

DSC-UNTERSUCHUNGEN AN BUTADIEN/OLEFIN-CO-UND TERPOLYMEREN SOWIE AN IHREN HYDRIER-PRODUKTEN

J. Reußner¹, G. W. H. Höhne², H. Utschick*³, M. Arnold⁴,
T. Wegner⁴ und L. Wohlfarth⁵

¹PCD Polymere Ges. m. b. H., St. Peter Str. 25, A-4021 Linz, Austria

²Universität Ulm, Sektion Kalorimetrie, Albert-Einstein-Allee 11, D-89069 Ulm

³GSF Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Neuherberg GmbH, Institut für Ökologische Chemie, PF 1129 D-85758 Oberschleißheim

⁴Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Schloßberg 2, D-06108 Halle

⁵Klöckner Dowty GmbH, Capeller Str. 147, D-59368 Werne, Deutschland

Herrn Prof. Dr. H.-J. Seifert, Gesamthochschule Kassel, anlässlich seines 65. Geburtstages gewidmet.

Abstract

Poly(butadiene-alt-1-olefin) copolymers and poly[(butadiene-alt-ethene)-co-(butadiene-alt-1-olefin)] terpolymers, and the hydrogenated products too, has been characterized with the aid of differential scanning calorimetry (DSC). Both the glass transition and the melting behaviour of the partial crystallized products has been investigated. From the peak area the degree of crystallinity has been calculated in a first approximation. The results allow to draw conclusions about the crystallization behaviour in relation to the number and length of the side chains and about the course of the synthesis in question.

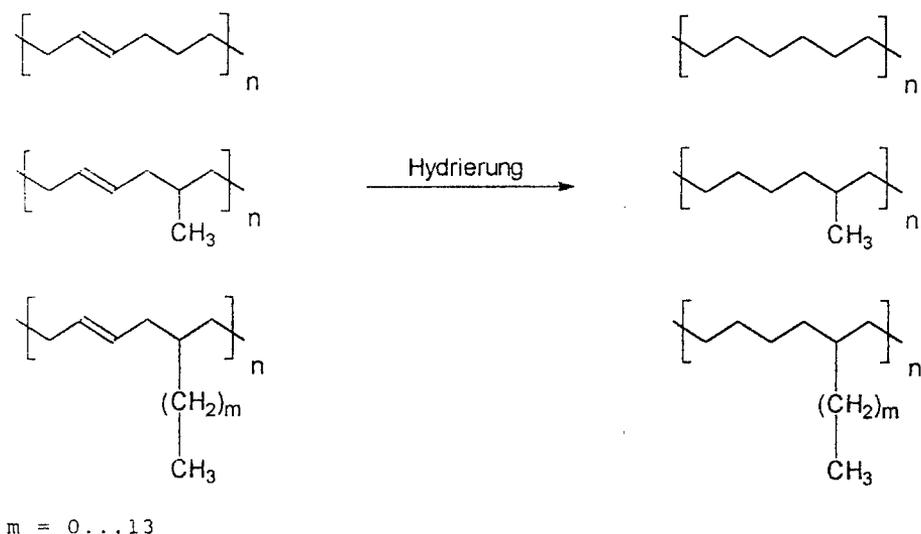
Keywords: copolymers, degree of crystallinity, glass transition, melting behaviour, terpolymers

Einleitung

Die Darstellung von alternierenden Butadien/Olefin-Copolymeren gelingt unter Verwendung spezieller Vanadiumkatalysatoren, in Verbindung mit herkömmlichen Aluminiumalkylen, durch Polymerisation bei Temperaturen unterhalb 0°C [1–2]. Diese Produkte stellen, für Propen und höhere 1-Olefine als Comonomer, hochverzweigte Polymere mit einer Alkylverzweigung am

* Korrespondenzautor.

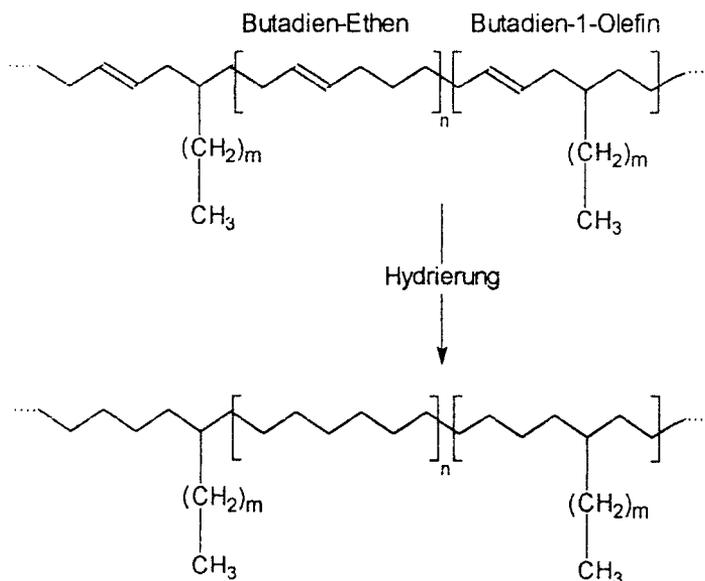
jeweils sechsten C-Kettenatom dar, die durch Hydrierung in die entsprechenden verzweigten Polyethylene überföhrbar sind. Die Strukturen solcher alternierend auftretenden Kettensegmente vor und nach der Hydrierung sind im nachfolgenden Formelschema 1 ersichtlich:



Schema 1

Als Comonomere wurden neben Ethen und Propen die h6heren 1-Olefine in der Reihenfolge Buten bis Hexadecen eingesetzt. Je nach verwendetem Comonomer konnten Produkte mit amorphen thermoplastischen bzw. kautschukelastischen Eigenschaften, aber auch mit kristallinen Eigenschaften erhalten werden [3]. Durch den gezielten Einbau von 1-Olefinen als Terkomponente bei der Polymerisation von Butadien und Ethen k6nnen Produkte mit variablem Verzweigungsgrad hergestellt werden, die in einer nachfolgenden Hydrierung Polyethylene mit bisher nicht realisierter Variation unterschiedlicher Alkylverzweigungen erm6glichen und somit Modellsubstanzen f6r LLDPE darstellen [4–6]. Im Unterschied zu den mit Metallocenkatalysatoren herstellbaren Linear Low Density-Polyethylenen weisen diese Modellsubstanzen den Vorzug einer eingeschränkten Methylensequenz-Verteilung auf, wie aus Schema 2 zu entnehmen ist.

In der vorliegenden Publikation sollen Einflüsse der beschriebenen Alkylverzweigung auf die thermischen Eigenschaften und das Kristallisationsverhalten der Co- und Terpolymere sowie der resultierenden verzweigten Polyethylene zusammenfassend dargestellt werden.



Schema 2

Experimentelles

Synthese und Charakterisierung

Die alternierenden Co- und Terpolymere wurden durch Lösungspolymerisation in Toluol unter Verwendung des Katalysatorsystems $\text{VO}(\text{ONeo})_2\text{Cl}/\text{Al}(\text{iso-Butyl})_3$ (Neo = neopentyl; 2,2-dimethylpropyl) bei tiefen Temperaturen hergestellt [1, 2, 5, 6]. Die Hydrierung dieser Produkte wurde in *p*-Xylen bei 134–140°C mit *p*-Toluensulfonylhydrazid/Tri-*n*-propylamin durchgeführt [5–6]. Zur Darstellung der hydrierten Copolymere von Butadien mit 1-Buten und 1-Hexadecen wurde mit Wasserstoff unter Zuhilfenahme von Palladium/ CaCO_3 in Heptan bei Raumtemperatur und Normaldruck gearbeitet [5].

Alle Size-Exclusion Untersuchungen (SEC) zur Bestimmung der Molmassen wurden an einem Gel-Permeations-Chromatographie-Gerät der Fa. Knauer unter Verwendung von Polystyren-Eichstandards in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur durchgeführt.

Zusammensetzung und Mikrostruktur wurde durch ^1H - und ^{13}C -Kernresonanz Spektroskopie (Bruker WP 200, Tetramethylsilanstandard) bestimmt.

Dynamische Differenz Kalorimetrie (DSC)

Die thermoanalytischen Untersuchungen erfolgten mit einem leistungskompensierten DSC (DSC-2, PERKIN-ELMER Corp.), das durch eine moderne computerisierte Steuerung und Datenerfassung erweitert wurde [9]. Die not-

wendige Kühlung geschah mit Hilfe eines selbstgebauten Verdampfungskryostaten für flüssigen Stickstoff. Die Kalibrierung erfolgte gemäß der Empfehlung der Deutschen Gesellschaft für Thermische Analyse (GEFTA) [10–12].

Die Messungen wurden zwischen 170 und 410 K bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} unter Stickstoff (20 ml min^{-1}) durchgeführt, und zwar jeweils zwei Aufheizungen, die zweite nach Abkühlung mit ca. 80 K min^{-1} . Bei signifikanten Unterschieden zwischen beiden Meßkurven wurde eine dritte Aufheizung nach langsamer Abkühlung (2 K min^{-1}) angeschlossen. Die Proben (Masse: 2...7 mg) wurden in kaltverschweißten Al-Tiegeln eingeschlossen. Vor jeder Messung wurde eine Nulllinie (mit leerem Tiegel) registriert und von der jeweiligen Meßkurve abgezogen. Um besser vergleichen zu können, wurde diese Differenz-Meßkurve auf Einheiten der spezifischen Wärmekapazität normiert, indem durch die Masse und die Heizrate dividiert wurde.

Auswertung der DSC-Kurven

Die auf die geschilderte Art erhaltenen Meßkurven wurden bezüglich des Glasprozesses wie üblich [13–14] ausgewertet. Zur Charakterisierung dienten die Glastemperatur T_g (bei halber Stufenhöhe) und die Änderung der spezifischen Wärmekapazität Δc_p . Der kristallisierte Anteil der Probe ergab einen mehr oder weniger breiten Schmelzpeak, teilweise mit mehreren Maxima, bei unterschiedlichen Temperaturen. Aus dessen Fläche, die sich nach Abtrennung von der Basislinie ergab, läßt sich die spezifische Schmelzwärme bestimmen.

Hierbei erwies sich die Auftragung in Einheiten der spezifischen Wärmekapazität als vorteilhaft, da in aller Regel ein linearer Verlauf der Basislinie für die in Frage kommenden Temperaturintervalle angenommen werden konnte. Aus der gemessenen spezifischen Schmelzwärme Δq läßt sich, bei Kenntnis der spezifischen Schmelzenthalpie ΔH des vollständig kristallisierten Materials, der Kristallanteil w_c abschätzen:

$$w_c = \frac{\Delta q}{\Delta H}$$

Für die hier betrachteten Substanzen sind die jeweiligen spezifischen Schmelzenthalpien nicht bekannt, da kein 100% kristallisiertes Material gewonnen werden konnte. Wenn man jedoch davon ausgeht, daß die kristallisationsfähigen Kettensegmente in jedem Falle aus CH_2 -Einheiten bestehen und die Gesamtschmelzenthalpie sich inkrementell aus derjenigen der CH_2 -Gruppen zusammensetzt, dann läßt sich näherungsweise für die Berechnung von w_c die spezifische Schmelzenthalpie von langkettigen Alkanen oder vollständig kristallisiertem Polyethylen verwenden, welche mit $\Delta H = 290 \text{ J g}^{-1}$ angegeben wird [13]. Bei

dieser zugegebenermaßen sehr simplen Betrachtung bleiben Oberflächenenergien außer Betracht, die Ergebnisse sind deshalb natürlich nicht sehr genau ($w_c \pm 0.05$), jedoch erwiesen sie sich für die im Rahmen dieser Arbeit angestrebte Charakterisierung als brauchbar. Für die hydrierten Produkte konnten sie durch Röntgendiffraktometrie innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt werden [5–6].

Ergebnisse

Poly(Butadien-alt-Olefin)-Copolymere

Mit Hilfe des bereits genannten Katalysatorsystems war es gelungen, streng alternierende Copolymere mit den in Schema 1 gezeigten Strukturen herzustellen. Mit der Verwendung von Ethen als Comonomer wurden lineare Polymere geschaffen, die gemäß ihres Aufbaues über einen hohen Kristallisationsgrad verfügen [1]. Sie sind durch mittlere M_n -Werte von ca. 50.000 g mol⁻¹ bei mittleren M_w -Werten von ca. 100.000 g mol⁻¹ charakterisiert. Die durch NMR-Messungen bestimmten Bruttozusammensetzungen ergaben ein molares Verhältnis von Butadien zu Ethen gleich 1 bei einem 1,2 Butadien-Anteil < 2 Mol-%. Entsprechend der hohen Teilkristallinität von über 50% ist der Glasübergang durch eine sehr geringe Änderung der spezifischen Wärmekapazität, hervorgerufen durch die Behinderung der amorphen Bereiche durch die kristallinen

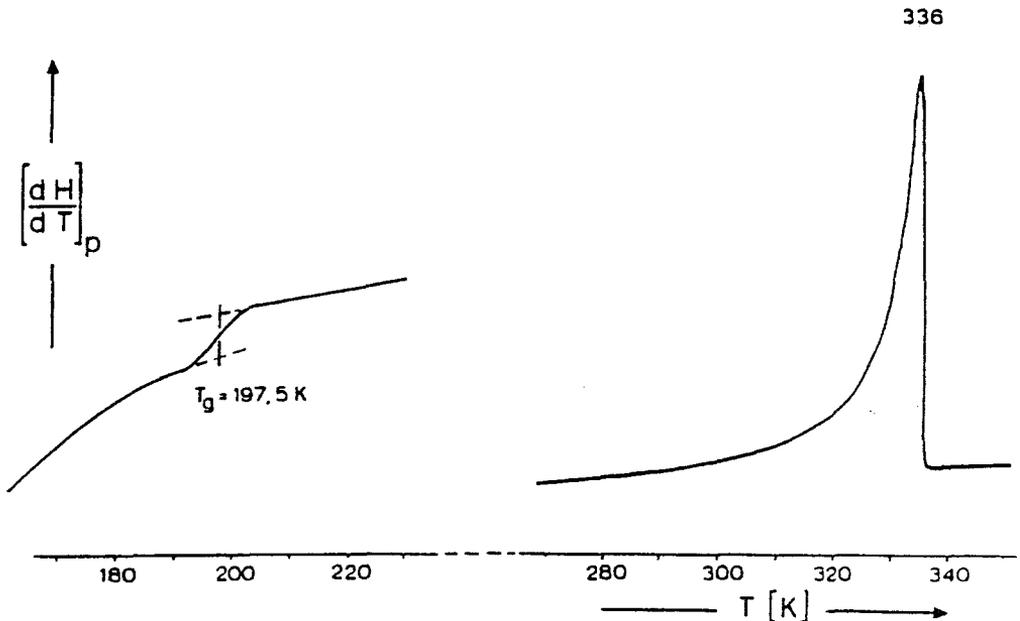


Abb. 1 DSC-Aufheiz Kurve eines streng alternierenden Poly(Butadien-alt-Ethen) Copolymeren (linke Kurve: 10fach höhere Empfindlichkeit)

Anteile, gekennzeichnet (vgl. Tabelle 1). Wie der Abbildung 1 zu entnehmen ist, weist die DSC-Aufheizkurve nach langsamer Abkühlung der Probe (1 K min^{-1}) und nachfolgender Aufheizung (10 K min^{-1}) einen ausgeprägten Schmelzpeak auf. Dieser ist langgestreckt und besitzt ein Maximum bei 63°C ohne Zwischenmaxima und eine Schmelzwärme von 103 J g^{-1} , die gut mit dem hohen Kristallisationsgrad korreliert.

Tabelle 1 T_g und Δc_p -Werte der Poly(Butadien-alt-Olefin) Copolymeren

1-Olefin	$T_{\text{polym}}/$ $^\circ\text{C}$	$M_w/$ kg mol^{-1}	M_w/M_n	Nach rascher Ab- kühlung, 320 K min^{-1}		Nach langsamer Ab- kühlung, 1 K min^{-1}	
				$T_g/$ $^\circ\text{C}$	$\Delta c_p/$ $\text{J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$T_g/$ $^\circ\text{C}$	$\Delta c_p/$ $\text{J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Ethen	-10	118	2.4	-76	0.05	-	-
Buten	-70	50	1.8	-74	0.44	-74	0.43
Penten	-70	40	1.8	-70	0.45	-72	0.46
Hexen	-70	40	1.8	-72	0.45	-75	0.45
Octen	-70	42	1.8	-72	0.41	-73	0.41
Decen	-70	55	1.6	-74	0.46	-72	n. a.
Dodecen	-70	81	2.2	n. a.	-	-65	0.49
Tetradecen	-70	27	1.7	-	-	-	-
Hexadecen	-10	12	1.5	-	-	-	-

n. a. – nicht auswertbar

Analoge Untersuchungen an Proben, die rasch abgekühlt wurden (20 K min^{-1}) zeigen in ihrem Schmelzverhalten Abweichungen. Nach erneuter Aufheizung wurde ein Hauptmaximum von 62°C und ein Zwischenmaximum bei 37°C registriert. Das muß offensichtlich als Zeichen der Bildung unterschiedlicher Strukturen im kristallinen Anteil als Folge ungünstiger und rascher Kristallisation gedeutet werden. Ausdruck dessen ist auch der geringere Wert für die Schmelzwärme von 80 J g^{-1} .

Wie zu erwarten, wird mit dem Einführen von Alkylseitengruppen durch die Copolymerisation mit Propen oder höheren 1-Olefinen die Kristallisationsfähigkeit der Hauptkette drastisch gestört. Bereits in einer früheren Publikation zur alternierenden Copolymerisation von Propen und Butadien konnten für streng alternierende Produkte nur Glasübergänge (bei Temperaturen von -71°C) nachgewiesen werden [7]. Solche Produkte sind ausgesprochen amorph und besitzen kautschukelastische Eigenschaften.

Diese Tendenz bestätigte sich zunächst an Copolymeren aus Butadien mit höheren Olefinen bis hin zum 1-Decen. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Ergebnisse zusammengefaßt.

Der Δc_p -Betrag am Glasübergang steigt von $0.05 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ beim teilkristallinen Copolymer Butadien/Ethen auf einen Wert von $0.45 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei Verwendung des 1-Buten-Comonomeren und bleibt bis zum 1-Decen innerhalb der Fehlergrenze ($\pm 0.02 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$) konstant, die Produkte sind offensichtlich vollständig amorph. Das Copolymer Butadien/Dodecen weicht von diesem Trend ab. Beim Aufheizen nach rascher Abkühlung wurde zunächst eine Glasumwandlung sichtbar, der aber eine Rekristallisation mit anschließendem Schmelzeffekt folgte. Nach langsamer Abkühlung der gleichen Probe und zehnjährigem Verweilen beim Rekristallisationsmaximum wurde in einer zweiten Aufheizung ein geringer Glasübergang mit nachfolgend nur noch geringfügiger Rekristallisation und ausgeprägtem Schmelzpeak registriert. Die hier gefundene Kristallisation kann nur als Seitenketten-Kristallisation diskutiert werden, da die Hauptkette unabhängig von der Seitenkettenlänge bei alternierenden Copolymeren immer die gleiche Struktur aufweist, während die Seitenketten ab 10 CH_2 -Einheiten Schmelzpunkte aufweisen können, die oberhalb T_g liegen. Das gleiche Phänomen wiederholt sich bei den hydrierten Copolymeren und wird dort am Beispiel eines hydrierten Butadien/1-Dodecen ausführlich behandelt.

Hydrierte Poly(Butadien-alt-Olefin)-Copolymere

Wie im experimentellen Teil beschrieben, konnten die synthetisierten Copolymere vollständig hydriert werden. DSC-Messungen ergaben für auf diese Weise erhaltene hydrierte Butadien/Ethen-Copolymere ähnliche Aufheizkurven wie sie für lineares Polyethylen typisch sind. Diese hydrierten Produkte kristallisieren sehr gut und zeigen ein ähnliches Schmelzverhalten wie die nicht-hydrierten alternierenden Copolymere. Aufgrund der ausgeprägten Kristallisation konnten auch bei den hydrierten Derivaten ebenfalls nur schwach ausgeprägte Glasübergänge gefunden werden (Tabelle 2).

Tabelle 2 T_g und Δc_p -Werte der hydrierten Poly(Butadien-alt-Olefin)Copolymere

1-Olefin	$T_g / ^\circ\text{C}$	$\Delta c_p / \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$
Ethen	-63	0.11
Propen	-66	0.50
1-Buten	-73	0.44
1-Penten	-68	0.44
1-Hexen	-69	0.43
1-Octen	-76	0.30
1-Decen	-72	0.54
1-Dodecen (amorph)	-65	≈ 0.60
1-Tetradecen	-	-
1-Hexadecen	-	-

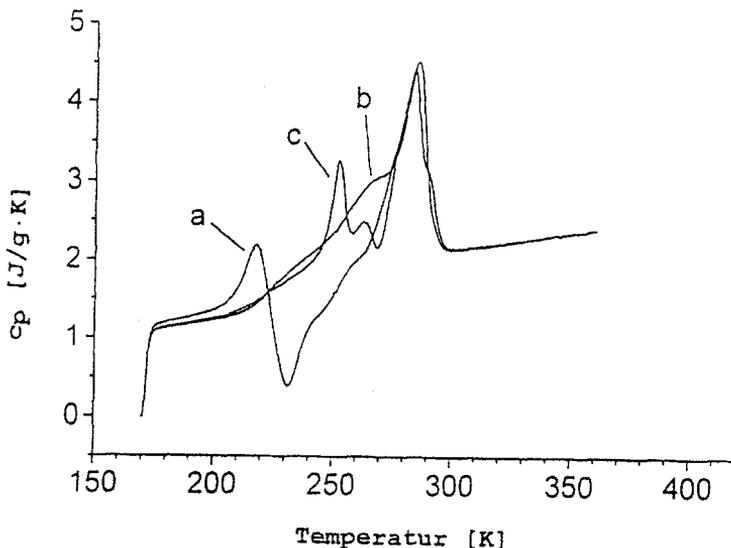


Abb. 2 Normierte DSC-Aufheizkurven eines hydrierten Poly(Butadien-alt-1-Dodecen) Copolymeren mit verschiedenen thermischen Vorgeschichten: (a) schnelle Abkühlung ($> 40 \text{ K min}^{-1}$); (b) langsame Abkühlung ($< 0.5 \text{ K min}^{-1}$); (c) schnelle Abkühlung auf 170 K mit nachfolgender Temperung bei 230 K für 30 min

Hydrierte alternierende Butadien/Propen-Copolymere sind vollständig amorph. Analog zu den nichthydrierten Produkten setzt sich diese Tendenz bei den hydrierten Formen der Copolymere bis zum Butadien/1-Decen fort. Die DSC-Kurven zeigen das typische Verhalten von rein amorphen Polymeren mit typischen Glasprozessen bei verschiedenen Glasübergangstemperaturen.

Im Falle des hydrierten alternierenden Butadien/1-Dodecen werden die Beobachtungen bei der nichthydrierten Form bestätigt. Das thermische Verhalten im DSC ist stark abhängig von der thermischen Vorbehandlung der jeweiligen Probe (Abb. 2). Schnelles Abkühlen gestattet es der Probe nicht zu kristallisieren, man erhält einen amorphen Glaszustand. Eine Wiederaufheizung führt zu einem typischen Glasübergang, gefolgt von einem spontanen Rekrystallisationsprozeß, der mit zunehmender Aufheizung in einen ausgeprägten Schmelzvorgang übergeht.

Offensichtlich wird während der ersten Abkühlung die Kristallisation diffusionskinetisch eingeschränkt, während die Abkühlung unter die Temperatur des Glasübergangs die Nukleierung von Kristalliten beträchtlich erleichtert. Die Folge ist, daß beim erneuten Aufheizen am Glasübergang ein Kristallisations- und Schmelzprozeß einsetzt, der in der DSC-Kurve durch einen Glasübergang, unmittelbar gefolgt von einem Rekrystallisations- und Schmelzpeak, zu sehen ist. Wird die Probe schnell auf eine Temperatur unterhalb des Glasübergangs

abgekühlt, auf 230 K erwärmt und bei dieser Temperatur längere Zeit gehalten (Abb. 2; Kurve c), dann treten beim Aufheizen drei signifikante Schmelzpeaks auf, von denen zwei im Bereich der Schmelzpeaks der langsam abgekühlten Probe (Abb. 2; Kurve b) liegen, während der dritte (bei 250 K) vermutlich der Temperung bei 230 K zuzuordnen ist.

Für die beiden hydrierten Copolymere Butadien/1-Tetradecen und Butadien/1-Hexadecen konnten keine Glasübergänge registriert werden, jedoch verfügen auch sie über ein ausgeprägtes Schmelzverhalten, was in den DSC-Kurven belegt wird [5]. Offensichtlich findet hier ebenso eine Seitenketten- kristallisation statt, welche die Bildung größerer amorpher Phasen stark beeinträchtigt.

Poly(Butadien-alt-Ethen)-Co-(Butadien-alt-Propen) Terpolymere

Durch Zugabe des Drittmonomers Propen zum Polymerisationssystem und dem realisierten Propeneinbau wurde der reguläre Aufbau des Copolymers Butadien/Ethen gestört, ohne jedoch die Bruttozusammensetzung Butadien/Olefin von 1:1 und die alternierende Sequenzfolge Butadien/Olefin zu ändern [2]. Der Einbau von Methylgruppen als kurzkettenige Verzweigungen führte zu Veränderungen im Substanzverhalten. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 3 Einfluß des Propenanteils im Poly(Butadien-alt-Ethen)-co-(Butadien-alt-Propen) Terpolymer auf den Glasübergang und das Schmelzverhalten

Propen im Terpolymer Mol-%	$M_w/$ kg mol^{-1}	M_w/M_n	Glasübergang		Schmelzverhalten	
			$T_g/$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta c_p/$ $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$	Peakmax./ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/$ J g^{-1}
0	118	2.4	-76	0.05	63	79.6
5	36	2.7	-81	0.08	57	23.8
11	36	2.6	-81	0.13	55	18.5
17	34	2.6	-80	0.18	45	16.5
23	34	2.4	-80	0.26	20	12.0
30	33	2.7	-81	0.38	-17	nicht ausw.

In Abhängigkeit vom Propengehalt verändert sich das Schmelzverhalten signifikant. Mit zunehmendem Propen-Gehalt sinken die Schmelztemperatur und die Schmelzwärme der kristallinen Anteile erwartungsgemäß. Außergewöhnlich ist, daß auch in Proben mit hohen Propengehalten (> 20 Mol-%) Schmelzeffekte nachgewiesen werden konnten. Diese liegen allerdings unterhalb der Raumtemperatur. In [2, 3] wurde darüber ausführlich berichtet. Ähnlich wie bei den alternierenden Copolymeren mit längerer Seitenkette erfolgte im Anschluß an den Glasübergang der schnell abgekühlten Proben eine exotherme Rekrystallisation, die in einen sofort folgenden Schmelzvorgang

übergeht. Während die Glas temperatur der Terpolymere unabhängig vom Propen-Gehalt bleibt, ist sein Einfluß auf die Größe der Änderung der spezifischen Wärmekapazität Δc_p deutlich zu erkennen. Erwartungsgemäß steigt der Δc_p -Betrag mit wachsendem Propen-Gehalt infolge gleichzeitig sinkendem Kristallisationsgrad und damit Verminderung der Beweglichkeits-Behinderungen der am Glasübergang beteiligten amorphen Bereiche durch die kristallinen Anteile.

Poly(Butadien-alt-Ethen)-Co-(Butadien-alt-1-Olefin) Terpolymere

In Abhängigkeit der gewählten Monomerverhältnisse und Temperaturen während der Polymerisation konnten wie im vorherigen Abschnitt Terpolymere aus Butadien/Ethen und höheren 1-Olefinen mit alternierend aufgebauten Butadien/Olefin/Sequenzen hergestellt werden.

Die DSC-Kurven (Abbildungen 3 und 4) der synthetisierten Terpolymere Butadien/Ethen/1-Buten bis Butadien/Ethen/1-Dodecen zeigen mehr oder weniger große Schmelzeffekte. Im Gegensatz zu den Propen-Terpolymeren bildeten sich keine bei tieferen Temperaturen schmelzende Strukturen. Die unterschiedlichen Kristallisationsgrade werden durch die Schmelzwärmen und die c_p -Änderungen am Glasübergang wiedergegeben. Ein relativ klar ausgeprägtes Schmelzpeak-Maximum bei etwa 65°C konnte bei allen untersuchten Proben beobachtet werden. Der Vergleich mit der DSC-Kurve des Butadien/Ethen-Copolymers (Abbildung 1) deutet auf ähnliche Strukturen.

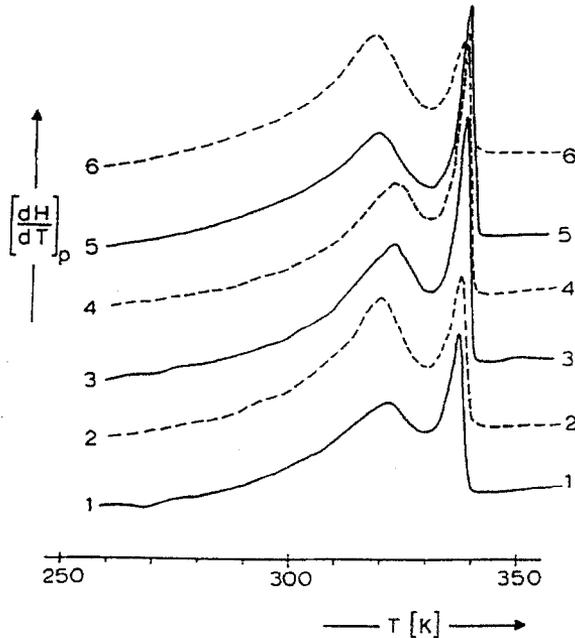


Abb. 3 DSC-Aufheizkurven der Proben 1-6 aus Tabelle 4

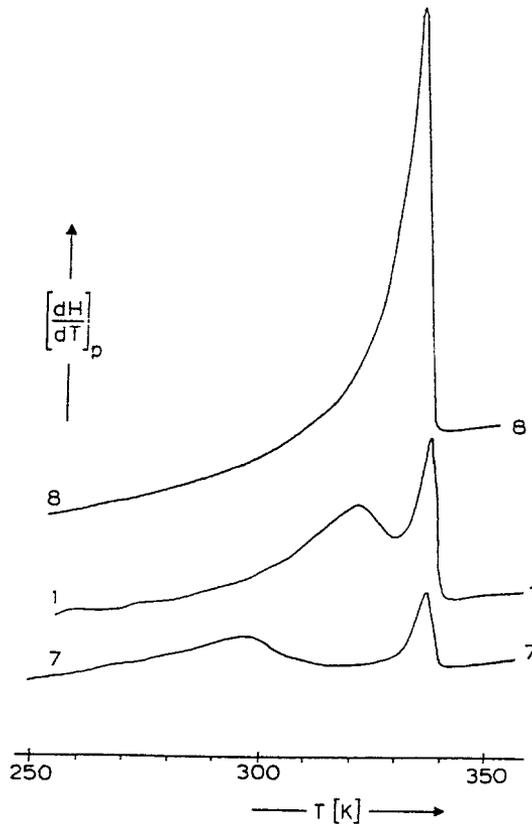


Abb. 4 DSC-Aufheizkurven von Poly(Butadien-alt-Ethen)-co-(Butadien-alt-1-Buten) Terpolymeren mit unterschiedlichen Syntheseparametern (vgl. Tab. 4 und Text)

Durch die Änderung des Monomerverhältnisses zu höheren Olefingehalten bei Beginn der Polymerisation (Probe 7; Abbildung 4) ist es möglich, den 1-Olefin-Gehalt im Produkt zu erhöhen. Das führt zu einer Absenkung der Schmelzwärme und einer Verschiebung der Temperatur des Schmelzpeaks. Wird jedoch die Polymerisationstemperatur angehoben (Probe 8; Abb. 4; Tab. 3), so nähert sich die DSC-Kurve im Erscheinungsbild an die DSC-Kurve eines reinen Butadien/Ethen-Copolymers an.

Offensichtlich wird unter diesen Bedingungen weitaus weniger 1-Buten eingebaut. Die Abhängigkeit des Schmelzverhaltens von der Menge an eingebautem 1-Olefin wird am Beispiel des Poly(Butadien-alt-Ethen)-Co- (Butadien-alt-1-Octen) in Tabelle 5 deutlich.

Mit steigendem Gehalt an 1-Octen und somit zunehmendem Verzweigungsgrad nimmt das Kristallisationsbestreben der untersuchten Proben ab, währenddessen der Δc_p -Betrag anwächst.

Tabelle 4 Syntheseparameter und Ergebnisse der DSC-Messungen an Poly(Butadien-alt-Ethen)-co-(Butadien-alt-1-Olefin) Terpolymeren

Nr.	Bu/E/1-Olefin	T_{pol} °C	Anfangsmonomer- molverhältnis		Glasübergang		Schmelzverhalten	
			Bu/Olefin	E/Olefin	T_g °C	ΔC_p $J g^{-1} K^{-1}$	Peakmaxima/ °C	ΔH / $J g^{-1}$
1	Buten	-40	3.5	1.0	-79	0.07	49; 65	59
2	Penten	-40	3.5	1.0	-78	0.09	47; 65	70
3	Hexen	-40	3.5	1.0	-77	0.05	49; 65	70
4	Octen	-40	3.5	1.0	-79	0.10	49; 65	70
5	Decen	-40	3.5	1.0	-79	0.13	45; 65	70
6	Dodecen	-40	3.5	1.0	-76	0.13	45; 65	67
7	Buten	-40	1.5	0.25	-82	0.22	22; 63	42
8	Buten	-10	1.5	1.0	-78	0.07	62	69

Tabelle 5 Einfluß des 1-Octenanteils im Poly(Butadien-alt-Ethen)-co-(Butadien-alt-1-Octen) Terpolymer auf den Glasübergang und das Schmelzverhalten

Octen im Terpolymer Mol-%	Glasübergang		Schmelzverhalten		Kristall- anteil/ w_c (gesamt)
	$T_g/$ °C	$\Delta c_p/$ $J g^{-1} K^{-1}$	Peakmax./ °C	$\Delta q/$ $J g^{-1}$	
2	-79	0.26	6; 58	12; 61	0.25
5	-83	0.25	12; 62	25; 25	0.18
8	-82	0.40	- 66	- 14	0.05
9	-85	0.44	-18; 64	6; 16	0.07
11	-79	0.37	- 66	- 14	0.05

Hydrierte Poly(Butadien-alt-Ethen)-Co-(Butadien-alt-Propen)-Terpolymere

Durch die Hydrierung von Poly(Butadien-alt-Ethen)-Co-(Butadien-alt-1-Olefin)-Terpolymeren gelingt es, Polyethylene mit definierten und unterschiedlich langen Alkylkettenverzweigungen vom LLDPE-Typ herzustellen. In Abhängigkeit von der Länge und der Anzahl der Verzweigungen ändern sich erwartungsgemäß die thermischen Eigenschaften und das Kristallisationsverhalten. Der Einfluß der Anzahl von Kurzkettenverzweigungen wird am Beispiel der hydrierten Poly(Butadien-alt-Ethen)-Co-(Butadien-alt-Propen)-Terpolymere am deutlichsten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Für Proben mit einem Propen Gehalt < 10 Mol-% prägt sich, ähnlich dem Polyethylen, eine typisch kristalline Struktur aus. Bei einem Gehalt > 10 Mol-% treten in der DSC-Kurve zwei Schmelzpeaks mit unterschiedlicher Intensität auf, die auf die Existenz verschiedener Strukturen hindeuten. Für Proben mit einem Gehalt > 30 Mol-% Propen im Terpolymer werden nur noch geringe

Tabelle 6 Auswertungsergebnisse der DSC-Messungen an hydrierten Poly(Butadien-alt-Ethen)-co-(Butadien-alt-Propen) Terpolymeren mit unterschiedlichen Propengehalten

Propen im Terpolymer Mol-%	Glasübergang		Schmelzverhalten		Kristall- anteil/ w_c (gesamt)
	$T_g/$ °C	$\Delta c_p/$ $J g^{-1} K^{-1}$	Peakmax./ °C	$\Delta q/$ $J g^{-1}$	
2	-	-	120	135	0.46
5	-	-	115	145	0.49
14	-65	0.14	70; 119	83; 12	0.32
20	-68	n.a.	50; 120	89; 20	0.37
31	-65	0.30	10; 120	25; 9	0.11
42	-65	0.28	0; 112	23; 3	0.08

Kristallisationseffekte sichtbar, die ähnlich zu den unhydrierten Ausgangsprodukten bei niedrigeren Temperaturen auftreten. Oberhalb 40 Mol-% Propen verhalten sich die Proben vollständig amorph.

Offensichtlich ändert sich mit steigendem Propengehalt, also steigender Kurzkettenverzweigung, die Struktur weg vom idealen orthorhombisch kristallisierenden Polyethylen hin zur amorphen nichtkristallinen, stark verzweigten Struktur.

Hydrierte Poly(Butadien-alt-Ethen)-Co-(Butadien-alt-1-Buten)-Terpolymere

Die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen sind in Tabelle 7 zusammengefaßt. Das thermische Verhalten wird ebenso wie bei den Propen-Terpolymeren durch die Anzahl der Seitenketten geprägt.

Analoge DSC-Untersuchungen an hydrierten Poly(Butadien-alt-Ethen)-Co-(Butadien-alt-1-Hexen)-Terpolymeren erbrachten ähnliche Ergebnisse wie für die beschriebenen Buten-Terpolymere. Ausführliche Ergebnisse sind dazu in [6] veröffentlicht.

Tabelle 7 Auswertungsergebnisse der DSC-Messungen an hydrierten Poly(Butadien-alt-Ethen)-co- (Butadien-alt-1-Buten) Terpolymeren mit unterschiedlichen 1-Butengehalten

Buten im Terpolymer Mol-%	Glasübergang		Schmelzverhalten		Kristall- anteil/ w_c (gesamt)
	$T_g/$ °C	$\Delta c_p/$ $J g^{-1} K^{-1}$	Peakmax./ °C	$\Delta q_f/$ $J g^{-1}$	
2	–	–	119	164	0.56
7	–	–	111	102	0.35
12	n. a.	n. a.	–5; 85	7; 50	0.20
19	–63	n. a.	–20; 121	10; 8	0.06
23	–58	n. a.	–40; 122	10; 23	0.12

n. a. – nicht auswertbar

Tabelle 8 Auswertungsergebnisse der DSC-Messungen an hydrierten Poly(Butadien-alt-Ethen)-co- (Butadien-alt-1-Octen) Terpolymeren mit unterschiedlichen 1-Octengehalten

Octen im Terpolymer Mol-%	Glasübergang		Schmelzverhalten		Kristall- anteil/ w_c (gesamt)
	$T_g/$ °C	$\Delta c_p/$ $J g^{-1} K^{-1}$	Peakmax./ °C	$\Delta q_f/$ $J g^{-1}$	
2	–	–	118	135	0.46
5	–66	0.14	–10; 75; 122	7; 58; 20	0.29
16	–67	0.18	–10; 50; 122	10; 25; 20	0.19
19	–66	0.22	–10; 120	37; 17	0.19
21	–66	0.28	–20; 40; 120	13; 12; 14	0.14

Hydrierte Poly(Butadien-alt-Ethen)-Co-(Butadien-alt-Octen)-Terpolymere

Das thermische Verhalten dieser Produkte ist insgesamt ähnlich den beiden vorher beschriebenen hydrierten Terpolymeren. Die Resultate sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Jedoch ist der Kristallisationsgrad tendenziell kleiner als bei den vergleichbaren bereits genannten hydrierten Terpolymeren. Wahrscheinlich ist das auf die zunehmende Länge der Olefinkomponente und somit stärkere Behinderung durch die Seitenkette zurückzuführen.

Hydrierte Poly(Butadien-alt-Ethen)-Co-(Butadien-alt-1-Dodecen)-Terpolymere

Bei den hydrierten 1-Dodecen-Terpolymeren fällt im Vergleich zu den hydrierten Polymeren mit kürzerer Seitenkette auf, daß der Kristallisationsgrad wieder ansteigt (Tabelle 9).

Tabelle 9 Auswertungsergebnisse der DSC-Messungen an hydrierten Poly(Butadien-alt-Ethen)-co- (Butadien-alt-1-Dodecen) Terpolymeren mit unterschiedlichen 1-Dodecengehalten

Dodecen im Terpolymer Mol-%	Glasübergang		Schmelzverhalten		Kristall- anteil/ w_c (gesamt)
	T_g / °C	Δc_p / $J g^{-1} K^{-1}$	Peakmax./ °C	Δq_i / $J g^{-1}$	
6	-65	0.17	73; 116	90; 21	0.38
10	-65	0.15	75; 116	90; 21	0.38
16	-65	0.17	10; 120	70; 10	0.28
19	-65	0.18	-10; 120	40; 7	0.16
22	-65	0.21	-25; 45; 120	25; 6; 6	0.13

Aufgrund der Länge der Seitenkette ist es möglich, daß zur Hauptkettenkristallisation eine Seitenkettenkristallisation hinzukommt. Dieses Verhalten ist bereits von den alternierenden Copolymeren Butadien/1-Dodecen bekannt und wurde in dem entspr. Abschnitt ausführlich abgehandelt (vgl. Abb. 2).

Diskussion

Durch die Polymerisation von Butadien mit Olefinen der Reihe Ethen, Propen bis 1-Hexadecen ist es möglich, alternierend aufgebaute Co- und Terpolymere herzustellen. In Abhängigkeit der gewählten Reaktionsparameter, der Art und der Konzentration der eingesetzten Monomere können sowohl teilkristalline als auch amorphe und kautschukelastische Polymere erhalten werden.

Entscheidend für das thermische Verhalten solcher Produkte ist der Einbau des jeweiligen Co- und Termonomers.

Das alternierend aufgebaute Butadien/Ethen-Copolymere verhält sich gemäß seiner Struktur teilkristallin, es weist einen Kristallisationsgrad von 51% auf. Sein thermisches Verhalten resultiert aus der Hauptkettenkristallisation, die kristallinen Anteile behindern sehr stark die Ausprägung einer Glasumwandlung der amorphen Teile, was durch den geringen Δc_p -Betrag von $0,05 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ belegt wird.

Die Copolymere Poly(Butadien-alt-Propen) bis Poly(Butadien-alt-1-Decen) und ihre hydrierten Derivate verhalten sich völlig amorph. Der hohe Verzweigungsgrad verhindert die Kristallisation der Hauptketten. Die Seitenketten sind zu kurz, um eine Seitenkettenkristallisation zu realisieren. Beim System Poly(Butadien-alt-1-Dodecen) und dem entsprechenden Derivat ist die kritische Länge der Seitenkette, die für die Herausbildung einer Seitenkettenkristallisation benötigt wird, erreicht. Man kann an diesem Systeme einen deutlich ausgeprägten Schmelzpeak nachweisen. Bei den untersuchten höheren alternierend eingebauten Comonomeren 1-Tetradecen und 1-Hexadecen konnte dieser Effekt noch ausgeprägter nachgewiesen werden. Das Kristallisationsverhalten ist jedoch stark abhängig von der thermischen Vorbehandlung der Proben, wie am Beispiel Butadien/Dodecen beschrieben. Frühere Untersuchungen zeigten,

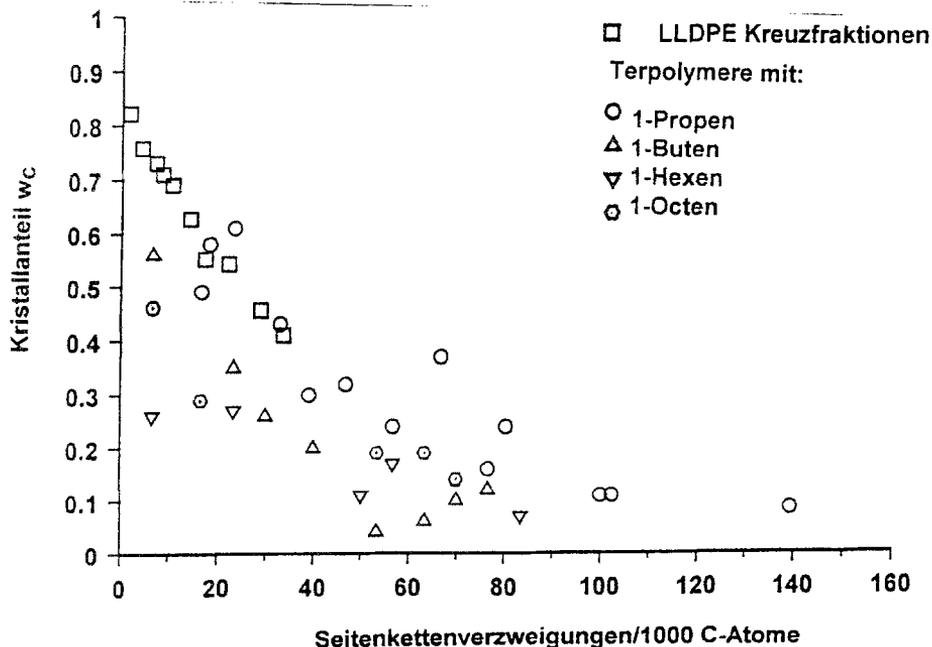


Abb. 5 Abhängigkeit der Kristallanteile vom Kurzkettenverzweigungsgrad für LLDPE-Kreuzfraktionen [8] und für hydrierte Produkte mit verschiedenen Typen und Anteilen von 1-Olefin-Komponenten aus dieser Arbeit

daß die Kristallstruktur nur sehr schlecht zu bestimmen ist [5]. Es kann angenommen werden, daß die Seitenkettenkristallisation eher zu Bildung geordneter Domänen als zur Bildung von gut ausgebildeten Kristalliten neigt.

Bei der Terpolymerisation von Butadien mit Ethen und 1-Olefinen ist es möglich, Produkte mit gut definierten Seitenkettenverzweigungen bis zu 140 pro 1000 C-Atome herzustellen. Aus den DSC-Untersuchungen resultiert, daß der wesentliche Einflußfaktor für das Kristallisationsverhalten dieser Produkte aus der Häufigkeit der eingebauten Seitenketten und nicht aus der Art der Seitenketten resultiert. Mit steigender Verzweigung sinkt der Kristallisationsgrad. Ausnahme ist, wie schon bei den vorangegangenen Copolymeren, das 1-Dodecen-Terpolymer. Durch die Länge der Seitenkette bedingt wird auch hier eine Seitenkettenkristallisation angeregt.

Durch Hydrierung dieser Terpolymere ist es möglich, Modellsubstanzen für LLDPE zu erhalten. Der Schmelzpunkt dieser Substanzen ist gegenüber den unhydrierten Ausgangsverbindungen nach oben verschoben. Die Charakterisierung mittels DSC erlaubt es eine Aussage über den Kristallisationsgrad in Abhängigkeit von der kurzkettenverzweigungshäufigkeit zu treffen. Weiterhin kann man aus der Schmelztemperatur auf die Dicke der Kristalllamellen schließen. Sie stellt somit eine Möglichkeit dar, um Rückschlüsse über den Verlauf der Synthese und den Einbau der Comonomere zu treffen.

In Abb. 5 ist am Beispiel des Kristallanteils gezeigt, daß sich die hydrierten Terpolymere gut in ein gemeinsames Bild mit den Kreuzfraktionen des LLDPE einfügen [8]. Ein entsprechend einheitliches Diagramm kann auch für die Schmelztemperaturen gezeichnet werden. Diese Produkte sind also sehr wohl als Modellsubstanzen für LLDPE geeignet, wobei die hier betrachteten Produkte einen viel breiteren Bereich (bis 140 pro 1000 C-Atome) der Seitenkettenverzweigungen umfassen. Wegen des recht eindeutigen Zusammenhangs ist der Verzweigungsgrad aus der DSC-Kurve zu entnehmen.

* * *

Die Autoren bedanken sich sehr herzlich bei Frau Elfi Tewes für die präzise Durchführung der zahlreichen DSC-Messungen. Unser Dank gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung im Rahmen des SFB 239.

Literaturverzeichnis

- 1 M. Arnold, J. Reuqner und L. Wohlfarth, *Angew. Makromol. Chem.*, 196 (1992) 37.
- 2 M. Arnold, J. Reuqner, H. Utschick und H. Fischer, *Makromol. Chem. Phys.*, 195 (1995) 2653.
- 3 H. Utschick, J. Reuqner, T. Wegner, G. W. H. Höhne und M. Arnold, *J. Thermal Anal.*, 39 (1993) 643.
- 4 H. Utschick, G. W. H. Höhne, T. Wegner, J. Reuqner und M. Arnold, *Thermochim. Acta*, 229 (1993) 289.

- 5 W. Gerum, G. W. H. Höhne, W. Wilke, M. Arnold und T. Wegner, *Makromol. Chem. Phys.*, 196 (1995) demnächst.
- 6 W. Gerum, G. W. H. Höhne, W. Wilke, M. Arnold und T. Wegner, *Makromol. Chem. Phys.*, (eingereicht).
- 7 L. Wohlfarth, J. Reuener und M. Arnold, *Plaste und Kautschuk*, 9 (1991) 297.
- 8 S. Hosoda, *Polym. J.*, 20 (1988) 383.
- 9 W. Winter und G. W. H. Höhne, *Thermochim. Acta*, 187 (1991) 257.
- 10 G. W. H. Höhne, H. K. Cammenga, W. Eysel, E. Gmelin und W. Hemminger, *Thermochim. Acta*, 160 (1990) 1.
- 11 H. K. Cammenga, W. Eysel, E. Gmelin, W. Hemminger, G. W. H. Höhne und S. M. Sarge, *Thermochim. Acta*, 219 (1993) 333.
- 12 S. M. Sarge, E. Gmelin, G. W. H. Höhne, H. K. Cammenga, W. Hemminger und W. Eysel, *Thermochim. Acta*, 247 (1994) 129.
- 13 V. B. F. Mathot, Ed. *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York 1994.
- 14 G. W. H. Höhne, W. Hemminger und H. J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1996.