

Abschlussbericht

(nach Nr. 3.2 BNBest-BMBF 98)

Protection – Verkapselungsmaterial auf Basis fluorhaltiger Block-Copolymere für die Organische Photovoltaik

Chemische Verfahrenstechnik – Polymertechnologie

Das diesem Bericht zugrundeliegende Projekt wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung mit dem Förderkennzeichen 17 N18 10 durch Umsetzung mit dem Projektträger Jülich (Forschungszentrum Jülich) ermöglicht.



Projektleiter: Prof. Dr. Günter Lorenz, Fakultät für Angewandte Chemie, Hochschule Reutlingen, Alteburgstraße 150, 72762 Reutlingen, Tel.: 07121 271 2027, guenter.lorenz@reutlingen-university.de

Förderzeitraum: 01.06.2010 – 30.11.2013

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Inhaltsverzeichnis

1. Kurzdarstellung	3
1.1 Aufgabenstellung.....	3
1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	4
1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens	4
1.4 Stand der Wissenschaft und Technik	7
1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	9
2. Eingehende Darstellung.....	10
2.1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse	10
2.1.1 Reaktive Extrusion von PET und PEN, Compoundierung organophiler Schichtsilikate	10
2.1.1.1 Molekulargewichtsabbau mit Adipinsäure und Trimellitsäureanhydrid im Extruder	10
2.1.1.2 Screening zur reaktiven Extrusion von PET und PEN.....	12
2.1.1.3 Katalysierte Umesterung	15
2.1.1.4 Multivariate Analyse der Zusammensetzung als Grundlage für eine spektroskopische Onlinekontrolle	19
2.1.1.5 Transparenz	22
2.1.2 Modifizierung ausgewählter Schichtsilikate und thermische Stabilität...	23
2.1.3 Synthese definierter Oligomere aus PET und PEN.....	28
2.1.4 Definierte Blockcopolyester aus PET- und PEN-Oligomeren.....	32
2.1.5 Permeationsdaten extrudierter PET/PEN-Folien.....	37
2.1.6 Thermoplastifizierung von Moldflon®.....	40
2.1.7 Compoundierung von Schichtsilikaten in Moldflon®	44
2.1.8 Permeationsdaten extrudierter Moldflon®-Folien.....	46
2.1.9 Modifizierung von Ethylvinylacetat (EVA).....	47
2.1.10 Separate Modifizierung von Ethylvinylalkohol (EVOH) und Schichtsilikaten	51
2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.....	55
2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	55
2.4 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit.....	56
2.5 Bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	57
2.6 Erfolgte oder eingereichte Veröffentlichungen der Ergebnisse.....	57
2.7 Durchgeführte Thesisarbeiten	58
2.8 Kooperative Promotionen	59
3. Danksagung.....	59
4. Abbildungsverzeichnis	60
5. Tabellenverzeichnis	64
6. Literaturverzeichnis	65

1. Kurzdarstellung

1.1 Aufgabenstellung

Die bestimmenden Faktoren jeder Solartechnologie am Energiemarkt sind der Wirkungsgrad, die Lebensdauer und Produktionskosten. Für eine erfolgreiche Markteinführung der organischen Photovoltaik ist daher im Vergleich zu anorganischen Photovoltaiksystemen, die einen höheren Wirkungsgrad besitzen, eine Lebensdauer der Zelle von über 20 Jahren notwendig. Daher muss die Photovoltaikzelle durch eine geeignete Kapselung vor schädlichen Umwelteinflüssen, vor allem Wasser und Sauerstoff, geschützt werden.

Bisherige Materialien, welche in der Regel Ethylvinylacetat (EVA) als Sperrschicht gegen Feuchtigkeit und Polyvinylfluorid (PVF) bzw. Polyvinylidenfluorid (PVDF) als Sauerstoffbarriere enthalten, werden durch einen mehrschichtigen Aufbau in Form von Laminatfolien hergestellt. [1] Solche Barrieriefolien neigen zur Delamination, da die einzelnen Folien nicht aufeinander abgestimmte physikalisch-chemische Oberflächeneigenschaften besitzen und eine permanente Applikation der Photovoltaikzellen kann nicht gewährleistet werden. [2,3]

Im Rahmen dieses Vorhabens sollte eine Barrierefolie entwickelt werden, wobei auf molekularer Ebene ein Spezialpolymer aufgebaut werden sollte, welche die Eigenschaften von EVA und PVF bzw. PVDF aufweist und als preisgünstiges Kapselmaterial eingesetzt werden kann. Ausgehend von Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylnaphthalat (PEN), thermoplastischem Polytetrafluorethylen (PTFE, Moldflon®) und EVA sollten diese definiert modifiziert werden, um so verbesserte Copolymere zu erhalten. Gleichmaßen sollten gezielt Nanokomposite in Form ausgewählter Schichtsilikate eingesetzt bzw. geeignet modifiziert werden, um zusätzlich die Barrierewirkung eines Kapselmaterials zu verbessern.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Durch den Ausbau von Forschungsschwerpunkten an der Hochschule Reutlingen, fügte sich das Projekt sehr gut in die Langfriststrategie des „Reutlingen Research Institutes (RRI)“ der Hochschule ein. Das Projekt wurde darin dem Schwerpunkt „Intelligente Produkte, Prozesse und Services“ zugeordnet, der die Themen „Neue Werkstoffe“, „Prozessanalytik“, „Intelligente Fertigung und Prozesssteuerung“ sowie „Innovative Dienstleistungen“ behandelt. Innerhalb der „Neuen Werkstoffe“ ist die Polymer- und Textiltechnologie eine Kernkompetenz des RRI. Hier liegt die Expertise in der Entwicklung und Herstellung maßgeschneiderter Polymere und innovativer technischer Textilien. Solche Spezialpolymere auf Basis von Faserverbundwerkstoffen oder Nanokompositen können z. B. in der Photovoltaik, der Automobilindustrie oder der Medizintechnik zur Anwendung kommen.

Durch die experimentelle Peripherie der Hochschule Reutlingen in Form von Extrudern für die reaktive Extrusion und Verarbeitung von Polymeren und Nanokompositen, sowie den entsprechenden Geräten zur thermischen, mechanischen und strukturellen Analyse der Syntheseprodukte waren die Voraussetzungen für die Durchführung des Projekts gegeben.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Im Projekt Protection sollten zur Verstärkung der Barriereeigenschaft der Basispolymere 3 Aufgabenbereiche untersucht werden.

Im ersten Aufgabenbereich sollten ausgewählte, organophil modifizierte Schichtsilikate sowohl in PET als auch in PEN im Brabender-Kneeter und Zweischnellenextruder (ZSK) 18 eincompoundiert werden. Bei eventuellen Inkompatibilitäten der Schichtsilikate gegenüber den Polymeren, sollten weiterhin eigene Modifizierungen der Schichtsilikate mit ausgewählten Tensiden und Alkoxysilanen durchgeführt werden, um so eine Adaption an die Polymere bei simultaner Erhöhung der thermischen Stabilität der Silikate für den Compoundierprozess zu erreichen.

Bei eventuellen Inkompatibilitäten von PET und PEN, welche zu einer Entmischung der Polymerphasen und damit zu einer geringeren Transparenz des Polymerblends führen könnte, sollten mittels reaktiver Extrusion PET und PEN mit Trimellitsäureanhydrid und Adipinsäure zu definierten Oligomeren als Bausteine für eine Copolymerbildung aus PET und PEN modifiziert werden. Im Labormaßstab sollte aus definierten Oligomeren Blockcopolyester definierter Sequenzlängen synthetisiert werden. Die Charakterisierung mittels inverser Gaschromatographie (IGC) sollte eine Regulierbarkeit der Oberflächenenergien der Blockcopolyester in Abhängigkeit von der Sequenzlänge klären, so dass durch eine Synthese von definierten Blockcopolyestern gerade für die reaktive Extrusion die Polymerphasen von PET und PEN adaptiert werden können. Aus den Compounds von PET und PEN wurden dann Folien extrudiert, deren Barriereigenschaften an der Universität Tübingen charakterisiert wurden.

Der zweite Aufgabenbereich befasste sich mit einem fluorhaltigen Polymer, Moldflon[®], welches sich thermisch und zu klaren transparenten Folien verarbeiten lässt. Dieses zeigt eine sehr gute Witterungsbeständigkeit, womit es hervorragend als Kapselmaterial geeignet ist. Jedoch zeigten Untersuchungen der Firma ElringKlinger, dass die Barriereleistung des Materials nicht ausreicht. [4] Um die Verarbeitung von Moldflon zu verbessern, sollte in einem ersten Schritt eine Weichmachung des Polymers mit geeigneten fluorierten Telomeren verbessert und charakterisiert werden. Anschließend sollten in unterschiedlichen Konzentrationen organisch modifizierte Schichtsilikate homogen in das Polymer eingearbeitet werden und die erhaltenen Folien mittels thermischer und mechanischer Analyse sowie deren Barriereigenschaften charakterisiert werden.

Im dritten Aufgabenbereich sollte ein weiteres Polymer, EVA, welches generell als Sperrschicht gegen Wasser eingesetzt wird, mit eingebunden werden. Da die gängigen Folien, die EVA enthalten, zur Delamination neigen [2,3], sollte hier EVA kovalent entweder mit PET, PEN oder mit modifizierten Schichtsilikaten verbunden werden. Dadurch würde schon auf molekularer Ebene eine Separierung der Folienkomponenten verhindert werden. Um die Synthese solcher Graftcopolymerer, im Hinblick auf eine reaktive Extrusion, zu untersuchen, sollte zunächst im Labormaßstab EVA alkalisch hydrolysiert, um Kopplungsstellen für die Graftreaktion mit entweder PET, PEN oder Silanen (bei Kopplung an Schichtsilikate für eine homogene Inkorporierung in die Polymermatrix) zu erzeugen. Das synthetisierte Ethylvinylalkohol (EVOH) wurde dann mit definierten PET- und PEN-Oligomeren sowie Silanen und Schichtsilikaten modifiziert. Eine eingehende Strukturaufklärung mittels Kernmagnetresonanzspektroskopie (NMR) sollte eine erfolgreiche Graft-Reaktion klären.

Da im Verlauf des Projekts Schwierigkeiten bei der Strukturaufklärung bezüglich der Syntheseprodukte der Graft-Reaktionen von EVOH und PEN, sowie EVOH und Schichtsilikaten auftrat und sich daher neue Fragestellungen betreffend der Kompatibilisierung von EVA und Schichtsilikaten ergaben, wurde der Zeitraum des Projekts um 6 Monate kostenneutral verlängert. In dieser Zeit konnte eine separate Modifizierung von EVA mit Silanen auf der einen Seite und eine Modifizierung von Schichtsilikaten mit Silanen auf der anderen Seite durchgeführt werden. Eine oberflächenenergetische Charakterisierung mittels IGC der getrennt silanierten Spezies ergab eine Adaptierung beider Produkte, so dass auch hier eine Möglichkeit gefunden wurde, neben einer kovalenten Verbindung von Schichtsilikat und EVA, eine Kompatibilität und damit homogene Verteilung von Füllstoff und Polymer zu generieren.

1.4 Stand der Wissenschaft und Technik

Bei der Entwicklung flexibler Polymersolarzellen muss das Verkapselungsmaterial eine hohe Funktionalität, Flexibilität und ein geringes Eigengewicht aufweisen. Nur der ausschließliche Einsatz von Kunststoffen zur Verkapselung der Solarzelle führt zu der benötigten Gewichtsreduktion für verschiedenste Anwendungen und ermöglicht die geforderte Flexibilität. Als Hochbarrierefolien auf reiner Kunststoffbasis sind derzeit folgende Systeme bekannt.

Das Folienmaterial BarixTM von Vitex Systems ist eine mit Siliziumoxid und UV-Lacken mehrfach beschichtete PET- oder PEN-Folie. Diese weist eine Wasserdampfdurchlässigkeit (WVTR) $< 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ auf. Über die Sauerstoffdurchlässigkeit (OTR) sind keine Angaben verfügbar.

Von Nova-Plasma Inc. wird eine mit Siliziumoxid und einer organischen Siliziumverbindung mehrfach beschichtete PEN-Folie angeboten, welche eine WVTR von $< 5 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ und eine OTR von $< 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ aufweist.

Die Folie POLO des Fraunhoferverbundes bietet eine Verbundfolie aus PET, Siliziumoxidschichten und organisch-anorganischen Hybridpolymeren an, deren WVTR bei $< 4 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ und OTR bei $< 5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ liegen.

Betrachtet man oben genannte Foliensysteme, so ist allen die Aufbringung von Siliziumoxidschichten mittels physikalischer (PVD) oder chemischer Dampfabscheidung (CVD) gemein. Bei diesen Verfahren werden entweder durch physikalische oder chemische Prozesse entsprechende Schichten auf den Folien abgeschieden. [5] Die oben dargestellten Foliensysteme weisen bereits annähernd die geforderten Sollwerte bezüglich Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeit auf. Es sind jedoch noch zwei Nachteile festzustellen. Zum einen ist die Herstellung noch zu kostenintensiv und zum anderen neigen die Barrierefolien-Stacks aufgrund der unverträglichen physikalisch-chemischen Oberflächeneigenschaften bei intensiver Belastung zur Delamination der einzelnen Folien, wodurch ein längerer Einsatz der Photovoltaikzellen im Außenbereich nicht gewährleistet ist. Die Kosten für die Verkapselung der oben beschriebenen Systeme ist in etwa so hoch wie die angestrebten Kosten für die Solarzelle selbst. [6]

Durch den Einsatz eines effektiveren Basispolymers bezüglich der Sperrwirkung, können die Kosten für die Beschichtung deutlich gesenkt werden. Dies setzt allerdings voraus, dass keine teuren Spezialpolymere zum Einsatz kommen, sondern handelsübliche Systeme, die durch gezielte Modifizierung mit gängigen Verfahren an die speziellen Anforderungen angepasst werden.

Schutzrechte betreffend transparenter Ultrahochbarrierefolien auf Basis von PTFE-Substraten sind bisher nicht bekannt, so dass hier die Möglichkeit gegeben ist, eine unabhängige Position aufzubauen. Die ElingKlinger GmbH verfügt über die weltweiten, exklusiven Nutzungsrechte der Patente für das schmelzverarbeitbare PTFE (Moldflon®):

- US 6,531,559; Serial No. 09/369,319
- US 6,548,612; Serial No. 10/059,132
- US 7,160,623; Serial No. 10/332,779

Das Projekt Protection knüpft dabei an die Arbeiten von Prof. Lorenz an, der sich an der Hochschule mit der Entwicklung von Spezialpolymeren für Nischenanwendungen Reutlingen beschäftigt. Beispielsweise wurden mittels reaktiver Extrusion Materialien für medizintechnische Anwendungen auf der Basis von Dendrimeren entwickelt. [7]. In einer Konsekutiventwicklung wurden Block-Copolymere mittels reaktiver Extrusion aufgebaut, die als Kathetermaterialien Anwendung finden können.

Diese Materialien wiesen durch spezielle Blöcke in der Polymerkette eine geringere Wasseraufnahme und eine höhere thermische Stabilität im Vergleich zu klassischen Kathetermaterialien auf. Dies bewirkte eine vereinfachte und kostengünstigere Verarbeitung. [8,9]

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen der Zusammenarbeit mit der ElingKlinger GmbH wurden speziell oberflächenveredelte Moldflonfolien im Zuge einer Bachelorthesis charakterisiert. Des Weiteren stellte die ElingKlinger GmbH 200 kg Moldflon® für Compoundier-Versuche fluorhaltiger Polymere zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und der Inkorporierung organisch modifizierter Schichtsilikate zur Verfügung.

Im Zuge der Projektstätigkeit ergab sich eine intensive Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis Chassé der Universität Tübingen, vor allem mit Herrn Ulf Dettinger. Über ein sog. Twinning-Project konnte ein Doktorand von Herrn Prof. Chassé betreut werden. Der Arbeitskreis Chassé verfügt über eine umfangreiche Kompetenz im Bereich der Spektroskopie und der Analyse molekularer Vorgänge mithilfe physikochemischer Methoden. Im Rahmen des Twinning Projects ergab sich daher die Möglichkeit in Reutlingen dargestellte Materialien auf deren Wirksamkeit als Barrierematerialien hin zu untersuchen. Durch laufendes Feedback konnten Informationen und Zwischenergebnisse aus Tübingen, die in Reutlingen so nicht ohne weiteres machbar wären in die laufende Forschung einfließen und das Projekt bereichern.

Durch die Korrespondenz mit der Firma Netzsch stand das Expertenwissen eines marktführenden Messgeräteherstellers, vor allem in Applikationsfragen verschiedener Analysenmethoden zur Verfügung. Des Weiteren konnten wertvolle Netzwerkkontakte aufgebaut und eigene Messungen verifiziert werden.

In der Kooperation mit dem ernährungswissenschaftlichen Gymnasium konnten einige kleine Themenbereiche des Projekts bearbeitet werden. Zu Beginn führten Seminargruppen die Organophilisierung der Schichtsilikate durch, welche dann mittels Thermogravimetrie (TGA) und Infrarot-Spektroskopie (IR) charakterisiert wurden. In einem weiteren Seminarkurs wurde eine Alternative auf naßchemischem Wege zur Synthese definierter PET-Oligomere untersucht. Gleichzeitig charakterisierte eine weitere Gruppe die mechanischen Eigenschaften von Nanokompositen aus Moldflon und Schichtsilikaten. Nachfolgende Seminarkurse befassten sich mit der partiellen alkalischen Hydrolyse von EVA und den resultierenden thermischen Eigenschaften mit Fokus auf eine Verarbeitbarkeit in der Schmelze.

Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und mechanischen Analysemethoden untersuchte eine Gruppe die strukturellen und mechanischen Eigenschaften von PET-PEN-Copolyestern. Darüber hinaus stellte eine Seminargruppe mittels reaktiver Extrusion Nanokomposite her.

2. Eingehende Darstellung

2.1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

2.1.1 Reaktive Extrusion von PET und PEN, Compoundierung organophiler Schichtsilikate

2.1.1.1 Molekulargewichtsabbau mit Adipinsäure und Trimellitsäureanhydrid im Extruder

Die Verweilzeit ist stark von der Drehzahl des Extruders abhängig. Zur Einordnung der Reaktionszeit wurde daher die Verweilzeit in Abhängigkeit der Drehzahl bestimmt und in Abbildung 1 dargestellt. Dazu wurde reines PET kontinuierlich bei 2 kg/h zu dosiert und beim Zeitpunkt t_0 0,5 g eines blauen Farbmasterbatches zugegeben und die Zeit gemessen bis dieses an der Düse zu erkennen war (Onset). Der Zeitpunkt ab dem die Verfärbung nicht mehr sichtbar ist wird als Endset definiert. Durch die Variation der Drehzahl kann die Reaktionszeit, bezogen auf den Endset zwischen 425 und 300 Sekunden und bezogen auf den Onset zwischen 250 und 170 Sekunden variiert werden.

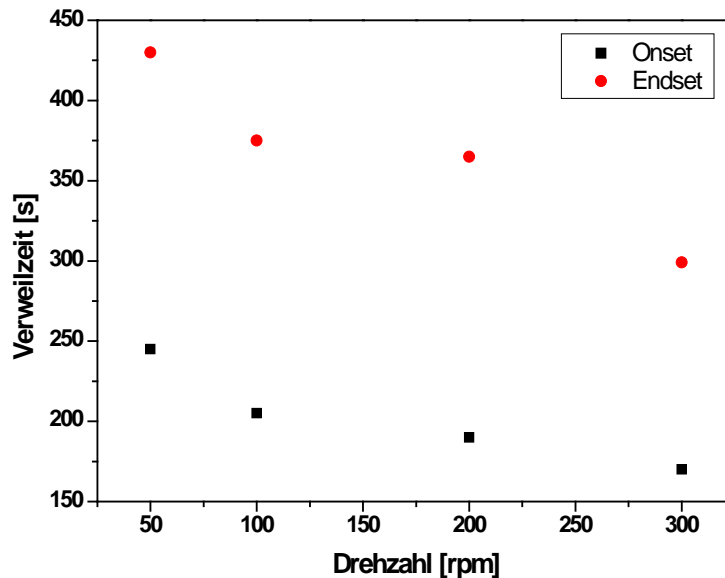


Abbildung 1: Schematischer Verlauf des Onsets und Endsets der Verweilzeitverteilung bei variabler Schneckendrehzahl am ZSK 25. Die Bestimmung erfolgte durch die Zugabe eines blauen Farbmaterbatches und der Zeitmessung bis zu dessen Erscheinen an der Düse (Onset) bzw. zu dessen vollständiger Entfernung (Endset). Die Bestimmung erfolgte visuell bei künstlicher Beleuchtung.

Abbildung 2 zeigt das mittels Lösungsviskosimetrie ermittelte Viskositätsmittel des Molekulargewichts von reaktiv extrusiv mit Adipinsäure (links) und Trimellitsäureanhydrid (rechts) abgebauten PET-Proben. Dabei wurde jeweils der thermisch bedingte Molekulargewichtsabbau als Referenz aufgetragen. Es kann festgestellt werden dass bei höheren Temperaturen ein stärker ausgeprägter Molekulargewichtsabbau auftritt. Der thermisch induzierte Abbau erreichte bei 280°C und 300°C ein deutlich größeres Ausmaß als bei 260°C. Erhöhte Anteile an Spaltungsreagenz bewirkten eine weitere Abnahme des Molekulargewichts. Dementsprechend wurden die kleinsten Moleküle bei hohen Temperaturen und hohen Reagenzkonzentrationen erhalten. Die größte Effizienz bezogen auf die Menge an Spaltungsreagenz konnte zwischen Massenanteilen von 0 und 3 % beobachtet werden, eine weitere Konzentrationserhöhung bewirkte deutlich kleinere Effekte. Die so hergestellten Proben zeigten eine derart starke Verfärbung, dass ein anschließender Molekulargewichtsaufbauprozess wenig zielführend erschien.

Daher wurde auf ein 1-stufiges Verfahren gewechselt bei dem die Copolyestersynthese während eines Verarbeitungsschrittes stattfand.

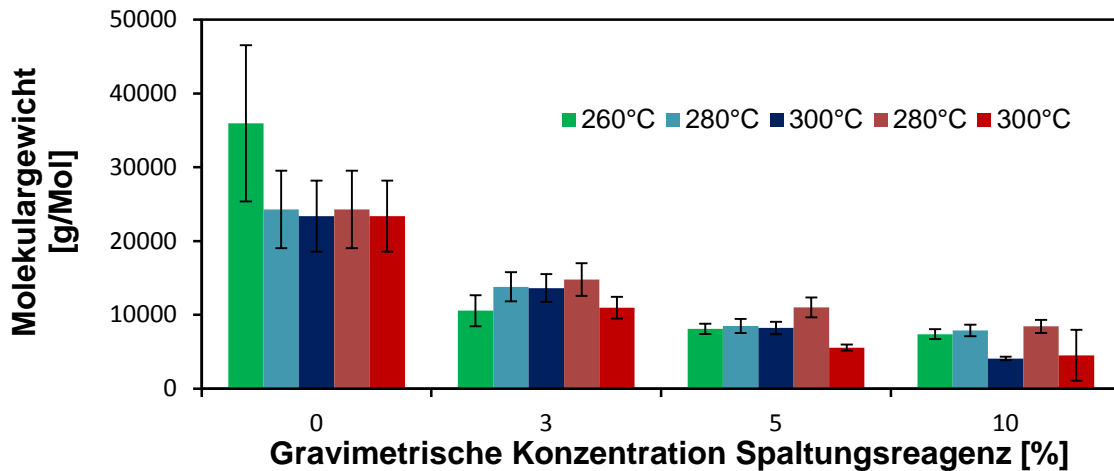


Abbildung 2: Molekulargewichte von Polyethylterephthalat PET umgesetzt mit Adipinsäure (■ und ■) und Trimellitsäureanhydrid (■ und ■) in einer reaktiven Extrusion am ZSK 25. Der Massenanteil an Adipinsäure wurde zwischen 0% und 10% der Gesamtmasse variiert, dargestellt. Der Durchsatz beträgt bei allen Einstellungen 2 kg/h bei einer konstanten Drehzahl von 50 rpm. Die Messung erfolgte am Ubbelohde-Viskosimeter in o-Dichlorbenzol/Phenol mit $\omega=50/50$ bei 23°C. Der Fehlerbalken ergibt sich aus der statistischen Schwankung einer Dreifachbestimmung.

2.1.1.2 Screening zur reaktiven Extrusion von PET und PEN

Die Vorversuche wurden als 3-faktorieller (Temperatur/Drehzahl/Durchsatz) 2-level Screening-Versuchsplan an einem gleichsinnig laufenden Extruder-Prototypen der Firma Thermo Fisher Scientific durchgeführt. Die Versuche dienten dazu einen ersten Eindruck von der Herstellungsparameterabhängigkeit molekularer Vorgänge zu erhalten. Die Extrudate wurden dafür mittels $^1\text{H-NMR}$ untersucht, und die Messwerte mit den Herstellungsparametern korreliert. Für die Versuche wurden 2 verschiedene Drehzahlen gegen 2 Prozesstemperaturen variiert und mit Hilfe eines mehrfach durchgeführten Zentralversuchs auf die Einflüsse unterschiedlicher Herstellungsparameter untersucht. In einer weiteren Versuchsreihe wurde Zinkacetat als Umesterungskatalysator eingesetzt.

In der Literatur wird die Extrusion oft als Herstellungsmethode angegeben, jedoch wurde der Herstellungsprozess an sich selten beschrieben. Während des Extrusionsprozesses wurden die manuell vorgemischten Ausgangsstoffe PET und PEN mit einander in geschmolzener Form vermischt. Beide Polymere waren als solche bei allen Temperaturen und Mischungsverhältnissen unmischbar (milchig weiße Extrudate, Streuung an Phasengrenzen). Die Mischbarkeit wird durch einen spontan einsetzenden Umesterungsprozess erhöht (Transparenz wird erreicht). Das untersuchte Verfahrensfenster wurde so gewählt das im gesamten Bereich eine merkliche Reaktion stattfindet. Dies zeigt sich in transparenter werdenden Extrudaten. Abbildung 3 zeigt den Umesterungsgrad bei konstanter Zusammensetzung des Extrudats in Abhängigkeit variabler Herstellungsparameter. Es zeigten sich mit steigender Prozesstemperatur deutlich erhöhte Umesterungsgrade. Ebenfalls war zu beobachten, dass niedrigere Drehzahlen kleinere Reaktionsumsätze bewirkten, was durch die erhöhte Verweilzeit plausibel erklärt werden konnte. Höhere Durchsätze bewirkten niedrigere Umsätze. Da mit steigenden Durchsätzen die Verweilzeit ebenfalls, bedingt durch den niedrigeren Anteil an Rückströmung, sank, stand dies im Einklang mit der Drehzahlabhängigkeit. Abbildung 4 zeigt die Segmentlängen einzelnen Komponenten und den Zufälligkeitsgrad bei unterschiedlichen Parametern.

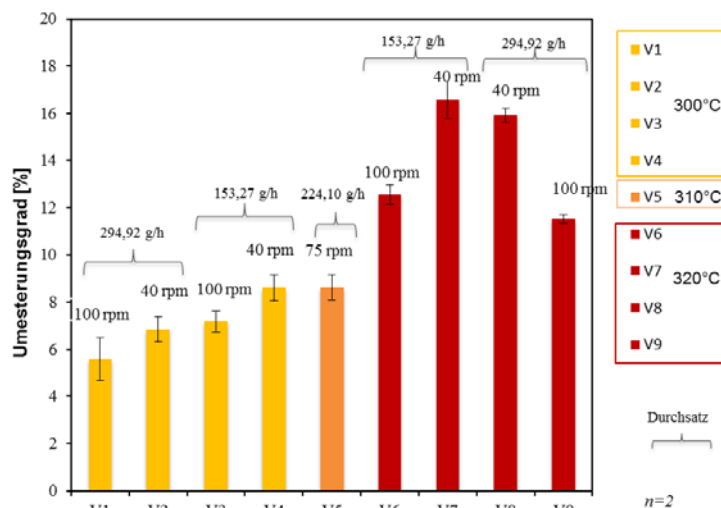


Abbildung 3: Umesterungsgrad aus ¹H-NMR-Spektren bei verschiedenen Parametereinstellungen der Extrusion von PET/PEN Vormischungen am gleichsinnigen Doppelschneckenextruder P11.

Tendenziell konnten hier dieselben Abhängigkeiten beobachtet werden. Bei konstanter Zusammensetzung konnte die Segmentlänge ausschließlich durch die Variation der Herstellungsparameter beeinflusst werden. So konnte die Segmentlänge von PET zwischen 8 und 23,5 und bei PEN zwischen 12 und 4 Wiederholungseinheiten variiert werden. Der Randomisierungsgrad lag in allen Fällen deutlich unter 1, weshalb vom Vorliegen von Blockcopolyestern ausgegangen werden konnte. In Abbildung 4 ist der sogenannte Randomisierungsgrad (DR) der dargestellten Copolyester zu sehen. Prinzipiell waren mit steigender Temperatur steigende Werte des DR zu beobachten. Der Wert überschritt jedoch im untersuchten Verfahrensfenster nie den Grenzwert von 1. Dadurch wurde klar, dass ausschließlich Blockcopolyester vorlagen und keine alternierenden Polymere dargestellt wurden.

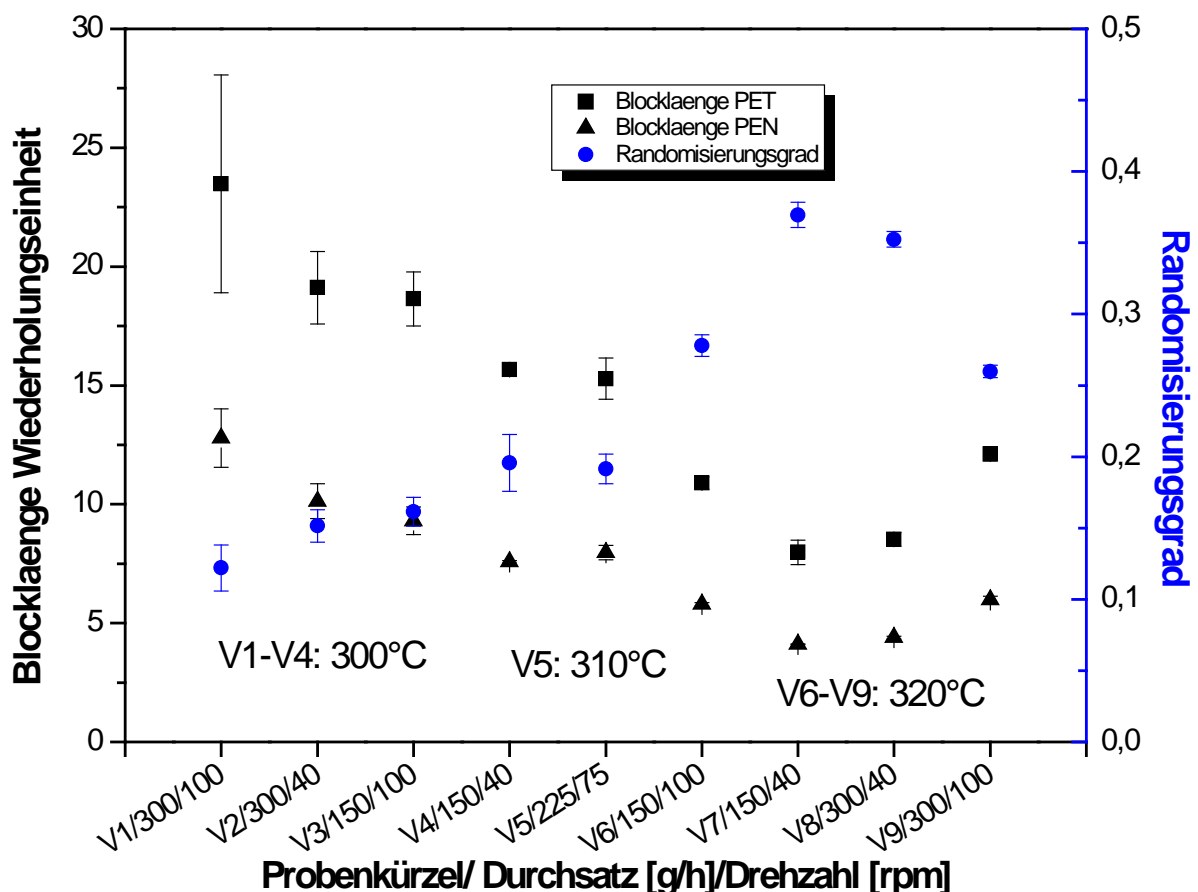


Abbildung 4: Mittlere Segmentlängen der PET bzw PEN Blöcke in der Polymerhauptkette in Abhängigkeit von unterschiedlichen Prozessparametern im Screeningversuch. Der Randomisierungsgrad der Sequenzverteilung ist auf der rechten Ordinate aufgetragen.

2.1.1.3 Katalysierte Umesterung

Im vorigen Kapitel wurde die unkatalysierte Umesterung beschrieben. Aus der Literatur ist die Verwendung von Lewis-Säuren als Umesterungskatalysator bekannt. Die Experimente wurden bei allen Versuchen bei konstanten 270°C durchgeführt. Die Reaktion erfolgte durch die Wechselwirkung des 2-fach positiven Zinkions mit dem

partiell negativen Sauerstoff der Estergruppe $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{C}^-$. Durch diese Anlagerung wurde die Esterbindung geschwächt und zeigte dadurch eine erhöhte Reaktivität. Damit war die Verwendung niedrigerer Prozesstemperaturen möglich. Wurde dieser Prozess unkatalysiert bei 270°C Extrusionstemperatur durchgeführt, konnte keine messbare Reaktion festgestellt werden. Der Katalysator reduzierte die Aktivierungsenergie soweit ab, dass bereits bei 30°C tiefer liegenden Temperaturen eine Reaktion festgestellt werden konnte. Abbildung 5 zeigt Wirkungsweise des Katalysators auf den Umesterungsgrad. Interessanter Weise zeigte sich mit steigender Drehzahl ein niedrigerer Umsatz, was darauf schließen ließ, dass sich ähnlich wie bei der unkatalysierten Reaktion, die Reaktionszeit den limitierenden Faktor darstellte. So fand bei 100 rpm und einer Katalysatorkonzentration von $\omega=0,1\%$ keine messbare Reaktion statt. Wurde die Drehzahl auf 40 rpm reduziert stieg die Verweilzeit im Extruder gleichzeitig an und eine ausgeprägte Umesterung fand statt. Die erzielten Umesterungsgrade stiegen dabei mit der Katalysatorkonzentration an und erreichten ein Niveau das im selben Bereich wie im unkatalysierten Prozess lag, obwohl die Temperatur um 30°C tiefer lag.

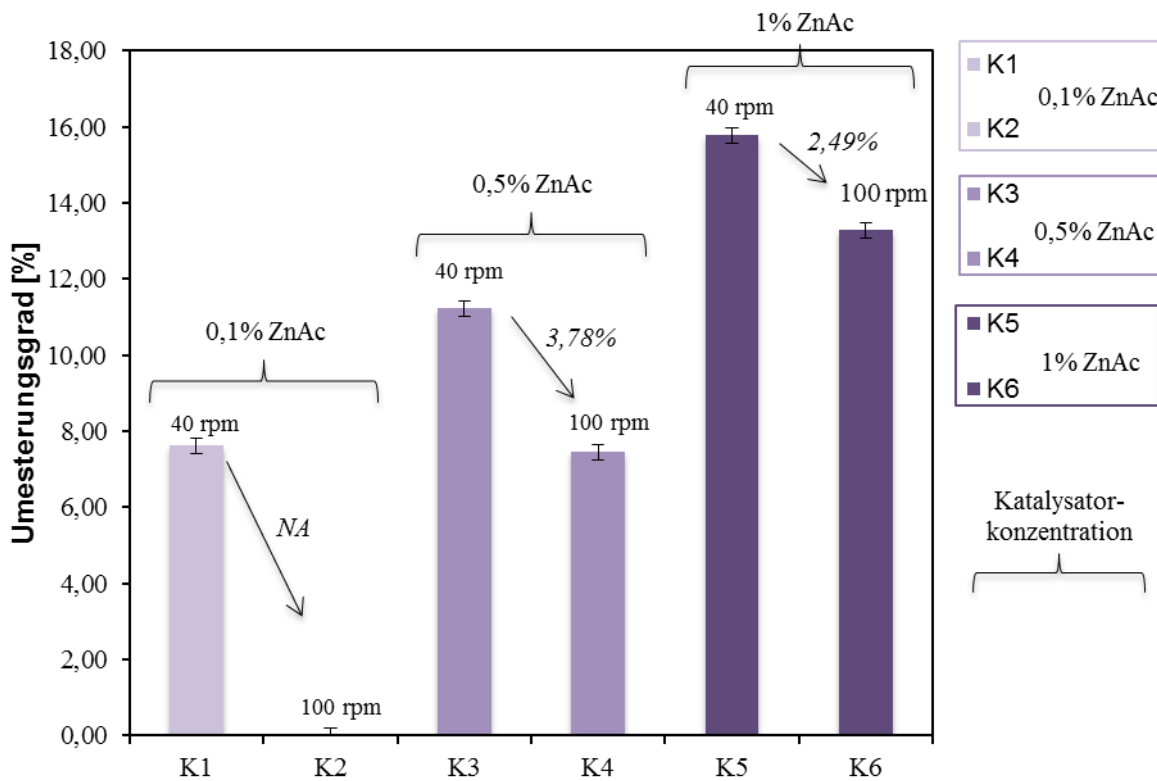


Abbildung 5: Umesterungsgrad der Copolyester, die über eine Zinkacetat katalysierte Reaktion extrudiert wurden. Die Prozesstemperatur bleibt konstant bei 270°C, bei variabler Katalysatorkonzentration (0,1-1%) und Drehzahl (40-100 rpm). Der Durchsatz liegt konstant für alle Proben bei 225g.h⁻¹.

Dem Entsprechend wurde bei 100rpm und 0,1% Zinkacetat ein Randomisierungsgrad von DR=0 ermittelt, was die Präsenz eines physikalischen Blends indizierte (Abbildung 6). Der Randomisierungsgrad hing stark von allen Herstellungsparametern ab und zeigte dieselben Abhängigkeiten wie bei der unkatalysierten Umesterung.

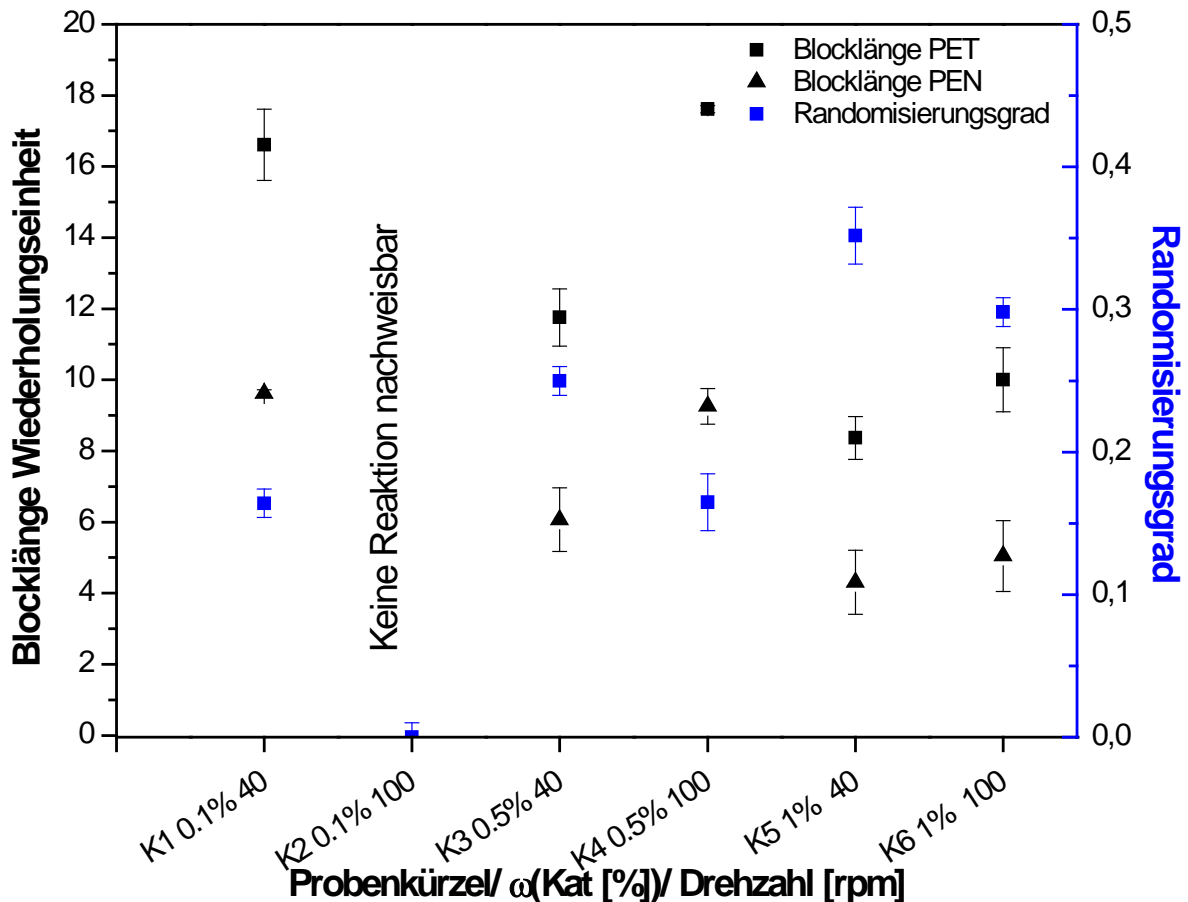


Abbildung 6: Blocklängen in der Polymerhauptkette der katalysiert hergestellten Copolyester. Auftragung in Abhängigkeit von unterschiedlichen Prozessparametern im Screeningversuch. Der Randomisierungsgrad der Blocklängenverteilung ist auf der rechten Ordinate aufgetragen.

Abbildung 7 zeigt die Thermogramme von Copolyestern aus PET und PEN in Schritten von $\omega=20\%$. Dabei konnte bei den Proben prinzipiell eine ähnliche Stabilität bzgl. der Temperatur festgestellt werden. Jedoch nahm die thermische Stabilität mit steigendem PEN-Gehalt leicht zu und der Kurvenverlauf war im Zersetzungsbereich zwischen etwa 400 und 460°C um etwa 10°C zu höheren Temperaturen verschoben. Da die Messung unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurde handelte es sich bei dem Plateau ab etwa 475°C Proben temperatur um einen Veraschungsrückstand der eindeutig ebenfalls mit der Zusammensetzung korrelierte und eine Zunahme mit steigendem PEN-Gehalt zeigte. Die Onsets der Massenabnahme zeigten im Rahmen der Messgenauigkeit keinen signifikanten Trend auf.

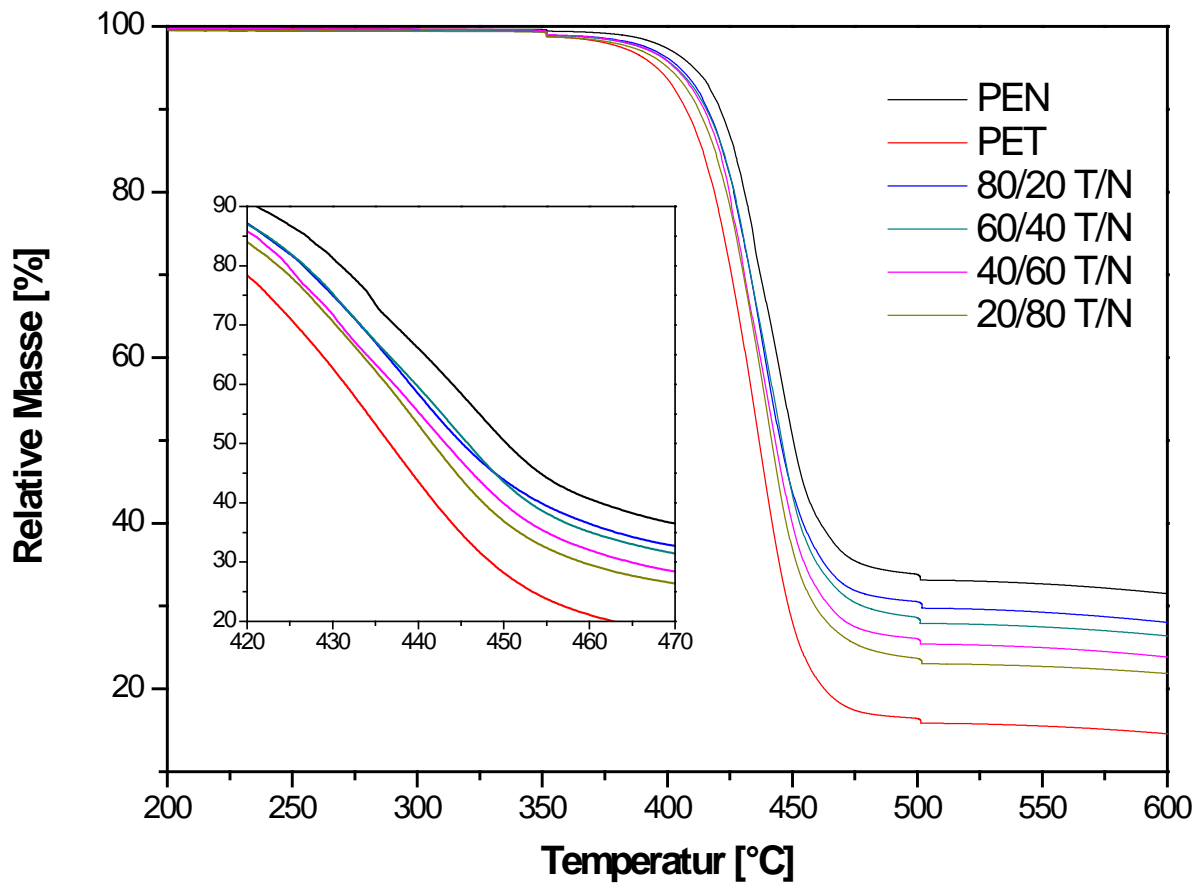


Abbildung 7: Thermogravimetrische Analyse des temperaturabhängigen Massenverlustes von Copolyestern aus PET und PEN als Funktion der Temperatur. Die Zusammensetzung wurde in Schritten von 20% variiert. Die Heizrate betrug 5 K/min bei einem Gasfluss von 20 mL/min N₂.

Abbildung 8 zeigt die entsprechenden Verlustfaktoren und exemplarisch die Frequenzabhängigkeit des Verlustfaktor-Maximums.

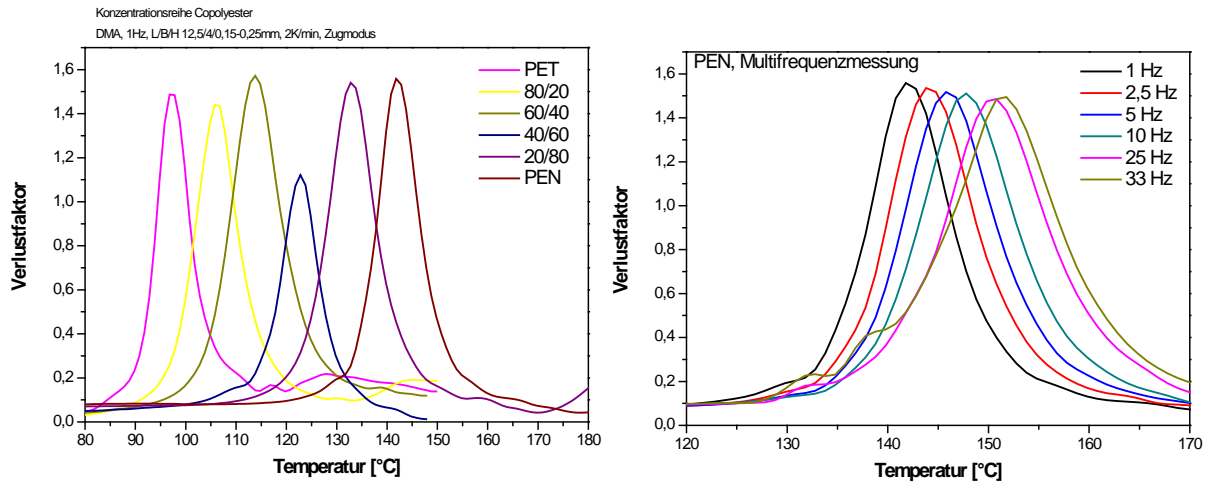


Abbildung 8: Verlustfaktor (links) von Copolyestern unterschiedlicher Zusammensetzung (PET/PEN in Massenanteilen) als Funktion der Temperatur aus einer dynamisch mechanischen Analyse. Rechts ist exemplarisch die Frequenzabhängigkeit des Verlustfaktors von PEN aufgetragen. Die Heizrate beträgt 2 K/min, Deformation maximal 20 μm bei einer Probengeometrie von 12,5x4x0,2-0,3 mm.

2.1.1.4 Multivariate Analyse der Zusammensetzung als Grundlage für eine spektroskopische Onlinekontrolle

Für die multivariate Auswertung wurde daher die Steigung der Spektren herangezogen. Abbildung 9 zeigt die Hauptkomponentenanalyse der 1. Ableitung. Dabei ist die erste gegen die zweite Hauptkomponente aufgetragen. Die verschiedenen Dicken sind dabei auf der ersten Hauptkomponente getrennt, wobei ab einer Foliendicke von 300 μm die Trennung nicht mehr eindeutig erfolgt (Zone A). In Zone B sind die Spektren der Folien mit mittlerer Dicke und in Zone C die kleinsten Schichtdicken zu sehen. Die Zusammensetzung und die Schichtdicke konnten mit einer Messung gleichzeitig bestimmt werden da die Informationen auf unterschiedlichen Hauptkomponenten lokalisiert waren. Die Information über die Dicke ist auf PC1 und die Information über die Zusammensetzung auf PC2 zu finden.

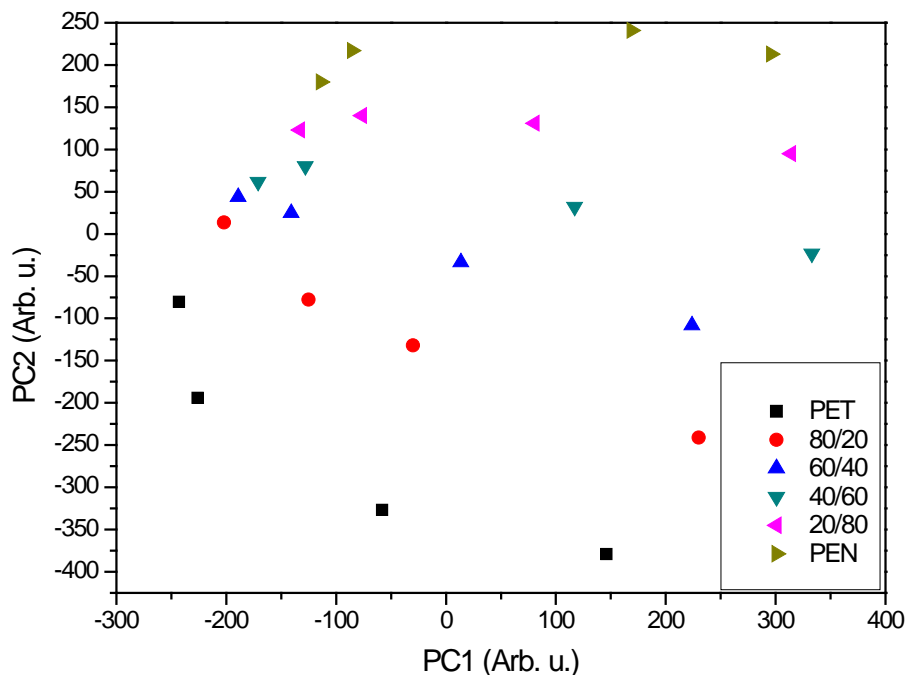


Abbildung 9: Transformiertes Koordinatensystem einer Hauptkomponentenanalyse. Aufgetragen sind die erste (PC1) und die zweite Hauptkomponente (PC2). In Zone A sind die Folien mit den größten Dicken zu sehen, Zone B enthält die Mittleren Dicken und Zone C die Spektren von dünnen Folien. Die Pfeile markieren die Richtung zunehmender PEN-Konzentration.

Der entsprechende Loading-Plot zur Hauptkomponentenanalyse von Abbildung 9 ist in Abbildung 10 dargestellt. Dabei sind die Loadings der ersten und zweiten Hauptkomponente als Funktion der Wellenzahl aufgetragen und geben Auskunft über die Herkunft der zugrunde liegenden Information. Dabei ist zu sehen, dass die Ableitung der Spektren bei Wellenzahlen >2000 bzw. zwischen 1700 und 1400 cm^{-1} relativ wenig Information trug und damit eine untergeordnete Rolle für die Hauptkomponentenanalyse spielte. Im Bereich um 1500 cm^{-1} und $<1000\text{ cm}^{-1}$ waren dagegen stärkere Ausschläge der Loading-Beträge zu sehen was auf das Vorhandensein wichtiger Informationen hinwies. Besonders wichtig war dabei der Ausschlag um 650 cm^{-1} , der vor allem Informationen über die zweite Hauptkomponente trug und damit stark mit der Zusammensetzung des Copolyesters korrelieren sollte.

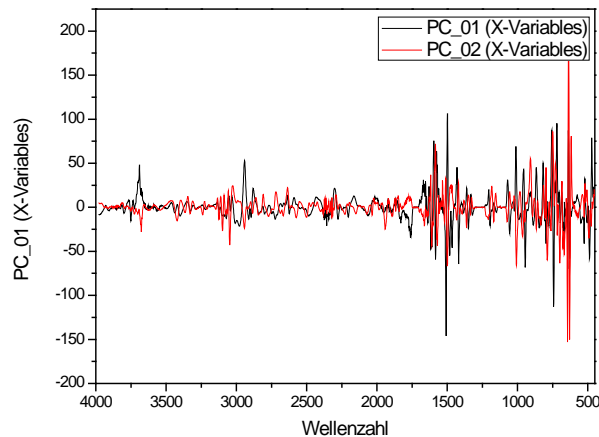


Abbildung 10: Loading-Plot der Hauptkomponenten 1 und 2 aus der Hauptkomponentenanalyse von Abbildung 9.

In Abbildung 11 ist die quantitative Kalibration mittels Partial Least Square Regression (PLS) dargestellt. Die Auswertung zeigte eine gute Vorhersagbarkeit und bestätigte damit die Möglichkeit der modellfreien Quantifizierung der Zusammensetzung mittels MIR-Spektroskopie. Dabei lag der durchschnittliche Fehler der Kalibration bei 2,6% und der Validierung bei 4,5%. R^2 war in beiden Fällen bei 0,994 und 0,986.

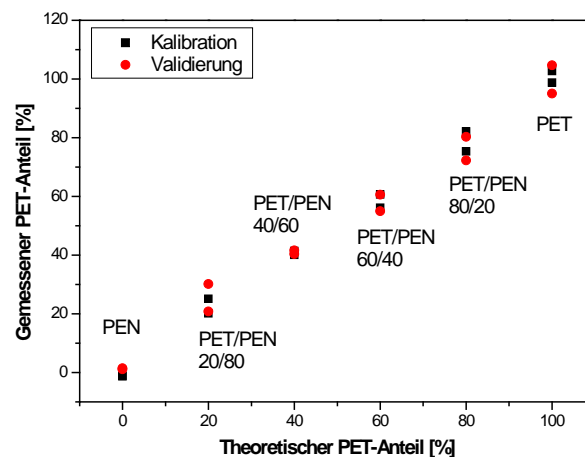


Abbildung 11: Auftragung der Gemessenen (x) und vorhergesagten (Kreuzvalidierung) Werte (y) aus der PLS im Wellenzahlenbereich zwischen 450 und 1000 cm^{-1} anhand in Transmission gemessener Folien des Dickenbereichs zwischen 55-80 μm und 110-130 μm . Die Kalibration ist in schwarzen Quadraten und die mittels einer vollständigen Kreuzvalidierung ermittelten Vorhersagen in roten Kreisen dargestellt.

2.1.1.5 Transparenz

Transmissionsmessungen im UV/Vis-Bereich, dargestellt in Abbildung 12, zeigt klar die Transparenz des Materials auf. Bedingt durch das längere konjugierte Elektronensystem im Naphthalat-Ring verschob sich der Cut off von etwa 310nm bei PET zu etwa 375nm sobald eine PEN-Präsenz von mindestens 20% vorlag. Durch die weitere Erhöhung des PEN-Gehalts ergab sich eine weitere, jedoch deutlich schwächer ausgeprägte Verschiebung des Cutoffs zu längeren Wellenlängen, wobei jedoch der sichtbare Bereich (>380nm) nie erreicht wurde.

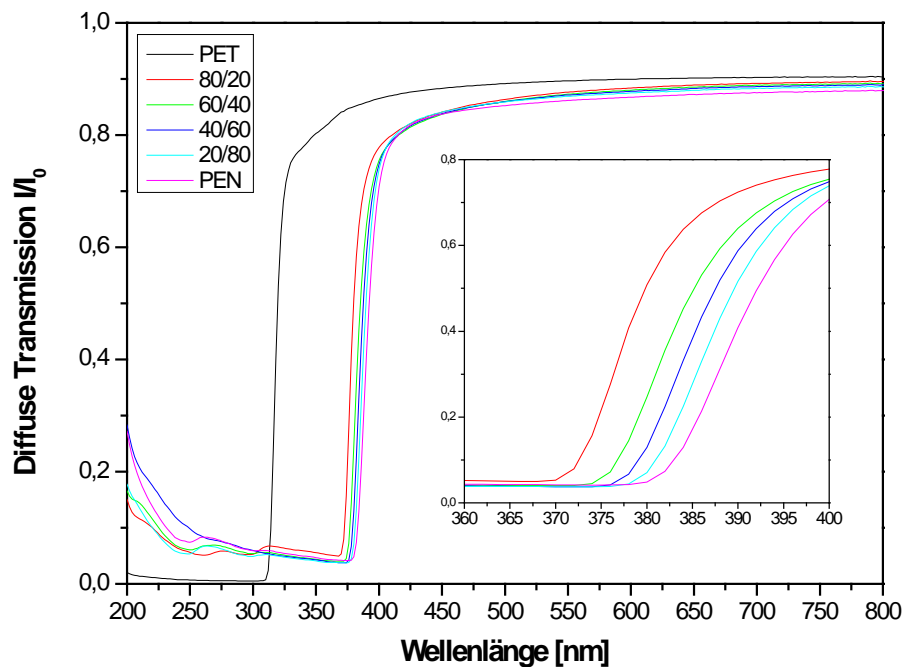


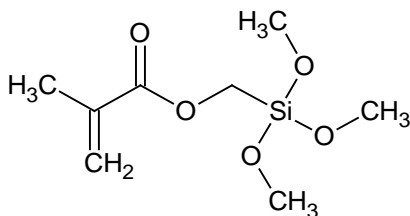
Abbildung 12: Diffuse Transmission bei Folien unterschiedlicher Zusammensetzung aus PET und PEN mit den reinen Polymeren als Referenz. Wellenlängenauflösung 2nm, Integrationszeit 0,5s, in Ulbrichtkugel mit 45° Detektionswinkel. Die Zusammensetzung wurde in Schritten von 20% der Masse variiert. Der Bereich zwischen 360nm und 400nm ist zur Hervorhebung der Systematik des Kurvenverlaufs Vergrößert dargestellt.

2.1.2 Modifizierung ausgewählter Schichtsilikate und thermische Stabilität

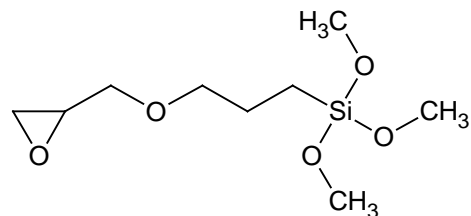
Um eine physikalisch-chemische Adaption der Schichtsilikate an Polymere zu erhalten, wurde das auf natürlichem Bentonit basierende Schichtsilikat NBt (Nanofil® 5, Rockwood Clay Additives GmbH, Moosburg, Deutschland) organophil modifiziert. Ein wesentlicher Teil dieser Modifizierung bestand auch in der Erhöhung der thermischen Stabilität solcher Füllstoffe, um den thermischen Belastungen in Extrusionsprozessen standhalten zu können. [10] Die thermische Stabilität wurde aus den Daten dynamischer Thermogravimetriemessungen (TGA) (10, 15, 20, 25, 30 K.min⁻¹) mit Hilfe der modellfreien Kinetik nach Vyazovkin berechnet. [11]

Das Schichtsilikat NBt, welches vom Hersteller aus tensidmodifiziert (Abb.13 c)) zur Verfügung gestellt wurde, wurde mit zwei verschiedenen Alkoxysilanen, Methacryloxymethyltrimethoxysilan (MAOM-TMOS, Abb.13 a)) und 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (GOP-TMOS, Abb. 13b) modifiziert.

(a)



(b)



(c)

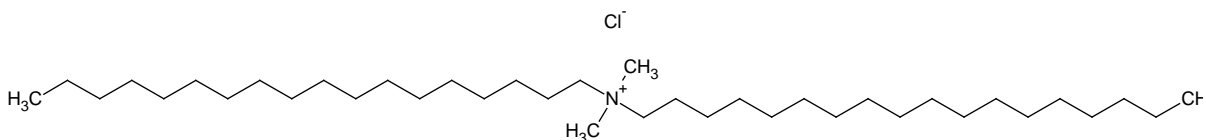


Abbildung 13: Strukturformeln von a) Methacryloxymethyltrimethoxysilan (MAOM-TMOS), b) 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (GOP-TMOS) und c) Distearyldimethylammoniumchlorid (DSDMAC).

Die aus den dynamischen TGA-Messungen erhaltenen Umsatzkurven-Profile sind für beide Silan-Modifizierungen in Abbildung 2 dargestellt.

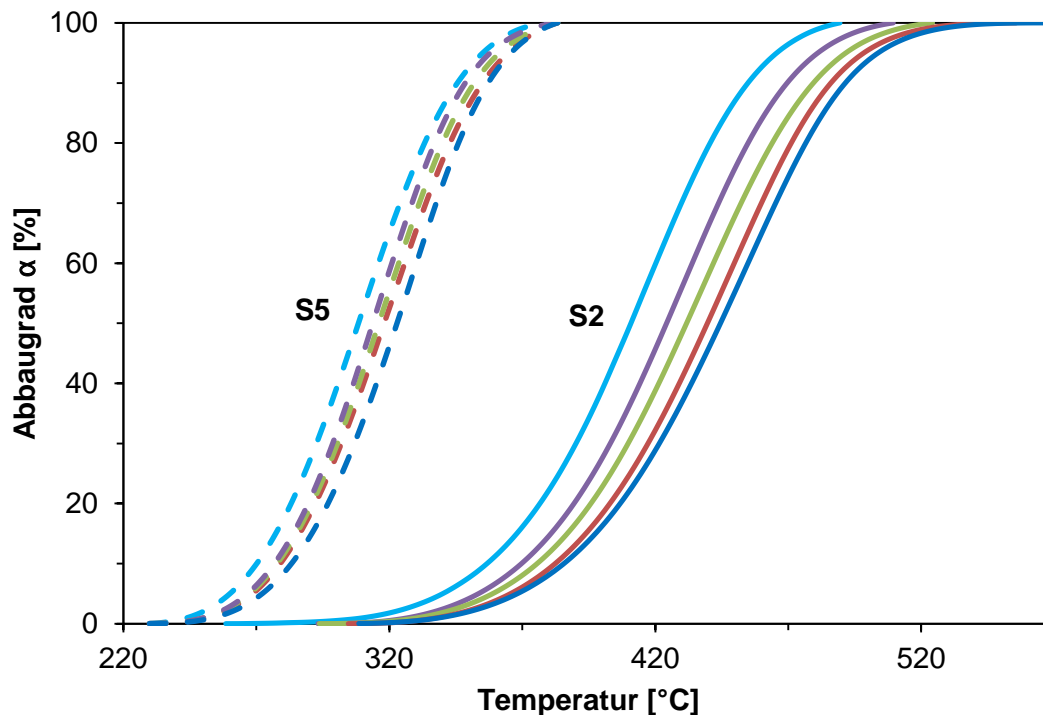


Abbildung 14: Abbaugrad in Abhängigkeit der Temperatur von NBt, welches mit MAOM-TMOS (S2) und GOP-TMOS (S5) modifiziert wurde bei 5 dynamischen Heizraten ($10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (—, - - -), $15 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (—, - - -), $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (—, - - -), $25 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (—, - - -), $30 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (—, - - -)).

Die berechneten Aktivierungsenergien in Abhängigkeit vom Abbaugrad als Grundlage für eine Zeitvorhersage sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Aktivierungsenergien der MAOM-TMOS-modifizierten Probe fielen generell größer aus, als die für eine Modifizierung mit GOP-TMOS. Ein möglicher Grund könnte dafür sein, dass ungefähr doppelt so viel MAOM-TMOS-Moleküle an die Schichtsilikatoberfläche gebunden waren, so dass entsprechend mehr Si-O-Si-Brücken aufgebrochen werden mussten. Eine weitere Möglichkeit bestand darin, dass in GOP-TMOS-Moleküle zusätzlich Si-O-C-Brücken ausgebildet werden können (durch die Epoxidgruppe des Moleküls), welche eine geringere Stabilität als Si-O-Si-Brücken aufweisen. [12]

Die generell höheren Aktivierungsenergien der mit MAOM-TMOS behandelten Probe waren auch in guter Übereinstimmung mit dem Temperaturbereich, in dem der thermische Abbau auftrat (Abbildung 14).

Tabelle 1: Nach der Methode von Vyazovkin berechnete effektive Aktivierungsenergien in Abhängigkeit vom Abbaugrad von MAOM-TMOS-, GOP-TMOS-modifiziertem und unbehandeltem Schichtsilikat.

α [%] ^a	$E_a(\alpha)$ [kJ.mol ⁻¹] ^b		
	MAOM-TMOS ^c	GOP-TMOS ^d	NBt ^e
10	106,92	97,57	113,33
20	117,93	100,73	109,46
30	123,61	101,67	109,01
40	126,08	102,20	111,38
50	127,31	102,62	113,12
60	130,30	103,33	112,80
70	129,63	104,06	113,42
80	133,79	102,32	112,16
90	143,26	92,14	116,16

^a Abbaugrad.

^b effektive Aktivierungsenergie.

^c Methacryloxymethyltrimethoxysilan.

^d 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan.

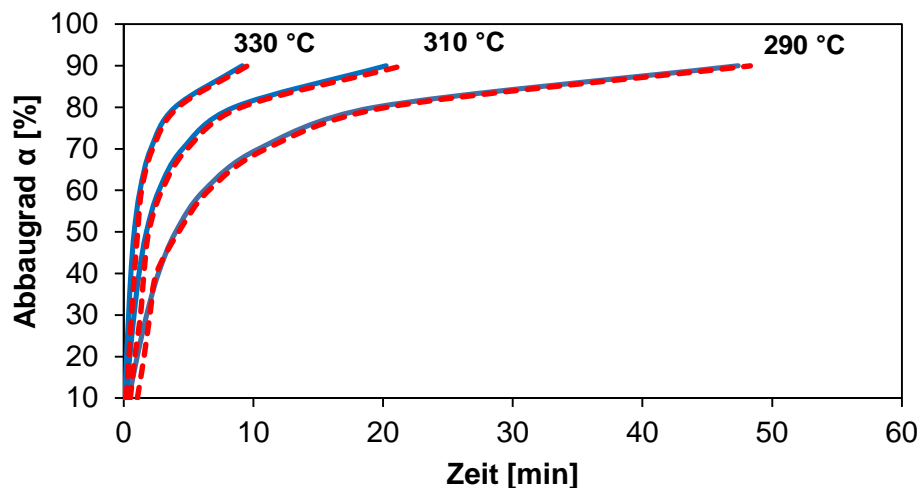
^e auf natürlichem Bentonit basierende Schichtsilikat.

Aus den berechneten Aktivierungsenergien wurden theoretische Degradationsprofile unter isothermen Bedingungen der silanmodifizierten Proben berechnet. Die Zeit t_α , nach denen ein bestimmter Abbaugrad erreicht werden sollte, wurde nach Vyazovkin berechnet. [11] Die berechneten Abbauisothermen der drei unterschiedlichen Schichtsilikatproben sind in Abbildung 15 a, b und c dargestellt.

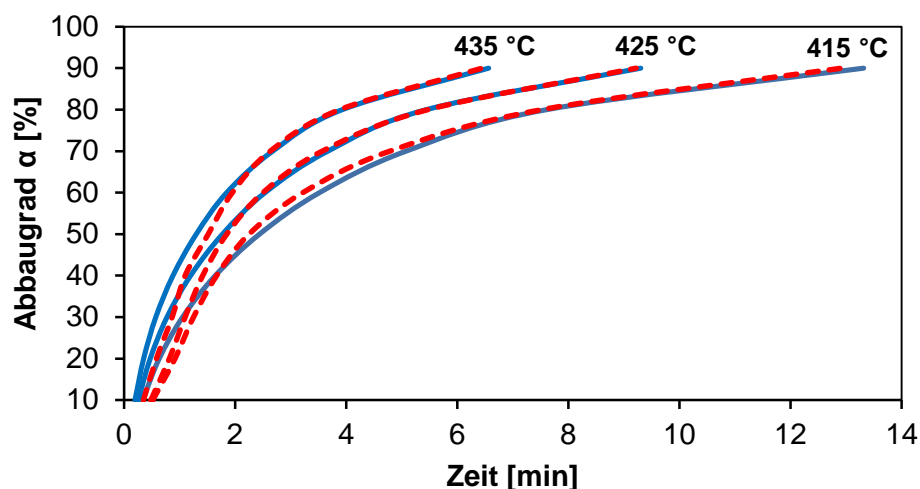
Die Abbaukinetik der MAOM-TMOS modifizierten Probe wurde bei signifikant höheren isothermen Temperaturen untersucht (415, 425 und 435°C), da diese Modifizierung bei geringeren Temperaturen stabil war, wohingegen bereits ein thermischer Abbau des GOP-TMOS modifizierten bzw. des unbehandelten Schichtsilikats stattfand.

Um die berechneten Isothermen zu validieren, wurden Abbauxperimente bei den gleichen Temperaturen durchgeführt. Abbildung 15 a, b und c (gestrichelte Linien) zeigt, dass die experimentellen Isothermen in guter Übereinstimmung mit den vorhergesagten Profilen der isokonversionellen kinetischen Modelle waren.

(a)



(b)



(c)

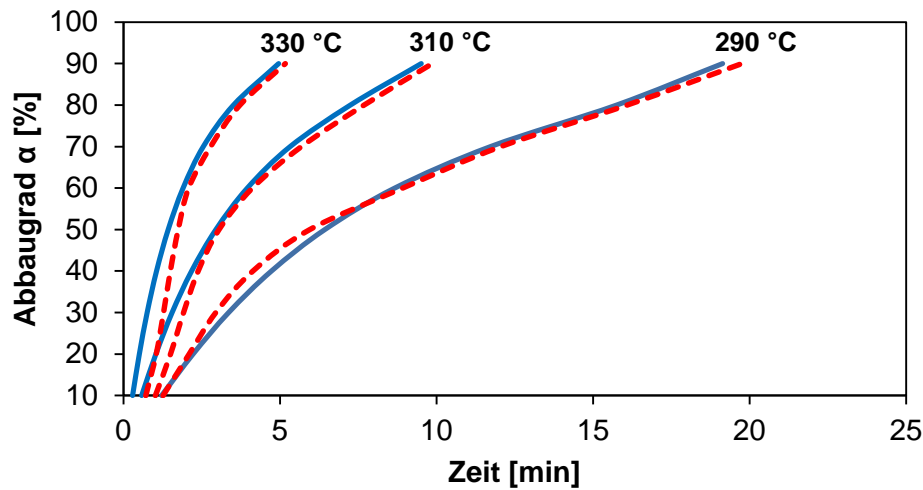


Abbildung 15: (a) Vorhergesagte Abbaugrade in % in Abhängigkeit von der Zeit t (—) und Validierungsexperiment (- - -) von reinem NBt bei isothermen Bedingungen von 290, 310 und 330 °C. (b) Vorhergesagte Abbaugrade in % in Abhängigkeit von der Zeit t (—) und Validierungsexperiment (- - -) von NBt modifiziert mit MAOM-TMOS bei isothermen Bedingungen von 415, 425, und 435 °C. (c) Vorhergesagte Abbaugrade in % in Abhängigkeit von der Zeit t (—) und Validierungsexperiment (- - -) von NBt modifiziert mit GOP-TMOS bei isothermen Bedingungen von 290, 310 und 330 °C.

Abbildung 16 zeigt exemplarisch für eine Extrusionstemperatur von 300°C die thermische Stabilität einer MAOM-TMOS-, GOP-TMOS-modifizierten und unbehandelten Schichtsilikatprobe.

Der Vergleich der Reaktionszeiten für einen bestimmten Abbaugrad zeigte, dass gegenüber GOP-TMOS eine Modifizierung mit MAOM-TMOS zu einem 30 bis 60 mal stabileren organophilisiertem Schichtsilikat führte. Eine solche robuste Modifizierung ist von praktischer Bedeutung, da im Rahmen der Verarbeitung von Polymeren solche Modifizierungen einer thermischen Belastung ausgesetzt sind und daher eine gewisse Beständigkeit benötigen, damit während einer Compoundierung in eine Polymermatrix die Modifizierung möglichst vollständig erhalten bleibt.

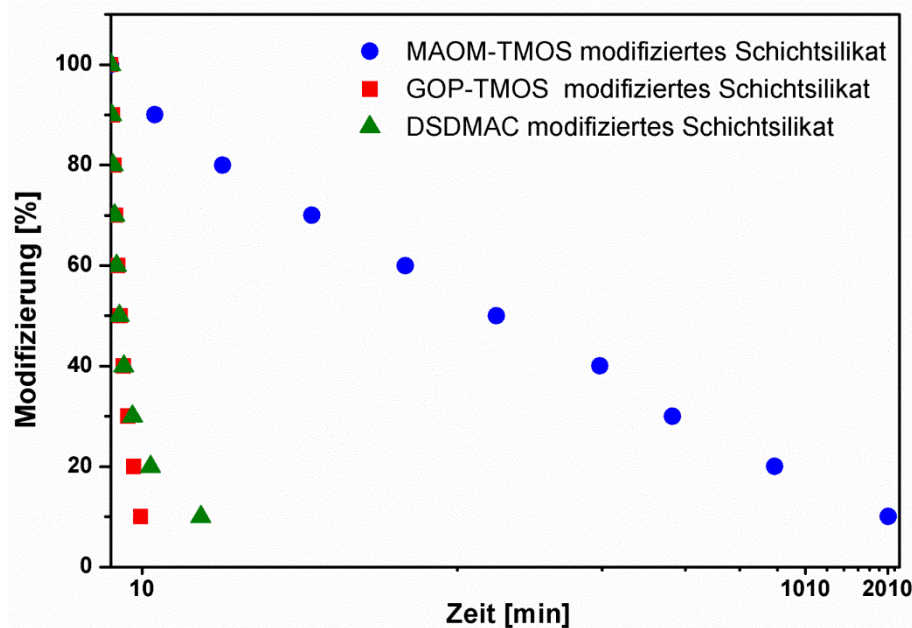


Abbildung 16: Thermische Stabilität von MAOM-TMOS-, GOP-TMOS-modifiziertem und unbehandeltem Schichtsilikat

2.1.3 Synthese definierter Oligomere aus PET und PEN

Zur Bereitstellung maßgeschneiderter Bausteine für eine reaktive Extrusion von PET und PEN, wurde oligomeres PET und PEN definierter Polymerisationsgrade synthetisiert. Dazu wurden PET und PEN mit stöchiometrischen Mengen an Trimellitsäureanhydrid (TMA) und Adipinsäure in der Schmelze unter Schutzgas umgesetzt. In dieser Reaktion wurde durch das Spaltungsreagenz eine Azidolyse der Polymerketten unter Blockierung der entstandenen Kettenenden durchgeführt, wodurch Rückreaktionen unter Kettenverlängerung ausgeschlossen wurden (Abbildung 17, beispielhaft für die Reaktion von PET mit Adipinsäure). [13]

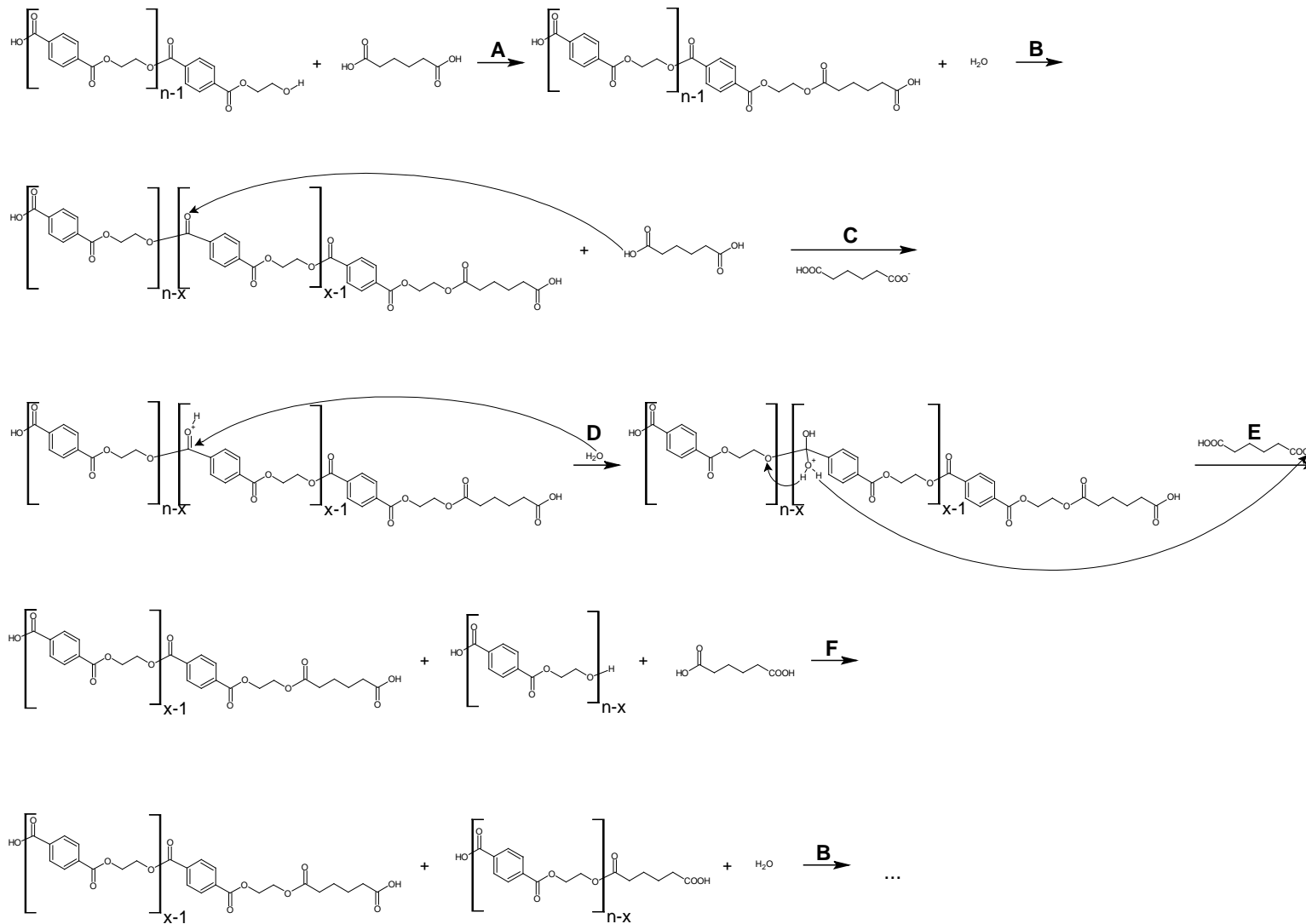


Abbildung 17: blockierende Kettenspaltung von PET durch Adipinsäure.

Mit TMA konnten nach dem Modell von Taeger et al. [13] keine definierten Oligomere von PET erzeugt werden. Dies könnte auf die Bildung von verzweigten Strukturen zurückzuführen sein, da TMA im Laufe der Reaktion zu Trimellitsäure hydrolysiert, wodurch ein trifunktionelles Spaltungsreagenz wirksam wird. [14] Daher wurde TMA durch Adipinsäure ersetzt.

Sowohl von PET als auch von PEN wurden definierte Oligomere mit den Polymerisationsgraden 5, 10, 20, 40, 80 und 160 synthetisiert. Die Bestimmung des Polymerisationsgrades erfolgte mit Hilfe der Kernmagnetresonanzspektroskopie (NMR), wobei aus den Integralverhältnissen der Peaksignale von Adipinsäure und von Ethylenprotonen einer Ethylenterephthalat- bzw. -naphthalat-Einheit in PET und PEN der Polymerisationsgrad berechnet wurde. [15, 16] Abbildung 18 und 19 zeigen exemplarisch die NMR-Spektren von oligomerem PET und PEN.

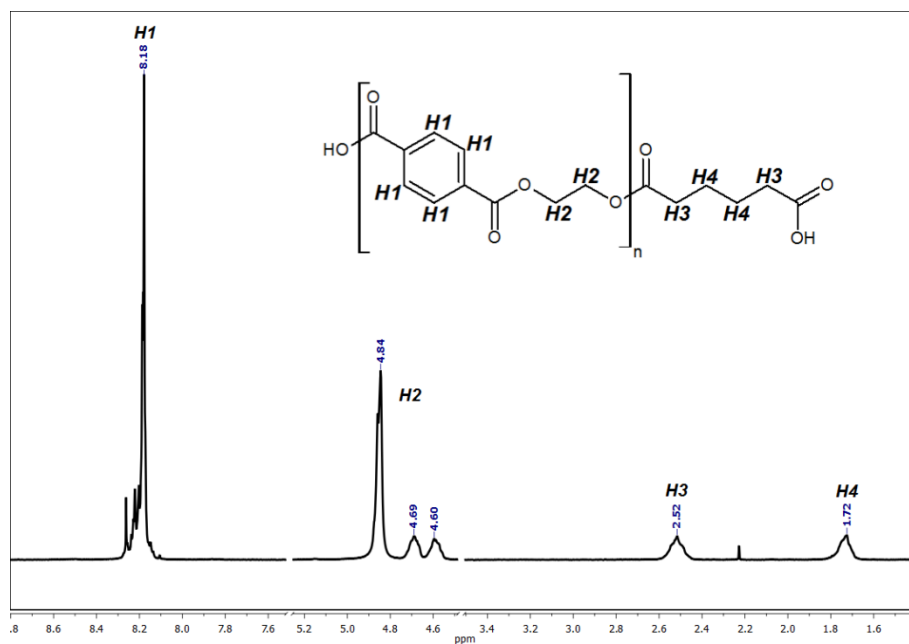


Abbildung 18: ¹H-NMR-Spektrum und Peakzuordnung von oligomerem PET. [15]

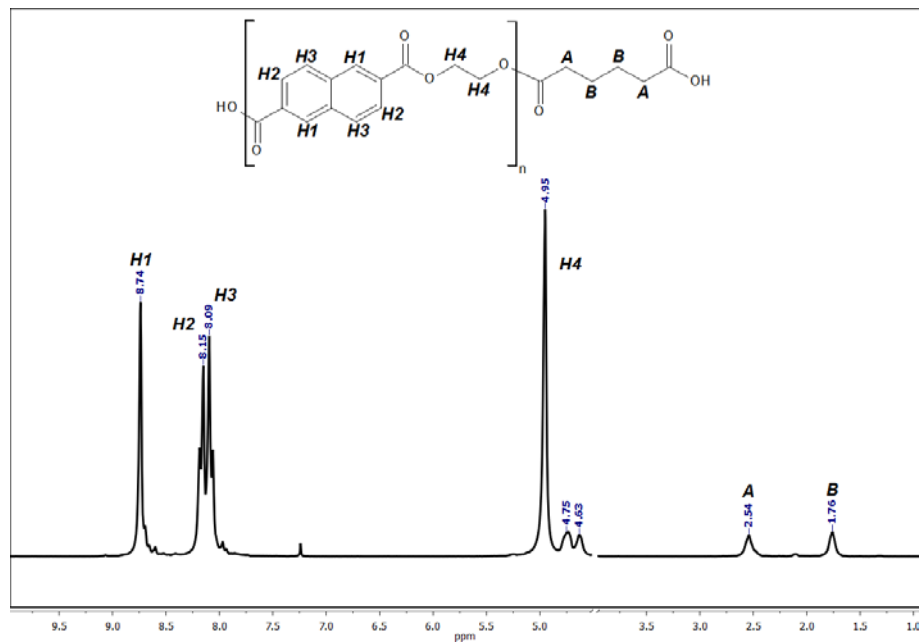


Abbildung 19: ¹H-NMR-Spektrum und Peakzuordnung von oligomerem PEN. [16]

Der Effekt eines kontrollierten Abbaus auf die thermischen Eigenschaften der Oligomere wurde zusätzlich mit Hilfe der dynamischen Differenzialkalorimetrie (DSC) untersucht. Die Ergebnisse der thermischen Eigenschaften, wie z.B. Schmelz- und Kristallisationstemperatur, sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Hier konnte gezeigt werden, dass mit zunehmendem Polymerisationsgrad auch die Schmelz- und Kristallisationstemperaturen zunehmen, so dass hierbei nicht nur eine kostengünstige Synthese definierter Bausteine für Folgereaktionen möglich ist, sondern auch eine individuelle Verarbeitungstemperatur (je nach Polymerisationsgrad) dieser definierten Bausteine kontrolliert werden kann.

Tabelle 2: Thermische Eigenschaften wie Schmelz- und Kristallisationstemperatur definierter PET- bzw. PEN-Oligomere.

Probe	DP^a	T_m^b [°C]	T_c^c [°C]
PET5	5	213	165
PET10	10	231	178
PET20	20	248	208
PET40	40	252	213
PET80	80	254	217
PET160	160	253	219
PEN5	5	227	193
PEN10	10	241	206
PEN20	20	253	215
PEN40	40	258	221
PEN80	80	256	223
PEN160	160	262	225

^a Polymerisationsgrad. ^b Schmelztemperatur. ^c Kristallisationstemperatur.

2.1.4 Definierte Blockcopolyester aus PET- und PEN-Oligomeren

Um die Kosteneffizienz von PET mit den überlegenen Barriereigenschaften von PEN zu kombinieren, sollten PET und PEN mittels reaktiver Extrusion inherent miteinander verbunden werden. Da PET und PEN im allgemeinen nicht mischbar sind und resultierende Blends zu opaken Produkten führen, wurde untersucht, ob mit Hilfe definierter Oligomere eine Synthese von PET-PEN-Copolyestern möglich ist, die definierte physikalisch-chemische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Bausteinzusammensetzung aufweisen. [16]

In einem statistischen Versuchsplan wurden daher PET- und PEN-Oligomere definierter Polymersationsgrade kombiniert, die dann in der Schmelze zu Blockcopolyestern umgesetzt wurden. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie wurden der Blockcharakter und die Sequenzlängen der synthetisierten Copolyester bestimmt (Abbildung 20).

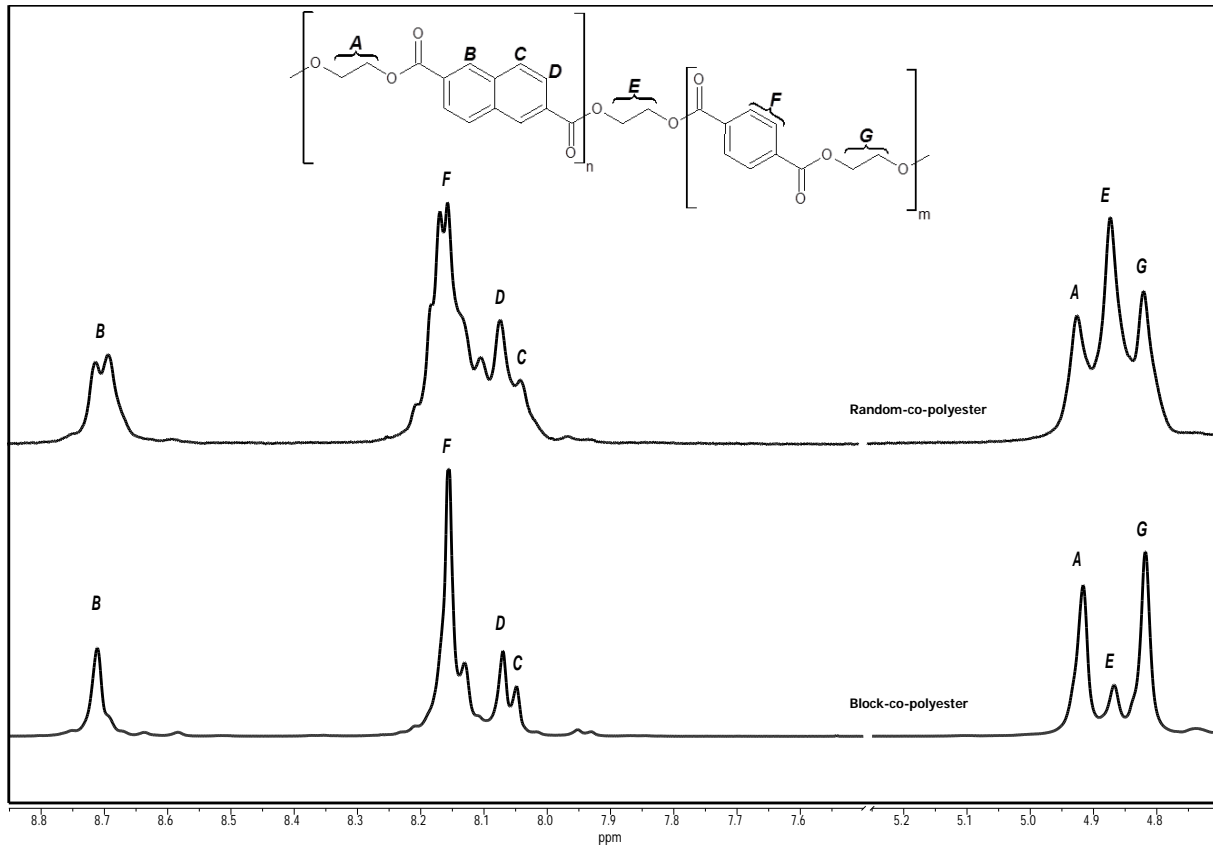


Abbildung 20: ¹H-NMR-Spektrum und Peakzuordnung charakteristischer Protonen von Random- (oben) und Blockcopolyesterproben (unten).

Neben thermischen Eigenschaften, wie der Glasübergangstemperatur, wurden nun mit Hilfe der inversen Gaschromatographie (IGC) die dispersive Oberflächenenergie γ_S^D und die spezifische Oberflächenenergie ΔG_{sp} in Abhängigkeit von der Sequenzzusammensetzung der Copolyesterproben untersucht, um eine Regulierbarkeit der Oberflächenenergien der Blockcopolyester in Abhängigkeit von der Sequenzlänge zu klären. Dazu wurden aus den Daten der IGC Response Surface Modelle (RSM) berechnet.

Zum Vergleich wurden nach dem gleichen statistischen Versuchsplan Randomcopolyester synthetisiert (Abbildung 21).

Gegenüber den Randomcopolyestern besaßen die Blockcopolyester stets größere Glasübergangstemperaturen, so dass durch den Blockcharakter die thermische Belastbarkeit (z.B. durch Sonneneinstrahlung) des Materials verbessert werden konnte. Darüber hinaus zeigte das Modell der dispersiven Oberflächenenergie γ_S^D der Blockcopolyesterproben ein lineares Verhalten in Abhängigkeit der Blocklängen der PET- und PEN-Bausteine, wonach die disperse Oberflächenenergie γ_S^D individuell regulierbar war (Abbildung 21, Response Surface von γ_S^D).

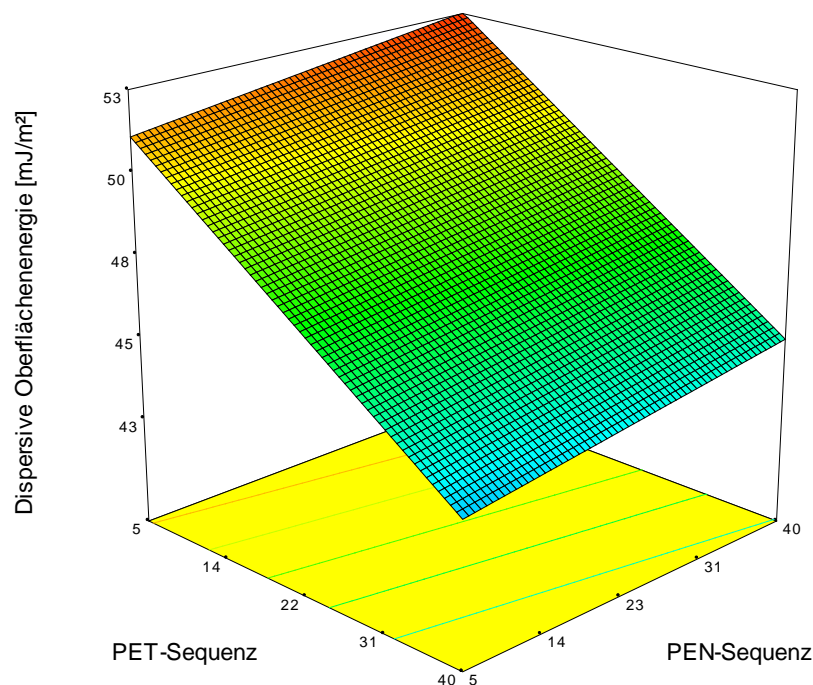


Abbildung 21: Response Surface Modell (RSM) der dispersiven Oberflächenenergie der Blockcopolyester in Abhängigkeit der Blocklängen von PET und PEN.

Ein ebenfalls lineares Verhalten in Abhängigkeit der Blocklängen zeigte eine RSM-Modellierung der Daten der spezifischen Desorptionsenergie ΔG_{sp} (Abbildung 22).

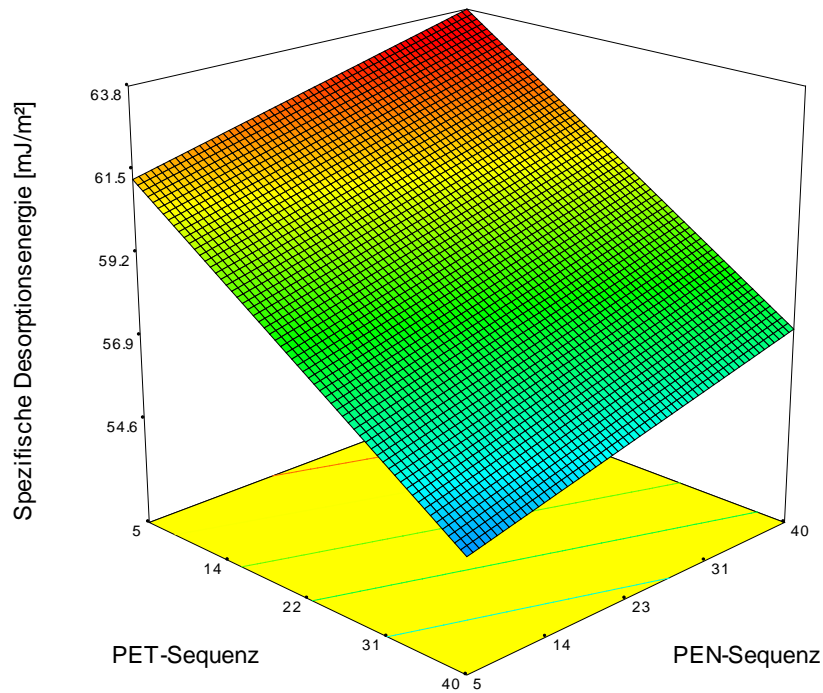


Abbildung 22: Response Surface Modell (RSM) der spezifischen Desorptionsenergie der Blockcopolyester in Abhängigkeit der Blocklängen von PET und PEN.

Im Gegensatz dazu konnte im Fall der Randomcopolyester keine Abhängigkeit von der eingesetzten Blocklänge der PET- und PEN-Oligomere festgestellt werden, da die RSM-Nodelle der dispersiven Oberflächenenergie wie auch der spezifischen Desorptionsenergie nahezu konstante Werte aufwiesen (Abbildung 23, Abbildung 24).

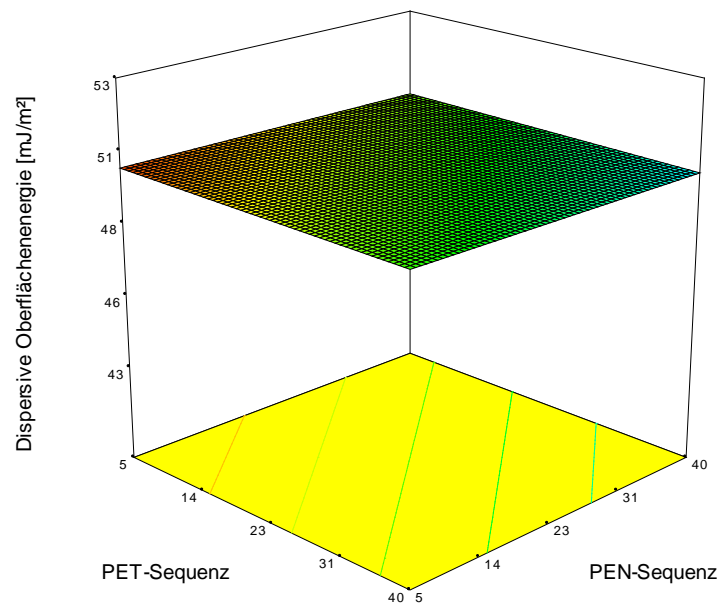


Abbildung 23: Response Surface Modell (RSM) der dispersiven Oberflächenenergie der Randomcopolyester in Abhängigkeit der Blocklängen von PET und PEN.

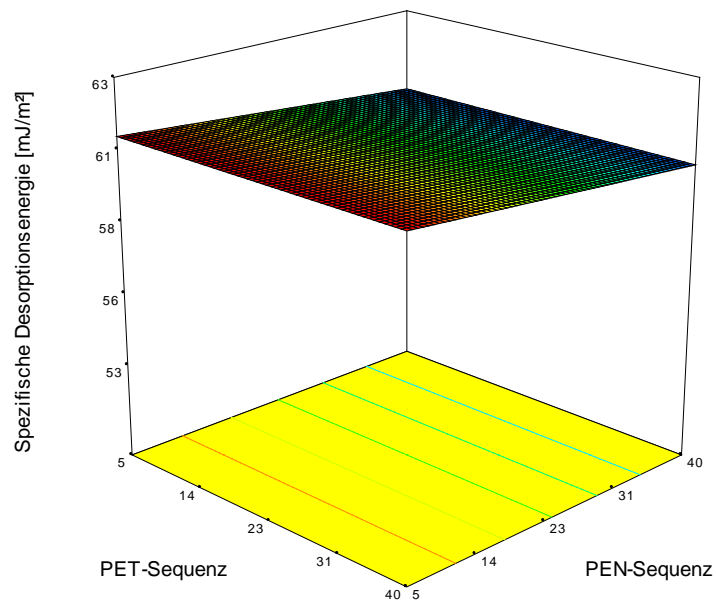


Abbildung 24: Response Surface Modell (RSM) der spezifischen Desorptionsenergie der Randomcopolyester in Abhängigkeit der Blocklängen von PET und PEN.

Durch die Synthese definierter Blockcopolyester aus maßgeschneiderten PET- und PEN-Oligomeren wurde also ein Weg gefunden die Polymerphasen von PET und PEN durch maßgeschneiderte Kompatibilisierungsagenzien für eine reaktive Extrusion zu adaptieren.

2.1.5 Permeationsdaten extrudierter PET/PEN-Folien

Zur Bestimmung der Permeationsrate wurde die so genannte Lag-Time- Methode angewendet. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 25 und Abbildung 26 dargestellt. Die Fluoreszenzintensität einer Sensorschicht wird dabei zeitabhängig bestimmt und der sauerstoffbedingte Signalabfall über die Zeit registriert. Ein typischer Signalverlauf ist in Abbildung 27 dargestellt. Θ entspricht dem Schnittpunkt des steady-state Konzentrationsverlaufs (Gerade) durch die Probe. Diffusionskoeffizient D lässt sich mit Hilfe der Foliendicke L nach $D=L^2/6\Theta$ bestimmen.

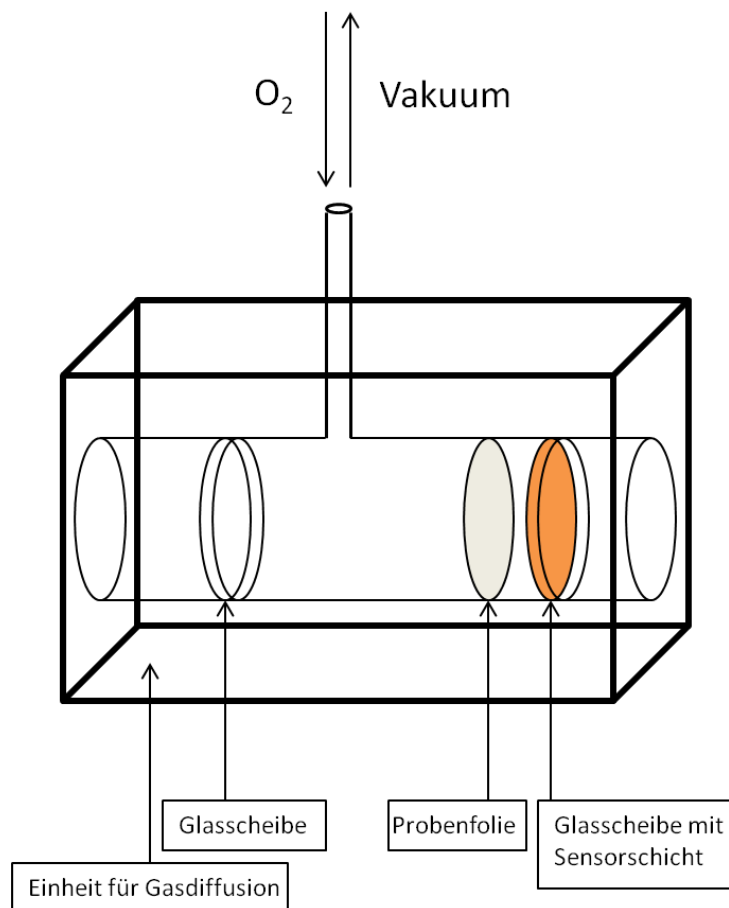


Abbildung 25: Experimenteller, schematischer Aufbau Lag-Time-methode.

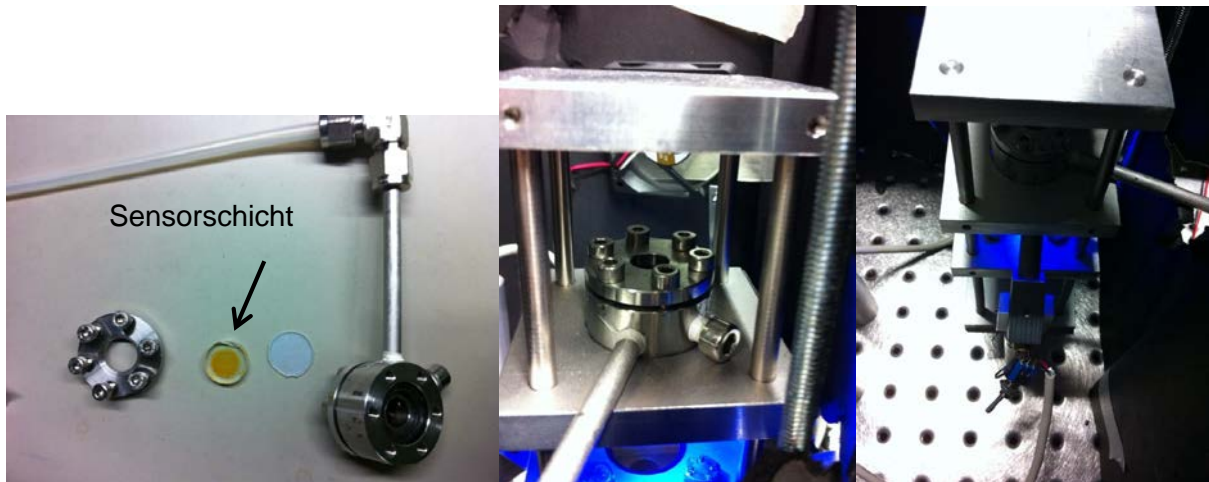


Abbildung 26: Konkreter Aufbau der Lag-Time-Methode. Links: Sensorschicht und Glasfenster. Mitte: Einbau in Halterung bzw. Fixierung im Strahl der Anregungslichtquelle. Rechts: Probe wird durchstrahlt und die Quenchung der Fluoreszenz bestimmt.

Abbildung 27: Relative Intensität der Fluoreszenz in Abhängigkeit der Zeit.

In Abbildung 28 sind die bisher zur Verfügung stehenden Diffusionswerte von reinem PET, einem Copolyester aus 20% PEN und 80% PET sowie zusätzlich die Wirkung unterschiedlicher Konzentrationen an Schichtsilikat dargestellt.

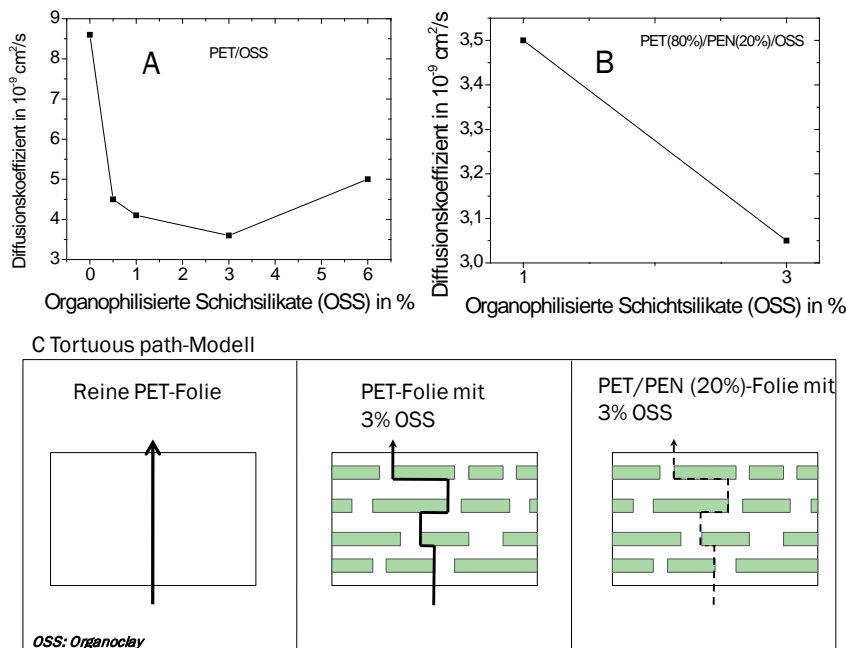


Abbildung 28: Exemplarische Darstellung der Reduktion der Sauerstoffdiffusionskoeffizienten durch Polyethylenterephthalat (PET) / Polyethylnaphthalat (PEN)-Copolymere, die durch organophilisierte Schichtsilikate (OSS) nanofunktionalisiert wurden. A: reines PET mit unterschiedlichen OSS-Gehalten; B: PET/PET-Copolymer (80/20) mit 1 und 3% OSS-Anteil; C: Tortuous path-Modell.

Bei der unmodifizierten PET-Folie konnte ein Diffusionskoeffizient von $8,6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ ermittelt werden. Die Gegenwart von 1% Schichtsilikat verursachte eine deutliche Reduktion der Diffusionskoeffizienten um etwa 50%. Dazu konnte durch die Modifizierung der polymeren Phase mit einem Anteil von 20% PEN eine weitere Reduktion um ca. 13% herbeigeführt werden. Eine weitere Erhöhung des Schichtsilikatanteils über 3% bringt keine weitere Verbesserung der Barriereigenschaften. Die Erhöhung des PEN-Anteils verbessert zwar die Barriereigenschaften, jedoch ist dies aus Kostengründen ungünstig. Reines PEN hat einen Sauerstoffdiffusionskoeffizienten von $2,2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, ist aber als Barrierefolie für die Organische Photovoltaik zu teuer.

2.1.6 Thermoplastifizierung von Moldflon®

Bei der Verwendung von Galden oder der 50/50-Mischung war keine Erniedrigung des Drehmoments mit zunehmendem PFPE-Anteil zu beobachten. Das hochmolekulare Fomblin bewirkte dagegen eine Erniedrigung des relativen Drehmoments um etwa 10%. Galden zeigte keine Wirksamkeit im Sinne signifikant veränderter Prozessparameter. Die 50/50-Mischung bewirkte offenbar eine Erhöhung der Schmelzeviskosität die sich in gegenüber den Einzelkomponenten in einem stark erhöhten Drehmoment äußerte.



Abbildung 29: Verfärbung der Extruderschnecken nach der Verarbeitung von Galden HT230. Oben nach Sandstrahlung, unten vor Sandstrahlung.

Abbildung 29 zeigt die Extruderschnecken nach der Verarbeitung von Galden HT230 über einen Zeitraum von etwa 3 Stunden. Die Verfärbung zeigt das Resultat eines Degradationsprozesses. Hierfür waren 2 Gründe denkbar. Zum einen wurde die Verfärbung auch bei der thermogravimetrischen Analyse von Galden-plastifiziertem Moldflon im Messtiegel, ohne die Gegenwart metallischer Komponenten, beobachtet. Zum anderen wäre eine beginnende Korrosion des nitrierten Stahls der Schneckenelemente oder eine Kombination aus beiden Effekten denkbar. Die Verfärbung wurde nicht bei der Verarbeitung von Fomblin oder reinem Moldflon beobachtet und verschwand mit der Zeit wieder vollständig.

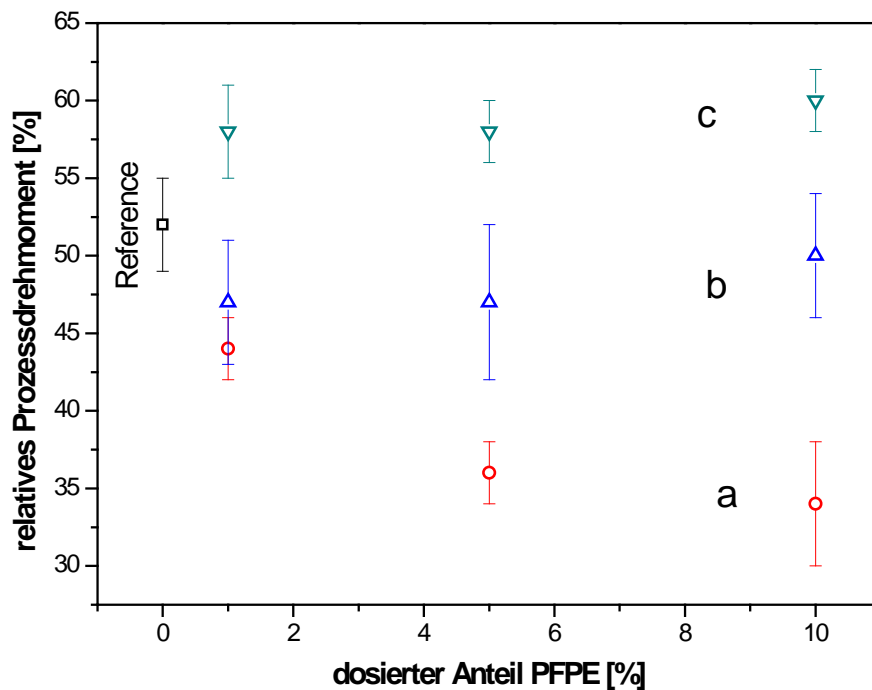


Abbildung 30: Ermitteltes Prozessdrehmoment bei der Mischextrusion von Moldflon mit verschiedenen PFPE-Ölen bei 350°C Verfahrenstemperatur und konstanter Drehzahl von 250 rpm. Aufgetragen ist der zu dosierte Massenanteil der verwendeten Öle (Fomblin: a; Galden: b) bzw. der Mischung beider Öle (c) gegen das ermittelte Drehmoment. Jeder Punkt entspricht n=10 Messwerten mit $\pm 1\sigma$ als Vertrauensbereich.

Bei der thermogravimetrischen Analyse zeigte sich Moldflon stabil bis zu einer Temperatur von etwa 500°C. Plastifizierte Extrudate zeigten bereits vorher eine signifikante Massenabnahme. Diese Reduktion konnte den PFPE zugeordnet werden. Der Onset war dabei abhängig vom verwendeten PFPE. Galden-plastifiziertes Moldflon zeigt den ersten visuell erkennbaren Massenverlust bei etwa 160°C (Onset 1 in Abbildung 31). Bei Fomblin-plastifizierem Modflon dagegen setzte die Massenabnahme bei 230°C, etwa 80°C später ein (Onset 2).

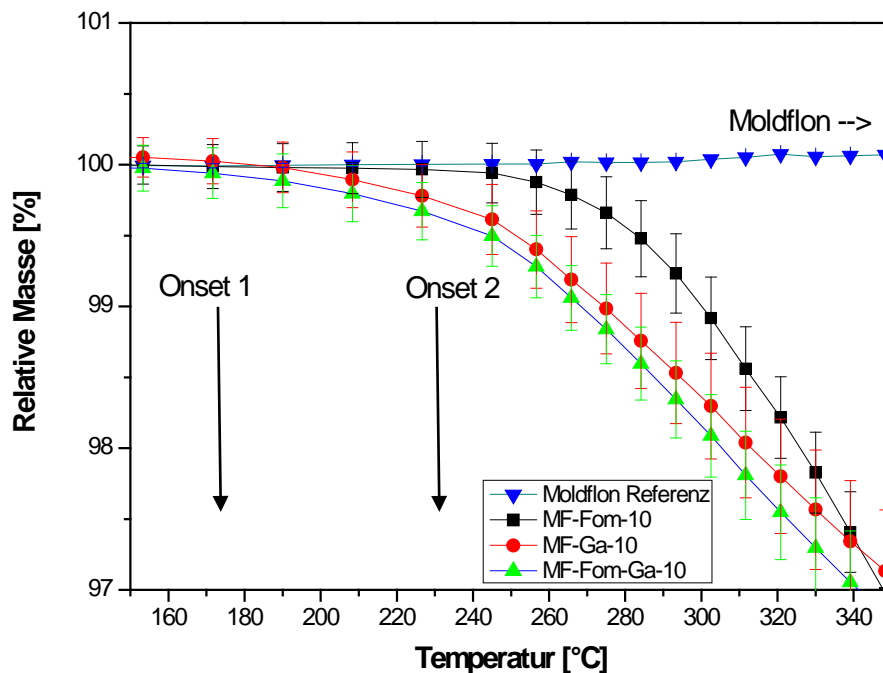


Abbildung 31: Kufenverläufe der thermogravimetrischen Analyse von Moldflon mit unterschiedlichen PFPE (Fomblin b, Galden c, 50/50 Mix aus Fomblin und Galden d). Die jeweils visuell erkennbaren einsetzenden eindeutigen Massenverluste die sich eindeutig von Kurvenverlauf des Moldflons unterscheiden sind als „Onset 1 (Galden + 50/50-Mix) und Onset 2 (Fomblin) gekennzeichnet.

Die dynamisch mechanische Analyse bei 10 Hz und 3 K/min zeigte signifikante Einflüsse der PFPE auf die Werkstoffeigenschaften auf (Abbildung 32: Dynamisch-mechanisch (10 Hz; 3 K/min) ermittelter Speichermodul (MPa) von Moldflon und PFPE-plastifizierten Extrudaten in Abhängigkeit der Temperatur. Der thermogravimetrisch ermittelte Weichmachergehalt ist jeweils in Gewichts-Anteilen angegeben. Fomblin ist in a, Galden in b und der 50/50-Mix aus beiden PFPE in c dargestellt.). Abhängig vom Fomblin-Gehalt zeigt sich ein sinkender Speichermodul. Die Verwendung von Galden führte zum selben Resultat, jedoch etwas schwächer ausgeprägt. Die Differenz war durch die thermogravimetrisch ermittelten PFPE-Anteile erklärbar. Dabei zeigte unmodifiziertes Moldflon bei Raumtemperatur einen Speichermodul (E') von etwa 600 MPa. Die Gegenwart von 6% Fomblin bewirkte eine Reduktion um etwa 30% auf 430 MPa. Bei niedrigeren Gehältern wurde eine ebenfalls kleinere Reduktion des E' um 12% bzw. 5% beobachtet.

Galden zeigte denselben Effekt in schwächer ausgeprägter Form, bedingt durch niedrigere Rest-PFPE-Anteile. So war eine Reduktion des Speichermoduls auf etwa 480 MPa bei 2,8% Galden zu sehen. Eine 50/50-Mischung aus beiden PFPE bedingte ebenfalls eine Reduktion von E' , jedoch zeigten sich hier kaum messbare Unterschiede zwischen den Proben mit unterschiedlicher Ausgangskonzentration.

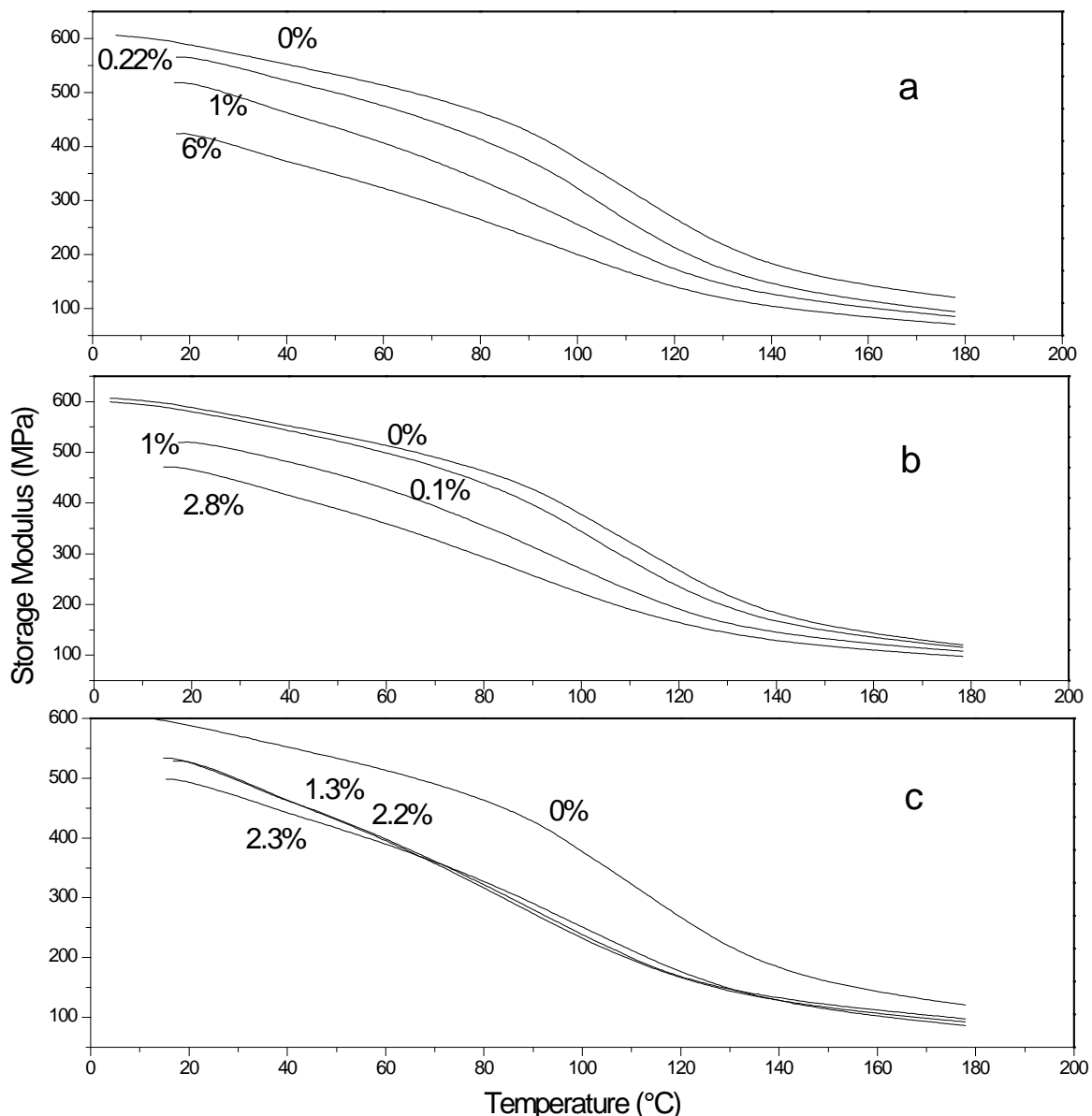





Abbildung 32: Dynamisch-mechanisch (10 Hz; 3 K/min) ermittelter Speichermodul (MPa) von Moldflon und PFPE-plastifizierten Extrudaten in Abhängigkeit der Temperatur. Der thermogravimetrisch ermittelte Weichmachergehalt ist jeweils in Gewichts-Anteilen angegeben. Fomblin ist in a, Galden in b und der 50/50-Mix aus beiden PFPE in c dargestellt.

Durch die sinkenden Speichermodule wurde klar angezeigt dass die PFPE- basierte äußere Weichmachung der Polymermatrix das elastische Speichern von Energie signifikant abschwächte und den Werkstoff deutlich flexibler machte. Eine verbesserte Dispersion anorganischer Füllstoffe im nanoskaligen Bereich kann durch die Plastifizierung zurzeit nicht dargestellt werden.

2.1.7 Compoundierung von Schichtsilikaten in Moldflon®

Tabelle 3 zeigt exemplarisch eine repräsentative Auswahl an in der Schmelze am ZSK18 gemischten Moldflon/Schichtsilikat Hybriden. Dabei wurden zwei verschiedene Schichtsilikate verwendet. Zum einen das organophil modifizierte N5 und zum anderen das unmodifizierte N116 von Rockwood Additives GmbH. Mit keinem Schichtsilikat kann durch die Schmelzemischung ein transparenter Compound hergestellt werden. Die Auswahl der Extrusionsparameter zeigte keinen relevanten Effekt auf die Dispergierung. So konnte weder bei niedriger oder bei erhöhter Temperatur ein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Die Drehzahl konnte nicht beliebig erhöht werden da sich ab etwa 600 rpm Zersetzungserscheinungen des Extrudats nach Düsenaustritt zeigten. Ebenfalls ist nach Mehrfachdurchläufen des Extruders keine Veränderung zu erkennen. Damit stand fest das über den mechanischen Energieeintrag, mit der vorhandenen Verfahrenstechnik im untersuchten Verfahrensbereich keine hinreichend kleine Partikelgröße der Schichtsilikate zu erreichen war. Für die Erreichung eines ausreichenden Exfolierungsgrades und der damit einhergehenden Transparenz musste ein anderer Weg gegangen werden.

Tabelle 3: Visuelle und repräsentativ-exemplarische Darstellung der Schmelzedispergierung von unterschiedlichen Schichtsilikaten in Moldflon am Extruder ZSK 18. In Spalte 1 ist die grobe Zusammensetzung und deren Zustandekommen beschrieben. Spalte 2 summiert die wesentlichen Verfahrensparameter und in Spalte 3 ist ein repräsentatives Bild der erhaltenen Extudate dargestellt.

Zusammensetzung	Herstellungsparameter	Bild
Moldflon (97.5%) Nanofil 5 (2.5%) 3 kg/h 75 g.h ⁻¹ Beide über Hauptfeed* zu dosiert	Temp.: 350°C isotherm Schneckenkonfiguration 2 Drehzahl: 250 rpm Einfachextrusion (L/D= 40)	
Moldflon (97.5%) Nanofil 5 (2.5%) 3 kg/h 75 g.h ⁻¹ Beide über Hauptfeed* zu dosiert	Temp.: 320°C isotherm Schneckenkonfiguration 2 Drehzahl: 250 rpm Einfachextrusion (L/D= 40)	
Moldflon (97.5%) Nanofil 5 (2.5%) 3 kg/h 75 g.h ⁻¹ MF über Hauptfeed* N5 über Sidefeeder** zu dosiert	Temp.: 350°C isotherm Schneckenkonfiguration 2 Drehzahl: 250 rpm Doppelsextrusion (L/D= 60)	
Moldflon (97.5%) Nanofil 5 (2.5%) 3 kg/h 75 g.h ⁻¹ MF über Hauptfeed* N5 über Sidefeeder** zu dosiert	Temp.: 350°C isotherm Schneckenkonfiguration 2 Drehzahl: 250 rpm Einfachextrusion (L/D= 40)	
Moldflon (97.5%) Nanofil 116 (1.5%) 3 kg/h 75 g.h ⁻¹ Dispergierversuch in bereits plastifiziertem Moldflon	Temp.: 320°C isotherm Schneckenkonfiguration 2 Drehzahl: 250 rpm Einfachextrusion (L/D= 40)	
Moldflon (97.5%) Nanofil 116 (1.5%) 3 kg/h 75 g.h ⁻¹ Vordispergierung von N116 in Fomblin (Ultraschall und – turrax***)	Temp.: 320°C isotherm Schneckenkonfiguration 2 Drehzahl: 250 rpm Einfachextrusion (L/D= 40)	
Moldflon (97.5%) Nanofil 116 (1.5%) 3 kg/h 75 g.h ⁻¹ Beide über Hauptfeed* zu dosiert	Temp.: 320°C isotherm Schneckenkonfiguration 2 Drehzahl: 250 rpm Dreifachextrusion (L/D= 120)	

* Hauptdosierung in Zone 1 entspricht damit einem Durchlauf des vollen L/D-Bereichs
 ** Seitenbeschickung (ZSB) in Zone 5, entspricht näherungsweise dem Durchlauf des halben L/D-Bereichs
 *** Vordispersion von Schichtsilikaten in Fomblin im Labormaßstab unter Einsatz von Ultraschall mittels Ultraschallsonotrode und hohen Scherraten mittels Ultraturrax. Zugabe über Hauptfeed.

Die erreichbare Partikelgrößenverteilung wurde unter Verwendung eines Moldflonähnlichen Fluorpolymers (THV221) ermittelt (Abbildung 33 Laserdiffraktometrische Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in einem gelösten Fluorpolymer ähnlicher Art). Durch die Lösbarkeit in Ketonen war dieser Polymertyp im Gegensatz zu Moldflon einer laserdiffraktometrischen Analyse zugänglich und zeigte die erreichbaren Partikelgrößen durch eine extrusionsbasierende Schmelzedispersion. Dabei war klar ersichtlich (D5 FC134) das keine nachweisbare Partikelfraktion im nanoskaligen Bereich vorlag. Durch den Einsatz eines vorgeschalteten Prozessschrittes konnte mit Hilfe einer Ultraschallbehandlung eine wesentlich feinere Dispersion erreicht werden.

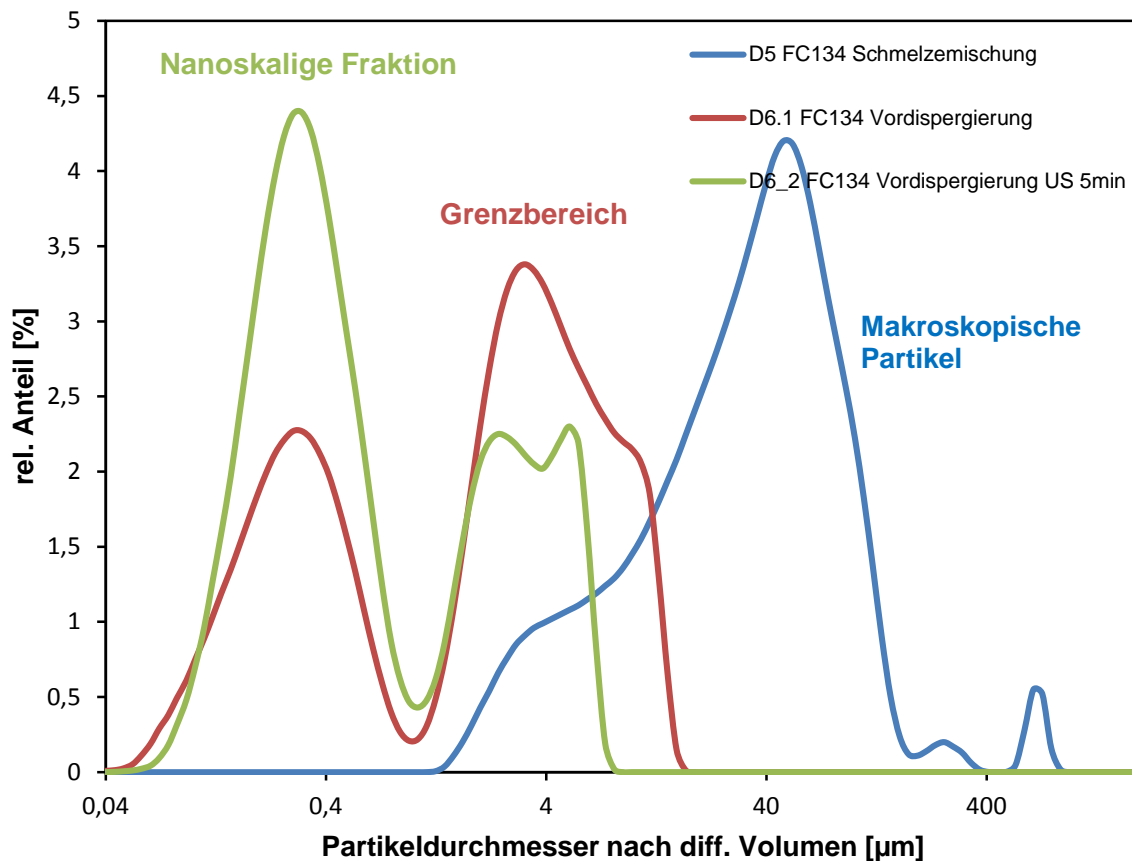


Abbildung 33 Laserdiffraktometrische Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in einem gelösten Fluorpolymer ähnlicher Art.

2.1.8 Permeationsdaten extrudierter Moldflon®-Folien

Wie oben beschrieben, konnten keine transparenten Moldflonfolien hergestellt werden. Es wurden deshalb keine Diffusionsmessungen durchgeführt.

2.1.9 Modifizierung von Ethylvinylacetat (EVA)

Um EVA kovalent mit PET bzw. PEN sowie Schichtsilikaten koppeln zu können, mussten erst geeignete Funktionalitäten in der Polymerkette geschaffen werden. Dies wurde durch eine alkalische Hydrolyse von EVA verwirklicht, wobei hier die vorhandenen Acetylgruppen in Hydroxylgruppen umgewandelt wurden. Dazu wurde im Labormaßstab das EVA, gelöst in Toluol, mit stöchiometrischen Mengen einer ethanolischen Kaliumhydroxidlösung umgesetzt. [17] Die erfolgreiche Synthese von reinem Ethylvinylalkohol (EVOH) wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert (Abbildung 34). [18,19]

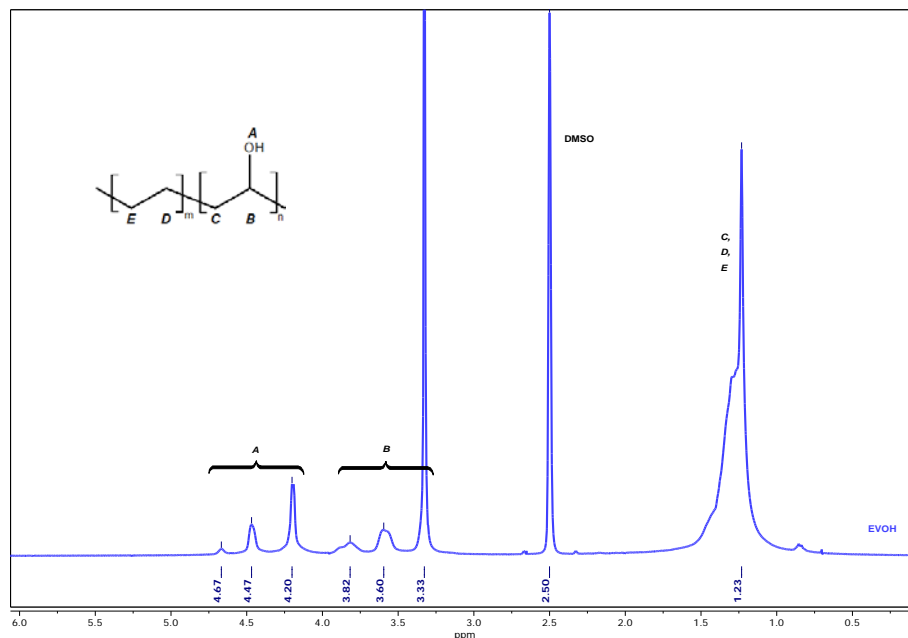


Abbildung 34: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und Peakzuordnung von EVOH. [18,19]

Für eine kovalente Verbindung von EVOH und PET wurde EVOH mit oligomerem PET umgesetzt. Es wurde hier oligomeres PET eingesetzt, da in Vorversuchen mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie festgestellt wurde, dass unter Verwendung von hochmolekularem PET eine einwandfreie Interpretation der Spektren nicht möglich war; dies bedeutete, dass die für eine erfolgreiche kovalente Kopplung zwischen EVOH und PET relevanten NMR-Signale aufgrund großer Intensitätsunterschiede nicht mehr auswertbar waren.

Im Labormaßstab wurde die Synthese sowohl in Lösung als auch in der Schmelze, im Hinblick auf eine reaktive Extrusion, durchgeführt. Anhand der ausgewerteten Peakintegrale der NMR-Spektren derjenigen Syntheseprodukte, die in Lösung hergestellt wurden (Abbildung 35), konnte eine Pfropfung des EVOH mit oligomerem PET von 77% erreicht werden.

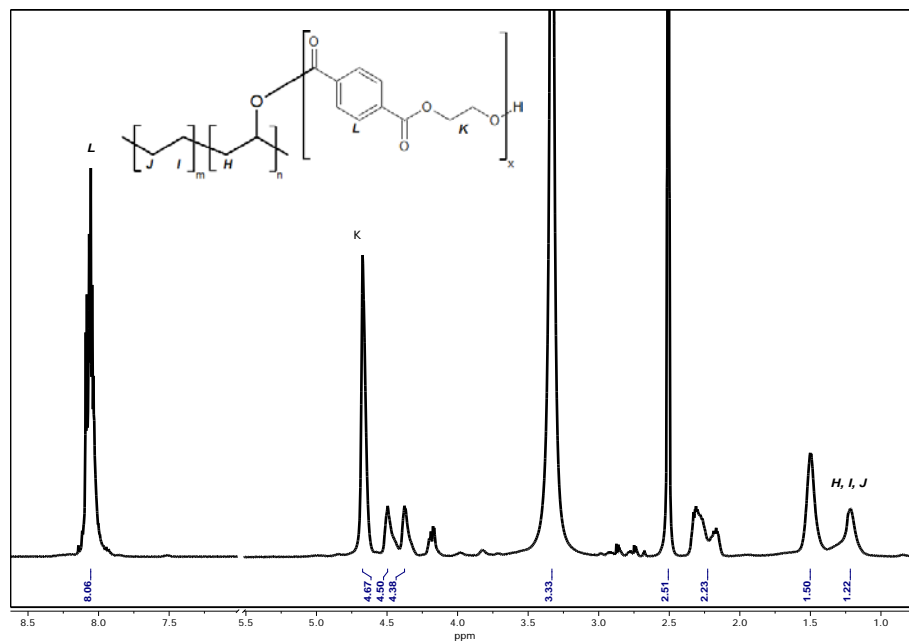


Abbildung 35: ¹H-NMR-Spektrum eines Copolymers aus EVOH und oligomerem PET.

Gleichermaßen wurde im Labormaßstab eine Reaktion in Schmelze durchgeführt, wobei beide Polymere in Pulverform aufgeschmolzen und 10 Minuten lang unter Schutzgasatmosphäre zur Reaktion gebracht wurden.

Die NMR-Analyse ergab ein der Abbildung 35 analoges Spektrum und es konnte ein Pfropfungsgrad von etwa 90% erreicht werden.

Dahingegen führten die analogen Synthesen von EVOH und oligomerem PEN, sowohl in Lösung als auch in Schmelze zu nicht interpretierbaren NMR-Spektren. Daher konnte eine erfolgreiche Pfropfung von EVOH mit PEN nicht geklärt werden. Ursache waren verkürzte Relaxationszeiten der charakteristischen Protonen in der PEN-Komponente, die zu verbreiterten, asymmetrischen Peaksignalen führte.

Diese Problematik konnte auch nicht mehr in der verlängerten Phase des Projekts geklärt werden, und bedürfte wahrscheinlich einer zeit- und kostenintensiveren Analyse mittels Festkörper- bzw. 2D-NMR-Spektroskopie.

Mit dem Ziel EVOH kovalent an ein Schichtsilikat zu koppeln, wurde EVOH mit isocyanathaltigen Trimethoxysilan umgesetzt (Abbildung 36), da hier zum einen über die leicht hydrolysierbaren Methoxygruppen Kopplungsstellen für das Silan an das Schichtsilikat gegeben waren und zum anderen über die Isocyanatgruppe des Silans die Ausbildung einer Urethanbindung und damit einer Kopplung an das EVOH gegeben war.

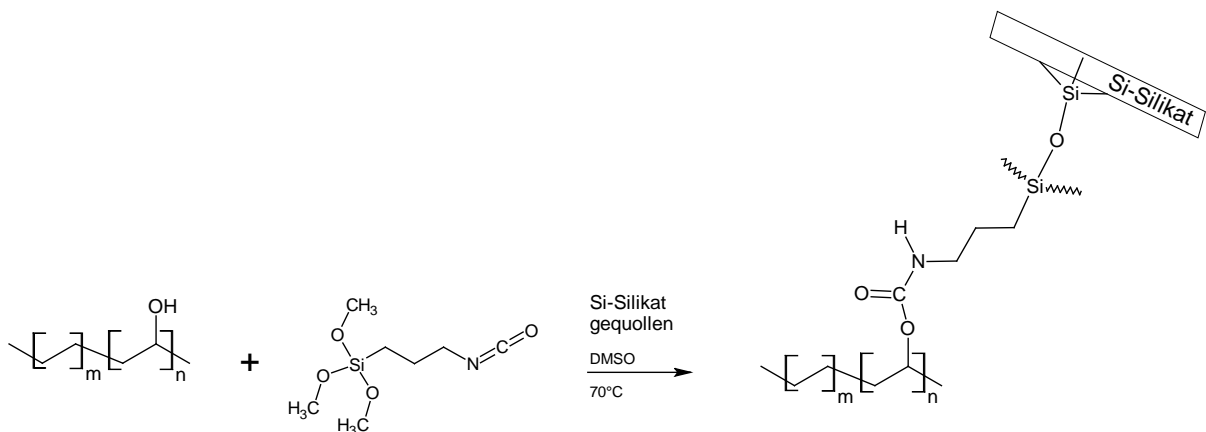


Abbildung 36: Reaktionsschema der kovalenten Kopplung von EVOH an ein Schichtsilikat mit Hilfe von Silanen.

Das hierfür eingesetzte Schichtsilikat basierte aus natürlichem Bentonit, der auch Aluminiumatome in der Silikatmatrix enthält. Die Strukturaufklärung des synthetisierten Nanokomposits erfolgte mittels ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie, um eine Kopplung von EVOH und Silan nachzuweisen. Hier konnte eine Anbindung des Silans an EVOH durch die Existenz eines charakteristischen Peaks für eine Urethanbindung nachgewiesen werden. Mittels ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektroskopie wurde die Kopplung von Silan an Schichtsilikat untersucht. Die potentiellen Kopplungspositionen am Schichtsilikat sind randständige Siliziumatome, welche aufgrund ihrer Matrixposition 3 Si-O-Si-Brücken im ungekoppelten Zustand aufweisen und in der NMR-Spektroskopie als sogenannte Q^3 -Gruppen bezeichnet werden und charakteristische chemische Verschiebungen haben (Abbildung 37). [20]

Dementsprechend würden im Fall einer positiven Kopplung von Silan an Schichtsilikat solche Q³-Gruppen nun 4 Si-O-Si-Brücken ausbilden, die dann als Q⁴-Gruppen bezeichnet werden und in der Regel eine andere chemische Verschiebung als eine Q³-Gruppe aufweisen (Abbildung 37). [20] Durch die Existenz von zusätzlichen Aluminiumatomen in der Silikatmatrix überlappten jedoch die Peaksignale von Q³- und Q⁴-Gruppen, so dass eine Abnahme des Q³-Peaks und die Zunahme des Q⁴-Peaks und damit die Identifikation einer erfolgreichen Kopplung von EVOH an das Schichtsilikat nicht mehr möglich war.

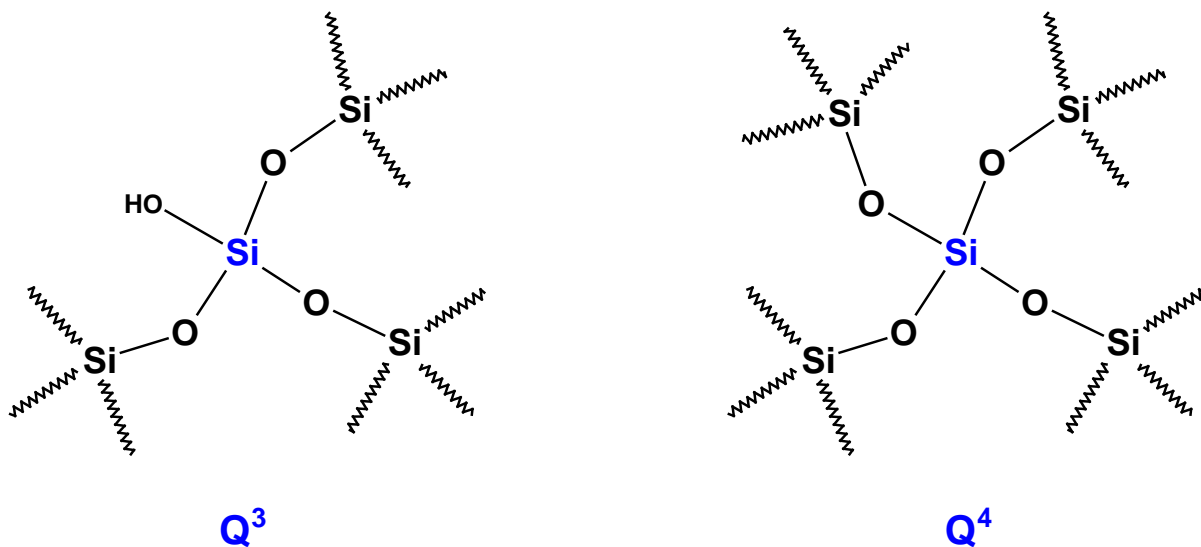


Abbildung 37: Differenzierung zwischen Siliziumatomen die dreifach- (Q³) bzw. vierfachverbrückt (Q⁴) sind.

Daher wurde eine separate Modifizierung von EVOH und Schichtsilikat experimentell durchgeführt, da im Fall des modifizierten Schichtsilikats zwar nicht direkt über eine NMR-Analyse die erfolgreiche Kopplung von Silan an Schichtsilikat nachgewiesen werden konnte, sondern indirekt über eine massenspektroskopische Analyse in Kombination mit einer Charakterisierung der Porenvolumina und -größe mit Hilfe der Barrett-Joyner-Halenda-Methode (BJH). [21]

2.1.10 Separate Modifizierung von Ethylvinylalkohol (EVOH) und Schichtsilikaten

Die separate Modifizierung von EVOH und Schichtsilikat wurde mit zwei verschiedenen Silanen durchgeführt. Es wurden MAOM-TMOS und GOP-TMOS (Abbildung 13) jeweils verwendet. Der Pfropfungsgrad des silan-modifizierten EVOH wurde aus dem Integralverhältnis des Peaksignals der Hydroxylprotonen von EVOH vor und nach der Modifizierung aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren berechnet. [22] Für beide Silanarten konnte ein Pfropfungsgrad von etwa 20% aller Hydroxylgruppen in EVOH erreicht werden (Abbildung 38).

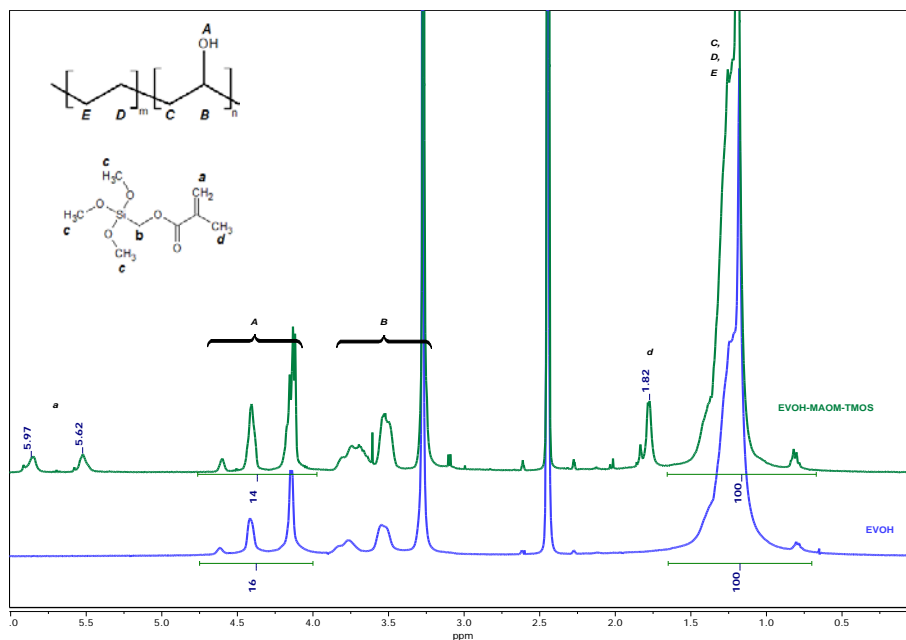


Abbildung 38: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von modifiziertem (grün) und unmodifiziertem (blau) EVOH.

Die erfolgreiche Modifizierung des Schichtsilikats wurde indirekt über eine thermogravimetrisch-massenspektroskopische Analyse und eine Charakterisierung der spezifischen Oberfläche, sowie der Porengröße und -volumina nach der BJH-Methode festgestellt. Anhand der thermogravimetrisch-massenspektroskopischen Daten konnte die Desorption organische Reste nachgewiesen werden, da CO_x -Verbindungen detektiert wurden.

Im Zuge der Modifizierung haben außerdem die spezifische Oberfläche und die Porengröße / -volumina des Schichtsilikats abgenommen.

Von den modifizierten und unmodifizierten Materialien wurde dann mittels IGC die dispersive Oberflächenenergie bestimmt. Es wurden ebenfalls mit der TGA die Onset-Temperaturen des thermischen Abbaus ermittelt (Tabelle 4).

Tabelle 4: physikalisch-chemische und thermische Eigenschaften der modifizierten und unmodifizierten Proben.

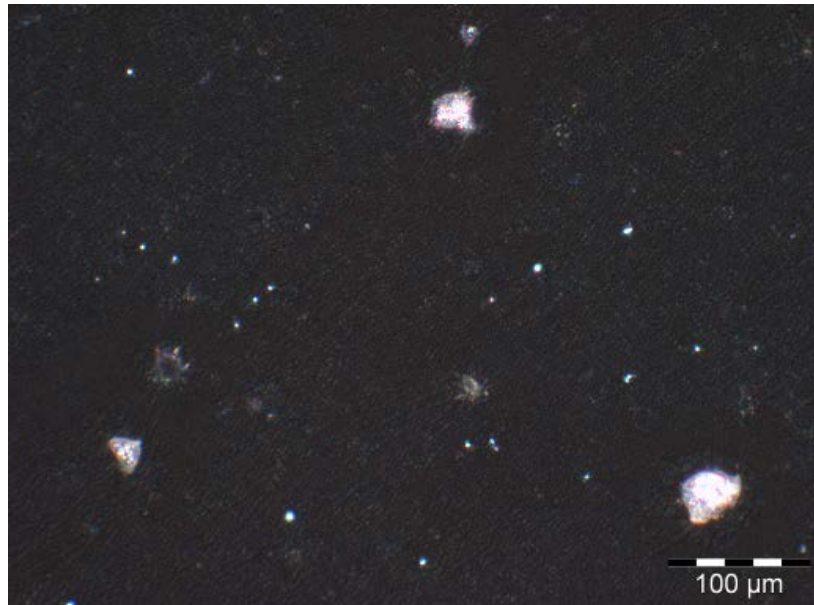
Probe	γ_S^D [mJ · m ⁻²]	Onset thermischer Abbau [°C]
EVOH	42,14±0,45	301
NBt	41,99±0,44	207
EVOH-MAOM-TMOS	46,22±0,54	351
NBt-MAOM-TMOS	47,40±1,16	291
EVOH-GOP-TMOS	49,48±0,25	341
NBt-GOP-TMOS	48,22±0,36	243

γ_S^D : Dispersive Oberflächenenergie. ΔG^{sp} : Spezifische Desorptionsenergie.

Wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist, konnte durch die Silan-Modifizierung die dispersive Oberflächenenergie bei Materialien adaptiert werden. Auch die unbehandelten Materialien hatten bereits adaptierte oberflächenenergetische Verhältnisse, welche für eine homogene Dispergierung von Schichtsilikaten in Polymermatrizen notwendig ist. Dies konnte auch mit einem Polarisationsmikroskop sichtbar gemacht werden, dass sich im Fall kompatibler Oberflächenenergien die Schichtsilikatpartikel gut dispergieren ließen (Abbildung 39, (b) feine, helle Punkte).

Hier waren diese in der Polymermatrix feiner und gleichmäßiger verteilt, während sich Aggregate im Fall zweier oberflächenenergetisch inkompatibler Proben bildeten (Abbildung 39 (a)).

(a)



(b)

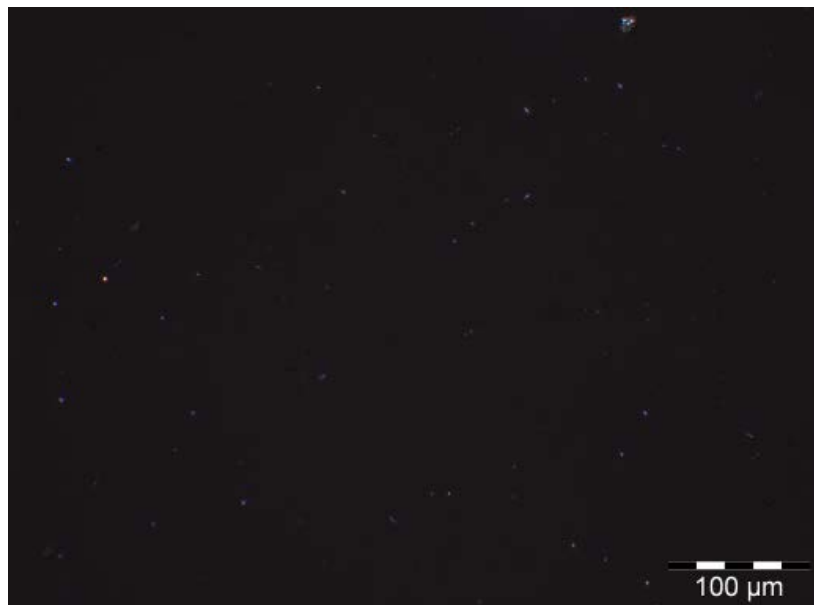


Abbildung 39: (a) EVOH und modifiziertes Schichtsilikat mit inkompatiblen Oberflächenenergien, (b) modifiziertes EVOH und modifiziertes Schichtsilikat mit kompatiblen Oberflächenenergien.

Die Silanisierung von EVOH und Schichtsilikat führte darüber hinaus zu einer Erhöhung der thermischen Stabilität der Einzelkomponenten, welche notwendig ist, damit solche adaptierten Materialien zerstörungsfrei thermisch verarbeitet werden können. Des Weiteren gewährleistet gleichzeitig eine physikalisch-chemische Adaption im Rahmen einer verbesserten Dispergierung der Silikatpartikel eine bessere Transparenz der synthetisierten Folien (Abbildung 40).

(a)



(b)



Abbildung 40: (a) Folie auf schwarzem Grund aus EVOH und modifiziertem Schichtsilikat mit inkompatiblen Oberflächenenergien, (b) Folie auf schwarzem Grund aus modifiziertem EVOH und modifiziertem Schichtsilikat mit kompatiblen Oberflächenenergien.

2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises wurden separat versandt und sind in den individuellen Nachweisen des Zuwendungsempfängers dokumentiert.

2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Da gängige Beschichtungsmaterialien lediglich aus einem Mehrschichtaufbau bestehen, also aus einer physikalischen Kombination verschiedener Materialien, waren die strukturaufklärenden Arbeiten mittels NMR-Spektroskopie der synthetisierten Produkte notwendig gewesen, da im Projekt auf molekularer Ebene verschiedene Polymerspezies kombiniert und neue Polymere aufgebaut werden sollten. Des Weiteren war auch die Charakterisierung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der synthetisierten Produkte wichtig, da übliche Mehrschichtsysteme oftmals aufgrund oberflächenenergetischer Unverträglichkeiten zur Delamination neigen. Daher erwies sich die inverse Gaschromatographie als eine geeignete Analyseverfahren, um die physikalisch-chemischen Eigenschaften der modifizierten Materialien zu untersuchen und um eine Adaption bzw. Regulierbarkeit der Oberflächeneigenschaften der verschiedenen Komponenten (z.B. modifizierte Schichtsilikate und modifiziertes Ethylenvinylalkohol) zu untersuchen. Ein wesentlicher Teil der reaktiven Extrusion ist die Verarbeitung verschiedener Polymere bei Temperaturen weit über 100°C. Sollen also verschiedene Materialien, unabhängig ob verschiedene Polymer oder anorganische Füllstoffe in Polymeren verarbeitet werden, so ist eine bestimmte thermische Stabilität der einzelnen Komponenten für eine zerstörungsfreie Compoundierung notwendig. Die im Rahmen des Projekts durchgeführten modellfreien kinetischen Analysen und die daraus resultierende qualifizierte Aussage, in welchem Zeitfenster die modifizierten Materialien (Compoundierung organophilisierter Schichtsilikate) unter Erhalt der Modifizierung verarbeitet werden können, waren daher absolut notwendig.

2.4 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit

Im Projekt wurden die Nachwuchssingenieure u.a. erfolgreich an die Nanotechnologie herangeführt (Modifizierung und Compoundierung von Schichtsilikaten), die wirtschaftlich wie technologisch große Potenziale für Deutschland birgt. Dementsprechend ermöglichte dieses Forschungsprojekt der Hochschule Reutlingen die Ausbildung qualifizierter Arbeitskräfte auf dem innovativen Gebiet der Nanotechnologie. Auch die Charakterisierung der im Projekt synthetisierten Einzelkomponenten, wie z.B. die modifizierten Schichtsilikate, PET-PEN-co-Polyester und Silanmodifizierungen von Ethylenvinylalkohol und Schichtsilikaten haben wichtige Erkenntnisse für eine Verarbeitbarkeit bezüglich der reaktiven Extrusion ergeben, wodurch weiterführende Arbeiten fokussierter und daher mit geringerem Kosten- und Zeitaufwand durchgeführt werden können.

Dieses Projekt ermöglichte der Hochschule Reutlingen den Ausbau ihrer Forschung und, neben dem Reutlingen Research Institut RRI, der Etablierung eines zweiten Forschungsbereichs „Process Analysis & Technology“ PA & T. Dadurch kann der Forschungsanteil der Hochschule Reutlingen erhöht werden und somit eine ausgewogene Balance zwischen Lehre und Forschung gefestigt werden.

Die entwickelten Materialien sollen als Verkapselungsmaterial für die Serienfertigung von organischen Solarzellen eingesetzt werden. Darüber hinaus sollen die entwickelten Materialien auch in Funktionstextilien angewendet werden.

Aufgabe des Projektes ist die Bereitstellung eines Verkapselungsmaterials für die Organische Photovoltaik, das den H₂O- und O₂-Durchtritt minimiert, die Transparenz und Flexibilität der Folien jedoch nicht wesentlich beeinflusst. Die Wasserdampfdurchlässigkeit und die Sauerstoffdurchlässigkeit soll um einige Größenordnungen reduziert werden.

Die entwickelten Materialien stärken die Marktposition der ElringKlinger AG, da dieses Unternehmen über weltweite, exklusive Nutzungsrechte der Patente für schmelzverarbeitbare Fluorpolymere verfügt. Es wäre daher wünschenswert, dass dieses Material als Verkapselungsmaterial in der „Organischen Elektronik“ Eingang findet.

2.5 Bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während der Durchführung des Vorhabens sind dem Zuwendungsempfänger keine Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen bekannt geworden.

2.6 Erfolgte oder eingereichte Veröffentlichungen der Ergebnisse

- Geyer, B., Röhner, S., Lorenz, G., Kandelbauer, A., Designing Oligomeric Ethylene Terephthalate Building Blocks by Chemical Recycling of Polyethylene Terephthalate, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, 131, doi: 10.1002/app.39786.
- Geyer, B., Röhner, S., Lorenz, G. and Kandelbauer, A., Synthesis of ethylene terephthalate and ethylene naphthalate (PET-PEN) Blockcopolyesters with defined surface qualities by tailoring segment composition. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, 131, doi: 10.1002/app.40731.
- Geyer, B., Hundshammer, T., Röhner, S., Lorenz, G., Kandelbauer, A., Predicting thermal and thermo-oxidative stability of silane-modified nanoclays using thermogravimetry and isoconversional kinetic analysis *Appl. Clay Sci.*, 2014, *Applied Clay Science* **101** (2014) 253–259.
- Geyer, B., Röhner, S., Lorenz, G., Kandelbauer, A., Improved Thermostability and Interfacial Matching of Nanoclay Filler and Ethylene Vinyl Alcohol Matrix by Silane-Modification *J. Appl. Polym. Sci.*, 2015, DOI: 10.1002/APP.41227.
- Röhner, S., Geyer, B., Gad´on, S., Kandelbauer, Chassé, T., Lorenz, G., Tailoring block-co-polyesters by reactive blending of polyethylene terephthalate (PET) and polyethylene naphthalate (PEN), accepted 2015.

2.7 Durchgeführte Thesearbeiten

Name	Thema	Thesisart	Datum
Sancak Bayrak	Entwicklung von Folien mit verbesserter Barrierewirkung gegen Sauerstoff und Wasser auf Basis von Copolyestern aus PET und PEN	Master	September 2011
Tim Lawnick	Modifizierung von Ethylvinylacetat	Bachelor	Juli 2012
Isabell Künstle	Entwicklung von Nanokompositen auf Basis von Fluorpolymeren und Schichtsilikaten	Bachelor	Februar 2012
Sina Gad'on	Auswirkung variabler Herstellungsparameter auf molekulare Vorgänge bei der Reaktiven Extrusion am gleichsinnigen Doppelschneckenextruder	Bachelor	Februar 2013
Tobias Hundshammer	Modifizierung von Ethylvinylacetat durch Substitution der Acetylgruppen zur Verbesserung der Barriereigenschaften	Bachelor	Februar 2013
Tinka Zavker	Mechanisch-thermische Charakterisierung von binären und ternären Fluorpolymerblends	Master	Februar 2014
Maria Palaouzi	Rheologische Eigenschaften von PET/PEN-Block-Copolymeren und deren Schichtsilikat-Nanokompositen	Master	Januar 2014
Angela Strgar	Morphologische Untersuchung von beschichteten Moldflon-Folien	Bachelor	Juli 2014

2.8 Kooperative Promotionen

1. Geyer, Björn: Synthese adaptierter Copolymere als Verkapselungsmaterial in der organischen Photovoltaik, kooperative Promotion, laufend, Universität Tübingen
2. Röhner, Stefan: Entwicklung von Barrierefolien auf Basis von Nanokompositen, kooperative Promotion, laufend, Universität Tübingen.

3. Danksagung

Der Autor dankt dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die Finanzierung des Projekts (Förderkennzeichen 17 N18 10) und der Betreuung durch den Projektträger Jülich (Forschungszentrum Jülich).

4. **Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 1: Schematischer Verlauf des Onsets und Endsets der Verweilzeitverteilung bei variabler Schneckendrehzahl am ZSK 25. Die Bestimmung erfolgte durch die Zugabe eines blauen Farbmaterbatches und der Zeitmessung bis zu dessen Erscheinen an der Düse (Onset) bzw. zu dessen vollständiger Entfernung (Endset). Die Bestimmung erfolgte visuell bei künstlicher Beleuchtung..... 11

Abbildung 2: Molekulargewichte von Polyethylenterephthalat PET umgesetzt mit Adipinsäure (■ und ■) und Trimellitsäureanhydrid (■ und ■) in einer reaktiven Extrusion am ZSK 25. Der Massenanteil an Adipinsäure wurde zwischen 0% und 10% der Gesamtmasse variiert. dargestellt. Der Durchsatz beträgt bei allen Einstellungen 2 kg/h bei einer konstanten Drehzahl von 50 rpm. Die Messung erfolgte am Ubbelohde-Viskosimeter in o-Dichlorbenzol/Phenol mit $\omega=50/50$ bei 23°C. Der Fehlerbalken ergibt sich aus der statistischen Schwankung einer Dreifachbestimmung. 12

Abbildung 3: Umesterungsgrad aus ¹H-NMR-Spektren bei verschiedenen Parameter-einstellungen der Extrusion von PET/PEN Vormischungen am gleichsinnigen Doppelschneckenextruder P11..... 13

Abbildung 4: Mittlere Segmentlängen der PET bzw PEN Blöcke in der Polymerhauptkette in Abhängigkeit von unterschiedlichen Prozessparametern im Screeningversuch. Der Randomisierungsgrad der Sequenzverteilung ist auf der rechten Ordinate aufgetragen..... 14

Abbildung 5: Umesterungsgrad der Copolyester, die über eine Zinkacetat katalysierte Reaktion extrudiert wurden . Die Prozesstemperatur bleibt konstant bei 270°C, bei variabler Katalysatorkonzentration (0,1-1%) und Drehzahl (40-100 rpm). Der Durchsatz liegt konstant für alle Proben bei 225g.h⁻¹. 16

Abbildung 6: Blocklängen in der Polymerhauptkette der katalysiert hergestellten Copolyester. Auftragung in Abhängigkeit von unterschiedlichen Prozessparametern im

Screeningversuch. Der Randomisierungsgrad der Blocklängenverteilung ist auf der rechten Ordinate aufgetragen..... 17

Abbildung 7: Thermogravimetrische Analyse des temperaturabhängigen Massenverlustes von Copolyestern aus PET und PEN als Funktion der Temperatur. Die Zusammensetzung wurde in Schritten von 20% variiert. Die Heizrate betrug 5 K/min bei einem Gasfluss von 20 mL/min N₂..... 18

Abbildung 8: Verlustfaktor (oben) von Copolyestern unterschiedlicher Zusammensetzung (PET/PEN in Massenanteilen) als Funktion der Temperatur aus einer dynamisch mechanischen Analyse. Unten ist exemplarisch die Frequenzabhängigkeit des Verlustfaktors von PEN aufgetragen. Die Heizrate beträgt 2 K/min, Deformation maximal 20 µm bei einer Probengeometrie von 12,5x4x0,2-0,3 mm. .. 19

Abbildung 9: Transformiertes Koordinatensystem einer Hauptkomponentenanalyse. Aufgetragen sind die erste (PC1) und die zweite Hauptkomponente (PC2). In Zone A sind die Folien mit den größten Dicken zu sehen, Zone B enthält die Mittleren Dicken und Zone C die Spektren von dünnen Folien. Die Pfeile markieren die Richtung zunehmender PEN-Konzentration. 20

Abbildung 10: Loading-Plot der Hauptkomponenten 1 und 2 aus der Hauptkomponentenanalyse von Abbildung 9. 21

Abbildung 11: Auftragung der Gemessenen (x) und vorhergesagten (Kreuzvalidierung) Werte (y) aus der PLS im Wellenzahlenbereich zwischen 450 und 1000 cm⁻¹ anhand in Transmission gemessener Folien des Dickenbereichs zwischen 55-80µm und 110-130µm. Die Kalibration ist in schwarzen Quadraten und die mittels einer vollständigen Kreuzvalidierung ermittelten Vorhersagen in roten Kreisen dargestellt. 21

Abbildung 12: Diffuse Transmission bei Folien unterschiedlicher Zusammensetzung aus PET und PEN mit den reinen Polymeren als Referenz. Wellenlängenauflösung 2nm, Integrationszeit 0,5s, in Ulbrichtkugel mit 45° Detektionswinkel. Die Zusammensetzung wurde in Schritten von 20% der Masse variiert. Der Bereich zwischen 360nm und 400nm ist zur Hervorhebung der Systematik des Kurvenverlaufs Vergrößert dargestellt. 22

Abbildung 13: Strukturformeln von a) Methacryloxymethyltrimethoxysilan (MAOM-TMOS), b) 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (GOP-TMOS) und c) Distearyl-dimethyl-Ammoniumchlorid (DSDMAC). 23

Abbildung 14: Abbaugrad in Abhängigkeit der Temperatur von NBt, welches mit MAOM-TMOS (S2) und GOP-TMOS (S5) modifiziert wurde bei 5 dynamischen Heizraten (10 K.min⁻¹ (—, - - -), 15 K.min⁻¹ (—, - - -), 20 K.min⁻¹ (—, - - -), 25 K.min⁻¹ (—, - - -), 30 K.min⁻¹ (—, - - -)). 24

Abbildung 15: (a) Vorhergesagte Abbaugrade in % in Abhängigkeit von der Zeit t (—) und Validierungsexperiment (- - -) von reinem NBt bei isothermen Bedingungen von 290, 310 und 330 °C. (b) Vorhergesagte Abbaugrade in % in Abhängigkeit von der Zeit t (—) und Validierungsexperiment (- - -) von NBt modifiziert mit MAOM-TMOS bei isothermen Bedingungen von 415, 425, und 435 °C. (c) Vorhergesagte Abbaugrade in % in Abhängigkeit von der Zeit t (—) und Validierungsexperiment (- - -) von NBt modifiziert mit GOP-TMOS bei isothermen Bedingungen von 290, 310 und 330 °C. 27

Abbildung 16: Thermische Stabilität von MAOM-TMOS-, GOP-TMOS-modifiziertem und unbehandeltem Schichtsilikat 28

Abbildung 17: Kettenblockierende Spaltung von PET durch Adipinsäure. 29

Abbildung 18: ¹H-NMR-Spektrum und Peakzuordnung von oligomerem PET 30

Abbildung 19: ¹H-NMR-Spektrum und Peakzuordnung von oligomerem PEN 31

Abbildung 20: ¹H-NMR-Spektrum und Peakzuordnung charakteristischer Protonen von Random- (oben) und Blockcopolyesterproben (unten). 33

Abbildung 21: RSM der dispersiven Oberflächenenergie der Blockcopolyester in Abhängigkeit der Blocklängen von PET und PEN. 34

Abbildung 22: RSM der spezifischen Desorptionsenergie der Blockcopolyester in Abhängigkeit der Blocklängen von PET und PEN. 35

Abbildung 23: RSM der dispersiven Oberflächenenergie der Randomcopolyester in Abhängigkeit der Blocklängen von PET und PEN. 36

Abbildung 24: RSM der spezifischen Desorptionsenergie der Randomcopolyester in Abhängigkeit der Blocklängen von PET und PEN.	36
Abbildung 25: Experimenteller, schematischer Aufbau Lag-Time-methode.	37
Abbildung 26: Konkreter Aufbau der Lag-Time-Methode. Bild links: Sensorschicht und Glasfenster. Bild mitte: Einbau in Halterung bzw. Fixierung im Strahl der Anregungslichtquelle. Bild rechts: Probe wird durchstrahlt und die Quenchung der Fluoreszenz bestimmt.....	38
Abbildung 27: Relative Intensität der Fluoreszenz in Abhängigkeit der Zeit.	38
Abbildung 28: Exemplarische Darstellung der bisher erhaltenen Diffusionswerte von Sauerstoff durch chemisch verbesserte und nanofunktionell ausgerüstete Folien. ..	39
Abbildung 29: Verfärbung der Extruderschnecken nach der Verarbeitung von Galden HT230. Oben nach Sandstrahlung, unten vor Sandstrahlung.	40
Abbildung 30: Ermitteltes Prozessdrehmoment bei der Mischextrusion von Moldflon mit verschiedenen PFPE-Ölen bei 350°C Verfahrenstemperatur und konstanter Drehzahl von 250 rpm. Aufgetragen ist der zu dosierte Massenanteil der verwendeten Öle (Fomblin: a; Galden: b) bzw. der Mischung beider Öle (c) gegen das ermittelte Drehmoment. Jeder Punkt entspricht n=10 Messwerten mit $\pm 1\sigma$ als Vertrauensbereich.	41
Abbildung 31: Kuvenerläufe der thermogravimetrischen Analyse von Moldflon mit unterschiedlichen PFPE (Fomblin b, Galden c, 50/50 Mix aus Fomblin und Galden d). Die jeweils visuell erkennbaren einsetzenden eindeutigen Massenverluste die sich eindeutig von Kurvenverlauf des Moldflons unterscheiden sind als „Onset 1 (Galden + 50/50-Mix) und Onset 2 (Fomblin) gekennzeichnet.	42
Abbildung 32: Dynamisch-mechanisch (10 Hz; 3 K/min) ermittelter Speichermodul (MPa) von Moldflon und PFPE-plastifizierten Extrudaten in Abhängigkeit der Temperatur. Der thermogravimetrisch ermittelte Weichmachergehalt ist jeweils in Gewichts-Anteilen angegeben. Fomblin ist in a, Galden in b und der 50/50-Mix aus beiden PFPE in c dargestellt.	43

Abbildung 33 Laserdiffraktometrische Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in einem gelösten Fluorpolymer ähnlicher Art.	46
Abbildung 34: ¹ H-NMR-Spektrum und Peakzuordnung von EVOH.	47
Abbildung 35: ¹ H-NMR-Spektrum eines Copolymers aus EVOH und oligomerem PET.	48
Abbildung 36: Reaktionsschema der kovalenten Kopplung von EVOH an ein Schichtsilikat mit Hilfe von Silanen.	49
Abbildung 37: Differenzierung zwischen Siliziumatomen die dreifach- (Q ³) bzw. vierfachverbrückt (Q ⁴) sind.	50
Abbildung 38: ¹ H-NMR-Spektren von modifiziertem (grün) und unmodifiziertem (blau) EVOH.	51
Abbildung 39: (a) EVOH und modifiziertes Schichtsilikat mit inkompatiblen Oberflächenenergien, (b) modifiziertes EVOH und modifiziertes Schichtsilikat mit kompatiblen Oberflächenenergien.	53
Abbildung 40: (a) Folie auf schwarzem Grund aus EVOH und modifiziertem Schichtsilikat mit inkompatiblen Oberflächenenergien, (b) Folie auf schwarzem Grund aus modifiziertem EVOH und modifiziertem Schichtsilikat mit kompatiblen Oberflächenenergien.	54

5. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Nach der Methode von Vyazovkin berechnete effektive Aktivierungsenergien in Abhängigkeit vom Abbaugrad von MAOM-TMOS-, GOP-TMOS-modifiziertem und unbehandeltem Schichtsilikat.	25
Tabelle 2: Thermische Eigenschaften wie Schmelz- und Kristallisationstemperatur definierter PET- bzw. PEN-Oligomere.	32

Tabelle 3: Visuelle und repräsentativ-exemplarische Darstellung der Schmelzedispersierung von unterschiedlichen Schichtsilikaten in Moldflon am Extruder ZSK 18. In Spalte 1 ist die grobe Zusammensetzung und deren Zustandekommen beschrieben. Spalte 2 summiert die wesentlichen Verfahrensparameter und in Spalte 3 ist ein repräsentatives Bild der erhaltenen Extudate dargestellt..... 45

Tabelle 4: physikalisch-chemische und thermische Eigenschaften der modifizierten und unmodifizierten Proben..... 52

6. Literaturverzeichnis

- [1] J. Nentwig, Erfolge mit Barrieren, *Kunststoffe* 7 (2007) 41-44.
- [2] A. W. Czanderna, F. J. Pern, Encapsulation of PV modules using ethylene vinyl acetate copolymer as a pottant: A critical review, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **43** (1996)
- [3] G. Oreski, G. M. Wallner, Delamination behaviour of multi-layer films for PV encapsulation, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **89** (2005) 139-151.
- [4] G. Schlageter, Entwicklung von Barrierefolien auf Basis von Moldflon für flexible Polymersolarzellen, Bachelorthesis 2009.
- [5] M. Pagliaro et al., *Flexible Solar Cells*, 2008, Wiley-VCH Weinheim.
- [6] ElringKlinger GmbH, persönliche Kommunikation.
- [7] G. Lorenz, WO 2009/062711 A1 offengelegt am 22.05.2009, Branched polymers in medical devices.
- [8] G. Lorenz, WO 2008/138569 A1 offengelegt am 20.11.2008, Medical device comprising a Copolymer of a modified polyamide and a polycarbonate.
- [9] G. Lorenz, WO 2008/138568 A1 offengelegt am 20.11.2008, Medical device comprising a Copolymer of a modified polyamide and a polycarbonate diamines.

- [10] Decker, C., Keller, L., Zahouily, Z., Benfarhi, S., 2005. Synthesis of nanocomposite polymers by UV-radiation curing. *Polymer* **46**, 6640-6648.
- [11] Vyazovkin, S., Dollimore, D. J., 1996. Linear and Nonlinear Procedures in Isoconversional Computations of the Activation Energy of Nonisothermal Reactions in Solids. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **36**, 42-45.
- [12] Riedel, E., 2004. Die Atombindung, in: de Gruyter, W. (Ed.), *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter-Verlag, Berlin, Chapter 2, p 119.
- [13] Taeger, E.; Mertel, H.; Meusel, E.; Riedel, B. Müller, W. *Chemiefasern/Textilindustrie* 1993, **43./95.**, 525-531.
- [14] Puskas I.; Fields, E. K. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* 1970, **9**, 403-407.
- [15] Geyer, B., Röhner, S., Lorenz, G., Kandelbauer, A., Designing Oligomeric Ethylene Terephthalate Building Blocks by Chemical Recycling of Polyethylene Terephthalate, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, 131, doi: 10.1002/app.39786.
- [16] Geyer, B., Röhner, S., Lorenz, G. and Kandelbauer, A., Synthesis of ethylene terephthalate and ethylene naphthalate (PET-PEN) Blockcopolyesters with defined surface qualities by tailoring segment composition. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, 131, doi: 10.1002/app.40731.
- [17] Der-Jang, L.; Bing-Yaun, S. *Angew. Makromol. Chem.* 1993, **212**, 77-91.
- [18] Zhang, Q. J.; Chen, Q. *Chemical Journal of Chinese Universities* 2003, **24**, 728-730.
- [19] Wu, T. K.; *J. Polym. Sci: Polym Phys. Ed.* 1976, **14**, 343-352.
- [20] Lindner, E.; Schneller, T.; Auer, F.; Mayer, H. A. *Angew. Chem.* 1999, **111**, 2288-2309.
- [21] Elliott P. Barrett , Leslie G. Joyner , Paul P. Halenda *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 373–380, DOI: 10.1021/ja01145a126
- [22] Geyer, B., Röhner, S., Lorenz, G., Kandelbauer, A., Improved Thermostability and Interfacial Matching of Nanoclay Filler and Ethylene Vinyl Alcohol Matrix by Silane-Modification *J. Appl. Polym. Sci.*, 2015, DOI: 10.1002/APP.41227.