

Dresden, d. 20.02.2007



Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.

## **Abschlußbericht zu Nr. 3.2**

|                                                                                                                                                                                                                                                   |                                |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| Zuwendungsempfänger:<br>Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.                                                                                                                                                                        | Förderkennzeichen:<br>01RC0201 |
| Vorhabensbezeichnung:<br>Verbundprojekt „Entwicklung eines modularen Masterbatch-Systems sowie einer neuartigen Folienarchitektur zur Herstellung langlebiger Agrarfolien mit verbesserter Resistenz gegenüber Agrarchemikalien – Teilvorhaben 3“ |                                |
| Laufzeit des Vorhabens:<br>01.07.2002 bis 30.06.2005 (verlängert bis 31.12.2006)                                                                                                                                                                  |                                |
| Berichtszeitraum:<br>01.07.2002 bis 31.12.2006                                                                                                                                                                                                    |                                |

## I. Kurzfassung

### I.1 Aufgabenstellung

Chemisch stabilisierte Gewächshaus-Agrarfolien haben unter ungünstigen klimatischen Bedingungen, wie sie in Anbaubereichen der Mittelmeeranrainerstaaten gefunden werden, eine Lebensdauer, die zum Teil unter zwei Jahren liegt. Durch Verlängerung der Lebensdauer auf drei bis vier Jahre könnte neben einer deutlichen Verringerung der Anbaukosten auch eine wesentliche Reduzierung der Folienabfälle erzielt werden. Die derzeit eingesetzten Stabilisierungssysteme unterliegen einem leaching-Prozess. Gleichzeitig wird vermutet, dass durch in die Folie eindiffundierende Agrarchemikalien die Abbaumechanismen beschleunigt werden. Im Teilprojekt 3 wird das Ziel verfolgt, durch Einarbeiten von mit UV-Absorbersystemen chemisch modifizierten Schichtsilikaten das Herausdiffundieren der UV-Absorber sowie das Eindiffundieren von Agrarchemikalien zu verhindern oder wenigstens zu verringern und so die Folienlebensdauer zu verlängern.

### I.2 Voraussetzungen, unter denen das Projekt durchgeführt wurde

Gewächshausfolien werden in großem Umfang zur Kultivierung von Nutzpflanzen angewendet. Mit dem Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., der A. Schulman GmbH, der Reifenhäuser GmbH und Werra Plastic GmbH (jetzt: rkw AG) standen Möglichkeiten und Kompetenz zur Auswahl und Herstellung von auf Nanocompositen basierenden Folien ausgehend von Grundlagenuntersuchungen über Masterbatch-Systeme bis zur Anwendung zur Verfügung. Die Entwicklung von Nanocompositen auf Basis von Schichtsilikaten erlebt seit der Veröffentlichung der Toyota-Forschergruppe<sup>1,2,3,4</sup> einen starken Aufschwung, insbesondere in Kombination mit polaren Polymermatrices sowie Polypropylen. Polyethylen-Schichtsilikat Nanocomposite sind relativ wenig beschrieben. Im Projekt wurden erstmals Blasfolien aus Nanocompositen hergestellt.

### I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

An ausgewählten Modellsystemen bestehend aus zwei UV-Stabilisatoren und einem Anti-Fog Zusatz wurden zunächst Lösungen zur Modifizierung von Schichtsilikaten erprobt und im Mikromaßstab durchgeführt. Die comodifizierten Schichtsilikate wurden mittels eines DSM-Microextruders (5 bzw. 15 cm<sup>3</sup> Füllvolumen) zu einem Konzentrat in Ethyl-Vinylacetat Copolymer verarbeitet und anschließend mit LDPE verdünnt. Anhand von Schmelzfilmen definierter Stärke und Konzentration konnte die Prinziplösung mittels UV-Spektroskopie überprüft werden. In Abstimmung mit den Projektpartnern erfolgte eine Konzentrationsanpassung

der Wirkstoffe im comodifizierten Schichtsilikat. Es erfolgte die erste Maßstabsübertragung auf einen Laborextruder Micro 27 (Leistritz) mit Mengen von jeweils 500 g organisch comodifiziertem Schichtsilikaten zur Weiterverarbeitung auf einer Blasfolienanlage. Nach umfangreichen Optimierungsversuchen gelang die Herstellung von annähernd stippenfreien Folien mit zwei unterschiedlichen Schichtsilikatsystemen. Die so hergestellten Blasfolien zeigten eine erhöhte Retention der UV-Absorber nach Bewitterungstests nach DIN EN ISO 4892-2, welche parallel zu den Optimierungsversuchen auch an stippenhaltigen Folien durchgeführt wurden. Zugversuche an bewitterten und frischen Folien zeigten einen Verstärkungseffekt durch die Schichtsilikat-Füllstoffe. Ein Schichtsilikatsystem wurde schließlich im industriellen Maßstab (>100 kg) organisch comodifiziert und zu Blasfolien auf Technikumsanlagen der Reifenhäuser AG verarbeitet. Überraschenderweise zeigten die Folien trotz erhöhter Retention des UV-Absorbers im Bewitterungstest eine geringere Standzeit als analoge Folien ohne Schichtsilikat. Es konnte gezeigt werden, dass das natürliche Schichtsilikat für die schnellere Versprödung der Folien verantwortlich ist.

#### I.4 Wissenschaftlich technischer Stand an den angeknüpft wurde

##### I.4.1 Herstellung von Agrarfolien mit bekannten Lichtstabilisatoren

Das Ziel des Verbundprojektes ist die Verlängerung der Gebrauchsdauer von Agrarfolien auf drei oder mehr Jahre in Verbindung mit einer erhöhten Resistenz gegen Agrarchemikalien. Die bisher üblicherweise in schwierigen klimatischen Regionen verwendeten Agrarfolien weisen eine sichere Lebensdauer von 2 Jahren auf, wobei bereits nach 1,5 Jahren ein deutlicher Anstieg des strukturellen Versagens auftritt. Eine der nachgewiesenen Hauptursachen der sehr kurzen Nutzungsdauer ist im ultravioletten Anteil der Globalstrahlung zu sehen, welche innerhalb des Kunststoffes einen photochemischen Abbau initiiert. Die bisher bereits erreichte verlängerte Lebensdauer von anfänglich nur wenigen Monaten auf etwa 2 Jahre wird durch den Einsatz UV-stabilisierender Verbindungen erreicht, die eingearbeitet in die Folie einen Großteil der schädigenden Strahlung absorbieren und schädigende Radikalkettenmechanismen inhibieren. Hierzu wird eine Kombination aus UV-Strahlung absorbierenden Molekülen und „Hindered Amine Light Stabilizers“ (HALS) eingesetzt. Aufgrund ihrer Struktur und des im Vergleich zu Polyethylen polaren Charakters werden diese Verbindungen im Laufe der Zeit ausgewaschen und hierdurch die Schutzwirkung unterbunden. Im Teilvorhaben 3 wird der Ansatz verfolgt, UV-Stabilisatoren und Hilfsmittel durch Ankopplung an nanoskopisch verteilte Schichtsilikate an der Migration zu hindern und so die Nutzungsdauer zu erhöhen.

#### I.4.2 Literaturübersicht zu Schichtsilikat-Polyethylen-Nanocompositen

Mit der Entdeckung der Toyota-Gruppe, dass durch Verwendung von nur 5 % organisch modifiziertem Schichtsilikat als Füllstoff eine erhebliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften möglich war,<sup>4,5,6</sup> wurde der Beginn der Schichtsilikat-Nanocomposite-Entwicklung ausgelöst. Eine unüberschaubare Zahl an Publikationen erschien zu Eigenschaftsverbesserungen, insbesondere für polare Polymermatrices wie Polyamid. Bei unpolaren Systemen, wie Polypropylene und Polyethylene treten aufgrund des olefinischen Charakters eine Reihe von Problemen auf. Es existieren zusammenfassende Publikationen, die die unterschiedlichen Konzepte zur Herstellung und unterschiedliche Polymermatrices beschreiben.<sup>7,8,9,10,11</sup> Hier soll lediglich auf einige wenige Arbeiten hingewiesen werden, die sich insbesondere auf Polyethylen konzentrieren. Montmorillonit gehört zur Gruppe der Phyllosilicate und zeichnet sich dadurch aus, dass er in Schichten aufgebaut ist und in seinen Zwischenschichten zum Ladungsausgleich ein- oder zweiwertige Kationen trägt, die ausgetauscht werden können. Liegt der Montmorillonit in der Form vor, dass diese Zwischenschichtkationen Natriumionen sind, gelingt der Austausch gegen organische Ionen relativ leicht<sup>12</sup> und man erhält einen organisch modifizierten Montmorillonit (OMMT). Osman et al.<sup>13</sup> stellten Nanocomposite basierend auf mit Alkylammonium ausgetauschten Schichtsilikaten mit 1-4 C18-Alkylsubstituenden und HDPE vor. Ohne die Verwendung eines weiteren Compatibilizers wurden jedoch keine Eigenschaftsverbesserungen erzielt. J.-H. Lee et al.<sup>14</sup> berichten über Schichtsilikat/Polyethylen Nanocomposite. Sie verwenden mit Octadecylamin (ODA) modifiziertes Schichtsilikat und sowohl PP-g-MA als auch PE-g-MA als Compatibilizer. Die Compoundierung erfolgte auf einem Haake Banbury internal mixer bei 180°C 10 min und einem Verhältnis Compatibilizer : OMMT von 1:1. Der jeweilige Nanocomposit (NC) wurde auf dem gleichen Gerät mit 1, 3, 5 und 7 % OMMT durch Verdünnung hergestellt. PP-g-MA intercalierte hierbei besser als PE-g-MA. Bei der Herstellung des Nanocomposites kollabiert jedoch der OMMT. Rund 15 % höhere Festigkeit und 50 % höherer Modul bei geringerer Reißdehnung wurden erzielt. Bei einem Gehalt von 7 % OMMT ist eine 25...28 % reduzierte Permeabilität festgestellt worden. Weiterhin beschreiben Lee et al.<sup>15</sup> das rheologische Verhalten von PE-g-MA/Schichtsilikat Nanocompositen. J. Morawiec et al.<sup>16</sup> beschreiben NC's auf Basis von LDPE und PE-g-MA, ebenfalls mit ODA-MMT. Die Herstellung erfolgte auf einem Brabender Internal Mixer mit PE-g-MA : OMMT von 2:1 bei 160°C 20 min. Die Verdünnung wurde bei 190°C 20 min mit LDPE mit drei und sechs Prozent OMMT durchgeführt. Es wurde keine durch OMMT bewirkte Nukleierung gefunden. Den größten E-Modul

zeigte das nicht compatibilisierte System. Im kalt gereckten NC wurden bei PE/OMMT Kavitäten gefunden, bei PE/PE-g-MA/OMMT nicht.

S. Hotta und D.R. Paul<sup>17</sup> untersuchten LLDPE /PE-g-MA/ OMMT mit einer bzw. zwei Alkylsubstituenden am eingetauschten Ammonium-Ion und unterschiedlichen Mischungsverhältnissen auf einem HAAKE Doppelschneckenextruder L/D=10, d=30 mm bei 200°C. Prüfkörper wurden durch Spritzguss entsprechend ASTM D 638 hergestellt und geprüft. Mit steigendem Gehalt an PE-g-MA nimmt die Exfolierung (Abnahme des Reflexes auf Int. = 0) bei Dialkylammonium ausgetauschtem MMT zu, während bei Monoalkylammonium ausgetauschtem MMT auch bei reinem PE-g-MA ein Reflex auftritt. Die Lage des Reflexes zeigt nahezu keine Veränderung bei 2,4 nm (Dialkylammonium) bzw. ein Verschieben zu geringeren Werten von 1,8 nm nach ca. 1,4 nm (Monoalkylammonium). Mit höherer Konzentration an PE-g-MA wird eine Verbreiterung des Signals bei abnehmender Intensität festgestellt. TEM-Aufnahmen belegen die Korrelation von Exfolierung und PE-g-MA-Gehalt. Aus diesen Bildern wird auch ein Aspektverhältnis ermittelt, das im Falle von Compositen mit konstantem Verhältnis PE-g-MA : MMT = 1 unabhängig vom MMT-Gehalt etwa 10 ergibt, wohingegen bei Verhältnissen größer 1 Werte bis 42 ermittelt werden. Nanocomposite basierend auf mit Dialkylammonium ausgetauschtem MMT zeigen eine höhere Verstärkungswirkung (Modul und Festigkeit) als analoge mit Monoalkylammonium MMT's. Eine Korrelation von Gaspermeation mit auf Grundlage des tortuous path Modells berechneten Werten ergab ein Aspektverhältnis von etwa 5, ohne die nicht vollkommen parallel zur Oberfläche ausgerichteten Plättchen zu berücksichtigen.

Zanetti und Costa<sup>18</sup> beschreiben die für Folienanwendungen besonders interessante Polymerkombination von Polyethylen und Polyethylvinylacetat, allerdings insbesondere hinsichtlich der Brandeigenschaften. Hierzu wird 5 % Nanofil 848, ein ODA ausgetauschter Montmorillonit, mit EVA (19 % VA und MFI = 0,65) und PE (MFI = 3,5) in unterschiedlichen Verhältnissen im Brabenderknetzer gemischt. Bereits mit 1 % EVA-Gehalt konnte Intercalation in die Galerie mittels SAXS nachgewiesen werden. Bei 5 % EVA-Anteil wurde ein Schichtabstand von 3,72 nm erzielt. Bei weiterer Erhöhung des EVA-Anteils zeigte sich keine weitere Zunahme des Schichtabstandes, sondern lediglich eine Verbreiterung des Röntgenreflexes bei abnehmender Intensität. Dies wurde als Zeichen einer beginnenden Exfolierung interpretiert. Entsprechende TEM-Aufnahmen von Compositen unterschiedlichen EVA-Gehaltes unterstützen diese Vermutung. Die zu Platten gepressten Composite zeigen im Cone-Kalorimeter eine deutlich verringerte Brandgeschwindigkeit, was mit der speziellen Morphologie begründet wird. In einer weiteren Veröffentlichung<sup>19</sup> beschreibt die Gruppe von Zanetti die thermische

Zersetzung. Sie geben anhand von IR-Spektren und TGA-Untersuchungen einen Mechanismus der Abbaureaktionen an, die offensichtlich von Montmorillonit katalysiert werden.

Ranade et al.<sup>20</sup> untersuchten OMMMt/PE-g-MA/HDPE Nanocomposite insbesondere hinsichtlich des Kriechverhaltens und erzielten Verbesserungen sowohl der mechanischen Eigenschaften als auch der Kriecheigenschaften. Photos von NC's zeigen jedoch in Blasfolien eine ganz beträchtliche Anzahl an MMT-Agglomeraten. Nach unserem Kenntnisstand wird hier erstmals das Herstellen von Blasfolien mit Nanocompositen erwähnt.

## II.1 Schichtsilikatmodifizierung und -charakterisierung sowie erste Compoundiertests

Natürlicher Montmorillonit wird zur Verwendung als nanoskaliger Füllstoff zunächst hoch aufgereinigt und gegebenenfalls durch Eintausch der Zwischenschichtkationen in die Natrium-Form überführt. Diese „aktivierte“ Form des Montmorillonit eignet sich besonders gut zur Modifizierung mit organischen Kationen, welche zur Dispergierung und Exfolierung des Schichtsilikates notwendig sind.

Die im Rahmen des kick-off Treffens festgelegten Wirksubstanzen Chimassorb, Tinuvin 328 und Atmer 400 (Abb. 1) bieten jedoch nicht die Möglichkeit, direkt gegen Natriumionen des verwendeten Schichtsilikates eingetauscht zu werden. Als Alternativlösung wurde daher eine Modifizierung gemeinsam mit Alkylammoniumionen mit Tensidcharakter erprobt.

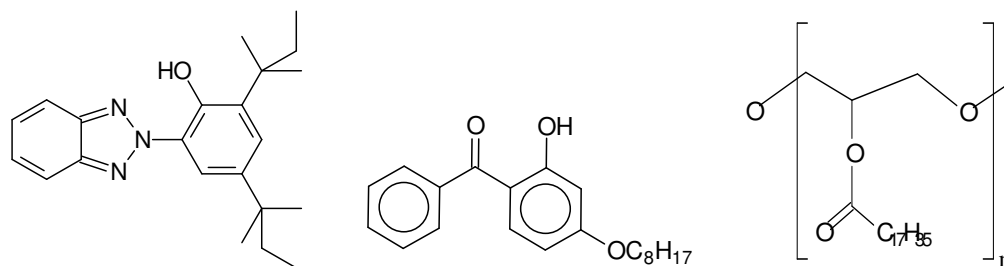


Abb. 1: Strukturformeln von Tinuvin 328 ( $\lambda_{\text{max}} = 306 \text{ nm}$  und  $343 \text{ nm}$ ), Chimassorb 81 ( $\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ nm}$  und  $325 \text{ nm}$ ) und „Polyglycerolmonostearat“ Atmer 400 Anti-Fog.

Die langkettigen Alkylgruppen erfüllen dabei mehrere Zwecke. Vielfach beschrieben ist, dass der Eintausch von langkettigen Alkylammoniumionen zu einer Schichtaufweitung im Montmorillonit führt, was zur Erleichterung der Exfolierung während der Verarbeitung notwendig ist. Die zweite Aufgabe besteht in der Angleichung des hydrophilen Charakters des Montmorillonites an den hydrophoben Charakter des verwendeten Matrixpolymeren. Als dritte Funktion sollen die tensidartigen Alkylammoniumionen als eine Art „Carrier“ eingesetzt werden, die eine Modifizierung des Schichtsilikates mit nicht ionischen Verbindungen ermöglichen und die Wirksubstanzen nah an die Oberfläche des Schichtsilikates einlagern. Für die Verbin-

dungen Tinuvin 328 und Chimassorb gelang dies mit Hilfe von mit Dimethyldistearylammonium (DSQ) modifizierten Schichtsilikaten in einem „Eintopf-Verfahren“ in zwei Stufen. Zunächst wird das Schichtsilikat in wässriger Suspension mit DSQ modifiziert, anschließend wird zu dieser Suspension die Wirkkomponente, gelöst in einem leicht flüchtigen organischen Lösungsmittel, zugegeben. Aufgrund des organophilen Charakters des mit DSQ modifizierten Schichtsilikates nimmt dieses das Lösungsmittel zusammen mit der darin gelösten Wirksubstanz auf. Der Nachweis dafür konnte anhand von Elementaranalyse und Röntgenkleinwinkelstreuungsmessungen (SAXS) geführt werden. Die durch Elementaranalyse bestimmte Menge an organischer Komponente auf der Silikatoberfläche entsprach hierbei annähernd der berechneten Menge (Tab. 1). Durch Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes und des Stickstoffgehaltes des organophil modifizierten Schichtsilikates war es auch möglich, die Menge der Einzelkomponenten des Zweikomponentensystems zu ermitteln. Anhand der Röntgenkleinwinkelstreuung zeigte sich, dass die Wirksubstanzen tatsächlich in den Zwischenschichten des Montmorillonit eingelagert wurden. Beträgt der Schichtabstand für im Vakuum bei 220°C getrockneten Montmorillonit 0,95 nm, wird für den mit DSQ modifizierten Montmorillonit ein Schichtabstand von 2,5...2,7 nm ermittelt. Durch die Einlagerung der Wirkkomponenten wurde dieser bis auf 3,85 nm erhöht (Abb. 2).

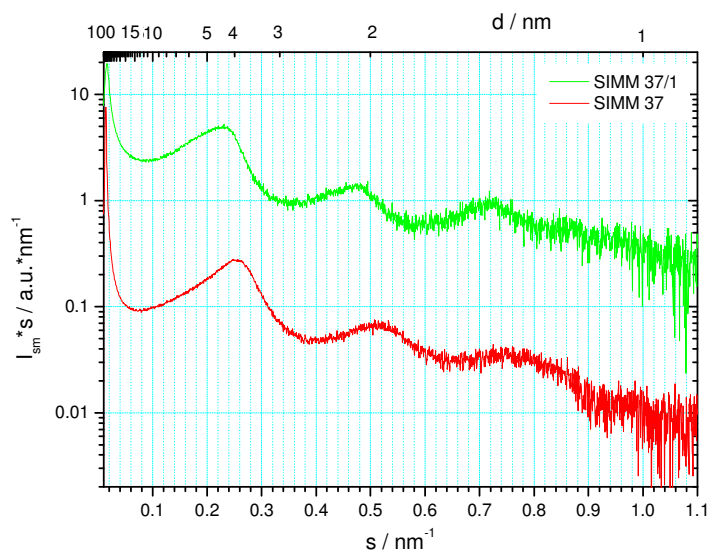


Abb. 2: Montmorillonit modifiziert mit DSQ und den Wirksubstanzen Tinuvin und Chimassorb (Simm37), eingearbeitet in EVA018 (Simm37/1).

Tab.1: Analytische Daten zu comodifizierten Schichtsilikaten

| Bezeichnung                      | Elementaranalyse       | Anteil DSQ | Anteil Wirkkomponente | Schichtabstand aus SAXS |
|----------------------------------|------------------------|------------|-----------------------|-------------------------|
| Na <sup>+</sup> MMT (getrocknet) | -                      | -          | -                     | 0,95 nm                 |
| DSQ MMT                          | 24,58 (C)<br>0,762 (N) | 75,8 mmol  | -                     | 2,58 nm                 |
| Simm 34<br>Tinuvin (T)           | 30,74 (C)<br>1,367 (N) | 94,6 mmol  | 19,6 mmol             | -                       |
| Simm 36<br>Chimassorb (Ch)       | 31,64 (C)<br>0,704 (N) | 80,9 mmol  | 40,7 mmol             | -                       |
| Simm37<br>(T) + (Ch)             | 36,59 (C)<br>1,779 (N) | 93,6 mmol  | 45/45 mmol            | 3,85 nm                 |
| Simm40<br>(T) + (Ch) + Atmer     | 41,74 (C)<br>1,206 (N) | 42,0 mmol  | 45/45/45 mmol         | 5,0 nm                  |

Wesentlich schwieriger gestaltete sich die Modifizierung des Montmorillonites mit dem Antifog-Zusatz Atmer 400. Über diese Substanz ist wenig bekannt. Der Hersteller macht lediglich die Angabe, dass es sich um ein „Polyglycerolmonostearat“ handelt. Erfolgreich war schließlich eine Modifizierung parallel mit Jeffamine D2000, einem Polypropylenoxid-Diamin, welches in der Lage war, zusammen mit Atmer 400 eine Emulsion in Wasser zu bilden. Montmorillonit wurde auf diese Weise mit einer Kombination aus allen drei Wirkkomponenten Tinuvin, Chimassorb und Atmer 400 modifiziert. Die SAXS-Kurven belegen hierbei eine erfolgreiche Modifizierung, da der Schichtabstand auf 5,0 nm anwächst. Von den modifizierten Schichtsilikaten wurden mittels eines DACA-Microcompounds in zwei Stufen Compounds mit PE/EVA hergestellt und durch Röntgenkleinwinkelstreuung charakterisiert. Eine Zunahme des Schichtabstandes nach der Compoundierung belegt hier die Interkalation des Matrixpolymeren in die Galerie des Montmorillonites (Abb. 3).

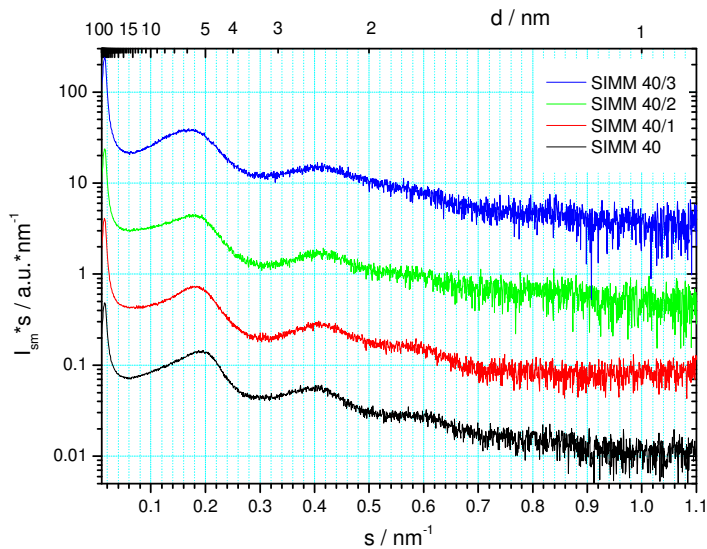


Abb. 3: Organisch modifiziertes Schichtsilikat mit Jeffamine D2000 und den Wirkkomponenten Tinuvin, Chimassorb und Atmer 400 (Simm40), eingearbeitet in LD600/EVA018 (Simm40/1), LD150/EVA018 (Simm40/2) und EVA018 (Simm40/3).

Durch UV-Spektroskopie konnte anhand von Schmelzefolien die Modifizierung mit Tinuvin und Chimassorb halbquantitativ als Einzelsubstanzen nachgewiesen werden. Der UV-spektroskopische Vergleich dieser 100  $\mu\text{m}$  dicken Folien mit Lösungen von Tinuvin bzw. Chimassorb zeigt keine wesentliche Verschiebung der Bandenlage der UV-Absorber (Abb. 4). Die Abschätzung der Konzentration an UV-Absorber ergibt annähernd den beabsichtigten Wert. Hier ist jedoch zu beachten, dass aufgrund der hohen Absorbanz bereits der nichtlineare Bereich des UV-Spektrometers erreicht ist. Mischungen konnten aufgrund der hohen Empfindlichkeit dieser Analysetechnik nicht eindeutig charakterisiert werden, da die bis dahin verwendeten Schmelzefolien hierfür (technologisch aufgrund der anfangs nur geringen verfügbaren Materialmengen bedingt) zu dick waren. Die Schmelzefolien wurden zur Demonstration des Kontrastes und der Transparenz auf Textelemente aufgebracht. Hierbei zeigte sich eine mehr oder minder starke Gelbfärbung, die jedoch rein visuell Kontrast oder Transparenz nicht beeinträchtigte (Abb. 5).

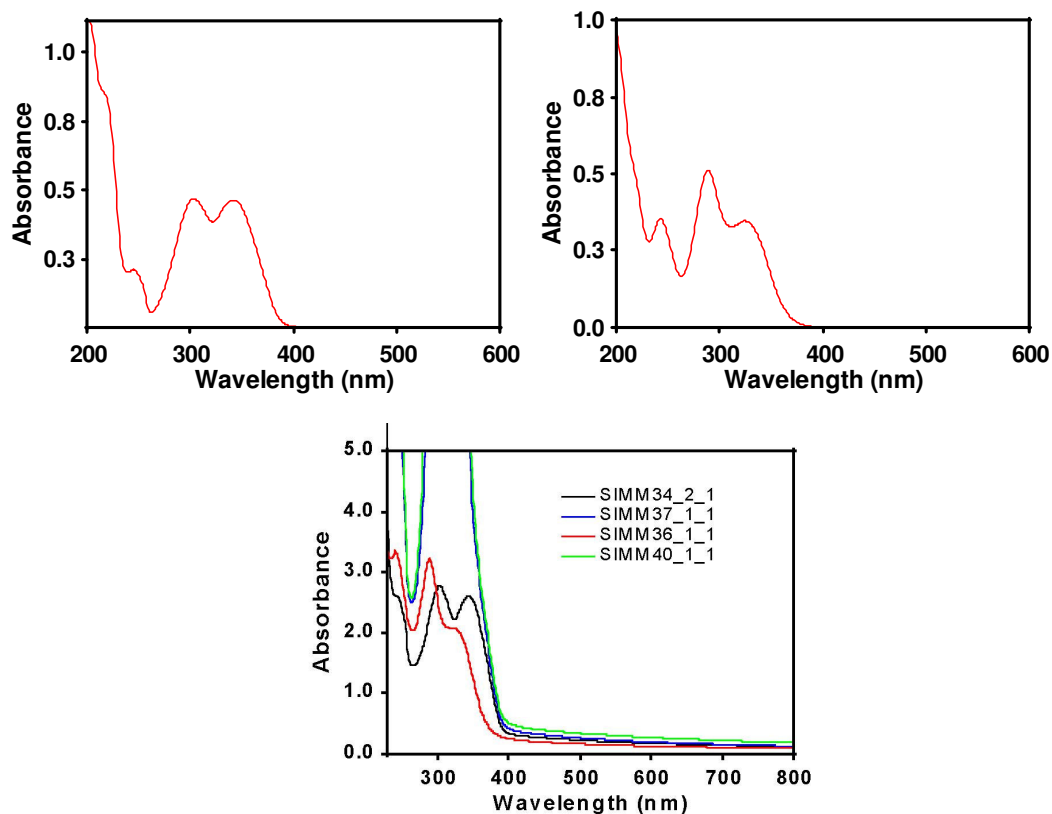


Abb. 4: UV-VIS-Spektren von Tinuvin in Methanol (a), Chimassorb in Methanol (b) und Folien, die die Wirkstoffe Tinuvin, Chimassorb und Atmer enthalten (c).

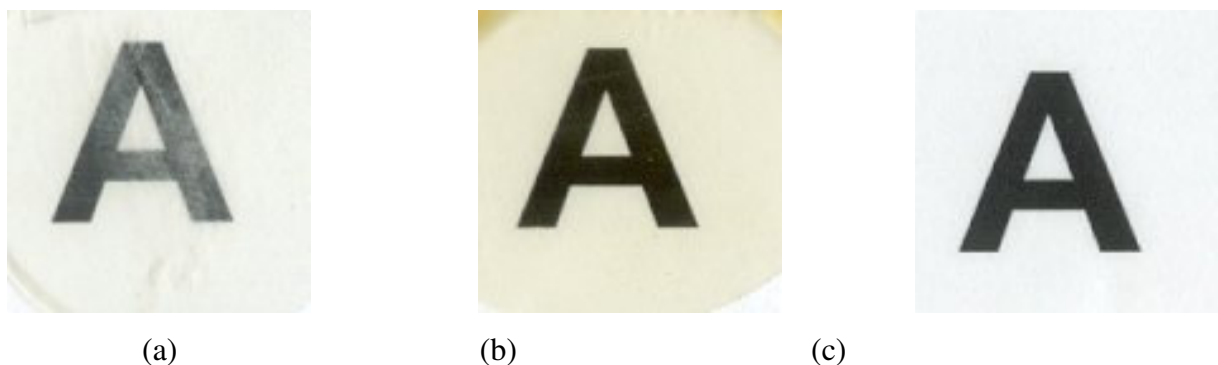


Abb. 5: Schmelzefolie mit organisch modifizierten Schichtsilikaten mit Tinuvin (a), Tinuvin, Chimassorb und Atmer (b) in LDPE/EVA bzw. ohne Wirksubstanz in PP (c). In (a) ist die Lage des ursprünglichen Stranges auf dem Buchstaben zu erkennen.

Im Rahmen der Ergebnisdiskussion beim Projekttreffen am 04.04.03 im IPF wurde festgestellt, dass das gleichzeitige Einbringen der Wirkstoffe Chimassorb und Tinuvin in ein Masterbatch ungünstig ist, da je nach herzustellender Folienrezeptur das Konzentrationsverhältnis von beiden Wirkstoffen zueinander variiert. Im weiteren Verlauf der Arbeiten wurden daher Einzelbatches für jeden Wirkstoff hergestellt und eingesetzt. Dabei wurden auch die

anzustrebenden Konzentrationen der Wirkstoffe auf dem Schichtsilikat sowie die Konzentration des Schichtsilikates im Masterbatch für die weiteren Untersuchungen konkret fixiert. Für die UV-Absorber wurde eine Endkonzentration von 1 % und 2,5 % Schichtsilikat festgelegt. Ein Problem stellte die Verwendung von Jeffamine D2000 als Modifikator dar. Aufgrund der hohen Molmasse dieses Diamines ist der Anteil an Wirksubstanz Atmer 400 relativ gering. Für weitere Modifizierungsvarianten wurde eine Endkonzentration von 2,5 % Schichtsilikat und 2 % Atmer angestrebt.

## II.2 Compoundierung und Blasfolienherstellung im Labormaßstab

Basierend auf den Festlegungen vom 04.04.03 erfolgte als erstes eine Konzentrationsanpassung der Wirkkomponenten im Schichtsilikat anhand einer Konzentrationsreihe auf eine focussierte Schichtsilikatendkonzentration (Glührückstand) von 5 % bis 2,5 %. Die Endkonzentration der Wirkkomponente entspricht hierbei jeweils 1% für Tinuvin 328 und Chimasorb bzw. 2% Atmer 400. Anhand der Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen zeigt sich, dass die Modifizierung in diesem Konzentrationsbereich möglich ist. Mit einer Focussierung auf 2,5 % ist jedoch eine untere Grenze erreicht, da hier bereits leichte Inhomogenitäten in der Adsorption der Wirkkomponente auftreten. Die in Abb. 5 dargestellten Röntgenkleinwinkelstreuexperimente zeigen ebenfalls, dass die Adsorption der Wirkkomponenten erfolgreich verlief. Dies kann anhand der Schichtaufweitung von 3,4 nm bei einer Belegung mit Tinuvin und Dimethyldistearylammoniumchlorid (DSQ) belegt werden. Für mit Chimasorb und DSQ modifizierte Schichtsilikate ergibt sich hier ein Schichtabstand von 3,9 nm. Aufgrund der Lage der Beugungsmaxima kann aber davon ausgegangen werden, dass das Schichtsilikatpulver eine inhomogene Verteilung der Wirkstoffe enthält, da die Maxima nicht einer ersten bzw. zweiten Beugungsordnung eines Hauptmaximums zuzuordnen sind. Die Modifizierung des Schichtsilikates mit Polypropylenglycol-Diamin (D2000) und Atmer 600 führt zu einer Schichtaufweitung von 5,7 nm. Von den in dieser Weise optimierten Modifizierungsvarianten wurden Schichtsilikatmengen im Kilogramm-Maßstab hergestellt. Diese wurden sowohl in Laborcompoundierversuchen im IPF erprobt als auch dem Projektpartner A. Schulman GmbH für Masterbatchtests zur Verfügung gestellt.

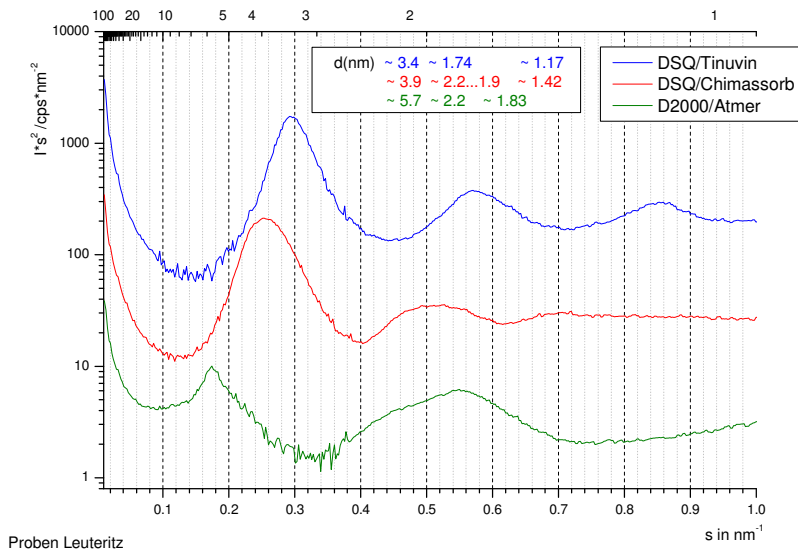


Abb. 6: Organisch modifizierte Schichtsilikate mit den Wirkkomponenten Tinuvin, Chimassorb und Atmer.

Es wurde erwartet, dass die erreichten hohen Schichtaufweitungen zu einer guten Dispergierbarkeit und einem hohen Grad an Exfolierung beim Einarbeiten in die Polymermatrix führen. Voruntersuchungen zeigten in Schmelzefolien keine Fehlstellen aufgrund von Agglomeratbildung. Basierend auf Erfahrungen im Bereich von Polypropylen-Nanocompositen wurden die Composite in Masterbatchtechnologie (1. Schritt Herstellung eines Konzentrates) auf einem Doppelschneckenextruder vom Typ Micro 27 von Leistritz hergestellt. In einem zweiten Compoundierschritt erfolgte die Verdünnung dieser Konzentrate auf einen Schichtsilikatgehalt von 2,5 % Glührückstand. Diese resultierenden Composite wurden dann zu Blasfolien verarbeitet (E1/30-25D, Blasfolienanlage 180/400 (Collin) mit Blasdüse  $d=60$  mm). Die hergestellten Blasfolien wiesen jedoch eine erhebliche Menge an Fehlern („Stippen“) auf. Aufgrund dessen wurden weitere Kombinationen an Matrixpolymeren und Wirkkomponenten mit jeweils einem Focus von 2,5 % Glührückstand erprobt:

- Batch auf Basis Escorene UL00012 (EVA mit 12 % Vinylacetat)
- Verdünnung mit LDPE LD 150L (MFI 0.75 g/10 min)
- Verdünnung mit Mischung LD150L und UL00012 (50/50)
- Batch auf Basis Escorene UL00218 (EVA mit 18% Vinylacetat)
- Verdünnung mit LDPE LD 150L
- Batch auf Basis Escorene UL00218 (EVA mit 18 % Vinylacetat)
- Verdünnung mit Mischung UL00218 und LD100BW (MFI 2 g/10 min)

· Verdünnung mit LD152BW (MFI 2.2 g/ 10 min)

Weiterhin wurden beim Projektpartner A. Schulman Batches und Folien mit Hilfe ihrer Technikumsanlagen auf Basis der im IPF modifizierten Schichtsilikate hergestellt. Ein Teil dieser Batches wurde zu Vergleichszwecken an uns zurückgesandt und zu Blasfolien verarbeitet, die ebenfalls Fehler aufwiesen.

In Zusammenarbeit mit dem Projektpartner A. Schulman GmbH wurden als Keim der zahlreichen Stippen Schichtsilikatpartikel erkannt, welche offensichtlich nicht ausreichend exfoliierten. Außerdem resultierten Stippen jedoch auch aus dem Grundpolymeren LDPE, wie aus Vergleichsversuchen ersichtlich war.

Im Vergleich mit Polypropylen-Flachfolien auf Nanocomposite-Basis wiesen LDPE/EVA-Folien eine deutlich größere Anzahl an Stippen auf. Polypropylen-Nanocomposite enthalten immer einen Compatibilizer, welcher die Unterschiede in den Grenzflächenenergien zwischen modifiziertem Schichtsilikat und Matrixpolymer ausgleichen soll. Meist wird hierzu mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes PP verwendet. La Mantia et al.<sup>21</sup> schlussfolgerten aus ihren und Literaturdaten, dass mit hohem Vinylacetat - Gehalt die Bildung einer exfoliierten Morphologie bevorzugt wird. Unsere Ergebnisse zeigen jedoch, dass es nicht ausreichend ist, EVA mit 18 % Ethylvinylacetat und modifiziertem Schichtsilikat zu compoundieren, um fehlerfreie Blasfolien durch vollkommene Vereinzelung der Schichtsilikatstapel zu erreichen. Durch Einsatz von sowohl PP-g-MA als auch PE-g-MA konnte zwar die Anzahl der Stippen in den von uns hergestellten LDPE-Folien verringert werden, jedoch nicht auf ein ausreichendes Maß. Auch der Versuch zur Optimierung über verschiedene Konzentrationen an Compatibilizer im Bereich von 4...24 % PE-g-MA führte zwar zu einer Verbesserung, jedoch nicht zu einer fehlerfreien Folie. Bei Polypropylen-Nanocompositen wurde ein Zusammenhang zwischen Viskosität des Matrixmaterials und Exfolierung festgestellt.<sup>22</sup> Die Variation mit Polymertypen unterschiedlicher Viskosität lies in unseren Untersuchungen mit LDPE/EVA-Nanocompositen keinen Zusammenhang zwischen Schmelzindex und Stippenzahl erkennen.

An Folien der ersten Serie mit von Schulman hergestelltem Batch wurde auch die Permeabilität von Gasen bestimmt. Nach dem tortuous path Modell sinkt die Permeabilität mit steigendem Gehalt an Schichtsilikat in der Folie an, wenn das Schichtsilikat ausreichend exfoliiert vorliegt. Bei Folien auf LDPE/EVA Basis konnte zwar eine Verringerung der Permeabilität bei gefüllten gegen ungefüllten Folien nachgewiesen werden, jedoch permeierte bei gefüllten Folien mit hohem (2,5 %) Anteil an Schichtsilikat Sauerstoff schneller als bei niedrig gefüllten (1,5 %) Proben. Hieraus lässt sich ableiten, dass das Schichtsilikat nur unvollständig in die

Matrix eingebunden ist und damit offensichtlich erst einen Diffusionsweg entlang des Schichtsilikatstapels eröffnet.

Eine entscheidende Verringerung der Stippenzahl wurde durch eine zusätzliche Extrusion durch eine Filterdisc Vico-33/6 13...15  $\mu\text{m}$  erreicht. Die aus gefilterten Proben hergestellten Blasfolien wiesen dann Stippen in einer Anzahl vergleichbar mit ungefüllter LDPE-Folie auf. Die Bestimmung des Glührückstandes vor und nach Extrusion durch ein Filtersieb ergab im Rahmen der Messgenauigkeit den gleichen Gehalt an Schichtsilikat.

Parallel zur Rezepturentwicklung für stippenfreie Folien erfolgte die Charakterisierung ausgesuchter Folien bezüglich der Alterung gemäß einer Bewitterung nach DIN EN ISO 4892-2. Von Interesse hierbei sind Veränderungen in den mechanischen Eigenschaften, der Verfärbung und der UV-Absorption in Abhängigkeit von der Bewitterungsdauer, mit denen die Menge der migrierenden UV-Schutzausrüstung quantifiziert werden kann. Aufgrund der großen Anzahl von notwendigen Probekörpern für die verschiedenen Meßgrößen wurde zunächst in einem Satz zwei mal 7 Tage (2 x 168 h) bewittert. Nicht ausgerüstete Folien mit LDPE LD152BW bzw. PP BA110CF waren bereits nach dieser relativ kurzen Bewitterung zerstört. Bereits nach 7 Tagen Bewitterung trat eine deutliche Versprödung (Zunahme E-Modul und Zugspannung, Abnahme der Reißdehnung von rd. 140 % auf 20 %) auf.

Abb. 6 zeigt ein Beispiel für die Änderungen der Kennwerte einer gemäß der Projektzielstellung modifizierten Folie. Diese LDPE-Folie basiert auf einem Batch, hergestellt von der A.Schulman GmbH mit einem am IPF modifizierten Schichtsilikat, und Additivierung von PE-g-MA. Innerhalb der kurzen Bewitterungsdauer zeigt diese Probe nur sehr geringe Veränderungen. Sowohl Reißdehnung als auch Zugspannung bleiben über den beobachteten Zeitraum konstant.

Gleiches Verhalten zeigen die UV-Spektren dieser Probe (Abb. 8). Nach einer anfänglichen geringen Abnahme der Absorbanz bleibt der Wert konstant, d.h. kein weiteres Tinuvin wurde aus der Folie ausgewaschen. Aufgrund der recht geringen Veränderungen wurden Bewitterungstests über 1500 Stunden durchgeführt, um den verbleibenden Gehalt an Absorber UV-spektroskopisch zu ermitteln.

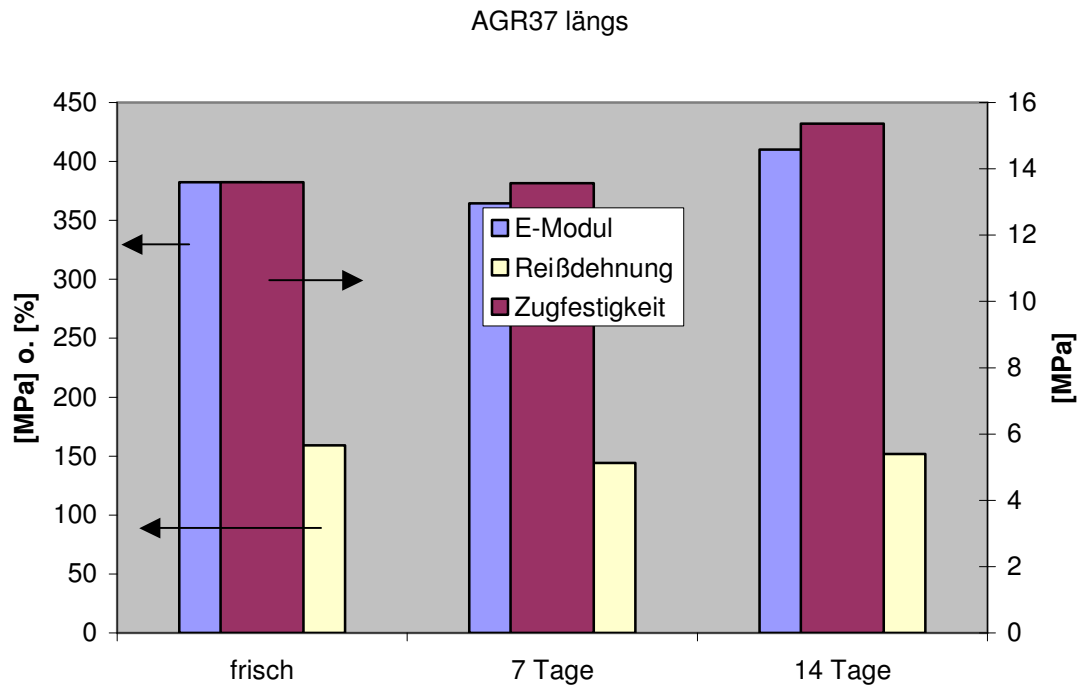


Abb. 7: Mechanische Kennwerte von bewitterten Folien Typ AGR37 geschnitten in Blasrichtung. (organisch comodifiziertes Schichtsilikat in EVA/PE-g-MA/LDPE).

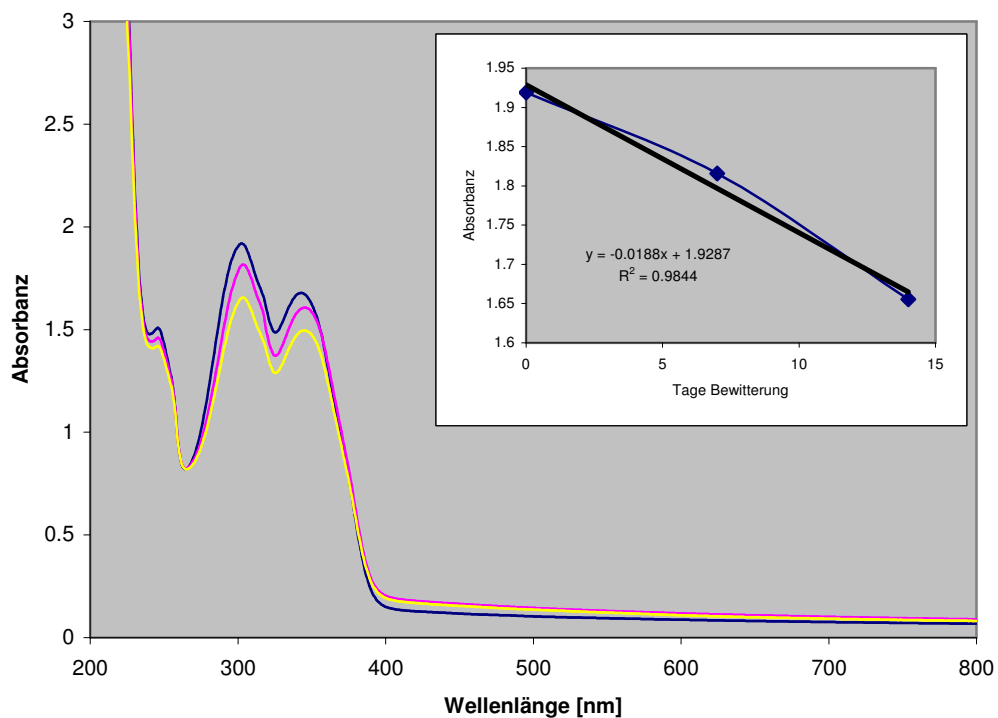


Abb. 8: UV-Spektren von bewitterten Folienstücken des Types AGR37(organisch comodifiziertes Schichtsilikat in EVA/PE-g-MA/LDPE).

Zu einem nicht erkläraren Ergebnis führt die Bestimmung des Gelbwertes  $Y_i$  bewitterter Proben. Erwartungsgemäß steigt die Gelbverfärbung der Probe LD152BW von  $Y_i(0) = 1,71$  über  $Y_i(7) = 3,62$  auf  $Y_i(14) = 4,20$  an, die Werte der mit Schichtsilikat gefüllten Probe AGR38 sinken jedoch von  $Y_i(0) = 14,4$  über  $Y_i(7) = 12,8$  auf  $Y_i(14) = 5,7$  deutlich ab.

Für die Fortsetzung der Entwicklungsarbeiten auf dem dargestellten Stand stellte die Süd-Chemie AG ein zur damaligen Zeit neues Versuchsprodukt eines modifizierten Schichtsilikates zur Verfügung, welches bereits ohne den Einsatz eines Filtersiebes zu Folien mit nur geringer Stippenzahl in LDPE/EVA eingearbeitet werden konnte.

Dieser Schichtsilikattyp konnte mit unterschiedlichen Mengen an UV-Absorber modifiziert werden, wodurch eine Verringerung des Schichtsilikatanteiles in der Endfolie auf 1,7 % Glührückstand bei einem Wirkstoffgehalt von 1 % erreichbar war. Die zusätzlich mit UV-Absorber modifizierten Schichtsilikate wurden ebenfalls in Batchtechnologie zu EVA/LDPE Folien der 2. Serie (AGR62-78) verarbeitet. Auch diese Folien zeigten unabhängig von der Schichtsilikatmenge keine signifikante Erhöhung der Stippenzahl. Die mechanischen Eigenschaften ergaben ebenfalls Verbesserungen in der Zugspannung und im E-Modul, ohne hierbei jedoch wesentlich an Reißdehnung gegenüber einer analog ausgerüsteten Folie ohne Schichtsilikat zu verlieren. Die UV-spektroskopische Charakterisierung nach Bewitterung zeigte eine größere Menge an UV-Absorber in der Schichtsilikat gefüllten Folie gegenüber der Folie ohne Schichtsilikat (vgl. Abb. 9).

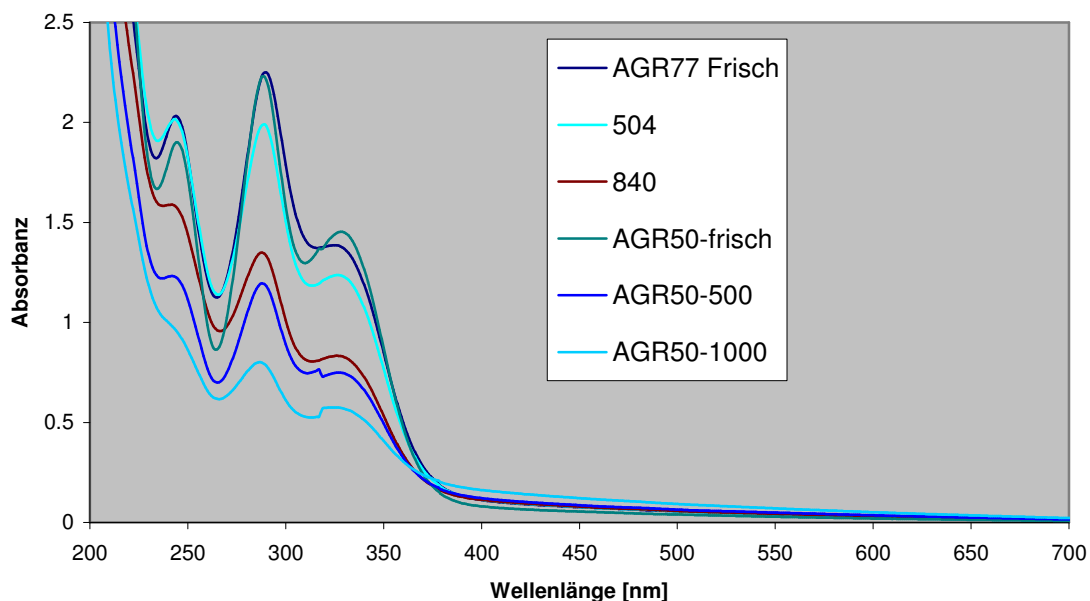


Abb. 9: UV-Spektren von Schichtsilikat gefüllter Folie (AGR77) nach x Stunden Bewitterung im Vergleich zu identischer Folie (AGR50) ohne Schichtsilikat.

Aufgrund dieser positiven Ergebnisse wurden daraufhin die Komponenten Tinuvin, Chimassorb und Atmer im Technikum der Süd-Chemie in den neuen Schichtsilikattyp nach einem „trockenen Verfahren“ eingearbeitet. Bei dem mit Atmer modifizierten Schichtsilikat konnten jedoch nur ca. 50 % der vergleichbaren Menge erfolgreich eingebracht werden.

Von allen drei Systemen wurden im IPF Musterfolien mit ähnlich guten Ergebnissen bezüglich der Stippenzahl hergestellt. Nach Bewitterung zeigte sich auch bei diesen Folien ein erhöhtes Retentionsvermögen.

### II.3 Up scaling in den Technikumsmaßstab - Begleitende Untersuchungen im IPF

Zur Übertragung der gefundenen Lösung auf industrielle Anlagen im Großversuch waren zuerst mehrere 100 kg Schichtsilikat in der genannten Weise zu modifizieren. Diese Aufgabe wurde von der Süd-Chemie AG übernommen und großtechnisch realisiert. Bezüglich des Wirkstoffes Atmer 400 bestand jedoch die bereits bekannte Einschränkung, dass nicht die vollständige Menge, die im üblichen Anwendungsfall benötigt wird, in das Schichtsilikat eingelagert werden kann. Die Einarbeitung der Restmenge während der Herstellung des Nanocomposite-Konzentrates ist jedoch möglich.

Von den industriell im Großversuch organisch modifizierten Schichtsilikaten sind im IPF Mustermengen von je 1 kg gemäß der im Projekt entwickelten und beschriebenen Labortechnologie zunächst zu einem Konzentrat und anschließend zur gewünschten Verdünnung in LDPE/EVA zu Folien der 3. Serie (AGR79ff.) verarbeitet worden. Aus diesen Granulaten wurden Blasfolien mit der üblichen Gebrauchsstärke von ca. 150 µm hergestellt. Diese Folien wurden einem standardisierten Bewitterungsprozeß in einem Xenotest-Gerät unterzogen. In bestimmten Zeitabständen bis zur Degradation wurden Proben entnommen und hinsichtlich ihrer Eigenschaftsänderungen analysiert.

Die dabei zur Anwendung kommende Dicke der Folien erlaubt es nicht mehr, die Abnahme der UV-Absorber-Wirkstoffe direkt mittels der zur Verfügung stehenden UV-Spektroskopie zu verfolgen, da aufgrund der Konzentration und Weglänge die Absorbanz im nichtlinearen Bereich liegt. Zusätzlich wurden daher ca. 60 µm dicke Folien hergestellt und über einen Zeitraum bis 840 Stunden bewittert. Diese Folien wurden jeweils mit Folien identischer Rezeptur, jedoch ohne Schichtsilikat verglichen (Abb. 9 bis 11). Durch UV-spektroskopische Charakterisierung der „dünnen“ Folien konnte insbesondere bei dem Wirkstoff Chimassorb eine deutlich höhere Retention des Wirkstoffes in bewitterten Folien nachgewiesen werden als bei entsprechenden Vergleichsfolien ohne Schichtsilikat (vgl. Abb. 9 und 11). Da Grundlage des Projektes die Annahme war, dass die Migration der stabilisierenden Wirkstoffe und das an-

schließende Auswaschen zu einer Verkürzung der Lebensdauer von Agrarfolien führt, konnte mit Erhöhung der Retention auf eine verlängerte Lebensdauer geschlossen werden. Im Projektverlauf wurde diese These anhand von UV- und mechanischen Meßwerten gestützt, wobei anfangs jedoch nur relativ kurze Zeit bewittert wurde (Abb. 12 und Abb. 7 bis 8).

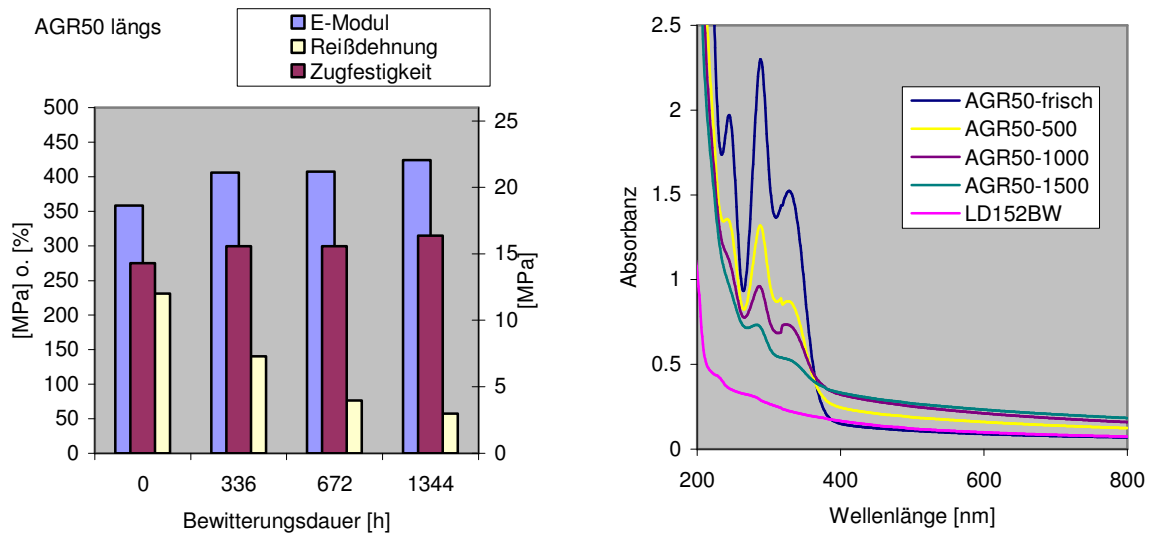


Abb. 10: Korrelation von mechanischen Kennwerten und Gehalt an UV-Absorber nach Bewitterung an Vergleichsfolie ohne Schichtsilikat.

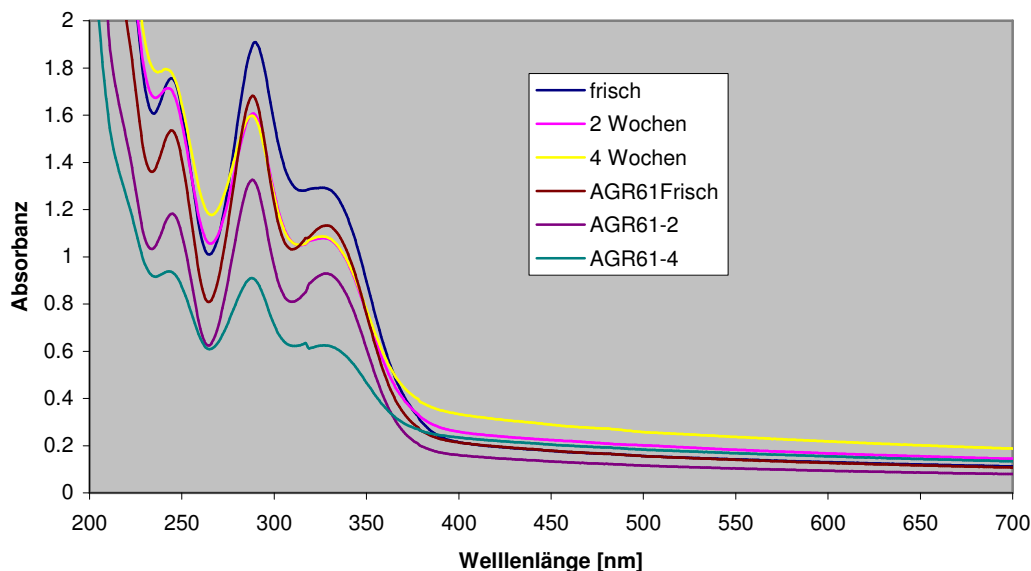


Abb. 11: Folie AGR 83 nach Bewitterungstest. LDPE/EVA-Folie mit Chimassorb modifiziertem Schichtsilikat (Produkt der Süd Chemie AG) im Vergleich zu Folie 61 identischer Rezeptur, jedoch ohne Schichtsilikat.

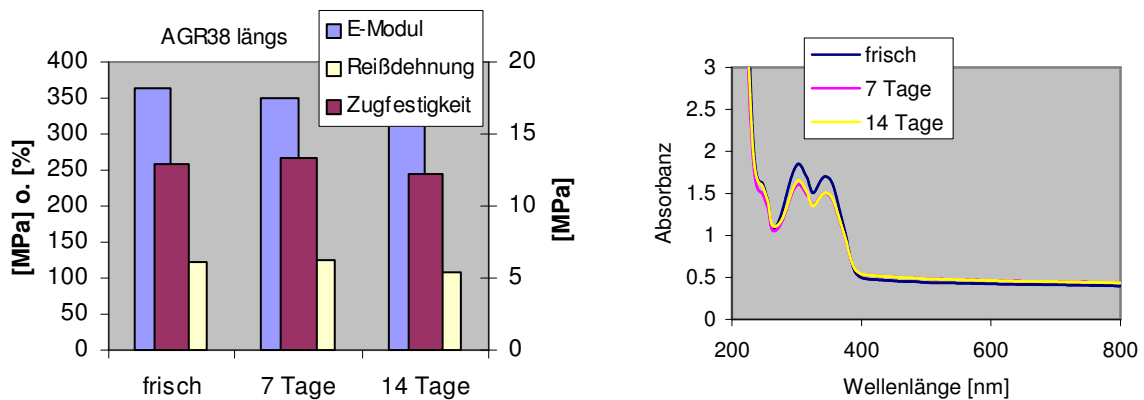


Abb. 12: Korrelation von mechanischen Kennwerten und Gehalt an UV-Absorber nach Bewitterung an Vergleichsfolie mit Schichtsilikat (organisch comodifiziertes Schichtsilikat in EVA/PE-g-MA/LDPE).

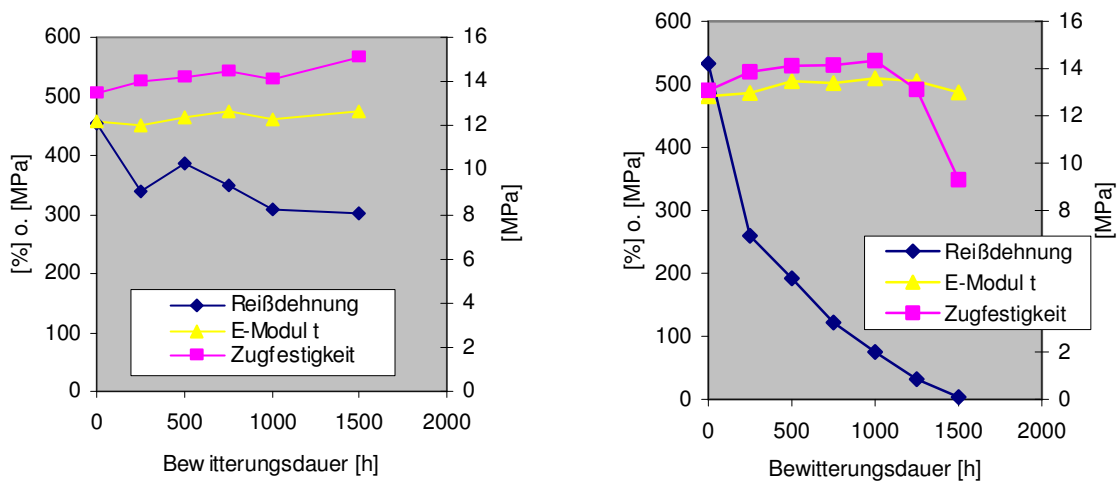


Abb. 13: Mechanische Kennwerte von Folien aus Technikumsversuchen (AGR96 ff.) mit (rechts) und ohne (links) Schichtsilikat.

Die mechanische Analyse der bewitterten „dicken“ Folien zeigte leider jedoch nicht die erwartete Verbesserung der Eigenschaften (Abb. 13). Die Korrelation der mechanischen Eigenschaften mit der Retention der stabilisierend wirkenden Agentien ist in der zuletzt verwendeten Rezeptur nicht mehr gegeben.

Die Ursache dieses deutlich unterschiedlichen Verhaltens ist derzeit unbekannt, muß aber mit dem verwendeten Schichtsilikat zusammenhängen, da die Folien ohne Schichtsilikat bei identischer Rezepturierung das bekannte Verhalten zeigen: über einen längeren Zeitraum nimmt die Reißdehnung moderat ab, bis plötzlich vollkommenes Versagen eintritt. Als Kontrollexper-

riment wurde daher eine Versuchsserie durchgeführt, bei dem Schichtsilikate ohne die Modifizierung der UV-aktiven Komponenten eingesetzt wurden. Die Dosierung der UV-aktiven Komponenten erfolgte in diesem Fall separat als Masterbatch.

Die Composite entsprachen hierbei der Zusammensetzung der bisherigen Rezeptur und wurden, um möglichst schnell eine Aussage zu erhalten, als „dünne Folie“ hergestellt und mechanisch sowie durch UV-Spektroskopie charakterisiert. Ergebnis war auch hier ein verstärkter Verlust an mechanischen Eigenschaften, der nicht mit dem Restgehalt an UV-Absorber korreliert. Der veränderte Abbau liegt somit nicht darin begründet, dass das Schichtsilikat durch Abschirmung die aktiven Komponenten nicht wirksam werden lässt. Als Ursachen sind, da es sich bei dem verwendeten Montmorillonit um ein Naturprodukt handelt, wechselnde Verunreinigungen durch katalytisch aktive Ionen der Nebengruppenelemente möglich. Ob der Einsatz von entsprechenden Desaktivatoren das veränderte Abbauverhalten günstig beeinflussen kann, ist derzeit unbekannt. Die weitere Ursachenforschung überschreitet den Rahmen des Projektes.

#### II.4 Nutzung der Ergebnisse

Die negativen Ergebnisse der Technikumsversuche verhindern eine kurzfristige Umsetzung von mit Schichtsilikaten stabilisierten Agrarfolien. Natürliche Schichtsilikate enthalten variierende Mengen an Nebengruppenmetallen, die wahrscheinlich den Polymerabbau katalysieren. Das Konzept ist aufgrund von Kostenfaktoren nicht mit künstlichen Schichtsilikaten realisierbar, die derzeit nur von CO-OP Chemicals, Japan, hergestellt werden. Teilergebnisse zur Comodifizierung von Schichtsystemen sind auf anderer Basis, sog. Layered Double Hydroxides (LDH, „anionischen Clays“) denkbar.

#### II.5 Fortschritt an anderer Stelle

Nach unserem Wissen werden an keiner Stelle erfolgreich Blasfolien auf Basis von Polyethylenschichtsilikat-Nanocompositen untersucht oder hergestellt. In der Veröffentlichung von A. Ranade et al.<sup>23</sup> sind deutliche Agglomerate von Schichtsilikaten anhand von Fotografien belegt, die nach unserem Verfahren nicht entstehen. Es wird keine weitere Aussage zur Folienqualität getroffen.

#### II.6 Erfolgte oder geplante veröfentlichungen in Zusammenhang mit 01RC0201

1. Kretzschmar, Bernd; Leuteritz, Andreas; Engelhardt, Thomas; Küsters, Ralf: DE102005017466A1 (2005).

2. Andreas Leuteritz, Doris Pospiech, Bernd Kretzschmar, Meike Willeke, Dieter Jehnichen, Ulrike Jentzsch, Karina Grundke, and Andreas Janke, *Macromol. Symp.* 221 (2005) 53-61.
3. A. Leuteritz (a), B. Kretzschmar (a), T. Engelhardt (b), R. Küsters (c), J. Milbrandt (d) and Holighaus (e), 21.PPS-Meeting Leipzig, 19-23 June 2005; ISBN 3-86010-784-4.
4. A. Leuteritz, B. Kretzschmar, D. Pospiech, D. Jehnichen, International Symposium on Polymer Nanocomposites Science and Technology, Boucherville, Quebec, Canada, September 28-30, 2005.
5. Doris Pospiech, Bernd Kretzschmar, Meike Willeke, Andreas Leuteritz, Dieter Jehnichen, Andreas Janke, Maria Omastova, *Polymer Engineering & Science*, Volume 47, Issue 8, 1262-1271.

---

<sup>1</sup> A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *Polym. Prepr.* **1987**, 28, 447.

<sup>2</sup> A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.* **1993**, 8(5), 1174.

<sup>3</sup> A. Okada, A. Usuki, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *ACS Symp. Ser.* **1995**, 585, 55.

<sup>4</sup> A. Usuki, A. Koiwai, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, 55, 119.

<sup>5</sup> A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, Y. Fukushima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.* **8** (1993), 1179.

<sup>6</sup> A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *Polym. Prepr.* 28 (1987), 447.

<sup>7</sup> M. Alexandre, P. Dubois, *Materials Science and Engineering*, 28 (2000), 1-63.

<sup>8</sup> S. Sinha, M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003), 1539-1641.

<sup>9</sup> T. J. Pinnavaia, G. W. Beall, editors, *Polymer-Clay Nanocomposites*, Wiley, New York **2000**.

<sup>10</sup> D. Schmidt, D. Shah, E. P. Giannelis, *Current Opinion in solid State and Materials Science*, 6 (2002), 205-212.

<sup>11</sup> P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Applied Clay Science*, 15 (1999), 11-29.

<sup>12</sup> K. Jasmund, G. Lagaly, *Tonminerale und Tone*, Steinkopff Verlag Darmstadt, **1993**.

<sup>13</sup> M.A. Osman et al. / *Polymer* 46 (2005) 1653-1660.

<sup>14</sup> J.-H. Lee et al. / *Composites Science and Technology* 65 (2005) 1996-2002.

<sup>15</sup> J.A. Lee et al. / *Polymer* 45 (2004) 6595-6600.

<sup>16</sup> J. Morawiec et al. / *European Polymer Journal* 41 (2005) 1115-1122.

<sup>17</sup> S. Hotta, D.R. Paul / *Polymer* 45 (2004) 7639-7654.

<sup>18</sup> M. Zanetti, L. Costa / *Polymer* 45 (2004) 4367-4373.

<sup>19</sup> M. Zanetti et al. / *Polymer Degradation and Stability* 85 (2004) 657-665.

<sup>20</sup> A. Ranade et al. / *Polymer* 46 (2005) 7323-7333.

<sup>21</sup> F.P. La Mantia, N. Tzankova Dintcheva / *Polymer Testing* 25 (2006) 701-708.

<sup>22</sup> M. Modesti\*, A. Lorenzetti, D. Bon, S. Besco, *Polymer* 46 (2005) 10237-10245.

<sup>23</sup> Ajit Ranadea, Kasinath Nayakb, Debora Fairbrotherc, Nandika Anne D'Souza / *Polymer* 46 (2005) 7323-7333.