen den Verschlaufungspunkten ist abhängig vom Carbonatgehalt der Proben und unabhängig von der Molmasse.

Die Mittelwerte der Frequenzlagen  $\omega_{co}(G' \text{ nach } G'')$  des zweiten Schnittpunkts von Speicher- und Verlustmodul sind in Abbildung 60 in Abhängigkeit des Carbonatgehalts für die untersuchten PPC-Proben der homologen Molmassenreihen dargestellt.

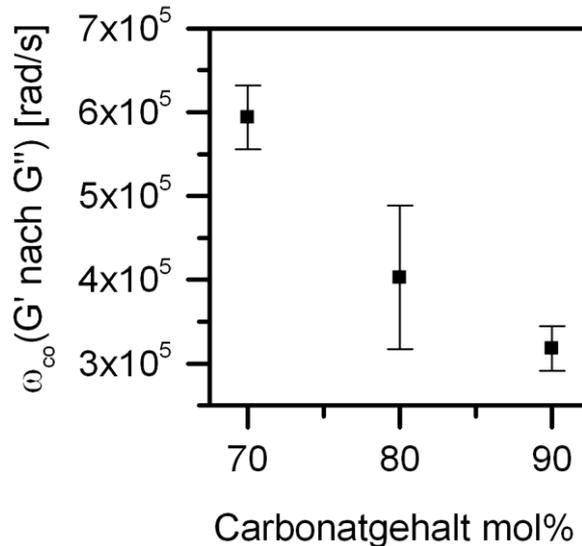


Abbildung 60 Mittelwerte der der Frequenzlagen  $\omega_{\infty} (G' \text{ nach } G'')$  des zweiten Schnittpunkts von Speicher- und Verlustmodul in Abhängigkeit des Carbonatgehalts

### 6.5.5 Viskositätsfunktionen

Die mittels TTS-Analyse konstruierten Viskositätsfunktionen sind in Abbildung 64, Abbildung 63 und Abbildung 62 dargestellt. Die aufgezeichneten Kurven der untersuchten PPC-Schmelzen zeigen das typische Verhalten von pseudoplastischen Polymerschmelzen (vergleiche Abbildung 61). Sie liefern keine Anhaltspunkte für das Vorhandensein von Überstrukturen. Die Viskositätsfunktionen der PPC-Schmelzen weisen einen Ruhescherbereich und einen pseudoplastischen Bereich auf. Die komplexen Ruhescherviskositäten  $|\eta_0^*|$  für die untersuchten PPC-Proben mit 70 mol%, 80 mol% und 90 mol% Carbonatgehalt liegen in einem Bereich von 1000 - 100 000 Pa·s. Die Viskosität  $\eta$  eines pseudoplastischen Fluids verhält sich im Ruhescherbereich unabhängig von der Frequenz  $\omega$ . Ein linearer Zusammenhang besteht zwischen der Viskosität  $\eta$  und der Frequenz  $\omega$  in der doppelt-logarithmischen Auftragung im pseudoplastischen Bereich. Dieser lineare Zusammenhang weist eine negative Steigung auf. Zwischen den beiden Bereichen existiert ein kontinuierlicher Übergang.

Die Viskositätsfunktionen der jeweiligen homologen Molmassenreihe zeigen eine Erhöhung der Viskosität bei steigender Molmasse aufgrund der steigenden Verschlaufungsdichte.

Die Viskositätsfunktionen der jeweiligen homologen Molmassenreihe laufen bei hohen Frequenzen in einen Kurvenzug zusammen. Dieses Verhalten ist typisch für die Molmassenabhängigkeit pseudoplastischer Fluide.

Polymerknäuel sind bei einer entsprechenden Scherbelastung vollständig entschlauft. Die Viskosität ist in diesem Bereich nur noch abhängig von der Segmentdichte der Polymere.<sup>[55]</sup>

Die Viskositätsfunktionen der PPC-Proben lassen sich mathematisch mithilfe des modifizierten CARREAU-Modells beschreiben.<sup>[56,57]</sup>

Dieses Modell beinhaltet gemäß Gleichung 54 die Parameter der Ruhescherviskosität  $\eta_0$ , der längsten mittleren Relaxationszeit  $\lambda_0$ , der Steigung der Fließkurve im pseudoplastischen Bereich  $n$  und den sogenannten Übergangparameter  $b$ .

$$|\eta^*|(\omega) = |\eta_0^*| [1 + (\omega \cdot \lambda_0)^b]^{\frac{n}{b}} \quad (54)$$

Der Inhalt des inneren Klammerterms strebt bei niedrigen Frequenzen  $\omega$  den Wert 1 an, so dass  $|\eta^*|(\omega) = |\eta_0^*|$  wird und somit den Ruhescherbereich abbildet.

Die Gleichung 54 kann bei hohen Frequenzen als Potenzgesetz (engl. *power law*) nach OSTWALD und DE WAELE (Gleichung 55) aufgefasst werden. Die Gleichung 54 stellt bei hohen Frequenzen den pseudoplastischen Bereich dar.

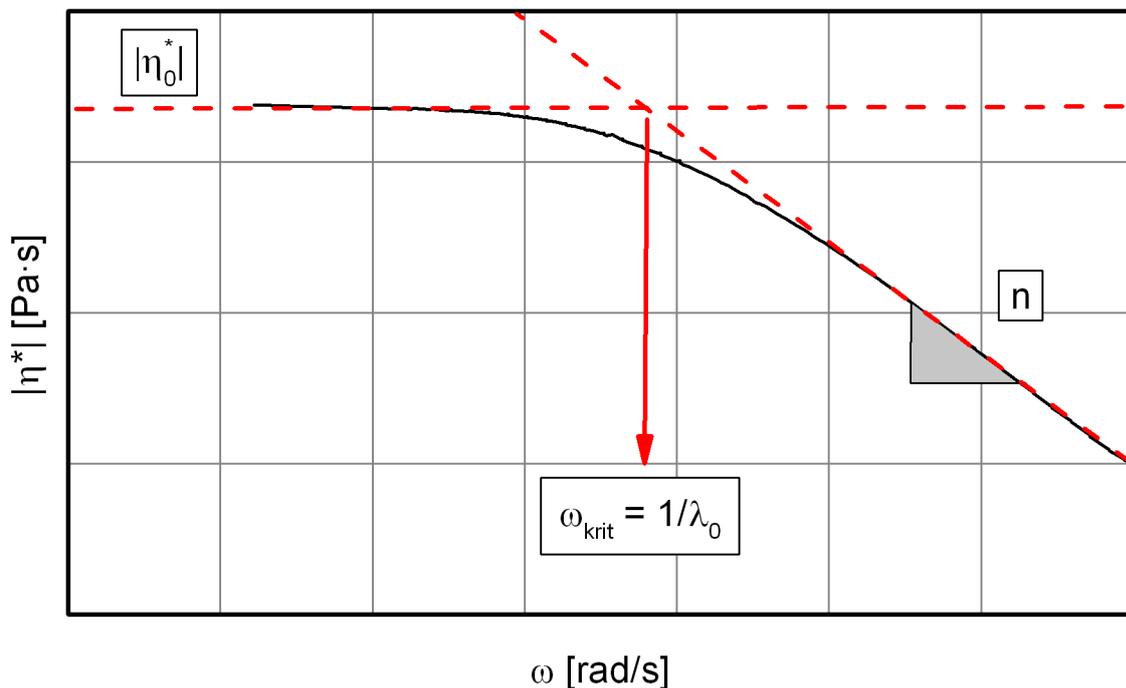
$$|\eta^*|(\omega) = k_{power\ law} \cdot \omega^n \quad (55)$$

Der Übergangparameter  $b$  dient zur Anpassung der Breite des Übergangs zwischen Ruhescherbereich und pseudoplastischen Bereich. Die Breite des Übergangs wird von der Polydispersität der untersuchten Probe beeinflusst.<sup>[57]</sup>

Ein großer Wert für  $b$  führt zu einem scharfen Abknicken der modellierten Viskositätsfunktion. Der Übergang vom NEWTONSchen zum *power law* Verhalten wird in einem schmalen Frequenzbereich vollzogen. Dies ist bei Polymerschmelzen mit einer engen Molmassenverteilung der Fall.

Polymere mit breiter Molmassenverteilung weisen einen breiten Übergang vom NEWTONSchen zum *power law* Verhalten auf. Dieses Verhalten kann mit einem Übergangparameter mit einem Wert von  $b \leq 1$  beschrieben werden.

Die längste mittlere Relaxationszeit  $\lambda_0$  entspricht dem Kehrwert der kritischen Frequenz  $\omega_{krit}$ . Diese wird über die sogenannte Tangentenmethode als Frequenzlage des Schnittpunkts der Tangenten des Ruhescherbereichs und pseudoplastischen Bereichs bestimmt. Dies ist schematisch in Abbildung 61 dargestellt. Der Wert  $n$  wird aus der Steigung der Tangente des pseudoplastischen Bereichs bestimmt. Der pseudoplastische Bereich wird auch als sogenannter *power law*-Bereich bezeichnet.



**Abbildung 61 Schematische Darstellung des Tangentenverfahrens zur Bestimmung der längsten mittleren Relaxationszeit  $\lambda_0$**

Die Modellparameter des modifizierten CARREAU-Modells für die untersuchten PPC-Proben mit 70 mol%, 80 mol% und 90 mol% Carbonatgehalt sind in den folgenden Tabellen zusammengefasst.

Tabelle 19 Parameter zur Beschreibung der Viskositätsfunktion  $|\eta^*| = f(\omega)$  bei T= 418,15 K nach dem modifizierten CARREAU-Modell für PPC-Proben mit 70 mol% Carbonat-Gehalt

| 70 mol% Carbonat-Gehalt | $M_w$ [g/mol] | $ \eta_0^* $ [Pa·s] | $\lambda_0$ [s] | n     | b    |
|-------------------------|---------------|---------------------|-----------------|-------|------|
|                         | 145100        | 51730               | 0,378           | -0,81 | 0,68 |
|                         | 110800        | 19400               | 0,125           | -0,81 | 0,72 |
|                         | 82550         | 7480                | 0,042           | -0,80 | 0,78 |
|                         | 60840         | 2280                | 0,014           | -0,75 | 0,83 |
|                         | 46230         | 1040                | 0,005           | -0,75 | 0,92 |

Tabelle 20 Parameter zur Beschreibung der Viskositätsfunktion  $|\eta^*| = f(\omega)$  bei T= 418,15 K nach dem modifizierten CARREAU-Modell für PPC-Proben mit 80 mol% Carbonat-Gehalt

| 80 mol% Carbonat-Gehalt | $M_w$ [g/mol] | $ \eta_0^* $ [Pa·s] | $\lambda_0$ [s] | n     | b    |
|-------------------------|---------------|---------------------|-----------------|-------|------|
|                         | 121300        | 59230               | 0,321           | -0,81 | 0,62 |
|                         | 113300        | 47870               | 0,281           | -0,81 | 0,70 |
|                         | 88360         | 19250               | 0,110           | -0,80 | 0,76 |
|                         | 77340         | 14500               | 0,074           | -0,80 | 0,79 |
|                         | 56590         | 4000                | 0,017           | -0,79 | 0,81 |

Tabelle 21 Parameter zur Beschreibung der Viskositätsfunktion  $|\eta^*| = f(\omega)$  bei T= 418,15 K nach dem modifizierten CARREAU-Modell für PPC-Proben mit 90 mol% Carbonat-Gehalt

| 90 mol% Carbonat-Gehalt | $M_w$ [g/mol] | $ \eta_0^* $ [Pa·s] | $\lambda_0$ [s] | n     | b    |
|-------------------------|---------------|---------------------|-----------------|-------|------|
|                         | 133500        | 102960              | 1,008           | -0,78 | 0,59 |
|                         | 91470         | 29000               | 0,236           | -0,78 | 0,63 |
|                         | 73930         | 15000               | 0,090           | -0,78 | 0,70 |
|                         | 51880         | 4220                | 0,022           | -0,76 | 0,85 |
|                         | 41570         | 1950                | 0,011           | -0,74 | 0,90 |

Die Werte für die Steigung  $n$  liegen in guter Übereinstimmung mit dem von GRAESSLEY theoretisch abgeleiteten Wert von  $n = -0,82$  <sup>[47]</sup>. Die Werte für die Steigung  $n$  sinken mit sinkender Molmasse. Dies ist mit der abnehmenden Verschlaufungsdichte entsprechend der sinkenden Molmasse zu erklären.

Die Werte für den Übergangparameter  $b$  liegen in einem für technische Polymere typischen Bereich. Der Wert für  $b$  liegt um die 0,6 bei den hohen Molmassen der jeweiligen homologen Molmassenreihen. Der Wert für  $b$  steigt mit sinkender Molmasse bis zu einem Wert von  $b = 0,9$ . Dies ist Ausdruck der sinkenden Polydispersität. Die Polydispersität nimmt innerhalb der mittels Ultraschall hergestellten homologen Molmassenreihe mit sinkender Molmasse ab. <sup>[57]</sup>

Die Viskositätsfunktionen der PPCs auf Grundlage der gemessenen Daten sowie die dazugehörigen CARREAU-Fits sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. Aus Gründen der Übersicht ist nur jeder dritte Datenpunkt dargestellt.

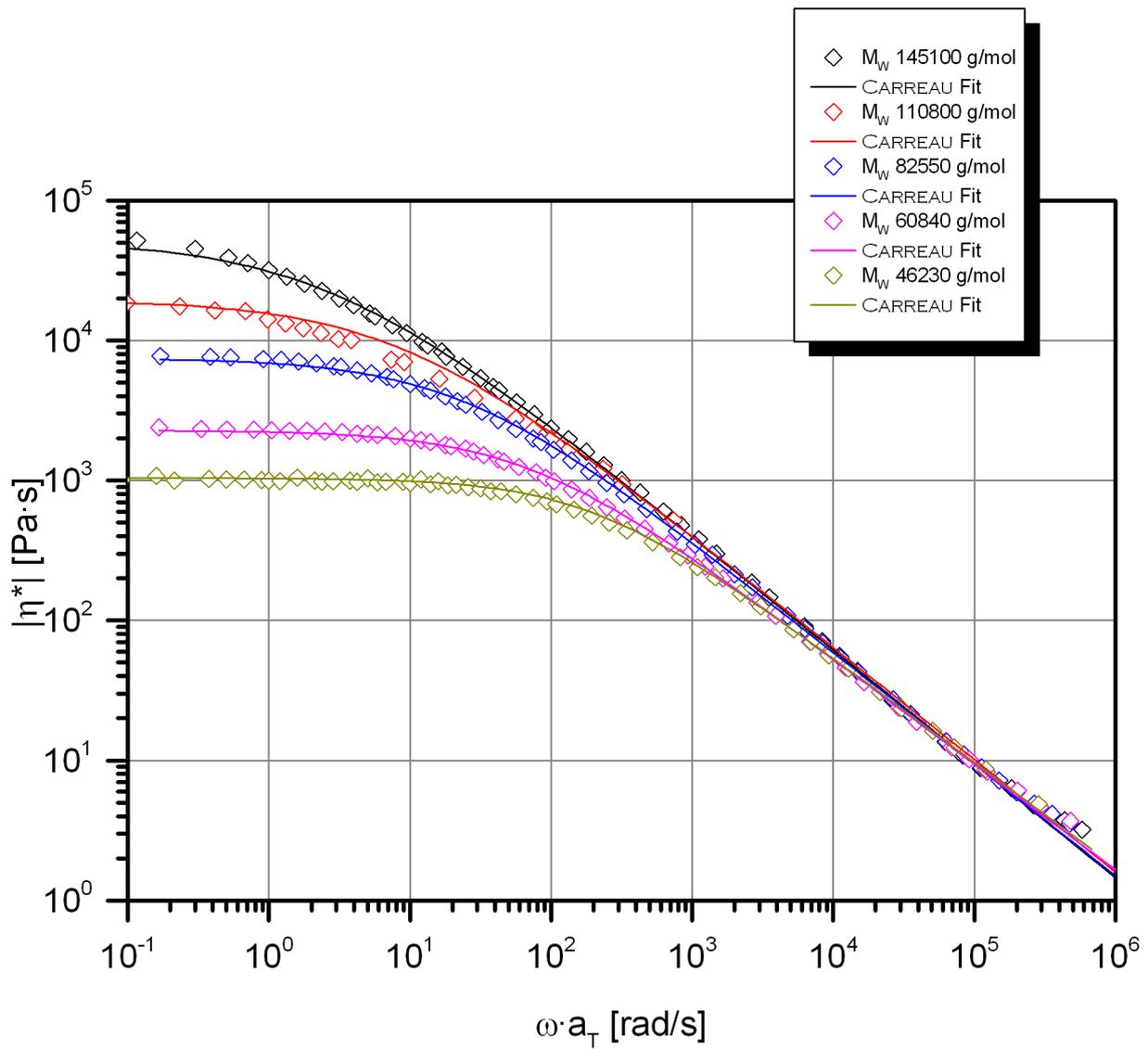


Abbildung 62 Viskositätsfunktionen von PPCs mit 70 mol% Carbonatgehalt.

Symbole = Messdaten, durchgezogene Linien=CARREAU Fit

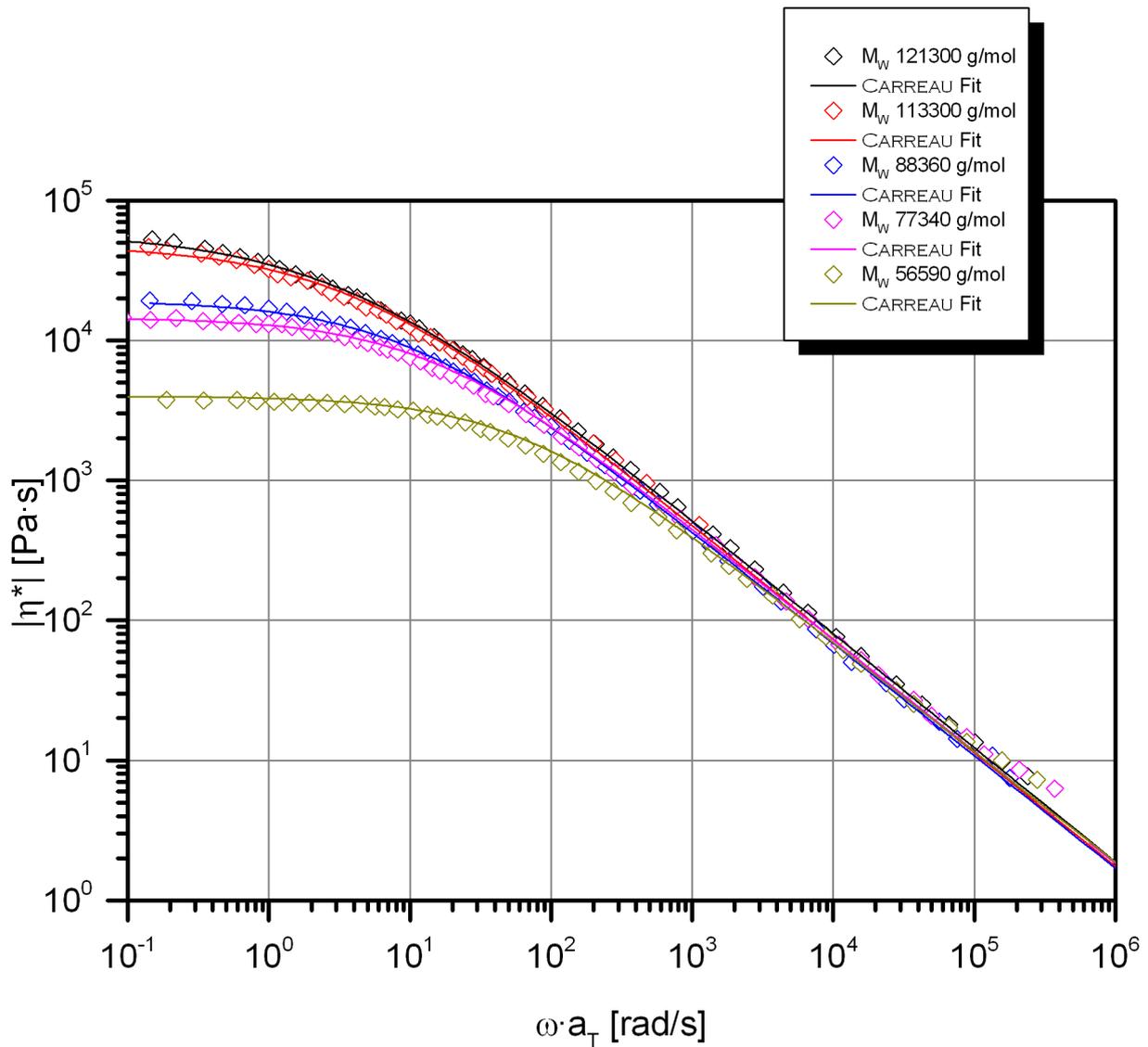


Abbildung 63 Viskositätsfunktionen von PPCs mit 80 mol% Carbonatgehalt.

Symbole = Messdaten, durchgezogene Linien=CARREAU Fit

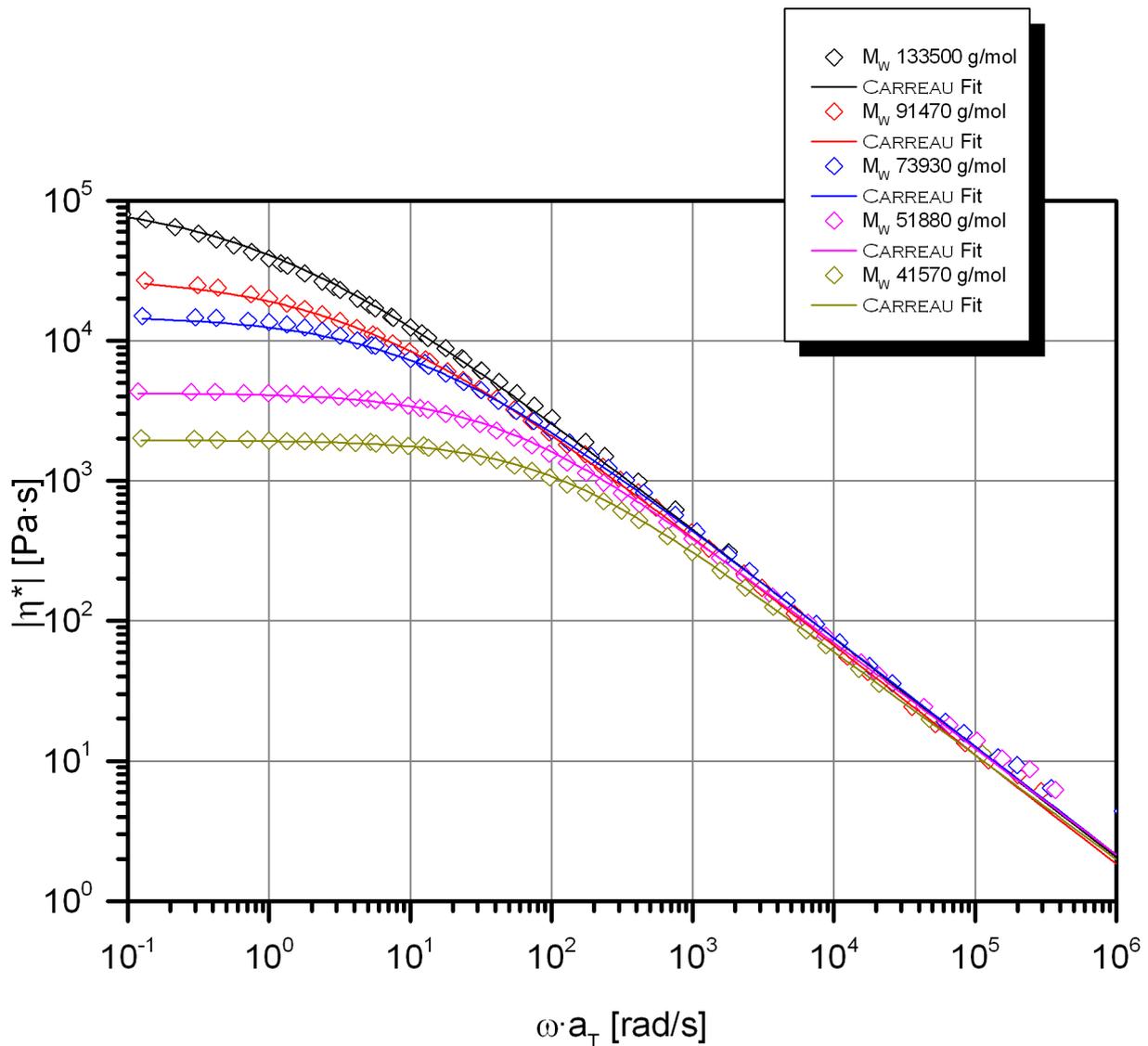


Abbildung 64 Viskositätsfunktionen von PPCs mit 90 mol% Carbonatgehalt.

Symbole = Messdaten, durchgezogene Linien=CARREAU Fit

### 6.5.6 Erstellung der $|\eta_0^*|$ - $M_w$ -Beziehungen

Die Ruhescherviskositäten  $|\eta_0^*|$  weisen eine Abhängigkeit von der gewichtsmittleren Molmasse der untersuchten Proben gemäß der Gleichung 56 auf. Der exponentielle Anstieg der Viskosität nach Erreichen der kritischen Verhakungsmolmasse  $M_c$  beruht auf der gegenseitigen Hinderung der Makromoleküle in ihrer Bewegung. Die Makromoleküle weisen eine kritische Länge auf, sodass die Knäuel einander durchdringen und miteinander verschlaufen.<sup>[47]</sup>

$$|\eta_0^*| = \eta_0 = K \cdot M_w^a \quad \text{für } M_w > M_c \quad (56)$$

Die  $|\eta_0^*|$ - $M_w$ -Beziehungen in den Gleichungen 57, 58 und 59 für die untersuchten PPC-Proben mit 70 mol%, 80 mol% und 90 mol% Carbonatgehalt wurden durch eine lineare Regressionsanalyse der Daten aus Abbildung 65, Abbildung 66 und Abbildung 67 aufgestellt. Der Exponent  $a$  weist keine Abhängigkeit vom Carbonatgehalt auf.

Die Werte für die Exponenten  $a$  der jeweiligen Carbonatgehalte weisen eine gute Übereinstimmung mit dem theoretisch abgeleiteten Wert für Polymerschmelzen von  $a = 3,4 \pm 0,4$  auf.<sup>[58–60]</sup>

Die Proportionalitätskonstante  $K$  ist polymerspezifisch und abhängig von der Temperatur. Die Proportionalitätskonstante  $K$  steigt mit zunehmendem Carbonatgehalt.

**70% Carbonatgehalt:**  $|\eta_0^*| = 10^{-13,10(\pm 0,40)} \cdot M_w^{3,45(\pm 0,08)}$  (57)

**80% Carbonatgehalt:**  $|\eta_0^*| = 10^{-12,95(\pm 0,73)} \cdot M_w^{3,49(\pm 0,14)}$  (58)

**90% Carbonatgehalt:**  $|\eta_0^*| = 10^{-12,40(\pm 0,21)} \cdot M_w^{3,40(\pm 0,04)}$  (59)

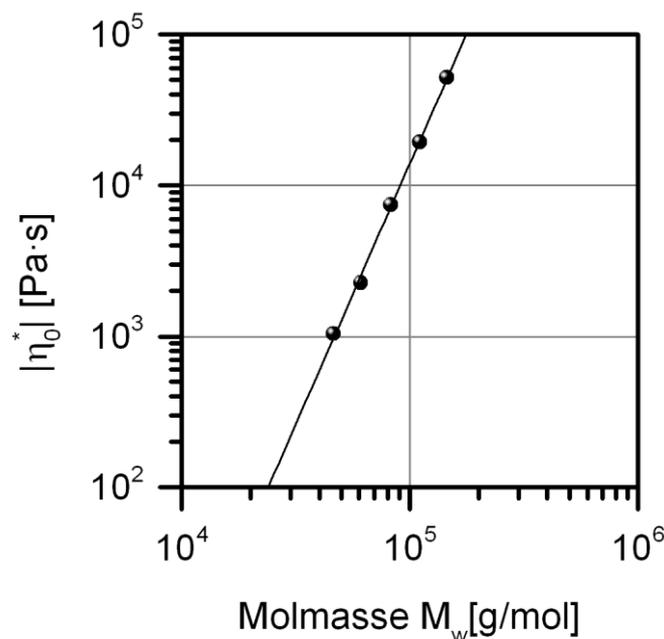


Abbildung 65 Abhängigkeit der komplexen Ruhescherviskosität  $|\eta_0^*|$  von der gewichtsmittleren Molmasse  $M_w$  für die PPC-Probe mit 70 mol% Carbonatgehalt.

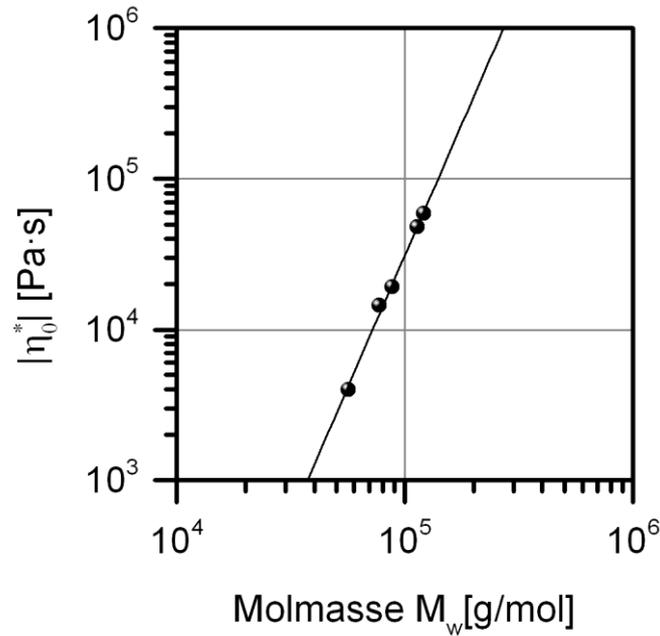


Abbildung 66 Abhängigkeit der komplexen Ruhescherviskosität  $|\eta_0^*|$  von der gewichtsmittleren Molmasse  $M_w$  für die PPC-Probe mit 80 mol% Carbonatgehalt.

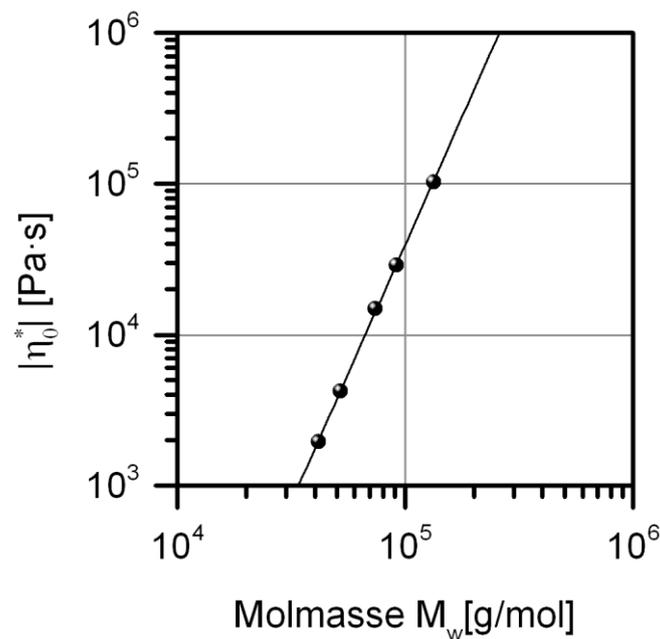


Abbildung 67 Abhängigkeit der komplexen Ruhescherviskosität  $|\eta_0^*|$  von der gewichtsmittleren Molmasse  $M_w$  für die PPC-Probe mit 90 mol% Carbonatgehalt.

Die  $|\eta_0^*|$ - $M_w$ -Beziehung des PPC-Systems mit 70 mol% Carbonatgehalt konnte mit den Ergebnissen der rheologischen Untersuchungen von PPC-Proben, die einen Carbonatgehalt von um die 70 mol% aufwiesen, validiert werden. Die Werte für die

gewichtsmittlere Molmasse  $M_w$  wurden mithilfe von Gleichung 57 berechnet. Die Werte liegen in guter Übereinstimmung mit den mittels SEC-MALLS bestimmten  $M_w$ -Werten. Die Tabelle 22 zeigt die Ergebnisse.

**Tabelle 22 Ergebnisse der Validierung der  $|\eta_0^*|$ - $M_w$ -Beziehung des PPC-Systems mit 70 mol%**

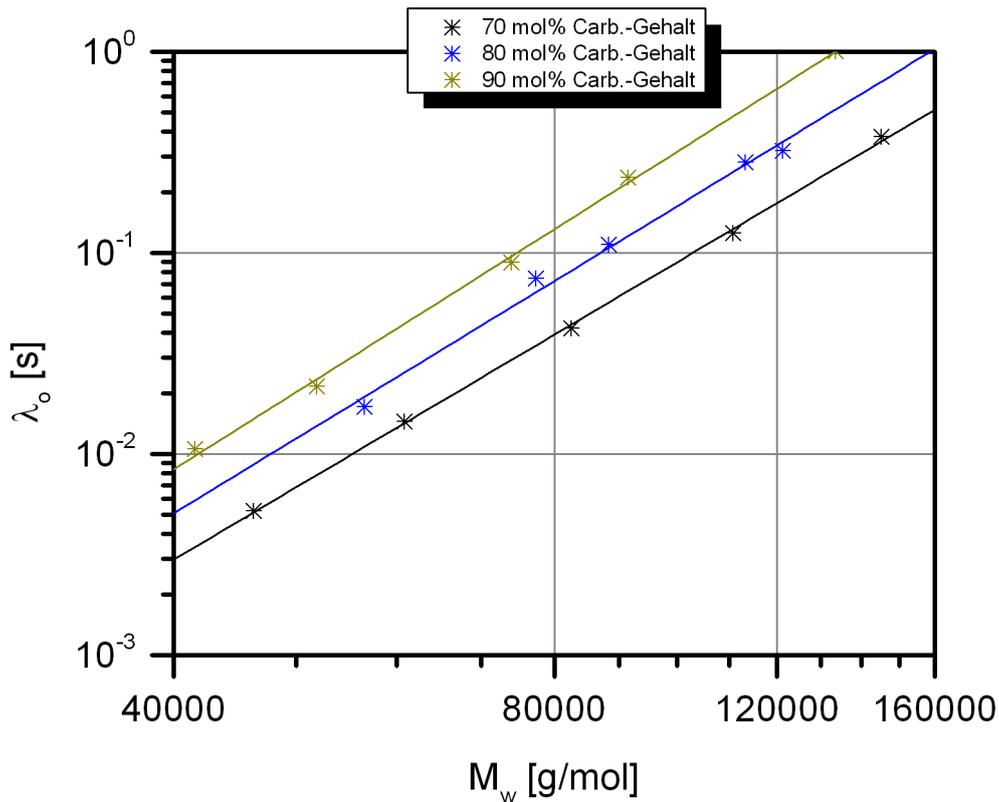
| <b>Carbonat-Gehalt</b> | $ \eta_0^* $ [Pa·s] | $M_w$ [g/mol] | $M_w$ (berechnet) [g/mol] |
|------------------------|---------------------|---------------|---------------------------|
| <b>72</b>              | 37000               | 132700        | 132196                    |
| <b>70</b>              | 26230               | 115900        | 119650                    |
| <b>69</b>              | 20000               | 108100        | 110606                    |
| <b>69</b>              | 3590                | 70850         | 67230                     |
| <b>69</b>              | 25460               | 125900        | 118621                    |
| <b>68</b>              | 2275                | 57030         | 58903                     |

#### 6.5.6.1 Erstellung der $\lambda_0$ - $M_w$ -Beziehungen

Der pseudoplastische Fließbereich beginnt nach Erreichen der längsten mittleren Relaxationszeit  $\lambda_0$ . Ein Makromolekül kann durch verschiedene Relaxationsvorgänge (Translation, Rotation oder Schwingung) auf die von außen angelegte Deformation reagieren. Die längste mittlere Relaxationszeit  $\lambda_0$  kann als ein Maß für die Beweglichkeit des gesamten Makromoleküls in der Schmelze angesehen werden.<sup>[53]</sup>

Die längsten mittleren Relaxationszeiten  $\lambda_0$  der untersuchten PPC-Proben nehmen mit steigender gewichtsmittlerer Molmasse  $M_w$  zu. Je größer ein Molekül, desto mehr Zeit benötigt es, auf die von außen angelegte Deformation zu reagieren.

Die Relaxationszeiten sind in Abhängigkeit der gewichtsmittleren Molmasse doppelt-logarithmisch in Abbildung 68 dargestellt.



**Abbildung 68** Längste mittlere Relaxationszeit  $\lambda_0$  in Abhängigkeit der gewichtsmittleren Molmasse  $M_w$  für die untersuchten PPC-Proben mit 70 mol%, 80 mol% und 90 mol% Carbonatgehalt

Das PPC-System mit 90 mol% Carbonatgehalt weist im untersuchten Molmassenbereich höhere  $\lambda_0$ -Werte als die beiden anderen PPC-Systeme auf. Der Verlauf der Geraden des PPC-Systems mit 90 mol% Carbonatgehalt weist eine größere Steigung auf als der des PPC-Systems mit 70 mol% Carbonatgehalt.

Die Gleichungen 60, 61 und 62 zeigen die Abhängigkeit der längsten mittleren Relaxationszeiten  $\lambda_0$  von der gewichtsmittleren Molmasse  $M_w$  für die untersuchten PPCs mit 70 mol%, 80 mol% und 90 mol% Carbonatgehalt. Die bestimmten Werte zeigen, dass ein PPC-System mit hohem Carbonatgehalt steifer und weniger flexibel ist, als ein PPC-System mit niedrigem Carbonatgehalt.

$$\text{70\% Carbonatgehalt: } \lambda_0 = 10^{-19,62(\pm 0,28)} \cdot M_w^{3,71(\pm 0,06)} \quad (60)$$

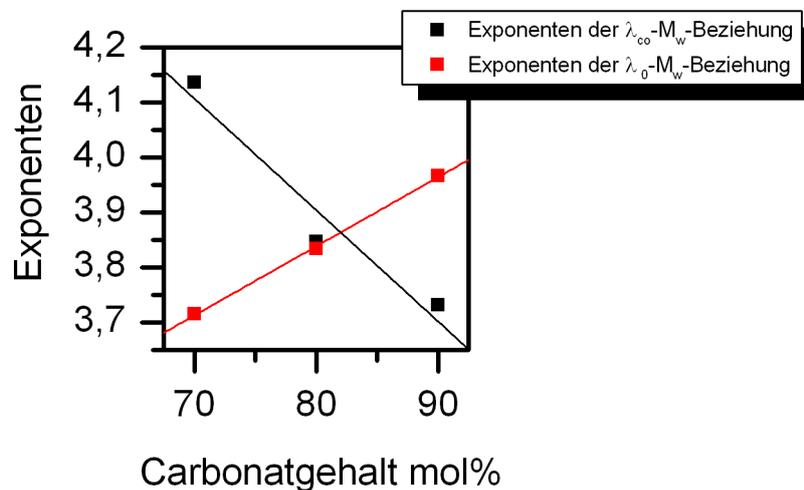
$$\text{80\% Carbonatgehalt: } \lambda_0 = 10^{-19,93(\pm 1,04)} \cdot M_w^{3,83(\pm 0,21)} \quad (61)$$

$$\text{90\% Carbonatgehalt: } \lambda_0 = 10^{-20,32(\pm 0,43)} \cdot M_w^{3,96(\pm 0,09)} \quad (62)$$

Die Exponenten aus den  $\lambda_0$ - $M_w$ -Beziehungen (Gleichungen 60, 61 und 62) und  $\lambda_{co}$ - $M_w$ -Beziehungen (Gleichungen 50, 51 und 52) sind in Abhängigkeit des Carbonatgehalts in Abbildung 69 dargestellt.

Die unterschiedlichen Steigungen zeigen an, dass es sich bei den bestimmten Relaxationszeiten um Kennzahlen unterschiedlicher Relaxationsprozesse handelt. Die Relaxationszeit  $\lambda_{co}$ , die als Kehrwert der *crossover*-Frequenz aus dem Verlauf von Speicher- und Verlustmodul erhalten wird, kann Relaxationsprozesse innerhalb des temporären Verhakungsnetzwerks beschreiben.

Die in Abbildung 69 dargestellten Exponenten geben das Eigenschaftsverhalten von PPC wieder.



**Abbildung 69 Exponenten der  $\lambda_0$ - $M_w$ - und der  $\lambda_{co}$ - $M_w$ -Beziehung in Abhängigkeit vom Carbonatgehalt**

Die Steifigkeit der Polymerkette erhöht sich mit steigendem Carbonatgehalt. Die Werte der längsten mittleren Relaxationszeit  $\lambda_0$  werden in Bezug auf die gewichtsmittlere Molmasse größer mit steigendem Carbonatgehalt.

Der Abstand zwischen den Vernetzungspunkten innerhalb des temporären Verhakungsnetzwerks steigt mit sinkendem Carbonatgehalt. Das Verhakungsnetzwerk liegt weniger kompakt vor.

Die Relaxationszeiten  $\lambda_{co}$  steigen in Bezug auf die gewichtsmittlere Molmasse mit sinkendem Carbonatgehalt stärker an.

### 6.5.7 Bestimmung der 1. Normalspannungsdifferenz $N_1$

Die LAUN-Regel (siehe Abschnitt 6.1.3) lässt sich auf alle untersuchten PPCs anwenden. PPC ist ein amorpher Thermoplast. Es besitzt eine lineare Molekülarchitektur und bildet in der Schmelze keine Überstrukturen.

Informationen über das elastische Verhalten in Form der 1. Normalspannungsdifferenz  $N_1$  können somit durch ein SAOS-Experiment über einen größeren Bereich von Kreisfrequenz bzw. Scherraten erhalten werden. Die 1. Normalspannungsdifferenz  $N_1$  beschreibt die elastischen Anteile der Schmelze. Polymerknäuel werden unter Schereinfluss aus ihren entropiebegünstigten kugelförmigen Knäuelzuständen zu ellipsoidalen Knäueln deformiert. Die derart deformierten Polymerknäuel versuchen, in die entropisch begünstigte, ursprüngliche Kugelform zurückzukehren. Dies äußert sich in den Normalspannungskräften, die wie Rückstellkräfte wirken und durch  $N_1$  beschrieben werden können.

Der Vergleich der elastischen Komponenten  $N_1-N_2$  einer PPC-Schmelze aus dem Scherexperiment mit der nach der LAUN-Regel berechneten 1. Normalspannungsdifferenz  $N_1$  aus dem Oszillationsexperiment ist in Abbildung 70 exemplarisch dargestellt.

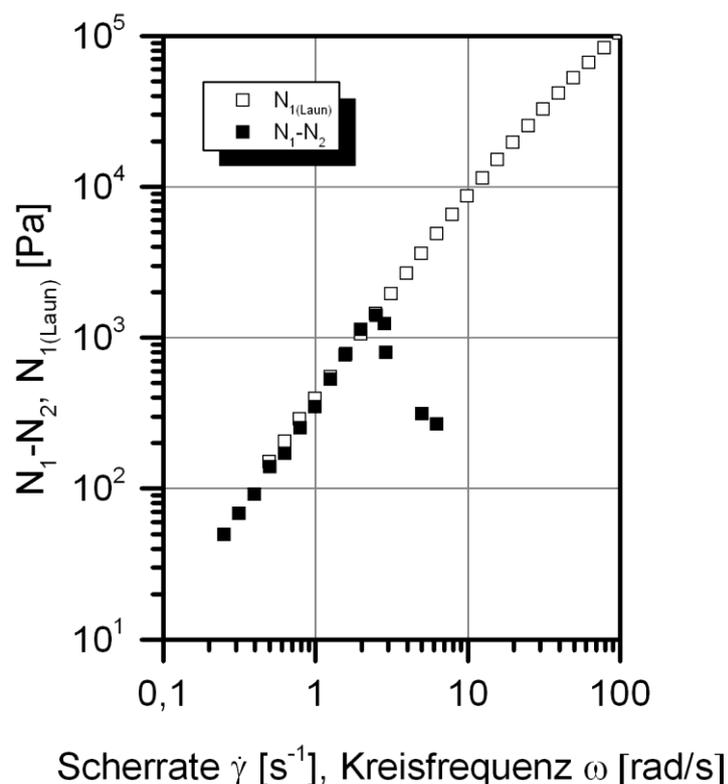


Abbildung 70 Vergleich der elastischen Komponenten einer PPC-Schmelze bestimmt aus Scherexperiment und SAOS-Experiment bei  $T=165\text{ °C}$

Die 1. Normalspannungsdifferenz  $N_1$  und der 1. Normalspannungskoeffizient  $\psi_1$  für die untersuchten PPC-Proben mit 70 mol%, 80 mol% und 90 mol% Carbonatgehalt bei  $T = 120 \text{ °C}$  sind in Abbildung 73, Abbildung 72 und Abbildung 71 dargestellt. Aus Gründen der Übersicht ist nur jeder dritte Datenpunkt dargestellt. Die Materialfunktionen wurden gemäß Gleichung 33 und Gleichung 34 berechnet. Die 1. Normalspannungsdifferenz  $N_1$  steigt mit zunehmender Frequenz für alle untersuchten PPC-Proben an.

Die elastischen Eigenschaften der PPC-Schmelzen in Form von  $N_1$  und  $\psi_1$  nehmen steigender gewichtsmittleren Molmasse zu. Diese molmassenabhängige Zunahme der elastischen Komponente lässt sich durch die geringeren Relaxationsmöglichkeiten der größeren Polymerknäule erklären.

Das frequenzabhängige elastische Verhalten von rheologisch-einfachen Polymersystemen, wie PPC eines darstellt, kann in zwei Bereiche unterteilt werden. Die 1. Normalspannungsdifferenz  $N_1$  verhält sich im Bereich niedriger Frequenzen proportional zum Quadrat der Frequenz  $\omega$ . Die 1. Normalspannungsdifferenz  $N_1$  weist in der doppelt-logarithmischen Auftragung gegen die Frequenz  $\omega$  einen linearen Verlauf mit der Steigung  $m = 2$  in diesem Frequenzbereich auf. Der 1. Normalspannungskoeffizient  $\psi_1$  verhält sich in diesem Frequenzbereich unabhängig von der Frequenz.

Der Plateaubereich des 1. Normalspannungskoeffizienten  $\psi_1$  deutet sich bei den untersuchten PPC-Proben bei niedrigen Frequenzen und niedrigen Molmassen an. Die Steigung der 1. Normalspannungsdifferenz  $N_1$  wird bei hohen Frequenzen geringer. Ein Zusammenlaufen der Materialfunktionen bei hohen Frequenzen deutet sich allen untersuchten homologen Molmassenreihen an.

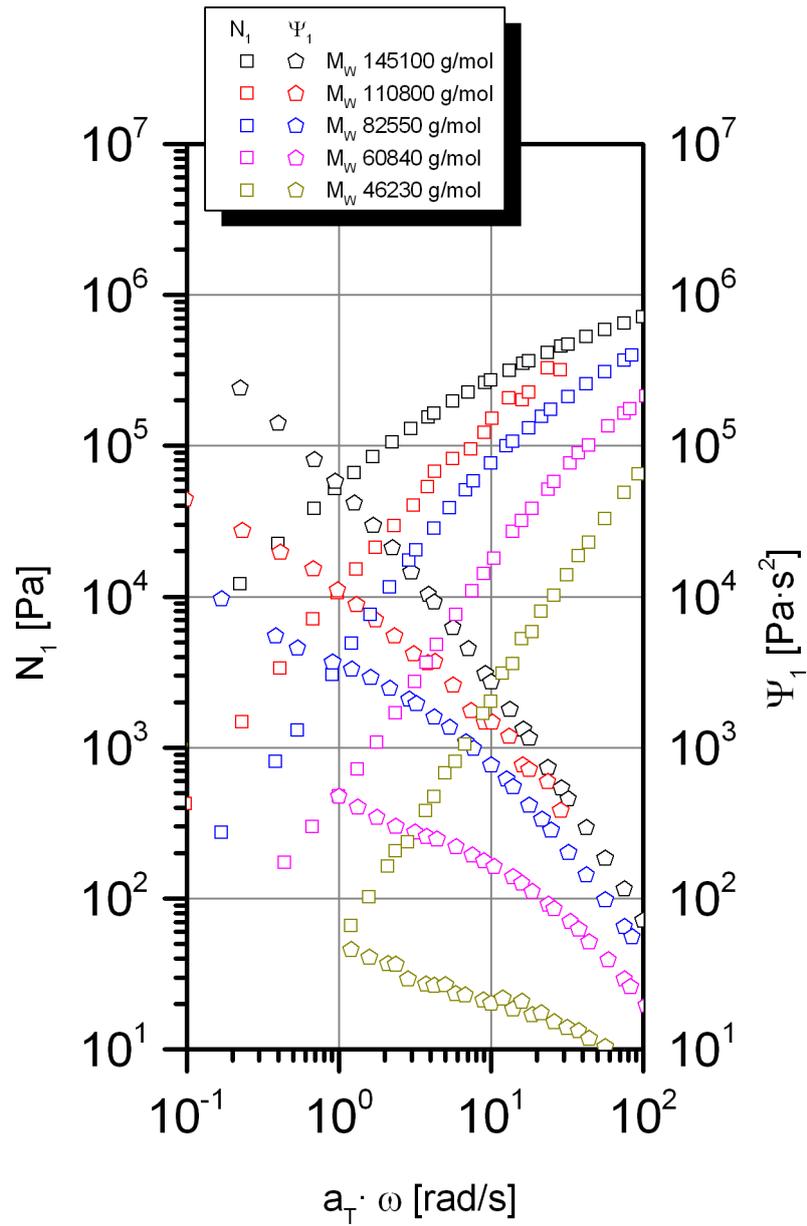


Abbildung 71  $N_1$  und  $\psi_1$  der homologen Molmassenreihe mit 70 mol% Carbonatgehalt in Abhängigkeit der reduzierten Kreisfrequenz  $a_1 \cdot \omega$ .

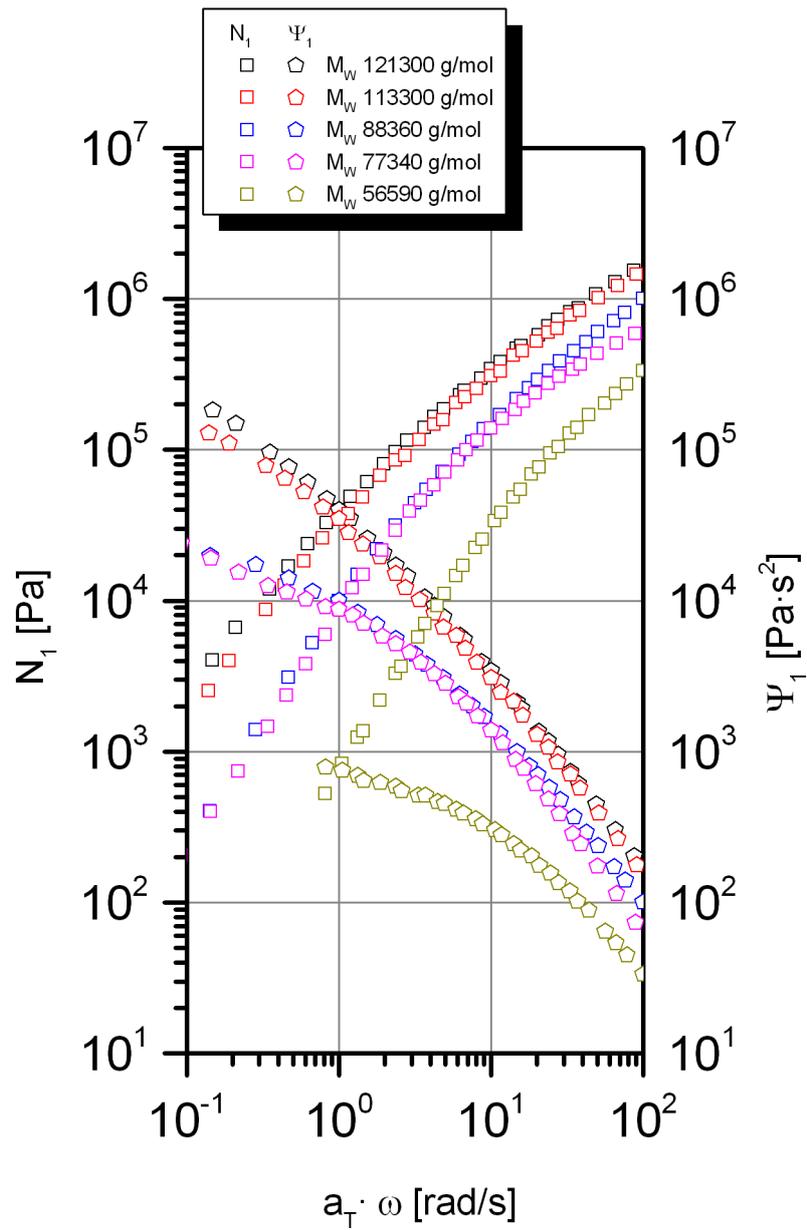


Abbildung 72  $N_1$  und  $\psi_1$  der homologen Molmassenreihe mit 80 mol% Carbonatgehalt in  
 Abhängigkeit der reduzierten Kreisfrequenz  $a_T \cdot \omega$ .

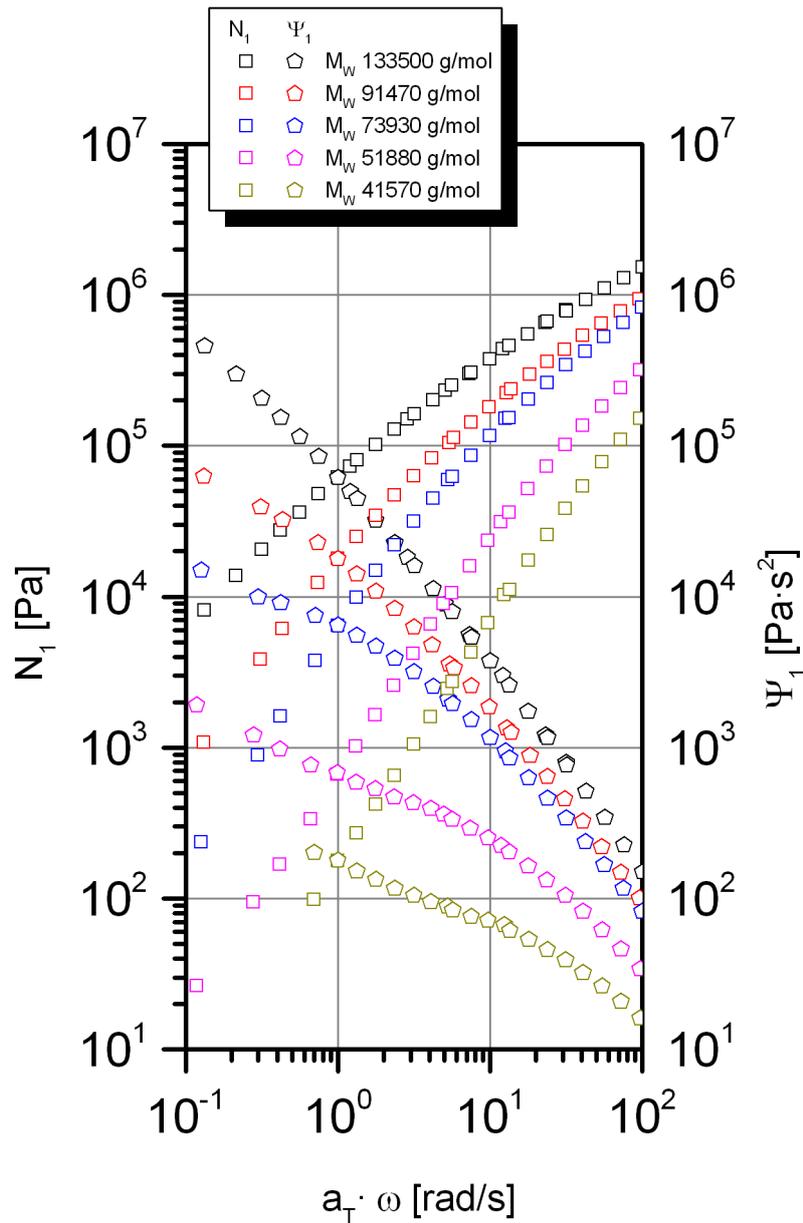


Abbildung 73  $N_1$  und  $\psi_1$  der homologen Molmassenreihe mit 90 mol% Carbonatgehalt in Abhängigkeit der reduzierten Kreisfrequenz  $a_1 \cdot \omega$ .

Der Einfluss des Carbonatgehalts auf das elastische Eigenschaftsprofil der Schmelze bei 120 °C konnte nicht quantifiziert werden, da die Plateaubereiche des 1. Normalspannungskoeffizient  $\psi_1$  unter diesen Bedingungen nicht für alle Molmassen detektiert werden konnten.

Eine qualitative Bewertung der Materialfunktionen vergleichbarer Molmassen lässt den Schluss zu, dass ein höherer Carbonatgehalt eine höhere elastische Antwort auf eine von außen angelegte Deformation bewirkt.

Der Verlauf der elastischen Materialfunktionen von PPC-Proben vergleichbarer Molmasse und verschiedenem Carbonatgehalten ist in Abbildung 74 dargestellt. Die Verläufe der 1. Normalspannungsdifferenz  $N_1$  und des 1. Normalspannungskoeffizienten  $\psi_1$  der PPC-Probe mit 90 mol% Carbonatgehalt weisen über den gesamten Frequenzbereich höhere Werte auf als die der PPC-Proben mit 70 mol% Carbonatgehalt.

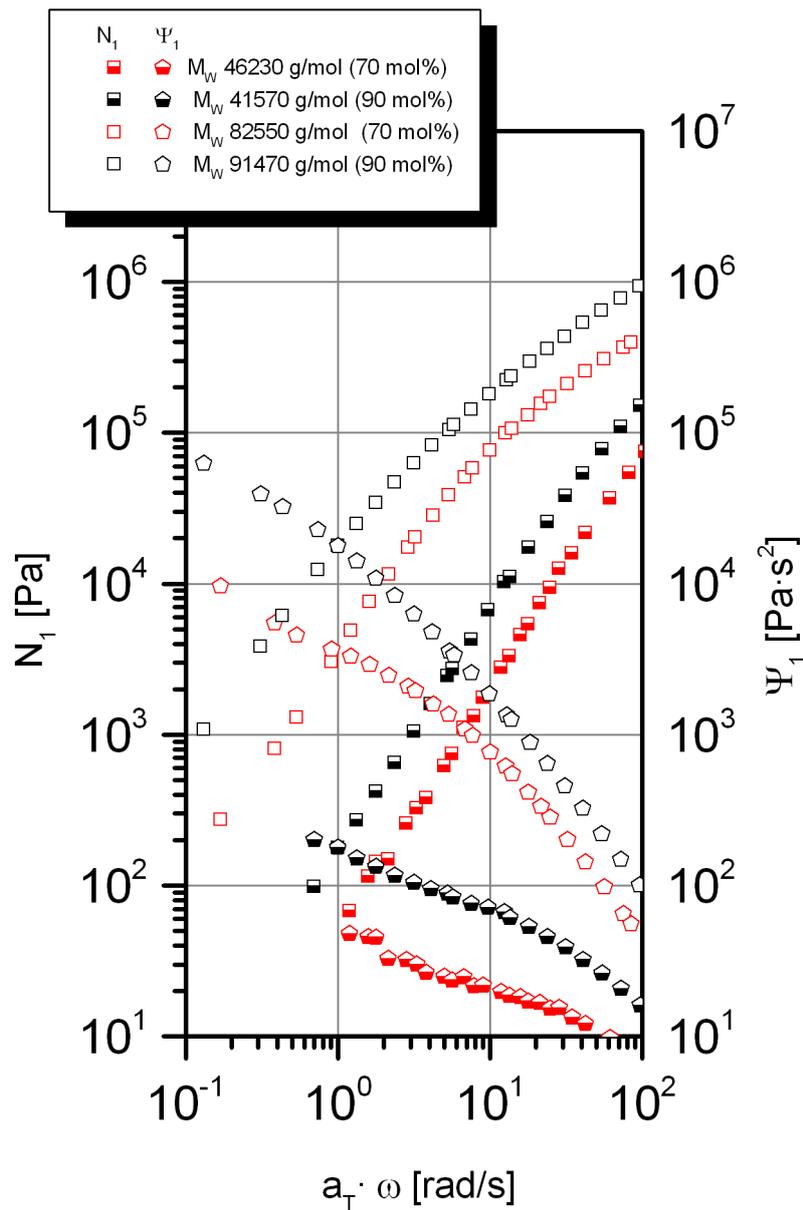


Abbildung 74 Vergleich von  $N_1$  und  $\psi_1$  für PPC-Proben vergleichbarer Molmassen, aber unterschiedlichen Carbonatgehalten.

## 6.6 Zusammenfassung

Das Material PPC weist in der Schmelze typisches pseudoplastisches Verhalten auf. Dies wurde anhand von stationären Scherfließexperimenten gezeigt. Die Ergebnisse aus stationären Scherfließexperimenten konnten mit denen aus Oszillationsexperimenten korreliert werden. Die COX-MERZ- und die LAUN-REGEL sind für PPC gültig.

Master-Kurven, die das Verhalten von PPC in der Schmelze über einen weiten Frequenzbereich abbilden, konnten durch das Anwenden des TTS-Prinzips generiert werden. Das temperaturabhängige Fließverhalten von PPC lässt sich unabhängig vom Carbonatgehalt über den gesamten untersuchten Temperaturbereich mithilfe der WLF-Beziehung beschreiben.

Die Fließaktivierungsenergie  $E_a$  steigt mit höher werdendem Carbonatgehalt. Sie ist unabhängig von der Molmasse.

Das freie Volumen am Glasübergang ist unabhängig vom Carbonatgehalt. Der thermische Expansionskoeffizient  $\alpha_f$  und somit die Entwicklung des freien Volumens in Bezug auf die Temperatur sinkt mit steigendem Carbonatgehalt.

Die Relaxationszeit  $\lambda_{co}$  beschreibt die Beweglichkeit der Kettensegmente im Verhakungsnetzwerk. Sie ist abhängig von der Molmasse und vom Carbonatgehalt. Die Änderung der Relaxationszeit  $\lambda_{co}$  mit der Molmasse  $\Delta\lambda_{co}/\Delta M_W$  ist ebenso abhängig vom Carbonatgehalt. Diese Änderung  $\Delta\lambda_{co}/\Delta M_W$  ist umso größer, je geringer der Carbonatgehalt ist.

Die längste mittlere Relaxationszeit  $\lambda_0$  kann als ein Maß für die Beweglichkeit des gesamten Makromoleküls in der Schmelze angesehen werden. Sie ist abhängig vom Carbonatgehalt. Je größer der Carbonatgehalt ist, desto steifer ist die Polymerkette und desto größer sind die  $\lambda_0$ -Werte.

Die elastischen Eigenschaften der Schmelze, die durch  $N_1$  bzw.  $\psi_1$  beschrieben werden können, sind abhängig vom Carbonatgehalt. Eine Schmelze mit hohem Carbonatgehalt weist im Vergleich zu einer Schmelze mit niedrigem Carbonatgehalt über den gesamten untersuchten Frequenzbereich höhere  $N_1$ - bzw.  $\psi_1$ -Werte auf.

Die Verhakungsmolmasse  $M_e$  ist abhängig vom Carbonatgehalt. Die Verhakungsmolmasse  $M_e$  sinkt mit steigendem Carbonatgehalt.

Die Werte der kritischen Molmasse  $M_c$  liegen abhängig vom Carbonatgehalt zwischen 12 000 und 16 000 g/mol.

Die Molmassen von PPC-Proben lassen sich mithilfe der in dieser Arbeit bestimmten  $|\eta_0^*|$ - $M_w$ -Beziehungen aus Ruhescherviskositätsmessungen ermitteln.

## 7 Experimentelles

### <sup>1</sup>H-NMR

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance 400-Spektrometer bei Raumtemperatur in CDCl<sub>3</sub> aufgenommen. TMS diente als interner Standard.

### DSC – Differential Scanning Calorimetry

Die Glasübergangstemperaturen der untersuchten PPCs wurden mit Hilfe eines Mettler Toledo DSC 821° bestimmt. Für jede Probe wurden ca. 2 mg Polymer in ein Aluminiumpfännchen eingewogen. Die Software STARe, Version 9.20 der Firma Mettler Toledo wurde zur Auswertung der ermittelten Daten verwendet.

### DMA – Dynamisch-mechanische Analyse

Die Dynamisch-mechanische Analyse wurde in einem Mars II Rheometer der Firma Thermo durchgeführt. Die stäbchenförmigen Probenkörper wurden mittel Spritzguss hergestellt. Die Messungen wurden in einem Temperaturfenster von 0 °C bis 50 °C durchgeführt. Die Aufheizrate betrug 1K/min. Die Ermittlung der Materialfunktionen im linear-viskoelastischen Bereich war innerhalb des Temperaturfensters sichergestellt.

### Ultraschallabbau

Die Herstellung homologer Molmassenreihen mittels Ultraschall erfolgte mit einem Branson W-450 Sonifer (Branson Schallkraft GmbH, Heusenstamm, Deutschland). Das Gerät wurde mit einem ¾"-Titan-Resonator, der bei einer Frequenz von 20 kHz arbeitet, betrieben. Das Rosett-Beschallungsgefäß, in dem der Ultraschallabbau durchgeführt wurde, verfügt über ein Volumen von 200 mL. Ein Unterschreiten der Konzentration von 10 g/L war aus praktischen Gründen nicht möglich, da anderenfalls nicht genügend abgebautes Polymer zur weiteren Analyse bereitgestanden hätte. Nach einem Ultraschallabbau-Experiment konnten so ca. 2 g degradiertes Polymer erhalten werden. Das Verdunsten des Lösungsmittels aus dem offenen Rosett-Beschallungsgefäß konnte durch die Thermostatisierung bei 0 °C minimiert werden. Der Titanantrieb des Resonators wurde durch Zentrifugation

(15 Min bei durchschnittlich 20000 g) in einer Zentrifuge des Typs Z383 der Firma Hermle (Wehkingen, Deutschland) entfernt.

### **Viskosimetrie**

Die viskosimetrischen Untersuchungen aller Proben der verschiedenen Abbaureihen wurden mit identischen Versuchsparametern in einem Mikro-Ubbelohde Kapillarviskosimeter des Typs Ic der Firma Schott (Hofheim, Deutschland) bei einer Temperatur von 298 K im zuvor gefilterten Lösungsmittel THF durchgeführt. Die Durchlaufzeiten wurden optoelektronisch mit einem Viscoboy der Firma Lauda (Königshofen, Deutschland) bestimmt.

### **Brechungsindexinkrement**

Die Kenntnis des Brechungsindexinkrements  $\frac{dn}{dc}$  der untersuchten Substanz ist für die Bestimmung der Molmasse mittels statischer Lichtstreuung unerlässlich. Die Bestimmung des Brechungsindexinkrements  $\frac{dn}{dc}$  erfolgte mit dem Differentialrefraktometer Optilab rEX. Messwertaufnahme und Auswertung erfolgten mit dem Programm ASTRA 5.3.4.

### **SEC-MALLS-dRI**

Die Bestimmung der gewichtsmittleren Molmassen erfolgte in einer gekoppelten SEC-MALLS-dRI-Anlage. Die SEC wurde mittels zweier Plgel 5 pm Mixed C Säulen erzielt. Die MALLS-Ergebnisse wurden in Vielwinkellichtstreuendetektor DAWN EOS der Fa. Wyatt Technology, Santa Barbara, USA; mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 690$  nm aufgezeichnet. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte in einem dRI-Detektor der Marke Optilab rEX, Wyatt Technology, Santa Barbara, USA; mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 658$  nm. Messwertaufnahme und Auswertung erfolgten mit dem Programm ASTRA 5.3.4.

## Rheometrie

Die rheo-mechanischen Messungen wurden auf dem schergeschwindigkeitsgesteuerten Rheometer AR G2 der Firma TA Instruments (New Castle, Delaware, USA) durchgeführt. Die technischen Daten des verwendeten Rheometers sind nachfolgend aufgelistet:

|                  |                                   |
|------------------|-----------------------------------|
| Drehmoment       | 0,01 $\mu$ Nm bis 200 mNm         |
| Frequenz         | $7,5 \cdot 10^{-7}$ bis 628 rad/s |
| Normalkraft      | 0,005 bis 50 N                    |
| Temperierung     | Konvektionsofen                   |
| Geometrie        | Platte-Platte 25 mm               |
| Spalt [ $\mu$ m] | 1000                              |

SAOS-Experimente für die TTS-Analyse wurden bei 35 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C, 75 °C, 90 °C, 105 °C, 120 °C, 135 °C, 150 °C durchgeführt.

## Chemikalien

THF wurde vor Gebrauch destilliert. Die Entsorgung der verwendeten Chemikalien erfolgte nach den gesetzlichen Bestimmungen. Die anfallenden Lösungen wurden nach halogenhaltigen und halogenfreien organischen Lösungsmitteln getrennt und in die dafür vorgesehenen Sammelbehälter überführt. Feststoffe und kontaminierte Betriebsmittel wurden getrocknet und in den vorgesehenen Behältern gesammelt.<sup>[61,62]</sup>

| Substanz                  | CAS      | GHS                       | H-Sätze                 | P-Sätze                           |
|---------------------------|----------|---------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| Aceton                    | 67-64-1  | GHS02,<br>GHS07           | H225-H319-<br>H336      | P210-P261-<br>P305+P351+P338      |
| CDCl <sub>3</sub>         | 865-49-6 | GHS07,<br>GHS08           | H302-H315-<br>H351-H373 | P281                              |
| Propylencarbonat<br>(cPC) | 108-32-7 | GHS07                     | H315-H319               | P305+P351+P338                    |
| Tetrahydrofuran           | 109-99-9 | GHS02,<br>GHS07,<br>GHS08 | H225-H319-<br>H335-H351 | P210-P261-P281-<br>P305+P351+P338 |

## 8 Literatur

- [1] B. Nörnberg, E. Borchardt, G. A. Luinstra, J. Fromm, *European Polymer Journal* **2014**, 51, 167–176.
- [2] PlasticsEurope, *Plastics – the Facts 2013: An Analysis of European Latest Plastics Production, Demand and Waste Data*, **2013**.
- [3] J. G. Canadell, C. Le Quéré, M. R. Raupach, C. B. Field, E. T. Buitenhuis, P. Ciais, T. J. Conway, N. P. Gillett, R. a Houghton, G. Marland, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2007**, 104, 18866–18870.
- [4] J. Kaiser, *Science (New York, N.Y.)* **2010**, 328, 1506.
- [5] L. M. Rios, P. R. Jones, C. Moore, U. V Narayan, *Journal of environmental monitoring: JEM* **2010**, 12, 2226–36.
- [6] B. Rieger, A. Künkel, G. W. Coates, *Synthetic Biodegradable Polymers*, Springer Verlag, New York, Berlin, **2012**.
- [7] A. K. Brym, J. Zubiller, G. A. Luinstra, R. Korashvili, *Method for Producing Zinc Dicarboxylate*, **2013**, U.S. Patent WO2013034489.
- [8] Z. Yu, L. Xu, Y. Wei, Y. Wang, Y. He, Q. Xia, X. Zhang, Z. Liu, *Chemical communications* **2009**, 3934–6.
- [9] G. Luinstra, *Polymer Reviews* **2008**, 48, 192–219.
- [10] C. Barreto, E. Hansen, S. Fredriksen, *Polymer Degradation and Stability* **2012**, 97, 893–904.
- [11] S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* **1969**, 7, 287–292.
- [12] M. Kobayashi, Y. Tang, T. Teiji, S. Inoue, *Die Makromolekulare Chemie* **1973**, 169, 69–81.

- [13] W. Kuran, J. Pasykiewicz, Stanisław Skupińska, *Die Makromolekulare Chemie* **1976**, 177, 1283–1292.
- [14] K. Soga, I. Eikichi, I. Hattori, *Polymer Journal* **1981**, 13, 407–410.
- [15] G. Schmid, *Angewandte Chemie* **1936**, 49, 117–127.
- [16] A. M. Basedow, K. Ebert, *Die Makromolekulare Chemie* **1975**, 176, 745–757.
- [17] D. Manschede, *Gerthsen Physik*, Springer-Lehrbuch, **2010**.
- [18] J. A. Odell, A. Keller, Y. Rabin, *The Journal of Chemical Physics* **1988**, 88, 4022–4028.
- [19] A. Grönroos, P. Pirkonen, J. Heikkinen, J. Ihalainen, H. Mursunen, H. Sekki, *Ultrasonics sonochemistry* **2001**, 8, 259–264.
- [20] M. T. Taghizadeh, A. Mehrdad, *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 96, 2373–2376.
- [21] A. Einstein, *Annalen der Physik* **1906**, 324, 289–306.
- [22] A. Einstein, *Annalen der Physik* **1911**, 339, 591–592.
- [23] W. Kuhn, F. Grün, *Kolloid Zeitschrift* **1942**, 101, 248–271.
- [24] W.-M. Kulicke, C. Clasen, *Viscosimetry of Polymers and Polyelectrolytes*, Springer Verlag, Berlin, **2004**.
- [25] E. O. Kraemer, G. R. Sears, *Journal of Rheology* **1930**, 231–239.
- [26] M. L. Huggins, *Journal of the American Chemical Society* **1942**, 64, 2716–2718.
- [27] D. J. Streeter, R. F. Boyer, *Industrial & Engineering Chemistry* **1951**, 43, 1790–1797.
- [28] R. Pamies, J. G. Hernández Cifre, M. del Carmen López Martínez, J. García de la Torre, *Colloid and Polymer Science* **2008**, 286, 1223–1231.

- [29] S. Mori, H. G. Barth, *Size Exclusion Chromatography*, Springer Verlag, Berlin, **1999**.
- [30] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, Eds., *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, New York, **1999**.
- [31] J. Rayleigh, J. W. Strutt, *Philosophical Magazine* **1899**, 47, 246–251.
- [32] P. Debye, *The Journal of Chemical Physics* **1959**, 31, 680–687.
- [33] G. Mie, *Annalen der Physik* **1908**, 25, 377–445.
- [34] P. J. Flory, *Angewandte Chemie* **1975**, 87, 787–797.
- [35] T. C. I. Fox, P. J. Flory, *Journal of the American Chemical Society* **1951**, 75, 1904–1908.
- [36] K. Nasirzadeh, R. Neueder, W. Kunz, *Journal of Chemical & Engineering Data* **2005**, 50, 26–28.
- [37] W.-M. Kulicke, *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*, Hüthig & Wepf, Basel, Heidelberg, New York, **1986**.
- [38] T. Schweizer, *Rheologica Acta* **2002**, 41, 337–344.
- [39] E. Borchardt, Korrelation Rheo-mechanischer und Rheo-optischer Materialfunktionen Wässriger Polymersysteme, **2010**.
- [40] W. P. Cox, E. H. Merz, *Journal of Polymer Science* **1958**, 28, 619–622.
- [41] W.-M. Kulicke, R. S. Porter, **1980**, 19, 601–605.
- [42] H. M. Laun, *Journal of Rheology* **1986**, 30.
- [43] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *Journal of the American Chemical Society* **1955**, 77, 3701–3707.
- [44] F. N. Cogswell, *Polymer Melt Rheology: A Guide for Industrial Practice*, Crc Press, **1996**.

- [45] G. A. Luinstra, E. Borchardt, *Advances in Polymer Science* **2012**, 245, 29–48.
- [46] G. A. Luinstra, G. R. Haas, F. Molnar, V. Bernhart, R. Eberhardt, B. Rieger, *Chemistry - A European Journal* **2005**, 11, 6298–314.
- [47] W. W. Graessley, *Advances in Polymer Science* **1974**, 16, 1–179.
- [48] M. F. Lai, J. Li, J. J. Liu, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2005**, 82, 293–298.
- [49] P. Lomellini, *Polymer* **1992**, 33, 4983–4989.
- [50] A. Eckstein, J. Suhm, C. Friedrich, R.-D. Maier, J. Sassmannshausen, M. Bochmann, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **1998**, 31, 1335–1340.
- [51] D. J. Plazek, *Polymer Journal* **1980**, 12, 43–53.
- [52] L. J. Fetters, D. J. Lohse, S. T. Milner, W. W. Graessley, *Macromolecules* **1999**, 32, 6847–6851.
- [53] W.-M. Kulicke, *Die Makromolekulare Chemie* **1979**, 180, 543–549.
- [54] G. R. Zeichner, C. W. Macosko, *SPE ANTEC Tech. Papers* **1982**, 28, 79–81.
- [55] W.-M. Kulicke, R. Kniewske, *Rheologica Acta* **1984**, 23, 75–83.
- [56] K. Yasuda, R. C. Armstrong, R. E. Cohen, *Rheologica Acta* **1981**, 20, 163–178.
- [57] M. Gahleitner, R. Sobczak, *Kunststoffe* **1989**, 79, 1213–1216.
- [58] G. C. Berry, T. G. Fox, *Advances in Polymer Science* **1968**, 5, 261–357.
- [59] M. Doi, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1981**, 19, 265–273.
- [60] M. Doi, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1983**, 21, 667–684.
- [61] *Gesetz zum Schutz vor Gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz - ChemG)*, **2013**.

[62] *Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV) vom 26. November 2010 (BGBl. I S 1643) Geändert durch Artikel 2 des Gesetzes vom 28. Juli 2011 (BGBl. I S 1622), durch Artikel 2 der Verordnung vom 24. April 2013 (BGB), 2013.*

## 9 Abkürzungsverzeichnis

|                   |   |
|-------------------|---|
| $a$               | Exponent der $[\eta]$ -M-Beziehung (Formfaktor)                       |
| $a_T$             | Verschiebungsfaktor   |
| $A_2$             | zweiter Virialkoeffizient   |
| $b$               | Übergangsparameter des modifizierten CARREAU-Modell                   |
| $c$               | Konzentration   |
| $c^*$             | kritische Konzentration   |
| $d_{\text{äqui}}$ | Knäueldurchmesser   |
| $dn/dc$           | Brechungsindexinkrement   |
| $dRI$             | Konzentrationsdetektor (Differential Refraktometer)                   |
| $E_a$             | Fließaktivierungsenergie  |
| $f_G$             | Freier Volumenbruch am Glasübergang                                   |
| $f_T$             | Freier Volumenbruch   |
| $G$               | Elastizitätsmodul   |
| $G^*$             | komplexes Schubmodul  |
| $G'$              | Speichermodul   |
| $G''$             | Verlustmodul  |
| $I$               | Intensität  |
| $I_\theta$        | Streulichtintensität am Beobachtungswinkel $\theta$                   |
| $K^*$             | Optische Konstante  |
| $k_H$             | HUGGINS-Konstante   |
| $k_K$             | KRAEMER-Konstante   |
| $k_\eta$          | Koeffizient der $[\eta]$ -M-Beziehung                                 |
| $k_{R_G}$         | Koeffizient der $R_G$ -M-Beziehung                                    |
| $m$               | Masse   |
| $M$               | Molmasse  |
| $M_c$             | Kritische Molmasse  |
| $M_e$             | Verhakungsmolmasse  |
| $M_{[\eta]}$      | viskositätsmittlere Molmasse  |
| $M_n$             | zahlenmittlere Molmasse   |
| $M_w$             | gewichtsmittlere Molmasse   |
| <i>MALLS</i>      | Vielwinkellichtstreuung ( <i>multi angle laser light scattering</i> ) |
| $N_1, N_2$        | Erste und zweite Normalspannungsdifferenz                             |

|            |  |
|------------|--|
| $N_A$      | Avogadro-Zahl  |
| $n$        | Fließkurvensteigung im pseudoplastischen Bereich                               |
| $n_0$      | Brechungsindex des Lösungsmittels  |
| $NMR$      | kernmagnetische Resonanzspektroskopie<br>( <i>nuclear magnetic resonance</i> ) |
| $p$        | Packungslänge  |
| $P_\theta$ | Partikelstreuungsfunktion  |
| $PDI$      | Polydispersität  |
| $q$        | Streuvektor  |
| $R$        | allgemeine Gaskonstante  |
| $R_G$      | Trägheitsradius  |
| $R_\theta$ | reduzierte Streulichtintensität  |
| $r$        | Abstand zum Detektor   |
| $SAOS$     | Oszillationsexperiment ( <i>small amplitude oscillatory shear</i> )            |
| $SEC$      | Größenausschlusschromatographie<br>(Size Exclusion Chromatography)             |
| $V_S$      | Streuolumen  |

### Griechische Symbole

|                       |  |
|-----------------------|--|
| $\alpha$              | Polarisierbarkeit                          |
| $\alpha_f$            | Volumenausdehnungskoeffizient              |
| $\gamma$              | Deformation                                |
| $\gamma_0$            | maximale Deformationsamplitude             |
| $\dot{\gamma}$        | Schergeschwindigkeit                       |
| $\dot{\gamma}_{krit}$ | Kritische Schergeschwindigkeit             |
| $\delta$              | Phasendifferenz                            |
| $\tan \delta$         | Verlustfaktor                              |
| $\eta$                | Scherviskosität                            |
| $[\eta]$              | Staudinger-Index                           |
| $ \eta^* $            | Betrag der komplexen Schwingungsviskosität |
| $\eta^*$              | Komplexe Schwingungsviskosität             |

|                  |   |
|------------------|---|
| $\eta_0$         | Ruhescherviskosität   |
| $\eta_{LM}$      | Viskosität des Lösungsmittels   |
| $\eta_{rel}$     | relative Viskosität   |
| $\eta_{sp}$      | spezifische Viskosität  |
| $\theta$         | Beobachtungswinkel  |
| $\lambda$        | Wellenlänge des Lichts  |
| $\lambda_0$      | Wellenlänge des Lichts im Vakuum  |
| $\lambda_0$      | längste Relaxationszeit   |
| $\nu$            | Exponent der $R_G$ -M-Beziehung   |
| $\rho$           | Dichte  |
| $\rho_{Polymer}$ | Dichte des Polymerknäuels in Lösung ohne die eingeschlossenen Lösungsmittelmoleküle |
| $\sigma$         | Schubspannung   |
| $\Phi$           | Volumenanteil   |
| $\Psi_1$         | Erster Normalspannungskoeffizient   |
| $\omega$         | Kreisfrequenz   |

**Veröffentlichungen**

---

- 11/2013 „Wood plastic composites from poly(propylene carbonate) and poplar wood flour – Mechanical, thermal and morphological properties“, European Polymer Journal, Volume 51, 167-176
- 01/2013 „Poly(propylencarbonat) aus Kohlendioxid: Herausforderungen für eine großtechnische Umsetzung“, Chemie Ingenieur Technik 2013, 85, 4, 437-446
- 08/2011 „Determination of the Material Properties of Poly(Propylene Carbonate)“, Vortrag im Rahmen der Second Summer School der Graduiertenschule *C<sub>1</sub>-Chemistry for Resource and Energy Management* (C<sub>1</sub>-REM) der Landesexzellenzinitiative Hamburg (LEXI), Handelskammer Hamburg
- 06/2011 „Material Properties of Poly(Propylene Carbonates)“, Advances in Polymer Science, Volume 245, 29-48
- 03/2010 „Determination of the Viscoelasticity of Aqueous Polysaccharide Solutions by Rheo-Mechanical and Rheo-Optical Methods“, 239<sup>th</sup> ACS National Meeting, San Francisco, CA, United States

Eidesstattliche Erklärung zu meiner Dissertation mit dem Titel:

**„Zur Rheologie und Lichtstreuung von Poly(propylencarbonat)“**

Sehr geehrte Damen und Herren,

hiermit erkläre ich, dass ich die beigefügte Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt wurden. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen habe ich als solche gekennzeichnet.

Ich versichere außerdem, dass ich die beigefügte Dissertation nur in diesem und keinem anderen Promotionsverfahren eingereicht habe und dass diesem Promotionsverfahren keine endgültig gescheiterten Promotionsverfahren vorausgegangen sind.

Endres Borchardt

Hamburg, den 19.05.2014