

Transparente PC/PMMA-Blends: Einfluss der Funktionalisierung auf optische, morphologische und mechanische Eigenschaften

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von

Tobias Bubmann, M.Sc.

aus

Coburg

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Volker Altstadt

Zweitgutachter: Prof. Dr. Martin Weber

Tag der mündlichen Prüfung: 14.06.2022

Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe

Universität Bayreuth

2022

„Wissenschaftler sollten niemals behaupten, dass etwas absolut wahr ist. Du solltest niemals Perfektion oder 100 Prozent beanspruchen, weil du nie dorthin gelangst.“

- *Jocelyn Bell Burnell (Radioastronomin)* -

Kurzfassung

Polycarbonat (PC) ist eines der meisteingesetzten Polymere. Dies liegt an der hohen Transparenz, Wärmeformbeständigkeit und hervorragenden Zähigkeit. Als Blend wird PC hauptsächlich mit strukturähnlichen (aromatischen) Kondensations- oder Copolymeren (wie z. B. ABS, ASA, PET oder PBT) als Blendpartner verwendet, da diese eine bessere Mischbarkeit aufweisen als aliphatische Olefin/Acrylat-Polymere (wie z. B. PE, PP oder auch Polymethylmethacrylat (PMMA)). PMMA ist aufgrund des Eigenschaftsprofils ein sehr guter Blendpartner zum Ausgleich der negativen Eigenschaften von PC (geringere Zugfestigkeit, Chemikalienbeständigkeit, schlechtere Kratzfestigkeit und leichteres Vergilben als PMMA). Hierdurch würde sich dessen Einsatzbereich deutlich erweitern. Jedoch verliert das Blend aus PC und PMMA durch die geringe Teilmischbarkeit die Transparenz, die Schlüsseleigenschaft beider Polymere.

Ziel der Arbeit war es transparente PC/PMMA-Blends durch dis- und kontinuierliche Reaktivextrusion unter Erhalt oder Verbesserung technisch relevanter (mechanischer und optischer) Eigenschaften herzustellen.

Hierzu wurden vor der eigentlichen Reaktivextrusion zwischen PC und PMMA Modelluntersuchungen durchgeführt. Es wurde der Einfluss von verschiedenen reaktiven Gruppen sowie Katalysatoren auf die Zielreaktion (d. h. die Reaktion zwischen den gewünschten reaktiven Gruppen von PC und PMMA) sowie mögliche Nebenreaktionen bestimmt, um im anschließenden Blendsystem optimale Bedingungen für eine erfolgreiche Kompatibilisierung und somit mögliche Transparenz zu erzielen. Diese konnte während der Compoundierung in einem diskontinuierlichen Prozess durch die Modifizierung von PC mit phenolischen Hydroxylgruppen (pOH) auf der einen Seite und der Glycidylmethacrylat (GMA)-Modifizierung von PMMA auf der anderen Seite, erreicht werden. Durch die Funktionalisierung kann eine Reaktion zwischen beiden Polymeren ermöglicht werden. Durch den passenden Katalysator konnte die sonst langsame Reaktion von pOH mit Epoxid (EP)-Gruppen deutlich beschleunigt werden. Die Blends erreichten dadurch Transmissionswerte nahe der Ausgangsmaterialien von PC und PMMA.

Die Transparenz ist hierbei allerdings stark abhängig von Umsatz und Menge des gebildeten Copolymers, was durch den GMA-Gehalt gesteuert wird. Hohe Mengen an Copolymer und ein steigender Vernetzungsgrad können zu einer Reduktion der Transmission führen. Die erzielte Transparenz war Resultat einer verbesserten Mischbarkeit und somit feineren tröpfchenförmigen Phasenstruktur einerseits und der Ausbildung eines Brechungsindexgradienten an der Grenzfläche beider Polymere andererseits. Der so entstandene diffuse Phasenübergang führt dazu, dass an der Phasengrenzfläche keine Lichtbrechung stattfindet (Mottenaugeneffekt). Es konnten zudem verbesserte mechanische Eigenschaften insbesondere bei der Biege- und Kratzfestigkeit der transparenten PC/PMMA Blends erzielt werden.

Für eine industrielle Umsetzung wurde die Reaktivextrusion erfolgreich auf einen kontinuierlichen Prozess übertragen. Es konnten bei Verweilzeiten von ca. 90 s genügend Copolymer sowie eine stabile Morphologie ausgebildet werden, sodass eine hohe Lichttransmission des PC/PMMA-Blends erreicht wurde. Die industrierelevanten Eigenschaften dieser Blends lagen ebenfalls über denen des unmodifizierten Blends als auch teils oberhalb der Ausgangsmaterialien.

Abstract

Polycarbonate (PC) is one of the most widely used polymers. This is due to its high transparency, heat resistance and excellent toughness. As a blend, PC is mainly used with structurally similar (aromatic) condensation or copolymers (such as ABS, ASA, PET or PBT) as blend partners, since these have better miscibility than aliphatic olefin/acrylate polymers (such as PE, PP or also polymethyl methacrylate (PMMA)). Due to its property profile, PMMA is a very good blend partner to compensate for the negative properties of PC (lower tensile strength, chemical resistance, poorer scratch resistance and easier yellowing than PMMA). This would significantly expand its range of application. However, the blend of PC and PMMA loses its transparency, the key property of both polymers, due to the less partial miscibility.

The aim of this work was to achieve transparent PC/PMMA-blends by dis- and continuous reactive extrusion while maintaining or improving technically relevant (mechanical and optical) properties.

For this purpose, model investigations were carried out between PC and PMMA prior to the actual reactive extrusion. The influence of various reactive groups and catalysts on the target reaction (i.e., the reaction between the desired reactive groups of PC and PMMA) as well as possible side reactions were determined in order to achieve optimum conditions for successful compatibility and thus possible transparency in the subsequent blend system. This could be achieved, during compounding in a discontinuous process, by modifying PC with phenolic hydroxyl groups (pOH) on one side and glycidyl methacrylate (GMA) modification of PMMA on the other. Functionalization can enable a reaction between the two polymers. By using the appropriate catalyst, the otherwise slow reaction of pOH with epoxy (EP) groups could be significantly accelerated. The blends thus achieved transmission values close to the starting materials of PC and PMMA.

However, the transparency is strongly dependent on the conversion and amount of the copolymer formed, which is controlled by the GMA content. High amounts of copolymer and an increasing degree of crosslinking can lead to a reduction in transmission. The transparency achieved was the result of improved miscibility and thus finer droplet-like phase structure on the one hand, and the formation of a refractive index gradient at the interface of both polymers on the other. The resulting diffuse phase transition means that no light refraction takes place at the phase interface (moth-eye effect). In addition, improved mechanical properties were achieved, particularly in the bending and scratch resistance of the transparent PC/PMMA blends.

Reactive extrusion was successfully transferred to a continuous process for industrial implementation. Sufficient copolymer as well as a stable morphology could be formed at residence times of approx. 90 s, so that a high light transmission of the PC/PMMA blend was achieved. The industrially relevant properties of these blends were also above those of the unmodified blend and in some cases above those of the starting materials.

Danksagung

Ganz herzlich möchte ich mich an dieser Stelle bei all jenen bedanken, die mich während meiner Studien- und Doktorandenzeit begleitet, unterstützt und zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben, auch denjenigen, die hier nicht explizit erwähnt werden.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Volker Altstädt für die Betreuung dieser Arbeit, für seine exzellente fachliche Unterstützung sowie die Möglichkeit das Thema PC/PMMA-Blends an seinem Lehrstuhl gestalten und weiterentwickeln zu können. Durch sein Vertrauen konnte ich eigenständig arbeiten. Die exzellenten Arbeitsbedingungen trugen hierzu besonders bei.

Bedanken möchte ich mich vor allem bei Prof. Dr. Martin Weber für die Übernahme des Korreferats.

Ganz herzlich möchte ich mich bei meinem Projektpartner der Firma Covestro Deutschland AG bedanken. Besonderer Dank gilt hier Herrn Dr. Andreas Seidel, seinen Kollegen und Mitarbeitern für die sehr gute fachliche Betreuung, die anregenden wissenschaftlichen Diskussionen und die Bereitstellung der Materialien sowie vieler Messungen und Analysen. Insbesondere gilt mein Dank den Covestromitarbeitern und -mitarbeiterinnen Frau Dr. Annabelle Bertin, Herrn Marcus De Wolf und Herrn Dr. Jan Heijl für die Synthese der maßgeschneiderten funktionalisierten Polycarbonate. Ohne diese Unterstützung wäre die Arbeit nicht möglich gewesen.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Polymere Werkstoffe, insbesondere den technischen Mitarbeitern Ute Kuhn, Annika Pfaffenberger, Sebastian Gröschel, Andreas Mainz und Alexander Brückner danke ich für die Unterstützung und die konstruktiven Anregungen im Rahmen der praktischen Arbeiten und Charakterisierungen. Ein Dank gilt auch der Arbeitsgruppe „Funktionelle Thermoplaste“, in der ich mich immer sehr wohl gefühlt habe. Meinen Bürokolleginnen und -kollegen Stefan Mörl, Stefanie Bärwinkel, Alper Aksit und Michael Hoffmann für die angenehme Zeit während der Arbeit. Den Kolleginnen und Kollegen Christoph Callsen, Michaela und Stefan Mörl, Teresa Menzel, Julia Utz sowie Alper Aksit gilt ein zusätzlicher Dank für die zahlreichen konstruktiven Diskussionen.

Zudem möchte ich mich für die Nutzung der Geräte im Keylab „Small Scale Polymer Processing“ des Bayerischen Polymerinstituts an der Universität Bayreuth bedanken. Mein Dank gilt hier besonders Dr. Reiner Giesa für die Einarbeitung in die Geräte und stetige Hilfe bei Fragen und Problemen.

Danke auch an Rika Schneider, Lisa Leitner und Simon Neumann vom Lehrstuhl Makromolekulare Chemie II von Prof. Dr. Greiner an der Universität Bayreuth. Sie halfen mir bei den GPC- und NMR-Messungen.

Bedanken möchte ich mich auch bei den studentischen Hilfskräften der Arbeitsgruppe Thermoplaste, insbesondere bei Meike Kuhn und Niko Krebs.

Für die Ablenkung und Aufmunterung bedanke ich mich bei all meinen Freunden. Besonders sind hier Dominik, Elke und Moritz Dörr, Nico Geis, Julia Petermann, Laura Schwinger, Fabian Hübner, Christian Brütting, Justus Kuhnigk und Michael Hoffmann zu nennen. Ich bin froh euch während meines Studiums und der Arbeit am Lehrstuhl kennengelernt zu haben. Es sind sehr gute und enge Freundschaften daraus entstanden.

Zuletzt möchte ich mich ganz besonders bei meinen Eltern und meiner ganzen Familie bedanken. Ohne ihre bewundernswerte Unterstützung und stetige Hilfe während meiner Zeit als Student und Doktorand wären der bisherige Weg und diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	II
Danksagung	III
Inhaltsverzeichnis	V
Wiederkehrende Abkürzungen	VIII
Formelzeichen	X
1 Einleitung und Motivation	1
2 Grundlagen und Stand der Forschung	4
2.1 Mischbarkeit von Polymeren	4
2.1.1 Thermodynamische Zusammenhänge	4
2.1.2 Phasenverhalten	6
2.1.3 Grenzflächentheorie.....	8
2.1.4 Bestimmung und Einflussnahme auf die Mischbarkeit	11
2.1.5 Mischbarkeit von nicht kompatibilisierten PC/PMMA-Blends.....	13
2.2 Morphologie von Polymerblends	17
2.2.1 Morphologieausbildung bei Polymerblends	18
2.2.2 Modell der Morphologieentwicklung nach Scott und Macosko	19
2.2.3 Physikalische Prozesse bei der Morphologieausbildung	20
2.2.4 Einfluss der Morphologie auf das mechanische Verhalten	24
2.2.5 Morphologie nicht kompatibilisierter PC/PMMA-Blends.....	25
2.3 Kompatibilisierung von Polymerblends.....	26
2.3.1 Einfluss auf Mischbarkeit, Phasengrenzfläche und Morphologie.....	27
2.3.2 Physikalische Kompatibilisierung	29
2.3.3 Reaktive Kompatibilisierung.....	34
2.3.4 Beurteilung der bisherigen Kompatibilisierungsstrategien	41
3 Zielsetzung und Struktur der Arbeit	43
4 Materialien	46
4.1 Polymere	46
4.1.1 Polycarbonat (PC).....	46
4.1.2 Polymethylmethacrylat (PMMA).....	47
4.1.3 Modifiziertes Styrol-Acrylnitril (SAN)	48
4.2 Niedermolekulare Substanzen für die kinetische Modellstudie	49

4.3	Katalysatoren.....	50
5	Experimentelle Methoden	52
5.1	Herstellung der Blends	52
5.1.1	Herstellung der Pulvermischungen	52
5.1.2	Compoundierung der Materialien.....	52
5.1.3	Herstellung der Probekörper.....	54
5.2	Charakterisierung	56
5.2.1	Thermische und thermomechanische Charakterisierung	56
5.2.2	Optische und morphologische Charakterisierung	58
5.2.3	Mechanische Charakterisierung	58
5.2.4	Analytische Charakterisierung	59
6	Ergebnisse und Diskussion.....	62
6.1	Einfluss des M_w von PC und PMMA auf die Mischbarkeit.....	62
6.1.1	Einfluss auf die Transparenz	63
6.1.2	Einfluss auf die Morphologie.....	65
6.1.3	Einfluss auf die Glasübergangstemperatur.....	68
6.1.4	Zusammenfassung Kapitel 6.1	70
6.2	Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit von EP-Gruppen mittels Modellreaktionen	71
6.2.1	Reaktivität von EP mit pOH	71
6.2.2	Reaktivität verschiedener OH- und COOH-Gruppen	74
6.2.3	Einfluss von Katalysatoren auf Reaktionsgeschwindigkeit, Umsatz und mögliche Nebenreaktionen.....	77
6.2.4	Zusammenfassung Kapitel 6.2	84
6.3	Einfluss des Katalysators und der Modifikation von PC und PMMA im diskontinuierlichen Extrusionsprozess.....	85
6.3.1	Eigenschaften der verwendeten Ausgangsmaterialien.....	85
6.3.2	Blends aus PC/PMMA und PC ^(OH) /PMMA ohne/mit Katalysator	88
6.3.3	Blends aus PC/PMMA ^(GMA) ohne/mit Katalysator.....	91
6.3.4	Blends aus PC ^(OH) /PMMA ^(GMA) ohne/mit Katalysator	100
6.3.5	Zusammenfassung Kapitel 6.3	119
6.4	Übertragung der Reaktivextrusion auf den kontinuierlichen Prozess.....	122
6.4.1	Optische und Morphologische Eigenschaften.....	122
6.4.2	Untersuchung der Copolymerbildung	127
6.4.3	Mechanische Eigenschaften	128

6.4.4 Zusammenfassung Kapitel 6.4	134
7 Zusammenfassung	135
8 Summary.....	138
9 Ausblick.....	141
10 Anhang.....	143
11 Literaturverzeichnis.....	148
Lebenslauf	170
Publikationen.....	171

Wiederkehrende Abkürzungen

-g-, -co-	-graft-, -Copolymer-
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
aCOOH	Aliphatische Carboxylgruppe
aOH	Aliphatische Hydroxylgruppe
ASA	Acrylnitril-Styrol-Acrylat
DBS	Dodecylbenzolsulfonsäure
DMTA	Dynamisch-mechanisch-thermische Analyse
DSC	Differenzkalorimetrie (<i>engl. differential scanning calorimetry</i>)
E-MA-GMA	Ethylen-Methylacrylat-Glycidylmethacrylat
EP	Epoxid
ETPB	Ethyl-triphenylphosphoniumbromid
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
Gew.-%	Gewichtsprozent
GMA	Glycidylmethacrylat
GPC	Gelpermeationschromatographie
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (<i>engl. high performance liquid chromatography</i>)
LCST/UCST	Untere bzw. obere kritische Lösungstemperatur (<i>engl. lower/ upper critical solution temperature</i>)
LM	Lösemittel
MC	Mikrocompounder
M _n	Zahlenmittleres Molekulargewicht
M _w	Gewichtsmittleres Molekulargewicht
n. m.	Nicht messbar
NH ₂	Amingruppe
NMR	Magnetische Kernspinresonanz (<i>engl. nuclear magnetic resonance</i>)
P11	Process 11
PA	Polyamid
PBT	Polybutylenterephthalat
PC	Polycarbonat
pCOOH	Phenolische Carboxylgruppe
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PLLA	Poly(L)-Lactid (<i>engl. polylactid acid</i>)
PMMA	Polymethylmethacrylat
pOH	Phenolische Hydroxylgruppe
PP	Polypropylen

PPE	Polyphenylenether
Prim. aOH	Primäre aliphatische Hydroxylgruppe
p-TSS	P-Toluolsulfonsäure-Monohydrat
PVDF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RuO ₄	Rutheniumtetraoxid
SAG	Styrol-Acrylnitril-Glycidylmethacrylat
SAN	Styrol-Acrylnitril
Sek. aOH	Sekundäre aliphatische Hydroxylgruppe
Syn	Syndiotaktisch
TBATPB	Tetrabutylammoniumtetraphenylborat
TBPA	Tetrabutylphosphoniumacetat
TEAB	Tetraethylammoniumbromid
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
Tert. aOH	Tertiäre aliphatische Hydroxylgruppe
T _g	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TiCl ₄	Titantetrachlorid
U/min	Umdrehungen pro Minute
VV	Verträglichkeitsvermittler
VZ	Verweilzeit
Zirc.ac.ac.	Zirconiumacetylacetonat

Formelzeichen

$ \eta^* $	Komplexe Viskosität
Δl_∞	Grenzflächendicke
a_1	Achse
a_2	Orthogonale Achse zu a_1
$\dot{\gamma}$	Deformationsrate
ΔG_m	Freie Mischungsenthalpie
ΔH_m	Mischungsenthalpie
ΔS_m	Mischungsentropie
Ca	Kapillarzahl
Ca*	komplexe Kapillarzahl
Ca_{cr}	Kritische Kapillarzahl
d	Tröpfchendurchmesser
D	Verformbarkeitsparameter
E	Zugmodul
E_f	Biegemodul
F	Axiale Kraft
k	Boltzmannkonstante
MPa	Megapascal
n	Brechungsindex
P	Polymerisationsgrad
p	Druck
R	Gaskonstante
w	Massenanteil der Polymere A und B
x/b	Reduzierte Distanz quer zur Grenzfläche
$\varepsilon_B, \varepsilon_{fB}$	Bruchdehnung unter Zug/Biegung
η_d, η_m	Viskosität der dispersen Phase (d) bzw. der Matrix (m)
λ	Viskositätsverhältnisse zweier Polymere
ρ	Zusammensetzung von Polymer A oder B
σ_f	Zugspannung
σ_{fm}	Biegespannung
v_∞	Grenzflächenspannung
ϕ	Volumenfraktion
$\chi_{A,B}$	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter von Polymer A oder B

1 Einleitung und Motivation

Polymermischungen (*engl. polymer blends*) haben sich in den letzten Jahren zu einem der wichtigsten Bereiche in der Polymerwissenschaft mit stark kommerziellem Nutzen etabliert [1–3] und machen fast ein Drittel des gesamten Polymerverbrauchs aus [4]. Grund ist die Änderung des Forschungs- und technischen Entwicklungsschwerpunkts: Weg von der Synthese neuartiger Polymere hin zur Mischung von etablierten Polymeren [5]. Durch Kombination kommerzieller Polymere zu Blendsystemen, werden Forschungskosten und -zeiten, verglichen zur Monomer- und Polymerentwicklung, stark reduziert [2,6,7]. Die immer komplexeren Herausforderungen vieler technischer Anwendungen lassen sich durch die Kombination der Eigenschaften passender Polymere lösen.

Marktanalysen aus den Jahren 2015 - 2019 zeigen, dass der Markt für Polymerblends hauptsächlich von Blends auf Basis von Polycarbonat (PC) dominiert wird [8]. PC wird aufgrund der exzellenten Wärmeformbeständigkeit, guten Schlagzähigkeit, Flammwidrigkeit und Transparenz eingesetzt [9,10]. Von 2019 an wird für PC-Blends ein weiteres Wachstum von 5,1 % erwartet, was bis 2025 einem Umsatz von 2,3 Milliarden US-Dollar entspricht [11]. Besondere Anwendung finden PC-basierte Blendsysteme im Automobil- und Elektronikbereich [2].

Auffällig ist, dass in kommerziellen PC-Blends hauptsächlich **aromatische** Kondensations- oder Copolymere als Blendpartner eingesetzt werden. Hier sind besonders PC/Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) bzw. PC/Styrol-Acrylnitril (SAN) (Bayblend™, Cycloy™ Pulse™ oder Iupilon™), PC/Acrylnitril-Styrol-Acrylat (ASA) (Terblend S®, Geloy® oder Astoloy™) oder PC/Polybutylenterephthalat (PBT) bzw. PC/Polyethylenterephthalat (PET) (Makroblend®, Xenoy® oder Romiloy®) zu nennen. PC-Blends mit **aliphatischen** Olefin/Acrylat-Polymeren, wie z. B. Polypropylen (PP), Polyethylen (PE) oder auch Polymethylmethacrylat (PMMA) (opake Produkte (sehr geringe Lichttransmission) wie CyRex® 300 oder Iupilon® MB6001U), sind kommerziell nicht oder nur in geringem Umfang verfügbar.

Der Grund hierfür ist die große allgemeine technische Herausforderung bei der Entwicklung solcher Blendsysteme: Eine häufig auftretende Nicht- oder Teilmischbarkeit der Polymere. Diese führt aufgrund der geringen Phasenanbindung zu einer teils starken Verschlechterung der Endigenschaften verglichen mit den reinen Polymeren. Durch eine gezielte Verbesserung der Mischbarkeit (Kompatibilisierung) kann diese Verschlechterung jedoch vermieden werden.

Allerdings ist eine Kompatibilisierung von aromatischem PC mit **aliphatischen** Olefin/Acrylat-Polymeren schwierig zu erzielen. Zum einen weisen solche Polymere im Vergleich zu Kondensationspolymeren Molekülstrukturen auf, die aufgrund der starken Polaritätsunterschiede eine Mischbarkeit teils stark behindern. Zum anderen besitzen diese Polymere im Gegensatz zu den Kondensationspolymeren herstellungsbedingt oft keine funktionellen Gruppen, wodurch eine Kompatibilisierung durch Reaktion dieser Gruppen oder zwischenmolekulare Wechselwirkungen nicht möglich ist. Obgleich die Verbesserung der Mischbarkeit solcher Blendsysteme eine Herausforderung darstellt, sind diese dennoch von großem technischem und wissenschaftlichem Interesse.

Aufgrund der steigenden Anforderungen, besonders im Automobilbereich (Instrumententafelträger, Zierblenden oder in automobilen Karosserieanwendungen) kommen die traditionellen transparenten Thermoplaste PC und PMMA aufgrund ihrer Nachteile an anwendungstechnische Grenzen. PC weist gegenüber PMMA eine höhere Duktilität und Wärmeformbeständigkeit auf, wohingegen PMMA gegenüber PC eine höhere Zugfestigkeit sowie bessere Kratzfestigkeit, höhere UV-Resistenz und bessere Chemikalienbeständigkeit besitzt. Die Materialpreise beider Polymere liegen nach der aktuellen Marktsituation (Stand September 2021) bei Bezug industriell relevanter Mengen bei ca. 3 €/kg. Eine Kombination beider Polymere wäre somit von Interesse, um negative Eigenschaften des jeweils anderen Polymers aufzuheben. Besonders interessant wäre das Erreichen eines transparenten PC/PMMA-Blends, was jedoch aufgrund der Teilmischbarkeit schwierig umzusetzen ist.

Es stellt sich daher die Frage, ob durch gezielte Kompatibilisierung ein PC/PMMA-Blend generiert werden kann, welches transparent oder zumindest durchleuchtbar ist, in dem aber gleichzeitig die positiven Eigenschaften des PC (Schlagzähigkeit, Wärmeformbeständigkeit) erhalten und die Nachteile (Kratzfestigkeit) verbessert werden können. Als eine mögliche Methode wird in der Literatur die Umesterung genannt, um transparente PC/PMMA-Blends zu erzielen (siehe Kapitel 2.3) [12]. Hierbei wird unter Verwendung eines Katalysators eine Reaktion zwischen PC und PMMA erzwungen, wodurch ein Copolymer gebildet wird, welches als Verträglichkeitsvermittler (VV) dient. Als unerwünschter Nebeneffekt ist ein teils starker Abbau des gewichtsmittleren Molekulargewichts (M_w) zu beobachten, was einen negativen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat [13]. Eine andere Methode wurde von Shimizu *et al.* entwickelt [14,15]. Ein transparentes PC/PMMA-Blend wurde hierbei mittels eines speziellen

selbstkonstruierten Doppelschneckenextruders erreicht, welcher sehr hohe Scherraten (bis zu 1650 s^{-1}) erzeugt. Dies ermöglicht eine feine Morphologie, jedoch stellt sich die Frage der Stabilität dieser Morphologie bei der Weiterverarbeitung bspw. durch Spritzguss.

Der Einsatz von funktionellen Gruppen und der damit möglichen Bildung eines Copolymers durch chemische Kopplung zweier Polymere in der Schmelze als VV ist sowohl wissenschaftlich als auch industriell eine vielversprechende Methode zur Kompatibilisierung und bereits bei anderen Blendsystemen etabliert. Jedoch nicht so bei PC/PMMA.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es durch Verwendung der Reaktivextrusion transparente PC/PMMA-Blends herzustellen. Dies soll durch eine Reaktion von mit funktionellen Gruppen modifiziertem PC und PMMA, ggf. in Anwesenheit eines Katalysators, erfolgen sowie unter Beibehalt oder Verbesserung industriell-relevanter optischer und mechanischer Eigenschaften (Tabelle 1-1). In Abbildung 1-1 ist die Fragestellung dieser Arbeit grafisch dargestellt.

Tabelle 1-1: Industriell-relevante Eigenschaften von PC und PMMA.

Industriell-relevante Eigenschaften	PC	PMMA
Bleistifhärte (nach ASTM D 3363-92a)	HB ^[16]	5H ^[16]
Zugmodul (nach ISO 527-1/-2)	2350 MPa ^[17]	3300 MPa ^[18]
Bruchdehnung (nach ISO 527-1/-2)	> 50 % ^[17]	5,5 % ^[18]
Charpy-Schlagzähigkeit, +23 °C (nach ISO 179/1eU)	Ohne Bruch	20 kJ/m ² ^[18]
Vicat-Erweichungstemperatur, 50 °C/h 50 N (nach ISO 306)	145 °C ^[17]	108 °C ^[18]
Transmission (nach ISO 13468-1, -2)	90 % ^[17]	92 % ^[18]

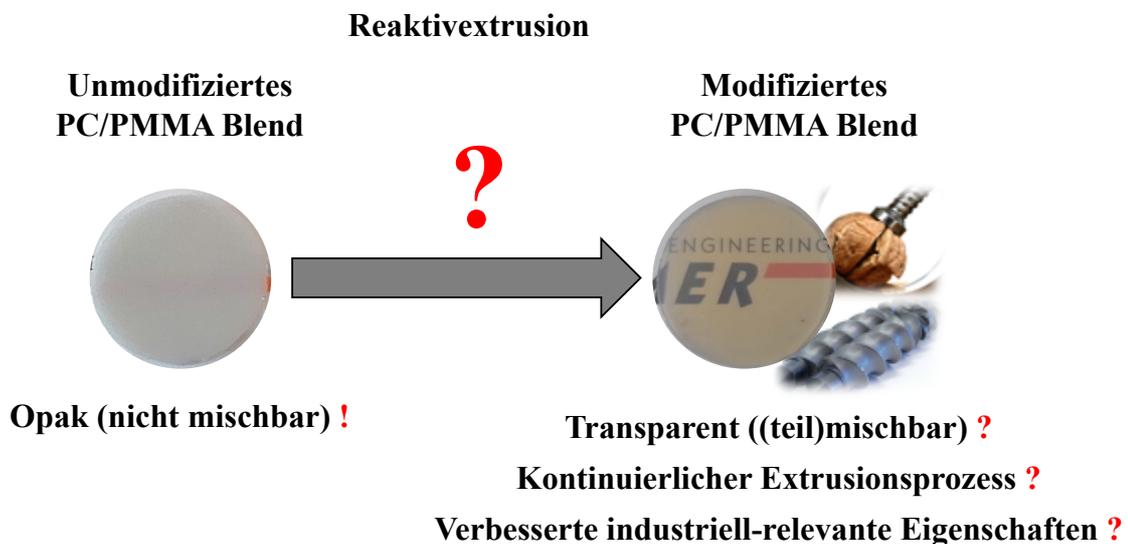


Abbildung 1-1: Grafische Darstellung der Motivation und Ziele der Arbeit.

2 Grundlagen und Stand der Forschung

In diesem Kapitel sollen die für diese Arbeit relevanten wissenschaftlichen Grundlagen der Polymerblends erläutert werden. Dies beinhaltet die drei Themengebiete Mischbarkeit, Morphologie und Kompatibilisierung. Zu jedem Kapitel wird zu Beginn die allgemeine Theorie hinter dem jeweiligen Gebiet kurz erläutert und anschließend auf das für diese Arbeit relevante PC/PMMA-Blendsystem übertragen. Ein Schwerpunkt wird dabei auf die Thematik „chemische/reaktive Kompatibilisierung“ mit dem Fokus „Reaktivextrusion“ gelegt. Eine ausführliche Beschreibung der Grundlagen bezüglich der Polymerblends kann in entsprechender Fachliteratur nachgelesen werden [4,19–21].

2.1 Mischbarkeit von Polymeren

Theoretisch ist das Mischen von Polymeren eine sehr effektive und kostengünstige Methode zur Entwicklung neuartiger Materialien. Allerdings hat sich gezeigt, dass ein einfaches Kombinieren zweier Polymere im Vergleich zu den Einzelkomponenten meist zu Materialien mit verschlechterten Eigenschaften führt.[20] So sind die meisten Polymere nicht mischbar oder nur bei bestimmten Zusammensetzungen und Bedingungen teilmischbar (d. h. phasensepariert bzw. opak). Durch eine schlechte Mischbarkeit und der daraus resultierenden schwachen Phasenhäsion an der Grenzfläche zwischen den Phasen, weisen nicht mischbare Blends meist schlechtere Eigenschaften auf als die Blendkomponenten selbst [22]. Komplett mischbare Polymerblends (d. h. einphasig oder transparent) sind eher die Ausnahme. Im Folgenden sollen die Grundlagen der Mischbarkeit in Hinblick auf Thermodynamik, Grenzfläche und Phasenverhalten dargestellt werden. Anschließend wird auf die Bestimmung sowie die Einflussfaktoren auf die Mischbarkeit eingegangen und abschließend ein Blick auf die Mischbarkeit von PC/PMMA-Blendsystemen geworfen.

2.1.1 Thermodynamische Zusammenhänge

Unter thermodynamischen Aspekten ist Mischbarkeit gleichbedeutend mit der thermodynamischen Löslichkeit. Es handelt sich dabei um eine Funktion der chemischen Struktur der Polymere und der thermodynamischen Größen wie Temperatur T , Druck p und Zusammensetzung des Blends [23]. Für die Beschreibung des Phasenverhaltens von Polymerblends kann die freie Mischungsenergie ΔG_m herangezogen werden [24]. Diese wird durch die Mischungsenthalpie ΔH_m und -entropie ΔS_m bei einer Temperatur bestimmt (Gleichung 2.1) [25]:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.1)$$

Es ergeben sich bei einer negativen freien Mischungsenergie folgende Ausdrücke:

Im Falle eines nicht mischbaren Systems ist die freie Mischungsenergie positiv, wodurch für ΔG_m gilt (Gleichung 2.2):

$$\Delta G_m > 0 \quad (2.2)$$

Bei teilmischbaren Systemen ist die freie Mischungsenergie aufgrund negativer Mischungsenthalpie kleiner als null. Des Weiteren muss die zweite Ableitung der freien Mischungsenergie nach T und p positiv sein (Gleichung 2.3):

$$\Delta G_m > 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi^2} \right)_{T,p} < 0 \quad (2.3)$$

Dabei ist ϕ die Volumenfraktion der jeweiligen Komponenten. Für komplett mischbare Systeme gelten die folgenden Ausdrücke (Gleichung 2.4):

$$\Delta G_m < 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi^2} \right)_{T,p} > 0 \quad (2.4)$$

Teil- oder mischbare Polymerblends benötigen untereinander spezifische Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken, Dipol-Dipol, Ionen-Dipol oder Ladungstransfer [4]. Für die Beschreibung von Polymer/Polymer-Mischungen liefert die Flory-Huggins-Theorie das Grundgerüst um die Mischbarkeit zu erklären [24,26,27]. Diese Theorie beruht auf der in Gleichung 2.1 eingeführten ΔG_m , abgeleitet von der Gittertheorie. Dabei werden die entropischen Anteile, verursacht durch die Konfiguration der Polymerketten, sowie enthalpischen Anteile aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den Polymeren kombiniert [28]. Flory und Huggins postulierten mit Hilfe der Gittertheorie folgenden Ausdruck (Gleichung 2.5) für die freie Mischungsenergie:

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \chi_{AB} \phi_A \phi_B + \frac{\phi_A}{P_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{P_B} \ln \phi_B \quad (2.5)$$

Dabei ist R die Gaskonstante, χ_{AB} der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter, ϕ_A , ϕ_B , P_A und P_B der Volumenanteil bzw. der Polymerisationsgrad der Polymere A und B.

Der erste Term beschreibt die Änderung der Enthalpie bei der Mischung zweier verschiedener Polymere A und B. Die letzten beiden Terme stellen die Mischungsentropie zweier

Langkettenmoleküle dar und sind immer negativ. Da bei Polymeren meist ein großes M_w vorliegt, gehen die beiden Entropieterme gegen null und können in der Regel vernachlässigt werden. Somit hängt die Mischbarkeit hauptsächlich von ΔH_m ab, welche durch die Wechselwirkungsenergie B oder durch den Wechselwirkungsparameter χ_{AB} beschrieben wird. Die Bedingungen für Mischbarkeit ($\Delta G_m < 0$) können nur erfüllt werden, wenn χ_{AB} negativ ist und somit eine exotherme Mischung vorliegt [29]. Der χ_{AB} kann durch die sogenannten Löslichkeitsparameter δ der jeweiligen Polymere ermittelt werden. Je geringer die Differenz von δ_{AB} , desto geringer ist der resultierende χ_{AB} und desto höher die Wahrscheinlichkeit der Mischbarkeit.[30] In Tabelle 2-1 ist ein Vergleich der Löslichkeitsparameter von kommerziellen Polymeren zu PC gezeigt. Je größer die Differenz zu δ_{PC} desto geringer ist die Mischbarkeit.

Tabelle 2-1: Vergleich von Löslichkeitsparametern in Relation zu PC.

Polymer	δ (cal/cm^3) ^{1/2}	$\Delta\delta_{\text{zu PC}}$ (cal/cm^3) ^{1/2}
PC	10,1 ^[31]	-
PBT	10,3 ^[32]	0,2
SAN	9,9 ^[31]	0,2
PET	10,7 ^[32]	0,6
PMMA	9,1 ^[33]	1,0
PP	8,2 ^[32]	1,9
PE	7,9 ^[32]	2,2

Eine detaillierte Beschreibung der Flory-Huggins-Gleichung mit ausführlicher mathematischer Beschreibung kann in den angegebenen Quellen nachgelesen werden [20,24,26–30,34].

2.1.2 Phasenverhalten

In den meisten Fällen ist beim Mischen von Polymeren eine Phasentrennung zu beobachten. Auf Grundlage der thermodynamischen Zusammenhänge lässt sich mittels Gleichung 2.1 aus Kapitel 2.1.1 ein Phasendiagramm bei verschiedenen Temperaturen erstellen [35], welches spezifisch für jedes Polymer und Blendsystem ist und entsprechend in der Komplexität variieren kann [36]. Die Mischbarkeit ist dabei stark abhängig von der Temperatur und der Zusammensetzung [37]. Das Phasenverhalten wird durch drei Haupteffekte bestimmt: (1) den Wechselwirkungen zwischen den Polymeren, (2) dem freien Volumen-Effekt und (3) dem Größeneffekt [38]. Die Hauptmechanismen der Phasentrennung sind hierbei Keimbildung und Wachstum sowie spinodale Zersetzung [36]. Genauere Informationen zu diesen Mechanismen sind in [36]

zu finden. Für Zweikomponentenmischungen ist es möglich ein Phasendiagramm zu erstellen, welches eine untere oder obere kritische Lösungstemperatur (*engl. lower or upper critical solution temperature* (LCST oder UCST)) aufweisen kann. Unterhalb der UCST bzw. oberhalb der LCST ist ein Blendsystem zweiphasig. Wenn der Größeneffekt vernachlässigbar ist, tritt nur ein LCST-Verhalten auf. Die Phasentrennung bei hohen Temperaturen ist ein entropie-getriebener Prozess, während bei einer UCST ein ungünstiger Enthalpieeffekt zusammen mit einem Größeneffekt als treibende Kraft für die Phasentrennung wirkt [38]. In Abbildung 2-1 ist das UCST- und LCST-Verhalten graphisch mit den entsprechenden Beschreibungen dargestellt.

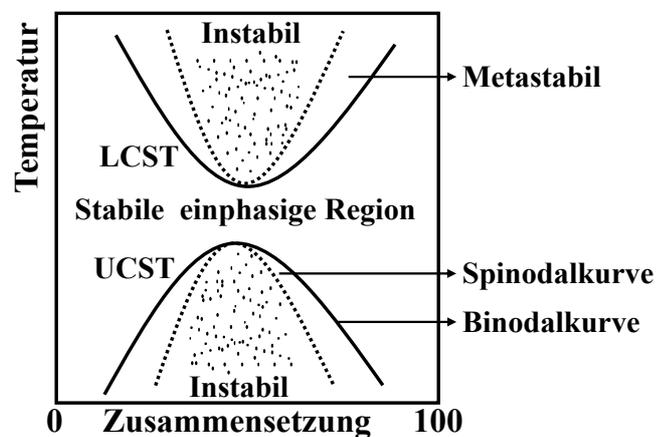


Abbildung 2-1: Temperatur-Zusammensetzungs-Phasendiagramm für ein binäres Blend mit Darstellung der verschiedenen Bereiche (in Anlehnung an [39]).

Ein Phasendiagramm eines Blends, welches ein LCST- oder UCST-Verhalten zeigt, weist drei spezifische Bereiche auf: (1) einen einphasigen mischbaren Bereich zwischen den beiden Binodalen oder oberhalb einer Binodalen, (2) die vier fragmentierten metastabilen Bereiche zwischen der Binodalen und Spinodalen und (3) die zweiphasig instabilen Bereiche (unmischbar) unterhalb bzw. oberhalb der Spinodalen [4]. In der Praxis ist das LCST-Verhalten häufiger anzutreffen, welches auch für das PC/PMMA-Blend gilt [40]. Die Phasentrennung erfolgt hierbei mit steigender Temperatur, da die intermolekularen Anziehungskräfte, die für das Mischungsverhalten verantwortlich sind, tendenziell verschwinden, wenn die innere Energie der Moleküle groß genug wird, um diese zu überwinden [25]. Aufgrund der in dieser Arbeit verwendeten PC/PMMA-Blends soll kurz genauer auf das LCST-Verhalten eingegangen werden. In den meisten Polymersystemen verbessert sich die Mischbarkeit der Komponenten mit abnehmender Temperatur und die Phasentrennung erfolgt durch Erwärmung (LCST).

Diese Temperatur entspricht einem Minimum auf der Koexistenzkurve. Es lassen sich demnach zwei Arten der LCST beschreiben. Der erste Typ der LCST, der häufiger vorkommt, ist charakteristisch für Blendsysteme, bei welchen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen auftreten, wodurch die Mischbarkeit verbessert wird [36]. Beim Erhitzen werden diese Bindungen durch thermische Bewegung gebrochen, wodurch die Mischbarkeit verschlechtert wird [36]. Der zweite Typ der LCST wird in Systemen beobachtet, deren Komponenten sich in ihrer chemischen Zusammensetzung ähneln, im M_w jedoch unterscheiden [41].

Neben dem Einfluss der reinen materialspezifischen Eigenschaften auf das Phasenverhalten, wird dieses auch durch auftretende Scherkräfte beeinflusst. Kammer [38] zeigte experimentell, dass Scherfließen die Phasenseparationstemperatur erhöht. Grund für die Phasenänderung ist die sogenannte gespeicherte elastische Energie. Eine negativ gespeicherte Energie bedeutet zusätzliche Anziehungskräfte zwischen verschiedenen Segmenten, wodurch sich der Bereich der Mischbarkeit vergrößert.

Genauere Informationen über das Phasenverhalten auf thermodynamischer Ebene können in den angegebenen Quellen nachgelesen werden [4,25,36].

2.1.3 Grenzflächentheorie

Die Struktur und der thermodynamische Zustand der Grenzfläche zwischen Polymeren spielen eine wesentliche Rolle, da die mechanischen Eigenschaften in mehrphasigen Polymersystemen besonders durch die Grenzflächenstruktur beeinflusst werden [36]. Der Grund hierfür ist einerseits, dass die Wechselwirkungen entlang der Grenzfläche auftreten und somit dort die treibende Kraft für Phasenseparation lokalisiert ist. Andererseits hängt das mechanische Verhalten stark von der Art der Grenzfläche ab und der Fähigkeit Spannungen von der einen zur anderen Phase weiterzuleiten [23]. Um Polymere Werkstoffe mit gezielten Eigenschaften zu erhalten, sind das Verständnis, der Aufbau sowie die Entstehung der Grenzfläche von großer Bedeutung.

Je nach Mischbarkeit bildet sich bei zwei Polymeren an der Grenzfläche eine Zwischenphase aus, in welcher sich Zusammensetzung, Struktur oder Eigenschaften von den reinen Komponenten teils stark unterscheiden können [4,36]. Hier tritt eine Diffusion der Makromoleküle der beiden Polymertypen auf, was zur Ausbildung dieser Zwischenphase führt.

Polymermischungen aus zwei nicht mischbaren Polymeren in der Schmelze sind durch eine schwache Wechselwirkung und somit eine geringe Dicke der Grenzfläche (siehe Abbildung 2-2 (a)) im Bereich von 2 bis 5 nm gekennzeichnet [42,43]. Eine Penetration der Phasen ist bei solchen Systemen aufgrund der hohen Grenzflächenspannung kaum gegeben, sondern eher eine Abstoßung der Ketten [44]. Im Vergleich dazu weisen mischbare Polymersysteme eine breite Grenzfläche auf [45]. Bei teilmischbaren Systemen ist ein Zwischenstadium beider in Abbildung 2-2 (b) dargestellten Grenzfälle in Bezug auf die Grenzflächendicke zu beobachten (Größen bis zu > 300 nm) [46].

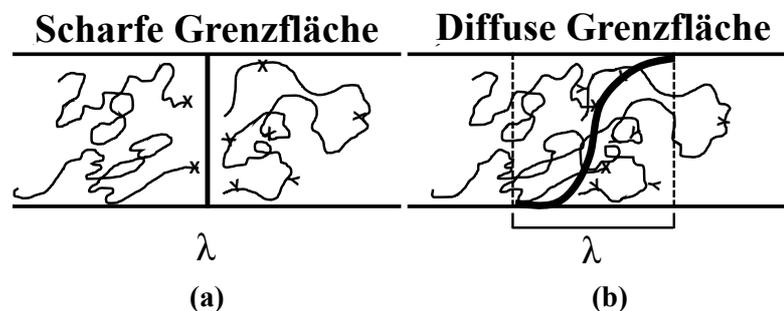


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung einer (a) scharfen (nicht mischbar) und einer (b) diffusen ((teil)mischbar) Grenzfläche zweier Polymere (in Anlehnung an [47]).

Ein theoretisches Modell zur Beschreibung der Situation an der Grenzfläche wurde von Helfand und Tagami 1971 entwickelt und basiert auf der Bestimmung der strukturmäßigen Statistik von Makromolekülen in der Grenzflächenregion [48–50]. Die Wechselwirkungen zwischen den statistischen Segmenten zweier Polymere A und B an der Grenzfläche beruhen auf χ . Da bei nicht oder nur teilmischbaren Polymeren $\chi > 0$ bzw. gering negativ ist, herrscht ein abstoßender Effekt vor, welcher durch entropische Effekte ausgeglichen werden muss und die Ketten zwingt sich zu mischen. Unter bestimmten Bedingungen kann ein Grenzflächenzusammensetzungsprofil als eine exponentiell abfallende Funktion (Gleichung 2.6) beschrieben werden [48],

$$\frac{\rho_i}{\rho_{i,0}} = y^2(1 + y^2) \quad y = \exp\left(\sqrt{6\chi_{AB}}\left(\frac{x}{b}\right)\right) \quad (2.6)$$

bei welcher ρ die Zusammensetzung von Polymer A oder B, dargestellt durch i , ist und x/b die reduzierte Distanz quer zur Grenzfläche. Mittels Gleichung 2.7 kann nun die Dicke der Grenzfläche Δl_∞ und die Grenzflächenspannung v_∞ berechnet werden:

$$\Delta l_{\infty} = \frac{2b}{\sqrt{6\chi_{AB}}} \quad v_{\infty} = b\rho T k \sqrt{\frac{1}{6}\chi_{AB}} \quad (2.7)$$

Dabei ist k hier die Boltzmannkonstante. Eine typische Darstellung des Zusammensetzungsprofils entlang der Grenzfläche und ihre charakteristische Dicke sind in Abbildung 2-3 dargestellt. Die Wechselwirkungen an der Grenzfläche oder in der Zwischenphase werden vor allem durch χ_{AB} zwischen den Phasen dominiert. Der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter übt einen starken Einfluss auf die Dicke der Zwischenphase aus. Je kleiner χ_{AB} ist, desto stärker sind die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten und desto breiter ist die Zwischenphase. Dies lässt sich in Abbildung 2-3 anhand der Steigung der gestrichelten Linie festmachen [4,36].

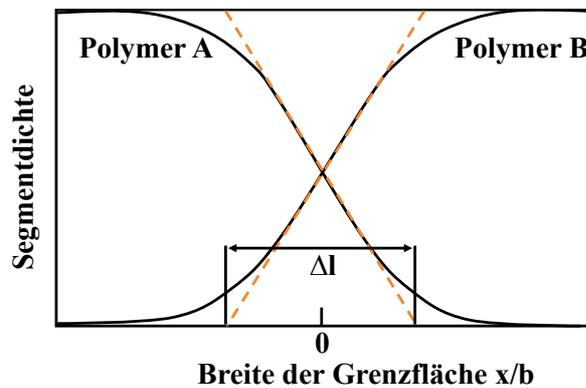


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Grenzfläche zweier Polymere. Charakteristisch aufgezeigt anhand der Zusammensetzung entlang der Grenzfläche und der Grenzflächendicke Δl (in Anlehnung an [48]).

Eine schlechte Mischbarkeit zeigt sich somit in einer schmalen Zwischenphase aufgrund der geringen Wechselwirkung zwischen den Blendphasen. Dies führt zu einer Grenzfläche mit wenigen Verschlaufungen, woraus ein System mit schlechten makroskopischen (z. B. mechanischen) Eigenschaften resultiert [22]. Solche Grenzflächen sind durch eine große Grenzflächenspannung in der Schmelze gekennzeichnet, weshalb die Schwierigkeit besteht, die disperse Phase im Blend während des Mischens zu formen und Phasenkoaleszenz (siehe Kapitel 2.2.3.2) während der Verarbeitung zu verhindern. Außerdem führt eine große Grenzflächenspannung aufgrund der geringen Verschlaufungen meist zu einer geringen Grenzflächenadhäsion im festen Zustand, was ein vorzeitiges mechanisches Versagen zur Folge hat [51].

Eine Modifizierung der Grenzfläche kann durch Änderung in der Zusammensetzung oder durch Zugabe einer dritten Komponente (Kompatibilisierung) erreicht werden [52]. Dies führt zu einer Verbreiterung der Grenzflächendicke und somit zu einer besseren Adhäsion zwischen den Phasen. Es lassen sich Grenzflächen mit einer Dicke von bis zu 60 nm erzielen [42]. Die Kompatibilisierung sowie der Einfluss auf die Grenzfläche wird in Kapitel 2.3 genauer erläutert.

2.1.4 Bestimmung und Einflussnahme auf die Mischbarkeit

Neben der thermodynamischen Analyse der Mischbarkeit kann diese experimentell anhand verschiedener Parameter, wie z. B. der Glasübergangstemperatur (T_g), Morphologie (siehe Kapitel 2.2.1), des Brechungsindex n oder auch der Transparenz untersucht werden. Änderungen dieser Eigenschaften treten meist in Kombination auf und sollten auch entsprechend zusammen betrachtet werden. Die Untersuchung der T_g ist die am häufigsten angewandte Methode. Wie in Abbildung 2-4 schematisch dargestellt, zeigen sich bei unterschiedlichen Mischbarkeiten Änderungen in der T_g . Solche Verschiebungen können mittels der thermischen Methoden dynamische Differenzkalorimetrie (*engl. differential scanning calorimetry* (DSC)) oder dynamisch mechanisch-thermischen Analyse (DMTA) untersucht werden.

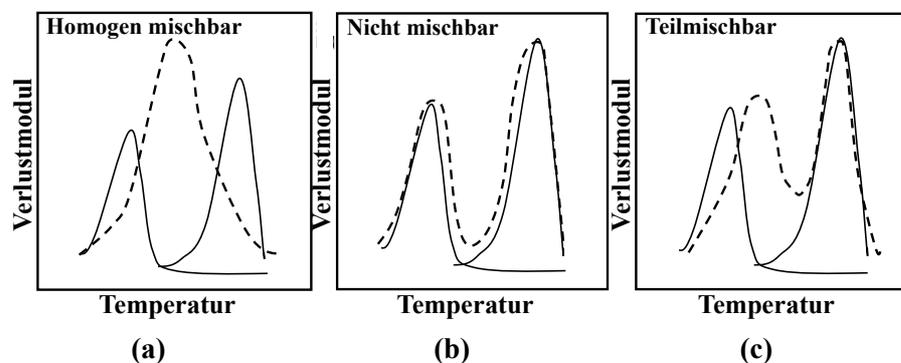


Abbildung 2-4: Darstellung der Mischbarkeit von binären Polymerblends anhand der Auftragung des Verlustmoduls gegen die Temperatur. Die durchgezogenen Linien symbolisieren die individuellen Polymere und die gestrichelte Linie stellt das resultierende Blend dar (in Anlehnung an [20]).

Mischbare homogene Blends (Abbildung 2-4 (a)) zeichnen sich durch eine thermodynamische Löslichkeit aus und sind durch die Anwesenheit lediglich einer Phase gekennzeichnet, da die Domänen der Komponenten eine ähnliche Größe wie makromolekulare statistische Segmente aufweisen [35]. Diese Blends weisen somit nur eine T_g auf, welche zwischen der T_g der reinen Blendkomponenten in Relation zur Blendzusammensetzung liegt. Die Eigenschaften dieser Blends können, je nach Zusammensetzung, als Mittelung der Eigenschaften der einzelnen

Komponenten angesehen werden [6,51]. Es existieren allerdings nur wenige vollständig mischbare Blends, wie beispielsweise Blends aus Polyphenylether (PPE) und Polystyrol (PS) [6].

Bei mischbaren Blendsystemen kann die resultierende T_g , welche je nach Zusammensetzung variiert, anhand der Fox-Gleichung (Gleichung 2.8) bestimmt werden.

$$\frac{1}{T_{gAB}} = \frac{w_A}{T_{gA}} + \frac{w_B}{T_{gB}} \quad (2.8)$$

w beschreibt hier den Massenanteil der Polymere A und B. Gleichung 2.8 ergibt sich, wenn es sich über den kompletten Zusammensetzungsbereich um ein mischbares Blend handelt.[53,54].

Nicht mischbare, heterogene Polymerblends (Abbildung 2-4 (b)) besitzen eine grob phasenseparierte Morphologie und somit eine deutlich erkennbare, scharfe Grenzschicht. Zudem sind sowohl die getrennten T_g als auch Schmelztemperaturen (T_m) der einzelnen Polymere kennzeichnend für nicht mischbare Blends. Des Weiteren ist die Adhäsion zwischen den einzelnen Blendkomponenten schlecht, weshalb dieser Blendtyp ohne Zugabe von Verträglichkeitsvermittlern (VV) kaum Anwendung findet.[6,51] Ein Beispiel hierfür ist Polyamid (PA)/ABS [6].

In teilmischbaren Blends (Abbildung 2-4 (c)) ist ein kleiner Teil einer Blendkomponente in einer anderen löslich, wodurch eine relativ feine Phasenmorphologie generiert wird und ausreichend gute Eigenschaften erzielt werden können (kompatible Polymere). Ein Beispiel hier ist PC/ABS [55], welches einen synergistischen Effekt im mechanischen Verhalten bei tiefen Temperaturen zeigt [56]. Es sind zwei T_g zu beobachten, die verglichen mit den T_g der reinen Komponenten allerdings hin zur T_g der anderen Komponente verschoben sind.[6] Es sind somit zwei T_g zwischen den T_g der Ausgangsmaterialien zu erkennen.

Neben der thermischen Analyse kann die Mischbarkeit mittels der Transparenz (abhängig von der Morphologie, siehe Kapitel 2.2.1) bestimmt werden. Je besser sich ein Polymer in einem anderen mischt, desto feiner wird die Phasenmorphologie. Bei komplett mischbaren Systemen (wobei eines der Polymere amorph sein muss) kann es zu dem Fall kommen, dass die Phasen so klein sind, dass diese optisch nicht mehr zu trennen sind. Solche Systeme können, je nach Eigenschaften der Polymere, transparent sein, wenn die Phasen kleiner als die Wellenlänge sind ($< 0,1 \mu\text{m}$), ab welcher das Licht an der Grenzfläche zwischen den Polymeren gebrochen wird [57,58]. In Kapitel 2.2 wird auf die Thematik der Morphologie genauer eingegangen.

Ein dritter Punkt zur Untersuchung der Mischbarkeit ist der Brechungsindex n der Polymere. Hier wird die Mischbarkeit nicht morphologisch betrachtet, sondern auf Transparenz untersucht. Das heißt, dass transparente Blends mit einer Phasentrennung und somit einer Morphologie erzielt werden können, wenn die Brechungsindizes gleich sind oder die Differenz der Brechungsindizes Δn sehr klein ist. Dies kann entweder durch Wahl der passenden Polymere mit gleichem n erzielt werden oder durch Zugabe von Copolymeren. Genauere Informationen sind in Kapitel 2.3 zu finden. PC besitzt ein n von 1,58 und PMMA von 1,49. Dieser Unterschied reicht bereits aus, um eine Opazität zu erreichen. Für eine Transparenz unabhängig von der Partikelgröße muss Δn im Bereich $< 1 \cdot 10^{-3}$ liegen [59]. Eine Übersicht der Faktoren (teils aus [36]), welche das Phasenverhalten und somit die Mischbarkeit von durch Schmelzverarbeitung hergestellten Blends beeinflussen, sind graphisch in Abbildung 2-5 dargestellt.

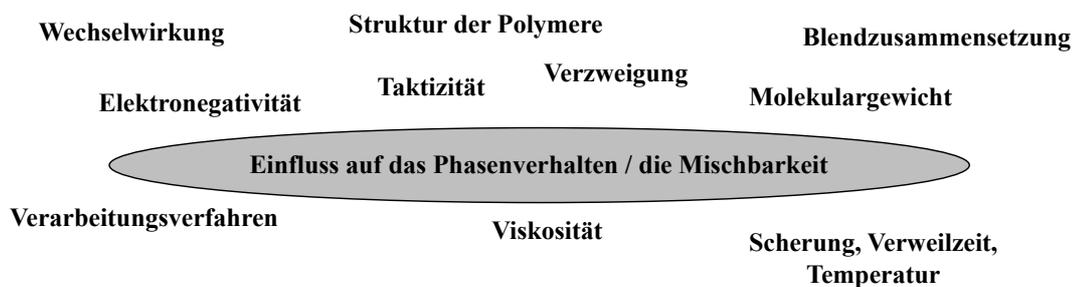


Abbildung 2-5: Übersicht wichtiger Parameter, welche die Mischbarkeit beeinflussen können.

2.1.5 Mischbarkeit von nicht kompatibilisierten PC/PMMA-Blends

Im Folgenden soll nun auf die Mischbarkeit von PC und PMMA eingegangen werden. Untersuchungen der Mischbarkeit können sowohl nach Herstellung in Lösung als auch in der Schmelze durchgeführt werden. Blends aus PC und PMMA liegen genau an der Grenze zwischen mischbar und nicht mischbar und sind somit teilmischbar. Das heißt je nach Herstellverfahren und -bedingungen oder Materialeigenschaften erfolgt eine vollständige Phasentrennung oder eine Teil- bzw. Mischbarkeit [60]. Die Mischbarkeit von PC und PMMA in Lösung und von Filmen wurde in den Anfängen vor allem von Kyu, Saldanha und Paul untersucht [40,61–68]. Je nach Lösemittel (LM) und Verdampfungsrate können weitreichende Veränderungen im Phasenverhalten erzielt werden. Es lassen sich transparente und einphasige Systeme erzeugen, welche allerdings in einem Ungleichgewichtszustand vorliegen und nicht die tatsächliche thermodynamische Mischbarkeit widerspiegeln [60]. Der Effekt, der hier auftritt, ist der sogenannte Lösemittelleffekt [69]. Erstmals untersuchten Chio *et al.* [40] 1987 den Einfluss unterschied-

licher LM und Verarbeitungsbedingungen (Ausfällen, Abdampfen und Schmelzverarbeitung). Je nach Vorgehensweise konnten ein oder zwei T_g beobachtet werden.

Ein LCST-Verhalten konnte hier erstmals durch Ausfällen des in THF gelösten Blends in Heptan gezeigt werden. Verschiedene Studien bestätigten dieses LCST-Verhalten, welches jedoch stark abhängig von der Verarbeitungsweise oder der Zusammensetzung ist. Es konnten teils starke Unterschiede im Verlauf der Trübungspunkte in Abhängigkeit der Zusammensetzung erzielt werden. In Abbildung 2-6 sind diese Studien zusammenfassend graphisch dargestellt [60].

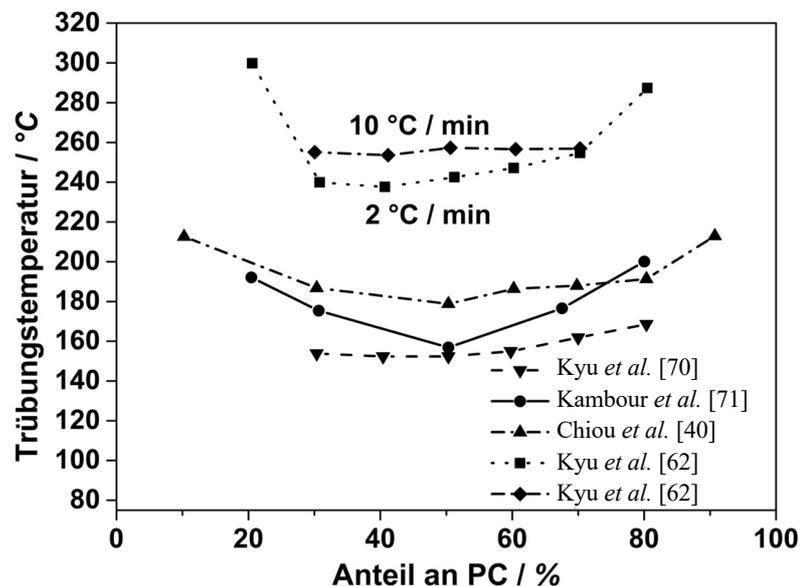


Abbildung 2-6: Trübungsdaten aus der Literatur zu PC/PMMA (in Anlehnung an [60]).

Neben dem LCST-Verhalten von PC/PMMA-Blends wurde in der Literatur das mögliche Auftreten eines UCST-Verhaltens oberhalb von 200 °C behandelt. Dies postulierten Kyu *et al.* [64,68]. Nach Rabeony *et al.*[69] und Debier *et al.* [70] handelte es sich jedoch lediglich um ein Artefakt, womöglich hervorgerufen durch eine Reaktion zwischen PC und PMMA. Das Phasenverhalten von PC und PMMA in Abhängigkeit von LM, Temperatur und möglicher Nebenreaktionen ist graphisch in Abbildung 2-7 zusammengefasst [69].

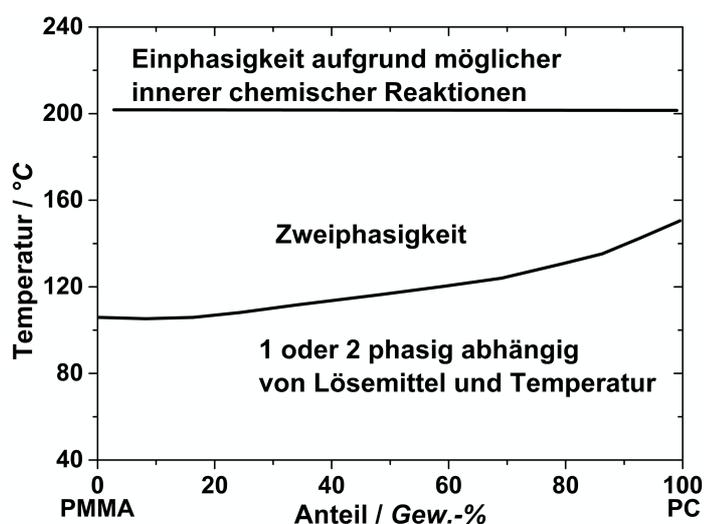


Abbildung 2-7: Phasenverhalten von PC/PMMA-Blends in Lösung in Abhängigkeit der Zusammensetzung, Temperatur, LM und möglicher Nebenreaktionen (in Anlehnung an [69]).

Gardlund *et al.* [71,72] beschäftigten sich 1982 als eine der Ersten mit der Mischbarkeit von PC und PMMA in der Schmelze. In [71] postulierte Gardlund noch eine Nichtmischbarkeit beider Polymere. In einer Folgeveröffentlichung von 1984 [72] konnte jedoch eine Teilmischbarkeit nachgewiesen werden. Diese wurde auf die Bildung eines n - π -Komplexes der n -Elektronen der Estergruppe des PMMA mit den π -Elektronen des Benzolrings des PC zurückgeführt. Die Teilmischbarkeit in der Schmelze wurde von Kim und Burns [73] sowie Kolarik *et al.* [74] bestätigt. Eine Grundmischbarkeit beruht meist auf einer Wechselwirkung bzw. Interaktion oder möglichen auftretenden Reaktionen zwischen den einzelnen Polymeren. Diese sind wiederum abhängig von der Blendherstellung (Lösung vs. Schmelze) und der Temperatur. Wie bereits angesprochen, wird eine Teilmischbarkeit in der Schmelze durch die Bildung eines n - π -Komplexes hervorgerufen [72]. Diese Wechselwirkung der Phenylgruppen des PC und der Methoxygruppe des PMMA bestätigten Asano *et al.* [75] mittels Festkörper-Magnetischer Kernspinresonanz (*engl. Nuclear magnetic resonance (NMR)*). Kyu *et al.* [68] und Rabeony [69] berichteten über eine mögliche Umesterungsreaktion zwischen Ester- und Carbonatgruppe. Der genaue Mechanismus wurde jedoch nicht beschrieben. Laut Debier [70] kann diese Umesterung allerdings erst bei höheren Temperaturen auftreten, bei welchen auch ein Abbau der Polymere stattfindet. Somit spielen Nebenreaktionen (Depolymerisation, Abbau oder Oxidation) der Polymere auch eine entscheidende Rolle bei dieser Reaktion. Des Weiteren konnte Debier zeigen, dass unter Schmelzeverarbeitung keine Acidolyse stattfindet.

Kim und Burns [73] untersuchten die Wechselwirkung zwischen PC und PMMA und die daraus resultierende Mischbarkeit anhand der Änderung der T_g über den gesamten Blendzusammensetzungsbereich. Unabhängig von der Blendzusammensetzung wurden immer zwei T_g beobachtet. Abhängig vom Blendverhältnis konnte ein linearer Abfall der T_g von PC und ein linearer Anstieg der T_g von PMMA beobachtet werden. Anhand der Ergebnisse der T_g -Untersuchungen und der spezifischen Wärmezunahmen konnte die Aussage getroffen werden, dass sich PMMA besser in PC-reichen Phasen als PC in PMMA-reichen Phasen löst.

Diese Arbeit verfolgt das Ziel transparente PC/PMMA-Blends durch Schmelzverarbeitung herzustellen. Ohne jegliche Kompatibilisierung ist Transparenz aufgrund der Teilmischbarkeit schwierig bis unmöglich. Es existieren wenige wissenschaftliche Ansätze (Einfluss durch Polymerstruktur, M_w oder Verarbeitungstechnik), welche allerdings wirtschaftlich nicht relevant oder schwer umsetzbar sind. Auch hier muss zwischen den Verarbeitungsmethoden aus Lösung oder in der Schmelze unterschieden werden. Kyo *et al.* [68,76] untersuchten den Einfluss der Taktizität (syndiotaktisch (syn-))PMMA in PC/PMMA-Blends auf die Mischbarkeit in Lösung. Unabhängig des M_w (bis 55.000 g/mol) von syn-PMMA konnte ein T_g sowie eine Einphasigkeit beobachtet werden. Jedoch wurden keine Morphologien gezeigt. Mit einem M_w von 120.000 g/mol konnte nur ein zweiphasiges System erzielt werden. ENICHEM beanspruchte in einem Patent aus dem Jahr 1993 ein thermodynamisch mischbares, einphasiges und transparentes Blend aus PC und syn-PMMA (min. 60 % syn-Monomere) aus Lösung für sich [77]. Kambour [78], Kyo [62,63] und Nishimoto [66] zeigten, dass einphasige und transparente PC/PMMA-Blends aus Lösung durch das Verdampfen des LM unter bestimmten Bedingungen erzielt werden können.

Im Hinblick auf die Schmelzverarbeitung existieren in der Literatur drei Veröffentlichungen, in welchen transparente PC/PMMA-Blends ohne Modifizierung oder Kompatibilisierung erzielt werden konnten [14,15,79]. Shimizu und Li [14] entwickelten einen Extruder mit sehr hoher Scherrate (bis zu 1650 s^{-1}) und verglichen die hergestellten 80:20 Blends mit verarbeiteten Blends unter Normalbedingungen (Scherraten von ca. 220 s^{-1}). Das M_n von PC liegt hierbei bei 17.000 g/mol, das von PMMA bei 51.000 g/mol. Die Blends haben bei der Herstellung unter hohen Scherraten eine höhere Transparenz (Abbildung 2-8 (a)) als die Blends bei normalen Bedingungen und weisen ein geringfügig höheres E-Modul als PC auf. Jedoch ist der Durchsatz stark durch den Extruder limitiert. Aus diesen Untersuchungen resultierten zwei Patente bzgl.

der Auslegung des Extruders [80] und der Herstellung transparenter PC/PMMA-Blends [81]. Sako *et al.* [15] beschäftigten sich mit der Oberflächen-Lokalisierung von H-PMMA (M_w von 120.000 g/mol) in PC (46.000 g/mol) während des Spritzgusses mit Blick auf die Verbesserung der Kratzfestigkeit. Durch Verwendung eines niedermolekularen L-PMMA (15.000 g/mol) bei einem 80:20 Blendverhältnis konnte ein transparentes System erzielt werden (Abbildung 2-8 (b)). Jedoch wurden keine mechanischen Eigenschaften untersucht, da diese vermutlich aufgrund des geringen niedermolekularen PMMA-Anteils sehr schlecht sind. Ähnliche Ergebnisse zeigten auch die Untersuchungen von Marin und Favis [79]. Bei Zusammensetzungen mit 10 % und 90 % PMMA wurde mit einem PC mit einem M_w von 15.600 g/mol ein transparentes Blend erzielt. Alle anderen untersuchten Zusammensetzungen waren opak. Leider wurde bei keiner einzigen Veröffentlichung angegeben, gegen welchen Standard das M_w ermittelt wurde.

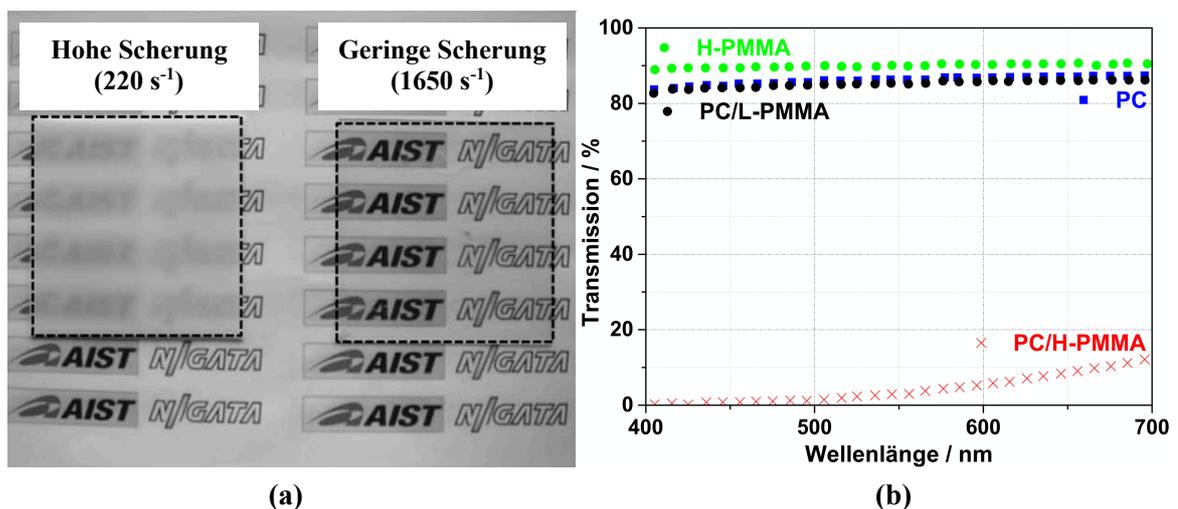


Abbildung 2-8: Einfluss der Scherung in (a) [14] und des M_w in (b) [15] auf die Mischbarkeit und somit die Transparenz von 80:20 PC/PMMA-Blends. Beschriftung in (b): PC (Kreis), H-PMMA (Dreieck), PC/H-PMMA (Kreuz) und PC/L-PMMA (Quadrat).

2.2 Morphologie von Polymerblends

Ein weiterer Schlüsselfaktor, der durch die Mischbarkeit beeinflusst wird, ist die Morphologie von Blends, da Design und Entwicklung besonders von der Kontrolle der Morphologie abhängig sind [82]. Der Mischungsprozess von Polymeren resultiert in unterschiedlichen Morphologien, welche durch Form, Größe, Größenverteilung, und Orientierung der Phasen charakterisiert werden [83,84]. Die finale Morphologie kann einen stark kontrollierenden Einfluss auf die Eigenschaften haben [85,86]. Beispielsweise führt bereits eine geringe Änderung der mittleren Partikelgröße und der Partikelgrößenverteilung zu unterschiedlichen mechanischen Eigen-

schaften [87]. Die Phasenmorphologie von Polymerblends, welche sich während der Schmelzverarbeitung ausbildet, wird durch viele Faktoren kontrolliert. Diese lassen sich grob in zwei Kategorien einteilen: Zum einen in die materialrelevanten (Blendzusammensetzung, Viskositätsverhältnis (λ) oder Grenzflächenspannung) und zum anderen in die prozessbedingten Eigenschaften (Temperatur, Verweilzeit (VZ) oder Scherung/Dehnung) [19,82]. In den nachfolgenden Unterkapiteln erfolgt ein Überblick über die Morphologie und deren Entwicklung in zweiphasigen Blendsystemen sowie am Ende ein Blick auf die Morphologie von PC/PMMA-Blends.

2.2.1 Morphologieausbildung bei Polymerblends

Die Phasenstrukturen nach dem Mischen zweier teilweise oder nicht mischbarer Polymere können wie folgt kategorisiert werden: Tröpfchenförmig, co-kontinuierlich, lamellar, fibrillar und Doppelemulsion [88]. Eine schematische Darstellung der Morphologien für zweiphasige Systeme in Abhängigkeit des Blendverhältnisses ist in Abbildung 2-9 gezeigt.

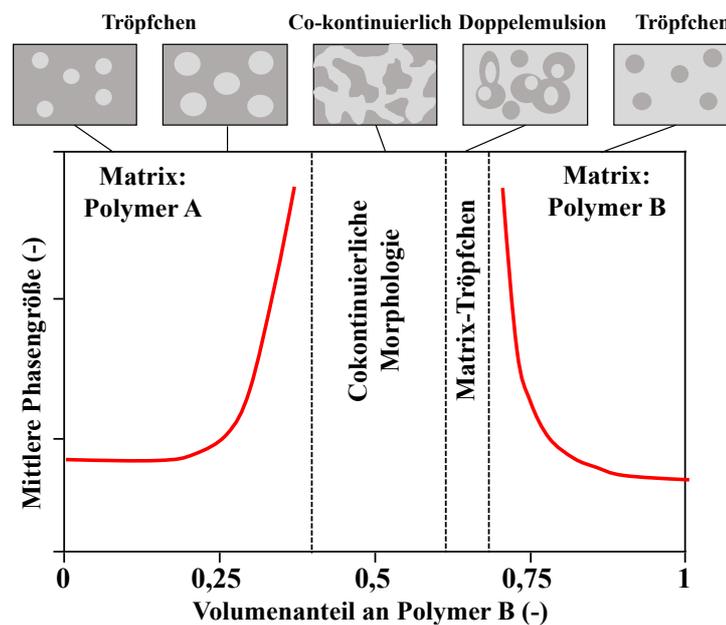


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung der Phasenmorphologie eines zweikomponentigen Blends als Funktion des Blendverhältnisses (in Anlehnung an [89]).

Viele kommerzielle Polymerblends weisen eine Tröpfchenmorphologie auf. Dabei liegt die eine Blendkomponente in Form dispergierter, mehr oder minder sphärischer Partikel in der durch die andere Blendkomponente dargestellten Matrix vor. Parameter, welche die Ausbildung der sphärischen Morphologie fördern, sind beispielsweise ein geringer Anteil der Blend-

komponente, welche die disperse Phase ausbildet, eine geringere Viskosität jener verglichen mit dem Matrixpolymer oder eine niedrige Grenzflächenspannung [82]. Eine tröpfchenförmige Morphologie ist beispielsweise bei Blends mit Elastomerkomponenten bevorzugt, da durch die verteilten Kautschukpartikel in der Matrix eine Erhöhung der Schlagzähigkeit erreicht werden kann [90]. Von besonderem Interesse neben der tröpfchenförmigen Phasenstruktur ist die co-kontinuierliche Morphologie. Diese kann als Koexistenz zweier kontinuierlicher Strukturen angesehen werden [91]. Dabei bildet jede Komponente eine eigene Phase und bestimmt zu gleichen Teilen die Eigenschaften des Blends. Co-kontinuierliche Strukturen treten in einem bestimmten Konzentrationsbereich um die Phaseninversionskonzentration auf (z. B. bei einer Zusammensetzung von 50:50 und gleicher Viskosität) [82,92], wobei eine maximale Co-Kontinuität bei der Phaseninversionskonzentration gegeben ist [4]. Vorteile co-kontinuierlicher Phasen können synergistische mechanische Eigenschaften, kontrollierte elektrische Leitfähigkeit oder selektive Permeabilität sein [82]. Die Ausbildung der Morphologie kann durch verschiedene Faktoren teils stark beeinflusst werden. Die aufgezeigten Einflussfaktoren der Mischbarkeit von Polymeren in Kapitel 2.1.4 können ebenfalls auf die Morphologie übertragen werden, da Mischbarkeit und Morphologie voneinander abhängen und daher eng miteinander verknüpft sind. Genauere Informationen bzgl. der Morphologien sind in [2,88] zu finden.

2.2.2 Modell der Morphologieentwicklung nach Scott und Macosko

Ein Verständnis des Mechanismus der Morphologieentwicklung von Polymerblends ist hinsichtlich der Kontrolle der finalen Morphologie sehr hilfreich [19,83]. Viele Polymerblends werden durch Schmelzextrusion hergestellt und weiterverarbeitet. Die Entwicklung der Phasenmorphologie beinhaltet während der Herstellung von Polymerblends drei elementare Stufen: Das Schmelzen der Komponenten, Deformation und Bruch sowie Koaleszenz der dispersen Phase [93]. Ein Modell zur Entstehung der Morphologie wurde von Willemse *et al.* anhand der Ergebnisse von Scott, Macosko und Sundaraja entwickelt [85]. Dieses kombiniert die im nachfolgenden Kapitel 2.2.3 ausführlich angesprochenen Prozesse Deformation, Bruch und Koaleszenz während der Schmelzverarbeitung. Eine schematische Darstellung der Morphologieentwicklung ist in Abbildung 2-10 dargestellt.

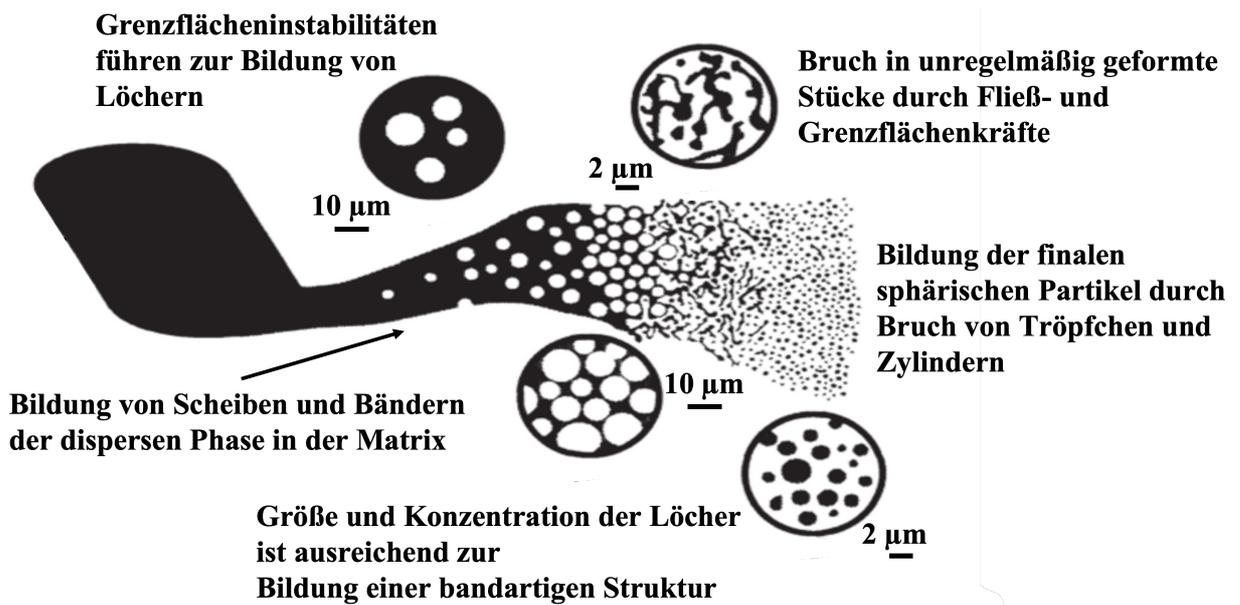


Abbildung 2-10: Schematische Darstellung der Morphologieentwicklung in einem nicht mischbaren Blend nach Scott und Macosko (in Anlehnung an [85]).

Während der Schmelzverarbeitung zweier Polymere erfolgt zuerst das Erweichen und Aufschmelzen unter Scherung, sodass die disperse Phase zu einem Band in der Matrix verformt wird. Durch die Instabilitäten an der Grenzfläche und auftretende Scherkräfte kommt es zu einer Lochbildung. Die entstandene Lochstruktur beginnt nun in unterschiedlich geformte Partikel zu brechen. Diese bilden sich abschließend zu nahezu sphärischen Partikeln aus [85]. Je nach Zusammensetzung kann anschließend eine Phaseninversion auftreten. In der letzten Stufe des Blendprozesses stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem Bruch der Tröpfchen und der Koaleszenz ein und eine stabile Morphologie bildet sich aus. Wie sich die Morphologie während der Extrusion ändert, zeigten z. B. Yin *et al.* anhand eines PC/PE-Blends [94].

2.2.3 Physikalische Prozesse bei der Morphologieausbildung

2.2.3.1 Deformation und Bruch von Tröpfchen

Ein anfänglich sphärisches Tröpfchen einer dispersen Phase in einer Matrix verformt sich unter Druck beispielsweise aufgrund von Scherung zu einem Ellipsoid und löst sich anschließend in Form von kleineren Tröpfchen wieder auf. Taylor [95] beschrieb den Prozess bei geringer Beanspruchung im stationären Zustand und gleichmäßiger Strömung anhand des Viskositätsverhältnisses λ (Gleichung 2.9) und der dimensionslosen Kapillarzahl Ca (Gleichung 2.10):

$$\lambda = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (2.9)$$

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} d}{2v_{12}} \quad (2.10)$$

Hierbei sind η_m und η_d die Viskositäten der Matrix und dispersen Phase, $\dot{\gamma}$ die Deformationsrate, d der Tröpfchendurchmesser und v_{12} die Grenzflächenspannung. Es folgt zunächst eine Deformation des Tröpfchens an der langen Achse a_1 und der kurzen orthogonalen Achse a_2 . Bei geringer Scherströmung kann die Deformation anhand des Verformbarkeitsparameters D_{shear} in Gleichung 2.11 ausgedrückt werden [96]:

$$D_{shear} = \frac{a_1 - a_2}{a_1 + a_2} = \frac{Ca}{2} \left[\frac{19\lambda + 16}{16\lambda + 16} \right] \quad (2.11)$$

Unter Berücksichtigung der Bedingung der Zerteilung von Tröpfchen, $D_{shear} \geq D_{crit} = 0,5$, kann die Zerteilung unter Scherströmung nur bei einem $\lambda < 3,8$ erfolgen [97]. D_{crit} ist hier der kritische Verformbarkeitsparameter. Im Hinblick auf den Bruch von Tröpfchen führten Utracki und Shi [93] die reduzierte Kapillarzahl $Ca^* = Ca/Ca_{cr}$ für Scherung und Dehnung ein. Ca_{cr} ist dabei die kritische Kapillarzahl, definiert als die minimale Kapillarzahl, bei welcher ein Bruch von deformierten Tröpfchen auftritt. Es lassen sich vier Regionen von Ca^* unterscheiden: (1) $Ca^* < 0,1$: Keine Verformung der Tröpfchen; (2) $0,1 < Ca^* < 1$: Verformung der Tröpfchen, aber kein Bruch; (3) $1 < Ca^* < 2$: Verformung der Tröpfchen, Bruch in zwei primäre Tröpfchen; (4) $Ca^* > 2$: Verformung der Tröpfchen zu stabilen Fäden. Ein Zusammenhang zwischen der Ca_{cr} und dem λ wurde experimentell von Grace [97] unter Scher- und Dehnströmung für newtonsche Systeme entwickelt und ist in Abbildung 2-11 dargestellt.

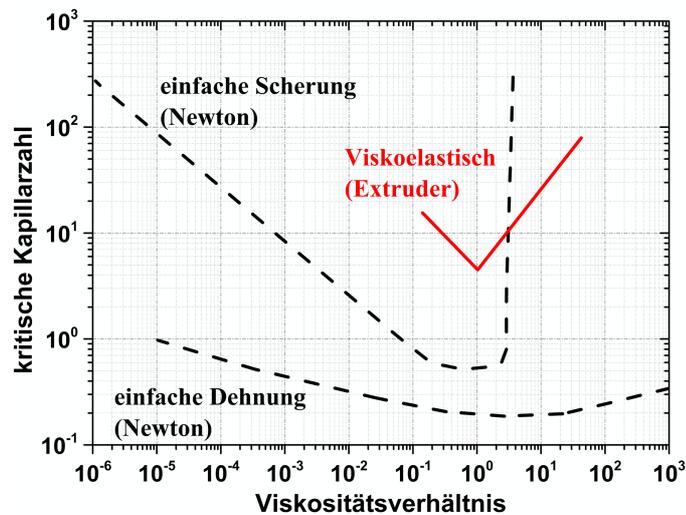


Abbildung 2-11: Kritische Kapillarzahl als Funktion von λ in Scherung und Dehnung newtonscher Systeme und für viskoelastische Blends im Doppelschneckenextruder (in Anlehnung an [20,98]).

Es zeigt sich, dass ein effektives Dispergieren und somit leichtes Zerteilen der Tröpfchen über einen breiten Bereich von λ lediglich unter Dehnung ermöglicht wird, da ein Bruch bei Scherung nur bei Werten $< 3,8$ erfolgt. Unter Dehnung tritt das Zerkleinern der Tröpfchen leicht bei $\lambda > 4$ auf. [98]

Wu [98] entwickelte das System für viskoelastische Blends im Doppelschneckenextruder weiter und zeigte, dass der Kurvenverlauf für viskoelastische Tröpfchen aufgrund der zunehmenden Elastizität des Systems in einer newtonschen Matrix v-förmiger wird (siehe Abbildung 2-11 rote Kurve). Der Bruch von Tröpfchen steigt mit höherer Elastizität der Matrix. Zudem ist die kritische Kapillarzahl verglichen zum rein newtonschen Fall größer. Die Tröpfchen brechen bei $\lambda > 4$, da neben dem Einfluss der Blendkomponenten vor allem die auftretende komplexe transiente Scherung und die Anwesenheit von Dehnfeldern im Extruder eine entscheidende Rolle spielen [98]. In Polymersystemen können vier Mechanismen für das Zerteilen und Brechen von Tröpfchen beobachtet werden, welche zusammenfassend in Abbildung 2-12 schematisch aufgezeigt sind. Genauere Informationen sind in [82] zu finden.

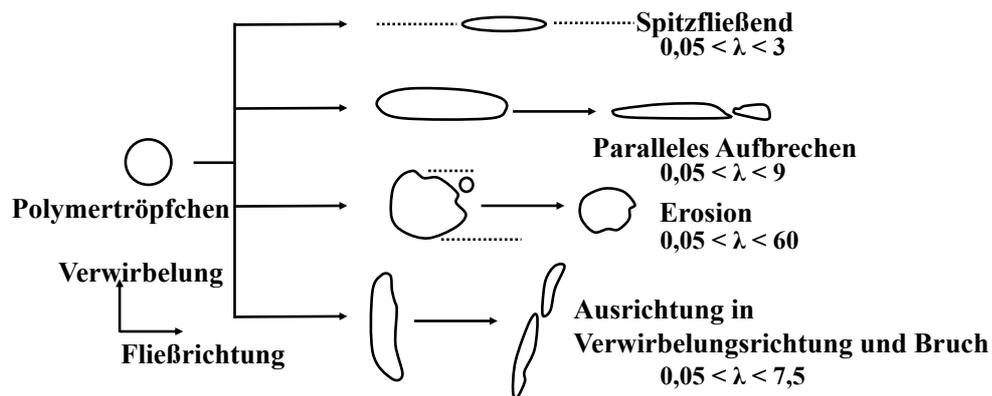


Abbildung 2-12: Schematische Darstellung der Mechanismen des Zerteilens von Tröpfchen (in Anlehnung an [82]).

2.2.3.2 Koaleszenz von Tröpfchen

Zusätzlich zu den oben genannten Phänomenen kann Koaleszenz die Blendmorphologie beeinflussen. Verglichen zu der Deformation und dem Bruch führt Koaleszenz disperser Phasen zu einer Vergrößerung der Phasenstruktur und einem Anstieg der Tröpfchengröße [20]. Die Änderung der Tröpfchengröße ist hierbei ein konkurrierender Prozess aus dem kontinuierlichen Aufbrechen und der Koaleszenz der dispergierten Partikel [99]. Koaleszenz wird durch die beiden Hauptmechanismen der Gleichgewichtsthermodynamik und Strömung verursacht. So tritt Koaleszenz sowohl in strömenden als auch in ruhenden Systemen auf. Zum letzteren Typ gehört die Ostwald-Reifung, die durch die lineare Zunahme des Tropfenvolumens mit der Zeit gekennzeichnet ist. Der Prozess beinhaltet die Diffusion von kleineren Tropfen (hohe Grenzflächenenergie) zu den größeren.[100] Durch das Aufeinandertreffen zweier Tröpfchen während der strömungsinduzierten Koaleszenz, beginnen diese sich zu verformen. Der Matrixfilm zwischen den Tröpfchen wird herausgedrückt. Wenn die Filmdicke der Matrixphase einen kritischen Wert unterschreitet, reißt die Grenzfläche auf und die Partikel verschmelzen.[7]

Einflussfaktoren sind unter anderem der Volumenanteil der dispersen Phase, die Grenzflächenspannung, Viskosität der einzelnen Phasen und Partikelgröße. Die Grenzflächenspannung ist dabei die treibende Kraft für Koaleszenz.[19] Eine geringe Grenzflächenspannung, beispielsweise durch Kompatibilisierung, kann Koaleszenz über einen breiten Zusammensetzungsbe- reich reduzieren oder verhindern [101].

Fortenly und Kovar [7] fanden heraus, dass die Wahrscheinlichkeit für Koaleszenz signifikant gesenkt wird, wenn die Viskosität der Matrix über einem kritischen Wert (496 Pa·s) ist und der Volumenanteil der dispersen Phase unter einem kritischen Wert liegt (0,25). Allerdings konnte bereits bei einer Konzentration der dispersen Phase von 0,5 - 1 % Koaleszenz hervorgerufen werden [7]. Zudem ist bekannt, dass die Effizienz der Koaleszenz mit steigender Tröpfchengröße sinkt [19]. Eine hohe Phasenviskosität der Matrix reduziert ebenfalls die Möglichkeit für Koaleszenz [7]. Detaillierte Informationen bzgl. Deformation und Bruch von dispergierten Partikeln in Polymermischungen sowie mathematische Herleitungen sind in [4] zu finden.

2.2.4 Einfluss der Morphologie auf das mechanische Verhalten

Polymerblends weisen eine komplexe Struktur aus Matrix, disperser Phase und Grenzfläche auf. Wie bereits angesprochen ist je nach Mischbarkeit und Stabilität der Morphologie die Phasengröße unterschiedlich, wodurch je nach Morphologie Spannungen an der Grenzfläche unterschiedlich gut übertragen werden können. Deshalb werden meist VV (siehe Kapitel 2.3) eingesetzt, um diese Übertragung zwischen den Phasen und somit die mechanischen Eigenschaften durch eine feinere Morphologie zu verbessern, was die Komplexität des Blendsystems weiter erhöht. Es existieren nach bestem Wissen und Gewissen nur wenige Veröffentlichungen, welche sich rein mit dem Einfluss der Morphologie auf die mechanischen Eigenschaften bei einer konstanten Zusammensetzung des Blends ohne Zugabe anderer (zähmodifizierender) Polymere oder Zusatzstoffe auseinandersetzen. Interessante Arbeiten wurden von Quintens *et al.* [102,103] anhand von PC/SAN-Blends durchgeführt. Durch das Tempern (*engl. annealing*) von 70:30 bzw. 60:40-Blend kann die Morphologie von co-kontinuierlich zu tröpfchenförmig verändert werden, wie in Abbildung 2-13 anhand von Rasterelektronenmikroskopie-(REM)-Aufnahmen zu sehen ist.

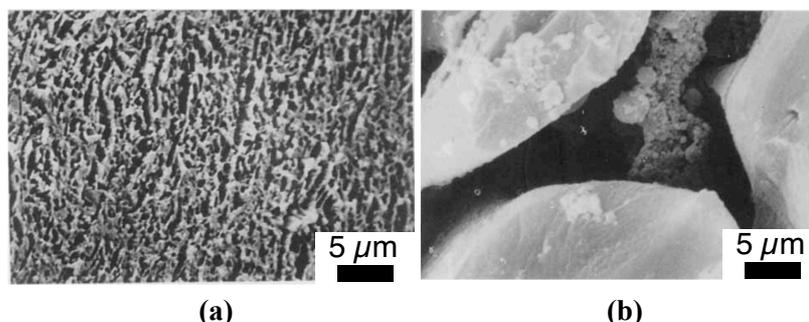


Abbildung 2-13: REM-Aufnahmen von 60:40 PC/SAN-Blends 0 min getempert (a) und 18 min getempert (b) [103].

Die Änderung der Morphologie bei PC/SAN-Blends mit konstanter Zusammensetzung zeigt einen erheblichen Einfluss auf deren Verformungsverhalten. Eine Vergrößerung der Phasen führt zu einem Verlust an Duktilität. Dieser Duktilitätsverlust mit zunehmender Zeit des Temperns wurde mit der relativen Abnahme der Grenzflächenmenge, die zusammen mit der Zunahme der Domänengröße der Phasen auftritt, und dem Übergang in der Phasenstruktur in Verbindung gebracht.[102] Zudem wird das SAN, welches die Minoritätsphase darstellt, im Blend durch das Tempern und der verbundenen Morphologieänderung durch das PC teils umschlossen. Somit sinkt der Beitrag des SAN zum viskoelastischen Verhalten des Blends.[103]

2.2.5 Morphologie nicht kompatibilisierter PC/PMMA-Blends

Im Folgenden soll die Morphologieausbildung von PC/PMMA-Blends in der Schmelze beschrieben werden. Die Morphologieentwicklung während der Verarbeitung aus Lösung kann in der angegebenen Literatur nachgelesen werden [61,104,105]. Allgemein ist diese stark von der Art des LM und der Verdampfungsrate abhängig.

Bei der Schmelzeverarbeitung spielen Faktoren wie M_w und Viskositätsunterschiede der Polymere, die Zusammensetzung sowie die Verarbeitungseigenschaften eine wichtige Rolle. Den Einfluss der Zusammensetzung auf die Morphologie wurde von Razinskaya 1985 [106] erstmal mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahmen an Spritzgussteilen untersucht. Die Phaseninversion von PC/PMMA-Blends liegt zwischen 50 und 70 Gew.-% PMMA. Unterhalb von 50 Gew.-% PMMA ist PC die kontinuierliche Phase und oberhalb von 70 Gew.-% PMMA. Das jeweils andere Polymer liegt als verteilte Tröpfchen vor. Zwischen 50 und 70 Gew.-% bildet sich eine co-kontinuierliche Struktur aus. Marin und Favis [79] untersuchten den Einfluss des M_w auf die Entwicklung der co-kontinuierlichen Struktur. Ein niedrigeres M_w des PC verschiebt die co-kontinuierliche Morphologieentwicklungskurve zu höheren PMMA-Anteilen. Zudem ließ sich ein breiterer Bereich der co-kontinuierlichen Region nachweisen. Wie die Morphologie durch die Verarbeitung beeinflusst wird, zeigten Shimizu und Li [107]. In dem bereits angesprochenen Extruder konnte die Domänengröße in PC/PMMA 80:20 Blends um das 20-fache auf ca. 10 bis 50 nm reduziert werden. Eine Studie zur Stabilität der erzeugten Morphologie bspw. nach der Verarbeitung durch Spritzguss wurde jedoch nicht gezeigt.

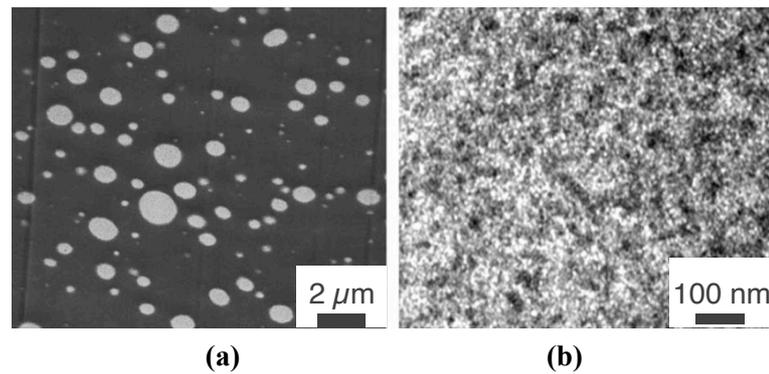


Abbildung 2-14: TEM-Aufnahmen der 80:20 PC/PMMA-Blends nach Extrusion bei (a) geringer und (b) hoher Scherung [107].

2.3 Kompatibilisierung von Polymerblends

Bei industriell relevanten Polymerblends handelt es sich meist um teil- oder nicht mischbare Blends, da gewünschte Eigenschaften teilweise nur durch solche Blendkombinationen erreicht werden können [108]. Allerdings resultiert das Mischen in der Schmelze dieser Polymere meist in spröden Blends, zumal das Einlagern einer dispersen Phase in die Matrix aufgrund der schlechten mechanischen Bindung zwischen den Phasen zu Spannungskonzentrationen und schwachen Grenzflächen führt [25]. Zusätzlich treten Abstoßungskräfte auf, wodurch es zu einer schwachen oder gar keiner Adhäsion zwischen den Phasen kommt [109].

Für eine Kommerzialisierung von teil- oder nicht mischbaren Blends bedarf es somit einer Verbesserung der Verträglichkeit zwischen den Blendkomponenten. Coran und Patel [110] definierten die technische Kompatibilisierung als eine Methode zur Generierung herausragender Eigenschaften durch eine Verbesserung der Verträglichkeit von Polymeren in einem Blend. Dabei erfolgt allerdings keine thermodynamische Kompatibilisierung, da kein einphasiges homogenes Blend erzeugt wird. VV lassen sich je nach Wirkungsmechanismus bei der Reduzierung der Grenzflächenspannung in die zwei Kategorien, physikalische und reaktive (chemische) Kompatibilisierung, unterteilen [111,112]. In diesem Unterkapitel soll zum einen der Einfluss der Kompatibilisierung auf die Mischbarkeit, Morphologie und Grenzfläche theoretisch dargestellt und zum anderen der wissenschaftliche Hintergrund bzgl. beider genannten Kompatibilisierungsstrategien erläutert werden. Zudem soll der Stand der Technik der Kompatibilisierung mit Blick auf (transparente) PC/PMMA-Blends aufgezeigt werden.

2.3.1 Einfluss auf Mischbarkeit, Phasengrenzfläche und Morphologie

Wie aus Kapitel 2.2.2 bereits bekannt ist, erfolgt die Generierung der Phasenmorphologie während des Blendens von Polymeren in der Schmelze ausgehend von mikrometergroßen Tröpfchen. Dabei treten Verformungs-, Bruch- und Koaleszenzprozesse auf, welche sowohl durch die reaktive als auch durch die physikalische Kompatibilisierung beeinflusst werden. Durch die Reduzierung der Grenzflächenspannung wird die Wahrscheinlichkeit für Deformation und Bruch von dispersen Tröpfchen durch auftretende hydrodynamische Spannungen, bei welcher Tröpfchen bestimmter Größe brechen können, reduziert [112].

Allgemein führt ein VV zu einer Reduzierung der Grenzflächenspannung in der Schmelze, wodurch ein emulgierender Effekt auftritt und dadurch eine feinere Dispersion der einen Blendkomponente in der Matrixphase generiert wird. Es erfolgt eine Erhöhung der Adhäsion an der Phasengrenze, was zu einem verbesserten Spannungstransfer führt. Des Weiteren wird eine höhere Stabilisierung der dispersen Phase gegen Bruch und Koaleszenz und somit eine Stabilisierung der Morphologie während des Herstellungsprozesses erzielt.[48,108,113,114] Neben der Kompatibilisierung kann ein Einfluss auf die Prozesseigenschaften beobachtet werden [42]. Der VV lokalisiert sich meist an der Grenzfläche zwischen beiden Blendkomponenten, wodurch dieser Koaleszenz verhindert und die Größe der dispersen Phase verringert [114]. Dies ist schematisch in Abbildung 2-15 dargestellt.

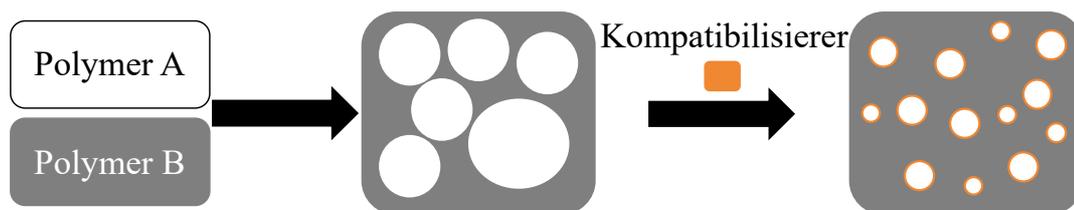


Abbildung 2-15: Schematische Darstellung eines Polymerblends vor und nach der Zugabe eines VV.

Eine starke Abnahme der Koaleszenzrate durch Zugabe von VV wurde bereits nachgewiesen. Untersuchungen von Wildes *et al.* [115] beispielsweise zeigten, dass durch Zugabe geringer Mengen von funktionalisiertem SAN-Amin zu PC/SAN-Blends eine signifikante Reduktion der Koaleszenz der dispersen Phase beobachtbar ließ. Der Effekt wird auch Koaleszenzunterdrückung genannt und kann durch zwei Theorien erklärt werden [7] (siehe Abbildung 2-16).

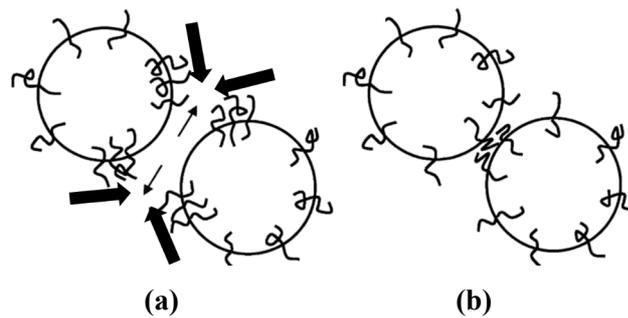


Abbildung 2-16: Schematische Darstellung zur theoretischen Erklärung der Unterdrückung der Koaleszenz in kompatibilisierten Blends (in Anlehnung an [112]).

Einerseits erfolgt durch die Anlagerung an der Grenzfläche eine Abstoßung zwischen den dispersen Tröpfchen, andererseits wird der VV aus der Lücke zwischen den Tröpfchen herausgedrückt, was zu einem Gradienten der Konzentration an VV führt. Diese dadurch auftretende tangentielle Belastung resultiert in einer unbeweglichen Grenzfläche, hemmt das Ableiten des Matrixpolymers aus dem Zwischenraum der beiden Tröpfchen und unterdrückt die Koaleszenz (Abbildung 2-16 (a)). Außerdem erfolgt bei der Annäherung zweier Tröpfchen aufgrund des Zusammendrückens des VV-Blocks ein Druckaufbau, welcher bis in die Matrixphase reicht. Dies führt zum Auftreten elastischer Repulsion zwischen den Tröpfchen (Abbildung 2-16 (b)). Die Wirkungsweise ähnelt der von sterischen Stabilisatoren.[112]

Der starke Einfluss der Kompatibilisierung auf die Morphologie von Blends kann gut anhand der Änderung eines opaken zu einem transparenten Blend veranschaulicht werden. Durch eine sehr feine Morphologie kann es zu einer Transparenz des Blends kommen, da die Phasen zu klein sind, um das Licht an der Grenzfläche zu brechen (siehe Kapitel 2.1.5). Eine solche Transparenz kann jedoch auch erreicht werden, indem die Brechungsindizes durch Copolymere so angeglichen werden, dass diese sehr nah zueinander liegen. Biangardi *et al.* [59] zeigten, dass transparentes schlagzähmodifiziertes PVC durch Wahl des passenden Copolymers erzielt werden konnte. Hoppe *et al.* [116] erreichten bei der Reaktion von Bisphenol-A-diglycidylether (DGEBA) je nach Umsatz ein transparentes PS/Poly-DGEBA Blend. Grund hierfür ist die Änderung des Brechungsindex während der Reaktion von DGEBA mit sich selbst. Bei einem bestimmten Umsatz ist der Brechungsindex gleich dem von PS und Δn somit null.

2.3.2 Physikalische Kompatibilisierung

2.3.2.1 Theoretische Grundlagen

Bei der physikalischen Kompatibilisierung wird meist zwischen polymeren VV und den Nanopartikeln unterschieden [48,114]. Bei den polymeren VV werden nichtreaktive Additive oder Copolymere, wobei es sich hier um Homopolymere, statistische Copolymere, Pfropfcopolymere und Di- oder Triblockcopolymere handelt, zugegeben. Deren Wirkungsweise kann auf zwei Wegen erfolgen. Entweder sind die Komponenten des VV mischbar mit den Blendpolymeren (Abbildung 2-17 (a)) oder es werden aufgrund unterschiedlicher Partialladungen (δ^- , δ^+) spezifische Wechselwirkungen, wie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbindungen, zwischen VV und den Blendkomponenten (b) ausgebildet [42,117].

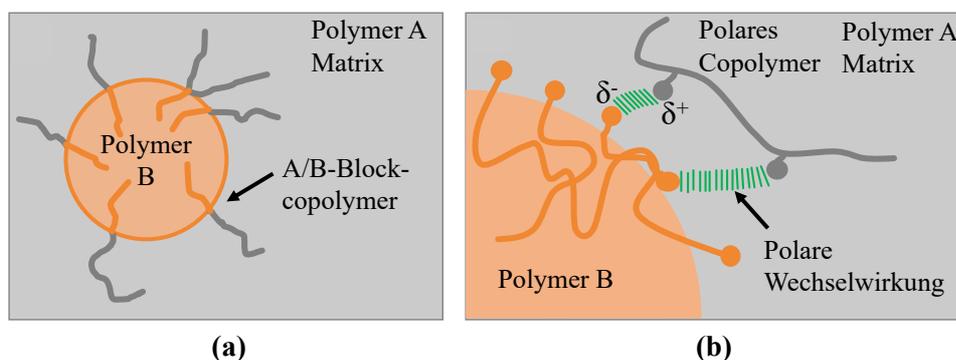


Abbildung 2-17: Schematische Darstellung der physikalischen Kompatibilisierung an der Grenzfläche eines A/B-Blends: Wirkungsweise von (a) Block- oder gepfropften Copolymeren und (b) nicht reaktiven Polymeren mit polaren Gruppen (in Anlehnung an [117]).

Für ein Blend aus Polymer A und B kann das Copolymer entweder ein X-Y- oder A-B-Typ sein. Bei einem X-Y-Typ handelt es sich um ein Copolymer aus zu den Blendkomponenten verschiedenen Polymeren. Allerdings ist jedes dieser beiden Copolymere mit einem der beiden Polymere des Blends mischbar.[48] Ein A-B-Copolymer setzt sich aus den Komponenten des Blends zusammen. Um ein Blockcopolymer als VV einzusetzen, wird meist ein Triblockcopolymer A-C-B verwendet. Dabei sind die Blöcke A und B mischbar mit dem A/B-Blend und reichern sich an der Grenzfläche an. Der C-Block ist hierbei nicht mischbar mit den Blendkomponenten. Durch die Anwesenheit eines unlöslichen Blocks wird eine repulsive Kraft hervorgerufen, die das Erreichen eines optimalen A/B-Blocklängenverhältnisses erleichtert. Dies ist nötig, um eine gute Lokalisierung des AB-Blockcopolymers an der Grenzfläche zu erreichen. Allerdings darf der C-Block nicht zu groß sein, da dieser sonst eine eigene Phase bildet und das

Copolymer nicht mehr als VV geeignet ist.[118] Gefropfte Copolymere bestehen meist aus einer zu den Blendkomponenten inkompatiblen Hauptkette, an welcher mit Blendkomponenten mischbare Seitenketten aufgepfropft sind. Durch die inkompatible Hauptkette besitzt das gefropfte Copolymer größere Chancen sich an der Grenzfläche anzureichern als das AB-Blockcopolymer. In diesem Fall wird nur wenig VV benötigt.[118]

Hinsichtlich des Einflusses der Architektur der Copolymere auf die Effektivität der Kompatibilisierung existiert kein eindeutiger Trend. Cho *et al.* [118] behaupteten, dass in der Praxis gefropfte Copolymere bevorzugt werden. Sie argumentieren damit, dass im Vergleich zu Blockcopolymeren weniger Copolymermoleküle nötig sind, um eine ausreichend gute Grenzflächenbedeckung zu erhalten. Außerdem ist die Anordnung an gebogenen Grenzflächen verglichen mit Blockcopolymeren durch die spezifische Geometrie der gefropften Copolymere auf molekularer Ebene weniger stark gespannt. Li *et al.* [119] stützten diese Auffassung zusätzlich damit, dass der Syntheseprozess von gefropften Copolymeren deutlich leichter ist und somit die Produktionskosten geringer sind. Dementgegen steht die Aussage von Markham [108], dass mit steigender Seitenkettendichte aufgrund der komplizierteren Geometrie, die Lokalisierung an der Grenzfläche erschwert wird.

Weitere Einflussfaktoren sind z. B. das M_w von Copolymeren. Theoretische Berechnungen zeigen, dass eine Effizienzsteigerung mit höherem M_w des VV erzielt werden kann [42]. Jedoch muss die Mischbarkeit der Blendkomponenten zusätzlich in Betracht gezogen werden. Das Eindringen der Blöcke in die Blendkomponenten erfolgt bei nicht mischbaren Blendsystemen mit längeren Blöcken leichter [108]. Jedoch muss darauf geachtet werden, dass aufgrund thermodynamischer Voraussetzungen eine Anreicherung der Copolymere nicht nur an der Grenzfläche erfolgen kann, sondern auch in den Phasen der Blendkomponenten, in denen sich Mizellen ausbilden können. Diese führen zu einer reduzierten Effizienz und einer erhöhten Blendviskosität [42]. Deshalb ist für die Verwendung als VV die Lokalisierung an der Grenzfläche mit möglichst großer Oberflächenbedeckung von Bedeutung [118]. Für eine Stabilisierung der Morphologie sind Copolymermengen von 0,5 - 2 Gew.-% ausreichend [120]. Um jedoch optimale physikalische Eigenschaften zu erreichen werden teils 10 - 20 Gew.-% benötigt [120]. Viele der hier beschriebenen Faktoren können auch auf die reaktive Kompatibilisierung (Kapitel 2.3.3.1) übertragen werden, da die angesprochenen Copolymere bei dieser Kompatibilisierungsart während des Extrusionsprozesses in-situ erzeugt werden.

Eine weitere Methode der physikalischen Kompatibilisierung ist der Einsatz von Nanopartikeln als VV. Dies wird hier jedoch nur kurz erläutert werden und kann in der angegebenen Literatur ausführlich nachgelesen werden [35,121]. Für eine gute Wirksamkeit von Nanopartikeln müssen diese an der Grenzfläche angelagert sein. Die Effektivität der Nanopartikel hängt von verschiedenen Parametern wie Konzentration, Größe, Form, Benetzbarkeit, dem Grad der Wechselwirkung zwischen den Partikeln, Oberflächenmodifikation der Nanofüllstoffe oder der Verarbeitung ab [122–126]. Der Haupteffekt besteht darin, die Koaleszenz von Polymerdomänen zu verhindern, anstatt die Grenzflächenadhäsion durch molekulare Verflechtungen zu verbessern. Es ist deshalb eine Herausforderung Blends auf molekularer Ebene ausreichend mittels Nanopartikeln zu kompatibilisieren ohne die mechanischen Eigenschaften negativ zu beeinträchtigen [121]. Weitere Möglichkeiten der physikalischen Kompatibilisierung sind das Quenchen eines Polymerblends im frühen Stadium der Phasenseparation oder durch Scher- bzw. Druckänderungen [23] oder die Änderung der Konstitution durch den Einbau bestimmter Gruppen. Zudem kann die Taktizität eines Polymers die Mischbarkeit verbessern.

2.3.2.2 Physikalische Kompatibilisierung von PC/PMMA-Blends

Da sich diese Arbeit mit der reaktiven Kompatibilisierung auseinandersetzt, wird hier nur eine kurze Übersicht der Veröffentlichungen bzgl. der physikalischen Kompatibilisierung von PC/PMMA-Blends erfolgen. Eine detaillierte Auswertung der Literatur über physikalische Kompatibilisierung von PC/PMMA-Blends wird bei denjenigen Veröffentlichungen durchgeführt, welche den Einfluss der Kompatibilisierung mit Blick auf die Transparenz während der Schmelzverarbeitung untersuchen.

Kim und Paul [127] sowie Callaghan und Paul [128] beschäftigten sich mit der Kompatibilisierung durch Modifizierung der PC- und/oder der PMMA-Struktur durch Herstellung aus Lösung. Durch das Einbringen/Substituieren von/mit Comonomer-Molekülen oder funktionellen Gruppen kann die Polarität so verändert werden, dass es zu einer Verbesserung der Mischbarkeit von PC/PMMA-Blends kommt. Hierbei wurden Versuche über den kompletten Zusammensetzungsbereich durchgeführt. Alle Materialien wurden hierzu aufwändig synthetisiert. Die Interaktion konnte gesteigert und so die Mischbarkeit verbessert werden, was sich in einer T_g oder einer Änderung bzw. Verschiebung der LCST bzw. des Trübungspunktes und dementsprechend in transparenten dünnen Filmen zeigt. Orlando *et al.* [129] beschäftigten sich mit der Compoundierung von PC und modifiziertem PMMA. Sie erzielten ein transparentes

PC/PMMA-Blend mit einer Transmission von 90 % durch Modifizierung der chemischen Struktur des PMMA. Jedoch wurden in dieser Veröffentlichung keine Angaben zur genauen Modifizierung, Kompatibilisierungsstrategie an sich oder der Zusammensetzung gemacht. Es können dementsprechend keine Rückschlüsse über den Grund der erzielten Transparenz gezogen werden. Die untersuchten Eigenschaften der transparenten PC/PMMA-Blends, wie Oberflächenhärte oder Schlagzähigkeit, lagen zwischen den Reinmaterialien PC und PMMA.

Eine weitere Möglichkeit der physikalischen Kompatibilisierung ist die der nasschemischen Synthese von Copolymeren und die anschließende Zugabe in das PC/PMMA-Blend. In der Literatur wurde dies meist mit synthetisierten PC-PMMA-Copolymeren durchgeführt. Hier wurden verschiedene Ansätze der Herstellung verfolgt. Einige Veröffentlichungen [130–137] beschäftigten sich mit der Synthese von PC-PMMA-Copolymeren, welche allerdings nicht als Verträglichkeitsvermittler in PC/PMMA-Blends eingesetzt und untersucht wurden. Aufgrund dessen werden nur Publikationen mit Bezug zu dieser Arbeit genauer erläutert.

Okamoto [135] nutzte ein modifiziertes PMMA zur Synthese von PC-PMMA-Copolymeren. Mittels der Reaktion von MMA mit Mercaptobernsteinsäure wurde ein PMMA-Makroinitiator mit Carboxylsäure-(COOH)-Gruppen erzeugt. Dieser wurde anschließend mit PC-Oligomeren zur Reaktion gebracht um ein PC-PMMA-Copolymer herzustellen. Der Autor zeigte als einziger, dass die synthetisierten Copolymere eine verbesserte Transparenz sowie höhere Vicattemperatur als das reine PC/PMMA-Blend aufwiesen. Eine andere Methode zur Erzeugung von PC-Copolymeren wurde durch die damalige GE-Plastics durchgeführt und patentiert [136,137]. In einem ersten Schritt erfolgt eine Endgruppenfunktionalisierung unter Verwendung von mit Carbonsäure-substituierten Phenolen, vorzugsweise t-Butyl-p-hydroxybenzoat, als Kettenabbruchreagenz während der PC-Synthese. Diese Endgruppe kann in einer Folgereaktion (zweiter Schritt) mittels Temperatur und Zeit (in Lösung oder Schmelze) entfernt werden, um die COOH-Endgruppe freizulegen. Im letzten Schritt lässt sich das COOH-funktionalisierte PC in Lösung oder Schmelze laut Patent bevorzugt mit amin-terminierten Polyamiden oder epoxid-(EP)-funktionalisierten Olefinpolymeren zur Reaktion bringen und somit ein Copolymer synthetisieren. Untersuchungen im Hinblick auf Eigenschaften oder die Verwendung als VV in PC/PMMA-Blends wurden in den Patenten nicht erwähnt.

Drei Publikationen [138–140] beschäftigten sich mit dem Einfluss synthetisierter PC-PMMA-Copolymere als mögliche VV in PC/PMMA-Blends. Jedoch wurde lediglich der Einfluss auf die T_g sowie die Morphologie im Detail untersucht. Zudem beschäftigten sich alle Publikationen mit Blends aus Lösung. Lediglich Debier *et al.* [140] aus dem Jahr 1997 zeigten, dass hinsichtlich der optischen Eigenschaften ein transparenter Film bei Zugabe von 9 Gew.-% Copolymer erzielt werden kann. Hierbei wurde ein mit Anhydridgruppen modifiziertes PMMA mit den Carbonatgruppen des PC in Lösung zur Reaktion gebracht. Nach bestem Wissen und Gewissen existiert jedoch **keine** Veröffentlichung, welche sich mit dem Einfluss synthetisierter Copolymere auf die optischen und mechanischen Eigenschaften in schmelze-verarbeiteten PC/PMMA-Blends beschäftigt.

Neben der Modifizierung der Molekülstruktur und Zugabe von Copolymeren können zur Kompatibilisierung auch Nanopartikel verwendet werden. Der Einsatz von Nanopartikeln als VV in PC/PMMA-Blends ist mit Blick auf eine Verbesserung verschiedener Eigenschaften in einigen Veröffentlichungen analysiert worden [121,141–143]. Bezüglich der Thematik der Transparenz sind drei Veröffentlichungen bekannt [144–146]. Dhibar *et al.* [144] untersuchten die Transparenz von Blends aus PC und in-situ-suspensionspolymerisierten und exfolierten PMMA/Ton-(Na⁺MMT)-Nanokompositen (80:20) mit einem geringen M_w des PMMA (ca. 25.000 g/mol). Transparente Blends konnten erzielt werden, jedoch wurden keine weiteren Eigenschaften (z. B. Mechanik) dargestellt. Singh *et al.* [145] untersuchten mit Blick auf die mechanischen Eigenschaften unter anderem den Einfluss von 3 Gew.-% Cloisite15A (Schichtsilikat) auf die Transparenz von PC/PMMA-Blends mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Bei einem Verhältnis von 80:20 ergab sich bei 700 nm eine Transmission von ca. 28 % bei 20:80 von ca. 50 %. Es wurde eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften, verglichen zum PC festgestellt. Xi *et al.* [146] verwendeten als Nanofüllstoff Aerosil A2200. In einem 80:20 Blend mit 3 Gew.-% A2200 konnte die Domänengröße des PMMA am stärksten reduziert werden. Die Transparenz des modifizierten Blends änderte sich nur geringfügig.

2.3.3 Reaktive Kompatibilisierung

2.3.3.1 Theoretische Grundlagen

Bei der reaktiven Kompatibilisierung werden meist gepfropfte oder Blockcopolymere in-situ während der Schmelzeextrusion des Blends durch Reaktion von funktionalisierten Polymeren bzw. niedermolekularen Substanzen generiert. Dabei ist der eine Copolymerteil mischbar mit einer Blendkomponente und der andere reagiert aufgrund von funktionellen Gruppen mit der anderen Blendkomponente [147]. Jedoch können auch beide Blendpartner modifiziert sein und miteinander reagieren. Abbildung 2-18 zeigt schematisch die reaktive Kompatibilisierung.

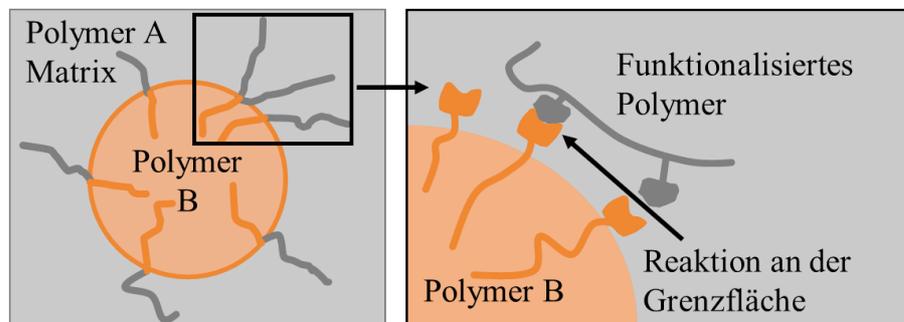


Abbildung 2-18: Schematische Darstellung der reaktiven Kompatibilisierung an der Grenzfläche eines A/B-Blends: Wirkungsweise mittels funktionalisierter Polymere (in Anlehnung an [117]).

Gegenüber der Zugabe bereits synthetisierter VV ergibt sich hieraus der Vorteil, dass nur dort Block- oder Pfropfcopolymere gebildet werden, wo diese auch tatsächlich benötigt werden, nämlich an der Grenzfläche. Reaktive Polymere zeigen in der Regel eine niedrigere Schmelzviskosität als vorgefertigte Copolymere, zumindest wenn die Blöcke des vorgefertigten Copolymers ein ähnliches M_w besitzen wie die reaktiven "Blöcke"[147]. Das reaktive Polymer diffundiert aufgrund des noch geringeren M_w somit schneller als das vorgefertigte Copolymer an die Grenzfläche.[147] Genauere Informationen bzgl. der Wirkungsweise und Effektivität von Copolymeren wurden bereits in Kapitel 2.3.2.1 erläutert und können auch auf die reaktive Kompatibilisierung übertragen werden. Diese kann wie folgt klassifiziert werden [120]:

(A) Methoden, bei denen funktionalisierte Blend-Komponenten verwendet werden, die in-situ kompatibilisierende Zwischenketten-Copolymere erzeugen (intermolekulare Reaktionen zwischen Polymeren wie z. B. die Umesterung [13]); (B) durch die Zugabe einer dritten Komponente mit hohem M_w , die in der Lage ist, mit mindestens einer Blendkomponente zu reagieren;

und (C) durch die Zugabe von Komponenten mit niedrigem M_w , die die Bildung von Copolymeren oder gleichzeitig die Bildung von Copolymeren und Vernetzungs- oder Co-Vernetzungsreaktionen fördern können.

Je nach chemischem Prozess der reaktiven Kompatibilisierung treten unterschiedliche Mechanismen auf. Diese sind abhängig von den bereits genannten Methoden und sind im Detail in [148] erläutert. Zusammenfassend lassen sich gemäß Brown fünf Hauptmechanismen finden, welche zu unterschiedlichen Copolymeren führen:

(1) Rekombination (\rightarrow Blockcopolymerer oder statistische Copolymerer); (2) Endgruppen an Polymer A und B (\rightarrow Blockcopolymerer); (3) Endgruppe an Polymer A und anhängende Funktionalität von Polymer B (\rightarrow Pfropfcopolymerer); (4) anhängende Funktionalitäten in Polymer A und B (Pfropfcopolymerer (\rightarrow verzweigtes Netzwerk) und (5) ionische Bindungen (\rightarrow meist verzweigte Pfropfcopolymerer).

Die Wirksamkeit des gebildeten Copolymerer ist somit stark abhängig von den Ausgangspolymeren und der auftretenden Reaktion. Zudem ist zu beachten, dass bei der Bildung der Copolymerer immer Nebenreaktionen möglich sind, weshalb neben den gewünschten Copolymeren (Wirkung als VV) unerwünschte Copolymerer ausgebildet werden oder Vernetzungen auftreten können. Dies kann die Wirksamkeit beeinflussen.

Für eine reaktive Kompatibilisierung lassen sich unter der Bildung von kovalenten oder ionischen Bindungen folgende Voraussetzungen definieren [120]:

(a) Gutes Mischvermögen, was zu einer schnellen Grenzflächenenerneuerung sowie einer möglichst großen Kontaktfläche führt; (b) Vorhandensein reaktiver Funktionalitäten abhängig vom Reaktionsverlauf: nukleophile/elektrophile Gruppen für kovalente Bindungen oder ionische Stellen bzw. saure Stellen/basische Stellen für ionische Bindung; (c) Die Funktionalitäten weisen eine Reaktivität auf, womit diese über die Schmelzphasengrenze hinweg reagieren können; (d) Die Reaktion sollte innerhalb der VZ des Extruders ablaufen und (e) gebildete Verbindungen sind stabil gegenüber nachfolgenden Verarbeitungsschritten (Extrusion oder Spritzguss).

In dieser Arbeit sind besonders die Mechanismen (2), (3) und (4) nach der Definition von Brown von Interesse [120]. Je nach Position der reaktiven Gruppen oder auch der Menge können Block- oder Pfropfcopolymerer entstehen. Die Anzahl der reaktiven Gruppen bestimmt zum

einen die Menge an gebildetem Copolymer und steuert zum anderen dessen Wirkungsweise. Besitzt ein Polymer zu viele Funktionalitäten, kann es zur Abschirmung des Polymers kommen. Somit liegt es nicht mehr an der Grenzfläche vor, sondern geht in eine der Blendphasen über und es kommt zur Ausbildung von Mizellen. Bei einer nicht ausreichenden Funktionalität kann die Verschlaufung zu gering sein, so dass hinsichtlich der Reduktion der Grenzflächenspannung keine Wirkung zu beobachten ist. Die Diffusion der reaktiven VV an die Grenzfläche ist ein wichtiger Punkt. Aufgrund der meist kurzen Prozesszeit während der Extrusion muss diese schnell erfolgen [147]. Die Reaktivität der funktionellen Gruppen der Copolymere spielt eine zentrale Rolle. Je höher diese ist, desto mehr VV kann bei der Extrusion in kurzer Zeit gebildet werden. Diese Reaktivität wurde von einigen Forschern in Lösung untersucht [149–155]. Jedoch existieren nur wenige Veröffentlichungen, welche die Reaktivität im Extrusionsprozess erforscht haben [154,156]. Guegan *et al.* [157] und Orr *et al.* [158] untersuchten detaillierter den Einfluss unterschiedlicher Funktionalisierung auf die Reaktionskinetik in Blendsystemen. Diese ist für eine industrielle Umsetzung von Bedeutung, da hier zusätzlich der Diffusionseffekt in der Schmelze eine entscheidende Rolle spielt. Eine genaue Auflistung verschiedener Polymere mit unterschiedlichen reaktiven Gruppen und der Darstellung des jeweiligen Reaktionstyps wurde von Liu und Baker in [51] ausführlich beschrieben. Im Folgenden wird kurz auf die theoretischen Grundlagen der für diese Arbeit relevanten reaktiven Gruppen eingegangen werden, welche mit den entsprechenden Strukturformeln graphisch in Abbildung 2-19 dargestellt sind.

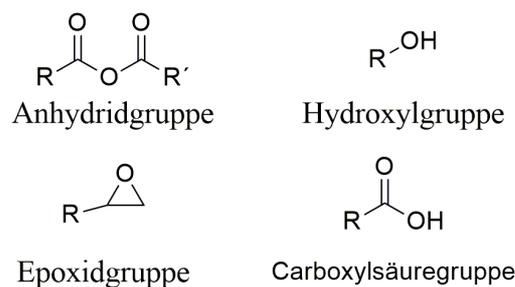


Abbildung 2-19: Beispiele häufiger eingesetzter funktioneller, reaktive Gruppen.

Häufig eingesetzt werden sogenannte Säureanhydride wie in Maleinsäureanhydrid (MAH), welche gepropft auf Polyolefinen oder als Comonomer in Styrolpolymeren vorliegen können. Dabei erfolgt eine Reaktion meist mit Hydroxyl- (OH)-, COOH- oder Amin-(NH₂)-Gruppen. Neben den MAH-Gruppen wird zudem oft die bereits angesprochene Epoxid-(EP)-Gruppe

verwendet. EP-Gruppen sind beispielweise in Glycidylmethacrylat (GMA) enthalten. Diese können ebenfalls gefropft oder als Comonomer vorliegen und reagieren vermehrt mit Carbonyl-, Amin-, COOH- und OH-Gruppen [159], welche teils auch in PC vorhanden sind. Sowohl Untersuchungen von Pracella und Chionna [160] als auch von Loyens und Groeninckx [161] zeigten, dass eine GMA-modifizierte Kompatibilisierung unabhängig vom Blendsystem effektiver und effizienter ist als eine MAH-modifizierte (ohne Katalysator). Es wurde mit GMA eine deutlich feinere Phasenmorphologie erzielt. Zudem wird bei hohen Prozesstemperaturen (260 °C oder höher) die GMA-modifizierte Kompatibilisierung bevorzugt, da die Effektivität der MAH-Funktionalisierung bei hohen Temperaturen stark verringert wird [160]. Aufgrund der sperrigen Struktur des GMA ist die Reduktion der Vernetzung ein weiterer Vorteil [162].

Die Umsetzung der EP-Gruppe mit OH- oder COOH-Gruppen wurde anhand von Untersuchungen mit PBT und GMA-modifizierten Polyolefinen ausführlich von Hale *et al.* [163] erforscht und von weiteren Wissenschaftlern bestätigt [152,161,164]. Da kein wesentlicher Einfluss der anderen Molekülsegmente von PBT zu erwarten ist, können die Ergebnisse auf die Reaktion mit Polycarbonat übertragen werden. Ohne Zusatz von Katalysatoren tritt eine Reaktion hauptsächlich mit OH- oder COOH-Gruppen auf. Dabei wirken beide Gruppen als Nukleophil und reagieren mit der EP-Gruppe durch nukleophile Addition [163]. Bisherige Studien legen die Schlussfolgerung nahe, dass aufgrund der höheren Acidität der COOH-Gruppe die Reaktion der Kompatibilisierung mit COOH- 10- bis 20-mal schneller als mit OH-Gruppen erfolgt [86,161]. Eine kürzere VZ bevorzugt somit bisher die Reaktion von EP- mit COOH-Gruppen [86]. Jedoch ist eine Modifizierung eines PC mit COOH-Gruppen sehr aufwändig, wurde aber bereits gezeigt [137]. Somit kann die Zugabe eines Katalysators während der Extrusion den entscheidenden Unterschied machen, um auch bei kurzen VZ entsprechende Mengen an Copolymer mit weniger reaktiven funktionellen Gruppen (z. B. OH-Gruppen) bilden zu können, damit eine gute Kompatibilisierung erreicht wird.

Laut IUPAC [165] (*engl. International Union of Pure and Applied Chemistry*) handelt es sich bei einem Katalysator um ein Material, das die Geschwindigkeit einer Reaktion erhöht (Reduktion der Aktivierungsenergie), ohne die gesamte Standard-Gibbs-Energieänderung (kein Einfluss auf Thermodynamik) in der Reaktion zu verändern; der Prozess der Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wird Katalyse genannt. Das Material, das diesen Effekt erzeugt,

Katalysator. Dieser liegt nach der Reaktion unverändert vor und wird nicht verbraucht. Es wird zwischen homogener und heterogener Katalyse unterschieden, wobei für diese Arbeit die zweitgenannte von Relevanz ist, welche in oder an der Grenzfläche zwischen zwei Phasen stattfindet [166]. Daher hängt die Wirkung vieler Katalysatoren von der Adsorption ab, da der Adsorptionsprozess die elektronische Struktur der Oberfläche verändern kann, was die Aktivität des Katalysators fördert oder hemmt [167]. Wichtige Faktoren sind: Aktivität und Selektivität gepaart mit Reproduzierbarkeit, thermischer und mechanischer Stabilität [168]. Detaillierte Informationen bzgl. Katalysatoren und der genauen Wirkmechanismen sind in [166,169] zu finden. Anzumerken bei Katalysatoren ist, dass teilweise mehrere verschiedene Reaktionen begünstigt werden können. Somit kann es zum Abbau der Polymerketten kommen, aber auch zu unerwünschten Copolymeren oder Vernetzungen, welche die Kompatibilisierung behindern oder sogar komplett verhindern. Bei der Wahl eines passenden Katalysators ist es deshalb notwendig ausreichend zu recherchieren und Voruntersuchungen vorzunehmen.

Hinsichtlich der Untersuchung von Katalysatoren für Reaktionen unterschiedlicher funktioneller Gruppen existieren in der Literatur viele Publikationen zu Experimenten aus Lösung, sowohl mittels Modellreaktionen (Verwendung von Modellsubstanzen mit den passenden reaktiven Gruppen) [150,155,170], als auch mit Polymeren [153]. Durch die Bestimmung der EP-Konzentration wurde der Umsatz in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt. Je nach Katalysator konnte eine teils starke Reduktion der Zeit bis zu einem fast vollständigen Umsatz der Funktionalitäten der Polymere erzielt werden. Stewart *et al.* [153] untersuchten 1993 erstmals den Einfluss von Katalysatoren auf die Reaktion von Polyestern (COOH- und OH-Gruppen) mit EP-funktionalisierten Polymeren in der Schmelze. Hierbei wurde in einem Haake Buchler Torque Rheometer der Anstieg der Kraft - ein Anzeichen für eine Reaktion - über die Zeit untersucht. Durch Zugabe der Katalysatoren konnte im Vergleich zur Compoundierung ohne Katalysator ein starker Anstieg der Kraft innerhalb der ersten 5 min beobachtet werden, was für eine industrielle kontinuierliche Extrusion enorm wichtig ist. Katalysatoren basierend auf Antimon zeigten in dieser Studie die beste Wirkung.

Der Einsatz von Katalysatoren während der reaktiven Extrusion von funktionalisierten Polymeren mit der für diese Arbeit relevanten Gruppen, GMA auf der einen und COOH- bzw. OH-Gruppen auf der anderen Seite, wurde in der Literatur lediglich in drei Publikationen beschrieben [171–173]. Oyama *et al.* [171], Lee *et al.* [173] und Li *et al.* [172] untersuchten

Ethyl-triphenylphosphoniumbromid (ETPB) als Katalysator sowohl in PBT/ABS, PBT/SAN, als auch in Poly(L-Lactide) (PLLA)/ABS-Blends. Als reaktives Polymer diente hier zugesetztes Styrol-Acrylnitril-Glycidylmethacrylat (SAG). Die EP-Gruppen können dabei mit den laut den Autoren vorhandenen OH- und COOH-Gruppen des PBT bzw. PLLA reagieren und beispielsweise ein SAG-g-PBT-Copolymer bilden. Alle Veröffentlichungen zeigten mit Hilfe des Katalysators eine deutliche Steigerung der Pfropfungsreaktion und eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, was unter anderem auf die feinere Morphologie zurückzuführen ist. Jedoch wurde keine Untersuchung der genauen Reaktionen oder der Menge an umgesetzten funktionellen Gruppen vorgenommen.

2.3.3.2 Reaktive Kompatibilisierung von PC/PMMA-Blends

Viele Veröffentlichungen beschäftigten sich mit der Kompatibilisierung von PC/PMMA mittels der bereits beschriebenen Umesterung (Polymeraustauschreaktion durch Kettenbruch und Rekombination), welche jedoch meist nur in Anwesenheit von Umesterungskatalysatoren erfolgt [69,70,174–176]. Alle Autoren erreichten jedoch weder eine Transparenz noch verbesserte mechanische Eigenschaften. Erstmals Singh *et al.* [12,177,178] erreichten unter Verwendung von 0,1 Gew.-% Zinn(II)-chlorid-Dihydrat ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in einem 90:10 PC/PMMA-Blend bei 700 nm eine Transmission von ca. 65 %. Bei Zugabe von 0,05 Gew.-% Zinn(II)-ethylhexanoat in einem 80:20 Blend wurde eine Transmission von 53 % erzielt. Sie beobachteten eine einzige T_g und eine hohe Transparenz für PC/PMMA-Blends mit unterschiedlichen Verhältnissen. Außerdem postulierten die Autoren die Bildung eines Copolymers auf der Grundlage der Ergebnisse der NMR- und FTIR-Spektroskopie. Yan *et al.* erreichten transparente PC/PMMA-Blends durch Zugabe von 1 Gew.-% $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ [179]. Jedoch wurden keine mechanischen Eigenschaften untersucht. Zwei Patentanmeldungen [180,181] die Zinkacetat und Dibutylzinn-dilaurat als geeignete Umesterungskatalysatoren für PC und PMMA beanspruchen wurden bisher veröffentlicht. Die Veröffentlichungen von Singh *et al.* sowie die Patentanmeldungen legen nahe, dass eine gute Transparenz bei der Wahl der Umesterung nur mit einer recht hohen Menge an Katalysator (0,1 - 0,5 Gew.-%) erreicht werden kann. Auffällig war, dass das Blendverhältnis von 50:50 bei beiden Patenten in den Ansprüchen ausgeschlossen wurde, was darauf hindeutet, dass bei dieser Zusammensetzung keine Transparenz erzielt wurde. Darüber hinaus berichtete keine der früheren Arbeiten über Materialeigenschaften abseits der Transparenz (z. B. mechanische Eigenschaften), die für die industrielle Anwendung

eines solchen Materials von größter Bedeutung sind. Zudem konzentrierten sich alle Studien, welche sich mit der Umesterung beschäftigten, auf die Schmelzeverarbeitung im Mikromaßstab in diskontinuierlichen Compoundieraggregaten sowie unter Verwendung langer VZ (5 - 15 min). Transparente PC/PMMA-Mischungen, die in einem kontinuierlichen Extrusionsprozess mit wesentlich kürzeren VZ, typischerweise im Bereich von 30 - 90 s, hergestellt werden, sind bisher nicht erwähnt worden, obwohl solche Verfahren wirtschaftlich gesehen bevorzugt werden und leichter skalierbar sind. In einer aktuellen Studie von Bubmann *et al.* [13] aus dem Jahr 2020 wurde unter Verwendung eines neuen und patentierten Katalysators auf Basis eines Phosphoniumsalzes (Tetrabutylphosphoniumacetat (TBPA)) [182] die Auswirkung auf die Transparenz bei dem angesprochenen Verhältnis 50:50 untersucht. Dies wurde zuerst in einem diskontinuierlichen Extruder (15 min VZ) durchgeführt. Anschließend erfolgte eine Übertragung auf einen kontinuierlichen Extrusionsprozess auf einem Doppelschneckenextruder ZSK 26MC18 (60 bis 90 s VZ). Trotz der kurzen VZ konnte erstmals ein transparentes PC/PMMA-Blend (Trübung von 0,5 % verglichen zum reinen 50:50-Blend mit 99,4 %) in einem kontinuierlichen Prozess erzeugt werden. Aufgrund des Reaktionsmechanismus der Umesterung (führt zu einem Abbau des M_w des PC) konnte jedoch keine Verbesserung der Mechanik erzielt werden. Dies zeigte auch Xi *et al.*[146]

Eine weitere Möglichkeit besteht darin PC oder PMMA mit funktionellen Gruppen zu modifizieren, um durch anschließende Reaktivextrusion in der Schmelze in-situ ein Copolymer zu erzeugen. Dies kann entweder durch Zugabe einer dritten reaktiven Komponente oder mittels Modifizierung der Blendpolymere mit funktionellen Gruppen erfolgen. Wie bereits angesprochen wird für diese Arbeit die Reaktion von GMA mit OH/COOH genauer untersucht, weshalb diese Funktionalitäten in der folgenden Literaturrecherche im Detail betrachtet wurden. Bezüglich des Einsatzes von GMA-modifiziertem PMMA in PC-Blends ist zum jetzigen Zeitpunkt nach bestem Wissen und Gewissen keine Literatur bekannt. Aufgrund dessen wird eine kurze Betrachtung der Kompatibilisierung von PC-Blends, sowohl unter Verwendung der GMA-Modifizierung als auch unter dem Einsatz von GMA-modifiziertem PMMA in anderen Blendsystemen durchgeführt. Zhihui *et al.* [183] untersuchten den Einfluss von PP-GMA in PP/PC-Blends (bis 30 Gew.-% PC). Durch die Zugabe von bis zu 20 Gew.-% PP-GMA konnten die mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu reinem PP/PC gesteigert und eine feinere Morphologie erreicht werden. Es wurde jedoch lediglich von einer möglichen Reaktion zwischen PC und PP-GMA gesprochen, welche nicht im Detail untersucht bzw. nachgewiesen

wurde. Zudem erfolgten keine Informationen bzgl. der Mengen an reaktiven Gruppen in dieser Arbeit. Bei der Verwendung von kommerziellen PC-Materialien kann nicht von einer Reaktion möglicher OH-Endgruppen des PC ausgegangen werden, da kommerzielle Materialien keine oder nur sehr geringe Mengen an OH-Endgruppen ($< 0,015$ Gew.-% Wert von der Firma Covestro Deutschland AG) aufweisen. Yin *et al.* [94] untersuchten den Einfluss von 5 Gew.-% Ethylen-Methylacrylat-Glycidylmethacrylat (E-MA-GMA)-Copolymer in 80:20 PE/PC-Blends auf die Morphologie. Die Anwesenheit des E-MA-GMA kann den Aufbruch der dispergierten Phase beschleunigen und die Größe der Partikel verringern. Eine Betrachtung der Ursache für die Änderung der Morphologie fehlte.

Hinsichtlich der Verwendung von PMMA-GMA sind fünf Veröffentlichungen bekannt, welche sich mit der Kompatibilisierung unterschiedlicher Blendsysteme (PBT/ABS, PA6/ Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder PA6/ABS) beschäftigen.[86,184–187]. Von Interesse ist hier die Publikation von Jinxin *et al.* [186]. Die Autoren untersuchten den Einfluss von 5 Gew.-% dreier verschiedener PMMA-GMA Copolymere (5, 10 und 15 Gew.-% GMA) auf rheologische, mechanische und morphologische Eigenschaften von PC/PBT-Blends (50:50). Die Blendherstellung wurde in einem diskontinuierlichen Verfahren bei einer VZ von 5 min durchgeführt. Es konnte eine Verbesserung der Mechanik sowie eine feinere Morphologie erzielt werden. In Folge des Anstiegs des Drehmoments wurde von einer Reaktion der COOH-Gruppen des PBT mit dem GMA ausgegangen, wodurch sich die Mischbarkeit zu PC verbesserte. In keiner der Veröffentlichungen wurde allerdings explizit von Mengenangaben an funktionellen Gruppen oder möglichen Katalysatoren gesprochen.

2.3.4 Beurteilung der bisherigen Kompatibilisierungsstrategien

Ohne Kompatibilisierung konnten zwar während der Schmelzverarbeitung durch den Einsatz von PC oder PMMA-Materialien mit geringem M_w transparente Blends erzeugt werden, jedoch teils nur in bestimmten Zusammensetzungsbereichen und unter Einbußen der mechanischen Eigenschaften. Ein anderer interessanter Ansatz war die Verwendung eines speziellen Extruders von Shimizu *et al.* mit sehr hohen Scherraten. Es ließ sich eine Morphologie erzielen, welche das Blend transparent erscheinen lässt. Jedoch stellt sich die Frage der Stabilität dieser Morphologie bei nachträglicher Verarbeitung bspw. durch Spritzguss. Im Hinblick auf physikalische Kompatibilisierung erzielte Debier *et al.* transparente Blend durch Zugabe von 9 Gew.-% eines zuvor aufwändig synthetisierten PC-PMMA-Copolymers, jedoch nur an

dünnen Filmen. Orlando *et al.* erreichten zwar ebenfalls transparente Materialien, allerdings ohne jegliche wissenschaftliche oder technische Begründung. Der Einsatz von Nanopartikeln führte in der Literatur zu keinen nennenswerten transparenten Materialien. Bei der Methode der reaktiven Kompatibilisierung hat sich gezeigt, dass die Umesterung zwar zu transparenten Materialien führt, jedoch unter drastischer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Weitere Veröffentlichungen bzgl. der reaktiven Kompatibilisierung von PC und PMMA zur Erzielung von Transparenz sind nach bestem Wissen und Gewissen nicht bekannt. Weder der Einsatz eines reaktiven Copolymers noch die Modifizierung von PC bzw. PMMA mit funktionellen Gruppen wurde in der Literatur mit Bezug auf PC/PMMA-Blends bisher untersucht. Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass speziell für den Einsatz von funktionellen Polymeren eine Lücke in der Literatur mit dem Fokus auf Transparenz und mechanischer Eigenschaften vorhanden ist. Hier setzt diese Arbeit an und soll einen Beitrag zur Kompatibilisierung mittels Reaktivextrusion von PC und PMMA leisten.

3 Zielsetzung und Struktur der Arbeit

Die bisher in der Literatur beschriebenen wissenschaftlichen Ansätze zur Kompatibilisierung von PC und PMMA mit dem Ziel transparente Blends herzustellen waren entweder nicht industriell umsetzbar, wurden nicht auf mechanische Materialeigenschaften hin untersucht oder wiesen eine deutliche Verschlechterung der Mechanik auf. Zudem wurde teils nur mit diskontinuierlichen Extrusionsanlagen gearbeitet, welche jedoch für eine industrielle Anwendung ungeeignet sind. Es besteht somit ein großes wissenschaftliches sowie technisches Interesse an der Erforschung weiterer Möglichkeiten zur Kompatibilisierung von PC/PMMA-Blends und der Herstellung von transparenten Blends. Unter dem Erhalt der Transparenz könnten durch die Kombination beider Polymere neue Anwendungsfelder generiert und die negativen Eigenschaften beider Polymere ausgeglichen werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Erarbeitung eines wissenschaftlichen und technischen Grundverständnisses für die Möglichkeit der Herstellung von kompatibilisierten und transparenten PC/PMMA-Blends. Dies soll, verglichen mit einem unmodifizierten PC/PMMA-Blend-system, durch Reaktivextrusion unter Beibehalt oder Verbesserung mechanischer Eigenschaften erfolgen. Hierzu soll ein mit phenolischen Hydroxyl (pOH)-Gruppen modifiziertes PC und ein mit Glycidylmethacrylat (GMA)-copolymerisiertes PMMA in An- und Abwesenheit eines Katalysators mittels Reaktivextrusion sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich verarbeitet und auf optische, morphologische und mechanische Eigenschaften hin untersucht werden. Die Möglichkeit der diskontinuierlichen Verarbeitung (VZ von ca. 90 s) ist eine Voraussetzung für eine wirtschaftliche industrielle Umsetzung.

Zu Beginn sollen Grundlagen im Bereich der Mischbarkeit von PC und PMMA gelegt werden. Hierbei geht es darum den Einfluss von M_w und Blendzusammensetzung (80:20 und 50:50) auf Transparenz und Morphologie zu untersuchen. Technisch gesehen soll bei diesen Zusammensetzungen das PC noch die Majoritätskomponente darstellen und dessen Eigenschaften durch Zusatz von PMMA verbessert werden. Des Weiteren soll ein detailliertes Wissen hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit von Epoxy (EP)-Gruppen mit unterschiedlich reaktiven Gruppen generiert werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit, der Nachweis der Reaktion, die Untersuchung möglicher Nebenreaktionen und die Notwendigkeit eines Katalysators sollen während der diskontinuierlichen Extrusion unter industriell relevanten Verarbeitungsbedingungen

detailliert erforscht und charakterisiert werden. Es sollen Zusammenhänge zwischen den beschriebenen Untersuchungspunkten aufgestellt werden.

Auf Basis dieser Grundlagen soll anschließend der Einfluss von Katalysatoren, Modifizierung (Menge der reaktiven pOH- und EP-Gruppen) sowie unterschiedlichem M_w von PC und PMMA als auch unterschiedlicher Blendzusammensetzung im Hinblick auf Transparenz, Mischbarkeit und entstehender Morphologie in einem diskontinuierlichen Prozess untersucht werden. Es soll in dieser Arbeit herausgearbeitet werden, wie sich M_w , Copolymerbildung sowie die Bildung eines Brechungsindexgradienten auf die optischen Eigenschaften auswirken. Generell führt ein M_w -Abbau zu einer verbesserten Mischbarkeit, die Anwesenheit eines passenden Copolymers zur Reduktion der Grenzflächenspannung zwischen den Blendpartnern. Beide Faktoren wirken sich positiv auf die Dispergierung aus, wodurch kleinere disperse Domänen ausgebildet werden. Durch das Erzielen eines Brechungsindexgradienten an der Grenzfläche kann eine Transparenz trotz einer Domänengröße größer der Lichtwellenlänge erreicht werden.

Durch erste mechanische Charakterisierungen (Biegeversuch) an den modifizierten Blendsystemen aus dem diskontinuierlichen Prozess soll der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften untersucht werden. Zudem sollen VZ-Studien durchgeführt werden, um den Einfluss des Katalysators sowie der Modifizierung auf jene zu untersuchen. Der Prozess der Modifizierung erfolgt hierbei in vier Schritten: Modifizierung keines Blendpartners (Schritt 1), Modifizierung jeweils eines Blendpartners (Schritt 2 und 3) und Modifizierung von sowohl PC als auch PMMA (Schritt 4), wobei in jedem Schritt in An- und Abwesenheit des Katalysators gearbeitet wird.

Im letzten Teil sollen ausgewählte Zusammensetzungen, welche eine Transparenz im diskontinuierlichen Prozess und eine auf den ersten Blick gute Mechanik aufweisen, mittels kontinuierlicher Reaktivextrusion in größerem Maßstab hergestellt werden. Anhand der optischen Eigenschaften sowie des Nachweises der Copolymerbildung soll eine mögliche Übertragung der Reaktivextrusion auf einen kontinuierlichen Prozess evaluiert werden. Des Weiteren sollen industriell relevante mechanische Eigenschaften wie Zugversuch, 3-Punkt-Biegeversuche und die Kratzfestigkeit bestimmt und mit einem unmodifizierten PC/PMMA-Blend verglichen werden.

Abbildung 3-1 zeigt schematisch das experimentelle Vorgehen und die Ziel-Ausrichtung dieser Arbeit.

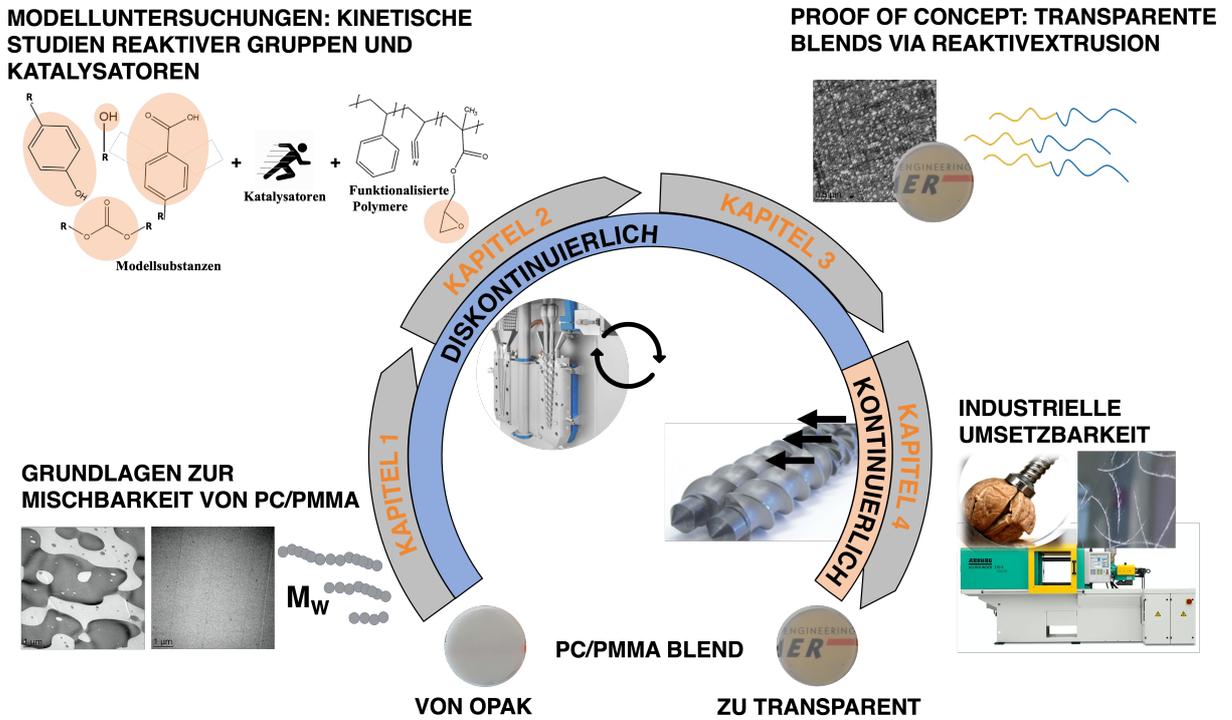


Abbildung 3-1: Graphische Darstellung der experimentellen Vorgehensweise dieser Arbeit [188–190].

4 Materialien

4.1 Polymere

4.1.1 Polycarbonat (PC)

In dieser Arbeit wurden verschiedene PC-Materialien als Hauptblendkomponente verwendet, welche sich in M_w und pOH-Endgruppenkonzentration unterscheiden. Für eine einfachere Nomenklatur der Polymere werden hinter die verwendeten PC-Materialien die Werte für das M_w (gegen PS-Standard gemessen) geschrieben (z. B. entspricht die Zahl 46 einem M_w von 46.000 g/mol). Der hochgestellte Index (OH) steht für die Modifizierung mit pOH-Endgruppen. Entsprechend dem M_w variieren auch die rheologischen und mechanischen Eigenschaften. PC-46 und PC-34 sind kommerziell verfügbare Polymere der Firma Covestro Deutschland AG. Bei PC-17 handelt es sich um ein für diese Arbeit hergestelltes Material mit einem für PC sehr geringen M_w . PC-41^(OH) und PC-34^(OH) sind spezielle PC-Materialien, die ein M_w im selben Bereich wie die kommerziellen PC-Produkte aufweisen, jedoch eine deutlich höhere pOH-Konzentration besitzen. Diese wurden von der Firma Covestro Deutschland speziell für diesen Zweck synthetisiert und zur Verfügung gestellt. Geht man von einer statistischen Verteilung der Endgruppen aus, bedeutet dies, dass etwa gleiche Anteile der Polymerketten eine bzw. zwei pOH-Endgruppen und nur weniger als 10 % der PC-Moleküle keine pOH-Endgruppe enthalten. Das PC-34^(OH) besitzt einen geringfügig höheren pOH-Gehalt und somit auch eine geringfügig größere Menge an beidseitig funktionalisiertem PC, wodurch es bei Reaktion zu stärkeren Vernetzungen kommen kann. In Tabelle 4-1 sind die strukturellen Eigenschaften der eingesetzten PC-Materialien zusammengefasst.

Tabelle 4-1: Informationen zu den eingesetzten PC-Materialien.

Polymer	M_w / g/mol (PS-Stand.)	M_w/M_n	pOH-Konzentration / Gew.-%	Produkt / Firma
PC-46	46.000	1,7	< 0,015	(M2408) Covestro AG
PC-34	34.000	1,7	< 0,015	(OD 2015) Covestro AG
PC-17	17.000	2,4	< 0,015	(experimentell) Covestro AG
PC-41 ^(OH)	41.000	1,8	Ca. 0,21	(experimentell) Covestro AG
PC-34 ^(OH)	34.000	1,7	Ca. 0,27	(experimentell) Covestro AG

In Abbildung 4-1 ist die chemische Struktur (Wiederholungseinheit) von PC mit den beiden möglichen Endgruppen (R = H oder tert-butyl) dargestellt. Die blau markierte Gruppe ist das

pOH, in welchem sich die Materialien, neben dem M_w , unterscheiden und welche für die Reaktion mit den EP-Gruppen des PMMA verwendet wird.

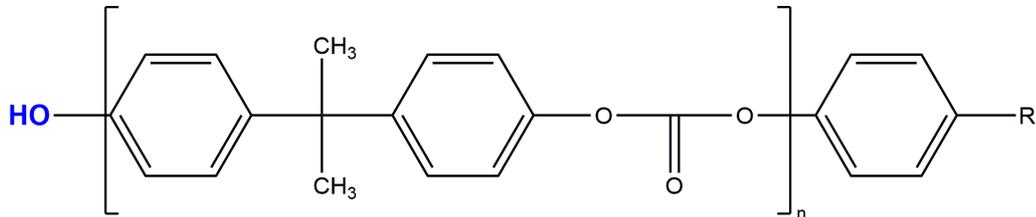


Abbildung 4-1: Strukturformel von PC mit R = H oder tert-butyl.

4.1.2 Polymethylmethacrylat (PMMA)

Als zweite Blendkomponente wurden verschiedene PMMA-Materialien sowie statistische MMA/GMA-Copolymere verwendet, welche sich in M_w und der GMA-Konzentration unterscheiden. Diese sind teils kommerziell verfügbar, wurden zum Teil aber auch für diese Arbeit speziell hergestellt. Wie bei den PC-Materialien stehen die nachgestellten Zahlen für das entsprechende M_w . Die nicht modifizierten PMMA-Materialien (PMMA-130 (PMMA 8H) und PMMA-61 (PMMA POQ62) sind kommerzielle Produkte der Evonik AG, das PMMA-15 wurde über den Merck-Chemikalienhandel bezogen. Der hochgestellte Index (GMAX) steht hier für die Modifizierung mit GMA, die nachstehende Zahl X für den GMA-Gewichtsanteil. Bei PMMA-60^(GMA1), PMMA-35^(GMA1) und PMMA-60^(GMA8) handelt es sich um speziell von der Firma Fine-Blend synthetisierte statistische Copolymere PMMA-co-GMA. Hierbei wurden während der radikalischen Polymerisation von PMMA entsprechende Mengen an GMA hinzugegeben. Tabelle 4-2 zeigt eine Übersicht der eingesetzten PMMA-Materialien.

Tabelle 4-2: Informationen zu den eingesetzten PMMA-Materialien.

Polymer	M_w / g/mol (PS-Stand.)	M_w/M_n	EP-Gehalt / Gew.-%	GMA-Gehalt / Gew.-%	Produkt / Firma
PMMA-130	130.000	1,7	-	-	(8H) Evonik AG
PMMA-61	61.000	1,5	-	-	(POQ62) Evonik AG
PMMA-15	15.000	1,7	-	-	(PMMA) Merck
PMMA-60 ^(GMA1)	60.000	1,9	0,3	1	(experimentell) Fine-Blend
PMMA-60 ^(GMA8)	60.000	1,8	2,3	8	(experimentell) Fine-Blend
PMMA-35 ^(GMA1)	35.000	1,8	0,3	1	(experimentell) Fine-Blend

In Abbildung 4-2 (a) ist die chemische Struktur (Wiederholungseinheit) von PMMA dargestellt, in (b) das mit GMA-modifizierte Copolymer PMMA-co-GMA. Die blau markierte Komponente ist hier das GMA, in welchem sich die PMMA-Materialien, neben dem M_w , unterscheiden, und welche das für die Reaktion mit pOH enthaltene EP besitzt.

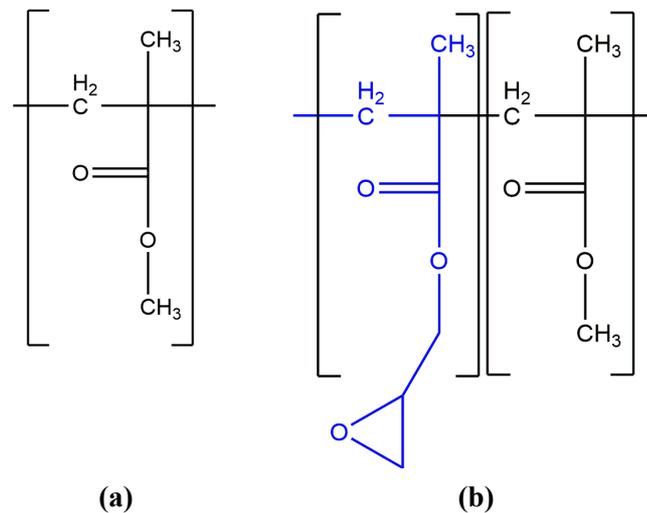


Abbildung 4-2: Strukturformel von (a) Standard-PMMA und (b) dem Copolymer aus PMMA-co-GMA.

4.1.3 Modifiziertes Styrol-Acrylnitril (SAN)

Für die Studie der Reaktionsgeschwindigkeit der EP-Gruppen mit unterschiedlich funktionellen reaktiven Endgruppen wurde neben dem bereits beschriebenen PMMA-60^(GMA8) ein mit GMA-modifiziertes SAN verwendet. Beim verwendeten SAN^(GMA8) handelt es sich um ein statistisches Copolymer bestehend aus 71 Gew.-% Styrol, 21 Gew.-% Acrylnitril, sowie 8 Gew.-% GMA, welches kommerziell von der Firma Fine-Blend bezogen wurde. Dementsprechend weist dieses den gleichen GMA-Gehalt wie das PMMA-60^(GMA8) auf. In Tabelle 4-3 ist das eingesetzte SAN mit dem entsprechenden M_w und der EP-Konzentration gelistet.

Tabelle 4-3: Informationen zu dem verwendeten SAN-Material.

Polymer	M_w / g/mol (PS-Stand.)	M_w/M_n	EP-Gehalt / Gew.-%	GMA-Gehalt / Gew.-%	Produkt / Firma
SAN ^(GMA8)	116.000	1,9	1,8/2,3	8	(SAG-008) Fine-Blend

Abbildung 4-3 zeigt die chemische Struktur (Wiederholungseinheiten) des GMA-modifizierten SAN.

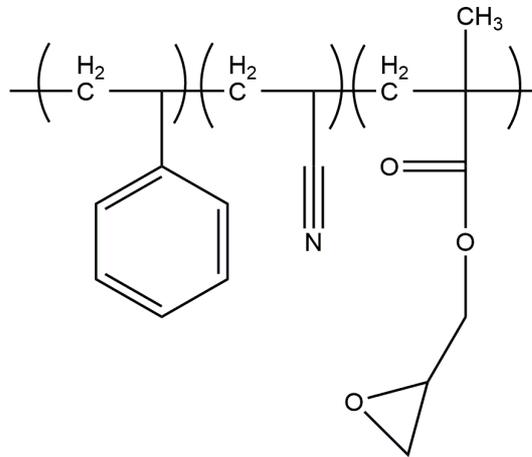


Abbildung 4-3: Strukturformel des verwendeten Copolymers SAN^(GMA8).

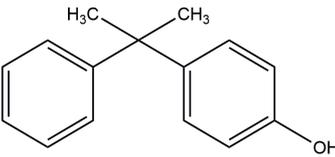
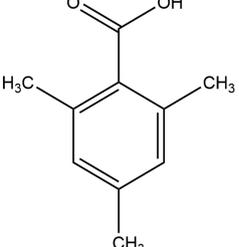
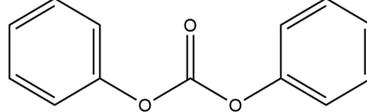
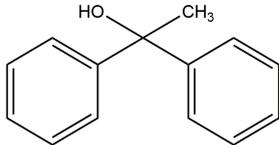
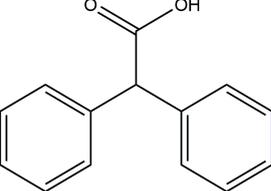
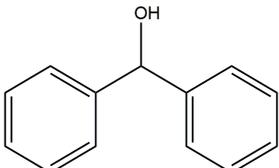
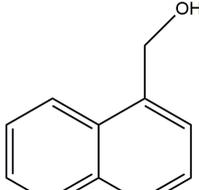
4.2 Niedermolekulare Substanzen für die kinetische Modellstudie

Für die Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit sowie des Reaktionsvermögens von EP-Gruppen im diskontinuierlichen Extrusionsprozess wurden niedermolekulare Substanzen mit verschiedenen funktionellen Gruppen verwendet. Die Wahl der Substanzen erfolgte so, dass eine Temperaturstabilität und Volatilität bei 260 °C sowie eine ähnliche Polarität zu den verwendeten Polymeren gegeben sind, um eine bestmögliche Mischbarkeit zu garantieren. In Tabelle 4-4 sind diese mit den wichtigsten Eigenschaften zusammengefasst. Die chemischen Strukturen der Modellsubstanzen befinden sich in Tabelle 4-5.

Tabelle 4-4: Informationen zu den verwendeten Modellsubstanzen.

Modellsubstanz	Endgruppenbezeichnung	T _m / °C	T _{sied.} / °C	Firma
4-Cumylphenol	pOH	Ca. 75	Ca. 335	MERCK
1,1-Diphenylethanol	Tert. aOH	Ca. 80	Ca. 328	VWR
Benzhydrol	Sek. aOH	Ca. 65	Ca. 300	Alfa Aesar
1-Naphthalenmethanol	Prim. aOH	Ca. 60	Ca. 300	MERCK
2,4,6-Trimethylbenzoesäure	pCOOH	Ca. 155	Ca. 300	Alfa Aesar
Diphenyllessigsäure	aCOOH	Ca. 140	Ca. 285	MERCK
Diphenylcarbonat	Carbonat	Ca. 80	Ca. 300	Alfa Aesar

Tabelle 4-5: Chemische Strukturen der verwendeten niedermolekularen Materialien.

OH-funktionalisierte Substanzen	COOH-funktionalisierte Substanzen	Carbonat-funktionalisierte Substanzen
4-Cumylphenol	2,4,6-Trimethylbenzoesäure	Diphenylcarbonat
		
1,1-Diphenylethanol	Diphenyllessigsäure	
		
Benzhydrol		
		
1-Naphthalenmethanol		
		

4.3 Katalysatoren

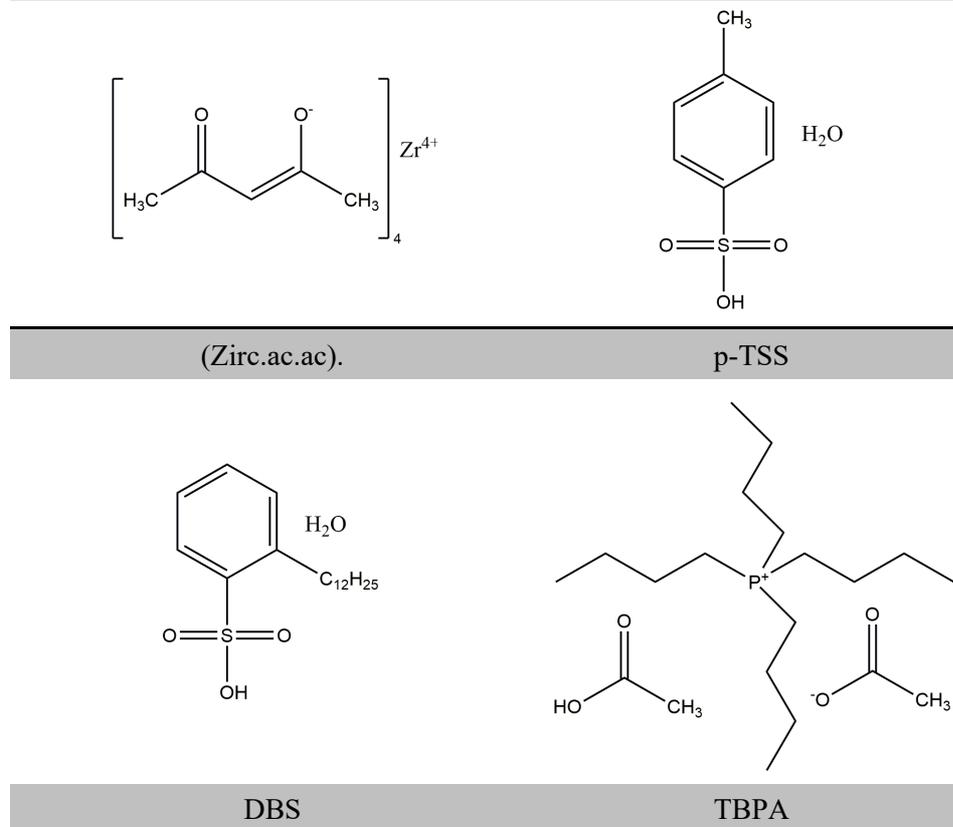
Um die Reaktion von EP mit pOH während der Reaktivextrusion zu beschleunigen, wurden verschiedene Katalysatoren untersucht, welche in Tabelle 4-6 zusammengefasst sind. Die chemische Struktur der eingesetzten Katalysatoren ist in Tabelle 4-7 graphisch dargestellt. Die Katalysatoren lagen, bis auf Dodecylbenzolsulfonsäure (DBS), in Pulverform vor und wurden so gewählt, dass eine Stabilität unter Verarbeitungsbedingungen gegeben ist. All diese Materialien sind als Katalysator für die gewünschte Reaktion von EP mit pOH nicht bekannt, wurden jedoch in der Forschung für andere Reaktionen bereits eingesetzt. Säurebasierte Katalysatoren

wie (DBS) [191,192], p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (p-TSS) [192,193] oder Tetrabutylphosphoniumacetat-Essigsäurekomplex (TBPA) [13,182] können als Umesterungskatalysatoren oder teils für Reaktion von EP-Gruppen mit unterschiedlichen reaktiven Gruppen eingesetzt werden. Zirconiumacetylacetonat (Zirc.ac.ac.) [194–196] ist bisher als Ringöffnungskatalysator bei der Reaktion von Caprolacton oder der Synthese von Polylactid bekannt.

Tabelle 4-6: Informationen zu den verwendeten Katalysatoren für die Reaktivextrusion.

Katalysator	Abkürzung	T _m / °C	Form	Lieferant
Zirconiumacetylacetonat (Catana™ CAA2950)	Zirc.ac.ac.	Ca. 190	Pulver	Sachem
P-Toluolsulfonsäure- Monohydrat	p-TSS	Ca. 104	Pulver	MERCK
Dodecylbenzolsulfonsäure	DBS	Ca. 10	Flüssigkeit	MERCK
Tetrabutylphosphoniumacetat- Essigsäurekomplex	TBPA	Ca. 75	Pulver	Sachem

Tabelle 4-7: Chemische Strukturen der verwendeten Katalysatoren für die Reaktivextrusion.



5 Experimentelle Methoden

5.1 Herstellung der Blends

Alle Verarbeitungsschritte in der vorliegenden Arbeit wurden mit zuvor getrockneten Materialien durchgeführt. Dies erfolgte unter Vakuum bei 60 °C für mind. 12 h. Die verwendeten Modellschubstanzen wurden aufgrund der teils niedrigen T_m bei 25 °C unter Vakuum getrocknet. Alle Polymere wurden als Pulver verwendet. Dazu wurden Granulate mittels einer Kryomühle unter flüssigem Stickstoff zu Pulver verarbeitet. Für diese Arbeit wurden die PC/PMMA-Zusammensetzungen 80:20 und 50:50 untersucht.

5.1.1 Herstellung der Pulvermischungen

Alle Materialien, welche im diskontinuierlichen Extruder verarbeitet wurden, sind aufgrund der geringen Mengen (ca. 15 g) direkt in Gläsern angesetzt und gut vermischt. Die kleinen Mengen an benötigten Katalysatoren (0,05 bzw. 0,3 Gew.-%) wurden direkt zugegeben. Für die Verarbeitung im kontinuierlichen Doppelschneckenextruder wurde vorher eine zweiprozentige Lösung der Katalysatoren in 15 ml Ethanol im Ultraschallbad hergestellt und anschließend auf diese Pulvermischung aus PC und PMMA aufgegeben. Im Anschluss wurde das Ethanol in einem Umluftofen bei 60 °C für ca. 1 h abgedampft und zwischendurch mehrmals durchgemischt, um Klumpenbildung zu vermeiden. Diese tritt auf, da das PMMA durch das Ethanol leicht aufquillt. Anschließend erfolgte die Trocknung bei 60 °C und Vakuum.

5.1.2 Compoundierung der Materialien

Die zuvor durchgeführten Modelluntersuchungen zur Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Compoundierung und Reaktivextrusion der unterschiedlichen PC/PMMA-Blends erfolgte auf unterschiedlichen Aggregaten. Alle Grundlagenversuche der Reaktionsgeschwindigkeits- und Katalysatorstudien, Mischbarkeitsstudien und der Reaktivextrusion der modifizierten Polymere wurden auf einem diskontinuierlichen Doppelschneckenextruder (MC-DSM-Xplore® MC15, Xplore Instruments BV), durchgeführt. Abbildung 5-1 zeigt den MC mit vergrößerter Darstellung der Doppelschneckenzone.

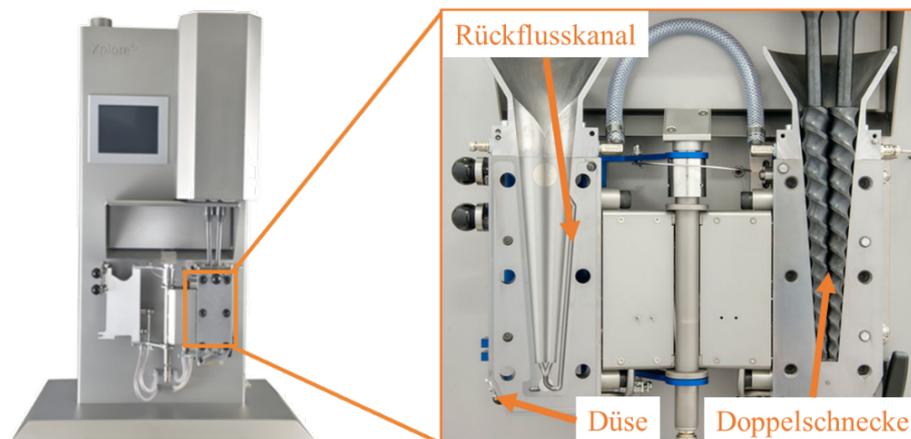


Abbildung 5-1: MC15 DSM-Xplore® mit vergrößerter Darstellung des Extruderinneren.

Es handelt sich um einen konischen Microdoppelschneckenextruder, mit einer konischen Förderschnecke. Durch den Rückflusskanal kann die VZ entsprechend variiert werden. Pro Durchgang wurden 15 g an Material compounding um am Ende ca. 7 g zu erhalten. Das restliche Material verbleibt im Extruder. Die Compounding erfolgte bei 260 °C und VZ von 1 - 60 min, abhängig von der durchgeführten Studie. Die Drehzahl betrug 100 U/min. Durch die aufgezeichnete Kraft während der Compounding, kann ein möglicher Reaktionsverlauf beobachtet und ausgewertet werden. Genauere Informationen hierzu sind in Kapitel 5.2.1.4 zu finden.

Des Weiteren wurden ausgewählte Compounds auf einem kontinuierlichen Doppelschnecken-Extruder (Process 11 (P11), Thermofischer Scientific) mit einem L/D von 40, Schnecken-durchmesser von 11 mm und eine Schneckenlänge von 470 mm hergestellt. An den Extruder wurde ein Wasserbad und ein Granulator angeschlossen. Die Dosierung der hergestellten Pulvermischungen erfolgte über einen volumetrischen Dosierer, womit immer die gleiche Menge an Material zudosiert werden konnte.

Das Temperaturprofil der Compounding und Reaktivextrusion ist in Tabelle 5-1 zusammengefasst. Die VZ im kontinuierlichen Doppelschneckenextruder P11 betrug je nach eingestellter Drehzahl von 150 U/min bzw. 200 U/min ca. 90 - 120 s. Somit wurde ein Durchsatz von 300 - 400 g/h erreicht. Aufgrund der unterschiedlich starken Reaktion mussten Drehzahl und Durchsatz bei einigen Compounds angepasst werden, um ein Verstopfen des Extruders zu verhindern.

Tabelle 5-1: Temperaturprofil bei der kontinuierlichen Extrusion im P11.

Zone	Einzug	2	3	4	5	6	7	Düse
Temperatur / °C	150	240	240	250	250	260	260	260

Die verwendete Schneckenkonfiguration des P11 ist in Abbildung 5-2 dargestellt. Hierbei handelt es sich um eine Konfiguration, welche für ein gutes Durchmischen der Komponenten sorgt und somit für die Blendverarbeitung geeignet ist. Der Aufbau der Schnecke besteht aus Fördererelementen, welche an definierten Stellen durch drei Mischzonen (blaue Markierung) unterbrochen sind. Ein rückführendes Element nach der zweiten Mischzone fördert nochmals eine besonders gute Durchmischung.

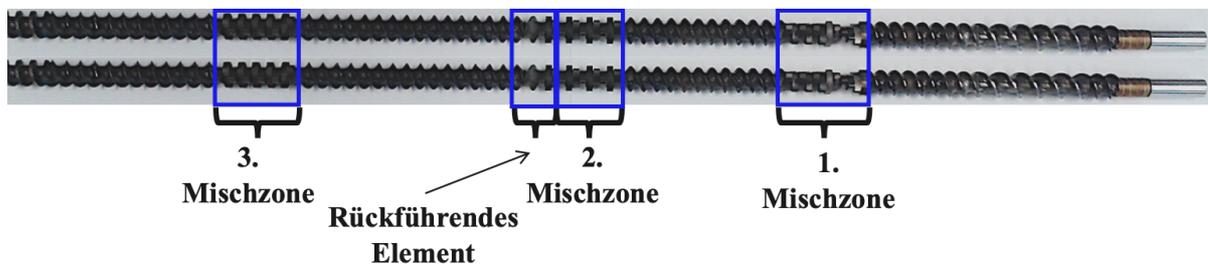


Abbildung 5-2: Schneckenkonfiguration des P11.

5.1.3 Herstellung der Probekörper

5.1.3.1 Spritzguss

Für den Spritzguss wurden die hergestellten Blends aus dem P11 und die kommerziellen PC und PMMA-Materialien verwendet. Die Proben wurden mittels einer Spritzgießmaschine (Typ Allrounder 470 H 1000 – 170, Arburg) hergestellt. Als Probekörper wurden 80 x 80 x 1 mm Platten, Zugstäbe der Abmessungen: a = 120 mm, b = 83 mm, c = 70 mm, d = 3 mm, e = 8 mm und f = 16 mm (siehe Abbildung 5-3) sowie Prüfstäbe nach DIN EN ISO 179-1; Typ 1H (80 x 10 x 4 mm) gespritzt.

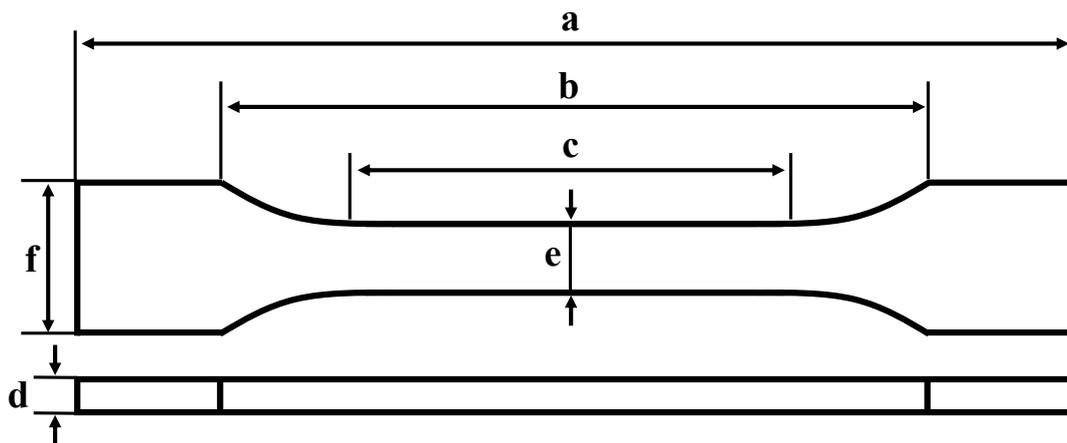


Abbildung 5-3: Verwendeter Zugstab für quasistatische Zugversuche mit entsprechenden Größen.

In Tabelle 5-2 sind die relevanten Spritzgussparameter aufgelistet. Alle Parameter sind bei den verschiedenen Compounds gleich, lediglich der Nachdruck musste je nach Probekörper und Blend angepasst werden.

Tabelle 5-2: Spritzgießparameter zur Herstellung der Probekörper.

Parameter	
Düsentemperatur / °C	270
Werkzeugtemperatur / °C	60
Einspritzdruck / bar	2000
Staudruck / bar	80
Nachdruck / bar	600, 1000, 2000 (je nach Probekörper und Compound)
Umschaltzeitpunkt / cm ³	11-17 (je nach Probekörper und Compound)

5.1.3.2 Heißpressen

Die Proben für die optischen und teils mechanischen Untersuchungen an den auf dem MC und P11 produzierten Blends wurden mittels einer Laborpresse (PW10, P/O/WEBER) hergestellt. Das Material wurde 1 bzw. 2 min bei 260 °C aufgeschmolzen, dann für weitere 1 bzw. 2 min bei 60 bar gepresst und abschließend in einer Kaltpresse bei ca. 20 bar für 30 s abgekühlt. Die Mini-Probekörper für die 3-Punkt-Biegeversuche und die Dynamisch-mechanisch-thermische Analyse (DMTA) haben Abmessungen von 30 x 6 x 1 mm. Die zylindrischen Probekörper für die optische Untersuchung waren 18 mm im Durchmesser und 1 mm in der Dicke.

5.2 Charakterisierung

5.2.1 Thermische und thermomechanische Charakterisierung

5.2.1.1 Dynamisch-mechanisch-thermische Analyse (DMTA)

Die DMTA-Messungen wurden mittels eines Rheometers (MCR 702, Anton Paar) an den hergestellten PC/PMMA-Blends aus dem MC und den Reinmaterialien durchgeführt. Hierzu wurden gepresste Probenkörper der Maße 30 x 6 x 1 mm verwendet. Die Messungen wurden bei einer Frequenz von 1 Hz unter Zugbelastung (10 % Vorkraft) und einer Amplitude von 5 μm vorgenommen. Die Dehnung wurde so eingestellt, dass diese immer im linear-elastischen Bereich liegt. Die Proben wurden bei konstanter Heizrate (1 K/min) im Temperaturbereich von 25 °C auf 160 °C vermessen.

5.2.1.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

DSC-Untersuchungen erfolgten mittels eines Kalorimeters (DSC-1, Mettler Toledo), um die T_g der PC- und PMMA-Materialien zu ermitteln, welche aufgrund des geringen M_w nicht mittels DMTA untersucht werden konnten. Die Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre (50 ml/min) bei einer Aufheiz-/Abkühlrate von 10 K/min durchgeführt. Die Proben wurden von 0 °C auf 200 °C erhitzt, bei 200 °C für 3 min gehalten und dann auf 0 °C abgekühlt. Dieser Ablauf wurde dann wiederholt. Zur Auswertung wurde die 2. Aufheizkurve verwendet.

5.2.1.3 Rheologische Charakterisierung

Die Bestimmung der Schmelzeviskositäten der eingesetzten PC- und PMMA-Materialien erfolgte durch Kapillarrheometrie (Visco-Robo 45.00, Göttfert) durch die Firma Currenta GmbH & Co. OHG.

5.2.1.4 Aufzeichnung der Kraftaufnahme

Während der Compoundierung im diskontinuierlichen MC wurde die axiale Kraft als Funktion der Zeit kontinuierlich aufgezeichnet. Die Schmelze übt eine Kraft auf die Schnecken aus, so dass diese nach oben gedrückt werden. Mit der gleichen Kraft wird das Gehäuse nach unten gedrückt. Die Messung dieser Kraft ist laut Hersteller des MC (Xplore® Instruments BV) sehr sensitiv und kann für das Verfolgen von Reaktionsprozessen verwendet werden. Jene axiale Kraft korreliert mit dem Drehmoment und der Viskosität der Materialien. Diese Korrelation

zeigten auch Stretz *et al.* [116]. Nach Rücksprache mit dem Hersteller gibt es einen linearen Zusammenhang zwischen der Kraft und der Viskosität. Damit kann anhand der Kraftkurven der Reaktionsverlauf verfolgt werden. Das Gerät schaltet aus Sicherheitsgründen bei ca. 7.000 - 8.000 N automatisch ab.

Im Allgemeinen hängen die Axialkraftänderungen während der ersten ca. 500 s (anfänglicher Anstieg mit Maxima und anschließende Abnahme) mit der Füllung des Extruders und dem Aufschmelzen der Polymerkomponenten zusammen. Jedoch kann es hier aufgrund des verwendeten Katalysators und der eingesetzten Modellsubstanzen zu instantanen Reaktionen und einem potenziellen Erweichungseffekt kommen. Alle weiteren Änderungen der Axialkraft, die nach den ersten 500 s auftreten, müssen auf langsamere Reaktionen (z. B. Polymeraufbau und/oder Reaktion der funktionellen Gruppen) zurückgeführt werden. Falls keine solche Reaktion stattfindet, ist ein stationärer Zustand (konstante Axialkraft) zu erwarten. Ein Abfall der Kraft deutet auf einen Abbau der Polymere hin. In Abbildung 5-4 sind die möglichen auftretenden Fälle schematisch graphisch dargestellt.

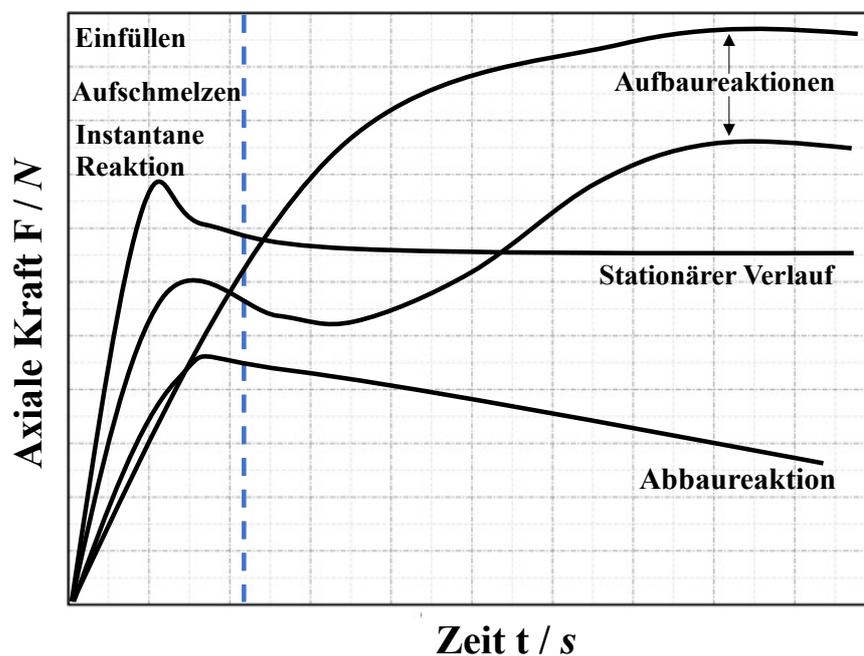


Abbildung 5-4: Mögliche Kraftverläufe im MC.

5.2.2 Optische und morphologische Charakterisierung

5.2.2.1 Transparenz und Transmission

Transparenz und Farbe wurden nach der Compoundierung qualitativ durch die visuelle Betrachtung der Granulate sowie der gepressten und spritzgegossenen Probekörper bewertet. Weiterhin wurde die Transmission an gepressten und spritzgegossenen Probekörpern (Dicke von 1 mm) mittels eines Spektralphotometers (Hunter Vista) im Bereich von 400 - 700 nm nach ASTM D1003 bzw. DIN ISO 13468 von der Firma Covestro Deutschland AG bestimmt.

5.2.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die morphologische Charakterisierung der PC/PMMA-Blends wurde mittels Hellfeld-Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) (EM922 OMEGA, Zeiss) bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Aus den Granulaten, Presskörpern und Spritzgussplatten wurden mit einem Ultramikrotom (Leica EM UC7, Leica) dünne Schnitte (~ 50 nm) hergestellt. Die Aufnahme der Bilder erfolgte immer in der Mitte einer jeder Probe. Diese wurden für 15 min mit Rutheniumtetroxid (RuO_4) kontrastiert, um PC und PMMA besser differenzieren zu können. PC erscheint dunkel, PMMA dagegen hell.

5.2.3 Mechanische Charakterisierung

5.2.3.1 Zugversuch

Die Bestimmung der Zugeigenschaften ausgewählter Compounds aus dem kontinuierlichen Extrusionsprozess im P11 erfolgte an spritzgegossenen Zugstäben (siehe Kapitel 5.1.3.1). Die Versuche wurden in Anlehnung an die DIN EN ISO 527 mittels einer Universalprüfmaschine (Z020, Zwick/Roel) mit einer 20 kN Kraftmessdose unter Normklima (23 °C, 50 % relative Feuchte) durchgeführt. Das Zugmodul wurde bei einer Geschwindigkeit von 1 mm/min bestimmt, die Prüfgeschwindigkeit lag anschließend bei 5 mm/min. Grund hierfür ist das spröde Verhalten des PMMA. Die Wegaufnahme erfolgte mit einem Kontakttextensiometer. Pro Material wurden bei der späteren Auswertung mindestens fünf gültige Messungen verwendet.

5.2.3.2 3-Punkt-Biegung

Die Untersuchung der Biegefestigkeit und Zähigkeit erfolgte anhand von 3-Punkt-Biegeversuchen an den spritzgegossenen 80 x 10 x 4 mm Stäben (siehe Kapitel 5.1.3.1) (Material aus P11)

sowie den gepressten Ministäben 30 x 6 x 1 mm (Material aus MC). Für die Prüfung in Anlehnung an die DIN EN ISO 178 wurde eine Prüfmaschine (ZMART.PRO Z1485, Zwick/Roel) mit einer 10 kN Kraftmessdose verwendet. Die Mittendurchbiegung wurde mittels des Traversenwegs gemessen. Die Prüfgeschwindigkeit sowie die Geschwindigkeit für die Messung des Biegemoduls lag bei 2 mm/min. Für die nicht normgerechte 3-Punkt-Biegeprüfung an den Ministäben wurde eine DMA-Prüfmaschine (GABO EPLEXOR 500 N, Netzsch) verwendet. Diese Prüfungen wurden ebenfalls unter Normklima durchgeführt. Hier lag die Prüfgeschwindigkeit bei 5 mm/min.

5.2.3.3 Kratzfestigkeit

Die Untersuchung des Einflusses der Compoundierung des PC mit PMMA sowie der Kompatibilisierung (P11-Material) auf die Kratzfestigkeit erfolgte mittels eines Ritzhärteprüfers (TriForcePencil 293, Erichsen). Hierzu wurde gemäß den Vorgaben der Prüfvorschrift von Erichsen vorgegangen. Als Prüfkörper wurden spritzgegossene Platten der Maße 80 x 80 x 1 mm verwendet (siehe Kapitel 5.1.3.1). Bleistifte unterschiedlicher Härte (gleich angespitzt) wurden in einem zur Prüfoberfläche geneigten Winkel von 45 ° in eine Vorrichtung eingespannt und mit einer Prüfkraft von 5 N über die Probeoberfläche geschoben. Die erste Bleistifthärte (mit der höchsten Härte beginnend), deren Spitze keinen fühlbaren Kratzer mehr hinterlässt, gilt als charakterisierende Größe.

5.2.4 Analytische Charakterisierung

5.2.4.1 Lösungsversuche

Für den Nachweis eines gebildeten Copolymers wurden Lösungsversuche durchgeführt. Hierzu wurden ca. 3 bis 5 g bestimmter Compounds in 100 ml Aceton für 24 h unter Rühren bei Raumtemperatur (25 °C) so weit wie möglich gelöst. Anschließend wurde mittels eines Büchnertrichters der acetonlösliche vom acetonunlöslichen Anteil getrennt und das verbliebene Aceton in einem Umluftofen abgedampft. Somit konnten sowohl das PC (in Aceton nicht löslich) als auch das gebildete PC-g-PMMA-Copolymer (teils partiell in Aceton löslich) von PMMA (in Aceton löslich) getrennt werden. Diese Materialien wurden anschließend mittels FTIR (Kapitel 5.2.4.3) untersucht. Eine Vernetzung des PMMA aufgrund von Eigenreaktionen des Epoxids im GMA in Anwesenheit der Katalysatoren kann ausgeschlossen werden, da im MC verarbeitetes GMA-

modifiziertes PMMA sowohl in Ab- als auch Anwesenheit der Katalysatoren komplett in Aceton löslich war.

5.2.4.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung wurden GPC-Messungen durchgeführt. Es wurde mit einem Instrument mit vier PSS-SDV-Gelsäulen (Partikelgröße von 5 μm) mit einem Porositätsbereich von 10^2 - 10^5 Å (PSS, Mainz, Deutschland) unter Verwendung eines nicht selektiven Brechungsindexdetektors (Shodex; Techlab, Japan) gearbeitet. Als Lösemittel für die jeweiligen Polymerfraktionen und als Elutionslösung wurde Tetrahydrofuran (THF) verwendet. Die Proben wurden nach dem Lösen in THF und vor der GPC-Analyse durch einen 0,22 μm PTFE-Filter filtriert. Die Eluentenflussrate wurde auf 1,0 mL/min eingestellt. Die Kalibrierung wurde mit eng verteiltem PS-Homopolymer durchgeführt.

5.2.4.3 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)

FTIR-Messungen wurde durchgeführt um die Bildung eines PC-g-PMMA-Copolymers als Ergebnis der Reaktivextrusion bei der Compoundierung der PC/PMMA-Blends nachzuweisen und semiquantitativ abzuschätzen. Hierzu wurden die reinen Materialien und die erhaltenen Fraktionen aus den Lösungsversuchen mittels eines FTIR-Spektrometer (Nexus 470 Nicolet, Thermofisher Scientific) im Modus der abgeschwächten Totalreflexion (ATR) analysiert. Die Spektren wurden im Bereich von $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} aufgenommen. Für einen besseren Vergleich wurden die Spektren auf die Wellenzahl des auftretenden PC-Peaks normiert.

5.2.4.4 Magnetische Kernspinresonanz (NMR)

^1H -NMR wurde verwendet, um einerseits einen zusätzlichen Nachweis der Copolymerbildung zu erhalten und andererseits eine gewisse Quantifizierung der umgesetzten Menge an PMMA bei der Reaktivextrusion zu ermöglichen. Zu diesem Zweck wurden ^1H -NMR-Spektren der reinen PC- und PMMA-Rohstoffe sowie der acetonunlöslichen Anteile bestimmter PC/PMMA-Blends mittels NMR (Avance 300, Bruker) aufgenommen. Jeweils 30 mg des untersuchten Materials wurden vollständig in etwa 0,8 ml deuteriertem Chloroform gelöst. Anschließend wurden die ^1H -NMR-Spektren aufgezeichnet.

5.2.4.5 Epoxidbestimmung

Der Gehalt an EP-Gruppen wird angelehnt an DIN EN 1877-1 und ASTM D1652 mit einem Titrationsverfahren bestimmt [197]. Dies wurde von der Firma Currenta GmbH & Co. OHG vorgenommen. Das Prinzip beruht auf der Reaktion des durch die Einwirkung von Perchlorsäure auf Tetraethylammoniumbromid (TEAB) entstandenen naszierenden Bromwasserstoffs mit den EP-Gruppen im GMA des SAN- oder PMMA-Copolymers. Der Punkt, an dem das EP komplett abreagiert ist, kann durch Verwendung eines Indikators oder durch potentiometrische Analyse ermittelt werden. Normalerweise wird diese Methode bei EP-haltigen Materialien ohne (basischen) Stickstoff angewendet, da dieser sowohl mit der Perchlorsäure als auch mit dem naszierenden Bromwasserstoff reagiert und somit das Ergebnis beeinflussen kann. Um dies zu umgehen, wird eine Doppelbestimmung durchgeführt, d. h., es wird zuerst nur mit Perchlorsäure titriert und der Umschlagpunkt bestimmt. In einem zweiten Schritt wird die Titration in Anwesenheit von TEAB nachgeschaltet. Da EP-Gruppen nur mit dem naszierenden Bromwasserstoff reagieren, können die beiden Ergebnisse der Umschlagpunkte so verrechnet werden, dass die Reaktion von basischem Stickstoff aus der Ermittlung entfernt wird.

5.2.4.6 pOH/Cumylphenol-Bestimmung

Die Bestimmung der pOH-Konzentration der eingesetzten PCs erfolgte durch die Firma Currenta GmbH & Co. OHG mittels NMR-Untersuchungen. Hierbei werden die Integrale der Verschiebung der zur Hydroxylgruppe orthoständigen Protonen (2 H) sowie die Protonen der beiden Methylgruppen des Bisphenol A (6 H) gebildet. Diese werden nun entsprechend ins Verhältnis gesetzt und es kann nun auf die enthaltene Menge an pOH zurückgerechnet werden.

In den Modellversuchen zur Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde bei Einsatz von Cumylphenol in den MC-Versuchen die Menge des nicht umgesetzten Cumylphenols mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) der Compounds aus dem MC bestimmt. Dies erfolgte ebenfalls durch die Firma Currenta GmbH & Co. OHG.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Einfluss des M_w von PC und PMMA auf die Mischbarkeit

In diesem Kapitel sollen die Grundlagen bezüglich des Einflusses des M_w auf die Mischbarkeit, Morphologie und Transparenz von PC/PMMA-Blends erarbeitet werden. Dies ist für die spätere Beurteilung einer möglichen Transparenz bei der Reaktivextrusion der modifizierten Blends von Bedeutung. Bei ausgewählten Compounds wird anhand der Verschiebung der T_g die Mischbarkeit untersucht. Für das Erlangen eines Grundverständnisses des Zusammenspiels aus M_w , T_g , Mischbarkeit, Morphologie und Transparenz werden im Rahmen dieser Arbeit Compoundierversuche mit unmodifizierten PC- und PMMA-Materialien mit unterschiedlichem M_w in den Verhältnissen PC/PMMA von 80:20 und 50:50 bei 260 °C und 15 min VZ im MC durchgeführt. In Tabelle 6-1 sind die wichtigsten Eigenschaften (T_g , komplexe Viskosität η und Transmission) der Ausgangsmaterialien zusammengefasst.

Tabelle 6-1: Eigenschaften der eingesetzte PC- und PMMA-Materialien.

Material	$T_g / ^\circ\text{C}$	$\eta / \text{Pa}\cdot\text{s} @ 100 \text{ s}^{-1}, 260 \text{ }^\circ\text{C}$	Optik	Transmission / %
PC-46	149	1.013		90
PC-34	140	300		90
PC-17	134	< 30		90
PMMA-130	104	1.015		92
PMMA-61	97	156		92
PMMA-15*	-	-	-	-

*Keine Bestimmung der Eigenschaften aufgrund des geringen M_w möglich.

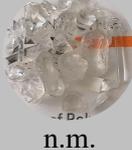
Sowohl die PC- als auch PMMA-Materialien sind optisch klar und farblos. Die Transmission aller Materialien liegt im Bereich um 90 %. Mit sinkendem M_w ist auch eine Abnahme der T_g bei PC zu erkennen. Bei PMMA ist dies für PMMA-130 und PMMA-61 der Fall. Der T_g -Wert für PC-17 wurde mittels DSC bestimmt, da aufgrund des geringen M_w keine Probekörper für DMTA gepresst werden konnten. Die Viskosität der Materialien sinkt mit abnehmendem M_w . Für PC-17 und PMMA-15 können bei der angegebenen Temperatur keine oder nur ungenaue Werte ermittelt werden, da die Viskosität bei 260 °C zu gering ist, um mit den vorhandenen Methoden gemessen zu werden. Deshalb können bei den späteren Blends mit diesen Materialien keine Viskositätsverhältnisse λ ermittelt werden.

6.1.1 Einfluss auf die Transparenz

Eine Transparenz der hergestellten Compounds aus den Materialien in Tabelle 6-1 ist das erste sichtbare Indiz für eine mögliche Mischbarkeit. Es wird eine 3^3 -Versuchsmatrix aller möglichen Polymerkombinationen untersucht. Somit kann ein großes Spektrum an unterschiedlichen M_w - und Viskositätskombinationen abgedeckt werden. In Tabelle 6-2 sind gepresste Rundkörper (4 min Pressdauer bei 260 °C) der Compounds mit den entsprechenden Werten für die Transmission dargestellt. Zudem wird das Verhältnis der M_w und das Viskositätsverhältnis λ der Polymere angegeben.

Tabelle 6-2: Einfluss der Zusammensetzung und des M_w der PC/PMMA Blends auf die Transparenz.

Material	M_w - Verhältnis	λ	Transmission / % (80:20)	Transmission / % (50:50)
PC-46/PMMA-130	0,35	1,0	 20	 23
PC-34/PMMA-130	0,23	0,3	 23	 25
PC-17/PMMA-130	0,13	-	 33	 27

PC-46/PMMA-61	0,76	6,5		
			19	28
PC-34/PMMA-61	0,5	1,9		
			23	31
PC-17/PMMA-61	0,28	-		
			27	23
PC-46/PMMA-15	3,05	-		
			86	84
PC-34/PMMA-15	2	-		
			79	87
PC-17/PMMA-15	1,11	-		
			n.m.	n.m.

Die in Tabelle 6-2 aufgeführten Blends mit PC-46 und PC-34 zeigen ein ähnliches Verhalten. Alle Zusammensetzungen mit hochmolekularem PMMA (PMMA-130 und PMMA-61) sind unabhängig von λ opak. Die Transmissionswerte bestätigen die Opazität. Sie liegen für alle Zusammensetzungen zwischen 20 und 31 %. Erst die Zusammensetzungen mit PMMA-15 führen unabhängig von ihren Verhältnissen zu einem transparenten Blend. Dies liegt an dem sehr geringen M_w des PMMA-15, welches sich offenbar leicht mit PC mischen lässt. Bei hochmolekularen Mischungen ist die Enthalpie ΔH_m der entscheidende Faktor für die Mischbarkeit. Diese ist bei transparenten und somit mischbaren Systemen exotherm. ΔG_m ist dementsprechend negativ. Bei hochmolekularen Polymeren muss χ negativ sein um Mischbarkeit zu realisieren [29]. Bei den Zusammensetzungen mit PMMA-15 ist der Entropiefaktor ΔS_m begünstigt, wodurch ΔG_m negativ wird. Hier sind die Transmissionswerte entsprechend höher und liegen im Bereich von 80 - 90 %. Auffällig ist, dass selbst mit PC-17 erst bei Compoundierung mit

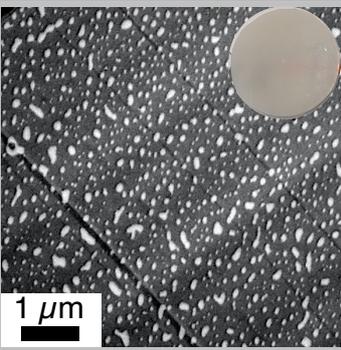
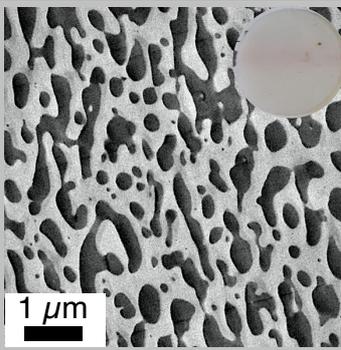
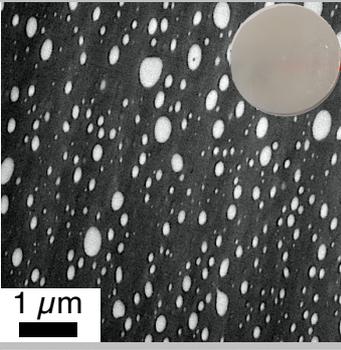
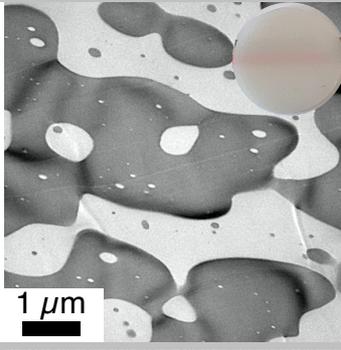
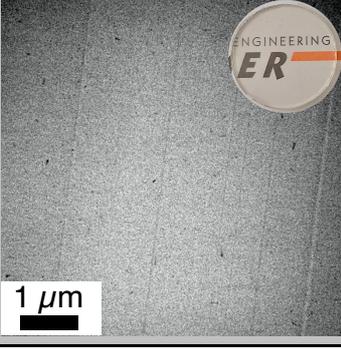
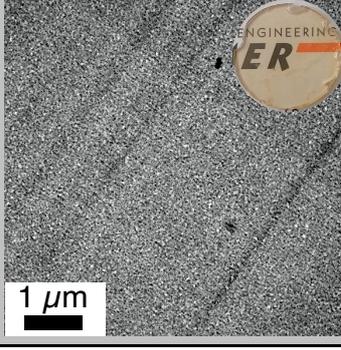
dem PMMA-15 ein transparentes Blend erzielbar ist (unabhängig vom Blendverhältnis). Die Blends mit PMMA-130 und PMMA-61 sind bei beiden Zusammensetzungen opak. Die Werte für die Transmissionen variieren wie bei den Blends mit PMMA-130 und PMMA-61 zwischen 20 % und 30 %. Grund kann hier die schlechtere Löslichkeit von PC in PMMA sein [73,74]. Trotz des geringen M_w von PC ist nur ein geringer Teil im PMMA gelöst, der Hauptteil liegt als eigene Phase vor. Ein weiterer Faktor kann die Probenherstellung und das auftretende LCST-Verhalten sein. Je nach Pressdauer und Temperatur kann die Transparenz durch Entmischung und Instabilität der Morphologie von transparent zu opak umschlagen. Es zeigte sich, dass nach der Compoundierung eine gewisse Transluzenz zu beobachten war, welche durch das Pressen bei 260 °C verloren geht. Die ausgebildete Morphologie ist somit thermodynamisch instabil. Bei den Blends mit den niedermolekularen Polymeren PC-17 und PMMA-15 spielen diese Effekte keine Rolle. Hier sind beide Blendzusammensetzungen transparent. Wegen des geringen M_w können keine Probenplättchen für Transmissionsmessungen hergestellt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass, bei der Compoundierung der Standardmaterialien ohne Kompatibilisierung, das M_w korrelierend mit der Viskosität der entscheidende Faktor für das Auftreten eines komplett mischbaren (transparenten) und somit vermutlich einphasigen Systems ist (siehe Kapitel 6.1.2). Die Zusammensetzung spielt eine untergeordnete Rolle. Ein transparentes Blend – unabhängig vom Blendverhältnis - ist bei hochmolekularem PMMA unterhalb eines PC- M_w von 17.000 g/mol und bei hochmolekularem PC bisher unterhalb eines PMMA- M_w 60.000 g/mol liegen, was in dieser Arbeit später noch genauer untersucht wird. Allerdings werden die mechanischen Eigenschaften vermutlich drastisch verschlechtert, da das M_w von PMMA unterhalb der kritischen Verschlaufungslänge von 18.000 g/mol liegt [198].

6.1.2 Einfluss auf die Morphologie

Der zweite zu untersuchende Faktor ist der Einfluss des M_w auf die Morphologie. Die Untersuchung erfolgt am Beispiel der Polymerblends aus PC-46 und PC-17 mit den jeweiligen drei PMMA-Materialien, um die Grenzen des M_w - und Viskositätsbereichs abzudecken. Somit kann geklärt werden, ob ein komplett mischbares Blend, und somit ein einphasiges System unter Standardcompoundierbedingungen (geringe Scherraten) erzielt werden kann. Die TEM-Aufnahmen der Compounds mit PC-46 und den entsprechenden PMMA-Materialien in den Verhältnissen 80:20 und 50:50, angefertigt aus den Polymersträngen aus dem MC, sind in Tabelle 6-3 dargestellt. Durch die Kontrastierung erscheint das PC dunkel und PMMA hell.

Tabelle 6-3: Blends mit PC-46: Einfluss auf die Morphologie (Granulat).

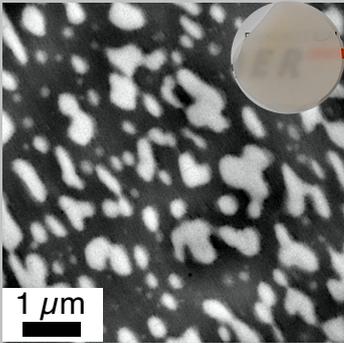
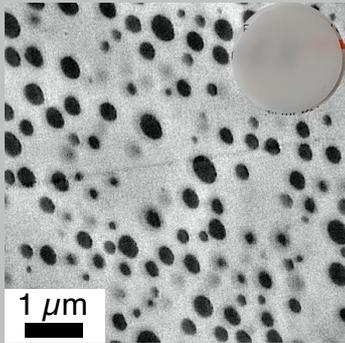
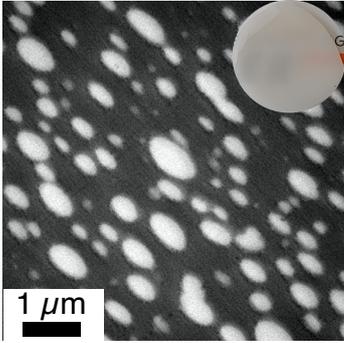
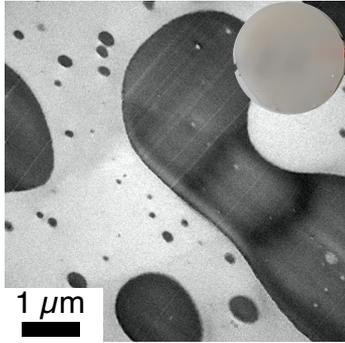
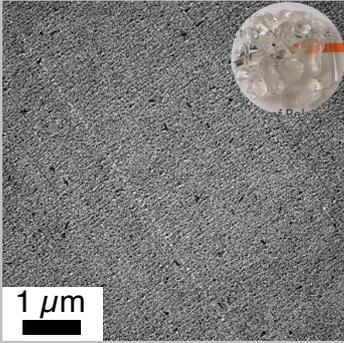
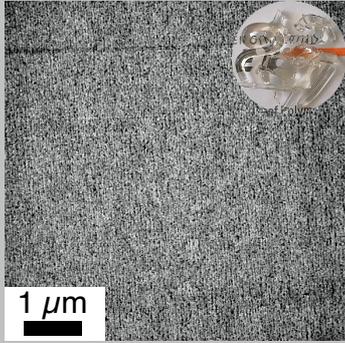
Material	λ	Morphologie (80:20)	Morphologie (50:50)
PC-46/PMMA-130	1,0		
PC-46/PMMA-61	6,5		
PC-46/PMMA-15	-		

Bei der Compoundierung von PC-46 mit PMMA-130 und PMMA-61 treten die zu erwartenden Morphologien auf. Eine tröpfchenförmige Struktur bei 80:20 (PC stellt hier die Matrix dar) und eine co-kontinuierliche Morphologie bei 50:50. Auffällig ist, dass die PMMA-Tröpfchen bei der 80:20 Zusammensetzung beim Übergang von PMMA-130 zu PMMA-61 deutlich größer werden und eher bimodal verteilt vorliegen. Ein vergleichbares Verhalten ist auch bei der 50:50 Zusammensetzung zu beobachten. Die co-kontinuierliche Morphologie ist mit PMMA-130 deutlich feiner als mit PMMA-61. Dies kann auf das λ der Polymere und die damit verbundenen unterschiedlichen Fließfähigkeiten zurückgeführt werden. Bei PC-46/PMMA-130 ist λ ca. 1, wodurch eine bessere Dispergierbarkeit als bei PC-46/PMMA-61 mit einem λ von 6,5 gegeben ist. Dies hat jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die Transparenz.

Das PC-46/PMMA-15-Blend weist bei beiden Blendzusammensetzungen eine einphasige bzw. extrem feine Morphologie auf. Mittels TEM-Aufnahmen ist keine Phasentrennung zu erkennen (korreliert mit optischen Ergebnissen). Falls sehr feine Morphologien auftreten sind diese irgendwann nicht mehr vom Grundrauschen des TEM zu unterscheiden.

Tabelle 6-4 zeigt die Morphologien des Blends aus PC-17 mit den drei PMMA-Materialien. Wie bereits anhand der optischen Charakterisierung im Kapitel 6.1.1 zu erkennen war, konnte ein transparentes Blend trotz des geringen M_w des PC-17 erst in Kombination mit PMMA-15 erzielt werden. Dies bestätigen auch die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen.

Tabelle 6-4: Blends mit PC-17: Einfluss auf die Morphologie (Granulat).

Material	Morphologie (80:20)	Morphologie (50:50)
PC-17/PMMA-130		
PC-17/PMMA-61		
PC-17/PMMA-15		

Alle vier opaken Blends mit PMMA-130 und PMMA-61 weisen sowohl bei 80:20 als auch bei 50:50 eine deutliche Phasentrennung auf. Diese Separation ist im ersten Fall bei beiden PMMA-Materialien tröpfchenförmig. Allerdings sind die Phasen bei dem Blend mit PMMA-130 deutlich gröber und unförmiger als bei der Verwendung des PC-46. Dies liegt an der unterschiedlichen Viskosität und dem Fließverhalten. Durch die geringe Viskosität der Matrixphase des PC wird Koaleszenz gefördert. Anders ist es im zweiten Fall bei einem Verhältnis von 50:50. Bei PC-17 und PMMA-130, welche den größten Viskositäts- und M_w -Unterschied aufweisen, ist entgegen den Erwartungen keine co-kontinuierliche Struktur, sondern eine Phasenumkehr zu beobachten. PMMA-130 wird hier zur Matrix. Ein möglicher Faktor ist, dass sich die co-kontinuierliche Entwicklungskurve, d. h. ab welcher Zusammensetzung eine Phaseninversion auftritt, durch die Änderung des M_w verschiebt. Ähnliches Verhalten beobachteten auch Marin und Favis [79]. Durch die Reduktion des M_w von 130.000 auf 61.000 tritt die co-kontinuierliche Struktur jedoch wieder auf. Bei Verwendung des PC-17 mit dem geringsten M_w und dem damit verbundenen größeren λ sind die co-kontinuierlichen Phasen sehr groß. Die transparenten 80:20 und 50:50 Blends mit PC-17 und PMMA-15 weisen wieder eine einphasige oder eventuell extrem feine Morphologie auf (verschwimmt mit Grundrauschen des TEM).

Die Morphologieuntersuchungen bestätigen die teils in der Literatur gezeigten Ergebnisse der Abhängigkeit der Morphologie von der Blendzusammensetzung. Bei 80:20 ist eine tröpfchenförmige Struktur zu beobachten, während ein 50:50-Verhältnis zu einer co-kontinuierlichen Struktur führt. Interessant ist der Einfluss des M_w auf die Änderung der Domänengrößen der Polymerphasen. Der Wechsel von PC-46 zu PC-17 führt zu einer deutlichen Vergrößerung der PMMA-Partikel bei einem 80:20 Verhältnis. Dies zeigt sich auch bei 50:50, da hier die co-kontinuierliche Struktur mit sinkendem M_w von PC deutlich gröber wird. Dies liegt an dem sich ändernden Fließverhalten. Alle transparenten Blends sind nach bisherigem Ergebnisstand einphasig.

6.1.3 Einfluss auf die Glasübergangstemperatur

Der dritte Faktor, welcher zur Überprüfung der Mischbarkeit von Polymeren häufig untersucht wird, ist die Verschiebung der T_g in Blendsystemen. Die Untersuchung des Mischbarkeitseffekts auf die T_g erfolgt mittels DMTA-Messungen an ausgewählten Zusammensetzungen der untersuchten Compounds des vorherigen Kapitels. In Abbildung 6-1 sind die DMTA-Kurven ausgewählter (a) opaker und (b) transparenter PC/PMMA-Blends dargestellt.

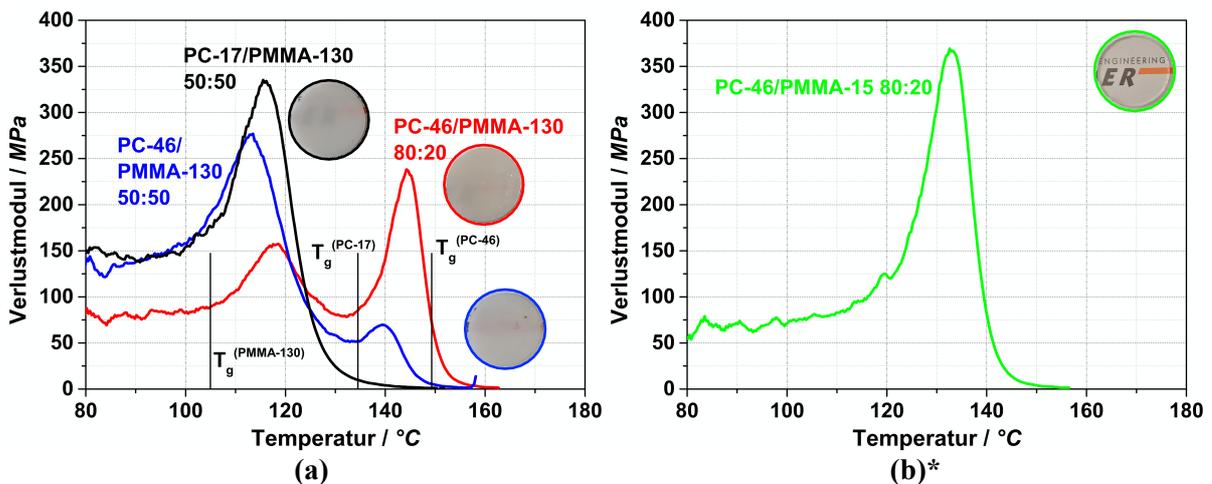


Abbildung 6-1: DMTA-Kurven (Verlustmodul vs. Temperatur) ausgewählter (a) opaker und (b) transparenter PC/PMMA-Blends. Aufgrund der geringen M_w des PC-34 und PC-17 konnten keine Probekörper für eine DMTA-Messung hergestellt werden.

Bei Betrachtung der DMTA-Kurven (Abbildung 6-1 (a)) der opaken PC-46/PMMA-130 Blends mit den Zusammensetzungen 80:20 und 50:50 ist zu erkennen, dass die T_g von PC und PMMA getrennt voneinander und relativ zu den T_g der reinen Materialien (PC-46: 149 °C, PMMA-130: 104 °C) zueinander verschoben sind. Die T_g des 80:20 weisen einen geringeren Abstand zueinander auf als die des 50:50 Blends. Eine Erklärung ist, dass bei geringeren Mengen eines Materials sich dieses deutlich besser im anderen Polymer mischen lässt. Dies zeigt sich auch in den Morphologien beider Blends (Kapitel 6.1.2), da bei 80:20 eine feine Tröpfchenmorphologie zu beobachten ist. Ein gänzlich anderes Verhalten weist das opake 50:50 Blend PC-17/PMMA-130 auf. Aus der Literatur ist bekannt, dass bei einem opaken, nicht-mischbaren System die T_g beider Polymere zu beobachten sind und nur bei transparenten, und somit mischbaren Blends, eine einzige T_g auftritt. Doch bei dem genannten Blend ist dies nicht der Fall. Obwohl das Compound opak ist und eine tröpfchenförmige zweiphasige Morphologie aufweist, ist lediglich eine T_g bei ca. 117 °C zu erkennen. Diese eine T_g kann nicht durch eine Verschiebung und somit Überlagerung aufgrund einer kompletten Mischbarkeit (Transparenz) auftreten. Die Berechnung der zu erwartenden T_g mit den entsprechenden Gewichtsanteilen mittels Gleichung 2.8 ergibt eine Temperatur von 119 °C (experimental ca. 117 °C). Der Grund ist zum einen, dass durch das geringere M_w des PC der T_g bereits näher an dem des PMMA-130 liegt, was zu einer Überlagerung führen kann. Zudem wird durch das geringe M_w bereits eine gewisse bessere Mischbarkeit im Vergleich zu den hochmolekularen PC-Materialien erzielt. Somit fallen diese T_g zusammen ohne dass ein transparentes Blend entsteht. Unter den

vorherrschenden Bedingungen (M_w der Polymere und deren Zusammensetzung) kann ein opakes Blend mit nur einem T_g erzielt werden. Daher kann nicht immer davon ausgegangen werden, dass bei einem Blend mit einem T_g ein einphasiges, mischbares und transparentes System vorliegt. Abbildung 6-1 (b) zeigt die DMTA-Kurve des transparenten 80:20 Blends PC-46/PMMA-15. Das Auftreten einer T_g von 131 °C bei diesem Blend bestätigt die Ergebnisse der vorherigen morphologischen Untersuchungen. Ein transparentes, einphasiges System weist unabhängig des M_w der Blendpartner auch immer eine einzige Misch- T_g auf. Die Verschiebung wird hier hauptsächlich durch die komplette Mischbarkeit beider Polymere hervorgerufen.

Das Fazit aus diesen Ergebnissen ist, dass bei gewissen M_w eine T_g -Verschiebung auftritt und nur ein T_g sichtbar ist. Allerdings liegt dies nicht immer zwingend an einer kompletten Mischbarkeit, da teilweise eine zweiphasige Morphologie zu beobachten war. Somit kann durch Bestimmung des T_g nicht automatisch auf ein einphasiges und mischbares System geschlossen werden. Dagegen ist bei einem transparenten Blend immer nur ein T_g zu beobachten.

6.1.4 Zusammenfassung Kapitel 6.1

Ziel dieses Kapitels war das Erlangen eines Verständnisses bezüglich der Einflüsse von Zusammensetzung sowie M_w und dementsprechend der Viskosität von PC und PMMA auf die Mischbarkeit, Morphologie und Transparenz der daraus resultierenden Blends. Bei Verwendung industriell relevanter M_w bei PC und PMMA sind die 80:20 und 50:50 Blends immer opak. Transparente PC/PMMA-Blends können beim Einsatz von hochmolekularem PC (> 30.000 g/mol) erst bei sehr geringen M_w von PMMA-15 (15.000 g/mol), bei Verwendung von niedermolekularem PC (ca. 17.000 g/mol) nur in Kombination mit ebenfalls niedermolekularem PMMA-15) erzielt werden. Dieser Unterschied liegt in der Mischbarkeit der Polymere im jeweils anderen Polymer. Zwar ermöglicht die Verwendung eines niedermolekularen PMMA-15 als Blendpartner das Erreichen eines transparenten Blends, allerdings wird vermutlich keine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften aufgrund des geringen M_w des PMMA und der nicht ausreichenden Verschlaufungsdichte erfolgen. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Ausbildung einer T_g auch bei opaken Blends auftreten kann, jedoch verursacht durch die Überlagerung der T_g aufgrund der M_w -Unterschiede der Blendpartner und der daraus resultierenden T_g -Verschiebung. Dennoch bleiben zwei interessante Fragen offen:

Sind transparente PC/PMMA-Systeme mit einer T_g , aber einer sichtbaren Phasentrennung (zweiphasige Morphologie) möglich?

Sind transparente PC/PMMA-Systeme auch mit höherem PMMA- M_w als 15.000 g/mol möglich?

6.2 Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit von EP-Gruppen mittels Modellreaktionen

In diesem Kapitel werden mittels Modellreaktionen unterschiedliche reaktive Gruppen, welche in PC und PMMA bereits herstellungsbedingt vorhanden sind oder durch Änderung in der Synthese eingebaut werden können, auf ihre Reaktionsfähigkeit während der Schmelzecomponierung untersucht. Zudem soll ein passender Katalysator gefunden werden, damit eine schnellere und eventuell möglichst vollständige Reaktion auch bei kurzer VZ in einem kontinuierlichen Extrusionsprozess ermöglicht werden kann. Wenn unter Verwendung eines Katalysators gearbeitet wird, wird dies explizit anhand der Bezeichnung im Graph verdeutlicht. Der Einfluss verschiedener funktioneller Gruppen auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit EP-Gruppen sowie der Effekt verschiedener Katalysatoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit soll untersucht werden. Dies erfolgt in einem diskontinuierlichen Extruder. Die Auswertung der aufgezeichneten Kraftkurven soll eine Aussage über das Reaktionsvermögen und die Viskosität liefern. Wie bereits in Kapitel 2.3.3 aufgezeigt, wurde die Katalyse von reaktiven Gruppen, im Besonderen bei der Reaktion von EP mit pOH und COOH, wie auch die Reaktivität ohne Katalysator, bisher meist nur in Lösung und bei Temperaturen bis 200 °C untersucht [150,151,170].

6.2.1 Reaktivität von EP mit pOH

Maleinsäureanhydrid (MAH)- oder Epoxid (EP)-Funktionalisierungen sind sowohl industriell als auch wissenschaftlich relevant. Untersuchungen in der Literatur [160–162] haben gezeigt, dass EP-Gruppen (bis zu 10x) reaktiver sind als MAH-Gruppen, weshalb für die spätere Modifizierung des PMMA EP-Gruppen bevorzugt werden. Die Modellsubstanzen sowie das SAN^(GMA8) wurden als Reaktionspartner für die Modelluntersuchungen gezielt ausgesucht. Durch die Modellsubstanzen kann eine Vernetzung aufgrund der Monofunktionalität stark reduziert oder gar ausgeschlossen werden. Dies ermöglicht durch die dadurch weiterhin gegebene

Löslichkeit eine gute Analytik. Die Substanzen wurden so gewählt, dass Sie dem PC hinsichtlich der Polarität relativ nahekommen. Somit bietet sich als kommerzieller Reaktionspartner, welcher GMA-modifiziert ist, das SAN^(GMA8) an. Durch den AN-Anteil von 21 %, dem aromatischen Anteil durch das Styrol, sowie den polaren Acrylnitrilgruppen, weist SAN an sich bereits eine gute Mischbarkeit mit PC auf. Die Modellsubstanzen lassen sich komplett mischen, wodurch sich ein einphasiges System ausbildet und Diffusionseffekte vernachlässigbar sind. Es werden so idealisierte Bedingungen geschaffen, um Effekte wie z. B. die Diffusion auszuschließen und so rein die Reaktivität zu untersuchen.

Um nun die genaue Reaktivität dieser Endgruppe (unter Verarbeitungsbedingungen von PC) zu untersuchen und einen ersten Eindruck der Reaktionsgeschwindigkeit zu bekommen, wird das GMA-modifizierte SAN (SAN^(GMA8)) in einem 1:1 stöchiometrischen Verhältnis mit der niedermolekularen Substanz 4-Cumylphenol compoundiert. Das heißt, pro pOH-Gruppe des 4-Cumylphenols eine EP-Gruppe des SAN^(GMA8). Die ablaufende Reaktion ist mittels Strukturformeln in Abbildung 6-2 dargestellt.



Abbildung 6-2: Reaktionsmechanismus der Reaktion von EP mit pOH. (mit R = Cumylphenol und R' = SAN^(GMA))

Durch das Cumylphenol wird die Endgruppe des PC nachgeahmt. Die Reaktivität wird anhand des Kraftverlaufs und des EP- bzw. pOH-Umsatzes untersucht. Durch den Anstieg in der Viskosität können mittels des Kraftverlaufs Rückschlüsse auf mögliche Reaktionen gezogen werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion von EP mit pOH ist in Abbildung 6-3 dargestellt. Hierzu wurden Kraftkurven während der Compoundierung von SAN^(GMA8) mit 8,00 Gew.-% 4-Cumylphenol (1:1-stöchiometrische Menge) für VZ von 5, 15, 30 und 60 min aufgenommen (a) und die EP-Mengen nach der Compoundierung ermittelt (b).

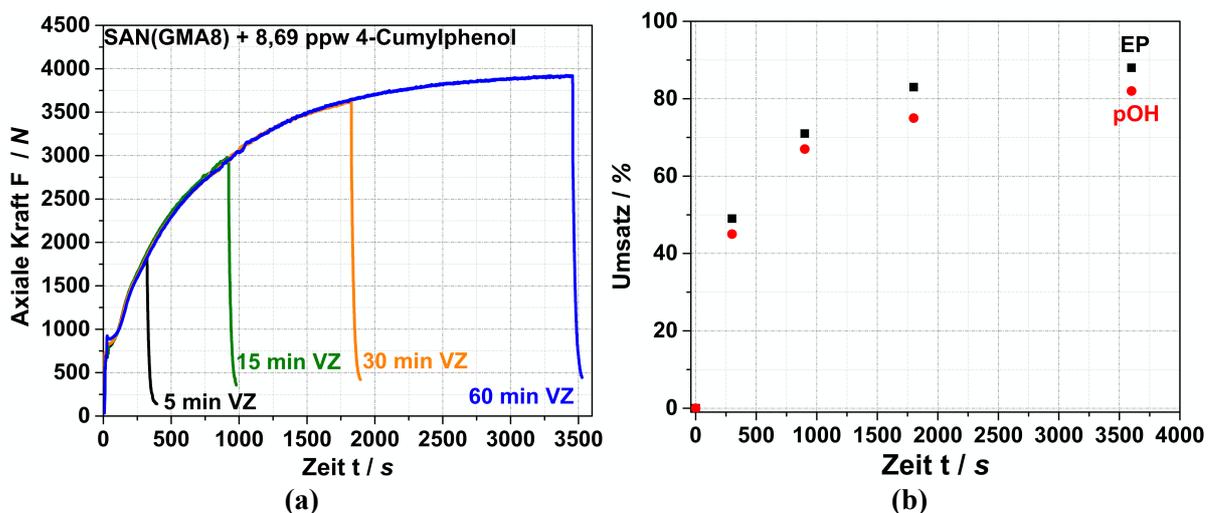


Abbildung 6-3: Kraftverlauf von SAN^(GMA8) mit 1:1-stöchiometrischer Menge an Cumylphenol bei 5, 15, 30 und 60 min VZ (a) und entsprechende EP- und pOH-Umsätze nach Reaktion im MC (b). Alle Versuche sind ohne Katalysator durchgeführt worden.

Die Kraftkurven bei allen VZ (Abbildung 6-3 (a)) sind in sich kongruent, was auf eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse schließen lässt. Der Kraftverlauf zeigt, dass bis ca. 30 min ein starker Anstieg erfolgt, welcher anschließend in ein Plateau übergeht. Ein fast vollständiger Umsatz ist ohne Katalysator erst nach mind. 60 min gegeben. Dies bestätigen auch die ermittelten EP-Umsätze der Compounds nach den VZ in Abbildung 6-3 (b) (schwarze Messpunkte). Der exponentielle Anstieg des Kurvenverlaufs des Umsatzes nähert sich einem Wert von ca. 90 % an. Dies spricht dafür, dass auch nach 60 min kein vollständiger Umsatz erzielt wird, die Wahrscheinlichkeit des Aufeinandertreffens zweier reaktiver Gruppen mit steigendem Umsatz der Reaktion immer weiter sinkt und sich an einen Grenzwert annähert. Zudem wird die Diffusion der Substanzen durch den Anstieg der Viskosität aufgrund der Reaktion immer weiter gehemmt. Ein weiterer Faktor kann eine ungenaue EP-Bestimmung sein. Neben der Bestimmung der EP-Werte kann auch der Umsatz an pOH (rote Messpunkte in Abbildung 6-3 (b)) ermittelt werden. Diese sollten im besten Fall ähnlich sein, da dann lediglich von einer Reaktion beider Gruppen miteinander - keine Nebenreaktionen - ausgegangen werden kann. Der Vergleich des EP- und pOH-Umsatzes zeigt, dass beide Werte im Rahmen der Messungenauigkeit gut übereinstimmen. Wie in Abbildung 6-2 auch zu sehen ist, bildet sich durch die Reaktion des pOH mit dem EP bei Öffnung der EP-Gruppe ein aOH aus. Je nach Reaktivität und Anwesenheit von Katalysatoren kann das aOH noch weiterreagieren und zu möglichen unerwünschten

Vernetzungen bzw. Verzweigungen sowie weiteren Nebenreaktionen führen. Genauer wird dies im nachfolgenden Kapitel untersucht.

6.2.2 Reaktivität verschiedener OH- und COOH-Gruppen

Kommerzielles PC weist nur sehr geringe Mengen an reaktiven Endgruppen auf. Die Menge an pOH-Gruppen, welche synthesebedingt vorhanden ist, liegt je nach Herstellungsverfahren und Qualität im Bereich $< 0,01 - 0,05$ Gew.-%, was für die Nutzung zur Reaktivextrusion zu gering ist. Allerdings kann durch gewisse Änderungen bei der Synthese der Endgruppengehalt an pOH deutlich erhöht werden. Zudem besteht die Möglichkeit PC mit COOH-Endgruppen zu funktionalisieren, was jedoch sehr aufwändig ist. Eine Machbarkeit wurde allerdings bereits bestätigt [137]. Um ein detailliertes Verständnis der Reaktivität unterschiedlicher OH- und COOH-Gruppen unter Verarbeitungsbedingungen von PC zu bekommen, wurden Compoundiersuche mit Modellsubstanzen (1:1-stöchiometrisches Verhältnis der korrespondierenden reaktiven Gruppen) und verschiedenen Endgruppen im MC (15 min VZ) mit SAN^(GMA8) durchgeführt. Die Kraftverläufe über die VZ sind in Abbildung 6-4 für die OH-Gruppen in (a) und für die COOH-Gruppen in (b) dargestellt. In (b) ist zusätzlich noch die Reaktion mit Diphenylcarbonat aufgetragen, da auch diese Gruppe mit EP reagieren kann.

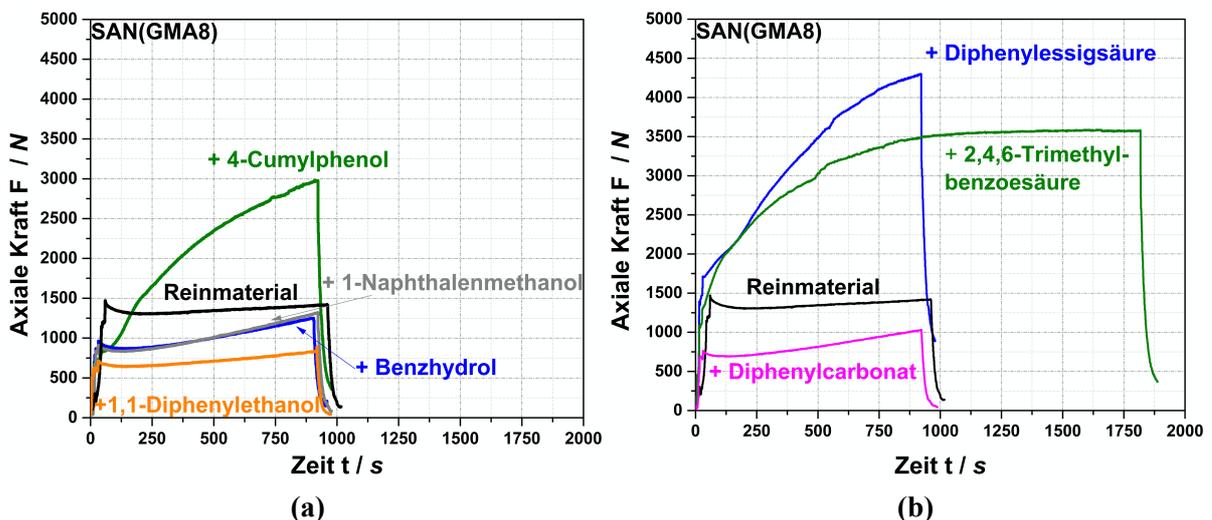


Abbildung 6-4: Kraftverläufe der Compoundierung von SAN^(GMA8) mit stöchiometrischen Mengen an (a) OH-funktionalisierten und (b) COOH- sowie der carbonatfunktionalisierten Modellsubstanzen.

Die Compoundierung des reinen SAN^(GMA8) (schwarze Kurve in Abbildung 6-4 (a)) zeigt über die 15 min VZ einen nahezu konstanten Verlauf ohne einen relevanten Anstieg oder Abfall. Bei stöchiometrischer Zugabe der verschiedenen OH-enthaltenen Substanzen (Abbildung 6-4 (a)) zeigt sich im Kraftverlauf, dass bei allen aOH-enthaltenen Substanzen (1-Naphthalenmethanol, Benzhydrol und 1,1-Diphenylethanol), unabhängig ob primär, sekundär oder tertiär, nur ein sehr langsamer Anstieg zu beobachten ist. Dies deutet auf eine nur sehr langsame Umsetzung von OH mit EP hin. Wie bereits im vorherigen Kapitel gezeigt, ist durch die Zugabe der Substanz mit pOH-Gruppen (4-Cumylphenol) ein starker Anstieg zu beobachten. Dies ist auf die deutlich schnellere Reaktion des EP mit pOH zurückzuführen. Aufgrund der unterschiedlichen Nukleophilie wirken die OH-Gruppen stark unterschiedlich. Bei pOH ist diese am stärksten, weshalb hier die nukleophile Addition mit dem EP am schnellsten abläuft. Außerdem ist pOH hinsichtlich der Acidität saurer und kann in geringem Maße autokatalytisch wirken. Die ermittelten Werte für den EP-Umsatz sind in Tabelle 6-5 zusammengefasst. Der Kraftverlauf bei der Zugabe von säurebasierten Substanzen (Abbildung 6-4 (b)) verzeichnet, unabhängig ob aliphatisch (Diphenylelessigsäure) oder phenolisch (2,4,6-Trimethylbenzoesäure), einen deutlich steileren Anstieg als mit einem pOH. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Carboxylgruppen zum einen eine höhere Nukleophilie aufweisen und zum anderen deutlich acider sind. COOH-Gruppen führen zu einer teils 10-20-fach schnelleren Reaktion als OH-Gruppen [86,161]. Es ist bekannt, dass säurebasierte Komponenten katalytisch auf die Reaktion von EP wirken [170]. Bei der Verwendung von sauren Gruppen können aufgrund des genannten autokatalytischen Effekts Nebenreaktionen auftreten (siehe Abbildung 6-6 in Kapitel 6.2.3.1). Die Folge können unerwünschte Nebeneffekte wie Verzweigungen, Vernetzungen oder möglicher Abbau des M_w sein. Die Zugabe des Diphenylcarbonat zum SAG^(GMA8) zeigt, wie bei den aOH-Gruppen, keinen wesentlichen Kraftanstieg und somit auch keinen nennenswerten Umsatz an EP-Gruppen. Die ermittelten EP-Umsätze sind ebenfalls in Tabelle 6-5 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 6-5: Übersicht des EP-Gehalts und -Umsatzes bei der Reaktion des SAN^(GMA8) mit den Modellschubstanzen nach 15 min VZ im MC ohne Katalysator.

Material	Reaktive Gruppe der Modellschubstanz	EP-Umsatz / %
SAN ^(GMA8)	-	-
SAN ^(GMA8) + 6,08 Gew.-% 1-Naphtalenmethanol	Prim. aOH	5
SAN ^(GMA8) + 7,01 Gew.-% Benzhydrol	Sek. aOH	9
SAN ^(GMA8) + 7,50 Gew.-% 1,1-Diphenylethanol	Tert. aOH	3
SAN ^(GMA8) + 8,00 Gew.-% 4-Cumylphenol	pOH	71
SAN ^(GMA8) + 7,99 Gew.-% Diphenyllessigsäure	aCOOH	78
SAN ^(GMA8) + 6,30 Gew.-% 2,4,6-Trimethylbenzoesäure	pCOOH	94
SAN ^(GMA8) + 8,00 Gew.-% Diphenylcarbonat	Carbonat	5

Beim Vergleich des Verlaufs der Kraftkurven mit den Werten des EP-Umsatzes ist eine gute Korrelation zu beobachten. Die aOH-Substanzen weisen bei 15 min VZ EP-Umsätze von nur 5-10 % auf, das pOH liegt bei ca. 70 %. Die COOH-Substanzen führen zu einem EP-Umsatz zwischen 80 und ca. 90 %. Folgende Reihung der Reaktivität lässt sich somit ableiten: aOH (prim., sek. und tert.) < pOH < aCOOH < pCOOH [149,151].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass ohne die Anwesenheit eines Katalysators nur bei COOH-Gruppen eine schnelle Reaktion mit EP zu erwarten ist. Dies zeigt sich auch in der Literatur. Verschiedene Forschungsgruppen führten ähnliche Versuche in Lösung und bei niedrigeren Temperaturen durch [150,151,170]. Aufgrund der deutlich einfacheren Modifizierung von PC mit pOH, werden diese als reaktive Partner für EP-Gruppen gewählt. Nach jetzigem Kenntnisstand aus den Modellversuchen wird dabei die Notwendigkeit eines passenden Katalysators vorausgesetzt, um für eine gute Kompatibilisierung eine möglichst hohe Umsetzung zu erreichen und somit ausreichend Copolymer bei der kontinuierlichen Reaktivextrusion (kurze VZ < 90 s) erzielen zu können.

6.2.3 Einfluss von Katalysatoren auf Reaktionsgeschwindigkeit, Umsatz und mögliche Nebenreaktionen

Die bisherigen Studien zur Reaktionsgeschwindigkeit zeigen, dass eine schnelle und umsatzstarke Reaktion mit pOH ohne Katalysator nicht gegeben ist. Eine vollständige Reaktion - komplette Abreaktion einer der funktionellen Gruppen - ist in kurzen VZ nicht zu erreichen, wobei aber ein möglichst hoher Umsatz in kurzer VZ in einem kontinuierlichen Extrusionsprozess im Vordergrund der Untersuchungen steht. In diesem Kapitel sollen daher unterschiedliche Katalysatoren auf ihre Wirksamkeit und ihren Einfluss auf Nebenreaktionen sowie den Einfluss auf die Integrität der Polymere (M_w) hin untersucht werden. Bei Katalysatoren spielt ihre Mischbarkeit mit den Polymeren eine Rolle, da je nach Verteilung des Katalysators auf die verschiedenen Polymerphasen eine Katalyse stark gehemmt oder sogar komplett verhindert werden kann. Andererseits können unerwünschte Nebenreaktionen stark begünstigt werden. Die gewünschte Reaktion findet nur an der Grenzfläche der aufgeschmolzenen Materialien statt.

6.2.3.1 Einfluss der Katalysatoren auf die Reaktion von pOH mit EP sowie auf Nebenreaktionen

Für diese Arbeit ist die Untersuchung potenzieller Katalysatoren unter Verarbeitungsbedingungen von PC und PMMA sowie in der Polymerschmelze notwendig. Vier Katalysatoren wurden nach einigen Recherchen als vielversprechend identifiziert. Hierbei handelt es sich um Dodecylbenzolsulfonsäure (DBS) [191,192], p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (p-TSS) [192,193], Tetrabutylphosphoniumacetat (TBPA) sowie Zirconiumacetylacetonat (Zirc.ac.ac.) [194–196]. Diese wurden bereits in Kapitel 4.3 beschrieben. Die Herausforderung bei Katalysatoren besteht immer in der Unterbindung der Katalyse unerwünschter Nebenreaktionen, was im Folgenden genauer betrachtet wird. Zudem spielt die Katalysatormenge eine wichtige Rolle. Nach eigenen Erfahrungen sind Mengen von 0,05 - 0,3 Gew.-% ausreichend. Deshalb wurden diese beiden Grenzen verwendet um zu Beginn den Einfluss auf das reine SAN^(GMA8) zu untersuchen. In Abbildung 6-5 sind die Kraftverläufe von SAN^(GMA8) mit 0,05 Gew.-% (a) und 0,3 Gew.-% (b) bei 260 °C im MC für 15 min VZ dargestellt.

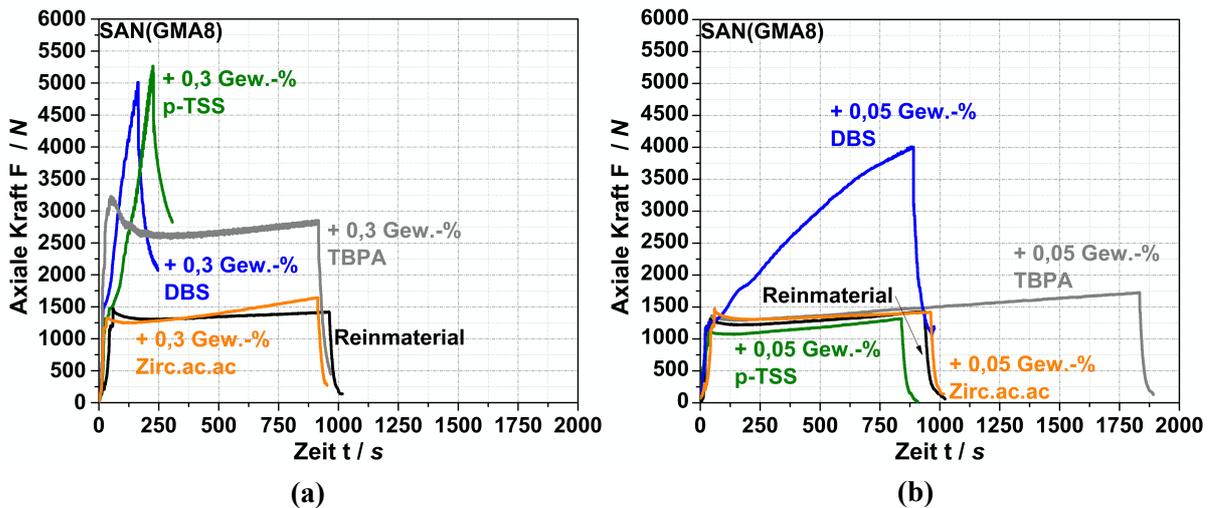


Abbildung 6-5: Kraftverläufe der Compoundierung des SAN^(GMA8) mit (a) 0,3 Gew.-% und (b) 0,05 Gew.-% der ausgewählten Katalysatoren p-TSS, DBS, TBPA sowie Zirc.ac.ac.

Bereits geringe Mengenunterschiede an Katalysatoren haben eine starke Wirkung auf mögliche Nebenreaktionen bei SAN^(GMA8). Die Zugabe von 0,3 Gew.-% (Abbildung 6-5 (a)) führt bei DBS und p-TSS zu einem sehr schnellen und starken Kraftanstieg, weshalb das Material nach ca. 250 s aus dem MC entnommen werden musste. Bei TBPA ist dieser Anstieg in abgeschwächter Form innerhalb von 200 s zu beobachten. Anschließend verläuft die Kraft kontinuierlich leicht ansteigend. Lediglich Zirc.ac.ac. zeigt in Bezug auf das reine SAN^(GMA8) keinen wesentlichen Unterschied im Kurvenverlauf. Der Kraftanstieg kann bei Betrachtung der chemischen Struktur des SAN^(GMA8) durch die Katalyse dreier möglicher Reaktionen, schematisch in Abbildung 6-6 dargestellt, verursacht werden. Eine detaillierte Abgrenzung und genaue Bestimmung, welche Nebenreaktion vermehrt auftritt, ist sehr schwierig. Jedoch kann davon ausgegangen werden, dass aufgrund der Nebenreaktionen in diesen Fällen, bei der späteren Reaktivextrusion von PC^(OH) mit PMMA^(GMA), die eigentlich angestrebte Bildung des VV unabhängig von den Nebenreaktionen, stark gehemmt sein wird.

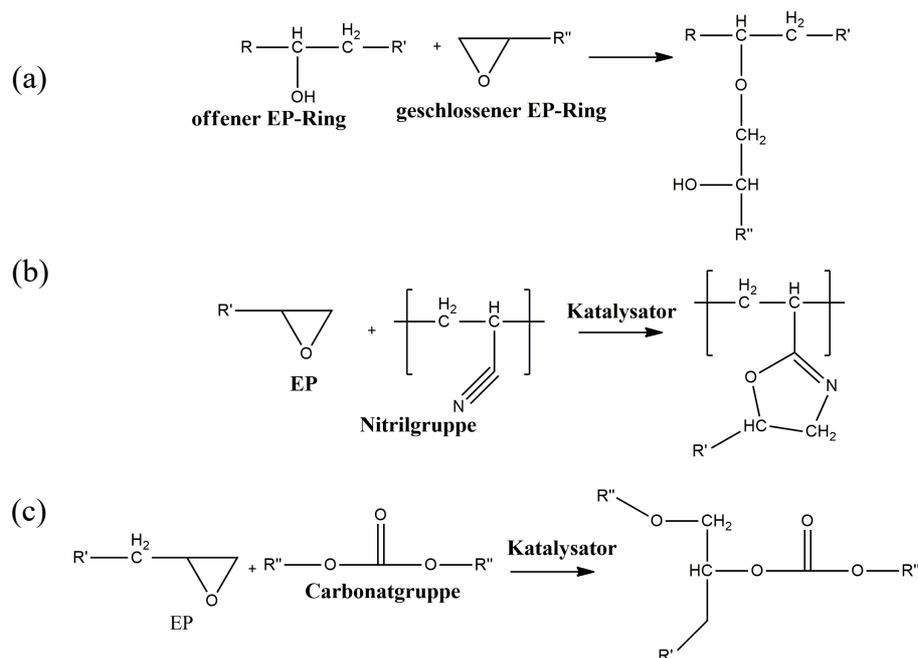


Abbildung 6-6: Darstellung möglicher Nebenreaktionen durch Zugabe der Katalysatoren zu SAN^(GMA8): (a) Homopolymerisation, (b) Reaktion von bereits offenen EP-Gruppen (aOH) mit EP-Gruppen und (c) Reaktion von EP-Gruppen mit Nitrilgruppen des SAN^(GMA8).

Eine erste Möglichkeit ist die Katalyse der bereits erwähnten Homopolymerisation (a) von EP-Gruppen des SAN^(GMA8), welche bei Zugabe von sauren Katalysatoren erfolgen kann. Die zweite Option besteht in der Katalyse der Reaktion von EP mit den aOH-Gruppen der bereits offenen EP-Gruppen (b). Dies wird in Kapitel 6.2.3.2 genauer untersucht. Eine dritte Möglichkeit ist eine Katalyse der Reaktion von Nitrilgruppen mit EP-Gruppen (c), was allerdings nur bei SAN auftritt, da Nitrilgruppen bei GMA-modifiziertem PMMA nicht vorhanden sind. Dies ist für eine spätere mögliche Übertragung auf andere Blendsysteme von Interesse.

Eine Änderung der Konzentration der Katalysatoren auf 0,05 Gew.-% (Abbildung 6-5 (b)) zeigt, dass ein Anstieg nur mit DBS zu beobachten ist, welcher aber deutlich geringer ausfällt als mit 0,3 Gew.-%. Die drei anderen Katalysatoren zeigen keine wesentlichen Unterschiede im Kraftverlauf zum reinen SAN^(GMA8). Es wird daher eine Konzentration von 0,05 Gew.-% für das weitere Vorgehen gewählt, da damit die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Nebenreaktionen minimiert wird.

Der Effekt der vier Katalysatoren auf die gewünschte Reaktion von EP mit pOH ist in Abbildung 6-7 dargestellt. Hier sind die Kraftverläufe von SAN^(GMA8) mit 1:1 stöchiometrischen Mengen an 4-Cumylphenol mit 0,05 Gew.-% der Katalysatoren aufgezeigt.

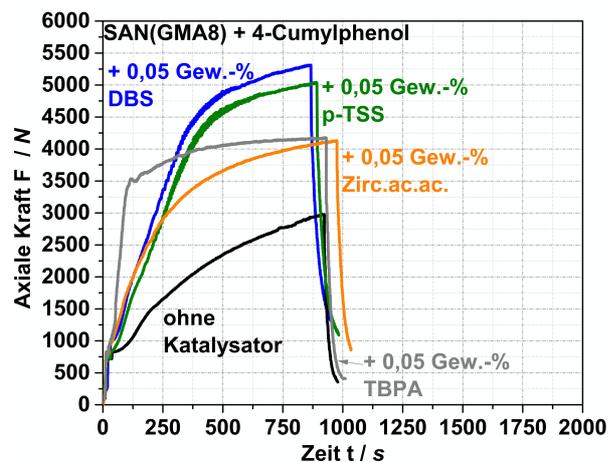


Abbildung 6-7: Axialer Kraftverlauf der Reaktion von SAN^(GMA8) mit 1:1 stöchiometrischer Menge an 4-Cumylphenol und 0,05 Gew.-% der Katalysatoren.

Alle Katalysatoren zeigen, verglichen zum nicht katalysiertem SAN^(GMA8) mit 4-Cumylphenol (schwarze Kurve), eine Änderung des Kurvenverlaufs, nämlich einen zu Beginn (bis ca. 125 s) deutlich steileren Kraftanstieg. Dieser Bereich ist für die spätere Übertragung auf einen kontinuierlichen Extrusionsprozess von entscheidender Bedeutung. Der Anstieg ist bei TBPA in den ersten ca. 100 s am stärksten, gefolgt von p-TSS und DBS. Zirc.ac.ac. (orange Kurve) weist den geringsten Anstieg auf. Die Anstiege deuten auf eine Beschleunigung der Reaktionen von EP mit pOH hin. Alle Kurven gehen in ein Plateau über, wobei dieses in Anwesenheit der Katalysatoren deutlich schneller erreicht wird. Das unterschiedliche Kraftniveau am Ende der 15 min VZ kann auf den Einfluss möglicher Nebenreaktionen zurückgeführt werden. Verzweigungen oder Vernetzungen führen zu einem Anstieg der Viskosität, was sich in höheren axialen Kräften bemerkbar macht. Es konnte somit gezeigt werden, dass durch Zugabe der Katalysatoren ein stärkerer Kraftanstieg zu beobachten ist, was auf eine gesteigerte Reaktivität von EP mit pOH hindeutet. Allerdings wurde unter Anwesenheit anderer funktioneller Gruppen, welche in PC und PMMA vorhanden sein können, der Einfluss der Katalysatoren auf Nebenreaktionen bisher nicht untersucht. Im Folgenden wird deshalb dieser Einfluss gezielt betrachtet. Hierbei handelt es sich einerseits um die aOH-Gruppe (Bildung bei Reaktion von EP mit pOH (Abbildung 6-2)), andererseits um die Carbonatgruppe, welche unter gewissen Umständen und bei Anwesenheit bestimmter Katalysatoren mit EP reagieren kann. Diese werden dann mit der bereits untersuchten Reaktivität von pOH verglichen. In Abbildung 6-8 sind die Kraftkurven von SAN^(GMA8) mit 0,05 Gew.-% der vier Katalysatoren sowie mit 1:1 stöchiometrischen Mengen an Benzhydrol (aOH), 4-Cumylphenol (pOH) (b) und Diphenylcarbonat dargestellt.

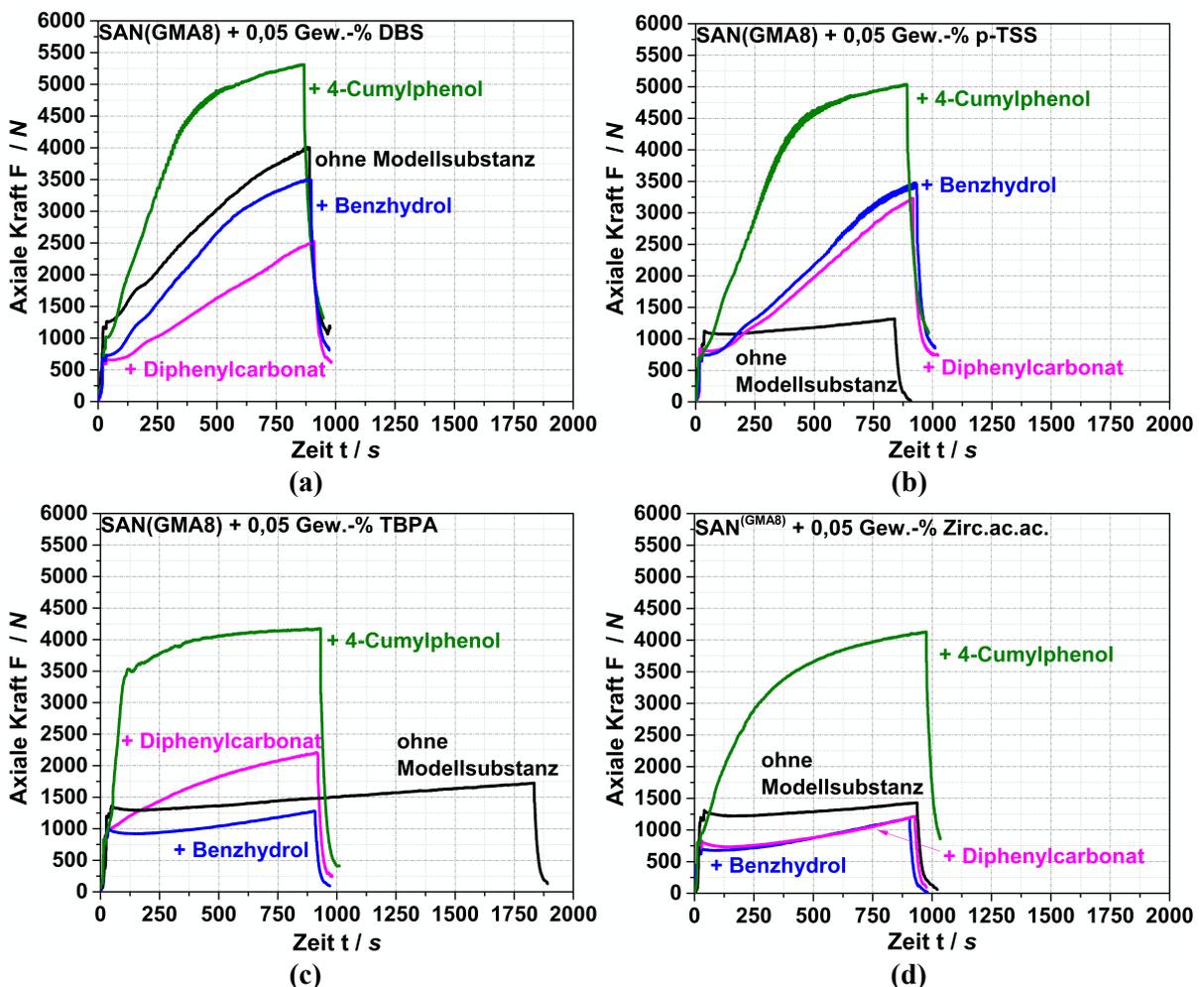


Abbildung 6-8: Axialer Kraftverlauf sowohl von reinem SAN^(GMA8) als auch mit 1:1 stöchiometrischen Mengen an 4-Cumylphenol, Benzhydrol und Diphenylcarbonat in Anwesenheit von 0,05 Gew.-% an (a) DBS, (b) p-TSS, (c) TBPA und (d) Zirc.ac.ac.

Sowohl bei DBS (a) als auch bei p-TSS (b) bestätigen sich die Vermutungen, dass diese die Reaktion von EP mit aOH (Benzhydrol) katalysieren. Bei beiden Katalysatoren ist ein starker Kraftanstieg zu erkennen. Zudem zeigt sich in Anwesenheit von Diphenylcarbonat eine Erhöhung der Kraft. Diese Nebenreaktion ist im späteren PC/PMMA-Blend unerwünscht, da sich verzweigte oder vernetzte Produkte ausbilden können, wodurch die Wirkung des gebildeten Copolymers aufgrund der nicht möglichen Anlagerung an der Grenzfläche, potenziell herabgesetzt würde. TBPA (c) führt lediglich zu einer verstärkten Reaktion mit Carbonat (Abbildung 6-9) und die Reaktion mit aOH wird nur marginal beschleunigt. Die besten Ergebnisse lassen sich mit Zirc.ac.ac. (d) erzielen, da lediglich bei Zugabe des 4-Cumylphenols ein Anstieg der Kraft und keine der möglichen Nebenreaktionen auftritt.

Über die Wirkungsweise dieses Katalysators existieren zwei Veröffentlichungen in welchen darüber diskutiert wird [194,195].

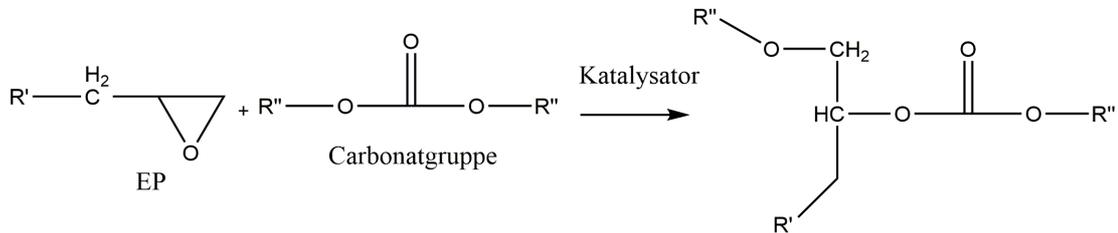


Abbildung 6-9: Mögliche katalysierte Nebenreaktion von EP mit Carbonat [152,199].

6.2.3.2 Einfluss der Katalysatoren auf das M_w

Neben den bisher im Detail untersuchten Effekten auf unterschiedliche Reaktionen spielt der Einfluss der Katalysatoren auf das M_w der später eingesetzten Polymere eine wesentliche Rolle. Bei einem starken Abbau des M_w ist eine gute Wirksamkeit als Katalysator zur Bildung des Copolymers hinfällig, da die mechanischen Eigenschaften stark verschlechtert werden würden. Deshalb wird das PMMA-130 und PC-46 ohne und mit 0,05 Gew.-% der Katalysatoren im MC für 15 min compoundiert und das M_w bzw. M_n mittels GPC-Analyse ermittelt. Tabelle 6-6 (PMMA) und Tabelle 6-7 (PC) zeigen die Werte für M_w und M_n .

Tabelle 6-6: M_w und M_n von PMMA-130 in Anwesenheit von 0,05 Gew.-% an Katalysator nach 15 min VZ.

Material	PMMA-130	+ 0,05 Gew.-% TBPA	+ 0,05 Gew.-% DBS	+ 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.	+ 0,05 Gew.-% p-TSS
M_n / g/mol	68.760	67.500	68.200	64.700	63.300
M_w / g/mol	114.800	113.300	110.700	112.500	112.400

Tabelle 6-7: M_w und M_n von PC-46 in Anwesenheit von 0,05 Gew.-% an Katalysator nach 15 min VZ.

Material	PC-46	+ 0,05 Gew.-% TBPA	+ 0,05 Gew.-% DBS	+ 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.	+ 0,05 Gew.-% p-TSS
M_n / g/mol	25.160	17.150	16.650	18.700	19.900
M_w / g/mol	40.390	31.060	37.600	36.000	38.000

Die Zugabe der vier Katalysatoren zum PMMA (Tabelle 6-6) zeigt keine wesentliche Änderung des M_w oder M_n . Alle Werte befinden sich im Rahmen der Messungenauigkeit auf gleichem Niveau. Folglich findet kein Abbau des PMMA statt. Durch die Anwesenheit der Katalysatoren

während der Compoundierung von PC (Tabelle 6-7) sind allerdings deutliche Unterschiede im Vergleich zum unbehandelten PC-46 zu erkennen. Alle Katalysatoren führen zu einem Abbau des M_w . Der Abbau ist bei TBPA am stärksten ausgeprägt, gefolgt von DBS und Zirc.ac.ac. der Katalysator p-TSS weist den geringsten Abbau auf.

6.2.3.3 Übertragung auf GMA-modifiziertes PMMA

Alle Untersuchungen wurden bisher an GMA-modifiziertem SAN ($\text{SAN}^{(\text{GMA}8)}$) vorgenommen, bei welchem das Acrylnitril zu Nebenreaktionen führen kann. Im Folgenden werden die gesammelten Ergebnisse nun auf das mit GMA-modifizierte PMMA ($\text{PMMA}^{(\text{GMA}8)}$) übertragen. Dieses weist einen ähnlichen GMA-Gehalt wie das $\text{SAN}^{(\text{GMA}8)}$ mit 8 Gew.-% GMA auf. In einem ersten Schritt soll der Einfluss des bisher geeignetsten Katalysators Zirc.ac.ac. auf die Reaktion des $\text{PMMA-60}^{(\text{GMA}8)}$ mit sich selbst untersucht werden. Dazu wird das PMMA mit 0,05 Gew.-% des Katalysators für 15 min im MC compoundiert und anschließend durch Titration die EP-Werte sowie Umsätze Tabelle 6-8 bestimmt.

Tabelle 6-8: Übersicht EP-Gehalt/Umsatz bei 15 min VZ im MC.

Material	EP-Gehalt / Gew.-%	EP-Umsatz / %
$\text{PMMA-60}^{(\text{GMA}8)}$	2,33	0
$\text{PMMA-60}^{(\text{GMA}8)} + 0,05 \text{ Gew.-% Zirc.ac.ac.}$	2,27	2,6

Die Zugabe von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. zum $\text{PMMA-60}^{(\text{GMA}8)}$ während der Compoundierung im MC führt lediglich zu einem Umsatz der EP-Gruppen von 2,6 %. Dieser Wert lässt darauf schließen, dass eine Katalyse der beschriebenen Nebenreaktionen, wie z. B. die Homopolymerisation der EP-Gruppen, ausgeschlossen werden kann. In einem zweiten Schritt wird nun der Effekt des Zirc.ac.ac. auf die Reaktion des $\text{PMMA-60}^{(\text{GMA}8)}$ mit 1:1 stöchiometrischer Menge an 4-Cumylphenol untersucht. Hierzu werden die EP-Gehalte der Materialien nach der Compoundierung ermittelt und die EP-Umsätze bestimmt (siehe Tabelle 6-9).

Tabelle 6-9: Übersicht des EP-Gehalts/Umsatzes nach 15 min VZ im MC.

Material	EP-Gehalt / Gew.-%	EP-Umsatz / %
$\text{PMMA-60}^{(\text{GMA}8)} + 10,00 \text{ Gew.-% 4-Cumylphenol}$	0,92	56
$\text{PMMA-60}^{(\text{GMA}8)} + 10,00 \text{ Gew.-% 4-Cumylphenol} + 0,05 \text{ Gew.-% Zirc.ac.ac.}$	0,55	74

Der Compound ohne Katalysator weist einen EP-Umsatz von 56 % auf. Durch Zugabe von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. kann dieser auf 74 % gesteigert werden. Es ist zu beachten, dass hier die Werte nach jeweils 15 min VZ ermittelt wurden, wo der Effekt des Katalysators teils durch die längere Verweilzeit überdeckt wird. Jedoch zeigte sich wie den Untersuchungen mit SAN^(GMA8) auch hier zu Beginn ein deutlicherer Unterschied im Kraftanstieg bei kurzer VZ, was relevant für die kontinuierliche Extrusion ist.

Die bisher gewonnenen Erkenntnisse mit SAN^(GMA8) konnten somit sehr gut auf das PMMA-60^(GMA8) übertragen werden. Auffällig ist jedoch, dass in Anwesenheit des MMA im Polymer die Umsätze deutlich geringer sind als bei Verwendung des SAN. Dies kann an der geringeren Löslichkeit des Katalysators im PMMA liegen, wodurch dieser vermehrt als Agglomerate vorliegt.

6.2.4 Zusammenfassung Kapitel 6.2

Ziel in Kapitel 6.2 war es, eine detaillierte Übersicht aller möglichen auftretenden Reaktionen bei der Compoundierung von EP-Gruppen zu erhalten. Hierbei wurde das Reaktionsverhalten von EP mit verschiedenen relevanten funktionellen Gruppen in Ab- und in Anwesenheit von unterschiedlichen Katalysatoren und unter Verarbeitungsbedingungen von PC untersucht. Alle Versuche wurden in einphasigen Systemen durchgeführt, weshalb hier nur die Reaktivität zu beobachten war und Grenzflächendiffusionseffekte vernachlässigbar waren. COOH-Gruppen sind zwar hinsichtlich der Reaktivität deutlich besser als pOH, jedoch ist die Funktionalisierung bisher ein sehr aufwändiger und komplizierter Prozess. Aus diesem Grund wird pOH als reaktive Gruppe für das PC eingesetzt. Durch Zugabe von Katalysatoren kann die schlechtere Reaktivität bei pOH-Gruppen zudem ausgeglichen werden. Hier muss jedoch darauf geachtet werden, dass Katalysatoren meist auch unerwünschte Reaktionen hervorrufen. Bisher wird Zirc.ac.ac. als bestmöglicher Katalysator angesehen. Dieser zeigte einerseits einen nur sehr geringen bis keinen Einfluss auf Nebenreaktionen in GMA-modifiziertem PMMA und andererseits einen nur geringen Abbau des M_w von PC. Deshalb wird für die Reaktivextrusion der reinen und modifizierten PC- und PMMA-Typen Zirc.ac.ac. als Katalysator eingesetzt.

6.3 Einfluss des Katalysators und der Modifikation von PC und PMMA im diskontinuierlichen Extrusionsprozess

Die bisherigen Untersuchungen dienten als Grundlage zur Erarbeitung der passenden Parameter für die Reaktivextrusion von modifiziertem PC und PMMA. Aus den gewonnenen Ergebnissen wurden nun die entsprechenden Materialien und der Katalysator gewählt um eine detaillierte Untersuchung des Einflusses von pOH- und EP-Konzentration, Blendzusammensetzung und M_w durchzuführen. Es soll eine mögliche Übertragung der Modellreaktionen auf polymere Systeme erfolgen. Hier spielt auch das pOH/EP-Verhältnis eine Rolle. Es stellt sich die Frage, ob ein Überschuss bzw. ein Unterschuss an pOH oder EP oder ein 1:1-Verhältniss am geeignetsten ist. Des Weiteren soll geklärt werden, was die Transparenz genau verursacht. Hierbei können Copolymerbildung, Stabilität der Morphologie, sowie Brechungsindex und M_w eine entscheidende Rolle spielen. Abschließend werden erste mechanische Eigenschaften an ausgewählten transparenten Compounds für die spätere kontinuierliche Compoundierung bestimmt. Die VZ im MC betrug wie bei den bisherigen Modellversuchen 15 min. Zudem werden VZ-Studien von 1 min bis 15 min durchgeführt, um die minimale Zeit zu bestimmen, ab welcher eine mögliche Transparenz auftritt. Je nach Auswirkung der angesprochenen Parameter auf die Transparenz werden detaillierte Untersuchungen vorgenommen. Darunter fallen die Bestimmung der T_g -Verschiebung mittels DMTA, Analyse der Morphologie mittels TEM-Aufnahmen sowie der Nachweis des Copolymers mittels IR und $^1\text{H-NMR}$.

6.3.1 Eigenschaften der verwendeten Ausgangsmaterialien

Die Reaktivextrusion im diskontinuierlichen MC wurde mit den Standardmaterialien sowie pOH- und EP-modifiziertem PC und PMMA in 80:20 und 50:50 Zusammensetzungen und in Ab- bzw. Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirac.ac durchgeführt. Die relevanten Eigenschaften der verwendeten Polymere sind in Tabelle 6-10 aufgelistet.

Tabelle 6-10: Eigenschaften der eingesetzten PC- und PMMA-Materialien.

Material	T _g / °C	Optik	Transmission / %
PC-46	149		90
PC-41 ^(OH)	148		84
PC-34 ^(OH)	143		81
PMMA-61	97		97
PMMA-60 ^(GMA1)	109		77
PMMA-60 ^(GMA8)	102		62
PMMA-35 ^(GMA1)	-		74

Neben den bereits bekannten Materialien PC-46 und PMMA-61 werden zwei verschiedene PC-Materialien eingesetzt, die sich geringfügig in der pOH-Konzentration und dem M_w unterscheiden (siehe Tabelle 4-1). Es ist zu erkennen, dass PC-41^(OH) und PC-34^(OH) eine leichte braune Färbung aufweisen, wodurch auch der Transmissionswert (84 %), verglichen zum kommerziellen PC-46 (90 %), etwas geringer ausfällt. Dies liegt an der ungünstigen thermischen Historie der Materialien bei der Herstellung. Des Weiteren werden vier verschiedene PMMA-Materialien gewählt, welche sich im M_w und dem GMA-Gehalt (siehe Tabelle 4-2) unterscheiden. Im Vergleich zum Standard-PMMA-61, welches klar und farblos ist, sind die modifizierten PMMA-Materialien (PMMA-60^(GMA1), PMMA-60^(GMA8) und PMMA-35^(GMA1)) leicht trüb und weisen je nach Material eine leicht bräunliche Färbung auf. Die Transmissions-

werte (77 %, 62 % und 74 %) liegen teils deutlich unter dem Wert des PMMA-61 (97 %). Dieser Unterschied ist bei der Untersuchung der Transmission der Compounds zu beachten. Die Materialien wurden so gewählt, dass die M_w der modifizierten Polymere gleich oder möglichst ähnlich den Standardmaterialien sind. Dies ermöglicht - ohne Einfluss des M_w - eine bessere Vergleichbarkeit hinsichtlich der Mischbarkeit und mechanischen Eigenschaften. Das rheologische Verhalten der reinen Materialien, welches mittels der Kraftverläufe im MC bestimmt wird, ist in Abbildung 6-10 dargestellt.

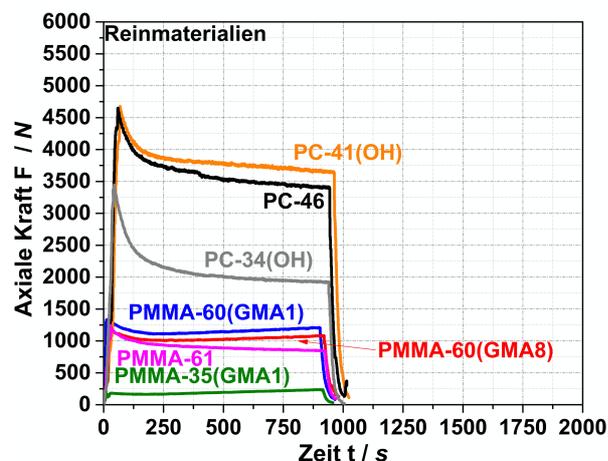


Abbildung 6-10: Kraftverläufe der eingesetzten unmodifizierten und modifizierten PC- und PMMA-Materialien.

PC-46 und PC-41^(OH) weisen einen ähnlichen Kraftverlauf über die VZ von 15 min im MC mit einem leicht kontinuierlichen Abfall auf. PC-34^(OH) zeigt einen qualitativ ähnlichen Verlauf, jedoch aufgrund des niedrigeren M_w bei deutlich geringeren Kräften. Das reine PMMA-61 zeigt einen konstant leichten Abfall über die gesamte VZ. Die axiale Kraft der GMA-modifizierten PMMA-Materialien variiert je nach M_w . Verglichen zum PMMA-61 weisen die GMA-modifizierten PMMA-Materialien einen leichten Anstieg auf, welcher, wie bereits in Kapitel 6.2.2 erläutert, auf die sehr geringe Eigenreaktion von EP mit sich selbst zurückzuführen ist. Jedoch kann dieser vernachlässigt werden. Durch Kombination von modifizierten und nicht modifizierten Polymeren in Ab- und Anwesenheit von Zirc.ac.ac. soll im Folgenden der Effekt der Modifizierung auf die genannten Eigenschaften untersucht werden.

6.3.2 Blends aus PC/PMMA und PC^(OH)/PMMA ohne/mit Katalysator

Die Auswertung des ersten und zweiten Modifizierungsschritts wird in diesem Kapitel zusammenfassend betrachtet. In Schritt 1 soll der Einfluss des Katalysators auf das unmodifizierte Blendsystem PC-46/PMMA-61 untersucht werden. Dies dient gleichzeitig als Benchmark für die weiteren Compoundierschritte. Es soll die Frage geklärt werden, ob im Hinblick auf die Transparenz eine reine Zugabe des Katalysators bereits Effekte zeigt. Im zweiten Schritt wird das PC-46 durch das mit pOH-Gruppen modifizierte PC-41^(OH) ausgetauscht und ebenfalls der Katalysatoreffekt untersucht.

6.3.2.1 Kraftverlauf während der reaktiven Compoundierung

Der Viskositätsverlauf durch die auftretenden axialen Kräfte während der Compoundierung ist in Abbildung 6-11 dargestellt. Untersucht wurden die 80:20 und 50:50 Blends PC-46/PMMA-61 (a) und PC-41^(OH)/PMMA-61 (b) in Ab- und Anwesenheit 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. bei einer VZ von 15 min im MC.

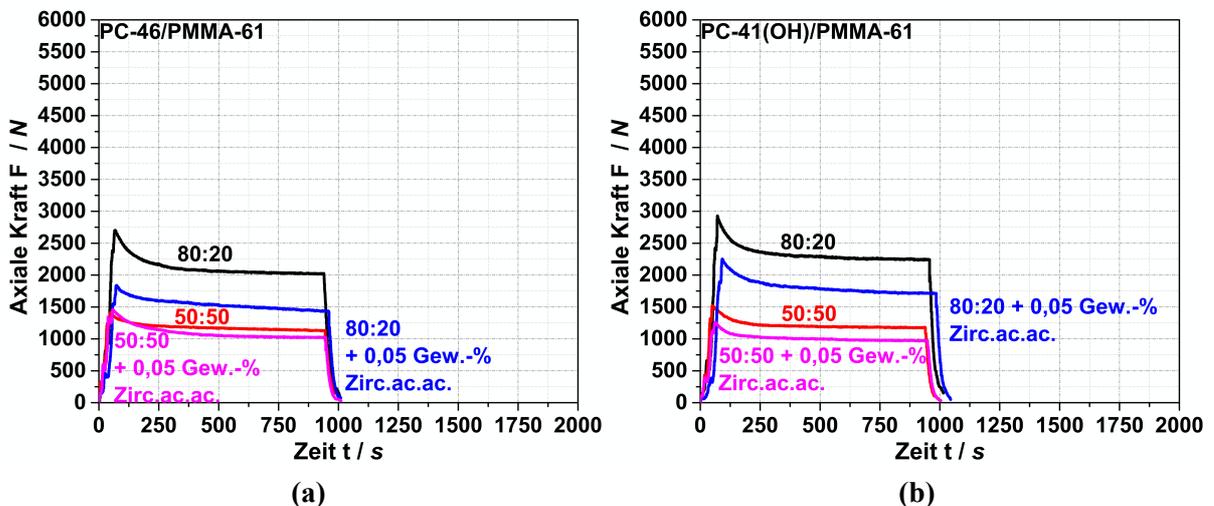


Abbildung 6-11: Kraftverläufe der 80:20 und 50:50 Blends (a) für PC-46/PMMA-61 und (b) für PC-41^(OH)/PMMA-61 in Ab- und Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.

Alle Kraftkurven der unmodifizierten 80:20 und 50:50 Blends von PC-46/PMMA-61 (Abbildung 6-11 (a)) verlaufen mit einem leichten Abfall linear und liegen entsprechend ihrer Zusammensetzung zwischen dem PC-46 und dem PMMA-61 (vgl. Abbildung 6-10). Der Kraftunterschied wird lediglich durch die unterschiedliche Zusammensetzung verursacht. Durch die Zugabe des Katalysators kommt es im Vergleich zu den Compounds ohne Katalysator zu einer

leichten Absenkung der Kraft, welche abhängig von der Menge an PC ist. Dies kann durch den vermuteten geringen Abbau des M_w des PC (Kapitel 6.2.3.2) oder einem plastifizierenden Effekt des Katalysators verursacht werden. Der Kraftverlauf der Compounds mit dem modifizierten PC-41^(OH) (Abbildung 6-11 (b)) spiegelt 1:1 das Verhalten der unmodifizierten Compounds PC-46/PMMA-61 wider. Das Kraftniveau der einzelnen Compounds auf Basis von PC-46 und PC-41^(OH) unterscheidet sich nur innerhalb der Reproduktionsgenauigkeit derartiger Compoundversuche. Bei beiden Blendsystemen ist sowohl ohne als auch mit Katalysator kein Kraftanstieg zu beobachten und somit auch keine Reaktion zu erwarten.

6.3.2.2 Einfluss auf optische Eigenschaften

Da bei den Kraftkurven keine Effekte zu beobachten sind, wird im Folgenden nur kurz auf die optischen Eigenschaften der Blendsysteme eingegangen. Der Einfluss der Compoundierung auf die optischen Eigenschaften wird anhand der 4 min gepressten Rundkörper mit einer Probenstärke von 1 mm untersucht. Wie bereits aus Kapitel 6.1.1 bekannt, ist das 80:20 Blend des unmodifizierten Blendsystems PC-46/PMMA-61 aufgrund der schlechten Mischbarkeit der Blendpartner opak (19 % Transmission). Weder eine Modifizierung durch das PC-41^(OH) noch eine Zugabe des Katalysators führt zu einer signifikanten Änderung in der Transmission. Alle Transmissionswerte der 80:20 und der 50:50 Blends PC-46/PMMA-61 und PC-41^(OH)/PMMA-61 in Ab- und Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. liegen alle im Bereich um 20 - 30 % (siehe Anhang 1). Eine Änderung der Opazität war hier auch nicht zu erwarten, da keine funktionellen Gruppen zur Verfügung stehen, welche zu einer Copolymerbildung führen können. Eine mögliche Umesterung durch den Katalysator kann ebenfalls ausgeschlossen werden. Somit tritt eine Entmischung beider Phasen auf, wodurch es zur Phasentrennung kommt, welche die Blends opak erscheinen lassen. Auf eine genaue Auswertung der Morphologie wurde aufgrund der nicht erreichten Änderung in der Transparenz verzichtet.

6.3.2.3 Untersuchung der Copolymerbildung

Der Nachweis einer möglichen Reaktion und somit die Ausbildung eines Copolymers kann mittels IR untersucht werden. Hierzu wird der acetonunlösliche Anteil nach der Extraktion auf Präsenz von PMMA untersucht. Bei einer möglichen Reaktion von PC und PMMA sollte PMMA im unlöslichen Anteil nachweisbar sein, während nicht umgesetztes PMMA in Aceton unter den hier eingesetzten Bedingungen vollständig löslich ist. Dies soll hier beispielhaft

mittels Lösungsversuchen an den 80:20 Blends von PC-46/PMMA-61 (a) und PC-41(OH)/PMMA-61 (b) in Ab- und Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac durchgeführt werden. Die FTIR-Spektren der acetonunlöslichen Anteile sind in Abbildung 6-12 dargestellt.

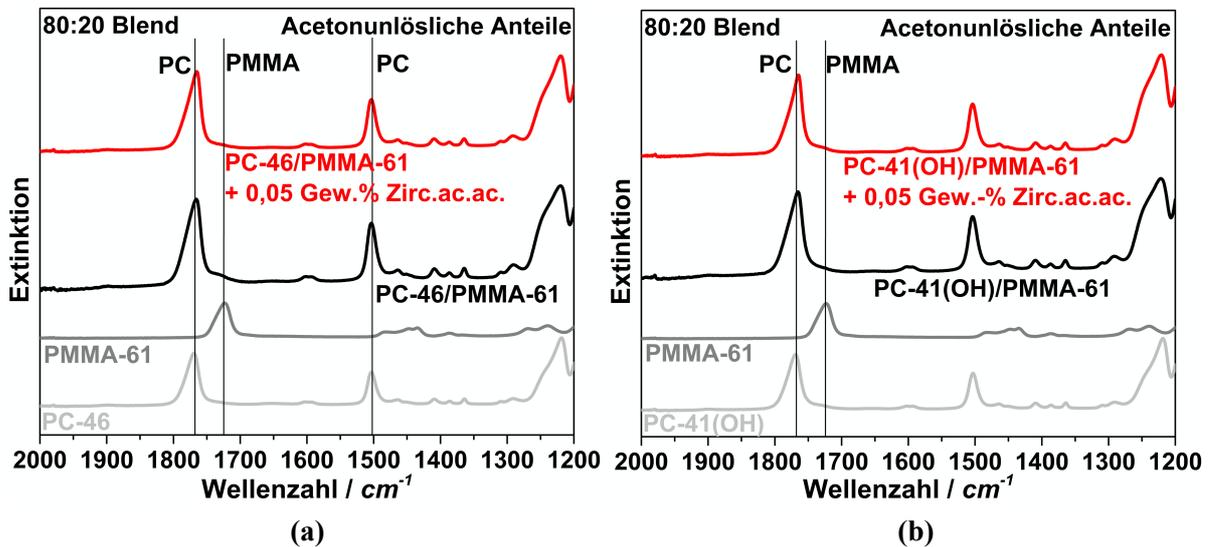


Abbildung 6-12: FTIR-Spektren der acetonunlöslichen Anteile der **80:20** Blends (a) PC-46/PMMA-61 und (b) PC-41(OH)/PMMA-61 in Ab- und Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.

Bei Betrachtung des Wellenzahlbereichs von 1200 cm^{-1} bis 2000 cm^{-1} sind drei charakteristische Banden für PC und PMMA zu erkennen. Bei PC sind es die Banden bei 1770 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} . Hierbei handelt es sich bei 1770 cm^{-1} um die Carbonyl-Streckschwingung ($\text{C}=\text{O}$) sowie bei 1500 cm^{-1} um die Ringschwingung des aromatischen Systems (Bisphenol A). Die Bande des PMMA bei 1720 cm^{-1} ist ebenfalls eine Carbonyl-Streckschwingung. Bei Betrachtung der acetonunlöslichen Anteile beider Blendsysteme nach der Extraktion zeigt sich, dass sowohl ohne als auch mit 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. keine PMMA-Bande vorhanden ist. Lediglich die PC-relevanten Peaks sind zu sehen. Somit ist in beiden Compounds kein Copolymer gebildet worden.

6.3.2.4 Zusammenfassung

Anhand der erzielten Ergebnisse soll mittels vierer Kriterien der Einfluss auf die optischen Eigenschaften (Transparenz) nach jedem Modifizierungsschritt zusammenfassend dargestellt werden. Hierbei handelt es sich erstens um die Bildung und Menge an Copolymer. Zweitens um die sich geänderte Morphologie durch eventuell bessere Mischbarkeit. Der dritte Faktor ist

der Einfluss auf die Grenzfläche. Das heißt, dass je nach Bildung von Copolymer und Menge die Phasengrenzfläche beeinflusst wird. Ohne Kompatibilisierung (ohne Copolymer) zeigt sich eine scharfe, mit Copolymer eine diffuse Grenzfläche. Ein vierter Aspekt, welcher durch die Copolymerbildung beeinflusst wird, jedoch nur sehr schwierig messbar ist und dementsprechend mittels der erzielten Ergebnisse diskutiert wird, ist der Brechungsindexgradient an der Grenzfläche (genauer wird dieser in Kapitel 6.3.4.2 erläutert und beschrieben).

Ohne reaktive Modifikation der Polymere sind offenbar selbst unter Verwendung des Katalysators (Modifizierungsschritt 1) keine Effekte auf die vier Parameter zu beobachten. Dadurch, dass sich kein Copolymer ausgebildet hat (Nachweis mittels IR), finden keine Änderungen in der Morphologie und der Grenzfläche (scharfe Grenzfläche → kein Brechungsindexgradient) statt. Auch eine Erhöhung des pOH-Gehalts im PC führt zu keiner Verbesserung der Transparenz. Der Grund hierfür ist, dass für das pOH kein Reaktionspartner im PMMA vorhanden ist.

6.3.3 Blends aus PC/PMMA^(GMA) ohne/mit Katalysator

Der dritte Modifizierungsschritt beschäftigt sich unter Verwendung des unmodifizierten PC-46 mit dem Austausch des PMMA-61 durch die GMA-modifizierten PMMA-Materialien. Hierbei wurden drei verschiedene PMMA-Materialien eingesetzt. Neben der Einflussnahme des M_w soll auch der Einfluss der GMA-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit (höhere Menge an Copolymer) sowie auf die Transparenz der Compounds untersucht werden. Als modifizierte PMMA-Materialien wurden zum einen das PMMA-60^(GMA1) und das PMMA-35^(GMA1) verwendet. Diese unterscheiden sich im M_w , besitzen aber beide einen gleichen GMA-Gehalt von 1 Gew.-% (entspricht einem EP-Gehalt von ca. 0,3 Gew.-%). Zum anderen wurde das PMMA-60^(GMA8) verwendet, welches das gleiche M_w wie das PMMA-60^(GMA1) besitzt, jedoch einen GMA-Gehalt von 8 Gew.-% aufweist (entspricht einem EP-Gehalt von 2,3 Gew.-%). In diesem Kapitel soll unter anderem die Frage beantwortet werden, ob die geringe Menge an pOH in kommerziellem PC-46 (< 0,015 Gew.-%) ausreicht, um entsprechende Mengen an Copolymer zu bilden, welches zu einer Änderung der optischen Eigenschaften führen kann.

6.3.3.1 Kraftverlauf während der reaktiven Compoundierung

Es werden Blends der Zusammensetzungen 80:20 (a) und 50:50 (b) mit dem PC-46 sowie den drei modifizierten PMMA-Materialien PMMA-60^(GMA1), PMMA-35^(GMA1) und

PMMA-60^(GMA8) in Ab- und Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. im MC für max. 15 min compounding. In Abbildung 6-13 sind die Kraftkurven in Abwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. dargestellt.

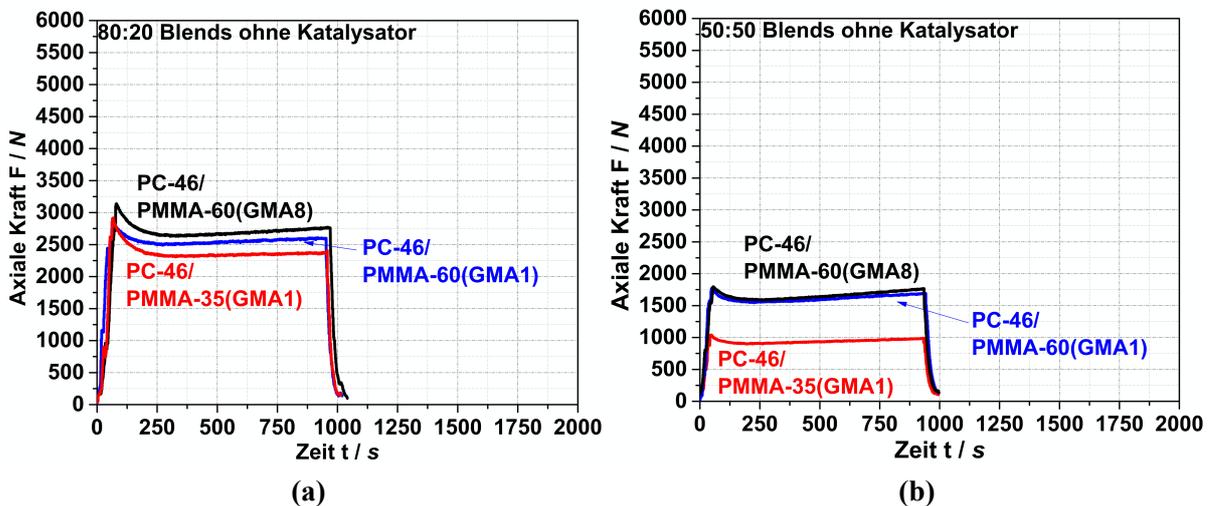


Abbildung 6-13: Kraftverläufe der Blends PC-46/PMMA-60^(GMA1), PC-46/PMMA-35^(GMA1), PC-46/PMMA-60^(GMA8) mit den Zusammensetzungen (a) 80:20 und (b) 50:50.

Abbildung 6-13 zeigt den Einfluss der Änderung der Zusammensetzung von 80:20 (a) auf 50:50 (b) auf den Reaktionsverlauf von pOH mit EP, als auch den Effekt der Änderung des M_w sowie des EP-Gehalts von PMMA. Durch ein geringeres M_w kann eine bessere Durchmischung erreicht werden, was zu einer höheren Wahrscheinlichkeit des Aufeinandertreffens zweier reaktiver Gruppen führt. Ein höherer EP-Gehalt führt zum selben Effekt. Zudem kann je nach Menge an pOH mehr Copolymer gebildet werden. Allerdings herrscht hier bei allen Blendzusammensetzungen ein deutlicher Überschuss an EP-Gruppen. Beim Vergleich aller Kurven zeigt sich, unabhängig vom M_w und der GMA-Menge des PMMA, sowohl bei 80:20 als auch bei 50:50, ein ähnlicher Kurvenverlauf. Im Kraftniveau hingegen ist ein Unterschied zu beobachten, der auf die Zusammensetzung und die unterschiedlichen M_w der PMMA-Materialien zurückzuführen ist. Alle Compounds weisen einen leicht linearen Anstieg über die VZ auf. Dies war bei den bisherigen Untersuchungen in Abwesenheit von EP-Gruppen im PMMA nicht zu beobachten und kann zum einen darauf hindeuten, dass eine gewisse Reaktion zwischen PC und PMMA auftritt. Jedoch kann zum anderen auch eine Eigenreaktion des PMMA nicht ausgeschlossen werden, da die Wahrscheinlichkeit besteht, dass eine offene EP-Gruppe eine geschlossene EP-Gruppe trifft und so langsam reagieren (Homopolymerisation) kann. Ein leichter

Anstieg war bereits bei der Compoundierung der reinen GMA-modifizierten PMMA-Materialien zu beobachten. Der nur leichte Anstieg der Kraft liegt vermutlich an der geringen Menge an pOH von $< 0,015$ Gew.-% im PC. Trotz des Überschusses an EP-Gruppen ist keine wesentliche Reaktion zu erkennen. Hier spielen zudem die negativen Mischbarkeitseffekte der Polymere eine Rolle, die ebenfalls eine Reaktion verlangsamen.

Wie sich nun der Katalysator auf die Kraftverläufe und die mögliche Reaktion in einem Polymer/Polymer-System auswirkt, zeigt die Abbildung 6-14. Hier sind die Kraftkurven der Compounds 80:20 (a) und 50:50 (b) in Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. dargestellt.

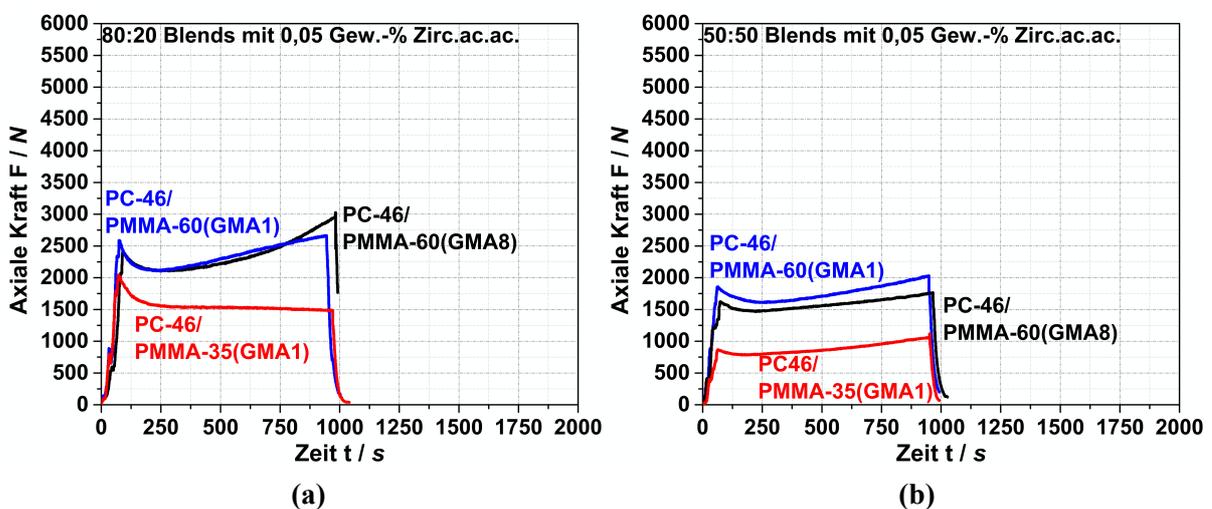


Abbildung 6-14: Kraftverläufe der Blends PC-46/PMMA-60^(GMA1), PC-46/PMMA-35^(GMA1), PC-46/PMMA-60^(GMA8) mit den Zusammensetzungen (a) 80:20 und (b) 50:50 in Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.

Durch die Zugabe von 0,05 Gew.-% des Katalysators Zirc.ac.ac. zeigt sich unabhängig des PMMA-Materials und der Zusammensetzung von 80:20 und 50:50 bei fast allen Compounds ein stärkerer Kraftanstieg über die VZ verglichen zu den Compounds ohne Katalysator. Der stärkste Effekt ist bei dem 80:20 Compound mit PMMA-60^(GMA8) zu beobachten. Hier ist, verglichen zu den anderen Kurven, kein linearer, sondern ein exponentieller Anstieg zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass sich ein Copolymer ausbildet, welches die Mischbarkeit so verbessert, dass ein EP an der Grenzfläche leichter auf ein pOH trifft, da die Grenzflächenenergie durch die immer besser werdende Mischbarkeit deutlich schneller abläuft. Mit dem PMMA-60^(GMA1) des 80:20 Blends ist anfänglich ein ähnlich steiler Anstieg zu beobachten, welcher jedoch weiter linear verläuft. Durch die geringere Menge an EP ist hier der Effekt der

Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit geringer. Einzig das Blend mit PMMA-35^(GMA1) weist einen kontinuierlich leichten Abfall der Kraft auf. Durch das geringe M_w des PMMA-35^(GMA1) und der geringen GMA-Menge wirkt sich das Copolymer nicht so stark auf die Viskosität und somit die Kraft im MC aus.

Bei Betrachtung der 50:50 Zusammensetzungen (b) sind die Kraftanstiege der Blends mit PMMA-60^(GMA1) und PMMA-60^(GMA8) geringer. Dies liegt an der erneuten Reduktion der so wieso schon geringen pOH-Menge durch die geänderte Zusammensetzung, wodurch die Menge an möglichem Copolymer weiter reduziert wird. Bei allen Compounds ist auch nach 15 min immer noch ein Anstieg zu beobachten, was bedeutet, dass die wenig vorhandenen pOH-Gruppen sehr langsam abreagieren (geringe Wahrscheinlichkeit des Aufeinandertreffens mit EP-Gruppen) oder sich weiter kontinuierlich langsam durch Hydrolysereaktion ausbilden. Der unterschiedlich starke Anstieg zwischen den PMMA-Materialien ist neben dem EP-Gehalt auf die M_w -Unterschiede von PMMA-60^(GMA1) und PMMA-35^(GMA1) zurückzuführen. Wie sich die vermutete Reaktion auf die optischen und morphologischen Eigenschaften auswirkt, wird im folgenden Kapitel betrachtet.

6.3.3.2 Einfluss auf optische und morphologische Eigenschaften

Auf eine Analyse der optischen Eigenschaften der Blends ohne Katalysator wird verzichtet, da bereits in den Kraftkurven keine Effekte zu sehen und die Blends alle opak sind (Transmissionswerte sind in Anhang 2 gelistet). Bei der Mischbarkeitsstudie der reinen Polymere (vgl. Kapitel 6.1.1) zeigte sich ein Transmissionssprung beim PMMA- M_w von 60.000 g/mol auf 15.000 g/mol, in welchem das Blend mit PC von opak nach transparent wechselt. Durch das Blend des PMMA-35^(GMA1) mit PC-46 kann dieser Übergang nun weiter eingegrenzt werden, da durch Compoundierung ebenfalls ein opakes Blend (Transmission von 17 %) erzielt wurde. Um ein transparentes PC/PMMA-Blend ohne Modifizierung zu erreichen kann nun davon ausgegangen werden, dass das M_w des PMMA daher unterhalb von 35.000 g/mol liegen muss. Anhand der Daten in Anhang 2 kann zudem ausgeschlossen werden, dass das reine Vorhandensein von GMA im PMMA die Mischbarkeit mit PC verbessert.

Im Folgenden soll der Effekt der in Anwesenheit des Katalysators vermuteten auftretenden Reaktion von EP und pOH und des sich dabei bildenden Copolymers auf die Transparenz in

Anwesenheit des Katalysators untersucht werden. Die optischen Eigenschaften der 80:20 und 50:50 Blends in Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. sind in Tabelle 6-11 dargestellt.

Tabelle 6-11: Optische Eigenschaften der **80:20** und **50:50** Blends von PC-46 mit PMMA-61, PMMA-60^(GMA1), PMMA-35^(GMA1) und PMMA-60^(GMA8) in Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.

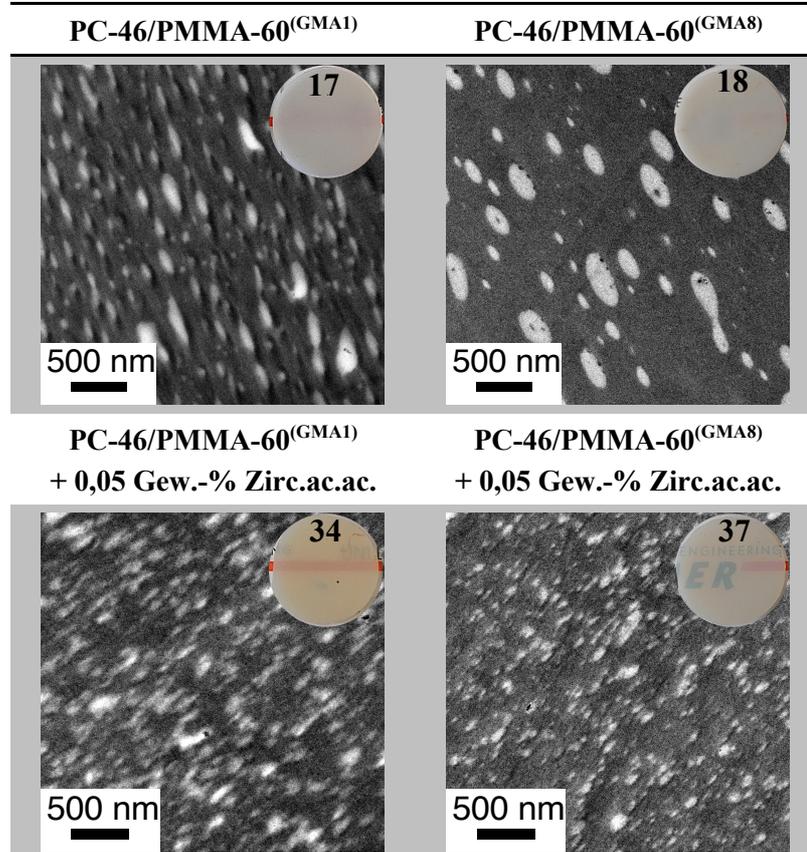
Blend	PC-46/ PMMA-61	PC-46/ PMMA-35 ^(GMA1)	PC-46/ PMMA-60 ^(GMA1)	PC-46/ PMMA-60 ^(GMA8)
80:20				
Transmission / %	17	29	34	37
50:50				
Transmission / %	23	24	20	19

Durch die Zugabe des Katalysators ist im Vergleich zu den unmodifizierten 80:20 Blends bei allen drei Compounds eine leichte optische Verbesserung hinsichtlich der Transparenz zu beobachten (im Bereich von 30-40 %). Die Änderung in der Transmission korreliert gut mit dem beobachtbaren Anstieg der Kraft während der Compoundierung im MC. Der größte Effekt auf die Optik zeigt sich bei dem Blend mit PMMA-60^(GMA8) (37 %), welches auch den stärksten Kraftanstieg aufweist. Dies liegt vermutlich an der Ausbildung eines Copolymers, was in Kapitel 6.3.3.4 untersucht wird. Im Vergleich zu den Blends mit PMMA-60^(GMA1) und PMMA-35^(GMA1) ist die Wahrscheinlichkeit mit dem PMMA-60^(GMA8) um das 8-fache (8 Gew.-% GMA) höher, dass ein pOH auf ein EP trifft, wodurch mehr Copolymer ausgebildet werden kann. Zudem begünstigt der Katalysator die Reaktionsgeschwindigkeit. Der Einfluss des M_w von PMMA-60^(GMA1) und PMMA-35^(GMA1) auf die optischen Eigenschaften (Transmissionswerte von 34 % bzw. 29 %) ist nur marginal. Tendenziell kann ein geringeres M_w zu Materialien mit einer höheren Transparenz führen, was hier jedoch nicht der Fall ist. Der Grund ist eine bessere Mischbarkeit (Flory-Huggins-Theorie). Jedoch muss auch berücksichtigt werden, dass die Wirkung eines Copolymers als VV auch vom M_w abhängt, da sich dieses mit der Blendkomponente verschlaufen muss, um wirken zu können. Es existiert eine M_w -Grenze unterhalb welcher ein Copolymer keine Verschlaufungen ausbilden kann [200]. Allerdings ist das

M_w des PC von 30.000 g/mol noch über diesem Grenzwert. Durch die Änderung der Blendzusammensetzung auf 50:50 fallen die Kraftanstiege geringer aus. Dies liegt daran, dass die pOH-Menge, welche im normalen PC bereits sehr gering ist, nochmals gesenkt wird, wodurch rechnerisch weniger Copolymer ausgebildet werden kann. EP-Gruppen liegen hier im Überschuss vor. Die optischen Ergebnisse bestätigen diese Vermutung. Keines der Compounds zeigt eine Änderung in der Optik. Die Werte für die Transmission sind entsprechend gering und liegen im Bereich von 20 %. Es kann zudem die Aussage getroffen werden, dass eine mögliche Eigenreaktion innerhalb des modifizierten PMMA zu keiner verbesserten Mischbarkeit führt.

Die Änderung der Morphologie wird anhand der 80:20 Blendsysteme PC-46/PMMA-60^(GMA1) und PC-46/PMMA-60^(GMA8) in Ab- und Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. vergleicht mit dem PC-46/PMMA-61 in Tabelle 6-12 untersucht. So kann der Einfluss der GMA-Menge herausgearbeitet werden. Auf eine zusätzliche Untersuchung des Einflusses des M_w mittels dem PMMA-35^(GMA1) wird verzichtet, da hier nur geringe Effekte in der Transparenz zu beobachten sind.

Tabelle 6-12: TEM-Aufnahmen der modifizierten **80:20** Blends PC-46/PMMA-60^(GMA1) und PC-46/PMMA-60^(GMA8) in Ab- und Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zir.ac.ac. (Granulat).



Wie bereits bekannt, weist das reine PC-46/PMMA-61 80:20 Blendsystem eine tröpfchenförmige Struktur auf (siehe Tabelle 6-3). Das PMMA ist hierbei die helle Phase und PC die dunkle Matrix. Die Änderung des PMMA-61 zu PMMA-60^(GMA1) zeigt keinen Einfluss auf die Transparenz, was im Einklang mit der sich nicht wesentlich ändernden Domänengröße der PMMA-Phase steht. Es bildet sich eine tröpfchenförmige Struktur aus, jedoch sind diese teils stärker verstreckt und in Extrusionsrichtung orientiert. Das Blend mit PMMA-60^(GMA8) zeigt eine ähnliche Morphologie wie die anderen beiden Blends. Auch hier ist eine tröpfchenförmige Struktur zu sehen, was zu einem opaken Material führt. Verglichen mit dem unmodifizierten PC-46/PMMA-61 80:20 Blend ist durch Austausch von PMMA-61 mit PMMA-60^(GMA1) und PMMA-60^(GMA8) eine deutliche Änderung der Morphologie in Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac zu beobachten. Es ist eine wesentlich feinere Verteilung des PMMA im PC zu erkennen. Die Änderung von PMMA-60^(GMA1) zu PMMA-60^(GMA8) führt zu einer noch feineren Verteilung der PMMA-Partikel aufgrund der höheren GMA-Menge. Durch die gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeit sollte demnach eine höhere Menge an Copolymer gebildet worden sein. Zudem ist erkennbar, dass sich die Partikel von oval, im unmodifizierten Blend, zu unförmigen und stärker verstreckten, dispersen PMMA-Domänen, im modifizierten Blend ändern. Des Weiteren ist die Grenzfläche der Blends mit modifiziertem PMMA deutlich diffuser, weshalb der Übergang von PC zu PMMA schwieriger zu erkennen ist. Dies liegt an der Copolymerbildung, wodurch die Grenzflächenspannung reduziert und eine bessere Mischbarkeit generiert wird und ein diffuserer Übergang von PC zu PMMA ausgebildet wird.

6.3.3.3 Einfluss auf die T_g

Bisherige Untersuchungen fokussierten sich auf die makroskopisch optischen Eigenschaften. Im Folgenden soll nun der Einfluss der auftretenden Reaktionen auf die mesoskopischen Effekte, wie beispielsweise die Verschiebung der T_g untersucht werden. In Abbildung 6-15 sind ausgewählte DMTA-Kurven von 80:20 (a) und 50:50 (b) Blends von PC-46 mit PMMA-60^(GMA1) und PMMA-60^(GMA8) in Ab- und Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac dargestellt.

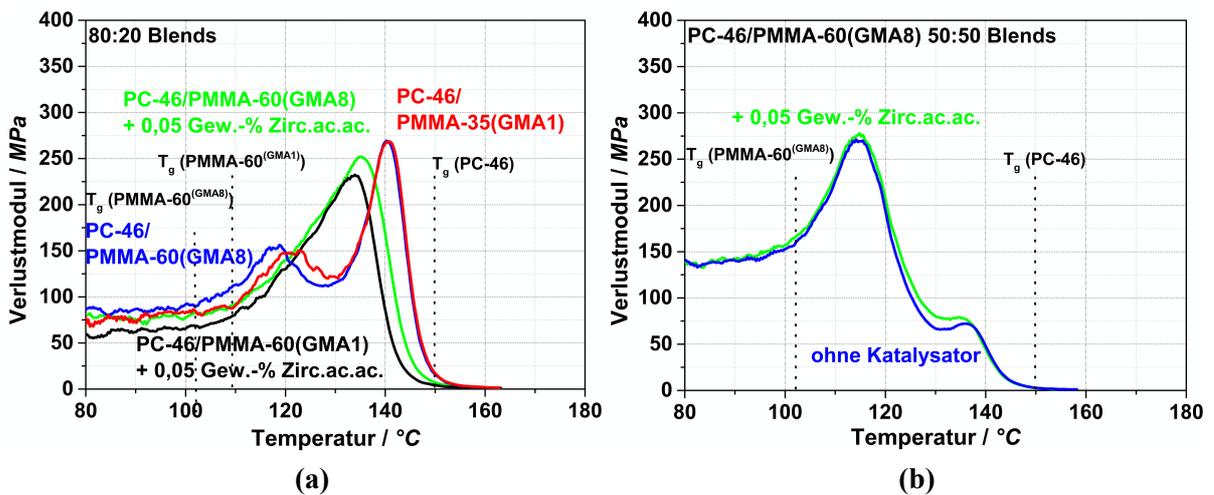


Abbildung 6-15: Ausgewählte DMTA-Kurven (Verlustmodul vs. Temperatur) der (a) 80:20 und (b) 50:50 Blends von PC-46 mit PMMA-60^(GMA1) und PMMA-60^(GMA8) in Ab- und Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.

Die beiden 80:20 Blends (a) aus PC-46 mit PMMA-60^(GMA1) und PMMA-60^(GMA8) ohne Katalysator (blaue und rote Kurve) weisen eine deutliche Trennung beider T_g auf. Die T_g der reinen Materialien liegen für PC-46 bei 149 °C, für PMMA-60^(GMA1) bei 109 °C und für PMMA-60^(GMA8) bei 102 °C. Beide T_g der Blends sind jeweils um ca. 10-20 °C verschoben, was aber nicht auf eine verbesserte Mischbarkeit zurückzuführen ist, da diese Verschiebung bereits bei den unmodifizierten Blendsystemen zu beobachten war. Auffällig ist, dass diese Blends durch Zugabe von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac nun nur noch eine T_g aufweisen, jedoch sind die Peaks relativ breit und weisen eine leichte Schulter auf. Beide Blends zeigen verglichen zu den Compounds ohne Katalysator zwar eine Änderung der Transmission, jedoch sind die Proben weiterhin stark transluzent bis opak. Das gleiche Verhalten zeigt sich auch bei dem Compound mit PMMA-35^(GMA1) (graphisch nicht dargestellt). Auch hier sind (ohne Katalysator) zwei T_g und mit Katalysator nur ein T_g zu beobachten. Somit hat das geringere M_w hier keinen Einfluss auf eine bessere Mischbarkeit.

Bei Betrachtung der 50:50 Blends PC-46/PMMA-60^(GMA8) in Ab- und Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. (Abbildung 6-15 (b)) sind in beiden Fällen zwei separate T_g zu sehen, was auf ein zweiphasiges System hindeutet. Die Trennung der T_g spiegelt die makroskopisch optischen Ergebnisse gut wider, da beide Blendsysteme opak sind.

6.3.3.4 Untersuchung der Copolymerbildung

Wie sich die GMA-Modifizierung des PMMA-61 sowie der Katalysator auf die Copolymerbildung in den Blends auswirkt, soll nun genauer betrachtet werden. Hierzu werden die acetonunlöslichen Anteile der in An- und Abwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac hergestellten 80:20 Blends aus PC-46/PMMA-60^(GMA1) und PC-46/PMMA-60^(GMA8) mittels FTIR untersucht. Bei einer Reaktion sollte im acetonunlöslichen Anteil PMMA nachweisbar sein. In Abbildung 6-16 sind die FTIR-Spektren mit den Probenplättchen und Transmissionen in % dargestellt.

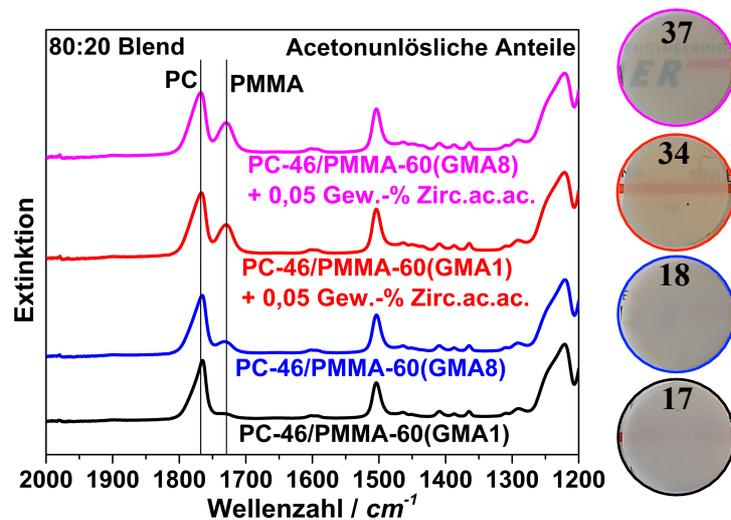


Abbildung 6-16: FTIR-Spektren der acetonunlöslichen Anteile der in Ab- und Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. hergestellten PC-46/PMMA-60^(GMA1) und PC-46/PMMA-60^(GMA8) 80:20 Blends.

Vor der Auswertung der acetonunlöslichen Anteile der Blends wurden Lösungsversuche (in Aceton) des in Ab- und Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac compoundingierten reinen PMMA-60^(GMA8) (15 min VZ im MC) durchgeführt. So kann analysiert werden, ob bei einer möglichen geringen Eigenreaktion des PMMA ein im Aceton unlöslicher Anteil zurückbleibt. Hierdurch würde der Nachweis der Copolymerbildung mittels IR stark beeinflusst werden. Es zeigte sich jedoch, dass das PMMA komplett gelöst war, womit davon ausgegangen werden kann, dass ungelöstes PMMA im acetonunlöslichen Anteil am PC gebunden vorliegt.

Die Modifizierung des PMMA mit 1 Gew.-% GMA im PMMA-60^(GMA1) (Abbildung 6-16) führt im 80:20 Blend mit PC-46 zu keiner Bildung eines Copolymers in Abwesenheit eines Katalysators (schwarze Kurve), da im acetonunlöslichen Anteil im FTIR-Spektrum kein PMMA relevanter Peak bei ca. 1720 cm⁻¹ auftritt. Durch die Erhöhung des GMA-Gehalts auf

8 Gew.-% mittels des PMMA-60^(GMA8) (blaue Kurve) ist nach der Compoundierung ein kleiner Peak bei 1720 cm⁻¹ zu beobachten. Die Zugabe von 0,05 Gew.-% des Katalysators Zirc.ac.ac. führt bei beiden Compounds (rote und violette Kurve) zu einer deutlichen Erhöhung des PMMA-Peaks. Dies deutet darauf hin, dass mehr Copolymer in den 15 min VZ ausgebildet wird, wodurch die Änderung in der Transparenz zu erklären ist. Die Peakverhältnisse beider Compounds sind sehr ähnlich, was auf eine gleiche Menge an Copolymer hindeuten kann. Dies zeigt sich auch darin, dass die Transparenz und Transmission beider Blends gut übereinstimmt. Allerdings kann mittels FTIR keine validierte Aussage über die Menge an vorhandenem PMMA im acetonunlöslichen Teil getroffen werden, da diese Messung durch viele Faktoren beeinflusst wird. Lediglich eine Tendenz der Bildung kann aufgezeigt werden.

6.3.3.5 Zusammenfassung

Eine Modifizierung des PMMA mittels GMA (GMA-Gehalt: 1 Gew.-% bzw. 8 Gew.-%) führt bei Verwendung des unmodifizierten PC (pOH-Gehalt: < 0,015 Gew.-%) in Abwesenheit des Katalysators in beiden Zusammensetzungen 80:20 und 50:50 zu keiner Änderung in der Transmission der Blends. Durch Zugabe von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. kann aufgrund der höheren pOH-Menge bei den 80:20 Blends eine gewisse Änderung der optischen Eigenschaften, der Morphologie (feinere Verteilung des PMMA im PC) sowie eine diffusere Grenzfläche zwischen den PMMA-Partikeln und dem PC beobachtet werden. Jedoch reicht die vorhandene Menge an gebildetem Copolymer bei weitem nicht aus, um transparente Blends erzielen zu können.

6.3.4 Blends aus PC^(OH)/PMMA^(GMA) ohne/mit Katalysator

In den vorherigen Kapiteln wurde lediglich einer der beiden Blendpartner modifiziert und in Ab- bzw. Anwesenheit des Katalysators compoundiert. Im letzten und vierten Schritt soll nun der Einfluss der gleichzeitigen Modifizierung beider Polymere sowie der Einfluss des Katalysators untersucht werden. Auch hier geht es um den Einfluss des pOH-Gehalts, der GMA-Menge und des M_w der modifizierten PMMA-Materialien. Zudem soll anhand der vielversprechendsten Compounds eine erste Validierung der Eigenschaftsänderungen mittels 3-Punkt-Biegeversuchen im Hinblick auf die Mechanik erfolgen. Des Weiteren soll in einer VZ-Studie die minimale Zeit ermittelt werden, in der noch ein transparentes Material hergestellt werden kann.

6.3.4.1 Kraftverlauf während der reaktiven Compoundierung

Um den Einfluss der Modifizierung beider Polymere im Hinblick auf die Reaktionsgeschwindigkeit und das Auftreten einer Reaktion zwischen PC und PMMA zu analysieren, werden die axialen Kraftverläufe der 80:20 und 50:50 aus PC-41^(OH) mit den drei verschiedenen PMMA-Materialien PMMA-60^(GMA1), PMMA-35^(GMA1) und PMMA-60^(GMA8) in Ab- und Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. ausgewertet. Die Kraftverläufe der 80:20 Zusammensetzungen sind in Abbildung 6-17 dargestellt.

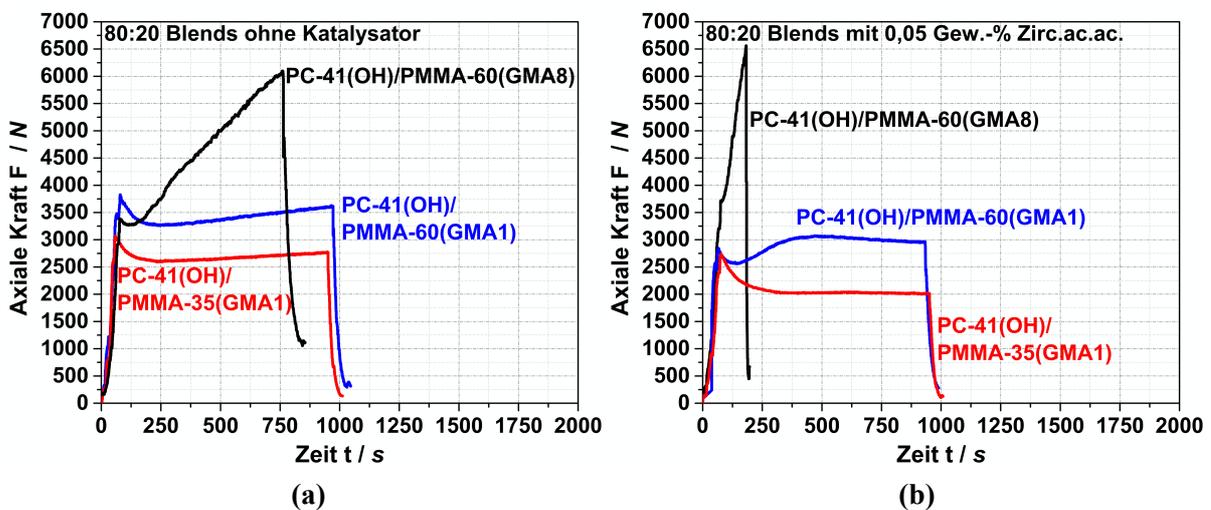


Abbildung 6-17: Kraftverläufe der in (a) Ab- und (b) Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. hergestellten **80:20** Blends PC-41^(OH)/PMMA-60^(GMA1), PC-41^(OH)/PMMA-35^(GMA1) und PC-41^(OH)/PMMA-60^(GMA8).

Durch die Modifizierung des PC mit ca. 0,2 Gew.-% pOH-Gruppen (PC-41^(OH)) zeigt sich im Vergleich zu den Blends mit dem unmodifizierten PC-46 aus Kapitel 6.3.3 bereits ohne Katalysator ein Anstieg der axialen Kräfte bei allen Compounds (Abbildung 6-17 (a)). Je nach M_w und GMA-Menge ist dieser unterschiedlich stark ausgeprägt. Mit steigendem EP-Gehalt und höherem M_w des PMMA ist ein stärkerer Anstieg zu beobachten. Jedoch wird bei keinem der Blends ein Plateau erreicht, was darauf schließen lässt, dass die Reaktion zwischen PC und PMMA trotz der höheren pOH-Menge ohne Katalysator in 15 min VZ nicht abgeschlossen ist. Durch die Zugabe von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. (b) zeigt sich ein sehr steiler Anstieg der axialen Kraft des Compounds mit dem PMMA-60^(GMA8). Die Reaktion ist so schnell, dass bereits nach ca. 2,5 min das Material aus dem MC abgelassen werden musste bevor der MC aus Sicherheitsgründen stoppt. Bei diesem Blend liegt ein EP/pOH-Verhältnis von ca. 1 vor. Aufgrund des

hohen EP-Gehalts kann es hier zu einer starken Vernetzung des Systems kommen, was den extremen Anstieg erklären kann. Wie sich diese „Vernetzung“ auf die Transparenz auswirkt, wird später noch untersucht. Die, durch Zugabe des Katalysators, beschleunigte Reaktion, legt nun die Vermutung nahe, dass eine Compoundierung auch in einem kontinuierlichen Prozess mit geringerer VZ möglich ist. Dennoch kann ein hoher Viskositätsanstieg zu Problemen bei der Extrusion führen, was sich durch Anpassen der Menge an reaktiven Gruppen jedoch reduzieren lässt. Bei der Compoundierung mit dem PMMA-60^(GMA1) ist nach ca. 500 s ein Maximum erreicht, was darauf hindeutet, dass bei diesem System eine nahezu vollständige Abreaktion einer der funktionellen Gruppen erfolgt. Bei diesen Compounds sind die EP-Gruppen aufgebraucht, da sie in geringerer Menge als das pOH vorliegen. Ohne Katalysator zeigt sich, dass das Maximum auch nach 15 min nicht erreicht werden kann. Das Compound mit PMMA-35^(GMA1) weist in Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. keinen Anstieg auf. Jedoch schließt dies nicht explizit aus, dass kein Copolymer ausgebildet wurde. Durch das geringere M_w und den EP-Gehalt von 0,3 Gew.-% wirken sich Verzweigungen nur geringfügig aus, was sich deshalb weniger in der Kraft bemerkbar macht. Die Kraftverläufe der Blends mit der Blendzusammensetzung 50:50 sind in Abbildung 6-18 dargestellt.

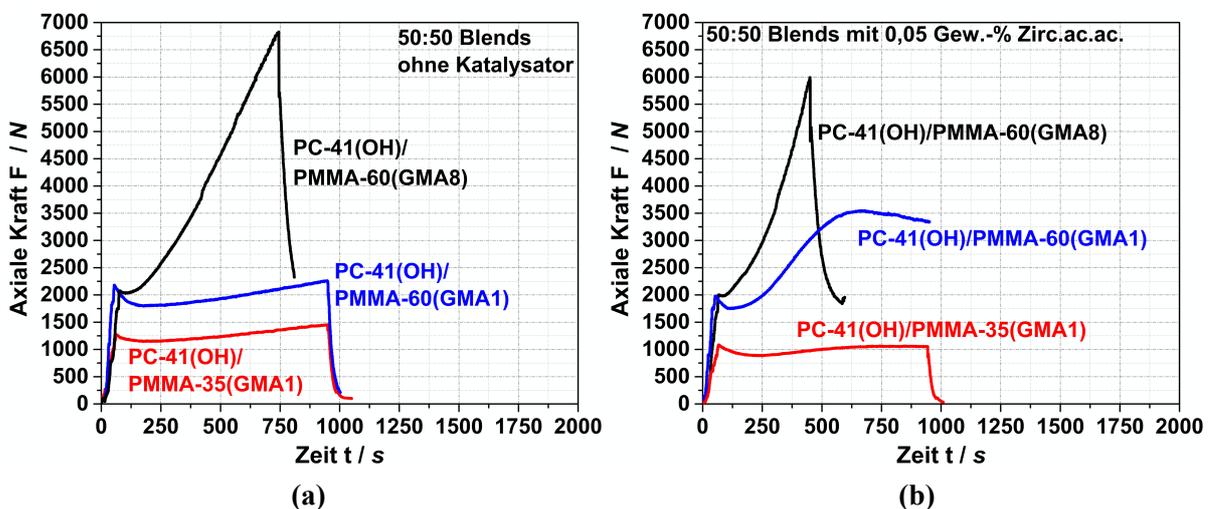


Abbildung 6-18: Kraftverläufe der in (a) Ab- und (b) Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac hergestellten 50:50 Blends PC-41^(OH)/PMMA-60^(GMA1), PC-41^(OH)/PMMA-35^(GMA1) und PC-41^(OH)/PMMA-60^(GMA8).

Die 50:50 Zusammensetzungen zeigen sowohl ohne (a) als auch mit 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. (b) ähnliche Kurvenverläufe der Kraft über die VZ wie bei den 80:20 Blends. Die Unterschiede in der Höhe und Steigung der Kraft sind in der geänderten Zusammensetzung begründet. Dies

führt zu anderen EP/pOH-Verhältnissen und somit zu unterschiedlichen reaktionskinetischen Voraussetzungen. Je nach Menge an GMA-modifiziertem PMMA kann auch die Wahrscheinlichkeit für Vernetzung steigen. Beobachten lässt sich dies beim Blend PC-41^(OH)/PMMA-60^(GMA1) mit 0,05 Gew.-% Zirc.ac. Der prozentuale Kraftanstieg ist deutlich stärker als bei der 80:20 Zusammensetzung. Dies kann durch die verschiedenen EP/pOH-Verhältnisse erklärt werden. Bei beiden Systemen wird zwar mit einem Überschuss an pOH gearbeitet, jedoch ist bei 50:50 die Menge an multifunktionellem PMMA größer, welches die Viskosität erhöht und somit den höheren Kraftanstieg verursacht.

6.3.4.2 Einfluss auf optische und morphologische Eigenschaften

Wie sich die Modifizierung und Copolymerbildung sowie die Zusammensetzung und das PMMA-M_w auf die Morphologie (am Granulat) und Transparenz (an Rundkörpern) auswirkt, ist in Tabelle 6-13 (80:20) und Tabelle 6-14 (50:50) dargestellt. Die Analyse erfolgt an den in Ab- und Anwesenheit des Katalysators hergestellten Blends aus PC-41^(OH) mit den drei modifizierten PMMA-Materialien. Die Werte der Transmissionen sind in % in den jeweiligen Proben vermerkt.

Tabelle 6-13: TEM-Aufnahmen der **80:20** Blends PC-41^(OH)/PMMA-60^(GMA1), PC-41^(OH)/PMMA-35^(GMA1) und PC-41^(OH)/PMMA-60^(GMA8) (Granulat).

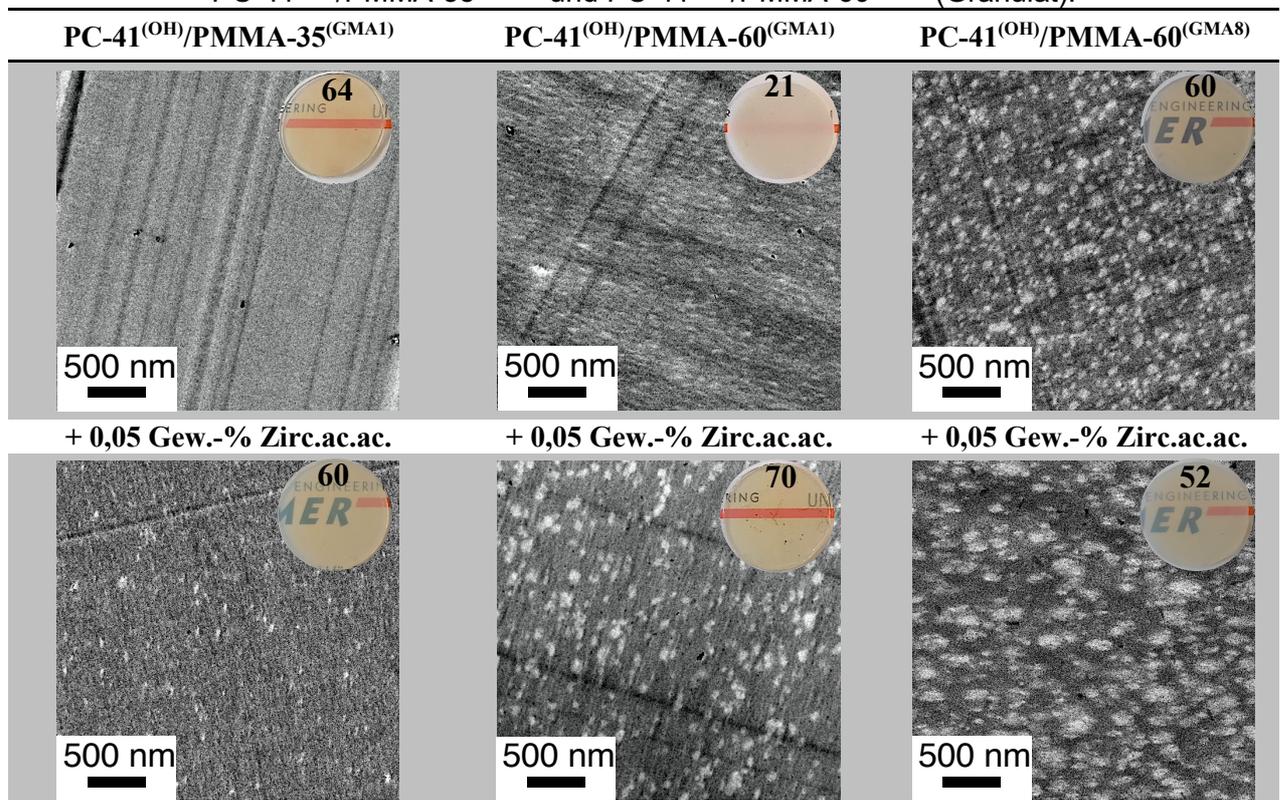
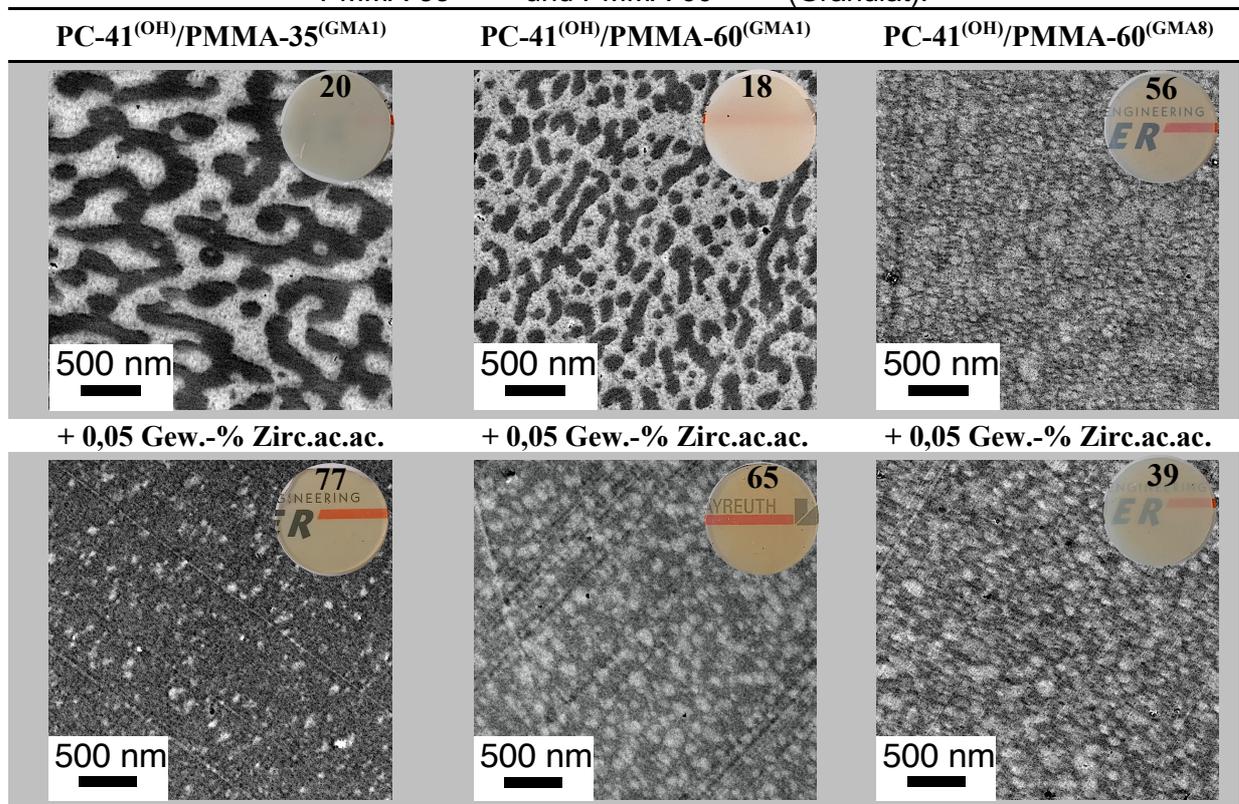


Tabelle 6-14: TEM-Aufnahmen der 50:50 Blends PC-41^(OH) mit PMMA-60^(GMA1), PMMA-35^(GMA1) und PMMA-60^(GMA8) (Granulat).

Es zeigt sich bei den 80:20-Blends (Tabelle 6-13), dass bereits bei der Compoundierung ohne Katalysator eine teils starke Änderung in der Optik zu beobachten ist. Das Blend mit dem geringen M_w des PMMA-35^(GMA1) weist eine Transmission von 64 % auf und ist somit transparent. Dementgegen steht das Blend mit PMMA-60^(GMA1), welches bei gleichem GMA-Gehalt weiterhin opak erscheint (21 %). Dies kann damit zusammenhängen, dass durch das geringere M_w mehr Reaktionen auftreten, da die Beweglichkeit besser ist und somit die Mischbarkeit durch die Copolymerbildung schneller verbessert wird. Eine alternative Erklärung wäre, dass eine komplette Mischbarkeit bei einem geringeren M_w des PMMA bereits durch die Bildung geringerer Mengen an Copolymer erreicht wird. Die verwendeten Ausgangsmaterialien PC-41^(OH) und PMMA-35^(GMA1) weisen einen Transmissionswert von 84 bzw. 74 % auf. Bei Erhöhung der GMA-Menge auf 8 Gew.-% (PMMA-60^(GMA8)) resultiert ebenfalls ein transparentes Blend, obwohl die Reaktion nicht vollständig abgelaufen ist. Da der Kraftanstieg stark ausfällt (Abbruch nach ca. 750 s), kann davon ausgegangen werden, dass viel (verzweigtes) Copolymer ausgebildet wurde, welches jedoch offenbar keinen Einfluss auf die Transparenz zeigt. Der Wert der Transmission liegt mit 60 % nahe am Wert des reinen PMMA-60^(GMA8) mit

62 %. Es kann daher geschlussfolgert werden, dass die optimale Menge an EP-Gruppen bei der hier verwendeten pOH-Menge zwischen 1 Gew.-% und 8 Gew.-% liegt.

Das 80:20 Blend PC-41^(OH)/PMMA-60^(GMA1) wird durch die Zugabe des Katalysators transparent. Die Transmission kann von 21 % auf 70 % gesteigert werden und liegt im Bereich des reinen PMMA-60^(GMA1) (77 %). Dies liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit an der beschleunigten Reaktion und der somit höheren Menge an gebildetem Copolymer, wodurch eine deutlich bessere Mischbarkeit erzielt wird. Das Blend mit dem geringeren PMMA-M_w (PMMA-35^(GMA1)) bleibt weiterhin transparent. Auffällig ist, dass bei dem PMMA-60^(GMA8) durch den Katalysator optisch eine leichte Verschlechterung der Transparenz zu erkennen ist. Der Transmissionswert sinkt von 60 % ohne Katalysator auf 52 % in Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. Einiges deutet darauf hin, dass durch den gesteigerten GMA-Gehalt die Wahrscheinlichkeit für Verzweigung und Vernetzung zunimmt, welche einen negativen Effekt auf die Transparenz haben. Dieses Ergebnis kann die Hypothese bestätigen, dass ein geringer EP-Gehalt zu besseren Ergebnissen führt.

Durch die Änderung der Zusammensetzung auf 50:50 (Tabelle 6-14) bleibt das Blend mit PMMA-60^(GMA1) ohne Katalysator weiterhin opak, zudem wird das Blend mit PMMA-35^(GMA1) ebenfalls opak (Transmissionswert ändert sich von 64 % auf 20 %). Ein Grund dafür können die geänderten Mischbarkeitsverhältnisse sein, wodurch die Grenzflächenerneuerung geringer ausfällt und damit weniger reaktive Gruppen aufeinandertreffen. Der Effekt des niedrigeren M_w hat aufgrund einer verbesserten Mischbarkeit bei dieser Zusammensetzung keinen Einfluss auf die Transparenz oder eine schnellere Reaktion. Einzig das Blend mit 8 Gew.-% GMA-Gehalt (PMMA-60^(GMA8)) bleibt klar und transparent (Transmission von 56 %). Dieser Wert liegt im Bereich des reinen PMMA-60^(GMA8) mit 62 %.

Die Zugabe des Katalysators führt dazu, dass die beiden vorher opaken 50:50 Blends PC-41^(OH)/PMMA-35^(GMA1) und PC-41^(OH)/PMMA-60^(GMA1) optisch transparent werden. Die Transmissionswerte steigen von anfänglich ca. 20 % auf 77 % mit dem PMMA-35^(GMA1) und von 18 % auf 65 % mit PMMA-60^(GMA1). Beide liegen im Bereich der Ausgangsmaterialien. Diese Änderung kann auf die katalytische Wirkung des Zirc.ac.ac. auf die Reaktion von EP mit pOH zurückgeführt werden. Der Trend der schlechteren optischen Eigenschaften bei zu hohem GMA-Gehalt zeigt sich auch bei der 50:50 Blendzusammensetzung mit dem PMMA-60^(GMA8).

Hier ist eine Reduktion der Transmission von 56 % auf 39 % zu erkennen. Auch dies kann auf eine Überreaktion und somit Ausbildung von zu viel Verzweigungen zurückzuführen sein. Zudem kann eine zu hohe Menge an Copolymer zu einer Mizellenbildung führen, wodurch sich eine neue Phase ausbildet, die in beiden Polymeren nicht mischbar ist und damit die Transparenz verschlechtert [201].

Beim Vergleich der Morphologien der 80:20 Blends (Tabelle 6-13) zeigt sich bei PC-41^(OH)/PMMA-60^(GMA1) eine feine Verteilung des PMMA im PC, was auf den ersten Blick inkonsistent zu der opaken Erscheinung der gepressten Rundkörper ist. Dies kann allerdings damit begründet werden, dass die TEM-Aufnahmen alle an den Granulaten aufgenommen wurden und nicht an den 4 min gepressten Rundkörpern. Durch das Pressen kann es aufgrund mangelhafter Phasenkompatibilität zu einem Entmischen der Phasen kommen, wodurch die Transmission reduziert wird. Eine Entmischung tritt auf, wenn die Stabilität der Phasenmorphologie nicht gegeben ist. Die Menge an Copolymer reicht dann nicht aus, um die Morphologie zu stabilisieren und die Grenzflächenspannung so abzusenken, dass unter langer thermischer Exposition keine Phasenkoagulation erfolgt. Das Blend mit PMMA-35^(GMA1) ist einphasig. Dies resultiert im Vergleich zum Blend mit PMMA-60^(GMA1) aus dem geringeren M_w .

Interessant ist die TEM-Aufnahme des Blends mit PMMA-60^(GMA8), welches den höchsten Anteil an GMA besitzt (8 Gew.-%). Wie bereits gezeigt, ist das Blend transparent, wodurch nun laut Literatur von einem einphasigen System ausgegangen wird. Bei Betrachtung der Morphologie zeigt sich allerdings, dass eine deutliche Phasentrennung sichtbar ist und das PMMA als fein dispergierte Phase im PC vorliegt. Die PMMA-Domänen sind sehr für eine Transparenz benötigt wird [202]. Dies war zu Beginn nicht zu erwarten. Durch das Copolymer wird zum einen die Grenzflächenspannung gesenkt. Zum anderen wird die chemische Zusammensetzung in der Grenzschicht so verändert, dass eine Art Gradientenverlauf ausgebildet wird. Daraus resultiert ein Brechungsindexgradient. Das Erzielen transparenter Materialien mittels dieses Phänomens ist wissenschaftlich bekannt [203]. Durch die Reaktion von PC mit PMMA kommt es zu einer Angleichung der Brechungsindizes über die Grenzfläche hinweg, wodurch das Licht beim Übergang von der einen zur anderen Phase nicht gestreut wird, da keine scharfen Grenzflächen vorhanden sind. Damit wird die Lichtreflexion stark vermindert. Schematisch ist dies in Abbildung 6-19 für einen scharfen Brechungsindexübergang und einen Gradientenverlauf dargestellt. Diese Wirkungsweise ähnelt dem Funktionsprinzip von nanostrukturierten

Antireflexionsschichten, die bionisch von den Augen der Motten inspiriert wurden (Mottenaugeneffekt) [204–206].

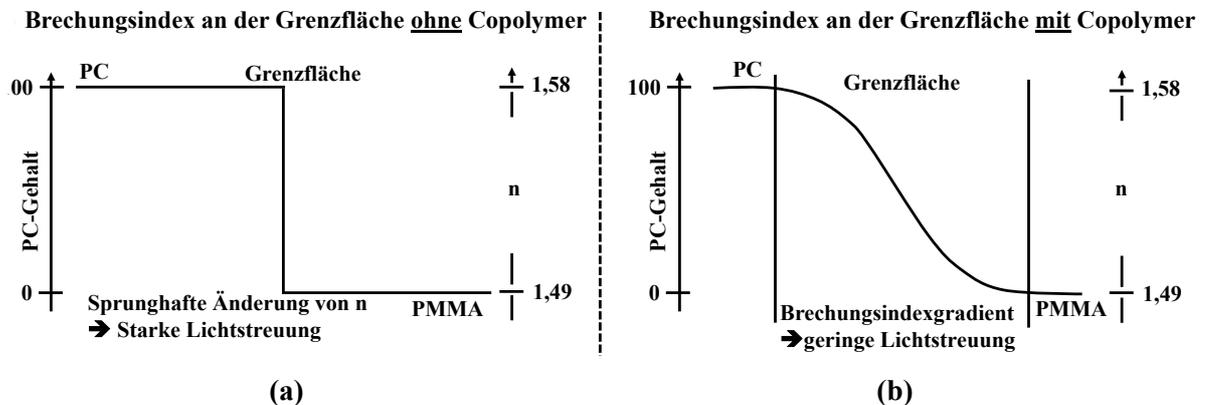


Abbildung 6-19: Einfluss der Copolymerbildung auf den Verlauf des Brechungsindex n an der Grenzfläche zwischen PC und PMMA eines nicht kompatibilisierten (a) und eines kompatibilisierten (b) PC/PMMA Blendsystems.

Die Zugabe des Katalysators zum 80:20 Blend PC-41^(OH)/PMMA-60^(GMA1) führt, verglichen mit einem Compound ohne Katalysator, nun zu einer erkennbar gröberen, tröpfchenförmigen Struktur mit unförmigen PMMA-Tröpfchen, ähnlich dem Übergang zur Probe mit PMMA-60^(GMA8) ohne Katalysator. Ein Grund kann sein, dass sich durch die höhere Copolymerbildung eine Entmischung einstellt, was zu einer Phasentrennung führt. Jedoch ist durch das Copolymer die Grenzfläche weiterhin stark diffus und so die Lichtbrechung während des Phasenübergangs dennoch stark reduziert. Dies zeigt sich auch bei dem Blend mit PMMA-35^(GMA1). Die anfängliche Einphasigkeit des 80:20 Blends ohne Katalysator verschwindet und es bildet sich langsam ein zweiphasiges tröpfchenförmiges System aus. Noch deutlicher ist dies mit dem PMMA-60^(GMA8) zu beobachten. Die PMMA-Phase ist wesentlich weniger fein verteilt als bei dem Blend ohne Katalysator. Dennoch ist eine Transparenz zu erkennen.

Die 50:50 Blends (Tabelle 6-14) mit den PMMA-Materialien PMMA-60^(GMA1) und PMMA-35^(GMA1) zeigen die für die Zusammensetzung typische co-kontinuierliche Struktur, welche sich hinsichtlich der Phasengrößen je nach M_w des PMMA unterscheiden. Dies wurde bereits bei der Untersuchung der reinen Blendsysteme beobachtet. Anders verhält es sich beim Blendsystem mit PMMA-60^(GMA8). Hier ist eine Änderung der Morphologie von co-kontinuierlich zu tröpfchenförmig zu beobachten. Allerdings sind keine fein abgegrenzten Tröpfchen zu erkennen, sondern die bereits bekannte diffuse Struktur des PMMA. Das Auftreten einer Trans-

parenz unter dem Vorhandensein einer zweiphasigen Morphologie bestätigt sich bei diesem Blend und ist somit kein Zufallsfund. Auch hier spielt wiederum der Brechungsindexgradient die entscheidende Rolle bzgl. der Transparenz.

Durch die Zugabe des Katalysators zu den opaken 50:50 Blends PC-41^(OH)/PMMA-60^(GMA1) und PC-41^(OH)/PMMA-35^(GMA1) entsteht ein transparentes Blend. Der Grund liegt in einer starken Änderung der Morphologie. Bei beiden Compounds bildet sich nun eine sehr tröpfchenförmige Struktur (teils kleiner 100 nm) mit stark diffuser und unscharfer Grenzfläche aus. Diese ist bei dem Blend mit PMMA-60^(GMA1) deutlich gröber, was vermutlich mit dem höheren M_w zusammenhängt. Durch die Zugabe des Katalysators zum Blend mit PMMA-60^(GMA8) ist eine Art Entmischung und stärkere Phasentrennung des Blends zu beobachten (größere PMMA-Domänen), was sich auch minimal auf die Transmission auswirkt. Durch den Katalysator und die hohe GMA-Menge ist die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung von Vernetzungen und Verzweigungen erhöht. Dies kann zu vernetzten Copolymeren führen, welche nicht mehr in einer der Phasen mischbar sind und somit eine eigene Phase ausbilden.

Hinsichtlich der Morphologieentwicklung über die Probendicke von 1 mm bei dem 80:20 Blend PC-41^(OH)/PMMA-60^(GMA8) konnte sowohl oberflächennah als auch oberflächenfern die gleiche Morphologie nachgewiesen werden (siehe Anhang 3). Aufgrund der Transparenz war dies auch zu erwarten, da sonst eine Opazität des Materials auftreten würde, falls in der Probenmitte eine deutlich gröbere tröpfchenförmige Struktur vorhanden ist. Dies konnte auch bei den 4 mm dicken spritzgegossenen Stäben beobachtet werden.

6.3.4.3 Einfluss auf die T_g

Nach der optischen Analyse soll nun im Folgenden der Einfluss der Reaktivextrusion auf die Änderung der T_g erfolgen. Diese kann anschließend mit den optischen Ergebnissen in Relation gesetzt werden. Hierzu wurden DMTA-Messungen an ausgewählten Compounds durchgeführt. Aufgrund des geringen M_w des PMMA-35^(GMA1) konnten die Compounds mit diesem Polymer nicht untersucht werden, da das Pressen zu den entsprechenden Probekörpern nicht möglich war. In Abbildung 6-20 sind in (a) die DMTA-Kurven der 80:20 Blends PC-41^(OH) mit PMMA-60^(GMA1) und PMMA-60^(GMA8) in Ab- und Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. sowie in (b) der in Ab- und Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. hergestellten 50:50 Blends PC-41^(OH)/PMMA-60^(GMA8) dargestellt.

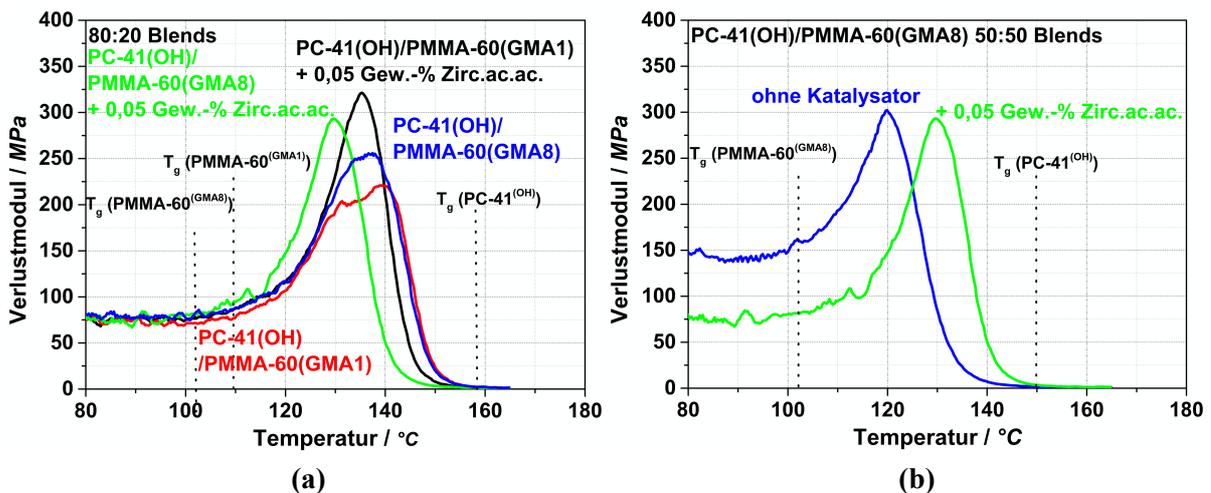


Abbildung 6-20: Ausgewählte DMTA-Kurven (Verlustmodul vs. Temperatur) der (a) 80:20 und (b) 50:50 Blends von PC-41(OH) mit PMMA-60(GMA1), PMMA-35(GMA1) und PMMA-60(GMA8) in Ab- und Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.

Die DMTA-Kurven spiegeln die optischen Ergebnisse gut wider. Beim 80:20 Blend PC-41(OH) mit PMMA-60(GMA1) (a) ist ein Peak mit einer deutlich ausgeprägten Schulter zu erkennen. Dies deutet auf eine gewisse Verbesserung der Mischbarkeit hin, welche jedoch nicht ausreicht, um ein transparentes System zu erreichen. Hier kann davon ausgegangen werden, dass sich zwar ein gewisser Anteil an Copolymer gebildet hat, welcher zur Verschiebung der T_g führt, diese jedoch für eine Kompatibilisierung im Sinne der Erreichung einer Transparenz nicht ausreicht. Durch die Zugabe des 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. wird durch die beschleunigte Reaktion mehr Copolymer gebildet, was zu einem transparenten Blend führt und somit zur Ausbildung von nur noch einer schmalen T_g (ca. 135 °C). Die beiden 80:20 Blends PC-41(OH) mit PMMA-60(GMA8) in Ab- und Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. (a) weisen beide eine T_g auf und sind transparent. Der Peak des Blends mit Katalysator ist etwas schmaler als der des Blends ohne. Dies lässt darauf schließen, dass durch den Katalysator mehr Copolymer ausgebildet wird, wodurch eine noch bessere Mischbarkeit generiert wird.

Wie zu erwarten, ist bei den 50:50 Blends PC-41(OH) mit PMMA-60(GMA8) in Ab- und Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. (b) auch nur eine T_g sichtbar, da beide Blends eine Transparenz aufweisen. Auffällig ist, dass der Peak des 50:50 Blends mit Katalysator zum einen schmaler erscheint und zum anderen zu höheren Temperaturen (130 °C im Vergleich zu 120 °C) verschoben ist. Wie bereits gezeigt, deutet der schmalere Peak auf eine bessere Misch-

barkeit hin. Die Verschiebung der T_g zu höheren Temperaturen kann eine Folge des höheren Umsatzes sein, was teils zu Verzweigungen führt und in Folge zu einem Anstieg der T_g .

6.3.4.4 Untersuchung der Copolymerbildung

Die Bildung eines Copolymers wurde bisher lediglich durch die Änderung der Transparenz und Morphologie der Blendsysteme vermutet. Eine Bestätigung dieser Vermutung kann durch die Untersuchung des acetonunlöslichen Anteils mittels FTIR getroffen werden. In Abbildung 6-21 sind die FTIR-Spektren der acetonunlöslichen Anteile der 80:20 Blends PC-41^(OH)/PMMA-60^(GMA1) und PC-41^(OH)/PMMA-60^(GMA8) in Ab- und Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac mit den entsprechenden Proben und Transmissionen dargestellt.

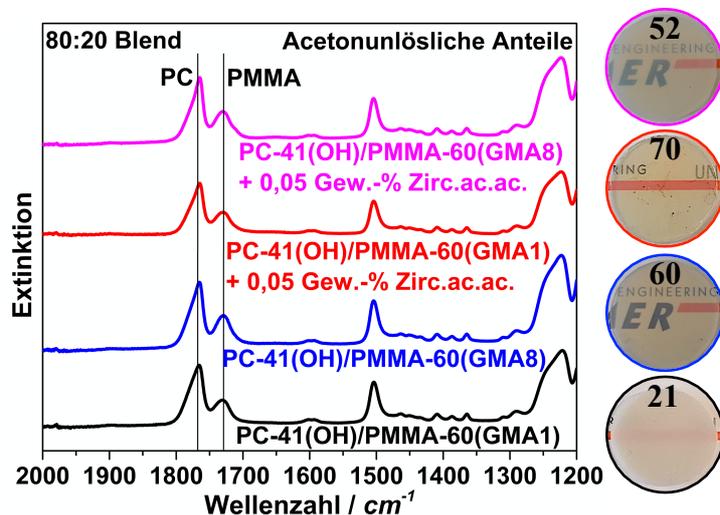


Abbildung 6-21: FTIR-Spektren der acetonunlöslichen Anteile der PC-41^(OH)/PMMA-60^(GMA1) und PC-41^(OH)/PMMA-60^(GMA8) 80:20 Blends in Ab- und Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.

Alle acetonunlöslichen Anteile der vier untersuchten Blends, unabhängig von der Katalysatorzugabe, weisen bei der PMMA-typischen Bande von 1720 cm^{-1} einen Peak auf. Es ist eine leichte Tendenz zu erkennen, dass mit steigendem EP-Gehalt und der Zugabe des Katalysators das Verhältnis des PC/PMMA-Peaks geringer wird. Allerdings sind, wie bereits erwähnt, die FTIR-Spektren lediglich ein Hinweis auf die Existenz eines Copolymers, jedoch nicht auf dessen genaue Menge.

6.3.4.5 Einfluss von VZ, EP-Gehalt und pOH-Menge auf die Transparenz

Wie bereits in den Modelluntersuchungen gezeigt, spielt die VZ eine entscheidende Rolle hinsichtlich der Umsetzung von EP und pOH. Was bisher noch nicht untersucht wurde, ist der Einfluss der VZ in den Polymer/Polymer-Mischungen sowie die minimale VZ, die benötigt wird, um bei den verschiedenen Blendsystemen ein transparentes Material zu erhalten. Für alle vorherigen Untersuchungen wurde eine konstante VZ von max. 15 min verwendet, um Einflüsse der Polymermodifizierung und des Katalysators gut verfolgen zu können. Im Folgenden soll nun der Einfluss der VZ genauer beleuchtet werden. Hierzu werden Compoundierversuche ausgewählter 80:20 Blends mit verschiedenen VZ durchgeführt: 1 min, 2,5 min, 5 min, 10 min und 15 min. In Bezug auf die VZ soll zudem der Einfluss der pOH-Menge mittels zweier PC-Materialien (ähnliches M_w , aber verschiedene pOH-Menge), der Einfluss der GMA-Konzentration (1 Gew.-% und 8 Gew.-%) sowie die Zugabe von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac untersucht werden. Es ist zu erwarten, dass der Katalysator gemäß dem bisherigen Kenntnisstand zu einer Reduktion der VZ führt. Im ersten Schritt erfolgt die Untersuchung des Einflusses des pOH-Gehalts sowie des M_w in Bezug auf die VZ. Hierzu werden 80:20 Blends aus den beiden PC-Materialien PC-41^(OH) (M_w : 41.000 g/mol, pOH: 0,2 Gew.-%) und PC-34^(OH) (M_w : 34.000 g/mol, pOH: 0,24 Gew.-%) mit PMMA-60^(GMA1) ohne Katalysator compoundiert. Im zweiten Schritt soll der Einfluss des Katalysators analysiert werden. Die optischen Eigenschaften sind in Tabelle 6-15 zusammengefasst.

Tabelle 6-15: Einfluss der VZ auf die optischen Eigenschaften der **80:20** Blends PC-41^(OH)/PMMA-60^(GMA1) und PC-34^(OH)/PMMA-60^(GMA1) in Ab- und Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.

Blend	PC-41 ^(OH) /PMMA-60 ^(GMA1)		PC-34 ^(OH) /PMMA-60 ^(GMA1)	
VZ / min	2,5	15	2,5	15
Optik				
Transmission / %	22	21	23	23
Blend	PC-41 ^(OH) /PMMA-60 ^(GMA1) + 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.		PC-34 ^(OH) /PMMA-60 ^(GMA1) + 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.	
VZ / min	2,5	5	2,5	5
Optik				
Transmission / %	30	50	40	65

Unabhängig vom Unterschied im M_w oder des pOH-Gehalts der beiden PC-Materialien (PC-41^(OH) und PC-34^(OH)) ist in Abwesenheit des Katalysators weder nach 2,5 min noch nach 15 min VZ im MC eine Änderung in der Transparenz zu beobachten. Die Transmissionswerte beider Compounds und beider VZ sind im Rahmen der Messungengenauigkeit gleich. Ohne Katalysator ist bei dieser Kombination kein transparentes Blend erzielbar. Durch Zugabe des Katalysators ist bei beiden Compounds eine erhebliche Änderung in der Transparenz zu beobachten. Sowohl mit PC-41^(OH) als auch mit PC-34^(OH) ist, verglichen mit den Compounds ohne Katalysator, bereits nach den gezeigten 2,5 min VZ eine optische Verbesserung zu erkennen. Die Werte der Transmission steigen von ca. 20 % auf 30 % bzw. 40 %. Nach 5 min VZ weisen beide Compounds ein transparentes Blend auf. Jedoch zeigt sich eine Tendenz, dass das PC-34^(OH) aufgrund des etwas höheren pOH-Gehalts eine höhere Transmission von 65 % im Vergleich zu 50 % bei dem PC-41^(OH) aufweist. Durch den höheren pOH-Gehalt kann tendenziell mehr Copolymer ausgebildet werden, wodurch die Mischbarkeit und somit die Transparenz verbessert wird. Somit können geringe Mengenunterschiede im pOH-Gehalt zu gewissen Effekten in der Transparenz führen.

Im letzten Schritt wird nun der Einfluss einer höheren EP-Konzentration (PMMA-60^(GMA8)) in Ab- und Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. in Verbindung mit der VZ betrachtet. Die entsprechenden Änderungen der optischen Eigenschaften sind in Tabelle 6-16 dargestellt.

Tabelle 6-16: Einfluss der VZ auf die optischen Eigenschaften des **80:20** Blends PC-34^(OH)/PMMA-60^(GMA8) in Ab- und Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.

Blend	PC-34 ^(OH) /PMMA-60 ^(GMA8)		PC-34 ^(OH) /PMMA-60 ^(GMA8)
	0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.		
VZ / min	1	2,5	1
Optik			
Transmission / %	26	55	59

Durch die Erhöhung des EP-Gehalts auf 8 Gew.-% kann bereits ohne Katalysator eine deutliche Reduktion der VZ erzielt werden. Bereits nach 2,5 min VZ ist aus dem opaken Blend (Transmission von 26 %) ein transparentes Blend geworden (55 % Transmission). Die Zugabe des Katalysators führt zu einer weiteren Reduktion der notwendigen VZ, sodass nach 1 min bereits das Blend transparent ist. Abschließend kann durch die VZ-Studie das Fazit gezogen werden,

dass der Katalysator bei geringen EP-Mengen einen starken Einfluss auf die VZ und eine auftretende Transparenz besitzt. Bei höheren Mengen an EP ist der Effekt des Katalysators geringer. Durch die Reduktion der VZ auf 1 min bei dem Blend PC-34^(OH)/PMMA-60^(GMA8) in Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. besteht eine gute Chance, ein transparentes Blend durch reaktive Extrusion in einem kontinuierlichen Prozess zu erzielen. In Abbildung 6-22 ist graphisch der Einfluss der VZ bei unterschiedlich modifizierten PC/PMMA-Blends anhand der Transmission zusammenfassend dargestellt.

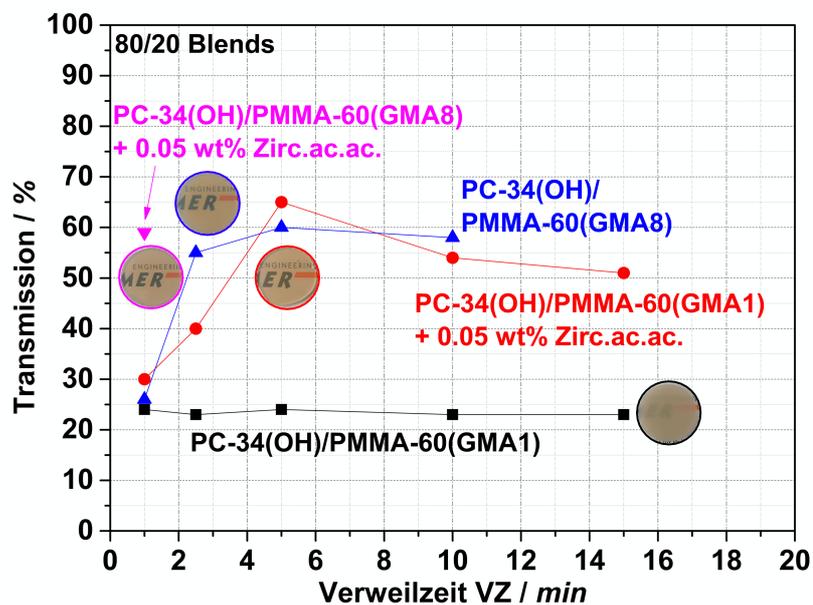


Abbildung 6-22: Einfluss der Modifizierung sowie der VZ auf die Transparenz.

6.3.4.6 Einfluss auf mechanische Eigenschaften

Bisher wurde bei allen Compounds lediglich der Einfluss auf die optischen Eigenschaften und die Ursache für die auftretende Transparenz untersucht. In diesem Kapitel sollen erste Untersuchungen mit Blick auf die Mechanik erfolgen. Die GPC-Bestimmung (Kapitel 6.2.3.2) zeigte, dass nach der Compoundierung der reinen Polymere mit den Katalysatoren kein bis nur ein geringer Abbau des M_w erfolgt, wodurch dieser Effekt auf die Mechanik gering ausfällt. Um den Einfluss der Kompatibilisierung zu untersuchen, werden an ausgewählten transparenten Blendsystemen, am opaken unmodifizierten Blendsystem sowie den reinen Polymeren 3-Punkt-Biege-Versuche durchgeführt. Als modifizierte Blends werden die 80:20 und 50:50 Zusammensetzungen von PC-41^(OH)/PMMA-60^(GMA1) und PC-41^(OH)/PMMA-60^(GMA8), sowie das 80:20 Blend mit PMMA-35^(GMA1) verwendet. Aufgrund des geringen M_w des reinen PMMA-35^(GMA1) konnten keine Biegeversuche durchgeführt werden, da sich keine Prüfkörper

pressen ließen. Aus den Biegeversuchen lässt sich die Biegedehnung ermitteln, welche einen ersten Einblick auf die Zähigkeit des Materials gibt. Durch die maximale Biegespannung, welche aufgewendet wird, kann die Biegefestigkeit des Materials bestimmt werden. Durch die Kompatibilisierung wird eine Verbesserung der Mechanik erwartet, da die Phasengrößen deutlich reduziert wurden und das gebildete Copolymer die Phasenadhäsion an der Grenzfläche erhöht. Die Morphologie bei den transparenten Blends sollte über die Probendicke von 1 mm annähernd gleich sein. Durch eine mögliche Vernetzung kann zudem die Mechanik verbessert werden. Bei zu hoher Vernetzung kann jedoch auch eine Versprödung eintreten. Die Ergebnisse liefern lediglich eine erste Tendenz, da aufgrund der geringen Materialmenge meist nur 2-3 Messungen durchgeführt werden konnten. Die Ergebnisse der Biegeversuche der reinen Materialien sind in Abbildung 6-23 dargestellt. Bei einer Biegedehnung von ca. 10 % wurde die Messung abgebrochen, da sonst die Probe von den Aufliegebacken rutscht.

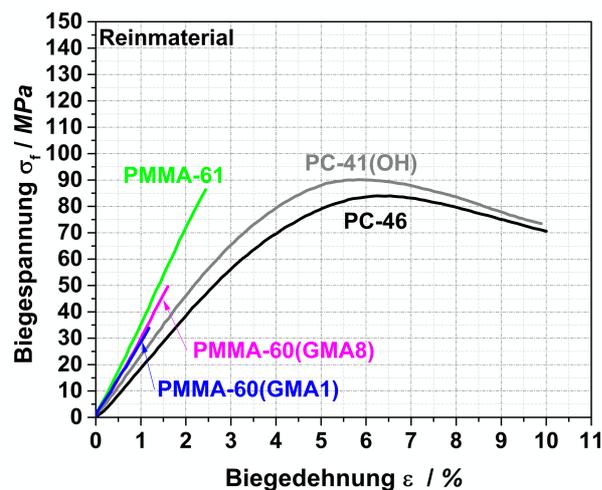


Abbildung 6-23: 3-Punkt-Biegekurven der verwendeten PC- und PMMA-Materialien.

Der Vergleich der Biegekurven von PC-46 und PC-41^(OH) zeigt im Rahmen der Messungsgenauigkeit ein ähnliches Verhalten in Zähigkeit und Biegefestigkeit. Die Biegefestigkeit bei PC-41^(OH) liegt mit 90 MPa leicht oberhalb der des PC-46 mit 84 MPa. Die Biegedehnung ist bei beiden Materialien die max. messbare von 10 %, was auf das zähe Verhalten von PC zurückzuführen ist. Alle verwendeten PMMA-Materialien weisen ein sehr sprödes Verhalten (Bruchdehnung < 3 %) auf, was zum einen am Material selbst und zum anderen am geringen M_w von 60.000 g/mol liegt. Die beiden modifizierten PMMA Typen (PMMA-60^(GMA1) und PMMA-60^(GMA8)) weisen nochmals geringere Werte für die Biegefestigkeit und Biegedehnung

bei Bruch ($< 2 \%$) auf als das unmodifizierte PMMA-61. Die ermittelten Werte der Biegefestigkeit bzw. Biegespannung bei Bruch sowie Bruchdehnung sind in Tabelle 6-17 aufgelistet.

Tabelle 6-17: Ermittelte Werte für die Biegefestigkeit bzw. Biegespannung bei Bruch σ_f sowie die Biegedehnung ε_f der verwendeten PC- und PMMA-Materialien.

Material	PC-46	PC-41 ^(OH)	PMMA-61	PMMA-60 ^(GMA1)	PMMA-60 ^(GMA8)
σ_f / MPa	84	90	86	34	50
$\varepsilon_f / \%$	> 10	> 10	2,4	1,2	1,6

Die Biegekurven der transparenten sowie des opaken unmodifizierten Blends sind für die 80:20 Zusammensetzungen in Abbildung 6-24 (a) und für 50:50 in Abbildung 6-24 (b) aufgetragen.

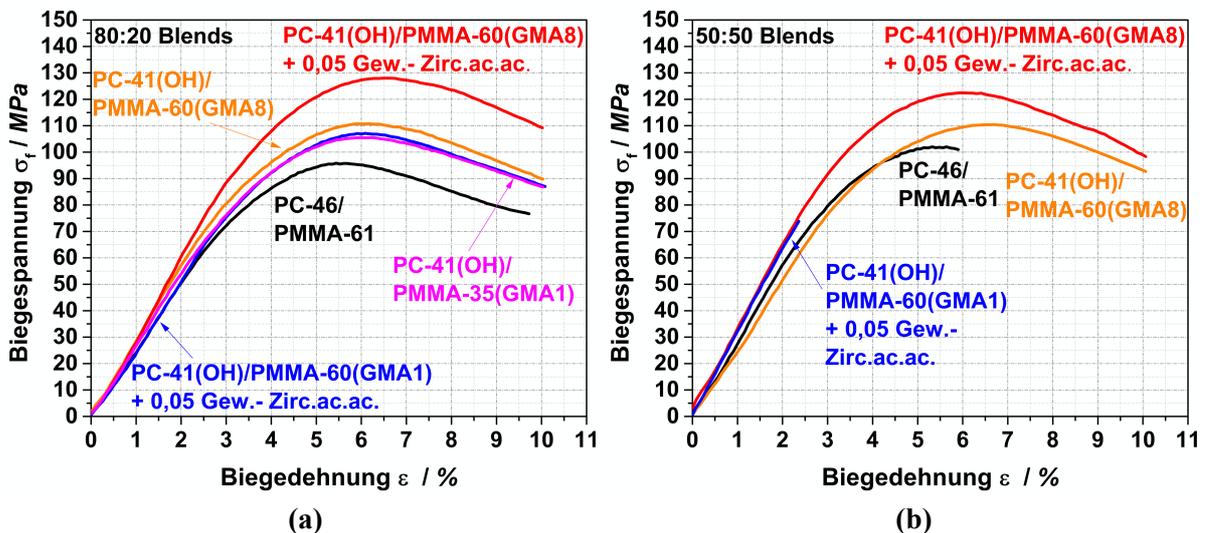


Abbildung 6-24: 3-Punkt-Biegekurven der unmodifizierten und modifizierten, transparenten (a) 80:20 und (b) 50:50 Blendsysteme aus dem MC. Im Vergleich zum konventionellen opaken PC-46/PMMA-61-Vergleichsblend des Stands der Technik.

In Abbildung 6-24 (a) ist der Einfluss der Modifizierung auf die Mechanik der transparenten 80:20 Zusammensetzungen verglichen zum unmodifizierten opaken PC-46/PMMA-61 Blend dargestellt. Das kompatibilisierte, transparente Blend aus PC-41^(OH)/PMMA-60^(GMA1) in Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. weist eine ähnliche Zähigkeit (Biegedehnung $> 10 \%$) wie das unmodifizierte Blend auf. Jedoch zeigt sich trotz der geringen Messanzahl im Rahmen der Messungenauigkeit bei der Biegespannung ein positiver Effekt. Die Biegefestigkeit konnte von 96 MPa auf 107 MPa erhöht werden. Das transparente Blend mit PMMA-35^(GMA1), welches ein geringeres M_w als PMMA-60^(GMA1) besitzt, weist ein ähnliches mechanisches Verhalten auf wie

das Blend mit PMMA-60^(GMA1). Die Biegefestigkeit beträgt 105 MPa. Dadurch zeigt sich, dass das geringere M_w bei einer Zusammensetzung von 80:20 keinen Einfluss hat. Die Ausbildung eines Copolymers kann die schlechteren mechanischen Eigenschaften durch das geringere M_w eliminieren und es lassen sich höhere Werte als beim unmodifizierten Blend mit einem höheren M_w des PMMA erzielen. Durch den Austausch des PMMA-60^(GMA1) mit dem PMMA-60^(GMA8) in Abwesenheit eines Katalysators kann die Biegefestigkeit weiter auf einen Wert von 111 MPa erhöht werden. Den stärksten Effekt zeigt das 80:20 Blend PC-46/PMMA-60^(GMA8) nach Zugabe von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. Trotz der starken Reaktion, was eine eventuelle Vernetzung und somit Versprödung des Materials befürchten ließ, werden dennoch die max. Werte für die Biegedehnung von > 10 % erreicht. Die Biegefestigkeit kann auf einen Wert von 128 MPa erhöht werden, was einer Steigerung von fast 30 % entspricht. Dieser Anstieg kann aufgrund der Kompatibilisierung durch die feinere tröpfchenförmige Morphologie erklärt werden. Vermutlich wird die Steigerung jedoch durch die Reaktion von PC^(OH) und PMMA^(GMA) hervorgerufen. Diese Reaktion führt je nach GMA-Gehalt im PMMA zu einer leichten oder stärkeren möglichen Vernetzung und somit zu einer höheren Festigkeit des Materials. Bei zu starker Vernetzung kann der positive Effekt auf die Mechanik in einen negativen umschlagen, da nun eine Versprödung auftritt. Dies konnte jedoch bisher nicht beobachtet werden. Die genauen Werte für die 80:20 Blends sind in Tabelle 6-18 zusammengefasst.

Tabelle 6-18: Ermittelte Werte für die Biegefestigkeit bzw. Biegespannung bei Bruch σ_f sowie die Biegedehnung ε_f des unmodifizierten PC/PMMA-Blends als auch ausgewählter transparenter, modifizierter Blends mit der Zusammensetzung **80:20**.

80:20	PC-46/ PMMA-61	PC-41^(OH)/ PMMA-60^(GMA1) + 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.	PC-41^(OH)/ PMMA-35^(GMA1)	PC-41^(OH)/ PMMA-60^(GMA8)	PC-41^(OH)/ PMMA-60^(GMA8) + 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.
σ_f/MPa	96	107	105	111	128
$\varepsilon_f/\%$	> 10	> 10	> 10	> 10	> 10

Bei Betrachtung der 50:50 Blends in Abbildung 6-24 (b) fällt auf, dass das unmodifizierte Compound mit PMMA-61 einen starken Abfall in der Zähigkeit (Bruchdehnung sinkt auf 5,9 %) zeigt. Dies ist unter anderem auf den hohen Anteil an PMMA zurückzuführen, welches eine deutlich schlechtere Duktilität aufweist als das PC. Selbst durch die Bildung eines Copolymers mit dem PMMA-60^(GMA1) kann dieser negative Effekt nicht ausgeglichen werden. Auch hier ist die Menge des PMMA die treibende Kraft für die schlechte Performance (Bruchdehnung von

2,4 %). Die Werte sind geringer als die des unmodifizierten Blends, was eventuell auf den leichten Abbau des PC durch den Katalysator zurückzuführen ist. Ganz anders zeigt es sich bei der Verwendung des PMMA-60^(GMA8). Bei diesem Blend ist ein starker Anstieg der Biegefestigkeit bei gleichzeitigem Erhalt der Zähigkeit zu beobachten. Die Biegefestigkeit konnte im Vergleich zum unmodifizierten Blend (102 MPa) auf einen Wert von 110 MPa gesteigert werden. Die Biegedehnung beträgt weiterhin > 10 %. Dies war aufgrund der Ergebnisse des unmodifizierten Blends zuerst nicht zu erwarten. Durch die Zugabe des Katalysators zu dem Blend mit PMMA-60^(GMA8) kann die Biegespannung auf einen Wert von 122 MPa nochmals erhöht werden. Dies kann durch die katalytische Wirkung und somit schnellere Reaktion erklärt werden, da bei beiden Compounds (ohne und mit Katalysator) ein starker Anstieg der Kraftkurve im MC zu beobachten ist. Dies deutet auf eine Vernetzung hin, welche sich nun in den höheren Werten für die Biegefestigkeit bemerkbar macht. Durch die schnellere Reaktion mit Katalysator kann eine höhere Vernetzung erreicht werden. Ein gewisse Vernetzung gleicht den negativen Effekt der mechanischen Eigenschaften des PMMA aus. Alle ermittelten Werte des 3-Punkt-Biegeversuchs der 50:50 Zusammensetzungen sind in Tabelle 6-19 aufgelistet.

Tabelle 6-19: Ermittelte Werte für die Biegefestigkeit bzw. Biegespannung bei Bruch σ_f sowie die Biegedehnung ε_f des unmodifizierten PC/PMMA-Blends als auch ausgewählter transparenter, modifizierter Blends mit der Zusammensetzung **50:50**.

50:50	PC-46/ PMMA-61	PC-41^(OH)/ PMMA-60^(GMA1) + 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.	PC-41^(OH)/ PMMA-60^(GMA8)	PC-41^(OH)/ PMMA-60^(GMA8) + 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.
σ_f / MPa	102	74	110	122
$\varepsilon_f / \%$	5,9	2,4	> 10	> 10

Beim Vergleich aller Werte kann zusammenfassend postuliert werden, dass die Biegefestigkeit stark von der GMA-Menge im PMMA, welche die Vernetzung des Systems steuert, abhängt. Zudem spielen die VZ und der Katalysator eine Rolle, da mit steigender VZ mehr Umsatz erfolgt, welcher durch den Katalysator beschleunigt werden kann. Das M_w des PMMA beeinflusst die Mechanik erst bei einer Zusammensetzung von 50:50.

6.3.4.7 Zusammenfassung

Durch die Modifizierung beider Polymere (PC und PMMA) mit pOH und GMA sowie insbesondere durch Zusatz des Katalysators konnte die Bildung und Menge von Copolymer in einem diskontinuierlichen Prozess (VZ von max. 15 min) enorm beeinflusst werden. Somit ließen sich teils starke Änderungen in der Transparenz, der Morphologie sowie des Brechungsindexgradienten an der Grenzfläche (stark diffus) beobachten. Durch die Zugabe eines Katalysators kann bei geringen Mengen an GMA (1 Gew.-%) ein transparentes Blend erzielt werden. Bei höherem GMA-Gehalt (8 Gew.-%) ist ein Katalysator nach jetzigem Stand in einem diskontinuierlichen Extrusionsprozess nicht zwingend erforderlich. Es zeigt sich jedoch, dass die Transparenz aufgrund der möglichen Bildung von Mizellen durch eine zu hohe Menge an gebildetem Copolymer wieder verschlechtert wird, da die Grenzfläche komplett mit Copolymer gesättigt ist. Je nach GMA-Konzentration im PMMA und Anwesenheit des Katalysators, konnten transparente PC/PMMA-Blends bei VZ von unter 2 min, wie sie bei kontinuierlichen Compoundierungsprozessen in handelsüblichen Doppelschneckenextrudern vorliegen, erzielt werden. Erste mechanische Untersuchungen mittels 3-Punkt-Biegeversuchen zeigten eine leicht bis stark verbesserte Mechanik. Unter Erhalt der Zähigkeit des PC mit einer max. messbaren Biegedehnung von 10 % konnte die Bruchspannung von 96 MPa auf 128 MPa bei den transparenten 80:20 Blends und von 102 MPa auf 122 MPa bei den 50:50 Zusammensetzungen gesteigert werden.

6.3.5 Zusammenfassung Kapitel 6.3

In diesem Kapitel ging es um die genaue Untersuchung, wie in einem PC/PMMA-Blend Transparenz erzielt werden kann und welche Faktoren hier eine entscheidende Rolle spielen. Es erfolgte eine schrittweise Modifizierung der Blendpartner mit entsprechenden reaktiven Gruppen sowie der Zugabe des in Kapitel 6.2 als am vielversprechendsten identifizierten Katalysators Zirc.ac.ac. Untersucht wurde der Einfluss auf die Optik, die Morphologie und die Mischbarkeit. Zusätzlich wurde eine Analyse der Copolymerbildung durchgeführt. Es zeigt sich, dass eine Modifizierung des PC mit pOH-Gruppen bzw. eine hohe Menge an GMA (8 Gew.-%) im PMMA für die Bildung eines transparenten Blends ohne Katalysator notwendig ist. Durch Zugabe des Katalysators kann eine Transparenz auch bei einem PMMA mit geringerem EP-Gehalt (1 Gew.-%) erzielt werden. Alle transparenten Compounds weisen nur eine T_g auf. Auffällig bei der Untersuchung der Morphologie war die Phasentrennung bei den transparenten Blends, womit eine unerwartete tröpfchenförmige zweiphasige Morphologie vorzufinden war. Dies deutet darauf hin, dass die Transparenz nicht durch eine komplette Mischbarkeit (einphasiges System) entsteht, sondern durch das Auftreten eines Brechungsindexgradienten an der Grenzfläche bedingt durch die Bildung des Copolymers. Dadurch entsteht eine diffuse Grenzfläche, die das Licht nicht streut und somit das Blend transparent erscheinen lässt. Die VZ-Studie (1-15 min) zeigte, dass bereits bei 1 min VZ ein transparentes Blend bei entsprechend hohem GMA-Gehalt möglich ist. Durch Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac konnte die VZ beim 80:20 Blend PC-34^(OH)/PMMA-60^(GMA8) Blend bis auf 1 min gesenkt werden.

Biegeversuche an Ministäben ausgewählter transparenter Blends zeigten, dass durch die Kompatibilisierung und die Zugabe des Katalysators im Vergleich zum reinen unmodifizierten opaken PC/PMMA-Blend keine Verschlechterung der Mechanik erfolgte. Teilweise konnte eine deutliche Steigerung der Biegefestigkeit sowohl bei den 80:20, als auch bei den 50:50 Blends erzielt werden. Besonders bei der Zusammensetzung von 50:50 ist dies zu erkennen. Das unmodifizierte Blend weist ein sprödes Verhalten auf. Durch die Modifizierung und Ausbildung von Copolymer kann beim PC-41^(OH)/PMMA-60^(GMA8) sowohl mit als auch bereits ohne 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. dieses spröde Verhalten kompensiert und eine Zähigkeit ähnlich des reinen PC erzielt werden. Zudem konnte die Biegefestigkeit deutlich gesteigert werden. Die Verbesserung der Mechanik hängt mit hoher Wahrscheinlichkeit von der VZ ab, aufgrund der

mit zunehmender VZ steigenden Menge an Copolymer. In Abbildung 6-25 sind die Ergebnisse der 80:20 Blends mit PMMA-60^(GMA1) und PMMA-60^(GMA8) zusammengefasst.

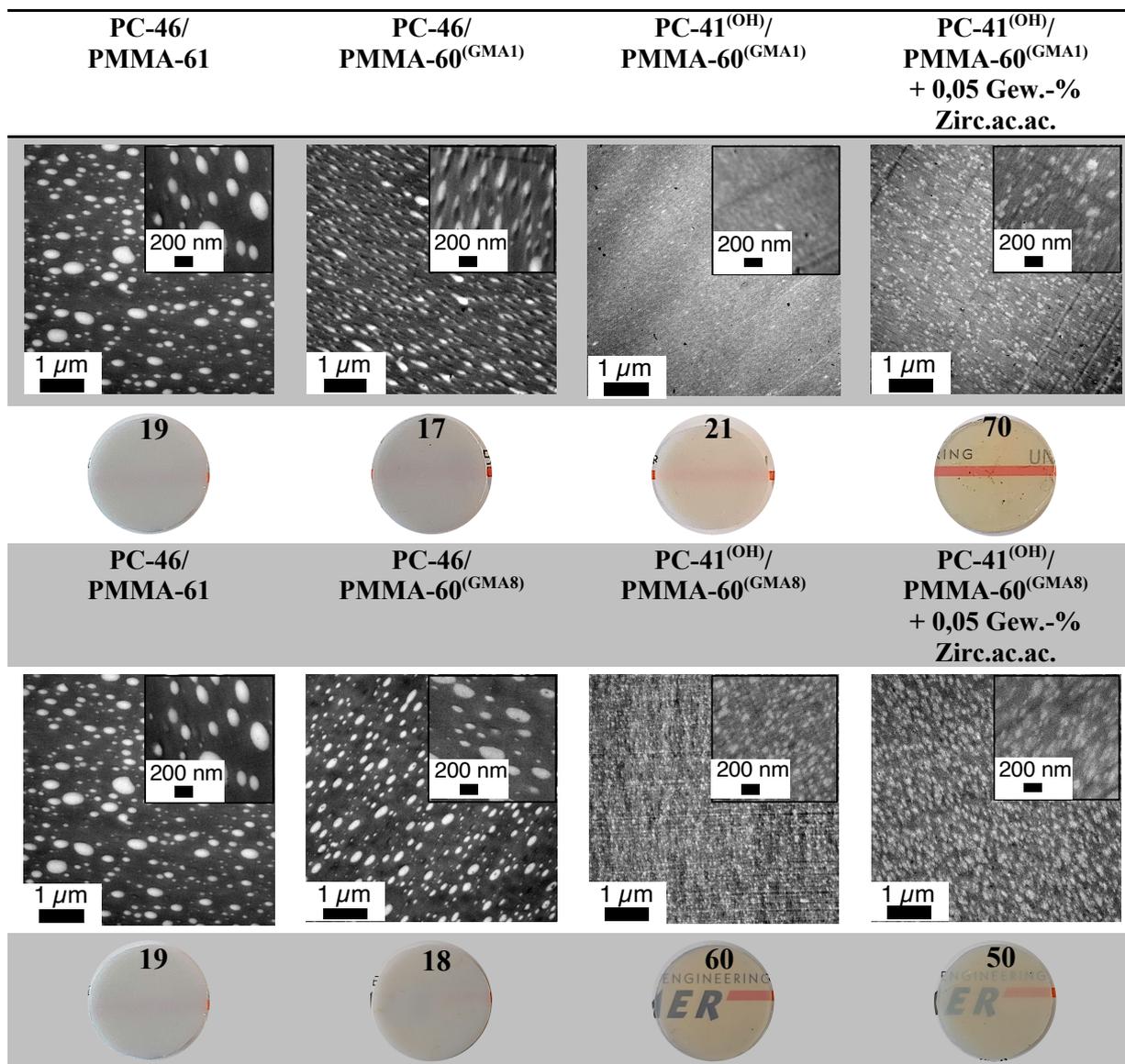


Abbildung 6-25: Übersicht der Modifizierung und Katalysatorzugabe auf die optischen Eigenschaften der 80:20 PC/PMMA-Blends mit 1 und 8 Gew.-% GMA-modifiziertem PMMA.

Der Einfluss der jeweiligen Modifizierung auf die vier erwähnten Parameter, welche die Transparenz beeinflussen, ist tabellarisch in Abbildung 6-26 aufgelistet. Die Modifizierung beider Polymere sowie, je nach Anwesenheit eines bestimmten modifizierten PMMA, die Zugabe des Katalysators, führt zu einer bestmöglichen Verbesserung aller Parameter, um ein transparentes

Blend zu erzielen. Da der Parameter „Brechungsindexgradient“ nicht direkt gemessen werden kann, wird dieser auf Grundlage der erzielten Ergebnisse geschätzt.

	PC/PMMA ± Zirc.ac.ac. Schritt 1	PC ^(OH) /PMMA ± Zirc.ac.ac. Schritt 2	PC/PMMA-m ^(GMA) ± Zirc.ac.ac. Schritt 3	PC ^(OH) /PMMA ^(GMA) ± Zirc.ac.ac. Schritt 4
Copolymer- bildung	-	-	- +	++
Morphologie	Grob	Grob	Fein, unförmig	Grob/fein, sehr unförmig
Grenzfläche/ Brechungsindex- gradient	Scharf/ -	Scharf/ -	Leicht diffus Schmale Grenzfläche/ Leicht ausgebildet	Stark diffus Breite Grenzfläche/ Stark ausgebildet
→ Optik	Opak	Opak	Transluzent	Transparent

Abbildung 6-26: Übersicht des Einflusses der Modifizierungsschritte auf die optisch relevanten Einflussparameter.

Bezüglich des Erreichens transparenterer Blends mit verbesserten Eigenschaften durch Modifizierung von PC und PMMA wurde im Jahr 2020 ein Patent mit dem Titel „Zusammensetzung zur Herstellung transparenter oder transluzenter PC/PMMA-Formmassen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften“ angemeldet [207] sowie im Jahr eine Veröffentlichung mit dem Titel „Transparent PC/PMMA blends with enhanced mechanical properties via reactive compounding of functionalized polymers“ [208] eingereicht.

6.4 Übertragung der Reaktivextrusion auf den kontinuierlichen Prozess

Bisher konnte im diskontinuierlichen Extrusionsprozess gezeigt werden, dass durch Zugabe eines Katalysators oder die Verwendung von PMMA mit entsprechend hohen EP-Mengen eine ausreichend schnelle Reaktion von pOH und EP auftritt und so genügend Copolymer gebildet wird um ein transparentes PC/PMMA-Blend mit guten Eigenschaften zu erzielen. Die nächste Herausforderung besteht nun darin, diese Ergebnisse auf einen für die Industrie relevanteren, kontinuierlichen Extrusionsprozess zu übertragen. Hierzu wird ein kontinuierlicher Doppelschneckenextruder P11 (Durchsatz ca. 300 - 400 g/h) verwendet. Die Wahl der Compounds erfolgt anhand der Ergebnisse aus Kapitel 6.3. So werden jene Compounds gewählt, welche bisher die besten optischen und mechanischen Eigenschaften zeigen. Durch diese Auswahl kann der Einfluss des M_w , der GMA-Menge und der Zusammensetzung auf die optischen und mechanischen Eigenschaften systematisch untersucht und mit dem unmodifizierten Blendsystem verglichen werden. Des Weiteren wird die Stabilität der Morphologie (mögliche Entmischung) mittels Pressversuchen bei unterschiedlicher Pressdauer sowie nach Verarbeitung der Blends durch Spritzguss mittels TEM untersucht. Abschließend erfolgt eine mechanische Charakterisierung mittels Zug- und Biegeversuchen sowie Kratzfestigkeitstests. Es werden jedoch nur die 80:20 Blends eingesetzt, da die 50:50 Einstellung mit PMMA-60^(GMA8) nicht spritzgegossen werden kann. Der Grund liegt in der sehr hohen Viskosität aufgrund möglicher stärkerer Vernetzung (höherer GMA-Gehalt). Es werden die in Tabelle 6-10 gezeigten Polymere verwendet.

6.4.1 Optische und Morphologische Eigenschaften

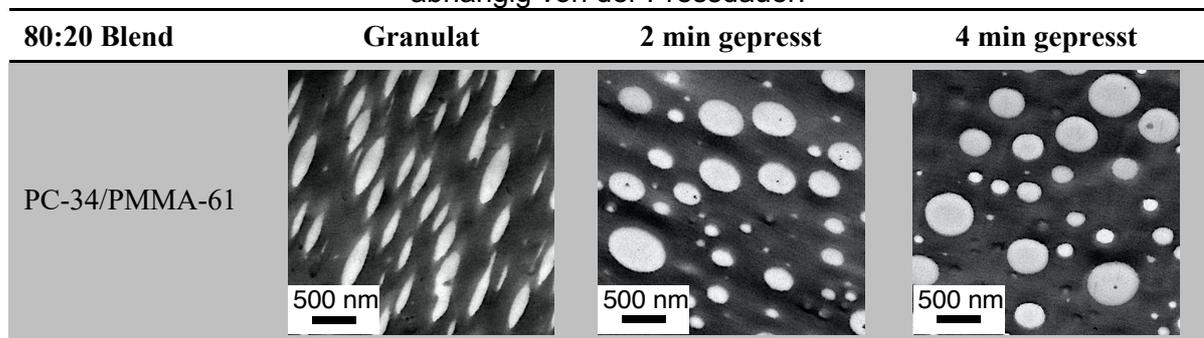
Der erste Schritt der Charakterisierung sowohl des unmodifizierten Blends als auch der modifizierten Compounds beinhaltet die optische und morphologische Analyse. In Tabelle 6-20 sind zunächst die optischen Eigenschaften des 80:20 Blends PC-34/PMMA-61 dargestellt.

Tabelle 6-20: Optische Eigenschaften des unmodifizierten **80:20** Blends aus dem P11. Zudem ist als Vergleich das gleiche Blend aus dem MC nach 15 min VZ abgebildet.

80:20 Blend	PC-34/PMMA-61 (P11)	PC-34/PMMA-61 (MC)
Optik		
Transmission / %	22	23

Wie zu erwarten ist auch bei kontinuierlicher Extrusion unter Verwendung unmodifizierter Polymere ein opakes Blend zu erkennen. Der Transmissionswert liegt hierbei bei 22 %. Als nächstes soll die Morphologie dieses Blendsystems untersucht werden im Hinblick auf die Stabilität der Morphologie sowie deren Veränderung während des Pressprozesses. Dazu werden TEM-Aufnahmen des Granulats und der gepressten Proben nach 2 min und 4 min bei 260 °C angefertigt und auf die Morphologie hin untersucht. In Tabelle 6-21 ist die Änderung der Morphologie anhand von TEM-Aufnahmen des unmodifizierten Blends gezeigt.

Tabelle 6-21: Morphologische Eigenschaften des unmodifizierten **80:20** Blends aus dem P11 abhängig von der Pressdauer.



Durch den Schereintrag während der kontinuierlichen Reaktivextrusion sowie der Verstreckung durch das Abziehen zeigt sich bei der Untersuchung der Morphologie am Granulat eine Orientierung der PMMA-Domänen in Extrusionsrichtung. Durch das zweiminütige Pressen bei 260 °C geht diese Vorzugsorientierung verloren und es bildet sich eine tröpfchenförmige Struktur mit runden bis leicht ovalen PMMA-Partikeln aus, welche sich nach 4 min Pressdauer nicht wesentlich ändert. Dieser Unterschied in der Morphologie von Granulat zu gepressten Proben ist insbesondere bei den modifizierten PC/PMMA-Blends von Interesse. Hierbei kann die Transparenz Rückschlüsse auf die Stabilität der Morphologie geben. In Tabelle 6-22 sind die morphologischen und optischen Eigenschaften der 80:20 Blends PC-34^(OH)/PMMA-35^(GMA1) und PC-34^(OH)/PMMA-60^(GMA8) ohne Katalysator sowie PC-34^(OH)/PMMA-60^(GMA1) und PC-34^(OH)/PMMA-60^(GMA8) jeweils mit 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. sowohl vom Granulat als auch von den gepressten Rundkörpern nach 2 und 4 min Pressdauer dargestellt.

Tabelle 6-22: Morphologische und optische Eigenschaften der modifizierten Blends aus dem P11 abhängig von der Pressdauer.

80:20 Blend	Granulat	2 min gepresst	4 min gepresst
PC-34 ^(OH) /PMMA-35 ^(GMA1)			
PC-34 ^(OH) /PMMA-60 ^(GMA8)			
PC-34 ^(OH) /PMMA-60 ^(GMA1) + 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.			
PC-34 ^(OH) /PMMA-60 ^(GMA8) + 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.			

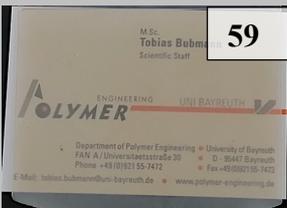
Während der kontinuierlichen Extrusion herrschen im Vergleich zum Thermopressen deutlich andere Verhältnisse hinsichtlich Scherung, Temperatur und VZ, welche sich alle unterschiedlich stark auf die Transparenz auswirken. Die Granulate aller vier Compounds sind weitestgehend transparent. Hier wird die erzielte Morphologie direkt nach dem Abkühlen eingefroren. Interessante Beobachtungen zeigen sich nach dem Pressen dieser Compounds. Nach 2 min Pressdauer weisen alle Blends noch eine gewisse Transparenz auf, welche jedoch nach 4 min bei den Proben ohne Katalysator teils stark reduziert ist. Die Transmissionen ändern sich für das Blend PC-34^(OH)/PMMA-35^(GMA1) von 50 % auf 26 % und für PC-34^(OH)/PMMA-60^(GMA8)

von 27 % auf 24 %. Die Blends mit 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. weisen auch nach der 4 min Pressdauer eine Transparenz auf und die Transmissionswerte bleiben im Bereich von 30 % bis 40 %. Die tröpfchenförmige Morphologie aller Granulate der Compounds mit einem PMMA- M_w von 60.000 g/mol ist sehr fein. Eine Phasentrennung beim Blend mit PMMA-35^(GMA1) ist nicht erkennbar. Alle Granulate sind transparent. Nach 2 min Pressdauer ist je nach Compound eine teils starke Änderung in der Morphologie zu beobachten, was auf eine unterschiedliche Stabilität, hervorgerufen durch unterschiedliche Mengen an gebildetem Copolymer, der Morphologie hinweist. Alle Blends weisen eine gewisse Phasenseparation auf, welche besonders bei PC-34^(OH)/PMMA-60^(GMA8) und bei PC-34^(OH)/PMMA-60^(GMA1) mit 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. stark ausgeprägt ist. Beim erstgenannten Blend zeigt sich dies in einer Verschlechterung der Transparenz und somit auch in der Transmission. Bei PC-34^(OH)/PMMA-60^(GMA1) mit 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. ist dies jedoch nicht der Fall. Der Vergleich der Morphologien zeigt, dass die Größe der Partikel ähnlich, die Grenzfläche beim Blend mit Katalysator jedoch deutlich diffuser ist. Daraus lässt sich schließen, dass hier mehr Copolymer gebildet worden sein muss, was die Grenzflächenspannung reduziert. Die Transparenz wird durch die Erzeugung des bereits bekannten Brechungsindexgradienten hervorgerufen. Eine Pressdauer von 4 min führt zu einer weiteren Koagulation der PMMA-Phase, vor allem bei den Blends PC-34^(OH)/PMMA-35^(GMA1) und PC-34^(OH)/PMMA-60^(GMA8). Dies zeigt sich auch in der Änderung der Transparenz hin zu opaken Proben. Bei PC-34^(OH)/PMMA-60^(GMA1) mit 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. ist diese weitere Koagulation nicht so stark ausgeprägt, weshalb das Blend weiterhin geringfügig transluzent bleibt. Der geringste Einfluss auf die Morphologie und somit auch auf die Transparenz ist beim PC-34^(OH)/PMMA-60^(GMA8) mit 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. zu beobachten. Hier ist keine tröpfchenartige Struktur zu erkennen, eher eine diffuse Verteilung des PMMA im PC. Somit kann man bisher davon ausgehen, dass während der kontinuierlichen Reaktivextrusion mit kurzen VZ ein höherer GMA-Gehalt und die Zugabe des Katalysators von Vorteil für die Stabilität der Morphologie und den Erhalt der Transparenz ist.

Die optischen Untersuchungen der Granulate der modifizierten Blends zeigen alle eine Transparenz. Dies deutet daraufhin, dass ein gewisser Schereintrag, welcher die tröpfchenförmige Morphologie möglichst fein verteilt hält, die Transparenz begünstigt. Aufgrund dessen wurden 80x80x1 mm Platten spritzgegossen und optisch miteinander verglichen. Durch den Spritzguss kann eine Koagulation der Phasen verhindert werden. Wie sich der Spritzguss auf die Optik und somit Transmission der spritzgegossenen Platten der modifizierten Compounds auswirkt,

ist in Tabelle 6-23 dargestellt. Zudem sind als Vergleich das reine PC-34 sowie das unmodifizierte 80:20 Blend PC-34/PMMA-61 abgebildet.

Tabelle 6-23: Morphologische und optische Eigenschaften der Spritzgussplatten von reinem PC-34 sowie der **80:20** Blends aus dem P11.

Material	PC-34	PC-34/ PMMA-60	PC-34 ^(OH) / PMMA-35 ^(GMA1)
Optik			
Material	PC-34 ^(OH) / PMMA-60 ^(GMA1) + 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.	PC-34 ^(OH) / PMMA-60 ^(GMA8)	PC-34 ^(OH) / PMMA-60 ^(GMA8) + 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac
Optik			

Das reine PC-34 ist optisch transparent (Transmission 90 %). Bei Zugabe von 20 % PMMA-61 (PC-34/PMMA-61 80:20 Blend) wird das Blend opak (26 %). Im Vergleich zum unmodifizierten Blend zeigen alle modifizierten spritzgegossenen Blends unabhängig vom M_w , von der GMA-Konzentration oder einer Katalysatorzugabe eine Steigerung der Transmission (Bereich zwischen 50 % und 65 %). Diese ist unter Berücksichtigung der Messungenauigkeit im Bereich der Transmissionswerte der reinen modifizierten PMMA-Materialien, welche die maximal erreichbare Transparenz limitieren. Diese Werte sind im Vergleich zu den 2 min gepressten Proben deutlich höher und mit der Transparenz des Granulats vergleichbar. Der Grund hierfür ist, dass dem Material beim Spritzguss durch die auftretende Scherung beim Plastifizieren und Einspritzen sowie beim direkten Abkühlen nach dem Einspritzen keine Zeit zur Entmischung oder Phasentrennung gegeben wird. Ein weiterer Faktor, welcher beim Spritzguss berücksichtigt werden muss, ist, dass das Material je nach Spritzzyklus bis zu 3 min in der Plastifiziereinheit verweilt. Dies kann zu einer weiteren Reaktion und möglichen stärkeren Copolymerbildung des

Materials führen. Bei hohen Mengen an reaktiven Gruppen muss dies beachtet werden, da sich eine weitere Reaktion negativ auf die Transparenz aufgrund einer Vernetzung auswirken kann.

6.4.2 Untersuchung der Copolymerbildung

Wie bei den modifizierten Blends im diskontinuierlichen Extrusionsprozess, mit einer VZ von 15 min (Kapitel 6.3.4.4), soll auch bei den ausgewählten 80:20 Compounds PC-34^(OH)/PMMA-60^(GMA1) mit 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. und bei PC-34^(OH)/PMMA-60^(GMA8) ohne und mit jeweils 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. der acetonunlösliche Anteil hinsichtlich der Copolymerbildung untersucht werden. Als Referenz dient das unmodifizierte PC-34/PMMA-61 Blend. Für eine genauere und quantitative Aussage an umgesetztem PMMA werden ¹H-NMR-Messungen durchgeführt. In Anhang 4 sind die entsprechenden ¹H-NMR-Spektren von reinem PC-34 (a) und PMMA-61 (b) sowie der acetonunlöslichen Anteile der 80:20 Blends PC-34^(OH)/PMMA-60^(GMA1) (c) und PC-34^(OH)/PMMA-60^(GMA8) (d) jeweils hergestellt mit 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. sowie des PC-34^(OH)/PMMA-60^(GMA8) ohne Katalysator (e) dargestellt. Das ¹H-NMR-Spektrum von PC-34 (a) weist bei einer chemischen Verschiebung von ca. 1,7 ppm ein Singulet (sechs Methylprotonen des BPA) bzw. bei 7,1 - 7,3 ppm ein Doublet von Doublets (acht aromatischen Protonen des BPA) auf. Im ¹H-NMR-Spektrum von PMMA-61 (b) ist die chemische Verschiebung bei ca. 3,6 ppm das Singulet der drei Methylprotonen der Methacrylatgruppe. Diese Signale können für die Anwesenheit von PMMA im acetonunlöslichen Anteil und der damit verbundenen Bildung von Copolymer herangezogen werden. Bei Betrachtung der drei modifizierten, transparenten Blendsysteme (c-e) ist bei der Verschiebung von bei 3,6 ppm jeweils ein Signal zu beobachten, welches je nach GMA-Gehalt und Katalysatoranwesenheit variiert. Das unmodifizierte Blend (f) weist kein Signal bei dieser Verschiebung auf.

In Tabelle 6-24 (Spalte 1 und 2) sind die Signalintensitäten des PC (acht aromatische Protonen) relativ zu den des PMMA (drei Methylprotonen) dargestellt. Nun können mittels dieser Signale die Anteile an PC und PMMA im acetonunlöslichen Anteil ermittelt werden (Spalte 3 und 4). Spalte 5 in Tabelle 6-24 zeigt die Anteile des 20 Gew.-%igen PMMA in den Blends, die infolge der Reaktion von pOH mit Epoxid, d. h. der Kopplung des PMMA mit dem PC, im acetonunlöslichen Anteil erscheinen. Diese Werte wurden unter der Annahme berechnet, dass der PC-Anteil (d. h. 80 Gew.-% der gesamten Blendzusammensetzung) nach der Reaktion mit PMMA in Aceton vollständig unlöslich bleibt. Die Daten zeigen, dass durch die Reaktivextrusion bis

zu 73 Gew.-% des eingesetzten PMMA im Blend zu PC-PMMA-Copolymer umgewandelt wurden. Der höchste Umsatz wurde in dem Blend dem PMMA-60^(GMA8) in Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. erzielt.

Tabelle 6-24: ¹H-NMR Ergebnisse der acetonunlöslichen Anteile modifizierter und unmodifizierter 80:20 Blends in Ab- und Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. aus dem P11.

Blend	1H-NMR Integral (NMR Signal pro Proton)		Anteil PMMA / Gew. -%	Anteil PC / Gew. -%	PMMA- Anteil im aceton- unlöslichen Anteil / %
	Signal bei 3,1 ppm (3H)	Signal bei 7,1-7,3 ppm (8H)			
PC-34/PMMA-60	0 (0)	8,00 (1,00)	0	100	0
PC-34 ^(OH) /PMMA-60 ^(GMA1) + 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.	0,54 (0,18)	8,00 (1,00)	6,6	93,4	29
PC-34 ^(OH) /PMMA-60 ^(GMA8)	0,79 (0,26)	8,00 (1,00)	9,4	90,4	41
PC-34 ^(OH) /PMMA-60 ^(GMA8) + 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.	1,39 (0,46)	8,00 (1,00)	15,5	84,5	73

6.4.3 Mechanische Eigenschaften

Ein Grund für das Blenden von PC mit PMMA ist die mögliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften hinsichtlich der Festigkeit als auch der Kratzbeständigkeit von PC. Aufgrund dessen wurden 3-Punkt-Biege- und Zugversuche sowie Kratztests an den hergestellten transparenten Compounds durchgeführt und mit dem unmodifizierten Blend sowie den reinen Ausgangsmaterialien (PC-34 und PMMA-61) verglichen. Es wird der Einfluss der Kompatibilisierung auf die Mechanik und der Abbau des PC durch den Katalysator untersucht.

Drei-Punkt-Biegeversuch

Für die Ermittlung der mechanischen Werte der Biegeversuche werden mindestens sechs gültige Messungen verwendet und die entsprechenden Mittelwerte mit Standardabweichungen bestimmt. Zur Veranschaulichung sind die Kurvenverläufe, welche für die Mittelwerte der mechanischen Kenndaten der Compounds und der reinen Materialien PC-34 und PMMA-61 am repräsentativsten sind, in Abbildung 6-27 aufgetragen. Bei einer Biegedehnung von 15 %

werden die Messungen abgebrochen, da sonst ein Abrutschen der Probekörper von den Auflagebacken erfolgen kann.

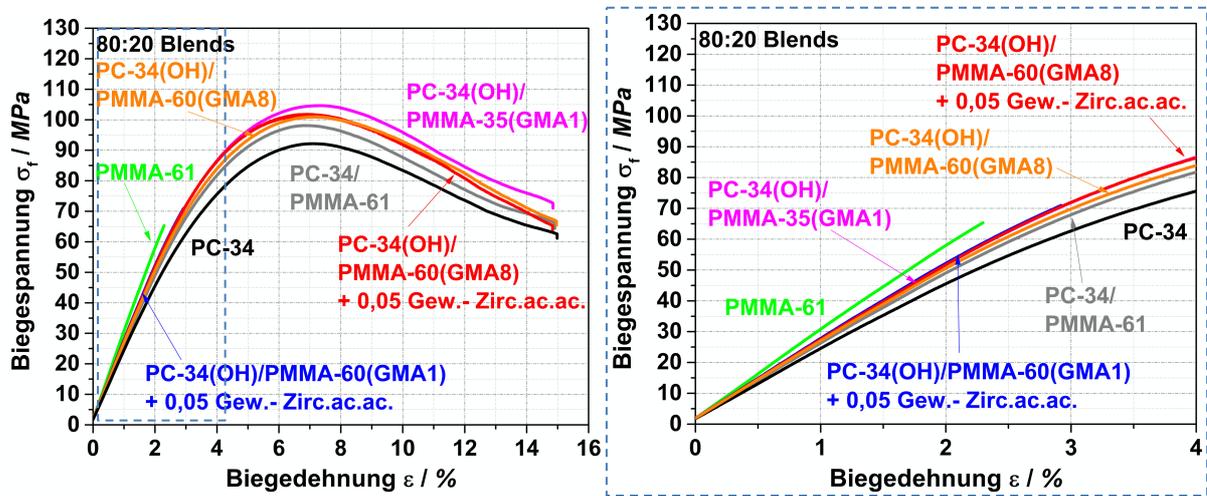


Abbildung 6-27: Repräsentative Biegespannungs-Biegedehnungs-Diagramme der reinen Materialien sowie der 80:20 Blends aus dem P11.

Reines PMMA-61 und PC-34 zeigen ein mechanisch sprödes bzw. duktileres Verhalten. Das macht sich in der geringen Biegedehnung von 2,3 % beim PMMA vs. > 15 % beim PC bemerkbar. Die höhere Steifigkeit von PMMA zeigt sich im höheren Biegemodul von 2860 MPa gegenüber 2200 MPa bei PC. Das opake 80:20 Blend PC-34/PMMA-61 erreicht ein Biegemodul, welches zwischen den beiden Reinmaterialien liegt (entsprechend der Mischungsregel) und eine leicht höhere Biegefestigkeit (98 MPa) als reines PC-34 (94 MPa) besitzt. Die max. Biegedehnung von > 15 % wird ebenfalls erreicht.

Die transparenten modifizierten 80:20 Blends weisen alle ein um ca. 100 MPa höheres Biegemodul auf als das unmodifizierte Blend. Bis auf das PC-34^(OH)/PMMA-60^(GMA1) mit 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. liegen die Werte der Biegedehnung bei allen Compounds bei den max. erreichbaren 15 %. Das 80:20 Blend PC-34^(OH)/PMMA-60^(GMA1) weist, im Gegensatz zu den positiven Ergebnissen aus dem MC, ein ähnlich sprödes Verhalten wie PMMA auf. Ein Grund konnte bisher nicht gefunden werden. Eine mögliche Erklärung kann der Katalysator sein, welcher schlecht verteilt vorliegt und so zu Fehlstellen führen kann. Die Biegefestigkeit der übrigen transparenten Blends kann, je nach Compound, von 98 MPa im konventionellen Blend auf 101-104 MPa gesteigert werden. Dies liegt an der besseren Verträglichkeit und somit besseren Mischbarkeit und Haftung an der Grenzfläche, wodurch das PMMA feiner im PC verteilt

vorliegt und somit zu einer besseren Mechanik führt. Des Weiteren erfolgt ein besserer Spannungstransfer zwischen den Phasen durch höhere Verschlaufungsdichte [183,209].

Die Werte der Compounds aus dem MC (15 min VZ) zeigen mit höherem GMA-Gehalt sowie unter zusätzlicher Zugabe des Katalysators eine deutliche Steigerung der Biegefestigkeit. Dieser Trend ist an den auf dem P11 hergestellten analogen Blends nicht zu beobachten. Dies kann damit zusammenhängen, dass die VZ im MC im Vergleich zum P11 deutlich größer ist und dem System so mehr Zeit zum Reagieren zur Verfügung steht. Somit kann mehr Copolymer ausgebildet werden. Bei den P11 Proben ist jedoch der zusätzliche Verarbeitungsschritt des Spritzgusses zu berücksichtigen sowie die dort auftretenden Scherungen, welche eine Schädigung im Material hervorrufen können. Zudem kann die zusätzliche VZ die Bildung von Verzweigungen fördern, was zu einer Versprödung führen kann. Durch den Einfluss des Katalysators, kann dieses Verhalten verstärkt werden. Die ermittelten Werte für das Biegemodul, die max. Biegespannung und die Bruchdehnung sind in Tabelle 6-25 zusammengefasst.

Tabelle 6-25: Ermittelte Kennwerte (Biegemodul E_f , Biegespannung σ_{fm} und Bruchdehnung ε_{fB}) aus den 3-Punkt-Biegeversuchen der reinen Materialien sowie der 80:20 Blends aus dem P11.

Blend	E_f / MPa	σ_{fm} / MPa	$\varepsilon_{f(B)} / \%$
PC-34	2200 ± 20	94,1 ± 0,5	> 15
PMMA-61	2860 ± 60	65 ± 4	2,3 ± 0,2
PC-34/PMMA-61	2447 ± 23	98,0 ± 0,4	> 15
PC-34 ^(OH) /PMMA-35 ^(GMA1)	2567 ± 17	104,4 ± 0,6	> 15
PC-34 ^(OH) /PMMA-60 ^(GMA1) + 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.	2581 ± 18	64 ± 14	2,6 ± 0,7
PC-34 ^(OH) /PMMA-60 ^(GMA8)	2519 ± 17	101,4 ± 0,7	> 15
PC-34 ^(OH) /PMMA-60 ^(GMA8) + 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.	2559 ± 9	101,5 ± 0,3	> 15

Zugversuche

Neben den Biegeversuchen wurden quasistatische Zugversuche an spritzgegossenen Zugstäben durchgeführt, um den Einfluss der Copolymerbildung bei der Reaktivextrusion und in Anwesenheit des Katalysators zu untersuchen. In Abbildung 6-28 sind repräsentative Spannungs-Dehnungs-Kurven von PC-34 und PMMA-61 sowie der 80:20 Blends aus dem P11 aufgetragen.

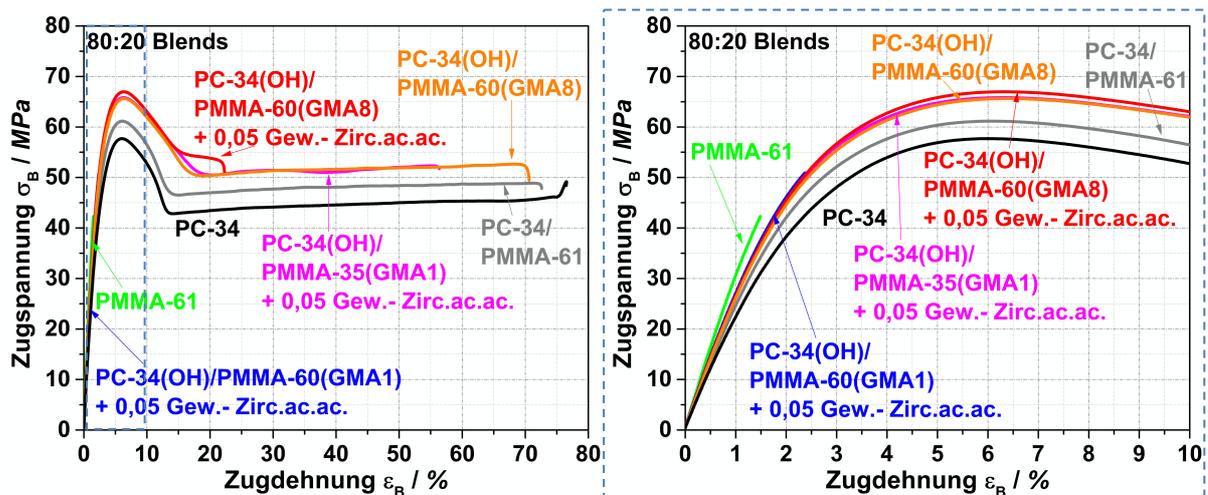


Abbildung 6-28: Repräsentative Spannungs-Dehnungs-Diagramme der quasistatischen Zugversuche der reinen Materialien sowie der 80:20 Blends aus dem P11.

PMMA-61 und PC-34 weisen das für diese Polymere typische Verhalten beim Zugversuch auf. PMMA-61 besitzt aufgrund seines spröden Verhaltens nur eine geringe elastische Verformung und reißt bereits bei einer sehr geringen Bruchdehnung (1,4 %). Aufgrund der Steifigkeit ist das E-Modul mit 3190 MPa deutlich höher als bei PC mit 2230 MPa. Nach dem Erreichen der Zugfestigkeit kommt es bei PC zu einem Abfall der Spannung und einem anschließenden langen Fließbereich bis zum Bruch. Die Zugfestigkeit liegt bei 58 MPa, die Bruchdehnung bei 78 %. Beim Blend der unmodifizierten Polymere PC-34/PMMA-61 80:20 wird das Zugmodul entsprechend der prozentuellen Zugabe des PMMA leicht erhöht. Es resultiert zudem eine geringere Verbesserung in der max. Zugspannung. Die Bruchdehnung bleibt im Rahmen des Fehlers unverändert. Alle Werte liegen jedoch im Bereich des reinen PC.

Bei Betrachtung der modifizierten, transparenten Blends zeigt sich in allen Fällen eine deutliche Steigerung des Zugmoduls. Dieses ist bei PC-34^(OH)/PMMA-60^(GMA1) mit 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. mit einem Wert von 2827 MPa am höchsten, gefolgt von PC-34^(OH)/PMMA-60^(GMA8) mit 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. (2717 MPa). Dieser Wert liegt zwar innerhalb des Wertebereichs der reinen Polymere, jedoch deutlich höher als der des unmodifizierten Blends. Die Zugfestigkeit wird bei allen Blends unabhängig vom GMA-Gehalt im modifizierten PMMA und vom Katalysator im Vergleich zum unmodifizierten Blend von 61 MPa auf 66-67 MPa erhöht. Beim PC-34^(OH)/PMMA-60^(GMA8) bleibt die Bruchdehnung (72 %) im Rahmen der Standardabweichung gegenüber dem konventionellen Blend unverändert. Das PC-34^(OH)/PMMA-35^(GMA1) hat eine geringere Bruchdehnung (58 %), was an dem geringeren

M_w des PMMA-35^(GMA1) liegt. Auffällig ist, dass bei dem Blend mit Katalysator die Bruchdehnung stark reduziert wird. Beim PC-34^(OH)/PMMA-60^(GMA8) sinkt die Bruchdehnung von 72 % auf 21 %. Durch die Copolymerbildung wird eine feinere Morphologie und eine bessere Anbindung an der Grenzfläche erzeugt, was die Mechanik verbessert. Jedoch kann durch eine mögliche Vernetzung (begünstigt durch den Katalysator) eine Versprödung des Materials auftreten. Zudem spielt eventuell eine nicht optimale Verteilung des Katalysators eine Rolle, wodurch Fehlstellen ausgebildet werden können.

Die aus den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen ermittelten Mittelwerte mit Standardabweichung des Zugmoduls, der max. Zugspannung und der Bruchdehnung sind in Tabelle 6-26 aufgelistet.

Tabelle 6-26: Ermittelte Kennwerte (Zugmodul E , Zugspannung σ_m und Bruchdehnung ε_B) aus den quasistatischen Zugversuchen der reinen Materialien sowie der 80:20 Blends aus dem P11.

Blend	E / MPa	σ_m / MPa	$\varepsilon_B / \%$
PC-34	2230 ± 33	58,1 ± 0,1	78 ± 2
PMMA-61	3190 ± 43	40,9 ± 1,0	1,4 ± 0,2
PC-34/PMMA-61	2586 ± 50	61,1 ± 0,1	76 ± 13
PC-34 ^(OH) /PMMA-35 ^(GMA1)	2768 ± 22	65,7 ± 0,3	58 ± 12
PC-34 ^(OH) /PMMA-60 ^(GMA1) + 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.	2827 ± 19	48 ± 3	2,2 ± 0,2
PC-34 ^(OH) /PMMA-60 ^(GMA8)	2717 ± 28	65,8 ± 0,2	72 ± 9
PC-34 ^(OH) /PMMA-60 ^(GMA8) + 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.	2797 ± 15	67,0 ± 0,2	21 ± 3

Härte/Kratzfestigkeit

Im Vergleich zu PMMA weist PC eine deutlich schlechtere Kratzfestigkeit auf. Im Folgenden soll nun untersucht werden, ob die kompatibilisierten, transparenten Blends eine Verbesserung im Vergleich zum reinen PC und eventuell auch zum unmodifizierten opaken Blend aufweisen. Hierzu wird der Erichsen Kratzfestigkeitstest (Bleistifhärte) durchgeführt. Die entsprechenden Messwerte sind in Tabelle 6-27 dargestellt.

Tabelle 6-27: Ergebnisse der Härte-Messungen.

Material	Bleistifthärte
PC-34	F
PMMA-61	4H
PC-34/PMMA-61	2H
PC-34 ^(OH) /PMMA-35 ^(GMA1)	2H
PC-34 ^(OH) /PMMA-60 ^(GMA1) + 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.	3H
PC-34 ^(OH) /PMMA-60 ^(GMA8)	3H
PC-34 ^(OH) /PMMA-60 ^(GMA8) + 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.	3H

PC-34 weist mit einem Wert von F im Vergleich zu PMMA-61 mit 4H eine deutlich schlechtere Kratzfestigkeit auf. Durch das Blenden mit 20 % PMMA-61 kann der Wert unter Verlust der Transparenz auf 2H gesteigert werden. Durch die Reaktivextrusion der modifizierten PC- und PMMA-Materialien kann die Kratzfestigkeit nochmals erhöht werden. Je nach GMA-Gehalt und M_w des modifizierten PMMA liegen die Härtewerte zwischen 2H und 3H. Die leichte Steigerung kann zum einen durch eine Copolymerbildung erzielt werden, wodurch es zu einer teilweisen Vernetzung kommt, was wiederum die Härte erhöhen kann. Ein weiterer Faktor ist der Einfluss der Morphologie auf die Härte, was in der Literatur bereits vereinzelt gezeigt wurde [210,211]. Durch die Änderung einer groben zu einer diffusen und sehr feinen tröpfchenförmigen Verteilung des PMMA im PC, kann eine Erhöhung der Kratzfestigkeit erzielt werden.

6.4.4 Zusammenfassung Kapitel 6.4

In diesem Kapitel wurden die erzielten Ergebnisse auf der Grundlage gewonnener Erkenntnisse aus den Versuchen im diskontinuierliche Extrusionsprozess (MC) auf eine kontinuierliche Reaktivextrusion (P11) übertragen. Dabei wurde der Einfluss der Modifizierung von PC und PMMA in Ab- und Anwesenheit eines Katalysators auf optische, mechanische und verarbeitungsrelevante Eigenschaften sowie die Kratzfestigkeit hin analysiert. Es konnte gezeigt werden, dass auch mittels der kontinuierlichen Reaktivextrusion bei kurzen VZ im Bereich 90 s durch Reaktivmodifizierung der Polymerkomponenten und Katalysatorzugabe ein transparentes PC/PMMA-Blend erzielt werden kann. Dies ist abhängig vom M_w , der EP-Konzentration und dem Vorhandensein eines Katalysators. Bei geeigneten Konzentrationsverhältnissen resultiert während der Reaktivextrusion eine Copolymerbildung. Bei ausreichender Menge an Copolymer bewirkt dieses eine Stabilisierung der feindispersierten Phasenmorphologie und trägt damit maßgeblich neben dem bereits bekannten Brechungsindexgradienten zur Transparenz bei. Durch die Reaktivextrusion konnten die mechanischen Eigenschaften unter Zug- und Biegebeanspruchung verglichen zum reinen PC und zum unmodifizierten Blend gesteigert werden. Des Weiteren konnte die schlechte Kratzfestigkeit des PC im Blend unter Erhalt der Transparenz durch die Copolymerbildung während der Reaktivextrusion verbessert werden. Teile der Ergebnisse aus Kapitel 6.4 sind in dem Paper „Transparent PC/PMMA blends with enhanced mechanical properties via reactive compounding of functionalized polymers“ veröffentlicht [208].

7 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Erarbeitung eines wissenschaftlichen und technischen Grundverständnisses für die Herstellung transparenter PC/PMMA-Blends. Dies sollte bestmöglich unter Beibehalt oder Verbesserung der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu einem unmodifizierten PC/PMMA-Blendsystem oder reinem PC erfolgen. Als Kompatibilisierungsstrategie diente die in-situ Herstellung von Copolymeren während der Reaktivextrusion. Hierzu wurde ein mit pOH-Gruppen modifiziertes PC und ein mit GMA-Gruppen modifiziertes PMMA in An- und Abwesenheit eines Katalysators mittels Reaktivextrusion sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich verarbeitet und auf optische, morphologische und mechanische Eigenschaften hin untersucht. Durch die diskontinuierliche Verarbeitung sollte überprüft werden, ob eine Kompatibilisierung industriell realisierbar ist. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden vorab grundlegende Kenntnisse bezüglich der Mischbarkeit von PC und PMMA sowie der Reaktivität verschiedenerer Funktionalitäten in Ab- und Anwesenheit von Katalysatoren unter Verarbeitungsbedingungen von PC in der Schmelze erlangt.

Zusammenfassend lassen sich folgende wissenschaftlichen und technischen Ergebnisse aus dieser Arbeit ziehen:

- Kapitel 6.1:

Transparente 80:20 und 50:50 PC/PMMA-Blends lassen sich im unmodifizierten Zustand durch eine starke Reduktion des M_w des PMMA erzielen. Dieses M_w muss im Bereich um ≤ 15.000 g/mol liegen. Aufgrund der besseren Mischbarkeit des niedermolekularen PMMA im PC kann ein transparentes Blend mit einem PC selbst mit hohem M_w erreicht werden. Umgekehrt ist bei einem geringeren PC- M_w auch ein geringeres PMMA- M_w für Transparenz nötig. Dies führt jedoch zu Blends mit schlechten mechanischen Eigenschaften. Alle unmodifizierten, transparenten PC/PMMA-Blends sind einphasig und weisen nur eine T_g auf. Bei bestimmten Zusammensetzungen und M_w der Blendpartner kann ein opakes Blend mit ebenfalls nur einer T_g erreicht werden. Allerdings ist hier eine zweiphasige, grobe Morphologie zu beobachten.

- Kapitel 6.2:

Reaktive Modelluntersuchungen von GMA-haltigen SAN- und PMMA-Polymeren mit Modellschubstoffen, enthaltend unterschiedliche funktionelle Gruppen (im 1:1-stöchiometrisches Verhältnis), zeigten, dass ohne Katalysator die folgende Reihenfolge der Reaktivität mit EP-Gruppen unter Verarbeitungsbedingungen in der Schmelze (260 °C) zu beobachten ist: aOH (prim., sek. Und tert.) < pOH < aCOOH < pCOOH. Um die Reaktivität der pOH-Gruppen zu erhöhen, wurden verschiedene Katalysatoren getestet und auf Wirksamkeit, sowohl bei der gewünschten Reaktion als auch bei möglichen Nebenreaktionen, untersucht. Zirc.ac.ac. stellte sich als der beste Katalysator heraus. Dieser führte im MC während der Compoundierung zu einem deutlich steileren und stärkeren Anstieg in der Kraft. Ein spezifischer Vorteil des Zirc.ac.ac. gegenüber anderen Katalysatoren ist, dass dieser nur in sehr geringfügigem Maße zu unerwünschten Nebenreaktionen und nur einem sehr geringen Abbau des M_w der Ausgangspolymere führt.

- Kapitel 6.3:

Durch die Modifizierung sowohl von PC mit pOH-Gruppen als auch von PMMA mit GMA-Gruppen konnten transparente PC/PMMA-Blends mit Verweilzeiten (VZ) von unter 2 min im MC erzielt werden. Dies kann auf die Reaktion der Gruppen miteinander und das somit gebildete Copolymer zurückgeführt werden. Der Nachweis des Copolymers konnte mittels IR und NMR erbracht werden. Das Erreichen transparenter Blends ist jedoch von einer Vielzahl von Parametern abhängig: Blendzusammensetzung, pOH-Menge, GMA-Menge, Katalysatorzugabe (0,05 Gew.-%) sowie VZ. Entgegen der Vermutung konnten transparente Blends mit einer feinen tröpfchenförmigen (zweiphasigen) Morphologie hergestellt werden. Der Grund hierfür ist, dass durch das Copolymer in der Grenzflächenschicht wahrscheinlich ein kontinuierlicher Brechungsindexgradient ausgebildet wird. Somit wird das Licht an der Grenzfläche nicht gestreut und die Probe erscheint transparent (Mottenaugeneffekt). Jedoch kann zu viel Copolymerbildung bei hohem GMA-Gehalt im PMMA und einer damit auftretenden Vernetzung, zu einer Reduktion der Transmission der zuvor transparenten Blends führen. Erste mechanische Untersuchungen mittels 3-Punkt-Biegeversuchen der transparenten Blends, verglichen mit dem unmodifizierten Blendsystem, zeigten in 80:20 Zusammensetzungen und unter Erhalt der Zähigkeit (Biegedehnung > 10 %) eine Steigerung der Biegefestigkeit σ_{fm} von 96 MPa für das opake

PC-46/PMMA-61 auf 128 MPa für das transparente PC-41^(OH)/PMMA-60^(GMA8) mit 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. Bei der Zusammensetzung von 50:50 konnte im Vergleich zum unmodifizierten Blendsystem (Biegedehnung von 5,9 %) die Zähigkeit erhalten (Biegedehnung > 10 %) und die Biegefestigkeit von 102 MPa auf 122 MPa gesteigert werden.

- Kapitel 6.4:

Die Übertragung der Versuche aus dem MC auf einen kontinuierlichen Extrusionsprozess war erfolgreich. Transparente Blends konnten bei passender Wahl von GMA- und pOH-Menge sowie in Anwesenheit des Katalysators auch bei VZ von unter 90 s erzielt werden. Die Transparenz der Compounds konnte auch nach dem Spritzguss und Heißpressen erhalten werden. Hierbei war bei längerer Pressdauer zu beobachten, dass die Morphologiestabilität abhängig von der Menge an Copolymer ist. Blends mit einer höheren GMA-Menge, insbesondere solche, die in Anwesenheit von Zirc.ac.ac. als Katalysator hergestellt wurden, zeigten auch bei längerer Pressdauer eine Transparenz. Die mechanische Charakterisierung ergab bei den Biegeversuchen eine Steigerung im Biegemodul von 2447 MPa auf 2581 MPa sowie eine verbesserte Biegefestigkeit von 104 MPa verglichen zu 98 MPa beim unmodifizierten Blend. Eine Verbesserung des Zugmoduls von 2586 MPa auf 2827 MPa sowie einer Steigerung der Zugfestigkeit von 61 MPa auf 67 MPa konnte erzielt werden. Jedoch variierte die Bruchdehnung je nach Compound teils stark. Eine Verbesserung der Kratzfestigkeit konnte ebenfalls beobachtet werden.

In Abbildung 7-1 sind nochmals die übergeordneten und erreichten Ziele dieser Arbeit graphisch, zusammen mit einer Bewertung, ob das Ziel erreicht wurde, dargestellt.

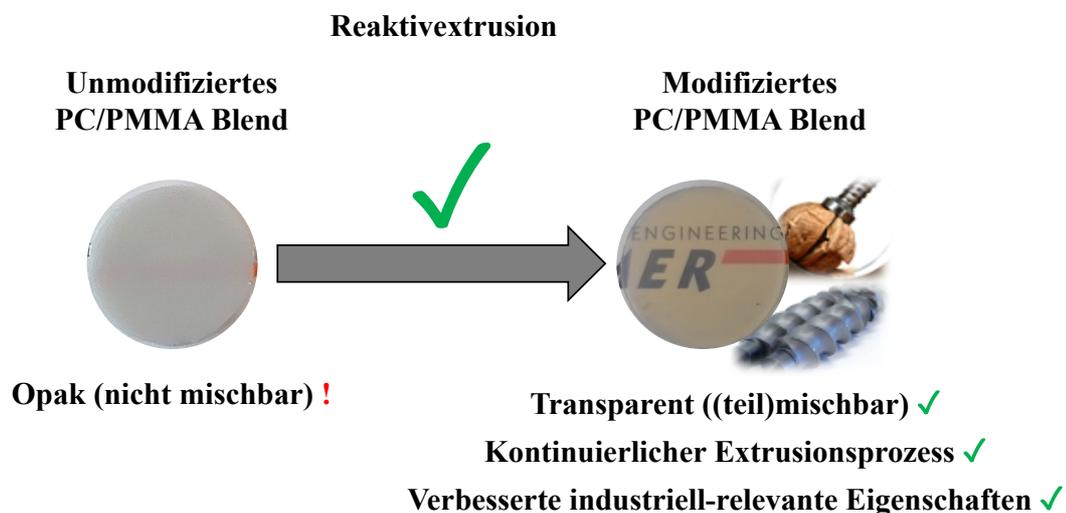


Abbildung 7-1: Grafische Darstellung Ziele dieser Arbeit.

8 Summary

The aim of the present work was to develop a basic scientific and technical understanding of the production of transparent PC/PMMA blends. This should be done in the best possible way while maintaining or improving the mechanical properties compared to an unmodified PC/PMMA blend system or pure PC. The in-situ preparation of copolymers during reactive extrusion served as a compatibilization strategy. For this purpose, PC modified with pOH groups and PMMA modified with GMA groups were processed both discontinuously and continuously in the presence and absence of a catalyst by means of reactive extrusion and investigated for optical, morphological, and mechanical properties. The aim of the discontinuous processing was to determine whether compatibility could be achieved on an industrial scale. To achieve this goal, basic knowledge was obtained in advance regarding the miscibility of PC and PMMA and the reactivity of various functionalities in the absence and presence of catalysts under processing conditions of PC in the melt.

In summary the following scientific and technical results can be drawn from this work:

- Chapter 6.1:

Transparent 80:20 and 50:50 PC/PMMA blends can be obtained in the unmodified state by a strong reduction of the M_w of the PMMA. This M_w is in the range around $\leq 15,000$ g/mol. Due to the better miscibility of the low molecular weight PMMA in the PC, a transparent blend can be achieved with PC with even a high M_w . Conversely, a lower PC M_w also requires a lower PMMA- M_w . However, this leads to blends with poor mechanical properties. All unmodified transparent PC/PMMA-blends are single phase and have only one T_g . With certain compositions and M_w of the blend partners, an opaque blend with only one T_g can also be achieved. However, a two-phase, coarse morphology can be observed here.

- Chapter 6.2:

Model studies of GMA containing SAN and PMMA polymers with low molecular weight substances with different functional groups with EP groups (in 1:1 stoichiometric ratio) showed that without catalyst the following order of reactivity with EP groups is observed under processing conditions in the melt (260 °C): aOH (prim., sec. and tert.) < pOH < aCOOH < pCOOH. To increase the reactivity of the pOH groups, different catalysts were tested and evaluated for effectiveness, both in the desired reaction and in possible side reactions. Zirc.ac.ac. turned out to be the best catalyst. This resulted in a significantly steeper and stronger increase in force in the MC during compounding. A specific advantage of Zirc.ac.ac. over other catalysts is that it leads to undesirable side reactions and, in particular, degradation of the Mw of the starting polymers only to a very minor extent.

- Chapter 6.3:

By modifying both PC with pOH-groups and PMMA with GMA-groups, transparent PC/PMMA blends with residence times of less than 2 min in MC could be obtained. This can be attributed to the reaction of the groups with each other, and the copolymer thus formed. The evidence of a copolymer was detected by IR and NMR. However, the achievement of transparent blends depends on several parameters: Blend composition, pOH amount, GMA amount, catalyst addition (0.05 wt%), and the VZ. Surprisingly, transparent blends with a fine droplet (two-phase) morphology could be prepared. The reason for this is that a continuous refractive index gradient is likely to be formed by the copolymer in the interfacial layer. Thus, light is not scattered at the interface and the sample appears transparent (moth-eye effect). However, too much copolymer formation at high GMA content in PMMA, resulting in crosslinking, can lead to a reduction in the transmission of the previously transparent blends. First mechanical investigations by means of 3–point–bending tests of the transparent blends compared to the unmodified blend system showed in 80:20 compositions with preservation of toughness (flexural strain > 10%) an increase of the flexural strength σ_{fm} from 96 MPa for the opaque PC-46/PMMA-61 to 128 MPa for the transparent PC-41^(OH)/PMMA-60^(GMA8) with 0.05 wt.% Zirc.ac.ac. At the 50:50 composition, compared to the unmodified blend system (flexural strain of 5.9%), toughness was maintained (flexural strain > 10%) and flexural strength was increased from 102 MPa to 122 MPa.

- Chapter 6.4:

A successful transfer of the experiments from the MC to a continuous extrusion process could be carried out. Transparent blends could be obtained even at a residence time of less than 90 s with a suitable choice of GMA and pOH amount and in the presence of the catalyst. The transparency of the compounds was also maintained after injection molding and hot pressing. Here it was observed with longer pressing time that the morphology stability was dependent on the amount of copolymer. Blends with a higher amount of GMA, especially those prepared in the presence of Zirc.ac.ac. as catalyst, showed transparency even at longer pressing times. Mechanical characterization revealed an increase in flexural modulus from 2447 MPa to 2581 MPa in the flexural tests as well as an improved flexural strength of 104 MPa compared to 98 MPa for the unmodified blend. An improvement in tensile modulus from 2586 MPa to 2827 MPa and an increase in max. tensile stress from 61 MPa to 67 MPa was obtained. However, the elongation at break showed some scattering depending on the compound. An improvement in scratch resistance was also observed.

In figure 8-1 the achieved goals of this work are summarized graphically.

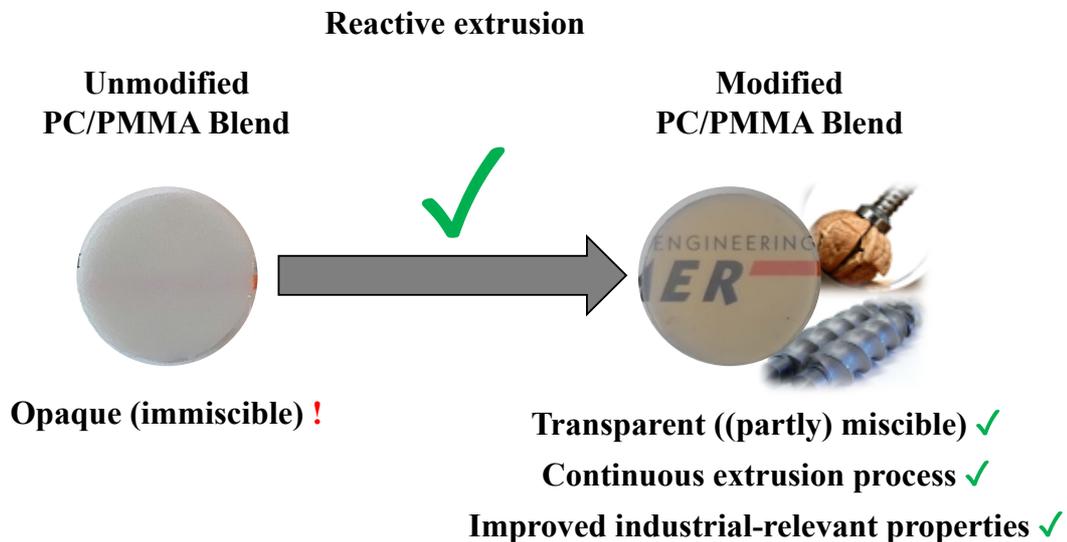


Figure 8-1: Graphical illustration of the goals of this work.

9 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Reaktivextrusion von pOH-modifiziertem PC mit GMA-modifiziertem PMMA unter Verwendung eines passenden Katalysators oder entsprechend hoher Mengen an GMA (8 Gew.-%) zum Erzielen transparenter Blends in einem kontinuierlichen Prozess umsetzbar ist. Somit ist diese Methode industriell von Interesse, weshalb weiter geforscht werden sollte. Bezüglich der industriellen Umsetzung muss an der optimalen Konzentration von pOH- und GMA-Gruppen der Ausgangspolymere gearbeitet werden. Insbesondere der Einfluss des GMA-Gehalts im PMMA ist genauer zu betrachten. Durch die Anpassung der pOH- und EP-Konzentration kann eine Vernetzung minimiert oder gar ganz verhindert werden. Hierzu wurden bereits erste Versuche im MC mit einem PMMA^(GMA4) durchgeführt. Es konnte bereits ohne Katalysator ein transparentes Blend erzielt werden (Abbildung 9-1). Der Kraftanstieg war verglichen mit dem PMMA^(GMA8) deutlich geringer.



Abbildung 9-1: 80:20 Blend aus PC-41^(OH) mit PMMA-60^(GMA4).

Wie bereits in den Modelluntersuchungen gezeigt, sind COOH-Gruppen unter Verarbeitungsbedingungen von PC auch ohne Katalysator deutlich reaktiver. Dies bietet mutmaßlich den Vorteil ohne Einsatz eines Katalysators arbeiten zu können, sowie die Konzentrationen reaktiver Endgruppen von COOH einerseits und EP-Gruppen andererseits, deutlich zu reduzieren. Somit würde eine mögliche Vernetzung des gebildeten Copolymers nochmals deutlich reduziert werden können. Allerdings ist die Funktionalisierung von PC mit COOH technisch aufwändig [136,137]. Bevor dieser Weg aus industrieller Sicht sinnvoll beschrritten werden kann, müsste insofern zunächst ein optimiertes Verfahren zur wirtschaftlichen Herstellung von COOH-funktionalisiertem PC entwickelt werden.

Es hat sich gezeigt, dass eine längere VZ während der Extrusion von Vorteil ist um ausreichend Copolymer bilden zu können. Jedoch kann sich eine zu große Menge wiederum negativ auf die Mischbarkeit und Transparenz auswirken. Um eine Überreaktion zu vermeiden, können neben der Wahl der optimalen Menge an pOH und EP, die Reaktivextrusion und der Spritzguss zu einem Prozess zusammengeführt werden, dem sogenannten Reaktivspritzguss. In diesem

Prozess erfolgt während der VZ der aufgeschmolzenen Polymermischung in der Förderschnecke eine Reaktion der Polymere. Es lassen sich im Spritzguss je nach Wahl der Parameter VZ von ca. 2-4 min erreichen, was laut den erzielten Ergebnissen eine optimale VZ ist, um entsprechende Mengen an Copolymer, wie sie zur Erzielung transparenter Blends erforderlich sind, herstellen zu können. Erste Reaktivspritzgussversuche von 80:20 Blends aus PC-34^(OH) mit PMMA-60^(GMA4) in Ab- und Anwesenheit von 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac. zeigten, dass die VZ sowie eine geringe Scherung während des Spritzgusses ausreichen, um die nötige Menge an Copolymer für eine Kompatibilisierung und zur Erzielung von Transparenz zu erzeugen (Abbildung 9-2).

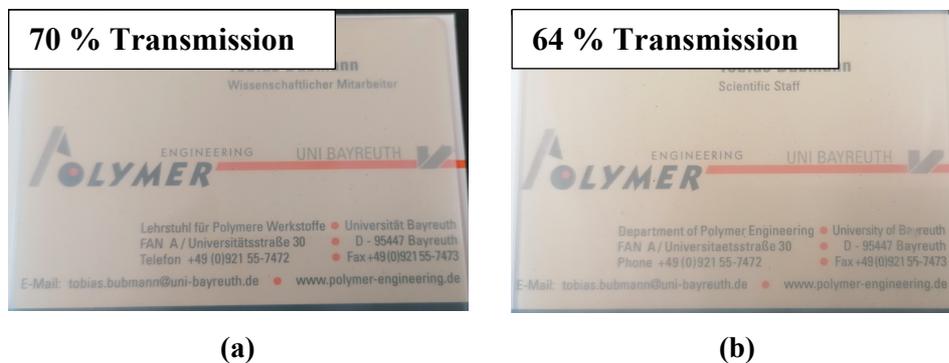


Abbildung 9-2: 1 mm dicke Platten aus dem Reaktivspritzguss der 80:20 Blends aus PC-34^(OH) mit PMMA-60^(GMA4) in (a) An- und (b) Abwesenheit 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.

10 Anhang

Anhang 1: Optische Eigenschaften

Optische Eigenschaften der **80:20** Blends von PC-46 und PC-41^(OH) mit PMMA-61 in An- und Abwesenheit von 0,05 Zirc.ac.ac.

Blend	PC-46/ PMMA-61	PC-46/ PMMA-61 + 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.	PC-41 ^(OH) / PMMA-61	PC-41 ^(OH) / PMMA-61 + 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.
Optik				
Transmission / %	19	17	27	23

Optische Eigenschaften der **50:50** Blends von PC-46 und PC-41^(OH) mit PMMA-61 in An- und Abwesenheit von 0,05 Zirc.ac.ac.

Blend	PC-46/ PMMA-61	PC-46/ PMMA-61 + 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.	PC-41 ^(OH) / PMMA-61	PC-41 ^(OH) / PMMA-61 + 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac.
Optik				
Transmission / %	28	29	21	28

Anhang 2: Optische Eigenschaften

Optische Eigenschaften der **80:20** Blends von PC-46 mit PMMA-60^(GMA1), PMMA-35^(GMA1) und PMMA-60^(GMA8).

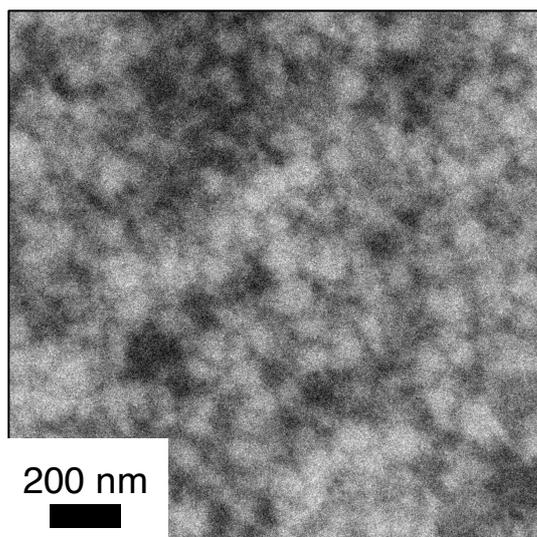
Blend	PC-46/ PMMA-61	PC-46/ PMMA-60 ^(GMA1)	PC-46/ PMMA-35 ^(GMA1)	PC-46/ PMMA-60 ^(GMA8)
Optik				
Transmission / %	19	17	17	18

Optische Eigenschaften der **50:50** Blends von PC-46 mit PMMA-60^(GMA1), PMMA-35^(GMA1) und PMMA-60^(GMA8).

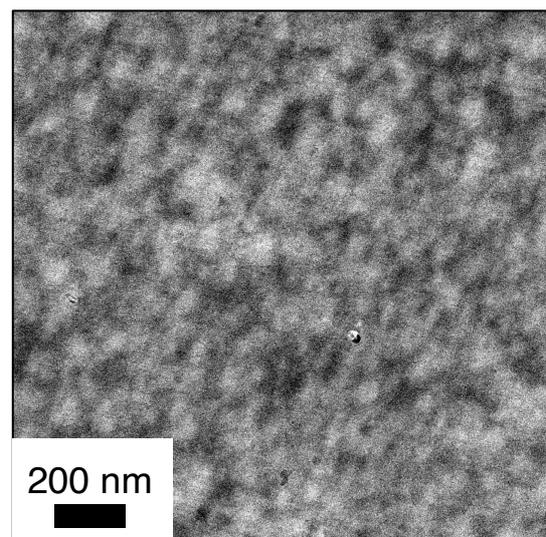
Blend	PC-46/ PMMA-61	PC-46/ PMMA-60 ^(GMA1)	PC-46/ PMMA-35 ^(GMA1)	PC-46/ PMMA-60 ^(GMA8)
Optik				
Transmission / %	28	25	28	21

Anhang 3: TEM-Bilder

TEM-Bilder des 80:20 Blend PC-41^(OH)/PMMA-60^(GMA8) einer 1 mm dicken Probe oberflächennah (a) und oberflächenfern (b) (ca. in der Mitte der Probe).



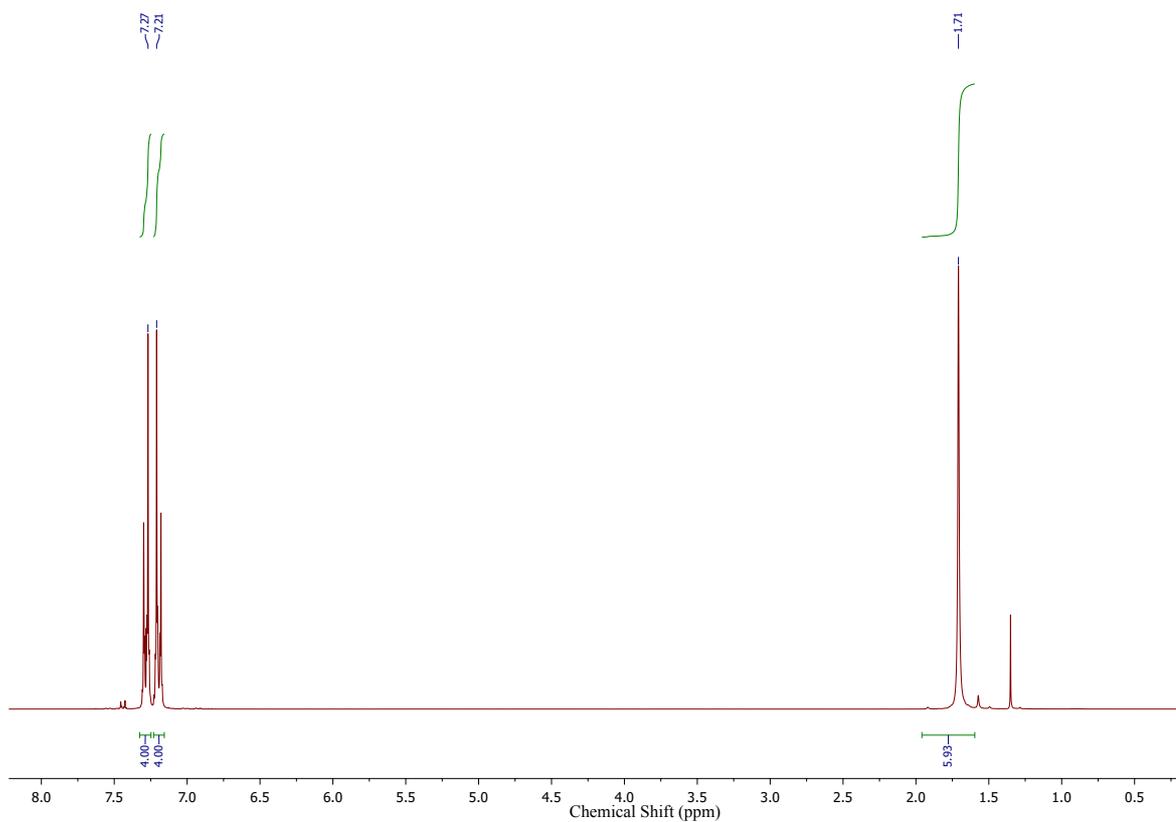
(a)



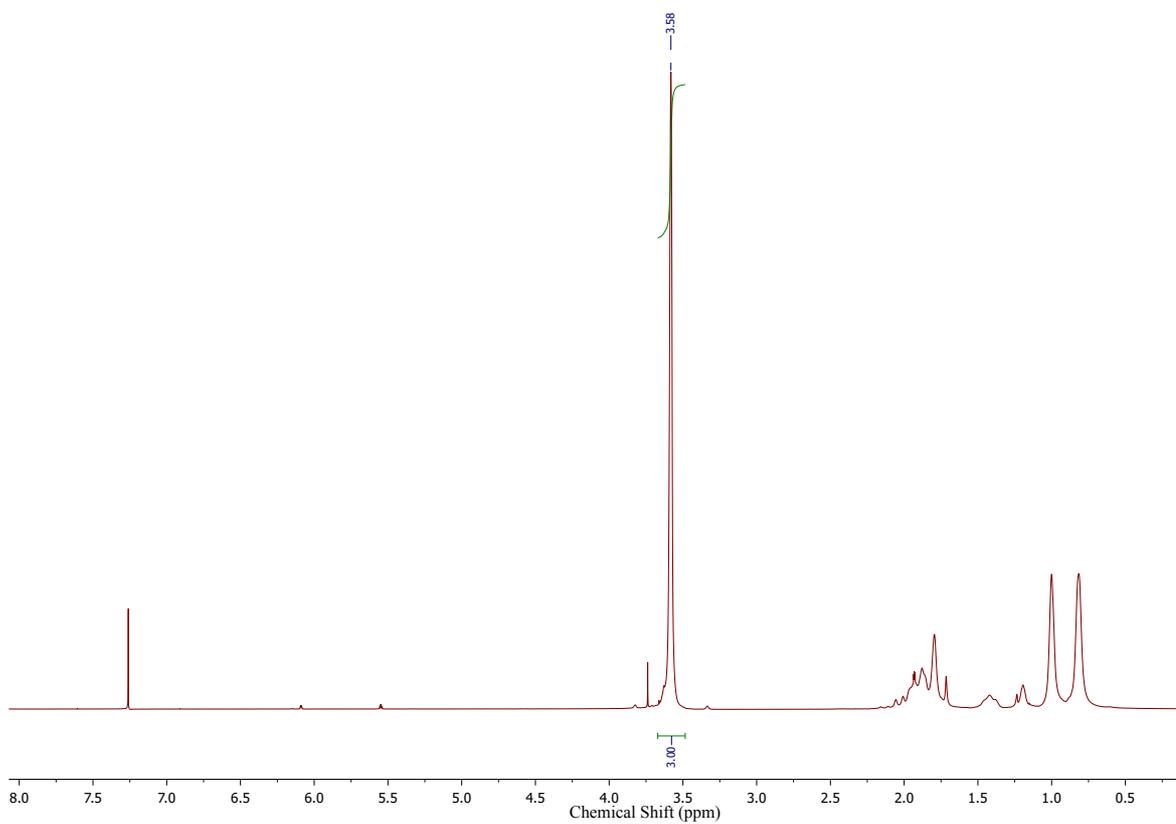
(b)

Anhang 4: ¹H-NMR-Spektren

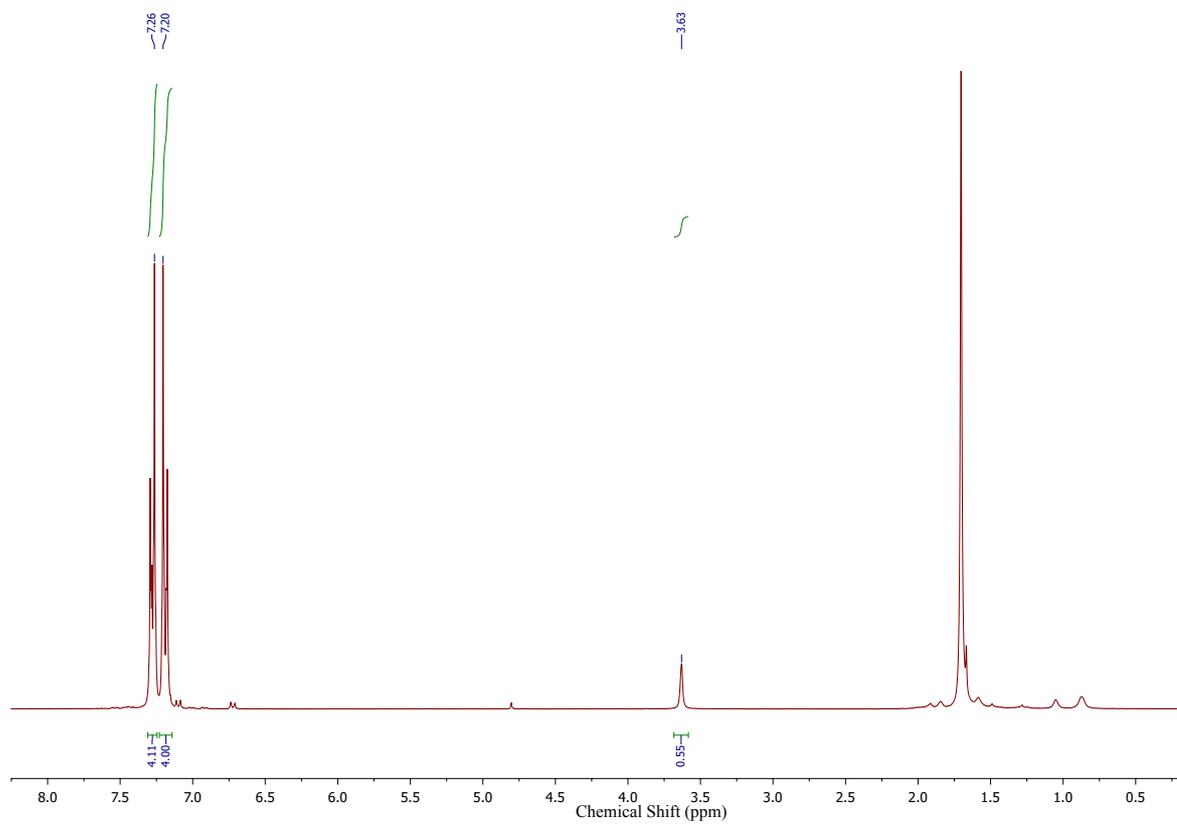
¹H-NMR-Spektren der reinen Materialien PC-34 (a) und PMMA-61 (b) sowie der acetonunlöslichen Anteile der 80:20 Blends PC-34^(OH)/PMMA-60^(GMA1) (c) und PC-34^(OH)/PMMA-60^(GMA8) (d) hergestellt mit 0,05 Gew.-% Zirc.ac.ac., des PC-34^(OH)/PMMA-60^(GMA8) ohne Katalysator (e) sowie des reinen PC-34/PMMA-61 80:20 Blends (f) als Referenz.



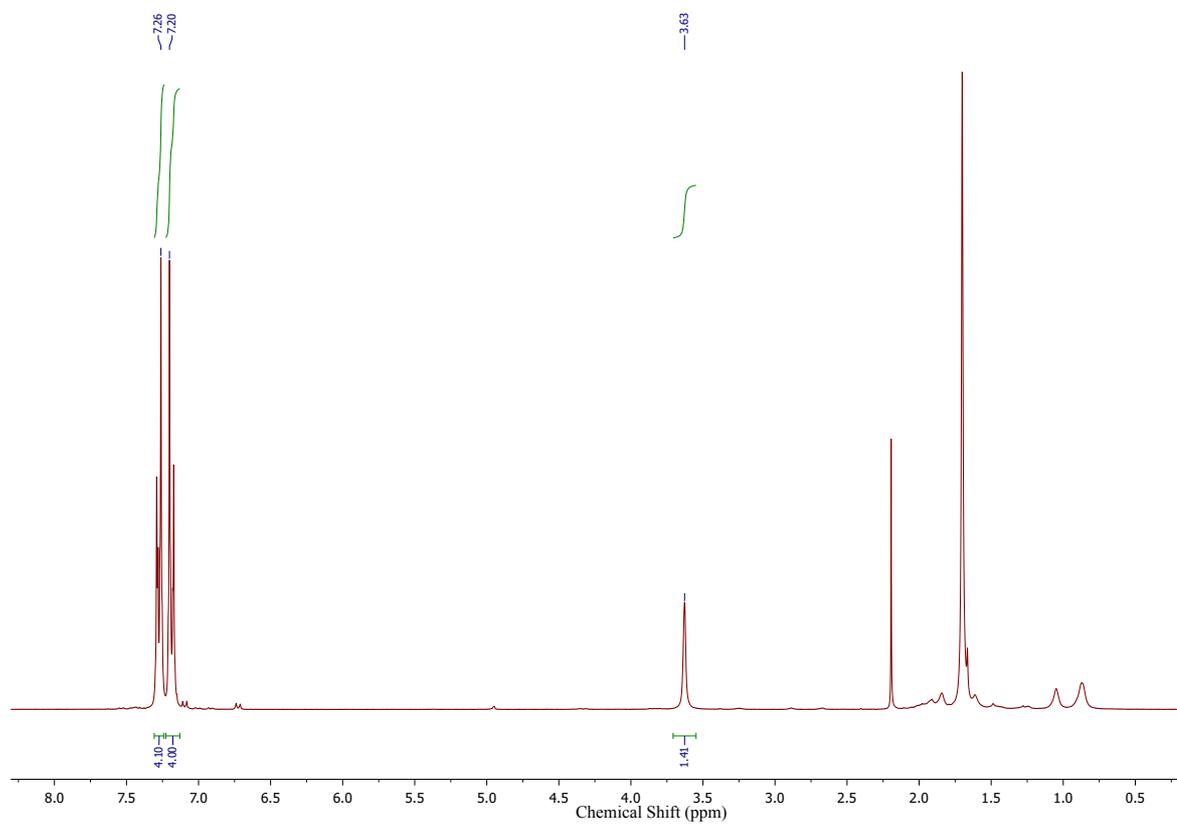
(a)



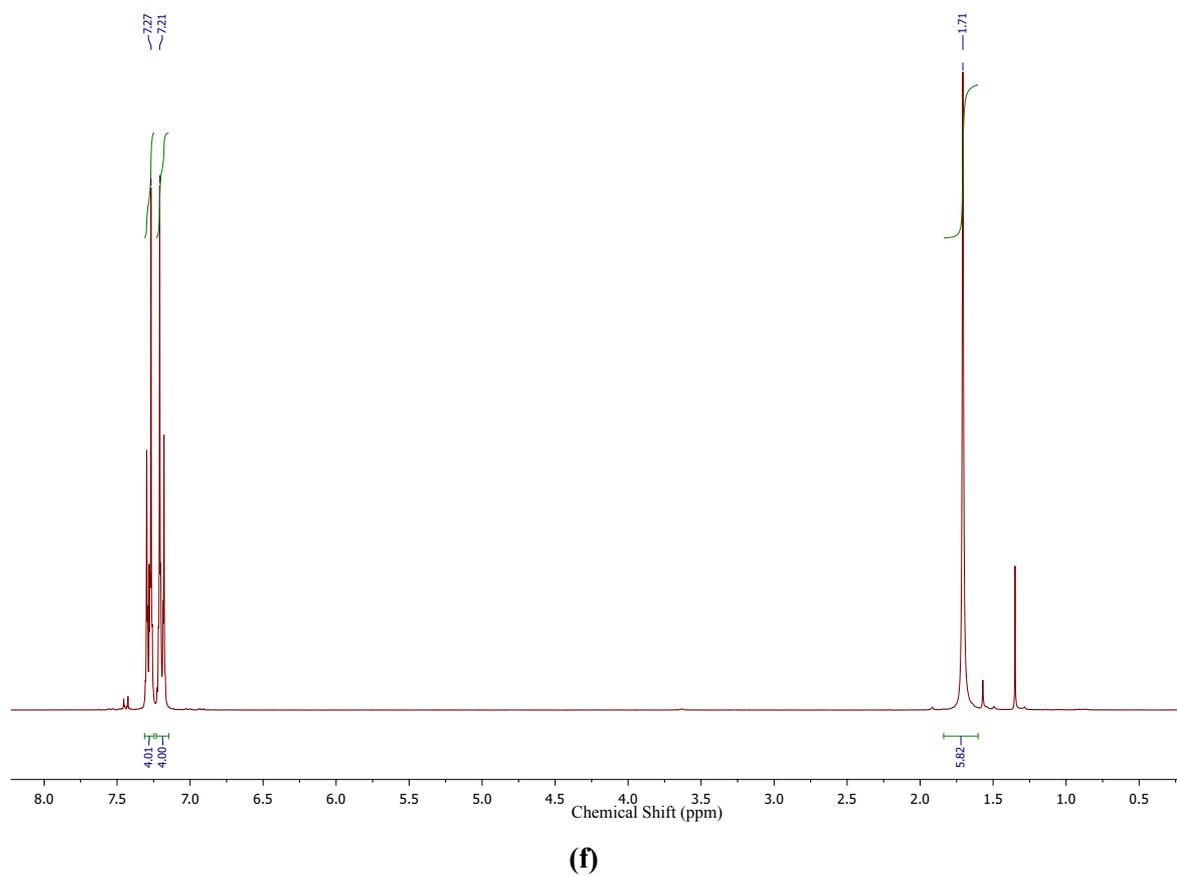
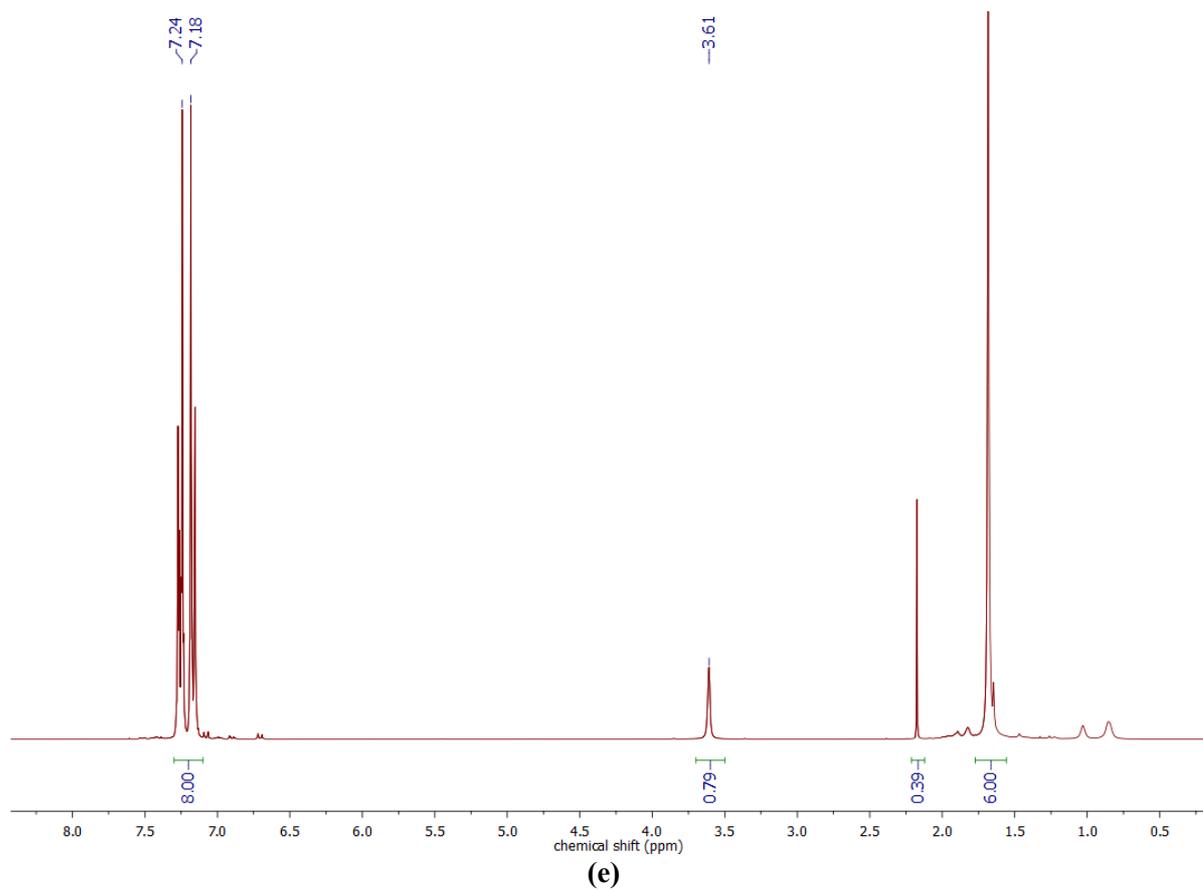
(b)



(c)



(d)



11 Literaturverzeichnis

- [1] L.M. Robeson, Applications of polymer blends: Emphasis on recent advances, *Polym. Eng. Sci.* 24 (1984) 587–597. doi:10.1002/pen.760240810.
- [2] L.M. Robeson, Polymer Blends: A Comprehensive Review, Carl Hanser Verlag, 2007, ISBN:978-3-446-22569-5.
- [3] L. Robeson, Historical Perspective of Advances in the Science and Technology of Polymer Blends, *Polymers (Basel)*. 6 (2014) 1251–1265. doi:10.3390/polym6051251.
- [4] L.A. Utracki, C.A. Wilkie, Polymer Blends Handbook, in: Vol.2 (Ed.), Springer Ref., Springer, 2014.
- [5] K.R. Sharma, Polymer Thermodynamics: Blends, Copolymers and Reversible Polymerization, CRC Press, 2011, ISBN:978-4398-2634-3.
- [6] C. Koning, Strategies for compatibilization of polymer blends, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 707–757. doi:10.1016/S0079-6700(97)00054-3.
- [7] U. Sundararaj, C.W. Macosko, Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization, *Macromolecules*. 28 (1995) 2647–2657. doi:10.1021/ma00112a009.
- [8] Marketsandmarkets.com, "Polymer Blends and Alloys Market, 2015.
- [9] Polycarbonate Market By Type (Plates, Sheets, Film, Foil, Strip, and Others), By Grades, By Applications, And Segment Forecasts, 2016–2026, (2020). <https://www.reportsanddata.com/report-detail/polycarbonate-market>.
- [10] Global Polycarbonate Market To Reach USD 28.77 Billion By 2026, (2019). <https://www.globenewswire.com/news-release/2019/07/11/1881523/0/en/Global-Polycarbonate-Market-To-Reach-USD-28-77-Billion-By-2026-Reports-And-Data.html>.
- [11] Global Polymer Blends and Alloys Industry, (2019). <https://markets.businessinsider.com/news/stocks/global-polymer-blends-and-alloys->

industry-1028442811.

- [12] A.K. Singh, R. Prakash, D. Pandey, Reactive Compatibilization of Polycarbonate and Poly(methyl methacrylate) in the Presence of a Novel Transesterification Catalyst $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *J. Phys. Chem. B.* 115 (2011) 1601–1607. doi:10.1021/jp107897a.
- [13] T. Bubmann, A. Seidel, V. Altstädt, Transparent PC/PMMA Blends Via Reactive Compatibilization in a Twin-Screw Extruder, *Polymers (Basel)*. 11 (2019) 2070. doi:10.3390/polym11122070.
- [14] Y. Li, H. Shimizu, Fabrication of nanostructured polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blends with improved optical and mechanical properties by high-shear processing, *Polym. Eng. Sci.* 51 (2011) 1437–1445. doi:10.1002/pen.21879.
- [15] T. Sako, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, Surface localization of poly(methyl methacrylate) in a miscible blend with polycarbonate, *Polym. J.* 47 (2015) 576–579. doi:10.1038/pj.2015.37.
- [16] RÖHM, Kratzfest: PLEXIGLAS® zählt zu den Thermoplasten mit der höchsten Oberflächenhärte, (2021). <https://www.plexiglas.de/de/service/produktinfo/kratzfestigkeit>.
- [17] Covestro, CAMPUS® Datenblatt Makrolon® LED2245 - PC Covestro Deutschland AG, 2020.
- [18] Röhm, CAMPUS® Datenblatt PLEXIGLAS® 8N - PMMA Röhm GmbH, 2020.
- [19] L. Ibos, Y. Candau, S. Thomas, et al., Handbook of Multiphase Polymer Systems, in: Handb. Multiph. Polym. Syst., Vol.1, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2011.
- [20] S. Thomas, Y. Grohens, P. Jyotishkumar, Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces, Wiley- VCH, 2015, ISBN:978-3-527-33153-6.
- [21] T. Inoue, Morphology of Polymer Blends, in: Polym. Blends Handb., Springer Netherlands, Dordrecht, 2003: pp. 547–576. doi:10.1007/0-306-48244-4_8.
- [22] E. Eastwood, S. Viswanathan, C.P. O'Brien, et al., Methods to improve the properties of

- polymer mixtures: optimizing intermolecular interactions and compatibilization, *Polymer (Guildf)*. 46 (2005) 3957–3970. doi:10.1016/j.polymer.2005.02.073.
- [23] S. Datta, D.J. Lohse, Polymeric compatibilizers uses and benefits in polymer blends, Carl Hanser Verlag, 1996, ISBN:1-56990-194-5.
- [24] Paul J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, 1953, ISBN:978-0-8014-0134-3.
- [25] M.J. Folkes, P.S. Hope, Polymer blends and alloys, Springer, 1993, ISBN:978-94-010-4957-3.
- [26] P.J. Flory, W.R. Krigbaum, Thermodynamics of High Polymer Solutions, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2 (1951) 383–402. doi:10.1146/annurev.pc.02.100151.002123.
- [27] M.L. Huggins, Solutions of Long Chain Compounds, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 440. doi:10.1063/1.1750930.
- [28] N.P. Young, N.P. Balsara, Flory-Huggins Equation, in: *Encycl. Polym. Nanomater.*, 2015: pp. 777–782.
- [29] D.R. Paul, J.W. Barlow, A binary interaction model for miscibility of copolymers in blends, *Polymer (Guildf)*. 25 (1984) 487–494. doi:10.1016/0032-3861(84)90207-6.
- [30] M. Stamm, Polymer Surfaces and Interfaces, Springer, Berlin, Heidelberg, 2008, ISBN:978-3-540-73864-0. doi:10.1007/978-3-540-73865-7.
- [31] J.-H. Chun, K.-S. Maeng, K.S. Suh, Miscibility and synergistic effect of impact strength in polycarbonate/ABS blends, *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 5347–5352. doi:10.1007/BF01143232.
- [32] S.P. Mishra, B.L. Deopura, Modification of Poly(ethylene terephthalate) Fibre by Polymer Blending with Poly(butylene terephthalate) Fibre: Part I - Literature Review and Theoretical Predictions of Compatibility, *Indian J. Text. Res.* 11 (1986) 177–180.
- [33] S. Jiang, T. Huang, K. Wang, et al., A New Determination Method of the Solubility Parameter of Polymer Based on AIE, *Molecules*. 22 (2016) 54.

- doi:10.3390/molecules22010054.
- [34] D.R. Paul, *Polymer blends* (Vol. 1), Elsevier, **1978**, ISBN:0-12-546801-6.
- [35] S. Thomas, R. Shanks, S. Chandrasekharakurup, *Nanostructured Polymer Blends*, Elsevier, **2014**, ISBN:978-1-4557-3159-6.
- [36] A.K. Kulshreshtha, *Handbook of polymer blends and composites*, Smithers Rapra Publishing, **2002**, ISBN:1-85957-249-9.
- [37] J.-L. Chen, F.-C. Chang, Phase Separation Process in Poly(ϵ -caprolactone)–Epoxy Blends, *Macromolecules*. 32 (**1999**) 5348–5356. doi:10.1021/ma981819o.
- [38] H.W. Kammer, The phase behaviour of polymer blends - Effects of thermodynamics and rheology, *Acta Polym. Sin.* 42 (**1991**) 571–576. doi:10.1002/actp.1991.010421108.
- [39] T. Ougizawa, T. Inoue, H.W. Kammer, UCST and LCST behavior in polymer blends, *Macromolecules*. 18 (**1985**) 2089–2092. doi:10.1021/ma00152a052.
- [40] J.S. Chiou, J.W. Barlow, D.R. Paul, Miscibility of bisphenol-A polycarbonate with poly(methyl methacrylate), *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 25 (**1987**) 1459–1471. doi:10.1002/polb.1987.090250708.
- [41] P.I. Freeman, J.S. Rowlinson, Lower critical points in polymer solutions, *Polymer (Guildf)*. 1 (**1960**) 20–26. doi:10.1016/0032-3861(60)90004-5.
- [42] L.A. Utracki, Compatibilization of Polymer Blends, *Can. J. Chem. Eng.* 80 (**2002**) 1008–1016. doi:10.1002/cjce.5450800601.
- [43] P. Busch, R. Weidisch, Interfaces Between Incompatible Polymers, in: *Polym. Surfaces Interfaces*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2008**: pp. 161–182. doi:10.1007/978-3-540-73865-7_8.
- [44] D.F. Siqueira, D.W. Schubert, V. Erb, et al., Interface thickness of the incompatible polymer system PS/PnBMA as measured by neutron reflectometry and ellipsometry, *Colloid Polym. Sci.* 273 (**1995**) 1041–1048. doi:10.1007/BF00657671.

- [45] W.E. Baker, C.E. Scott, G.-H. Hu, et al., *Reactive Polymer Blending*, Hanser Munich, **2001**, ISBN:978-3-446-40174-7.
- [46] J. Kressler, N. Higashida, T. Inoue, et al., Study of polymer-polymer interfaces: a comparison of ellipsometric and TEM data of PMMA/polystyrene and PMMA/SAN systems, *Macromolecules*. 26 (**1993**) 2090–2094. doi:10.1021/ma00060a043.
- [47] D.R. Paul, Effects of polymer-polymer interactions in multiphase blends or alloys, *Macromol. Symp.* 78 (**1994**) 83–93. doi:10.1002/masy.19940780109.
- [48] A. Aji, L.A. Utracki, Interphase and compatibilization of polymer blends, *Polym. Eng. Sci.* 36 (**1996**) 1574–1585. doi:10.1002/pen.10554.
- [49] E. Helfand, Y. Tagami, Theory of the interface between immiscible polymers, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett.* 9 (**1971**) 741–746. doi:10.1002/pol.1971.110091006.
- [50] E. Helfand, Theory of the Interface between Immiscible Polymers. II, *J. Chem. Phys.* 56 (**1972**) 3592. doi:10.1063/1.1677735.
- [51] N.C. Liu, W.E. Baker, Reactive polymers for blend compatibilization, *Adv. Polym. Technol.* 11 (**1992**) 249–262. doi:10.1002/adv.1992.060110403.
- [52] R. AL Jones, Polymer interfaces and the molecular basis of adhesion, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2 (**1997**) 673–677. doi:10.1016/S1359-0286(97)80008-3.
- [53] J. V. Koleske, R.D. Lundberg, Lactone polymers. I. Glass transition temperature of poly- ϵ -caprolactone by means on compatible polymer mixtures, *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.* 7 (**1969**) 795–807. doi:10.1002/pol.1969.160070505.
- [54] M. Guessoum, N. Haddaoui, F. Fenouillot-Rimlinger, Effects of Reactive Extrusion and Interchange Catalyst on the Thermal Properties of Polycarbonate/Poly (Ethylene Terephthalate) System, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* 57 (**2008**) 657–674. doi:10.1080/00914030801891195.
- [55] S. Aid, A. Eddhahak, Z. Ortega, et al., Experimental study of the miscibility of ABS/PC polymer blends and investigation of the processing effect, *J. Appl. Polym. Sci.* 134

- (2017) 44975. doi:10.1002/app.44975.
- [56] R. Krache, I. Debah, Some Mechanical and Thermal Properties of PC/ABS Blends, *Mater. Sci. Appl.* 02 (2011) 404–410. doi:10.4236/msa.2011.25052.
- [57] M. Kryszewski, A. Galeski, E. Martuscelli, Polymer Blends: Volume 2: Processing, Morphology, and Properties, Springer Science & Business Media, 2013, ISBN:1489918310.
- [58] S.L. Rosen, Two-phase polymer systems, *Polym. Eng. Sci.* 7 (1967) 115–123. doi:10.1002/pen.760070210.
- [59] H.J. Biangardi, H. Sturm, G. Kustersitz, TRANSPARENTE POLYMERE MEHRPHASENSYSTEME, *Angew. Makromol. Chemie.* 183 (1990) 221–241. doi:10.1002/apmc.1990.051830112.
- [60] P. Viville, F. Biscarini, J.L. Brédas, et al., Scaling aspects of the kinetics of thermally induced phase separation in bisphenol a polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blends, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 7499–7507. doi:10.1021/jp001286x.
- [61] J.M. Saldanha, T. Kyu, Influence of solvent casting on evolution of phase morphology of PC/PMMA blends, *Macromolecules.* 20 (1987) 2840–2847. doi:10.1021/ma00177a033.
- [62] T. Kyu, J.M. Saldanha, Miscible blends of polycarbonate and polymethyl methacrylate, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 26 (1988) 33–40. doi:10.1002/pol.1988.140260105.
- [63] T. Kyu, J.M. Saldanha, Phase separation by spinodal decomposition in polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blends, *Macromolecules.* 21 (1988) 1021–1026. doi:10.1021/ma00182a030.
- [64] T. Kyu, D.-S. Lim, Immiscibility loop phase behavior of polycarbonate and poly(methyl methacrylate) blends, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Lett.* 27 (1989) 421–426. doi:10.1002/pol.1989.140271104.
- [65] T. Kyu, D.S. Lim, Phase decomposition in blends of polycarbonate and isotactic

- poly(methyl methacrylate), *Macromolecules*. 24 (1991) 3645–3650. doi:10.1021/ma00012a028.
- [66] M. Nishimoto, H. Keskkula, D.R. Paul, Role of slow phase separation in assessing the equilibrium phase behaviour of PC-PMMA blends, *Polymer (Guildf)*. 32 (1991) 272–278. doi:10.1016/0032-3861(91)90013-9.
- [67] C.K. Kim, D.R. Paul, Effects of polycarbonate molecular structure on the miscibility with other polymers, *Macromolecules*. 25 (1992) 3097–3105. doi:10.1021/ma00038a012.
- [68] T. Kyu, C.-C. Ko, D.-S. Lim, et al., Miscibility studies on blends of polycarbonate with syndiotactic polymethyl methacrylate, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 31 (1993) 1641–1648. doi:10.1002/polb.1993.090311120.
- [69] M. Rabeony, D.T. Hseih, R.T. Garner, et al., Nearly monodisperse spherical domain morphology in polycarbonate/poly(methylmethacrylate) blends following spinodal decomposition coupled with an interchange reaction, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 4505–4511. doi:10.1063/1.463894.
- [70] D. Debier, J. Devaux, R. Legras, Blends of bisphenol a polycarbonate and acrylic polymers. I. A chemical reaction mechanism, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 33 (1995) 407–414. doi:10.1002/pola.1995.080330308.
- [71] Z. G. Gardlund, No Title, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* (1982).
- [72] Z.G. GARDLUND, Properties and Morphology of Poly(methyl methacrylate)/Bisphenol A Polycarbonate Blends, *ACS Polym. Blends Compos. Multiph. Syst.* (1984) 129–148. doi:10.1021/ba-1984-0206.ch009.
- [73] W.N. Kim, C.M. Burns, Blends of polycarbonate and poly(methyl methacrylate) and the determination of the polymer-polymer interaction parameter of the two polymers, *Macromolecules*. 20 (1987) 1876–1882. doi:10.1021/ma00174a030.
- [74] J. Kolarik, F. Lednický, B. Pukanszky, et al., Blends of polycarbonate with poly(methyl methacrylate): Miscibility, phase continuity, and interfacial adhesion, *Polym. Eng. Sci.*

- 32 (1992) 886–893. doi:10.1002/pen.760321308.
- [75] A. Asano, K. Takegoshi, K. Hikichi, Inter-Polymer Interaction of Polymer Blend in Solution as Studied by NMR: Polycarbonate/Poly (methyl methacrylate)., *Polym. J.* 24 (1992) 473–477. doi:10.1295/polymj.24.473.
- [76] T. Kyu, D.-S. Lim, Tacticity Effects on Phase Behavior of Polycarbonate and Polymethyl Methacrylate Blends, *Chemtracts: Macromol. Chem.* 1 (1990) 37.
- [77] Michael A. Drzewinski, Polycarbonate-polymethyl methacrylate blends, EP0573109A2, **1993**.
- [78] R.P. Kambour, P.E. Gundlack, I.C.W. Wang, et al., No Title, *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Sci. Polym. Prepr.* 28 (1987).
- [79] N. Marin, B.D. Favis, Co-continuous morphology development in partially miscible PMMA/PC blends, *Polymer (Guildf).* 43 (2002) 4723–4731. doi:10.1016/S0032-3861(02)00280-X.
- [80] H. Shimizu, Y. Li, T. Imoto, et al., Resin melting and shearing method, resin molding processing method and resin products, US20080045657A1, **2008**.
- [81] Y. Shimizu, HiroshiLi, Method of melt kneading, extrudate, and transparent resin material, US8975336 B2, **2015**.
- [82] C. Harrets, S. Thomas, G. Groeninckx, Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems: Phase Morphology and Interfaces, CRC Press, **2006**, ISBN:978-0-8493-3734-5.
- [83] H. Li, U. Sundararaj, Morphology Development of Polymer Blends in Extruder: The Effects of Compatibilization and Rotation Rate, *Macromol. Chem. Phys.* 210 (2009) 852–863. doi:10.1002/macp.200800543.
- [84] H. Li, G.-H. Hu, The early stage of the morphology development of immiscible polymer blends during melt blending: Compatibilized vs. uncompatibilized blends, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 39 (2001) 601–610. doi:10.1002/1099-

- 0488(20010301)39:5<601::AID-POLB1034>3.0.CO;2-V.
- [85] C. SCOTT, Morphology development during the initial stages of polymer-polymer blending, *Polymer (Guildf)*. 36 (1995) 461–470. doi:10.1016/0032-3861(95)91554-K.
- [86] L.B. Canto, G.L. Mantovani, J.A. Covas, et al., Phase morphology development during processing of compatibilized and uncompatibilized PBT/ABS blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 104 (2007) 102–110. doi:10.1002/app.24518.
- [87] C.C. Chen, J.L. White, Compatibilizing agents in polymer blends: Interfacial tension, phase morphology, and mechanical properties, *Polym. Eng. Sci.* 33 (1993) 923–930. doi:10.1002/pen.760331409.
- [88] C.W. Macosko, Morphology development and control in immiscible polymer blends, *Macromol. Symp.* 149 (2000) 171–184. doi:10.1002/1521-3900(200001)149:1<171::AID-MASY171>3.0.CO;2-8.
- [89] H. Ruckdäschel, Micro- and nanostructured polymer blends – Processing, properties and foaming behaviour, Bayreuth, 2008.
- [90] M. Heindl, Einfluss von Dehnströmungen auf die Morphologieausbildung in Polymerblends, Erlangen-Nürnberg, 2005.
- [91] P. Pötschke, D.R. Paul, Formation of Co-continuous Structures in Melt-Mixed Immiscible Polymer Blends, *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* 43 (2003) 87–141. doi:10.1081/MC-120018022.
- [92] S. Steinmann, Neu morphologische und rheologische Kriterien für die Phaseninversion von ungefüllten und selektiv gefüllten Polymerblends, 2002.
- [93] L.A. Utracki, Z.H. Shi, Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part I: Droplet dispersion and coalescence? a review, *Polym. Eng. Sci.* 32 (1992) 1824–1833. doi:10.1002/pen.760322405.
- [94] B. Yin, J. Lan, L.-P. Li, et al., Morphology Evolution in PC/PE Blends with and without Compatibilization During Twin-Screw Extrusion, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 49 (2010)

- 503–509. doi:10.1080/03602550903413748.
- [95] G.I. Taylor, The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid, *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character.* 138 (1932) 41–48. doi:10.1098/rspa.1932.0169.
- [96] G.I. Taylor, The formation of emulsions in definable fields of flow, *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character.* 146 (1934) 501–523. doi:10.1098/rspa.1934.0169.
- [97] H.P. Grace, Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems, *Chem. Eng. Commun.* 14 (1982) 225–277. doi:10.1080/00986448208911047.
- [98] S. Wu, Formation of dispersed phase in incompatible polymer blends: Interfacial and rheological effects, *Polym. Eng. Sci.* 27 (1987) 335–343. doi:10.1002/pen.760270506.
- [99] N. Tokita, Analysis of Morphology Formation in Elastomer Blends, *Rubber Chem. Technol.* 50 (1977) 292–300. doi:10.5254/1.3535144.
- [100] L. Ratke, W.K. Thieringer, The influence of particle motion on ostwald ripening in liquids, *Acta Metall.* 33 (1985) 1793–1802. doi:10.1016/0001-6160(85)90003-3.
- [101] H. Liang, B.D. Favis, Y.S. Yu, et al., Correlation between the Interfacial Tension and Dispersed Phase Morphology in Interfacially Modified Blends of LLDPE and PVC, *Macromolecules.* 32 (1999) 1637–1642. doi:10.1021/ma9805553.
- [102] D. Quintens, G. Groeninckx, M. Guest, et al., Mechanical behavior related to the phase morphology of PC/SAN polymer blends, *Polym. Eng. Sci.* 30 (1990) 1474–1483. doi:10.1002/pen.760302208.
- [103] D. Quintens, G. Groeninckx, M. Guest, et al., Visco-elastic properties related to the phase morphology of 60/40 PC/SAN blend, *Polym. Eng. Sci.* 31 (1991) 1207–1214. doi:10.1002/pen.760311609.
- [104] M. Dixit, V. Mathur, S. Gupta, et al., Morphology, miscibility and mechanical properties

- of PMMA/PC blends, *Phase Transitions*. 82 (2009) 866–878. doi:10.1080/01411590903478304.
- [105] E.M. Woo, C.C. Su, Kinetic effects on phase heterogeneity in bisphenol-A polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blends, *Polymer (Guildf)*. 37 (1996) 5189–5196. doi:10.1016/0032-3861(96)00350-3.
- [106] I.N. Razinskaya, B.S. Galle, L.I. Ott, et al., Phase structure and properties of polymethyl methacrylate-polycarbonate mixtures, *Polym. Sci. U.S.S.R.* 27 (1985) 204–213. doi:10.1016/0032-3950(85)90116-9.
- [107] Y. Li, H. Shimizu, Fabrication of nanostructured polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blends with improved optical and mechanical properties by high-shear processing, *Polym. Eng. Sci.* 51 (2011) 1437–1445. doi:10.1002/pen.21879.
- [108] R.L. Markham, Introduction to compatibilization of polymer blends, *Adv. Polym. Technol.* 10 (1990) 231–236. doi:10.1002/adv.1990.060100307.
- [109] Resirene, resalloy the science behind alloying plastics, **2014**.
- [110] A.Y. Coran, R. Patel, Rubber-Thermoplastic Compositions. Part VIII. Nitrile Rubber Polyolefin Blends with Technological Compatibilization, *Rubber Chem. Technol.* 56 (1983) 1045–1060. doi:10.5254/1.3538165.
- [111] M. Xanthos, Interfacial agents for multiphase polymer systems: Recent advances, *Polym. Eng. Sci.* 28 (1988) 1392–1400. doi:10.1002/pen.760282108.
- [112] P. Van Puyvelde, S. Velankar, P. Moldenaers, Rheology and morphology of compatibilized polymer blends, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 6 (2001) 457–463. doi:10.1016/S1359-0294(01)00113-3.
- [113] K. Yang, S.-H. Lee, J.-M. Oh, Effects of viscosity ratio and compatibilizers on the morphology and mechanical properties of polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends, *Polym. Eng. Sci.* 39 (1999) 1667–1677. doi:10.1002/pen.11561.
- [114] F. Laoutid, E. Estrada, R.M. Michell, et al., The influence of nanosilica on the nucleation,

- crystallization and tensile properties of PP–PC and PP–PA blends, *Polymer (Guildf)*. 54 (2013) 3982–3993. doi:10.1016/j.polymer.2013.05.031.
- [115] G. Wildes, H. Keskkula, D.R. Paul, Coalescence in PC/SAN blends: effect of reactive compatibilization and matrix phase viscosity, *Polymer (Guildf)*. 40 (1999) 5609–5621. doi:10.1016/S0032-3861(98)00776-9.
- [116] C.E. Hoppe, M.J. Galante, P.A. Oyanguren, et al., Transparent multiphase polystyrene/epoxy blends, *Polym. Eng. Sci.* 42 (2002) 2361–2368. doi:10.1002/pen.11122.
- [117] A. Farzadfar, S.N. Khorasani, S. Khalili, Blends of recycled polycarbonate and acrylonitrile-butadiene-styrene: comparing the effect of reactive compatibilizers on mechanical and morphological properties, *Polym. Int.* 63 (2014) 145–150. doi:10.1002/pi.4493.
- [118] C.G. Cho, T.H. Park, Y.S. Kim, Interfacial enrichment of a compatibilizing graft copolymer in a partially miscible polymer blend, *Polymer (Guildf)*. 38 (1997) 4687–4696. doi:10.1016/S0032-3861(96)01073-7.
- [119] M. Li, Y. Li, J. Zhang, et al., Effect of compatibilizers on the miscibility of natural rubber/silicone rubber blends, *Polym. Eng. Sci.* 54 (2014) 355–363. doi:10.1002/pen.23578.
- [120] S.B. Brown, S. Zhu, Reactive extrusion: A survey of chemical reactions of monomers and polymer during extrusion processing, in: *React. Extrus. Princ. Pract.* (Ed. M. Xanthos), Hanser Verlag, 1992.
- [121] H. Wang, Z. Fu, X. Zhao, et al., Reactive Nanoparticles Compatibilized Immiscible Polymer Blends: Synthesis of Reactive SiO₂ with Long Poly(methyl methacrylate) Chains and the in Situ Formation of Janus SiO₂ Nanoparticles Anchored Exclusively at the Interface, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 14358–14370. doi:10.1021/acsami.7b01728.
- [122] M. Trifkovic, A.T. Hedegaard, M. Sheikhzadeh, et al., Stabilization of PE/PEO Cocontinuous Blends by Interfacial Nanoclays, *Macromolecules*. 48 (2015) 4631–4644.

- doi:10.1021/acs.macromol.5b00354.
- [123] T. Gegenhuber, M. Krekhova, J. Schöbel, et al., “Patchy” Carbon Nanotubes as Efficient Compatibilizers for Polymer Blends, *ACS Macro Lett.* 5 (2016) 306–310. doi:10.1021/acsmacrolett.6b00033.
- [124] P. Cassagnau, Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposites, *Polymer (Guildf)*. 49 (2008) 2183–2196. doi:10.1016/j.polymer.2007.12.035.
- [125] J. Jancar, J.F. Douglas, F.W. Starr, et al., Current issues in research on structure–property relationships in polymer nanocomposites, *Polymer (Guildf)*. 51 (2010) 3321–3343. doi:10.1016/j.polymer.2010.04.074.
- [126] A.-C. Baudouin, D. Auhl, F. Tao, et al., Polymer blend emulsion stabilization using carbon nanotubes interfacial confinement, *Polymer (Guildf)*. 52 (2011) 149–156. doi:10.1016/j.polymer.2010.11.004.
- [127] C.K. Kim, D.R. Paul, Miscibility of poly(methyl methacrylate) blends with halogen-containing polycarbonates and copolymers, *Polymer (Guildf)*. 33 (1992) 4929–4940. doi:10.1016/0032-3861(92)90043-V.
- [128] T.A. Callaghan, D.R. Paul, Estimation of interaction energies by the critical molecular weight method: 1. Blends with polycarbonates, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 32 (1994) 1813–1845. doi:10.1002/polb.1994.090321103.
- [129] M. Orlando, H. Kurokawa, H. Nagashima, et al., The New PC/PMMA Blend Materials having High Scratch Resistance and High Transparency, *Soc. Plastics Eng.* (2013).
- [130] S.Y. Oh, S. An, C.K. Kim, et al., Synthesis and properties of PC-PMMA and PC-SAN block copolymers, *Polym.* 22 (1998) 511–518.
- [131] E.A. Kang, J.H. Kim, C.K. Kim, et al., The effects of PC-PMMA block copolymer on the compatibility and interfacial properties of PC/SAN blends, *Polym. Eng. Sci.* 40 (2000) 2374–2384. doi:10.1002/pen.11369.
- [132] J.H. Kim, M.J. Kim, C.K. Kim, et al., Control of morphology and interfacial tension of

- PC / SAN blends with compatibilizer, *Korea Aust. Rheol. J.* 13 (2001) 125–130.
- [133] M. Mennicken, R. Nagelsdiek, H. Keul, et al., A Novel Macroinitiator for the Synthesis of Triblock Copolymers via AtomTransfer Radical Polymerization: Polystyrene-block-poly(bisphenol A carbonate)-block- polystyrene and Poly(methyl methacrylate)-block-poly(bisphenol A carbonate)-block-poly(methyl me, *Macromol. Chem. Phys.* 205 (2004) 143–153. doi:10.1002/macp.200300059.
- [134] H. Jang, F. Ahmed, H. Joo, et al., Polycarbonate-Co-PMMA Block Copolymers via Atom Transfer Radical Polymerization Reaction, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 17 (2017) 7381–7386. doi:10.1166/jnn.2017.14810.
- [135] M. Okamoto, Synthesis and properties of polycarbonate-poly(methyl methacrylate) graft copolymers by polycondensation of macromonomers, *J. Appl. Polym. Sci.* 80 (2001) 2670–2675. doi:10.1002/app.1380.
- [136] R.J. Gambale, S.J. Hathaway, K.L. Longley, et al., PREPARATION OF COPOLYMER FROM CARBOXY-FUNCTIONALIZED POLYCARBONATE AND NUCLEOPHLC POLYMER, US4,969,411, 1990.
- [137] R.J. Gambale, S.J. Hathaway, K.L. Longley, et al., CARBOXY-FUNCTIONALIZED POLYCARBONATE FROM CARBOXYPHENOL, US4,853,458, 1989.
- [138] G.C. Eastmond, M. Jiang, M. Malinconico, Morphologies and properties of polyblends. II: Blends of poly(methyl methacrylate) and a chlorine-containing polycarbonate; effect of added copolymer, *Br. Polym. J.* 19 (1987) 275–285. doi:10.1002/pi.4980190309.
- [139] P. Sakellariou, G.C. Eastmond, I.S. Miles, Interfacial activity of polycarbonate/PMMA graft copolymers in polycarbonate/PMMA blends: effect of copolymer concentration, *Polymer (Guildf)*. 32 (1991) 2351–2362. doi:10.1016/0032-3861(91)90073-R.
- [140] D. Debier, S. Vanclooster, J. Devaux, et al., Blends of bisphenol-A polycarbonate and acrylic polymers: II. PC/acrylic copolymers as a new route for compatibilization, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 35 (1997) 735–747. doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19970415)35:5<735::AID-POLB2>3.0.CO;2-L.

- [141] S. Sinha Ray, M. Bousmina, Effect of Organic Modification on the Compatibilization Efficiency of Clay in an Immiscible Polymer Blend, *Macromol. Rapid Commun.* 26 (2005) 1639–1646. doi:10.1002/marc.200500447.
- [142] P.A. Mahanwar, S. Bose, H. Raghu, Effect of Talc and Synthetic Sodium Aluminum Silicate (SSAS) on the Properties of PC/PMMA Blend, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 19 (2006) 491–506. doi:10.1177/0892705706062220.
- [143] D.-Y. Bae, H.-S. Lee, Enhanced Compatibility of PC/PMMA Alloys by Adding Multiwall Carbon Nanotubes, *Carbon Lett.* 11 (2010) 83–89. doi:10.5714/CL.2010.11.2.083.
- [144] S. Dhibar, P. Kar, B.B. Khatua, Preparation of highexfoliated and transparent polycarbonate/clay nanocomposites by melt blending of polycarbonate and poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 125 (2012) E601–E609. doi:10.1002/app.36678.
- [145] A.K. Singh, R. Prakash, D. Pandey, A comparative thermal, optical, morphological and mechanical properties studies of pristine and C15A nanoclay-modified PC/PMMA blends: a critical evaluation of the role of nanoclay particles as compatibilizers, *RSC Adv.* 3 (2013) 15411. doi:10.1039/c3ra40543e.
- [146] S. Xi, Y. Huang, Q. Yang, et al., Compatibilization of PMMA/PC blends with different strategies: Transesterification catalyst versus nanoparticles, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 5916–5924. doi:10.1021/ie5001407.
- [147] J.-B. Zeng, K.-A. Li, A.-K. Du, Compatibilization strategies in poly(lactic acid)-based blends, *RSC Adv.* 5 (2015) 32546–32565. doi:10.1039/C5RA01655J.
- [148] M. Xanthos, REACTIVE EXTRUSION Principles and Practice, Carl Hanser Verlag, 1992, ISBN:3-446-45677-1.
- [149] L. Shechter, J. Wynstra, Glycidyl Ether Reactions with Alcohols, Phenols, Carboxylic Acids, and Acid Anhydrides, *Ind. Eng. Chem.* 48 (1956) 86–93. doi:10.1021/ie50553a028.

- [150] F.B. Alvey, Selectivity of the epoxide phenol reaction, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 1473–1486. doi:10.1002/app.1969.070130710.
- [151] S. Doszlop, V. Vargha, F. Horkay, Reactions of Epoxy With Other Functional Groups and the Arising Sec-Hydroxyl Groups, *Period. Polytech. Eng.* 22 (1978) 253–275.
- [152] Y. Yu, J.P. Bell, Chemistry of epoxide–polycarbonate copolymer networks, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 26 (1988) 247–254. doi:10.1002/pola.1988.080260124.
- [153] M.E. Stewart, S.E. George, R.L. Miller, et al., Effect of catalyst on the reactive processing of polyesters with epoxy-functional polymers, *Polym. Eng. Sci.* 33 (1993) 675–685. doi:10.1002/pen.760331104.
- [154] N.C. Liu, H.Q. Xie, W.E. Baker, Comparison of the effectiveness of different basic functional groups for the reactive compatibilization of polymer blends, *Polymer (Guildf)*. 34 (1993) 4680–4687. doi:10.1016/0032-3861(93)90701-B.
- [155] W.J. Blank, Z.A. He, M. Picci, Catalysis of the epoxy - carboxyl reaction, *J. Coatings Technol.* 74 (2001) 33–41.
- [156] P. Hellmann, Kinetik von Prozessen der reaktiven Extrusion, **2003**.
- [157] P. Guegan, C.W. Macosko, T. Ishizone, et al., Kinetics of Chain Coupling at Melt Interfaces, *Macromolecules*. 27 (1994) 4993–4997. doi:10.1021/ma00096a022.
- [158] C. Orr, J. Cernohous, P.A.H. Guegan, et al., Homogeneous reactive coupling of terminally functional polymers, *Polymer (Guildf)*. 42 (2001) 8171–8178. doi:10.1016/S0032-3861(01)00329-9.
- [159] Q. Wei, D. Chionna, M. Pracella, Reactive Compatibilization of PA6/LDPE Blends with Glycidyl Methacrylate Functionalized Polyolefins, *Macromol. Chem. Phys.* 206 (2005) 777–786. doi:10.1002/macp.200400362.
- [160] M. Pracella, D. Chionna, A. Pawlak, et al., Reactive mixing of PET and PET/PP blends with glycidyl methacrylate-modified styrene-b-(ethylene-co-olefin) block copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 98 (2005) 2201–2211. doi:10.1002/app.22413.

- [161] W. Loyens, G. Groeninckx, Phase morphology development in reactively compatibilised polyethylene terephthalate/elastomer blends, *Macromol. Chem. Phys.* 203 (2002) 1702–1714. doi:10.1002/1521-3935(200207)203:10/11<1702::AID-MACP1702>3.0.CO;2-6.
- [162] P. Chandranupap, S.N. Bhattacharya, Reactive processing of polyolefins with MAH and GMA in the presence of various additives, *J. Appl. Polym. Sci.* 78 (2000) 2405–2415. doi:10.1002/1097-4628(20001220)78:13<2405::AID-APP180>3.0.CO;2-Y.
- [163] W. Hale, H. Keskkula, D.R. Paul, Compatibilization of PBT/ABS blends by methyl methacrylate-glycidyl methacrylate-ethyl acrylate terpolymers, *Polymer (Guildf)*. 40 (1999) 365–377. doi:10.1016/S0032-3861(98)00189-X.
- [164] P. Martin, J. Devaux, R. Legras, et al., Competitive reactions during compatibilization of blends of polybutyleneterephthalate with epoxide-containing rubber, *Polymer (Guildf)*. 42 (2001) 2463–2478. doi:10.1016/S0032-3861(00)00496-1.
- [165] K.J. Laidler, A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics (IUPAC Recommendations 1996), *Pure Appl. Chem.* 68 (1996) 149–192. doi:10.1351/pac199668010149.
- [166] J.M. Thomas, W.J. Thomas, Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, 2nd Edition, Wiley-VCH, 2015.
- [167] E.J.P. Feijen, J.A. Martens, P.A. Jacobs, Hydrothermal Zeolite Synthesis, in: Prep. Solid Catal., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 1999: pp. 262–284. doi:10.1002/9783527619528.ch3k.
- [168] G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, Preparation of Solid Catalysts: Solid Superacids, Wiley- VCH, 1999, ISBN:9783527619474. doi:10.1002/9783527619474.ch2d.
- [169] RICHARD I. MASEL, Chemical Kinetics and Catalysis, Wiley-Interscience, 2001, ISBN:978-0-471-24197-3.
- [170] L. Shechter, J. Wynstra, Glycidyl Ether Reactions with Alcohols, Phenols, Carboxylic Acids, and Acid Anhydrides, *Ind. Eng. Chem.* 48 (1956) 86–93. doi:10.1021/ie50553a028.

- [171] H.T. Oyama, T. Kitagawa, T. Ougizawa, et al., Novel application of reactive blending: tailoring morphology of PBT/SAN blends, *Polymer (Guildf)*. 45 (2004) 1033–1043. doi:10.1016/j.polymer.2003.11.040.
- [172] Y. Li, H. Shimizu, Improvement in toughness of poly(l-lactide) (PLLA) through reactive blending with acrylonitrile–butadiene–styrene copolymer (ABS): Morphology and properties, *Eur. Polym. J.* 45 (2009) 738–746. doi:10.1016/j.eurpolymj.2008.12.010.
- [173] P.-C. Lee, W.-F. Kuo, F.-C. Chang, In situ compatibilization of PBT/ABS blends through reactive copolymers, *Polymer (Guildf)*. 35 (1994) 5641–5650. doi:10.1016/S0032-3861(05)80038-2.
- [174] G. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi, Chemical reactions occurring in the thermal treatment of PC/PMMA blends, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 36 (1998) 1873–1884. doi:10.1002/(SICI)1099-0518(199808)36:11<1873::AID-POLA22>3.0.CO;2-A.
- [175] M. Penco, L. Sartore, S. Della Sciucca, Enthalpy relaxation in bisphenol-A polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blends, *Polym. Eng. Sci.* 47 (2007) 218–224. doi:10.1002/pen.20674.
- [176] M. Penco, L. Sartore, S. Della Sciucca, et al., PMMA/PC Blends: Effect of Mixing Conditions on Compatibility, *Macromol. Symp.* 247 (2007) 252–259. doi:10.1002/masy.200750129.
- [177] A.K. Singh, R. Prakash, D. Pandey, Evidence for in situ graft copolymer formation and compatibilization of PC and PMMA during reactive extrusion processing in the presence of the novel organometallic transesterification catalyst tin(II) 2-ethylhexanoate, *RSC Adv.* 2 (2012) 10316. doi:10.1039/c2ra20965a.
- [178] A. Bunleechai, R. Kunanuruksapong, H. Manuspiya, The reactive compatibilization of polycarbonate and poly(methyl methacrylate) blends induced by the transesterification catalyst, **2013**.
- [179] T. Yan, H. Xu, Y. Li, Crosslinked network formation beyond graft copolymers in transparent bisphenol-A Polycarbonate/Poly(methyl methacrylate) blends catalyzed by bis(trifluoromethanesulphonyl)imide based organic salts, *Polymer (Guildf)*. 223 (2021)

123700. doi:10.1016/j.polymer.2021.123700.
- [180] R.K. Singh, E. Somasundaram, T. Syed, et al., POLYMER BLENDS COMPRISING POLYMETHYL METHACRYLATE AND POLYCARBONATE, EP 000003262097, **2016**.
- [181] H.V. Rizo, I.V. Fernandez, D.D.A. Hernandez, Polymer blends comprising polycarbonate and polymethyl methacrylate, WO2016189494A1, **2015**.
- [182] T. Bubmann, A. Seidel, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER POLYCARBONAT-FORMMASSE, WO2020212229A1, **2020**.
- [183] Y. Zhihui, Z. Yajie, Z. Xiaomin, et al., Effects of the compatibilizer PP-g-GMA on morphology and mechanical properties of PP/PC blends, *Polymer (Guildf)*. 39 (1998) 547–551. doi:10.1016/S0032-3861(97)00299-1.
- [184] D. Li, S. Song, C. Li, et al., Compatibilization effect of MMA-co-GMA copolymers on the properties of polyamide 6/Poly(vinylidene fluoride) blends, *J. Polym. Res.* 22 (2015) 102. doi:10.1007/s10965-015-0749-8.
- [185] W. Dong, H. Wang, M. He, et al., Synthesis of Reactive Comb Polymers and Their Applications as a Highly Efficient Compatibilizer in Immiscible Polymer Blends, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 2081–2089. doi:10.1021/ie503645a.
- [186] H. Jinxin, G. Yang, S. Shulin, et al., Influence of methyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate copolymers on the compatibility, morphology and mechanical properties of poly(butylene terephthalate) and polycarbonate blends, *J. Polym. Eng.* 35 (2014) 247–256. doi:10.1515/polyeng-2014-0200.
- [187] R.A. Kudva, H. Keskkula, D.R. Paul, Compatibilization of nylon 6/ABS blends using glycidyl methacrylate/methyl methacrylate copolymers, *Polymer (Guildf)*. 39 (1998) 2447–2460. doi:10.1016/S0032-3861(97)00583-1.
- [188] DSM Xplore MC15, (2021). www.xplore-together.com.
- [189] Spritzgussmaschine, (2021). www.arburg.com.

- [190] Icon Sport, (2021). www.cleanpng.com.
- [191] W.D. Richards, G.R. Bradtke, Robert Howard Wildi, et al., DISPERSIVE REACTIVE EXTRUSION OF POLYMER GELS, US005770652A, 2010.
- [192] P.J. Mormlle, Blocked acid catalysts, EP0306471B1, 1992.
- [193] L.Z. Pillon, L.A. Utracki, Compatibilization of polyester/polyamide blends via catalytic ester-amide interchange reaction, *Polym. Eng. Sci.* 24 (1984) 1300–1305. doi:10.1002/pen.760241706.
- [194] P. Dobrzynski, Mechanism of ϵ -caprolactone polymerization and ϵ -caprolactone/trimethylene carbonate copolymerization carried out with Zr(Acac)₄, *Polymer (Guildf)*. 48 (2007) 2263–2279. doi:10.1016/j.polymer.2007.02.005.
- [195] P. Dobrzyński, M. Pastusiak, J. Jaworska, et al., Zirconium (IV) Acetylacetonate: Ring-Opening Initiator Mediating One-Step Synthesis of Biodegradable Polyacids, *Adv. Polym. Technol.* 2019 (2019) 1–10. doi:10.1155/2019/3761430.
- [196] T. Ishikawa, Y. Kohtoku, K. Kumagawa, Production mechanism of polyzirconocarbosilane using zirconium(IV)acetylacetonate and its conversion of the polymer into inorganic materials, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 161–166. doi:10.1023/A:1004362116892.
- [197] Technisches Komitee CEN/TC 104, Prüfverfahren; Reaktive, funktionelle Gruppen von Epoxidgruppen DIN EN 1877-1, 2000.
- [198] R.P. Wool, Polymer Entanglements, *Macromolecules*. 26 (1993) 1564–1569. doi:10.1021/ma00059a012.
- [199] M.-S. Li, C.-C.M. Ma, J.-L. Chen, et al., Epoxy–Polycarbonate Blends Catalyzed by a Tertiary Amine. 1. Mechanism of Transesterification and Cyclization, *Macromolecules*. 29 (1996) 499–506. doi:10.1021/ma950978u.
- [200] C. Creton, E.J. Kramer, G. Hadziioannou, Critical molecular weight for block copolymer reinforcement of interfaces in a two-phase polymer blend, *Macromolecules*. 24 (1991)

- 1846–1853. doi:10.1021/ma00008a023.
- [201] J. Noolandi, K.M. Hong, Interfacial properties of immiscible homopolymer blends in the presence of block copolymers, *Macromolecules*. 15 (1982) 482–492. doi:10.1021/ma00230a054.
- [202] A.A. R, S. Thomas, *Compatibilization of Polymer Blends: Micro and Nano Scale Phase Morphologies, Interphase Characterization, and Properties*, Elsevier, 2019, ISBN:0128162880.
- [203] D. Bonvallot, D. Loughnot, PROCESS FOR OBTAINING A TRANSPARENT ARTICLE WITH A REFRACTIVE INDEX GRADIENT, US 05807906A, 1998.
- [204] S.J. Wilson, M.C. Hutley, The Optical Properties of “Moth Eye” Antireflection Surfaces, *Opt. Acta Int. J. Opt.* 29 (1982) 993–1009. doi:10.1080/713820946.
- [205] G. Juarez-martinez, *Encyclopedia of Nanotechnology*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2012, ISBN:978-90-481-9750-7. doi:10.1007/978-90-481-9751-4.
- [206] A. Gombert, B. Bläsi, The Moth-Eye Effect — From Fundamentals to Commercial Exploitation, in: *Funct. Prop. Bio-Inspired Surfaces*, WORLD SCIENTIFIC, 2009: pp. 79–102. doi:10.1142/9789812837028_0004.
- [207] T. Bubmann, A. Seidel, M. Gieler, et al., Zusammensetzung zur Herstellung transparenter oder transluzenter PC/PMMA-Formmassen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, EP20215265.8, 2020.
- [208] T. Bubmann, A. Seidel, V. Altstädt, Transparent PC/PMMA blends with enhanced mechanical properties via reactive compounding of functionalized polymers, *Materials (Basel)*. (2021).
- [209] C.K. Kum, Y.-T. Sung, Y.S. Kim, et al., Effects of compatibilizer on mechanical, morphological, and rheological properties of polypropylene/poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) blends, *Macromol. Res.* 15 (2007) 308–314. doi:10.1007/BF03218792.

-
- [210] P. Motamedi, R. Bagheri, Study of the scratch resistance criteria and their relationship with mechanical properties and microstructure in a ternary thermoplastic blend, *Wear.* 386–387 (2017) 118–128. doi:10.1016/j.wear.2017.06.008.
- [211] Y. Xu, C.M. Thurber, C.W. Macosko, et al., Poly(methyl methacrylate)- block - polyethylene- block -poly(methyl methacrylate) Triblock Copolymers as Compatibilizers for Polyethylene/Poly(methyl methacrylate) Blends, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 4718–4725. doi:10.1021/ie4043196.

Lebenslauf



Persönliche Daten	Tobias Bubmann geboren am 23. Juli 1992 in Coburg	
Familienstand	ledig	
Nationalität	Deutsch	
Schulbildung	2002 bis 2003	Grundschule Heimatring, Coburg
	2003 bis 2011	Gymnasium Alexandrinum, Coburg
Studium	2011 bis 2014	Studium Polymer- & Kolloidchemie, Universität Bayreuth
	2014 bis 2016	Studium Polymer Science, Universität Bayreuth
	2017-2021	Promotion bei Prof. Dr. -Ing. Altstädt, Lehrstuhl Polymere Werkstoffe, Universität Bayreuth
Beruf	2017-2022	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Polymere Werkstoffe von Prof. Dr.-Ing. Altstädt / Prof. Dr.-Ing. Ruckdäschel, Universität Bayreuth
	Seit 2022	Produktentwickler im Bereich Polyamide bei LyondellBasell

Publikationen

Begutachtete Publikationen:

Tobias Bubmann, Andreas Seidel and Volker Altstädt

Transparent PC/PMMA-Blends Via Reactive Compatibilization in a Twin-Screw Extruder

Polymers 2019, 11, 2070; doi:10.3390/polym11122070

Tobias Bubmann, Andreas Seidel, Holger Ruckdäschel and Volker Altstädt

Transparent PC/PMMA-Blends with enhanced mechanical properties via reactive blending of PC and PMMA

Polymers 2022, 14(1), 73; doi: 10.3390/polym14010073

Vorträge auf internationalen Konferenzen:

Tobias Bubmann, Andreas Seidel und Volker Altstädt

Transparent PC/PMMA-Blends Via Reactive Compatibilization in a Twin-Screw Extruder

Polymer Blends/Eurofillers Conference 2019, Palermo (Italy) 23. - 26.04.2019

Patente:

Tobias Bubmann und Andreas Seidel

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER POLYCARBONAT-FORMMASSE

(Erteilung in Aussicht gestellt)

WO2020/212229 A1

2019

Tobias Bubmann, Andreas Seidel, Mandy Gieler und Volker Altstädt

Zusammensetzung zur Herstellung transparenter oder transluzenter PC/PMMA-Formmassen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften

(angemeldet)

EP20215265.8 (Anmeldeaktenzeichen)

2020

Tobias Bubmann, Andreas Seidel, Marina Reithmeier, Jan Heijl und Volker Altstädt

Titel noch unter Verschluss

(angemeldet)

EP21183774.5 (Anmeldeaktenzeichen)

2021