

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Institut für Siliciumchemie,  
WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

**Latentes Wasser in  
silanfeuchtigkeitsvernetzbaaren Polyolefinen**

Monika Elisabeth Kellner

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. F. E. Kühn

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. B. Rieger
2. Univ.-Prof. Dr. K.-O. Hinrichsen

Die Dissertation wurde am 03. Januar 2011 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 02. Mai 2011 angenommen.

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von Juli 2007 bis September 2010 im Institut für Siliciumchemie am WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der Technischen Universität München unter Leitung von Herrn *Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger*.

Ihm gilt mein besonderer Dank für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und vor allem dafür, dass seine Tür stets offen stand, für hilfreiche und interessante Gespräche und Diskussionen  
*Dr. Carsten Troll* danke ich für seinen unermüdlichen Einsatz bei der Organisation des Lehrstuhlbetriebes und für seine stete Hilfsbereitschaft in allen Fragen des Lehrstuhllalltags.

*Dr. Sergei Vagin* möchte ich für die vielen fruchtbaren Diskussionen und die tatkräftige Unterstützung bei allen Problemen im Bereich der Polymeranalytik danken. *Aleksandra Jonovic* und *Nadine Härtel* danke ich dafür, dass sie mich bei der Durchführung der zahlreichen Analysen unterstützt haben. Mein Dank gilt ebenso dem Arbeitskreis von Frau *Prof. Sevil Weinkauff* für die Hilfe bei allen Fragestellungen aus dem Bereich der Mikroskopie und die Bereitstellung des Schlittenmikrotoms.

Meinem Kollegen und Partner *Paul Heinz* danke ich für die liebevolle Unterstützung und seine schier endlose Geduld bei allen chemischen und vor allem auch alltäglichen Problemen. Sehr dankbar bin ich ihm auch für die Durchführung der AFM-Messungen und die Korrektur des Manuskripts.

Für die interessanten Gespräche und das stets angenehme Arbeitsklima danke ich meinen Laborkollegen *Felix Schulz* und *Christian Anger*. Bei allen anderen Lehrstuhlmitgliedern bedanke ich mich für das kollegiale und angenehme Arbeitsklima, das die Arbeit viel leichter von der Hand gehen ließ.

Bei *Alexander Gehr*, *Anna Lennartsson* und *Julian Kehrlé* möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und die Unterstützung im Rahmen von Semester-, Diplom- und Bachelorarbeiten danken.

*Dr. Jürgen-Oliver Daiß* und *Dr. Jürgen Stohrer* vom *Consortium für elektrochemische Industrie* danke ich für die Themenstellung und die vielen hilfreichen Diskussionen, sowie für die Durchsicht des Manuskripts. *Peter Müller* und *Karin Wolfmaier* danke ich für die Durchführung der Analytik am *Consortium für elektrochemische Industrie*. Für die Hilfestellung bei der Probenpräparation und Beschaffung von Ausgangsmaterialien aus Burghausen danke ich *Marianne Hager* und *Petra Stinglhammer*. Der *WACKER CHEMIE AG* danke ich für die Finanzierung dieser Arbeit im Rahmen des *WACKER Presidential Science Award*.

Besonderer Dank gebührte auch meiner Familie, die mich auf meinem Weg stets tatkräftig und liebevoll unterstützt hat.

---

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretischer Hintergrund .....</b>	<b>4</b>
2.1	Vernetzungsmethoden für Polyethylen .....	6
2.1.1	Vernetzung durch Strahlung .....	6
2.1.2	Chemische Vernetzung durch Peroxide .....	7
2.1.3	Vernetzung über Silangruppen .....	8
2.2	Chemie der Silanvernetzung .....	11
2.2.1	Synthese silanmodifizierter Polyolefine .....	11
2.2.2	Vernetzung von silanmodifizierten Polyethylenen .....	14
2.2.3	Analytik der Silanvernetzung .....	16
2.2.4	Katalyse der Silanvernetzung .....	19
2.2.5	Problematik der Vorvernetzung .....	21
2.2.6	Struktur und Eigenschaften von vernetzten Polyolefinen .....	22
2.3	Anwendungen von silanvernetztem Polyethylen .....	23
2.3.1	Allgemeine Anforderungen und Anwendungen .....	23
2.3.2	Problematik bei dicken Formteilen .....	25
<b>3</b>	<b>Zielsetzung .....</b>	<b>28</b>
<b>4</b>	<b>Neue analytische Methoden für silanvernetzte Polyethylene .....</b>	<b>31</b>
4.1	Untersuchung des unvernetzten Anteils bei der Vernetzung von PE- <i>graft</i> -VTMO ....	31
4.1.1	Analytik von PE- <i>graft</i> - VTMO mit 1,7 Gew% VTMO (PEX I) .....	32
4.1.2	Analytik von PE- <i>graft</i> - VTMO mit 1,1 Gew% VTMO (PEX II) und Vergleich mit PEX I .....	39
4.1.3	Untersuchungen zur Verteilung des Zinnkatalysators in PE- <i>graft</i> -VTMO .....	46

---

4.2	Strukturbestimmung von PE- <i>graft</i> -VTMO Proben.....	48
4.3	Abhängigkeit der PE- <i>graft</i> -VTMO Vernetzung von der Temperatur und Probenbeschaffenheit .....	55
4.4	Untersuchung der Tiefenvernetzung von dicken Formkörpern .....	57
<b>5</b>	<b>Latentes Wasser in silanvernetzbaaren Polyolefinen .....</b>	<b>61</b>
5.1	Disperse Systeme .....	61
5.2	Erzeugung von latentem Wasser durch Kondensationsreaktionen .....	66
5.2.1	Vernetzung von Polyethylen- <i>graft</i> -Maleinsäureanhydrid durch Aminosilane ....	66
5.2.2	Beschleunigung der Vernetzung von Polyethylen- <i>graft</i> -vinyltrimethoxysilan durch Amine und Säureanhydride.....	76
5.2.3	Verbesserung der Tiefenvernetzung von Polyethylen- <i>graft</i> -Vinyltrimethoxysilan durch Amine und Säureanhydride.....	90
<b>6</b>	<b>Hochtemperatur HPLC: eine neue Methode zur Untersuchung von polar modifizierten Polyolefinen .....</b>	<b>97</b>
6.1	Prinzipien und bekannte Anwendungen der Hochtemperatur-HPLC .....	97
6.2	Untersuchung von Polyethylen- <i>graft</i> -Maleinsäureanhydrid mittels HT-HPLC .....	99
6.3	Problematik der chemischen Analyse von PE- <i>graft</i> -VTMO mittels HT-HPLC.....	106
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>108</b>
<b>8</b>	<b>Summary .....</b>	<b>112</b>
<b>9</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>116</b>
9.1	Materialien .....	116
9.2	Präparation der Proben .....	119
9.2.1	Extrusion am <i>Daca</i> Micro-Compounder.....	119
9.2.2	Extrusion am <i>Brabender</i> Mini-Compounder .....	121
9.2.3	Vernetzung der Probenkörper .....	125
9.3	Analytik.....	126
<b>10</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>131</b>
<b>11</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>132</b>

## Abkürzungsverzeichnis

[A], [A] <sub>0</sub>	Konzentration von A, Ausgangskonzentration von A
AFM	Rasterkraftmikroskopie
Äq	Äquivalent
BHT	tertiär Butylhydroxytoluol
BSA (SAH)	Bernsteinsäureanhydrid (Succinic acid anhydride)
Bu	Butyl
bzg.	bezogen
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
CH	Cyclohexanon
Cryo	Cryostat
CRYSTAF	analytische Kristallisationsfraktionierung
d	Durchmesser
δ	chemische Verschiebung in der Kernresonanzspektroskopie
DBS	Dodecylbenzolsulfonsäure
DBTDL, DOTDL	Dibutylzinndilaurat, Dioctylzinndilaurat
DCB	1,2 Dichlorbenzol
DCP	Dicumylperoxid
DDA	Dodecylamin
DHBP	2,5-Dimethyl-2,5-di( <i>tert.</i> -butylperoxy)hexan
DMA	Dynamisch mechanische Analyse
DMTA	Dynamisch mechanische Thermoanalyse
DRIFT	Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie
DSC	Differenzkalorimetrie
DYBP	2,5-Dimethyl-2,5-bis( <i>tert.</i> -butylperoxy)hexin

## Abkürzungsverzeichnis

---

EAA	Ethylen-Acrylsäure-Copolymer
$E_A$	Aktivierungsenergie
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EGMBE	Ethylenglykolmonobutylether
ELS	Evaporative Light Scattering
EPR	Ethylen-Propylen-Copolymer
Et	Ethyl
et al.	und andere
EVA	Ethylen-Vinylacetat-Copolymer
EVSBA	Ethylen-Vinyltrimethoxysilan-Butylacrylat-Terpolymer
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
G	Gelgehalt
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
Gr	Granulat
Grad	Gradient
HDPE, HDPEX	High Density Polyethylen, vernetztes High Density Polyethylen
$\Delta H_m$	Schmelzenthalpie
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
HS	Headspace
HT	Hochtemperatur
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma
IR	Infrarotspektroskopie
k	Geschwindigkeitskonstante
K	Kern
l	Länge
L/D	Verhältnis der Schneckenlänge L zu ihrem Durchmesser D
LDPE, LDPEX	Low Density Polyethylen, vernetztes Low Density Polyethylen
LLDPE	Linear Low Density Polyethylen
m	Masse
M	molare Masse
MB	Masterbatch
MCT	Quecksilber-Cadmium-Tellurid
MDPE	Medium Density Polyethylen

## Abkürzungsverzeichnis

---

Me	Methyl
Mio	Million
MMTMO	(3-Methacryloyloxypropyl)trimethoxysilan
$M_n$	Zahlenmittel der Molmasse
$M_w$	Gewichtsmittel der Molmasse
MSA (MAH)	Maleinsäureanhydrid (Maleic acid anhydride)
Multi	Detektorkombination aus Viskosität, RI und Lichtstreuung
NMR	Kernresonanzspektroskopie
OES	Optische Emissionsspektroskopie
PB	Polybutylen
PDI	Polydispersitätsindex
PE, PEX	Polyethylen, vernetztes Polyethylen
PE- <i>co</i> -VTMO	Ethylen-Vinyltrimethoxysilan Copolymer
PE- <i>graft</i> -VTMO	Vinyltrimethoxysilan gepfropftes Polyethylen
PE- <i>graft</i> -MSA	Maleinsäureanhydrid gepfropftes Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
Ph	Phenyl
POM	Polarisationsmikroskopie
POOP	Peroxid
PP	Polypropylen
prim.	<i>primär</i>
PS, EPS	Polystyrol, aufgeschäumtes Polystyrol
PUR	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
®	registrierter Markenname
R	allgemeine Gaskonstante
RI	Brechungsindex, Refractive Index
r.t., RT	Raumtemperatur
s	Steigung
S	Silan
Sch1	Schicht 1
Sch2	Schicht 2
sek.	<i>sekundär</i>
Smp.	Schmelzpunkt

## Abkürzungsverzeichnis

---

SRA	Scorch Retardant Additive
St	Strang
t	Zeit
T	Temperatur
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
TEO	Triethoxysilan
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
tert.	<i>tertiär</i>
TGA	thermogravimetrische Analyse
TMO	Trimethoxysilan
TREF	Fraktionierung anhand des Löseverhaltens bei Temperaturerhöhung
UHF	Ultra High Frequency
VTEO	Vinyltriethoxysilan
VTMO	Vinyltrimethoxysilan
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
z. B.	zum Beispiel



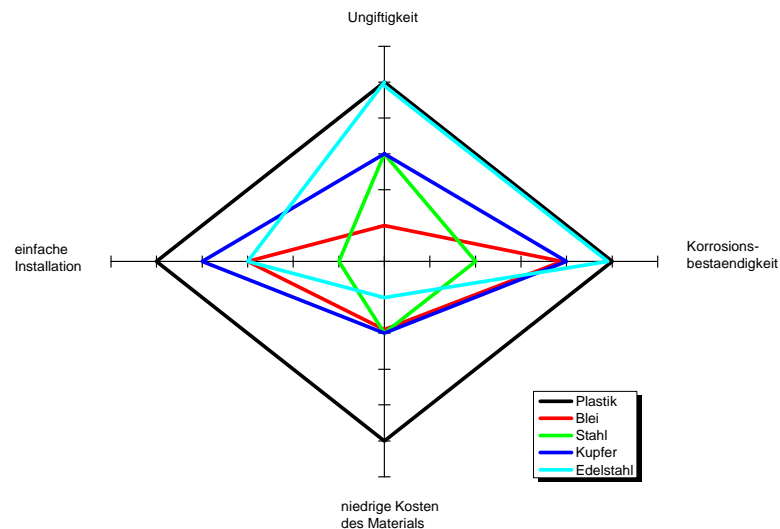
## 1 Einleitung

Erst im 20. Jahrhundert wurden Wasserrohre in unserer Gesellschaft zu einer Selbstverständlichkeit. Heute wird Wasser nicht nur zum Trinken oder Waschen, sondern auch zum Kühlen und Heizen von Häusern und Wohnungen verwendet. Passende Materialien für Rohre, die für diese Anwendungen geeignet sind, müssen vielfältige Qualitätsmerkmale aufweisen. Seit der Entwicklung der ersten Wasserrohre wurden etliche Leitungssysteme aus verschiedenen Materialien erprobt. Bis in die zweite Hälfte des 20. Jahrhunderts war zum Beispiel der Einsatz von Bleirohren weit verbreitet. Blei ist ein nichtkorrodierendes und leicht verarbeitbares Material. Allerdings ist der Einsatz von Blei als Ausgangsstoff für Wasserrohre streng reglementiert, da die Gefahr von Vergiftungen durch geringe Mengen Blei im Wasser besteht.

Ein weiteres geeignetes Material ist Stahl. Diese Rohre müssen allerdings durch Galvanisierung vor Korrosion geschützt werden. Zudem ist Stahl ein sehr starres und schweres Material, dessen Verarbeitung und Anwendung aufwendig und kostenintensiv ist. Die Verwendung von Edelstahl vermeidet zwar Korrosionsprobleme, ist jedoch mit erhöhten Kosten verbunden.<sup>[1]</sup>

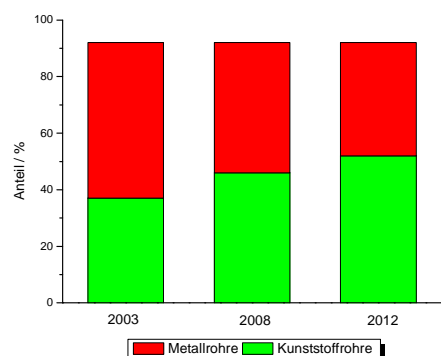
Dünne Rohre aus Kupfer sind besonders vorteilhaft in der Anwendung, da sie leicht gebogen und aneinander gefügt werden können. Obwohl Kupfer korrosionsbeständig ist, zeigt es Anfälligkeit gegenüber Kraterbildung und Lochfraß durch kaltes Wasser und Elektrolyte, sowie Erosionskorrosion. Zudem ist in letzter Zeit der Preis für Kupfer und andere Metalle stark angestiegen.<sup>[2]</sup>

In den letzten Jahrzehnten wurden deshalb zahlreiche Rohrsysteme aus Kunststoff entwickelt. Im Jahr 2008 wurden etwa 1,8 Billionen Meter Rohre für Kalt- und Heißwasseranwendungen verlegt und gut die Hälfte davon machen Kunststoffrohrsysteme aus.<sup>[1]</sup> Durch ihre Flexibilität können Rohre aus Kunststoff leicht verlegt werden und ermöglichen so eine schnelle und kostengünstige Installation.



**Abbildung 1.1** Charakteristische Eigenschaften der für Wasserrohre verwendeten Materialien Kunststoff, Blei, Stahl, Kupfer und Edelstahl.<sup>[1]</sup>

Abbildung 1.1 fasst die charakteristischen Eigenschaften der diskutierten Materialien für Wasserrohre zusammen.<sup>[1]</sup> Neben kleinen Mengen an chloriertem Polyvinylchlorid (PVC), Polypropylen (PP), Polybutylen (PB) und speziellem Hochtemperatur-Polyethylen stellen die Hauptausgangsstoffe im Bereich Kunststoff vernetzte Polyethylene (PEX) und Kunststoff-Metall-Komposite dar.



**Abbildung 1.2** Anteil an Metall- und Kunststoffrohren am Gesamtbedarf 2003, 2008 und prognostiziert für 2012.<sup>[1]</sup>

Vernetztes Polyethylen für Wasserrohre wird, ausgehend von High Density Polyethylen (HDPE), durch die Verwendung von organischen Peroxiden, Silanen oder durch Bestrahlung hergestellt. Der Anteil am Gesamtvolumen der Kunststoffrohrsysteme in Europa liegt bei 41%.<sup>[1]</sup> Davon machen 37% Polymer-Metall-Multischichtsysteme aus. Der Metallanteil be-

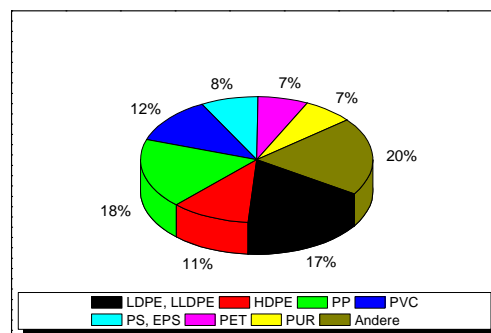
---

steht meist aus Aluminium und wird in Polymere wie PEX, Hochtemperatur-PE oder PE (HDPE oder medium Density Polyethylen, MDPE) eingebettet. Diese mehrschichtigen Systeme weisen alle Vorteile der Metallrohre, jedoch keine ihrer Nachteile auf. Deshalb stellen sie heute in Europa die Gruppe der Materialien mit der höchsten Wachstumsrate.

Durch moderne Kombinationsmöglichkeiten von Wasserrohren und alternativen Energiegewinnungssystemen, wie zum Beispiel geothermischen Wärmepumpen oder Solarenergie, wird ihre Bedeutung für Heiz- und Kühlanwendungen in den nächsten Jahrzehnten zunehmen. Deshalb wird auch der Bedarf an und der Einsatz von optimierten Kunststoffrohrsystemen für Heiß- und Kaltwasseranwendungen stetig ansteigen (*Abbildung 1.2*).<sup>[1]</sup>

## 2 Theoretischer Hintergrund

Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol (PS) und Polyethylenterephthalat (PET) bilden die fünf großvolumigen Kunststofffamilien in Europa. Unter ihnen deckt PE (Low Density PE (LDPE), Linear Low Density PE (LLDPE) und High Density PE (HDPE)) mit 28% einen großen Anteil des Gesamtbedarfs in Europa ab (*Abbildung 2.1*).<sup>[3]</sup>



*Abbildung 2.1 Kunststoffbedarf in Europa 2008 (insgesamt 48,5 Mio t) aufgeteilt nach Polymergruppen (EPS = aufgeschäumtes PS, PUR = Polyurethan).*<sup>[3]</sup>

Der stetige Fortschritt in der Entwicklung von neuen Katalysatoren und Technologien hat zu einer enormen Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten von Polyethylenen geführt. Eigenschaften und Struktur können schon während der Herstellung durch den Einsatz von Initiatoren oder Katalysatoren, sowie die gezielte Anpassung des Polymerisationsprozesses variiert werden. So können wichtige Merkmale wie Molekulargewichtsverteilung, Verzweigungsgrad und -art, Kristallinität und sterische Anordnung gesteuert und den gewünschten Anwendungen angepasst werden.

Polyethylene im Allgemeinen sind semikristalline Materialien, deren physikalische und chemische Eigenschaften vom Ausmaß der Kristallinität, sowie von der Größe und Form der Kristallite abhängen. Polyethylene besitzen eine Zweiphasenstruktur, bei der die Kristallite in eine amorphe Matrix eingebaut sind.<sup>[4]</sup>

Die wichtigsten Polyethylenarten stellen LDPE, LLDPE und HDPE dar. LDPE wird durch freie radikalische Polymerisation von Ethylen unter hohem Druck hergestellt. Das so entstehende Polymer weist Lang- und Kurzkettenverzweigungen auf und ist somit sehr amorph und von niedriger Dichte. Durch Copolymerisation von Ethylen mit 6-8% 1-Buten, 1-Hexen oder 1-Octen mit Hilfe von Übergangsmetallkatalysatoren entsteht LLDPE. Diese Insertionspolymerisation führt zu Polymerketten mit langen Verzweigungen. HDPE wird durch Polymerisation von reinem Ethylen mit Übergangsmetallkomplexen, geträgerten Chromkatalysatoren oder Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellt. Es ist überwiegend linear aufgebaut und besitzt deshalb einen hohen kristallinen Anteil.<sup>[5]</sup>

Darüber hinaus können Polyolefine nach oder während ihrer Synthese durch den Einsatz von funktionalisierten Monomeren und verschiedenen Reaktionen chemisch modifiziert werden. Copolymere von Ethylen mit Monomeren wie Vinylacetat, Acrylsäure oder verschiedenen Estern werden in Druckreaktoren erzeugt. Zusätzlich können polymeranaloge Reaktionen als postsynthetische Prozesse implementiert werden. Durch Pfropfung von funktionalisierten Monomeren auf die Polymere, kontrollierten Abbau oder andere chemische Reaktionen wie Oxidation, Chlorierung und Fluorierung werden die Eigenschaften von Polyolefinen verändert.

Eine sehr wichtige Modifikation stellt die Vernetzung der nahezu linearen Polyolefinketten zu dreidimensionalen Netzwerken dar. Dadurch werden zahlreiche Merkmale wie das Hochtemperaturverhalten, die mechanische Stabilität, chemische und Spannungsrissbeständigkeit und die elastischen Eigenschaften verbessert. Außerdem können in vernetzte Polyolefine größere Mengen an Füllstoffen eingebracht werden, da diese gebunden und in der Polymermatrix eingeschlossen werden. So entsteht ein großer neuer Anwendungsbereich für Polyethylen, unter anderem auch im Bereich der Wasserrohrsysteme.

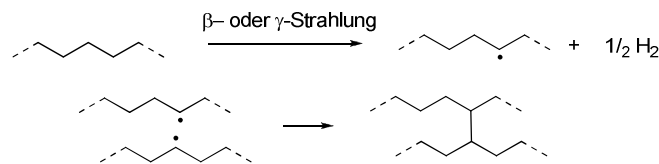
Vernetzte Polyolefine können auf verschiedene Arten hergestellt werden. Die Vernetzungsstellen können sowohl direkte C-C-Bindungen, als auch verbrückende Gruppen wie Siloxane sein. Für die Vernetzung von Polyethylen wurden zahlreiche Methoden entwickelt, wie zum Beispiel die Vernetzung durch Strahlung, Peroxide oder Silane. Unter diesen Methoden ist die Vernetzung durch Silane weit verbreitet und bietet einen effizienten Zugang zu vernetztem Polyethylen. Im Folgenden sollen die erwähnten Vernetzungsmethoden beschrieben und die

Silanvernetzung näher erläutert werden. Zudem wird ein Überblick über die Einsatzgebiete von silanvernetztem Polyethylen gegeben.

## 2.1 Vernetzungsmethoden für Polyethylen

### 2.1.1 Vernetzung durch Strahlung

Mitte der 1950er Jahre wurden die ersten kommerziell relevanten vernetzten Polyolefine durch Bestrahlung produziert.<sup>[6]</sup> Dazu wird Polyethylen  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Strahlung ausgesetzt, um so Makroalkylradikale ( $R\bullet$ ) zu erzeugen, die über C-C-Bindungen ein dreidimensionales Netzwerk bilden können (Schema 2.1).

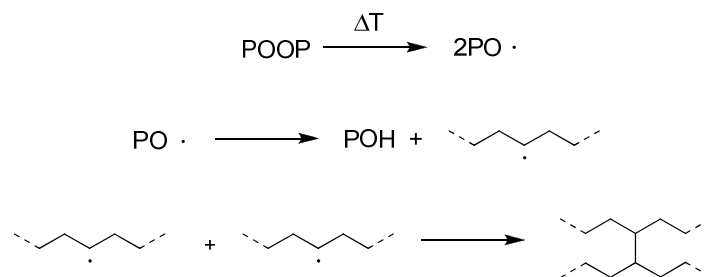


**Schema 2.1** Bildung der Polyethylenmakroradikale durch Strahlung und deren anschließende Vernetzung.

Während  $\gamma$ -Strahlung meist nur für Laborexperimente und industrielle Spezialanwendungen verwendet wird, nutzt man für industrielle Anwendungen Elektronenstrahlung, die durch große Beschleuniger erzeugt wird. Diese Methode ist kostengünstiger und mit weniger Schutzbestimmungen verbunden. Für eine gleichmäßige Vernetzung wird, vor allem bei dickeren Proben, eine sehr hohe Energie benötigt (1 MeV bei 3 mm Dicke). Deshalb ist die Anwendung der Strahlungsvernetzung auf dünnwandige Systeme wie Kabelisolierungen beschränkt.<sup>[7]</sup> Da diese Vernetzungsart direkt am extrudierten Formkörper angewandt wird, bietet sie auch zahlreiche Vorteile, wie die Vermeidung von ungewollten Nebenprodukten und Peroxidrückständen, sowie keine Einschränkungen bei der Extrusion bezüglich Geschwindigkeit und Temperatur, da keine Vorvernetzung befürchtet werden muss.

### 2.1.2 Chemische Vernetzung durch Peroxide

Ebenfalls über Makroalkylradikale verläuft die chemische Vernetzung mit Peroxiden (POOP, *Schema 2.2*) als Radikalstarter. Hierbei wird ein vernetzbares Polyolefin durch die Vermischung des Polymers mit einem geeigneten Peroxid in der Schmelze erzeugt.



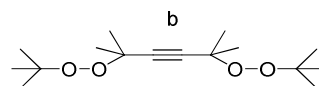
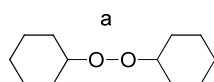
**Schema 2.2** Bildung der Polyethylenmakroradikale durch Peroxide (POOP) und anschließende Vernetzung.

Der vernetzte Artikel wird im Anschluss an die Extrusion durch Hitzebehandlung erhalten. Da bei der Vernetzung durch die entstehenden Gase Blasen entstehen können, muss diese unter hohem Druck (12 bis 20 bar) erfolgen.

Um unerwünschte Vorvernetzung während des Einbringens des Peroxids oder der Formgebung zu vermeiden, muss stets bei möglichst niedrigen Temperaturen gearbeitet werden. Dies führt vor allem bei HDPE (Schmelzpunkt ca. 130 °C) zu einem höheren Vorvernetzungsrisiko als bei der Verarbeitung von LDPE (Schmelzpunkt ca. 100 °C).<sup>[5]</sup>

**Tabelle 2.1** Abhängigkeit der Halbwertszeiten ( $t_{1/2}$ ) von der Temperatur für DCP (a) und DYBP (b).

Peroxid	$t_{1/2}$ (h)			$t_{1/2}$ (min)				
	120 °C	130 °C	140 °C	150 °C	160 °C	170 °C	180 °C	190 °C
DCP <sup>a</sup>	5,7	1,8	0,6	12,0	4,5	2,0	1,0	-
DYBP <sup>b</sup>	24,0	8,2	2,8	54,0	20,0	9,0	3,1	1,1



Geeignete Peroxide sollten bei den Prozesstemperaturen nur langsam zerfallen und im Vergleich zu den Verweilzeiten lange Halbwertszeiten ( $t_{1/2}$ ) haben (Tabelle 2.1). Für LDPE hat sich deshalb industriell Dicumylperoxid (DCP) bewährt, während für HDPE das langsamer zerfallende 2,5-Dimethyl-2,5-bis(*tert.*-butylperoxy)hexin (DYBP) eingesetzt wird. Bei der anschließenden Hitzebehandlung sollte das Peroxid allerdings nicht allzu langsam zerfallen, um eine schnelle Vernetzung zu erzielen.

Die Abstimmung zwischen sicherer Verarbeitung und schneller Vernetzung von höher schmelzenden Polyethylenen hat zur Entwicklung verschiedener Varianten der Peroxidvernetzung geführt:

Bei der *Engel*-Methode, die speziell für HDPE entwickelt wurde, wird ein Schwingkolben statt eines Doppelschneckenextruders verwendet. Dazu wird das Polyethylen mit einem Peroxid vermischt und unter hohem Druck (200-500 MPa) zusammengesintert. Die Mischung wird dann durch eine lange beheizte Düse geführt, in der die Vernetzung stattfindet. LDPE, MDPE und HDPE mit niedriger Molmasse können durch den *Pont á Mousson* Prozess vernetzt werden. Hierbei wird eine Mischung aus Peroxid und Polyethylen extrudiert und die Vernetzung anschließend in einem Salzbad bei Temperaturen zwischen 250 °C und 280 °C durchgeführt. Die *Daoplas*-Technik vermeidet den Einsatz von Peroxiden im Extruder vollständig. Das fertige Formteil wird in eine peroxidhaltige Umgebung eingebracht und unter Druck auf über 160 °C erhitzt.<sup>[8]</sup>

Weitere Methoden, wie die Verwendung von Azoverbindungen oder speziellen Peroxiden, die bei Mikrowellenbestrahlung zerfallen (Ultra High Frequency UHF-Methode), spielen für industrielle Anwendungen kaum eine Rolle.

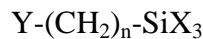
Hohe Kosten für die Ausstattung und niedrige Ausbeuten sind neben der Vorvernetzung im Extruder weitere limitierende Faktoren bei der Peroxidvernetzung.

### 2.1.3 Vernetzung über Silangruppen

Um die Nachteile der klassischen Vernetzungsmethoden für Polyolefine zu umgehen, wurden neue Wege entwickelt. Eine weit verbreitete Alternative stellt die Silanvernetzung dar, die nicht nur einige Probleme der bisher beschriebenen Methoden vermeidet, sondern auch neue Applikationen ermöglicht.<sup>[9]</sup>



Als Basis dieser Vernetzungsart dienen organofunktionelle Silane der Formel

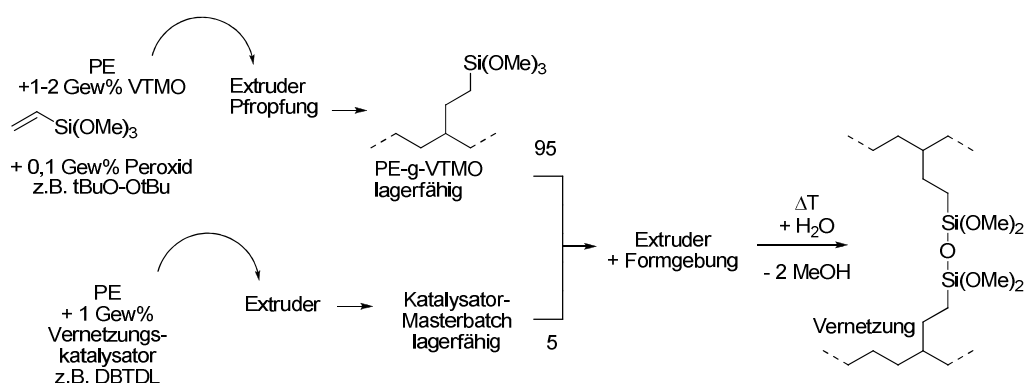


mit  $n = 0$  bis 3;  $Y = CH_2=CH-$ ,  $CH_2=C(CH_3)COO-$ ,  $NH_2-$ ,  $SH-$ ,  $Cl-$ ;

$X = -OR$  ( $R = Me, Et$ ),  $-OCOCH_3$

Die am Siliciumatom gebundenen Gruppen  $X$  sind leicht zu Silanolgruppen hydrolysierbar, welche dann durch Kondensationsreaktionen stabile Siloxan-Bindungen bilden können. In Polymeren können organofunktionelle Silane als Vernetzer wirken, sobald sie durch Copolymerisation oder Pfpfugung, sowie polymeranaloge Reaktionen an das Polymerrückgrat gebunden werden. Polymeranaloge Reaktionen beschreiben in diesem Fall die Reaktion des Organosilans mit einer am Polymer gebundenen passenden funktionellen Gruppe.

1968 entwickelte *Midland Silicones* (heute: *Dow Corning*) ein zweistufiges Verfahren zur Vernetzung von Polyethylen, den sogenannten *Sioplas*<sup>®</sup> Prozess (Schema 2.3).<sup>[10-11]</sup> Hierbei handelt es sich um eine post-Reaktor Modifizierung des Polymers, bei der ungesättigte Alkoxysilane, wie Vinyltrimethoxysilan (VTMO) oder Vinyltriethoxysilan (VTEO), in der Schmelze unter Prozessbedingungen mit kleinen Mengen Peroxid als Initiator auf PE gepfropft werden. Hieraus erhält man ein noch thermoplastisches, vernetzbares Material. Um später die Vernetzung zu beschleunigen und das Verfahren für industrielle Anwendungen interessant zu machen, wird das Material in der Schmelze mit einem Katalysatormasterbatch vermischt, der meist eine Organozinnverbindung, wie Dibutylzinn-dilaurat (DBTDL) oder Dioctylzinn-dilaurat (DOTDL), enthält.

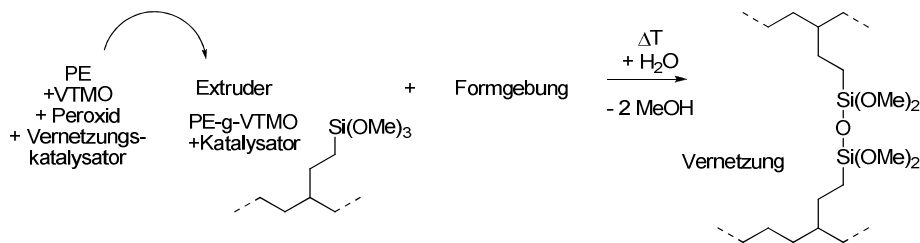


**Schema 2.3** *Sioplas*<sup>®</sup> Verfahren nach *Midland Silicones* (1968).<sup>[10-11]</sup>

Im Anschluss erfolgen die Verarbeitung zum endgültigen Produkt und die Stabilisierung durch Vernetzung mit Wasser unter erhöhten Temperaturen von etwa 90 °C oder durch stär-

keres Erhitzen unter Druck. Durch das Wasser hydrolysieren die Silanalkoxy- zu Silanolgruppen unter Abspaltung von Methanol und bilden untereinander in einer Kondensationsreaktion Siloxanbrücken. So entsteht ein dreidimensionales Netzwerk, das zur Vernetzung des Polymers führt.

Maileffer und BICC entwickelten 1974 eine einstufige Version des *Sioplas*<sup>®</sup> Verfahrens, den *Monosil*<sup>®</sup> Prozess (Schema 2.4).<sup>[12-13]</sup> Hierbei werden PE, VTMO oder VTEO, ein Peroxid als Initiator und der Katalysatormasterbatch in einem speziellen Extruder mit extra langen Schnecken (Verhältnis der Schneckenlänge L zu ihrem Durchmesser D (L/D) = 30 bis 35) in einem Schritt miteinander vermischt. So erhält man direkt das gewünschte Produkt, das dann analog dem *Sioplas*<sup>®</sup> Verfahren vernetzt wird.



**Schema 2.4** *Monosil*<sup>®</sup> Prozess nach Maileffer und BICC (1974).<sup>[12-13]</sup>

Seit 1980 gibt es auch die Möglichkeit Polyethylen direkt im Reaktor zu modifizieren. Dazu wurde von *Union Carbide* und *Mitsubishi Petrochemicals* ein Copolymerisationsverfahren entwickelt, bei dem Ethylen zusammen mit Vinylsilanen in Hochdruckreaktoren zu vernetzbarem LDPE polymerisiert wird.<sup>[14]</sup> Obwohl die Vernetzung durch Wasser analog dem *Sioplas*<sup>®</sup> und *Monosil*<sup>®</sup> Prozess abläuft, haben diese Materialien durch ihren strukturellen Unterschied andere Eigenschaften als die durch Pfropfung erzeugten Polymere.

In letzter Zeit wurden zudem sogenannte "trockene" Silanverfahren eingeführt. Statt die flüssigen Zusätze wie Silan, Initiator und Katalysator direkt zuzusetzen, werden diese in ein poröses Harz, wie zum Beispiel PP, Ethylvinylacetatharz (EVA), HDPE oder LDPE, absorbiert und so in die Schmelze eingebracht. Zudem sind auch quellbare Träger oder verkapselte Masterbatches bekannt.<sup>[15]</sup> Diese Verfahren können für zahlreiche LDPE und LLDPE Arten angewandt werden.

Die Vernetzung über Silangruppen stellt eine Methode dar, die sich durch geringe Investitionskosten und einfache Durchführbarkeit bei verbesserten Produkteigenschaften auszeichnet. Allerdings entstehen durch die Organosilanverbindungen höhere Kosten für das Endprodukt und es können je nach Produktgeometrie lange Reaktionszeiten durch langsame Diffusi-

on des Wassers in das Polymer zur Vernetzung entstehen. Bei silanvernetzbaaren Formulierungen muss stets sehr exakt gearbeitet werden, da schon kleinste Veränderungen einen Unterschied in der Vernetzung und somit bei den Materialeigenschaften bewirken können.

Die Silanmethode zur Vernetzung wird auch für andere Polymere, wie PVC, PP, Polyamid, Polyvinylidenfluoride, Polylactid und Ethylen-Propylen-Copolymere (EPR) eingesetzt.<sup>[16-21]</sup>

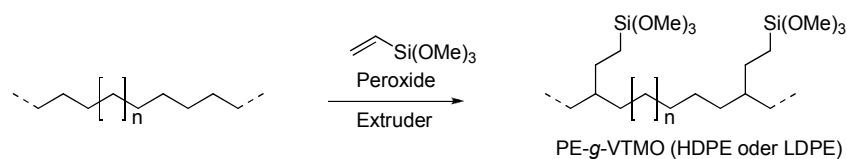
Allerdings treten bei der Pfropfung von PP Probleme auf, die eine Optimierung des Prozesses, sowie alternative Technologien erfordern.<sup>[22-23]</sup>

## 2.2 Chemie der Silanvernetzung

### 2.2.1 Synthese silanmodifizierter Polyolefine

Silanmodifizierte Polyethylene werden hauptsächlich auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt: Pfropfung von Vinylsilanmonomeren auf das Polymer, oder Copolymerisation dieser Verbindungen mit Ethylen.

Bei der Pfropfung wird als Monomer vorwiegend Vinyltrimethoxysilan (VTMO) und in geringeren Mengen auch Vinyltriethoxysilan (VTEO) oder (3-Methacryloyloxypropyl)trimethoxysilan (MMTMO) eingesetzt. Diese Moleküle können über einen freien radikalischen Mechanismus am Polymerrückgrat angebracht werden (*Schema 2.5* und *Schema 2.6*).

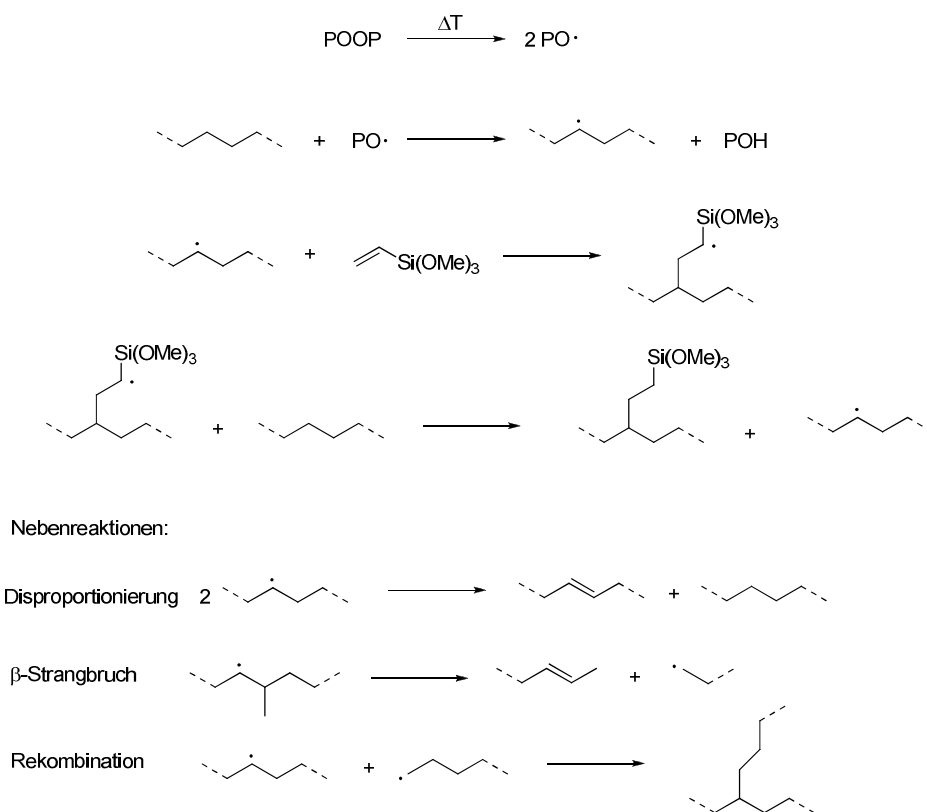


**Schema 2.5** Radikalische Pfropfung von VTMO auf PE mit Peroxiden als Initiatoren.

Neben der erwünschten Pfropfung können die während der Reaktion gebildeten Polyethylenmakroradikale auch Nebenreaktionen wie Disproportionierung, Kettenspaltung in  $\beta$ -Position zum Radikal oder Kettenverlängerungen durch Rekombination eingehen (*Schema 2.6*).

Die radikalische Pfropfung von Vinylsilanen auf PE kann auf eine Vielzahl von Arten durchgeführt werden, wobei sich in der industriellen Anwendung nur die Pfropfung in der Schmelze mit Hilfe von Peroxiden als Radikalstarter durchgesetzt hat. Diese erfolgt meist in Extruder-

dern bei 140 bis 240 °C. Typischerweise werden etwa 1 bis 2 Gew% VTMO und 0,005 bis 0,1 Gew% Peroxid (meist Dicumylperoxid, DCP) eingesetzt. Die Reaktion verläuft innerhalb der wenigen Minuten Verweilzeit im Extruder mit bis zu 80% Pfropfausbeuten. Großindustriell werden Pfropfungen im *Monosil*<sup>®</sup> oder *Sioplas*<sup>®</sup>-Prozess, die bereits im vorhergehenden Kapitel beschrieben wurden, verarbeitet. Obwohl wissenschaftliche Studien auf Grund der hohen Reaktionsgeschwindigkeiten schwierig sind, können in der Literatur Untersuchungen zur Abhängigkeit der Pfropfung von der Art des Polymers, der Konzentration und Beschaffenheit des Peroxids und Informationen über den Einfluss von Stabilisatoren gefunden werden:



**Schema 2.6** Mechanismus der peroxidinduzierten radikalischen Pfropfung von VTMO auf PE und mögliche Nebenreaktionen.

Es konnte beobachtet werden, dass die Pfropfung von Vinylsilanen auf LDPE und LLDPE bei gleichen Bedingungen viel effizienter abläuft als bei HDPE.<sup>[24-26]</sup> Die Ursache dafür liegt in der Struktur der Polymere. LDPE und LLDPE besitzen auf Grund ihrer Verzweigungen zahlreiche tertiäre Kohlenstoffatome, die leicht durch H-Abstraktion ein Radikal bilden können. Im Fall des linearen HDPE, das sehr wenige Verzweigungen aufweist, liegen kaum tertiäre Kohlenstoffatome vor. Die Kurzkettenverzweigungen des LDPE können zudem Cluster bil-

den, was ebenfalls zu einer verringerten Pfpofausbeute führt, da Radikale schlechter gebildet werden können. Auf Grund der höheren Anzahl an Radikalen tritt bei LLDPE auch wesentlich mehr Kettenverlängerung durch Rekombination auf als bei LDPE und HDPE. Die Struktur des LDPE begünstigt zudem Strangbrüche in  $\beta$ -Position, was der Kettenverlängerung durch eine hohe Radikaldichte entgegen wirkt.<sup>[26]</sup> Des Weiteren ist bekannt, dass hohes Molekulargewicht und eine breite Molmassenverteilung zu einer Verschlechterung der Pfpofausbeute führen.<sup>[24, 27]</sup>

Mittels FTIR-Spektroskopie kann die Pfpofung von Vinylalkoxysilanen auf Polyolefine einfach quantitativ und qualitativ untersucht werden.<sup>[17, 28-33]</sup> Auf PE gepfpoftes VTMO zeigt zum Beispiel charakteristische Banden bei 1190, 1095 und 795  $\text{cm}^{-1}$ , deren quantitative Auswertung durch den Vergleich mit Referenzsignalen der Methylengruppen des Polymerrückgrates möglich ist.

*Sen* et al. konnten durch thermoanalytische Methoden die Kinetik der Pfpofung von VTMO und VTEO auf LDPE und Ethylen-Propylen-Copolymere (EPR) näher betrachten.<sup>[17]</sup> Dabei stellten sie mit Hilfe von dynamischer Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) fest, dass die Pfpofausbeute mit zunehmender Konzentration an Silan und Peroxid steigt. Allerdings ist die Silanmenge auf etwa 0,4 Gew% begrenzt, da sich bei höherer Dosierung zahlreiche C-C-Verknüpfungen zwischen den Polymerketten ausbilden und die Vernetzung gegenüber der Pfpofung überwiegt. Zudem steigt mit zunehmender Temperatur bei der Reaktionsführung die gepfpofte Silanmenge. Auf ähnliche Weise haben *Shieh* et al. die Pfpofung von Vinylsilanen auf verschiedene PEs und PE-Blends, *Jiao* et al. auf Ethylen-Octen-Copolymere untersucht.<sup>[25, 29, 33-35]</sup> Die Verteilung der gepfpoften Gruppen auf HDPE wurde von *Spencer* et al. und *Forsyth* et al. durch die Analyse der gepfpoften Polymere, sowie die Untersuchung von geeigneten Modellverbindungen bestimmt.<sup>[36-37]</sup> Dabei konnte gezeigt werden, dass bei der Pfpofung von 2 Gew% VTMO auf Dodecan 59% des Monomers reagieren. Dies entspricht im Schnitt 2,37 VTMO-Gruppen pro Dodecanmolekül. NMR-Studien haben gezeigt, dass diese nicht in Form von VTMO-Homopolymeren, sondern einzeln gepfpofst werden.

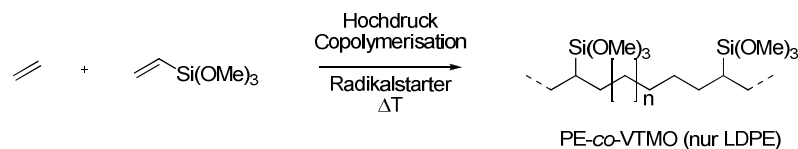
Auch durch dynamische, rheologische Experimente<sup>[30]</sup> und mikroskopische Untersuchungen<sup>[26, 34]</sup> konnten Erkenntnisse über den Pfpofungsprozess gewonnen werden.

Großen Einfluss auf den Pfpoferfolg hat auch die Wahl der eingesetzten Stabilisatoren. Für Langzeitanwendungen bei erhöhten Temperaturen müssen manche vernetzbare Polyolefine mit bis zu 0,5 Gew% stabilisierenden Füllstoffen, besonders Antioxidationsmitteln, versehen

werden. Viele dieser Stabilisatoren wirken allerdings zusätzlich als Radikalfänger und können die Pfropfung dadurch stark beeinträchtigen.

Die gepfropften Materialien verhalten sich in Abwesenheit von Wasser noch wie Thermoplaste und können wie unmodifizierte Polyolefine verarbeitet werden.

Des Weiteren kann silanfunktionalisiertes PE durch die Copolymerisation von Ethylen und Vinylsilanen bei hohen Drücken (150 bis 350 MPa,  $T = 180$  bis  $290$  °C) und unter Zugabe von Radikalstartern hergestellt werden (*Schema 2.7*). Das so entstehende Material hat einen Silananteil zwischen 1,6 und 2,3 Gew%. Es können auch weitere Monomere, wie Butylacrylate copolymerisiert werden. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass die Silangruppen homogener über das Polymer verteilt werden und so eine geringere Silanbeladung zur Vernetzung ausreicht. Zudem bestehen keine Einschränkungen bei der Wahl der eingesetzten Antioxidantien. Allerdings bildet sich auf diesem Weg nur verzweigtes Polymer. Nach einer Möglichkeit zur katalytischen Copolymerisation von Vinylsilanen mit Ethylen zur Erzeugung von funktionalisiertem HDPE wird momentan noch gesucht.



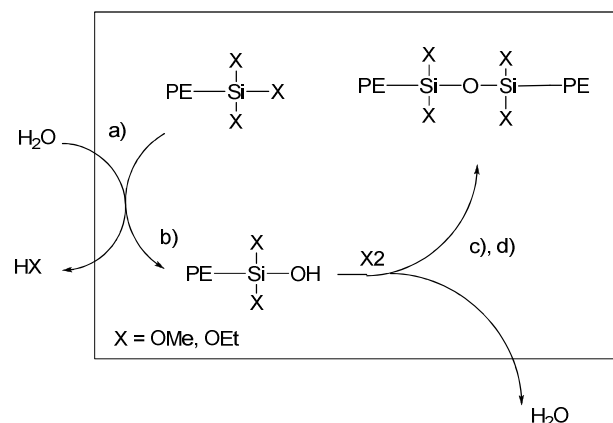
**Schema 2.7** Radikalische Copolymerisation von Ethylen und VTMO unter Druck (150 bis 350 MPa,  $T = 180$  bis  $290$  °C).

## 2.2.2 Vernetzung von silanmodifizierten Polyethylenen

Die silanmodifizierten Materialien werden meist über den *Monosil*<sup>®</sup> oder *Sioplas*<sup>®</sup> Prozess (*Kapitel 2.1.3*) mit einem Katalysatormasterbatch compoundiert und in die gewünschte Form gebracht. Im Anschluss daran werden die Formkörper mit Hilfe von Feuchtigkeit vernetzt. Da die Sättigungskonzentration von Wasser in PE nur bei 30 bis 60 ppm liegt und selbst durch Copolymerisation mit polaren Monomeren wie Butylacrylat oder Vinylacetat nur auf 300 bis 400 ppm gesteigert werden kann, muss zusätzliche Feuchtigkeit von außen in das Polymer eindiffundieren.<sup>[38]</sup> Industriell geschieht dies nicht direkt im Anschluss an die Formgebung, sondern separat in Wassertanks bei 80 bis 100 °C oder in Dampfkammern bei höheren Temperaturen und Drücken um 1 bar.<sup>[39]</sup>

Der Mechanismus der Vernetzung teilt sich in mehrere Schritte auf (*Schema 2.8*). Zunächst diffundiert Wasser in die Polymermatrix (*a*) und löst dort die Hydrolyse der Silanalkoxygruppen zu Silanolen (*b*) aus. Im nächsten Schritt müssen sich zwei Silanol- oder auch eine Silanol- und eine Silanalkoxygruppe im Polymer finden (*c*) und unter Wasserabspaltung eine Siloxanbrücke bilden (*d*). So verknüpfen sich die einzelnen Ketten nach und nach zu einem Netzwerk.

Die Diffusion des Wassers in die unpolare PE-Matrix ist sehr langsam und damit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Vernetzung. Ein höherer Wassergehalt im Polymer erhöht die Vernetzungsrate, die eine Reaktion 1. Ordnung bezüglich der Wasserkonzentration ist.<sup>[17]</sup> Weiterhin hängt die Diffusionsgeschwindigkeit stark von der Kristallinität des Materials ab.<sup>[26]</sup> HDPE, das durch seine linearen Ketten einen hohen kristallinen Anteil hat, vernetzt sehr viel langsamer als LDPE, das auf Grund seiner Verzweigungen einen deutlich höheren amorphen Anteil besitzt. Noch schneller vernetzt LLDPE, das durch seine vielen Langkettenverzweigungen kaum kristalline Bereiche aufweist. Durch Erhöhung der Temperatur kann die Geschwindigkeit der Diffusion beschleunigt werden. Je höher die Temperatur ist, desto geringer ist der kristalline Anteil im Polymerfestkörper und umso beweglicher sind die Polymerketten. Zusätzlich steigt der Partialdruck des Wassers durch das Erhitzen. Da das Wasser von außen eindiffundieren muss, hat die Probendicke einen großen Einfluss auf die Vernetzungszeit. Je dicker die Probe ist, umso länger dauert es bis zur vollständigen Vernetzung.<sup>[39-40]</sup>



**Schema 2.8** Mechanismus der Vernetzung von Polyethylen (PE) über Silanalkoxygruppen; a) Diffusion des Wassers in das Polymer, b) Hydrolyse der Alkoxygruppen, c) Diffusion der Silanolgruppen zueinander, d) Kondensation zu Siloxanbrücken.

Durch das Wasser in der Polymermatrix werden die gepfropften Silanalkoxygruppen zu Silanolen hydrolysiert. Dieser Schritt wird durch Lewis-Säuren katalysiert. Meist werden zinnhaltige Carbonsäurederivate wie Dibutyl- oder Dioctylzinndilaurat (DBTDL, DOTDL) eingesetzt. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse hängt auch von der Art der Alkoxygruppen ab. Je größer der Substituent am Si-Atom, desto höher ist die sterische Hinderung und umso niedriger ist die Hydrolysegeschwindigkeit. Neben VTMO wird zur Vernetzung auch manchmal das etwas langsamer hydrolysierende VTEO eingesetzt. *Sen et al.* haben den Unterschied zwischen VTEO- und VTMO-gepfropftem LDPE untersucht.<sup>[17]</sup> Dabei zeigte sich nur ein geringer Unterschied in den Vernetzungskinetiken der beiden Polymere, da die Hydrolyse keinen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.

Im Schnitt hydrolysieren nur zwei der drei am Silicium gebundenen Alkoxygruppen und stehen zur Vernetzung zur Verfügung.<sup>[38-39, 41-42]</sup>

Die hydrolysierten Gruppen müssen im Folgenden einen Reaktionspartner im Polymerfestkörper finden. Da sich die vernetzbaren Gruppen nur in den amorphen Bereichen befinden, sind sie physikalisch durch kristalline Bereiche voneinander getrennt.<sup>[4, 26]</sup> Diese Separation spielt mit zunehmendem kristallinem Anteil im Polymer eine größere Rolle. Auch dies ist ein Grund dafür, dass LLDPE schneller als LDPE und viel schneller als HDPE vernetzt. Dabei ist ein größerer Abstand der vernetzbaren Gruppen vom Polymerrückgrat von Vorteil. Deshalb ist die Vernetzungsgeschwindigkeit der silangepfropften Polymere höher, als die der Ethylen-VTMO-Copolymere.<sup>[8]</sup> Durch die beiden Methylengruppen zwischen Polymer und Si ist die Mobilität der vernetzbaren Gruppen stark erhöht.

Die Kondensation der Silanolgruppen wird ebenfalls durch Lewissäuren katalysiert. Die zur Beschleunigung der Hydrolyse eingesetzten Zinnverbindungen erhöhen also auch die Geschwindigkeit der Siloxanbildung. Dabei ist die Kondensation eine Reaktion 1. Ordnung bezüglich der Katalysatorkonzentration und wird schneller, je mehr Katalysator zugesetzt wird.<sup>[17]</sup> Ab 0,03 Gew% Katalysator kann allerdings keine weitere Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mehr beobachtet werden.

Das nach diesem Mechanismus entstehende, vernetzte Material kann auf viele Arten analysiert und untersucht und somit Einblicke in den Vernetzungsmechanismus gewonnen werden.

### 2.2.3 Analytik der Silanvernetzung

Der Vernetzungsgrad von Polyolefinen wird oft durch die sogenannte Gelgehaltsbestimmung nach DIN EN 579 bestimmt.<sup>[43]</sup> Dabei wird die vernetzte Probe in ein Netz oder Körbchen aus

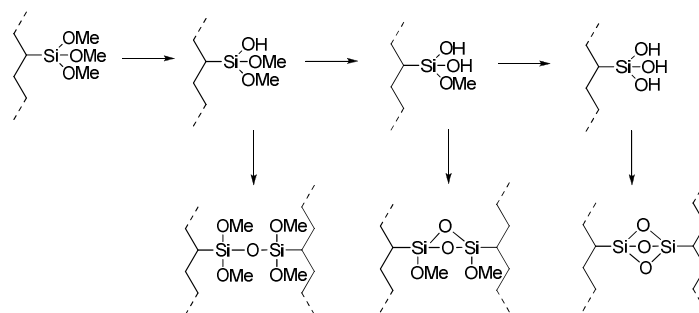


Stahl gepackt und 8 h in siedendem Xylol extrahiert. Das Lösemittel wird heiß abgegossen, die Proben gut mit Aceton gespült und im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wird das Gewicht des leeren Netzes ( $m_1$ ), des Netzes mit der Probe ( $m_2$ ) und des Netzes mit Probe nach der Extraktion ( $m_3$ ) bestimmt. Der Gelgehalt ( $G$ , vernetzter Anteil der Probe in %) berechnet sich zu:

$$G (\%) = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} 100$$

So kann der vernetzte Anteil direkt bestimmt werden und ermöglicht Aussagen über die Vernetzungskinetik. Allerdings ist dies eine sehr zeitintensive Untersuchungsmethode, bei der sehr viel Lösemittel benötigt und die Probe zerstört wird. Zusätzlich treten Probleme bei der Untersuchung von Proben mit niedrigem Gelgehalt auf, da Gel außen am Netz hängen bleiben und so das Ergebnis verfälschen kann.

Zur quantitativen Bestimmung des Vernetzungsgrades hat sich zudem die Untersuchung mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) etabliert.<sup>[28-32, 44-46]</sup> Das auf das PE gepfropfte VTMO zeigt Banden bei 1190, 1095 und 795  $\text{cm}^{-1}$ , wovon die bei 1190 und 795  $\text{cm}^{-1}$  nach der Hydrolyse verschwinden. Die Intensität der Bande bei 1095  $\text{cm}^{-1}$  nimmt ab und es bilden sich Schultern bei 1120 und 1060  $\text{cm}^{-1}$ . Diese entstehen durch Si-O-Si Einfach-, Doppel- und Dreifachverbrückungen (*Schema 2.9*).



**Schema 2.9** Bildung der mittels IR-Spektroskopie beobachteten Si-O-Si- Einfach-, Doppel- und Dreifachverbrückungen bei der Vernetzung von PE-graft-VTMO.<sup>[46]</sup>

Da die Bildung der Si-O-Si Bindung, auf Grund der mangelnden Trennung der Signale, nicht direkt verfolgt werden kann, wird die Abnahme des Signals des VTMO bei 1190  $\text{cm}^{-1}$  ausgewertet. Als Referenzsignale zur quantitativen Bestimmung dienen Methylenschwingungen, wie zum Beispiel bei 1377  $\text{cm}^{-1}$ . EP 1694730 beschreibt eine Methode zur Analyse des Ver-

netzungsgrades mittels FTIR. Dabei wird über eine Kalibriergerade der Bezug zwischen Gelgehalt und IR-Bandenintensität hergestellt.<sup>[47]</sup>

Die Bestimmung des Vernetzungsanteils mittels FTIR ist im Gegensatz zur Gelgehaltsbestimmung eine schnelle Methode, bei der die Probe nicht zerstört wird. Zusätzlich kann durch IR-Spektroskopie auch die Oxidation der vernetzbaren Polyolefine verfolgt werden.<sup>[44, 46]</sup>

*Sirisinha* und *Chimdist* haben die Ergebnisse der FTIR- und Gelgehaltsuntersuchungen der Vernetzung von mit VTMO gepfropften Ethylen-Octen-Copolymeren und deren Blends verglichen.<sup>[48]</sup> Dabei wurden vergleichbare Ergebnisse beobachtet.

Sowohl für Ethylen-VTMO-Copolymere<sup>[45]</sup>, als auch für die erwähnten VTMO gepfropften Ethylen-Octen-Copolymere<sup>[49]</sup> konnte beobachtet werden, dass obwohl der Gelgehalt seinen maximalen Wert erreicht hat, mittels IR noch eine Zunahme der Si-O-Si-Bindungen detektiert werden kann. Diese Beobachtung kann durch die Ausbildung von weiteren Vernetzungsstellen im schon bestehenden Netzwerk erklärt werden. Dies wird auch durch rheologische und mechanische Untersuchungen belegt.

Besonders wertvoll für die Charakterisierung von vernetztem Polyethylen ist die Thermoanalytik, insbesondere DSC. *Turcsányi* et al. haben die Kristallinität und Struktur von HDPE durch DSC in Kombination mit thermomechanischen Methoden untersucht.<sup>[4]</sup> Da die Eigenschaften von vernetztem, semikristallinem Polyethylen sowohl von der Kristallinität als auch von der Netzwerkstruktur bestimmt werden, stellt die Kombination dieser beiden Methoden eine wertvolle Informationsquelle dar. DSC liefert Daten zu den kristallinen Fraktionen und in geringem Maß auch über die Struktur der Kristallite. Thermomechanische Methoden eignen sich zur Untersuchung der vernetzten Proben oberhalb ihres Schmelzpunktes. So können die durch Thermoanalyse erhaltenen Daten entweder Veränderungen in der Struktur des Polymers durch Modifikation und Vernetzung oder veränderten mechanischen Eigenschaften zugeordnet werden. Durch DSC kann auch ein Zusammenhang zwischen Kristallinität und Morphologie von VTMO-gepfropftem LDPE und dessen Vernetzungsverhalten beschrieben werden.<sup>[40]</sup>

*Shieh* und *Hsiao* haben Thermogravimetrie (TGA) und DSC zur Untersuchung von silanvernetztem Polyethylen kombiniert und für höhere Gelgehalte multiples Schmelzverhalten, resultierend aus Phasenseparationen im Material, beobachtet.<sup>[50]</sup> Durch thermische Fraktionierung mittels DSC im Temperaturbereich von 60 bis 145 °C können die vernetzten Proben in mehrere Fraktionen unterschiedlicher Struktur aufgetrennt werden.<sup>[34]</sup> Je höher der Gelgehalt der Probe, desto größer wird der Anteil an geordneten Strukturen im löslichen, unvernetzten

Anteil. Diese Beobachtung konnte auch durch Polarisationsmikroskopie (POM) und Röntgenstreuungsmethoden bestätigt werden.

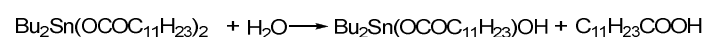
Durch die Untersuchung von mit VTMO gepfropften LDPE/LLDPE Blends mittels DSC und dynamisch mechanischer Analyse (DMA) wurde gefunden, dass diese zwar nicht kokristallisieren, aber schon unterhalb ihrer Schmelztemperatur bei 100 °C crossvernetzen.<sup>[35]</sup>

Ergebnisse zur Struktur von vernetzten Polyethylenen werden außer durch POM<sup>[34, 50]</sup> auch durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erhalten.<sup>[26]</sup> Zusätzliche Informationen liefern Untersuchungen des löslichen, unvernetzten Anteils der vernetzten Proben durch Gelpermeationschromatographie (GPC).<sup>[51]</sup>

Alle diese Untersuchungsmethoden zusammen liefern ein breites, jedoch noch lange nicht vollständiges Bild des Vernetzungsmechanismus von silanmodifizierten Polyolefinen.

#### 2.2.4 Katalyse der Silanvernetzung

Sowohl die Hydrolyse der Silanalkoxygruppen zu Silanolen, als auch die Kondensation zu Siloxanbrücken läuft spontan ab, beide sind jedoch sehr langsam. Deshalb werden Katalysatoren zur Beschleunigung der Vernetzung verwendet, die beide Schritte katalysieren. Dabei haben sich vor allem zinnhaltige organische Salze wie DBTDL oder DOTDL etabliert. Der Mechanismus dieser Katalyse wurde bereits eingehend untersucht, jedoch nicht im Detail aufgeklärt. Es wird vermutet, dass DBTDL partiell hydrolysiert und Dibutylzinnlaurathydroxid und Laurinsäure bildet (*Schema 2.10*).<sup>[52]</sup> Diese Hydrolyseprodukte stellen dann den eigentlichen Katalysator dar. Durch IR-Spektroskopie konnte ein dynamisches Gleichgewicht der partiellen Hydrolyse von DBTDL gezeigt werden, dass stark von der Polarität des Umgebungsmediums abhängt.<sup>[53]</sup> In unpolarer Umgebung bildet sich bevorzugt das Gemisch der Hydrolyseprodukte Dibutylzinnlaurathydroxid und Laurinsäure.

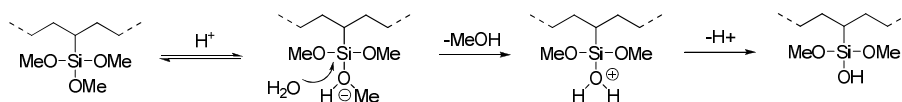


**Schema 2.10** Partielle Hydrolyse von Dibutylzinnlaurat (DBTDL) zu Dibutylzinnlaurathydroxid und Laurinsäure.<sup>[52]</sup>

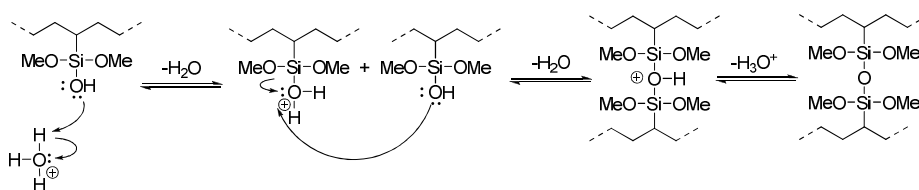
*Palmlöf* und *Hjertberg* haben den katalytischen Effekt von freien und polymergebundenen Carbonsäuren auf die Vernetzung von PE-co-VTMO mit der von DBTDL verglichen.<sup>[54]</sup> Dabei zeigte sich, dass Carbonsäuren eine gute katalytische Aktivität zeigen, jedoch diese

nicht so hoch ist, wie die des DBTDL unter gleichen Bedingungen. Zudem ist ein freies System viel effizienter als ein polymergebundenes.

Schema 2.11 zeigt den säurekatalysierten Mechanismus der Hydrolyse der Alkoxygruppen<sup>[55]</sup>, Schema 2.12 den der Siloxanbildung.<sup>[56-57]</sup>

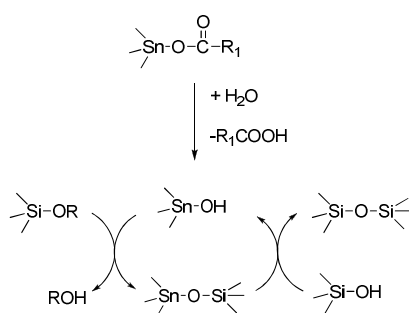


Schema 2.11 Säurekatalyse der Hydrolyse von auf PE gepfropften Silanalkoxygruppen.<sup>[55]</sup>



Schema 2.12 Säurekatalyse der Kondensation von Silanolen zu Siloxanbrücken bei der Vernetzung von PE-graft-VTMO.<sup>[56-57]</sup>

Van der Weij vermutet zudem die Reaktion der durch partielle Hydrolyse von DBTDL gebildeten Organozinnhydroxide mit den Alkoxyorganosilanen zu Organozinnorganosilanaten, welche mit Silanolen Siloxane ausbilden können (Schema 2.13).<sup>[52]</sup>

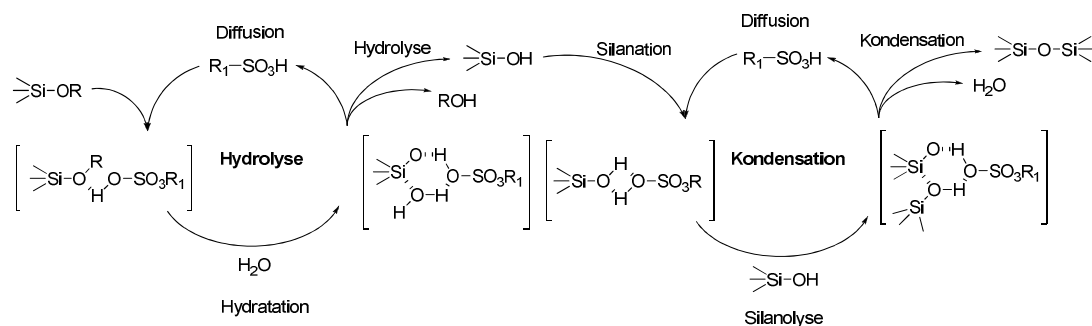


Schema 2.13 Partielle Hydrolyse von Dibutylzinnlaurat zu Dibutylzinnalkylathydroxid und Carbonsäure und Reaktion der Organozinnhydroxide mit Alkoxyorganosilanen zu Organozinnorganosilanaten und Siloxanen.<sup>[52]</sup>

Sen et al. haben die Katalysatoren Dialkylzinnmercaptid und Zinnoctoat im Vergleich zu DBTDL getestet.<sup>[17]</sup> Dabei verläuft die Reaktivität bezüglich Reaktionsgeschwindigkeit und

Endgelgehalt parallel zur Lewis Acidität in der Reihenfolge Dialkylzinnercaptid > DBTDL > Zinnoctoat.

Für einige Anwendungen, wie Verpackungen von Lebensmitteln oder im medizinischen Bereich, können zinnhaltige Katalysatoren allerdings nicht eingesetzt werden und es wird stets nach weiteren Alternativen geforscht. Zudem werden in naher Zukunft regulatorische Beschränkungen im Kabel- und Rohrbereich erwartet. Neben den Carbonsäuren stellen auch Sulfon-<sup>[58-59]</sup> und Phosphonsäuren<sup>[60]</sup> effiziente Katalysatoren für Hydrolyse und Kondensation dar. Die eingesetzten Katalysatoren sind meist aromatische Verbindungen mit Alkylsubstituenten, wie zum Beispiel Dodecylbenzolsulfonsäure (DBS). *Adachi* und *Hirano* postulieren für die Vernetzung von VTMO gepfropftem EPR mit Sulfonsäuren den in *Schema 2.14* dargestellten Katalysezyklus.<sup>[58]</sup>



**Schema 2.14** Katalysezyklus der Vernetzung von VTMO gepfropftem Ethylen-Propylen Copolymer mit Sulfonsäuren.<sup>[58]</sup>

*Adachi* et al. haben zudem Vernetzungskatalysatoren bestehend aus Lewis Basen gefunden.<sup>[61-62]</sup> Dabei haben sich besonders primäre Amine als effizient gezeigt. Deren Wirkung und Katalysezyklus wird in *Kapitel 5.2.2* näher diskutiert. Die Art der Katalyse (sauer oder basisch) hat einen großen Einfluss auf die Siloxanbildung und auch auf die physikalischen Eigenschaften der vernetzten Materialien.<sup>[58]</sup>

### 2.2.5 Problematik der Vorvernetzung

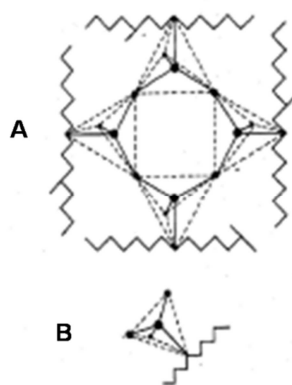
Ein großes Problem bei der Verarbeitung von silanmodifizierten Polyolefinen ist die Bildung von zu hohen Vernetzungsgraden während der Extrusion. Dadurch wird die Verarbeitbarkeit eingeschränkt und das erhaltene Material ist oft sehr spröde. Deshalb wurden Studien zum Verhalten von PE-co-VTMO unter Prozessbedingungen durchgeführt.<sup>[41, 44, 51]</sup> Dabei wurde

beobachtet, dass die Vorvernetzung stark von der Wasserkonzentration im Polymer abhängt. Polymer, das offen bei Raumtemperatur gelagert wird, enthält etwa 50 ppm Wasser.<sup>[8]</sup> Zusätzlich entsteht Wasser als Hauptprodukt bei der oxidativen Zersetzung. Wird unter Schutzgas gearbeitet und das Material vorher getrocknet, tritt kaum Vernetzung unter Prozessbedingungen auf.<sup>[44, 51]</sup> Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit werden die Ausgangsmaterialien in wasserdichten Aluminiumsäcken gelagert und während der Extrusion Hilfsmittel zur Vermeidung von Gelbildung (Scorch Retardant Additive, SRA) eingesetzt. Diese SRAs reagieren schnell mit Wasser und fangen dieses ab.<sup>[41]</sup> So wird nicht nur die Verarbeitbarkeit verbessert, sondern auch die Gefahr starker Vorvernetzung durch Veränderungen in der Verweilzeit durch Drehzahlschwankungen verringert. Das Vernetzungsverhalten nach der Verarbeitung bleibt jedoch unbeeinflusst.

Auch der Katalysator spielt eine große Rolle für die Vorvernetzung bei der Verarbeitung. So kann unter Ausschluss von Wasser, aber bei Katalysatorzugabe bei hohen Temperaturen die Bildung von Gelgehalt beobachtet werden. Diese Vernetzung könnte durch die Verkapselung des Katalysators kontrolliert werden. Dazu eignen sich zum Beispiel Polycarbonat-Microkapseln, die DBTDL kontrolliert freisetzen.<sup>[63]</sup>

### 2.2.6 Struktur und Eigenschaften von vernetzten Polyolefinen

Durch Vernetzung werden zahlreiche Eigenschaften, wie das Hochtemperaturverhalten, die mechanische Stabilität, chemische und Spannungsrissbeständigkeit und die elastischen Eigenschaften von Polyolefinen verbessert.



**Abbildung 2.2** A) Tetraedrische Struktur von unvernetzten, auf PE gepfropften Alkoxysilanen; B) Dreidimensionale, tetraedrische Struktur von vier, über zwei hydrolysierte Alkoxygruppen verknüpften PE-Ketten.<sup>[42]</sup>

Ausschlaggebend dafür ist die Bildung eines Netzwerks, in dem die Polymerketten miteinander verknüpft sind. Die Struktur von silanvernetzten Polyolefinen unterscheidet sich dabei stark von der, über C-C-Bindungen verknüpfter Materialien. Im Durchschnitt hydrolysieren zwei der drei an ein Si-Atom gebundenen Alkoxygruppen und es können so vier Polymerketten über Siloxanbrücken an jeder Vernetzungsstelle gebunden werden. Dadurch entsteht eine dreidimensionale, tetraedrische Struktur (*Abbildung 2.2*).<sup>[42]</sup> Im Fall von C-C-Verknüpfungen ist die Struktur planar.

DSC, Röntgenstrukturanalyse und dynamisch mechanische Thermoanalyse (DMTA) haben zudem gezeigt, dass bei der radikalischen Vernetzung durch Peroxide mehr Störungen in der kristallinen Struktur als bei der Vernetzung durch Silane entstehen.<sup>[64]</sup> Die höheren kristallinen Anteile und die dichte tetraedrische Struktur führen zu besseren Hochtemperatureigenschaften der über Siloxanbrücken vernetzten, Polymere. Allgemein werden die thermomechanischen Eigenschaften von Polyolefinen durch die spezifische Struktur der Silanvernetzung im Vergleich zu radikalisch vernetzten Proben verbessert. Es besteht eine höhere Beständigkeit gegen Verformung und Lösemittel bei vergleichbarem Gelgehalt.<sup>[39]</sup> Detaillierte Studien zu den unterschiedlichen thermomechanischen Eigenschaften, sowie Oxidations- und Abbauverhalten von silan- und peroxidvernetztem PE wurden von *Celina et al.*<sup>[65]</sup> und *Narkis et al.*<sup>[66]</sup> durchgeführt.

## 2.3 Anwendungen von silanvernetztem Polyethylen

### 2.3.1 Allgemeine Anforderungen und Anwendungen

Silanvernetzte Polyolefine weisen auch in der Anwendung Vorteile gegenüber den klassisch vernetzten auf. Sie sind vergleichbar oder sogar günstiger im Preis, erfordern weniger Investitionskapital und ermöglichen eine einfache Verarbeitung. Dennoch müssen einige Anforderungen erfüllt werden, damit ein anwendbares Produkt entstehen kann. Zunächst muss der Wassergehalt der Polymere durch geeignete Lagerung und Prozessführung möglichst niedrig gehalten werden, um Vorvernetzung während der Verarbeitung zu verringern oder zu vermeiden. Dazu ist es wichtig Additivmasterbatches, die polare Chemikalien enthalten, getrennt und wasserdicht zu verpacken und erst kurz vor ihrem Einsatz zu öffnen und mit dem Polymer zu vermischen. Die Verarbeitung selbst findet wie bei unmodifizierten Polyolefinen meist in Extrudern statt. Dies ist für Anwendungen wie Kabelisolierungen, Filme und Rohre ein

geeignetes Verfahren. Zudem finden für einige Anwendungen auch Rotations- und Blasformen, sowie Spritzguss Verwendung. Da sich unvernetztes, silanmodifiziertes Material thermoplastisch verhält, kann es auch so verarbeitet werden. Allerdings muss wieder versucht werden, durch Optimierung der Prozessbedingungen, die Vorvernetzung möglichst gering zu halten. Dies kann durch Minimierung von Verweilzeit und Verarbeitungstemperatur erfolgen. Der Zusatz von SRAs verbessert die Verarbeitbarkeit, indem Wasser abgefangen und so Vorvernetzung vermieden wird.<sup>[41]</sup> So wird es möglich, konventionelle PE- oder PVC-Extruder ohne weitere Spezialumbauten zur Verarbeitung einzusetzen.

Die Vernetzung der hergestellten Formkörper erfolgt unabhängig von der Formgebung. Dabei kann unterschiedlich vorgegangen werden. Bei der sogenannten "Sauna"-Methode wird durch Wasserdampf innerhalb kurzer Zeit vernetzt. Wird statt Dampf heißes (90 °C) Wasser eingesetzt, dauert die Vernetzung länger. Bei dieser "Schwimmbad"-Methode werden jedoch Risiken, die die Verwendung von Dampf beinhaltet, vermieden. Auch durch Lagerung bei Umgebungstemperatur und Luftfeuchtigkeit erfolgt Vernetzung. Diese dauert 7 bis 10 d, aber es ist viel weniger technische Ausstattung notwendig. Die Dauer der Vernetzung ist zudem immer stark abhängig von der Struktur, dem Molgewicht, dem verwendeten Silan und Katalysator, sowie vor allem auch der Dicke und Form der Körper.<sup>[8]</sup>

Durch seine guten elektrischen und dielektrischen, sowie mechanischen Eigenschaften in Kombination mit niedrigen Preisen und guter Verarbeitbarkeit, eignet sich vernetztes PE besonders für Kabelisolierungen. Etwa 3% des produzierten PEs gehen weltweit in diesen Sektor. Dabei wird vor allem LDPE und nur in geringem Maße LLDPE und HDPE verwendet. Durch Vernetzung kann die Hitzebeständigkeit von LDPE um etwa 20 °C erhöht werden. Kurzzeitig sind sogar Belastungen von 130 bis zu 250 °C möglich. Zusätzlich weist das vernetzte Material auch eine verbesserte Beständigkeit gegen Chemikalien, Fließdehnung und Spannungsrissbildung auf. Neben hoher Schlag- und Zugfestigkeit zeichnet es sich durch ein gutes Tieftemperatur- und Schrumpfverhalten aus. Kabel im Mittel- und Hochspannungsbereich werden meist aus peroxidvernetztem PE hergestellt. Hier werden Dicken der Ummantelungen von 30 bis 50 mm benötigt. Dies würde bei Vernetzung durch Feuchtigkeit zu langen Vernetzungszeiten führen. Im Niederspannungsbereich (<10 kV) hingegen liefert mit Silanen gepropft oder copolymerisiertes Material den Hauptausgangsstoff.<sup>[38-39, 42]</sup> Der Vorteil liegt hier vor allem darin, dass silanvernetztes PE, gegenüber peroxidvernetztem, weniger flüchtige Verunreinigungen bildet, die die Eigenschaften der Isolierung verschlechtern.<sup>[8]</sup>

Des Weiteren finden silanmodifizierte PEs Anwendung im Klebstoffbereich. Sie zeigen gute Adhäsionseigenschaften bezüglich Aluminium, Stahl, Glas, Papier und diversen



Polymere.<sup>[67-68]</sup> Diese entstehen zum einen durch die leicht erhöhte Polarität des Materials durch die vorhandenen Silanalkoxygruppen. Zudem können Silanolgruppen, die nicht an der Vernetzung beteiligt sind, mit dem Substrat wechselwirken. Deshalb werden silanvernetzbar PE's oft als Klebkraftverstärker und Kupplungsreagenzien eingesetzt. Sie liefern gute Ausgangsstoffe für Beschichtungen, Versiegelungen, mehrschichtige Systeme oder Schmelzklebstoffe.<sup>[69-71]</sup> Aufgrund der Vielseitigkeit dieser Polymere gibt es zahlreiche mögliche Anwendungen in der Automobil-, Möbel- und Elektroindustrie. Dies macht Klebstoffe auf der Basis von silanvernetzbar Systemen zu einem in der aktuellen Forschung äußerst relevanten Thema.

Vernetzbar Schäume, Filme, Bänder und Platten aus silanmodifizierten Polyolefinen werden häufig für elektronische Anwendungen verwendet.<sup>[38]</sup> Auch in der Medizin ist silanvernetztes Material in Prothesen, Kathetern, Schläuchen und medizinischen Geräten zu finden.<sup>[72-74]</sup> Zur Verbesserung der Eigenschaften von PE oder PVC, vor allem im thermomechanischen Bereich, werden silanvernetzbar Polyolefine zugemischt. Sie ermöglichen in einigen Fällen die Covernetzung von Polymerblends, deren Cokristallisation nicht möglich ist.<sup>[35, 75-77]</sup>

Weitere große Einsatzbereiche silanmodifizierter Polyethylene sind Rohre und dickere Formteile. Diese sollen auf Grund der speziellen Problematik im folgenden Kapitel diskutiert werden.

### 2.3.2 Problematik bei dicken Formteilen

Mit über 3% Anteil am weltweiten PE-Verbrauch stellen Rohre und Leitungen ein wichtiges Anwendungsgebiet dar. Vernetzte PE's eignen sich auf Grund ihrer Eigenschaften besonders für Langzeitanwendungen im erhöhten Temperaturbereich und zum Transport von aggressiven chemischen Flüssigkeiten. Als Ausgangsmaterial dient dabei in den meisten Fällen HDPE, da dieses auf Grund seines hohen kristallinen Anteils steifer und stabiler als LDPE und LLDPE ist. Das verwendete HDPE wird meist im *Engel*-Prozess (*Kapitel 2.1.2*) durch Peroxide vernetzt. Aber auch silanvernetzbares Material nimmt an Bedeutung zu. Allerdings müssen in diesem Fall noch Probleme bei Pfropfung und Vernetzung gelöst werden.

Es sind zwar zahlreiche Verfahren zur Pfropfung von HDPE mit Vinylalkoxysilanen beschrieben, jedoch konnte beobachtet werden, dass die Pfropfung von Vinylsilanen auf LDPE und LLDPE bei gleichen Bedingungen viel effizienter abläuft als bei HDPE.<sup>[24-26, 78]</sup> Zudem ist die Diffusion des zur Vernetzung benötigten Wassers in das Polymer durch den höheren kristallinen Anteil bei HDPE sehr viel langsamer als bei LDPE und LLDPE.<sup>[26]</sup> Hinzu kommt,

dass die Rohre nicht aus feinen Schichten bestehen, sondern eine gewisse Wandstärke für die erforderliche Stabilität benötigt wird. Je dicker die Wandstärke, desto länger dauert es bis zur vollständigen Vernetzung.<sup>[39]</sup> Deshalb werden in diesen Fällen sehr lange Vernetzungszeiten benötigt, die zu hohen Kosten für die produzierende Industrie führen.

Die Compoundierung des unpolaren HDPE mit polaren Polymeren beschleunigt zwar die Diffusion des Wassers in das Polymer, ist jedoch trotzdem bezüglich der vernetzbaren Schichtdicke limitiert.<sup>[79]</sup> *Palmlöf* et al. haben erstmals die Vernetzung von Ethylen-VTMO-Butylacrylat-Terpolymeren (EVSBA) ohne zusätzlichen Katalysator oder Feuchtigkeit beobachtet und untersucht.<sup>[51]</sup> Beim Erhitzen von EVSBA unter Stickstoff und ohne Katalysator konnte ab 240 °C Gelgehaltsbildung gefunden werden. Das dazu nötige Wasser muss innerhalb des Polymers entstehen, da die durch Lagerung im Polymer vorliegende Feuchtigkeit für die Bildung der beobachteten Vernetzungsgrade nicht ausreichend wäre. Um die Quelle des Wassers zu finden, wurden auch Blends aus PE-co-VTMO und Ethylen-Acrylsäure-Copolymeren (EAA) untersucht. Dabei wurde unter den gleichen Bedingungen schon ab 200 °C eine Vernetzung nachgewiesen. Mittels IR konnte die Bildung von zyklischen- und nichtzyklischen Säureanhydriden der Acrylsäuregruppen beobachtet werden. Diese verläuft qualitativ parallel zur Gelgehaltsbildung. Durch Zugabe eines hohen Anteils an EAA (50%) kann Vernetzung schon ab 160 °C beobachtet werden. Die große Menge an Säuregruppen führt wohl nicht nur zu vermehrter Bildung von Wasser, sondern katalysiert zusätzlich das System.<sup>[54]</sup> Außerdem konnte mittels IR die Reaktion der Carbonsäuregruppen mit Silanolen unter Wasserabspaltung beobachtet werden. So entsteht zusätzliches Wasser und es werden Verknüpfungen zwischen den Polymerketten aufgebaut. Im Fall der EVSBA Terpolymere verläuft die Wasserfreisetzung nach demselben Mechanismus. Allerdings tritt sie hier erst viel später ein, da sich zunächst die Acrylsäureester zu Buten und Acrylsäure zersetzen müssen. Dieses Prinzip der Wasserfreisetzung innerhalb des Polymers kann auch zur Verbesserung der Tiefenvernetzung in HDPE genutzt werden. Die entstehende Feuchtigkeit im Polymer macht eine zusätzliche Behandlung des Formkörpers mit Wasser überflüssig. Der die Vernetzungsgeschwindigkeit limitierende Schritt der Diffusion des Wassers in das Polymer kann somit umgangen werden. Es kann jede beliebige Kondensationsreaktion genutzt werden, solange die kondensierbaren Stoffe unter Extrusionsbedingungen stabil sind. Die benötigten reaktiven Gruppen können polymergebunden oder als niedermolekulare Verbindungen vorliegen. Ausschlaggebend für die Anwendbarkeit ist allerdings auch die Kinetik der wasserfreisetzenden Reaktion.

---

Der Ansatz der Wasserfreisetzung durch Reaktion im Polymer ist bereits in einigen Patenten beschrieben, allerdings wissenschaftlich nicht erforscht.<sup>[80-88]</sup>

Das Prinzip wird auch oft in Klebern und Versiegelungen zur Unterstützung der Vernetzung an Luft bei Raumtemperatur angewandt.<sup>[69-71]</sup> Feuchtigkeit kann darüber hinaus durch den Einsatz von dispergierten Stoffen, die Wasser abgeben können,<sup>[89-93]</sup> oder durch verkapseltes Wasser, das kontrolliert freigesetzt wird in die Polymersysteme eingebracht werden.

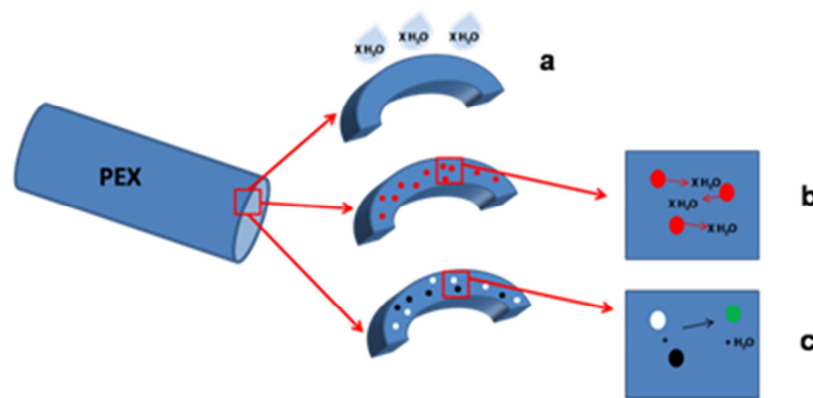
Da keines der beschriebenen Systeme bisher großtechnischen Einsatz findet, besteht an diesem Punkt noch Optimierungs- und Forschungsbedarf.

### 3 Zielsetzung

Die Silanvernetzung zur Herstellung von Kabeln aus vernetzbarem LDPE (LDPEX) im Nieder- und Mittelspannungsbereich ist inzwischen ein etabliertes Verfahren. Durch die Vernetzung werden Wärme- und Formbeständigkeit, elektrisches Fließ- und Kriechverhalten sowie Witterungsbeständigkeit deutlich verbessert. Im Fall des eher amorphen LDPE verläuft die Vernetzung durch Wasser schnell und kann sogar durch Luftfeuchtigkeit bei Umgebungstemperatur erfolgen.

Darüber hinaus wird die Vernetzung durch Silane auch in der Herstellung von dickeren Formkörpern aus HDPE (HDPEX), wie zum Beispiel Rohren angewandt. In diesem Fall ist die Wasservernetzung jedoch ein sehr zeitaufwändiger Vorgang. Durch die kristallinen Anteile im Polymer ist sowohl die Beweglichkeit des Katalysators und der Silangruppen im Material eingeschränkt, als auch die Diffusion des Wassers in und durch den Formkörper verlangsamt.<sup>[26]</sup> Deshalb benötigen Rohre aus HDPE bis zu 24 h zur Vernetzung im Wasser- bzw. Dampfbad bei 90 oder 120 °C. So wird dieser Schritt zum limitierenden und kostenintensiven Faktor in der Produktion. Da allerdings die Nachfrage nach Wasserrohren aus HDPEX weltweit stetig steigt, wird hier mit einem rapiden weiteren Marktwachstum gerechnet.<sup>[1]</sup> Optimierte Systeme, die eine schnelle Vernetzung von formstabilen, dicken Produkten ermöglichen, sind somit von großem industriellem Interesse. Zusätzlich ist absehbar, dass die bisher in der Silanvernetzung eingesetzten zinnhaltigen Katalysatoren, wie zum Beispiel DBTDL, auf Grund regulatorischer Maßnahmen ersetzt werden müssen. Optimal wäre also ein zinnfreies, schnell vernetzendes HDPEX-System.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Basis für eine Materialzusammensetzung zu entwickeln, die den oben beschriebenen Anforderungen entspricht. Dazu sollen verschiedene Möglichkeiten getestet werden, latentes Wasser direkt in das Polymer einzubringen, um den geschwindigkeitslimitierenden Schritt der Wasserdiffusion in das Polymer zu vermeiden. Die Bereitstellung des latenten Wassers kann auf verschiedene Arten erfolgen (*Abbildung 3.1*).



**Abbildung 3.1** Bereitstellungsmöglichkeiten von latentem Wasser zur Vernetzung von silanvernetzbarem PE; a) von außen durch Diffusion, b) durch dispergierte, wasserhaltige Stoffe, c) durch Kondensationsreaktionen.

Neben der direkten Zugabe von Wasser (a), die in Kapitel 4 behandelt wird, können auch dispergierte Systeme (b) wie anorganische und organische Hydratsalze oder Zeolithe als Wasserlieferanten (Kapitel 5.1) eingesetzt werden. Zudem besteht die Möglichkeit, Wasser durch die Kondensationsreaktionen zweier Komponenten (c), sogenannter Reaktivwasserspeicher, direkt im Material zu erzeugen. Die Umsetzung dieses Prinzips wird in Kapitel 5.2 dieser Arbeit behandelt.

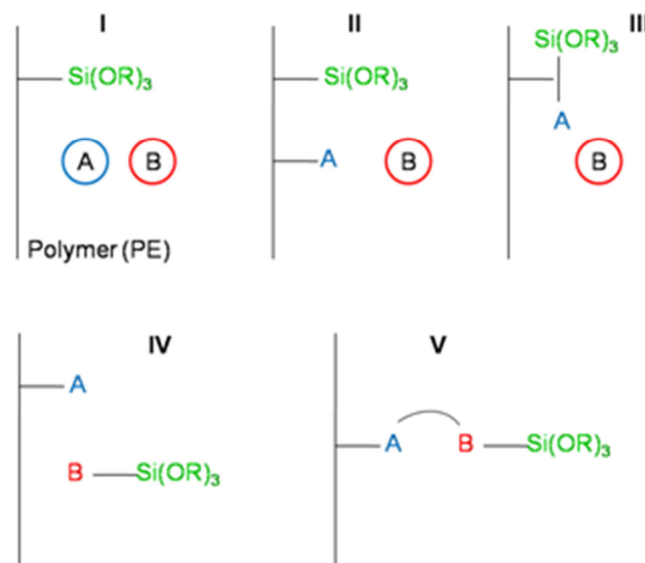
Abbildung 3.2 zeigt fünf verschiedenen Möglichkeiten die zur Wasserfreisetzung und Vernetzung benötigten Gruppen im Polymer zu verteilen:

*Fall I* beschreibt die Kombination aus polymergebundenen vernetzbaren Silangruppen und zwei getrennt vorliegenden kondensierbaren Stoffen. Eine der beiden funktionellen Gruppen, die zur Wasserfreisetzung benötigt werden, kann auch auf verschiedene Weisen an das Polymer gebunden sein (*II* und *III*). Zudem können vernetz- und kondensierbare Gruppen zusammen in einer niedermolekularen Verbindung vorliegen, die extra zugegeben wird oder an die polymergebundene funktionelle Gruppe koordiniert vorliegt.

Als kondensierbare Verbindungen kommen hierbei alle Stoffe in Frage, die unter Extrusionsbedingungen nicht verdampfen und stabil sind. Zudem muss die Kinetik der Kondensationsreaktion für den Prozess geeignet sein. Dabei gilt zu beachten, dass eine zu starke Vorvernetzung während der Verarbeitung vermieden werden muss. Eine Zusammensetzung, in der das Wasser erst nach der Extrusion durch den gezielten Einsatz von beispielsweise Strahlung oder Wärme freigesetzt wird, würde dieses Problem umgehen. Für eine derartige schaltbare Vernetzung ist es erforderlich, dass der wasserliefernde Zusatz bei der Verarbeitung, die Tempe-

raturen oberhalb des Polymerschmelzpunktes erfordert, nur wenig bzw. keine Feuchtigkeit abgibt. Im Folgenden müssen dann Wasserabgabe und Vernetzung unter Bedingungen, die eine Formerrhaltung ermöglichen, erfolgen.

Als Grundlage für die Entwicklung einer optimierten silanvernetzbaaren Zusammensetzung sollen im Rahmen dieser Arbeit zudem analytische Methoden gefunden werden, die ein besseres Verständnis des vernetzenden Systems ermöglichen. Fragestellungen wie die Beschaffenheit des unvernetzten Polymeranteils oder die Verteilung von Silangruppen und Katalysator sollten untersucht werden. Darüberhinaus ist es vonnöten eine Untersuchungsmethode für dickere Formkörper hinsichtlich ihrer Tiefenvernetzung zu etablieren.



**Abbildung 3.2** Verschiedene Möglichkeiten die zur Kondensation (A und B) und Vernetzung ( $\text{Si}(\text{OR})_3$ ) benötigten funktionellen Gruppen im Polymer zu verteilen.

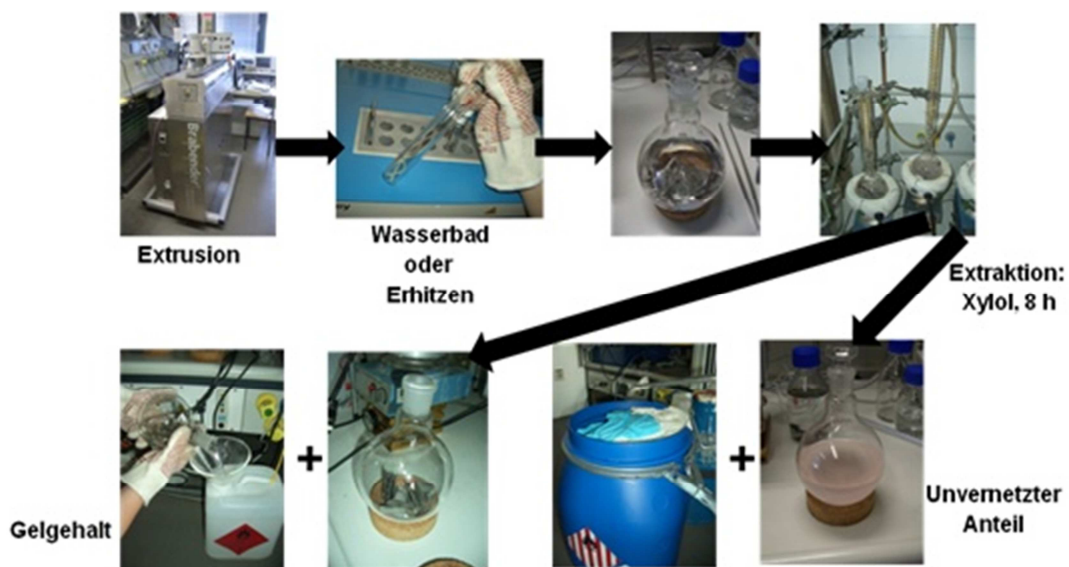
Im Folgenden werden deshalb zunächst die analytischen Untersuchungen an bekannten PE-graft-VTMO Systemen und im Anschluss daran, die Entwicklung neuer, schnell silanvernetzbarer Zusammensetzungen beschrieben.

Im dritten Teil dieser Arbeit soll die Möglichkeit der Charakterisierung von polar modifizierten Polyolefinen mittels Hochtemperatur-Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) getestet werden. Hierbei stehen zunächst mit Maleinsäureanhydrid gepfropfte Polyethylene (PE-graft-MSA) zur Verfügung. Eine Weiterentwicklung dieser neuen analytischen Methode könnte in Kombination mit Hochtemperatur-GPC auch zur Untersuchung silanmodifizierter Polyolefine von Nutzen sein.

## 4 Neue analytische Methoden für silanvernetzte Polyethylene

### 4.1 Untersuchung des unvernetzten Anteils bei der Vernetzung von PE-graft-VTMO

Zur Untersuchung der Silanvernetzung von Polyethylenen wurde zunächst eine Übertragung des industriellen Prozesses auf den Labormaßstab vorgenommen (*Abbildung 4.1*).



**Abbildung 4.1** Aufbau zur Untersuchung der Vernetzung von PE-graft-VTMO im Labormaßstab; Extrusion (Mini-Compounder KETSE 12/36, Brabender®), Vernetzung im Wasserbad oder durch Erhitzen (druckstabile Rohre in Trockentemperiereinheit (Barkey Labotherm mobil S), Extraktion des unvernetzten Anteils mit Xylol (8 h), gravimetrische Bestimmung des Gelgehalts oder Isolierung des unvernetzten Anteils.

In einem Mini-Compounder (Schneckendurchmesser 12 mm, Verhältnis L/D = 36) wurde VTMO - gepropftes Polymer mit den entsprechenden Zusätzen vermischt und in Form von Strängen und Stäbchen verschiedener Dicken extrudiert. Die Vernetzung erfolgte in druckstabilen Röhrchen, die durch eine Trockentemperiereinheit auf die entsprechende Temperatur gebracht wurden. Diese waren je nach Bedarf mit Wasser gefüllt oder nicht. Der Vernetzungsgrad der Proben wurde durch Gelgehaltsbestimmung in Anlehnung an DIN EN 579 untersucht.<sup>[43]</sup> Hierbei wurden die Proben zerkleinert, in feinmaschige VA-Stahlnetze verpackt und der unvernetzte Anteil durch Xylol extrahiert. Durch wiegen der verpackten Proben vor und nach der Extraktion konnte ihr Gelgehalt bestimmt werden. Aus der heißen Xylollösung fällt beim Abkühlen der unvernetzte Anteil aus. Dieser kann durch Zentrifugieren abgetrennt und untersucht werden.

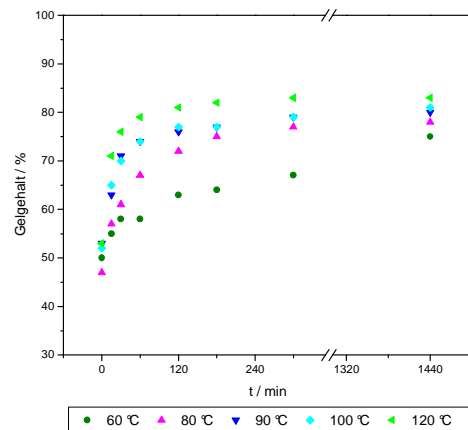
Bei der Silanvernetzung von Polyethylenen können je nach Pfropfungsgrad (1,5 bis 2 Gew% VTMO) der Polymere nur maximale Vernetzungsgrade von 75 bis 90% Gelgehalt erreicht werden. Ein Teil des unvernetzten Materials (10 bis 25%) resultiert hierbei aus der Zugabe eines Katalysatormasterbatches (5%) basierend auf unmodifiziertem PE. Im folgenden Abschnitt wird die Untersuchung des unvernetzten Anteils verschiedener PE-graft-VTMO Materialien beschrieben.

#### 4.1.1 Analytik von PE-graft- VTMO mit 1,7 Gew% VTMO (PEX I)

Es wurde zunächst ein PE-graft-VTMO mit 1,7 Gew% VTMO (PEX I, WACKER CHEMIE AG) basierend auf HDPE (Eltex 4040; INEOS) mit 5 Gew% eines DBTDL (1 Gew%) Masterbatches (MB) compoundingiert und extrudiert. Die so erhaltenen Stränge (d = 2,5 mm) wurden im Wasserbad bei verschiedenen Temperaturen vernetzt. Nach definierten Zeiten wurden Proben entnommen und deren Gelgehalt bestimmt. *Abbildung 4.2* zeigt die so erhaltenen Vernetzungskinetiken bei 60, 80, 90, 100 und 120 °C. Es ist deutlich erkennbar, dass eine Erhöhung der Temperatur die Vernetzung beschleunigt. Auch wird je nach Temperatur ein anderer maximal möglicher Endgelgehalt erreicht. Dies kann sowohl durch den zunehmenden Partialdruck des Wassers mit steigenden Temperaturen, als auch eine bei dieser Temperatur erhöhte Mobilität der Polymerketten erklärt werden. Bei Vernetzungstemperaturen unterhalb des Schmelzpunktes liegt ein Teil des PE noch in kristalliner Form vor. Dadurch sind die gepropften VTMO-Gruppen, die sich in den amorphen Bereichen befinden, physikalisch separiert und in ihrer Mobilität eingeschränkt.<sup>[4]</sup> Mit zunehmenden Vernetzungstemperaturen,

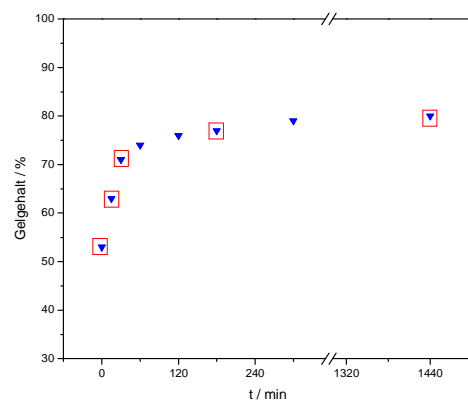


bis in die Nähe des Schmelzpunktes bei ca. 125 °C, wird dieser kristalline Anteil geringer und die Wahrscheinlichkeit, dass sich weitere VTMO-Gruppen finden können steigt. Zudem nehmen bei Erhöhung der Vernetzungstemperatur die Reaktionsgeschwindigkeiten von Hydrolyse und Kondensation zu.



**Abbildung 4.2** Vernetzungskinetik von PEX I mit Katalysator im Wasserbad bei verschiedenen Temperaturen.

Eine Vorvernetzung des Materials im Extruder von etwa 50% Gelgehalt kann ebenfalls für alle Versuche beobachtet werden. Diese entsteht während der Extrusion durch im Polymer vorhandenes und durch oxidative Zersetzung entstehendes Wasser (vgl. Kapitel 2.2.5).<sup>[44, 51]</sup>

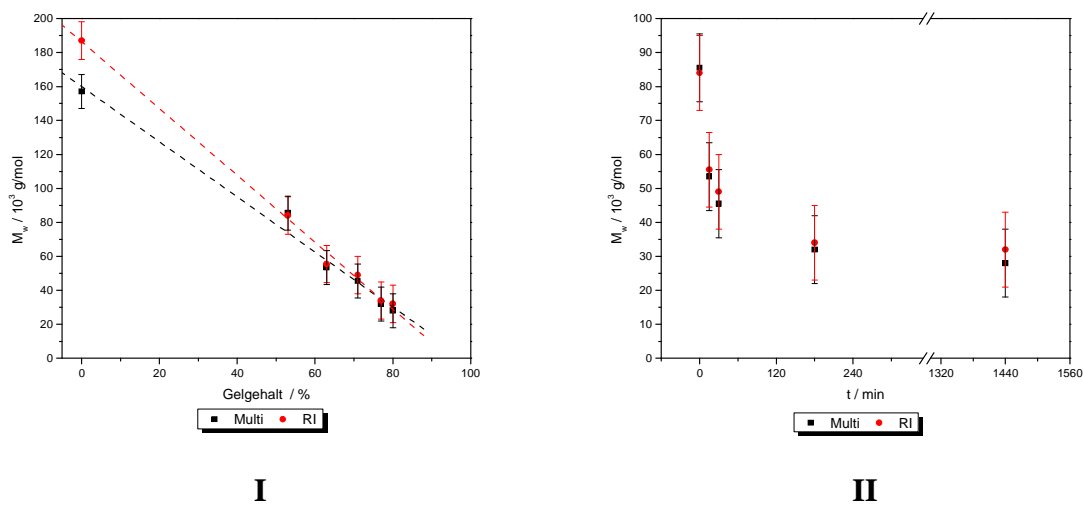


**Abbildung 4.3** Vernetzungskinetik PEX I mit Katalysator im Wasserbad bei 90 °C; Isolierung des unvernetzten Anteils nach den markierten Vernetzungszeiten.

Um den unvernetzten Anteil betrachten zu können, wurde dieser aus Proben der Vernetzung im Wasserbad bei 90 °C nach 0, 15, 30, 180 und 1440 min mit Xylol extrahiert, durch Abküh-

len ausgefällt und abgetrennt (*Abbildung 4.3*). Der getrocknete Rückstand wurde zunächst mittels Hochtemperatur-GPC (HT-GPC) untersucht.

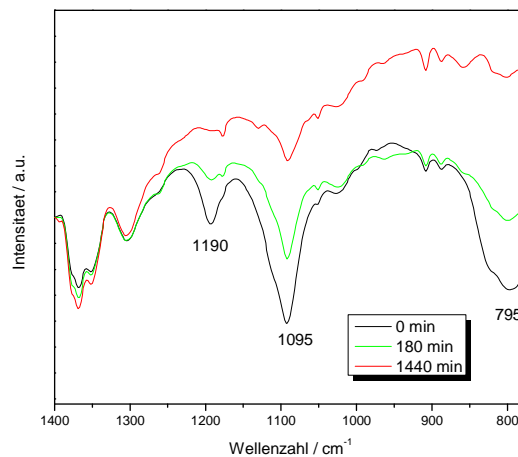
*Abbildung 4.4* zeigt die Ergebnisse der HT-GPC Untersuchungen in Abhängigkeit von Gelgehalt (*I*) und Vernetzungszeit (*II*). Es wurden verschiedene Detektoren zur GPC-Auswertung benutzt, die jedoch ähnliche Ergebnisse lieferten. Durch eine Kombination aus Viskositäts-, Lichtstreuungs- und Brechungsindexdetektoren ist eine absolute Bestimmung des Molekulargewichtes möglich. Im Gegensatz zu dieser "Multi"-Auswertung ist bei der Bestimmung mit Hilfe des RI-Detektors eine Kalibrierung nötig. Diese erfolgte im vorliegenden Fall gegen lineare PE-Standards.



**Abbildung 4.4** HT-GPC Untersuchungen des unvernetzten Anteils von PEX I mit Katalysator nach Vernetzung bei 90 °C im Wasserbad; Auftragung  $M_w$  gegen Gelgehalt (I) und Vernetzungszeit im Wasserbad  $t$  (II).

Die zugehörigen Werte (RI-Auswertung) sind in *Tabelle 4.1* zusammengefasst. Es ist ersichtlich, dass je höher der Gelgehalt, desto geringer die Molmasse des unvernetzten Anteils. Da das Ausgangspolymer vor der Pfropfung bereits eine breite Molmassenverteilung ( $PDI = 4,8$ ) besitzt, liegen einige kürzere Polymerketten im Material vor, die bei der Pfropfung mit VTMO mit geringerer Wahrscheinlichkeit mit vernetzbaren Gruppen versehen werden. Deshalb wurde zunächst durch IR-Spektroskopie untersucht, ob der unvernetzte Anteil noch vernetzbare Gruppen enthält (*Abbildung 4.5*). Diese Ergebnisse wurden durch Elementaranalyse (Orbitalemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma, ICP-OES) auf Silicium unterstützt (*Tabelle 4.2*).

Im IR-Spektrum zeigt das auf PE gepropfte VTMO Banden bei 1190, 1095 und 795  $\text{cm}^{-1}$ . Durch die Hydrolyse verschwinden die Signale bei 1190 und 795  $\text{cm}^{-1}$ . Die Intensität der Bande bei 1095  $\text{cm}^{-1}$  nimmt ab und es bilden sich durch die entstehenden Siloxanbrücken Schultern bei 1120 und 1060  $\text{cm}^{-1}$ . Eine absolute quantitative Auswertung der IR-Messungen ist auf Grund der Überlappung der charakteristischen Banden schwierig.



**Abbildung 4.5** IR Untersuchungen des unvernetzten Anteils von PEX I mit Katalysator nach Vernetzung bei 90 °C im Wasserbad für 180 und 1440 min; Charakteristische Banden des gepropften VTMO: 1190, 1095 und 795  $\text{cm}^{-1}$ .

Die Untersuchungen des unvernetzten Anteils nach 0, 180 und 1440 min zeigen, dass die für Si-OMe Gruppen charakteristischen Schwingungen bei 1190, 1095 und 795  $\text{cm}^{-1}$  mit steigendem Gelgehalt an Intensität abnehmen oder komplett verschwinden (Abbildung 4.5). Nach 180 min bei einem Gelgehalt von 77% ist schon ein deutlich reduziertes Signal im Vergleich zu direkt nach der Extrusion und einem Gelgehalt von 53% im unvernetzten Anteil zu beobachten. Nach 24 h sind diese Signale fast nicht mehr zu sehen. Ebenfalls ist im Rückstand ersichtlich, dass keine Siloxanverknüpfungen zwischen zwei Si-Gruppen, die in Form von Schultern des Signals bei 1095  $\text{cm}^{-1}$  sichtbar wären, vorliegen. Eine IR-Untersuchung bezüglich Silanolgruppen (3690  $\text{cm}^{-1}$ ) war ebenfalls negativ. Daraus konnte für die Elementaranalyse geschlossen werden, dass der gesamte gefundene Si-Gehalt aus gepropften VTMO-Gruppen besteht.

Durch Bestimmung des Si-Anteils der Polymere vor der Vernetzung wurde der VTMO-Gehalt bestimmt und die Anzahl der reaktiven Gruppen pro Molekül berechnet. Während im Material vor der Verarbeitung und Vernetzung im Schnitt noch drei VTMO-Gruppen pro

Molekül vorliegen, trägt nach der Verarbeitung im Extruder (53% Gelgehalt) jedes Molekül des unvernetzten Anteils nur noch eine vernetzbare Si-Funktionalität. Mit steigendem Gelgehalt nimmt die durchschnittliche Anzahl der VTMO Gruppen pro Molekül weiter ab, bis zu einem Wert  $< 0,1$  bei 80% Gelgehalt nach 24 h.

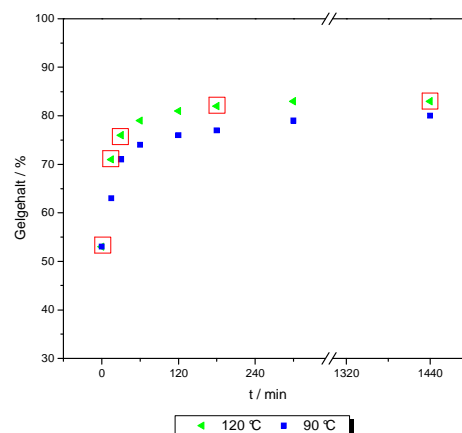
**Tabelle 4.1** Charakterisierung des unvernetzten Anteils von PEX I mit Katalysator nach Vernetzung bei 90 °C im Wasserbad.

Polymer	$M_n$ / g/mol <sup>(a)</sup>	$M_w$ / g/mol <sup>(a)</sup>	PDI <sup>(a)</sup>	Gelgehalt / % <sup>(b)</sup>	VTMO	Reaktive VTMO
					Gehalt / % <sup>(c)</sup>	Gruppen pro Molekül ( $M_n$ ) <sup>(d)</sup>
HDPE	26000	94000	3,7	0	0	0
PEX	26000	187000	6,5	0	1,70	3,0
PEX 90-0 min (0)	17500	84000	4,8	53	0,84	1,0
PEX 90-15 min (1)	13500	55500	4,2	63	0,79	0,7
PEX 90-30 min (2)	13000	49000	3,7	71	0,58	0,5
PEX 90-180 min (4)	11500	34000	3,1	77	0,26	0,2
PEX 90-1440 min (5)	9500	32000	3,4	80	0,11	$< 0,1$

<sup>(a)</sup> HT-GPC: TCB, 160 °C, RI- und Multidetektion; <sup>(b)</sup> Gelgehalt: Xylol, 8 h, 144 °C

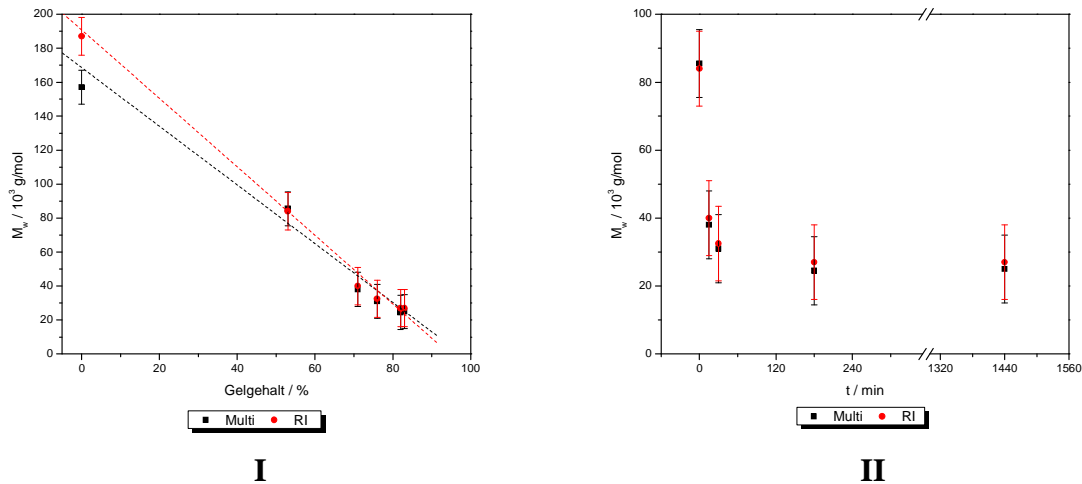
<sup>(c)</sup> VTMO-Gehalt: Si-Bestimmung durch ICP-OES; <sup>(d)</sup> Berechnung über VTMO-Gehalt bezogen auf  $M_n$

Zum Vergleich wurde ebenfalls der unvernetzte Anteil einiger Proben aus der Vernetzung im Wasserbad bei 120 °C untersucht.



**Abbildung 4.6** Vernetzungskinetik PEX I mit Katalysator im Wasserbad bei 90 und 120 °C; Isolierung des unvernetzten Anteils nach den markierten Vernetzungszeiten.

Aus der Kinetik ist ersichtlich, dass, wie bereits vorangestellt erläutert wurde, der Gelgehalt bei 120 °C schneller ansteigt als bei 90 °C (Abbildung 4.6). Schon nach etwa 30 min scheint bei einer Vernetzungstemperatur von 120 °C ein maximaler Gelgehalt erreicht zu sein.

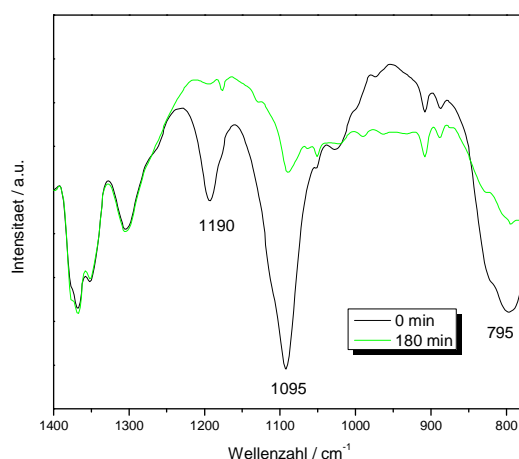


**Abbildung 4.7** HT-GPC Untersuchungen des unvernetzten Anteils von PEX I mit Katalysator nach Vernetzung bei 120 °C im Wasserbad; Auftragung  $M_w$  gegen Gelgehalt (I) und Vernetzungszeit im Wasserbad  $t$  (II).

Die Bestimmungen des Molekulargewichtes des unvernetzten Anteils zeigten, dass dieses ab diesem Vernetzungsgrad ebenfalls kaum noch abnimmt. Im Allgemeinen konnten die gleichen Trends des Molekulargewichtes im unvernetzten Rückstand beobachtet werden, die auch die Untersuchungen der Vernetzung bei 90 °C gezeigt haben (Abbildung 4.7).

Mittels IR-Spektroskopie und Elementaranalyse kann zusätzlich untersucht werden, ob sich der Si-Gehalt im Rückstand weiter verändert, obwohl der Gelgehalt sich kaum noch erhöht.

Die IR-Untersuchungen zeigten, dass nach 3 h Vernetzungszeit, bei einem Gelgehalt von 82%, kaum Si-OMe Gruppen mehr beobachtet werden können. Durch Elementaranalyse zeigte sich, dass auch nachdem der scheinbar maximale Gelgehalt nach 30 min erreicht ist, der Si-Gehalt im unvernetzten Anteil noch abnimmt (Tabelle 4.2). Dies könnte durch Anlagerung kleiner Moleküle an das Gel erfolgen, die jedoch zu keiner weiteren Vernetzung führt. Ähnliches konnten *Palmlöf* et al. auch für PE-co-VTMO beobachten.<sup>[45]</sup>



**Abbildung 4.8** IR Untersuchungen des unvernetzten Anteils von PEX I mit Katalysator nach Vernetzung bei 120 °C im Wasserbad für 180 und 1440 min; Charakteristische Banden des gepfropften VTMO: 1190, 1095 und 795  $\text{cm}^{-1}$ .

Nach 24 h (Gelgehalt 83%) ist kein Silicium mehr nachweisbar. Dies bedeutet, dass neben den 5% unvernetzbaarem Material des Katalysatormasterbatches auch noch PE vorliegt, das nicht erfolgreich mit VTMO-Gruppen gepfropft wurde.

**Tabelle 4.2** Charakterisierung des unvernetzten Anteils von PEX I mit Katalysator nach Vernetzung bei 120 °C im Wasserbad.

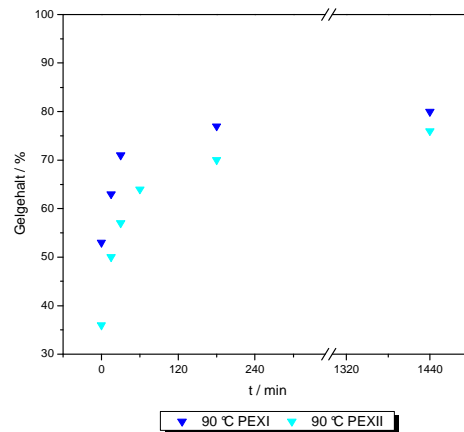
Polymer	$M_n$ / g/mol <sup>(a)</sup>	$M_w$ / g/mol <sup>(a)</sup>	PDI <sup>(a)</sup>	Gelgehalt / % <sup>(b)</sup>	VTMO Gehalt / % <sup>(c)</sup>	Reaktive VTMO
						Gruppen pro Molekül ( $M_n$ ) <sup>(d)</sup>
HDPE	26000	94000	3,7	0	0	0
PEX	26000	187000	6,5	0	1,70	3,0
PEX 120-0 min (0)	17500	84000	4,8	53	0,84	1,0
PEX 120-15 min (1)	13500	40000	3,0	71	0,53	0,5
PEX 120-30 min (2)	12000	32500	2,8	76	0,32	0,3
PEX 120-180 min (4)	10000	27000	2,7	82	0,16	0,1
PEX 120-1440 min (5)	10000	27000	2,8	83	0	0

<sup>(a)</sup> HT-GPC: TCB, 160 °C, RI- und Multidetektion; <sup>(b)</sup> Gelgehalt: Xylol, 8 h, 144 °C

<sup>(c)</sup> VTMO-Gehalt: Si-Bestimmung durch ICP-OES; <sup>(d)</sup> Berechnung über VTMO-Gehalt bezogen auf  $M_n$

#### 4.1.2 Analytik von PE-graft- VTMO mit 1,1 Gew% VTMO (PEX II) und Vergleich mit PEX I

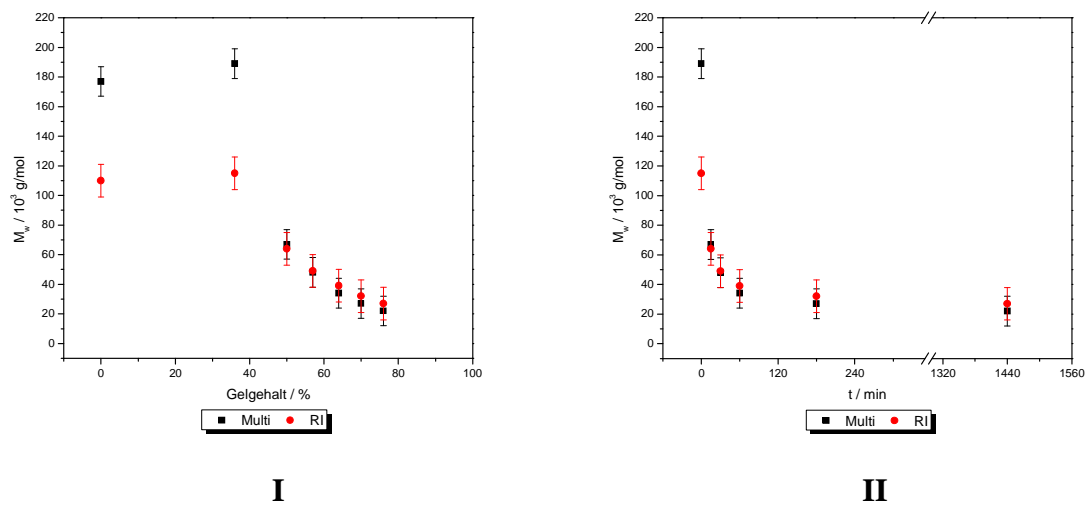
Analog wurde auch ein kommerziell erhältliches silanvernetzbares Polyethylen untersucht. Dabei stand ein, auf HDPE basierendes Produkt, mit 1,1 Gew% gepfropftem VTMO zur Verfügung (PEX II). Dieses wird ähnlich hergestellt wie das zuvor untersuchte PE-graft-VTMO, jedoch in viel größeren Mengen und dafür ausgelegten Extrudern. Dadurch ist es einheitlicher gepfropft und liefert sehr gut reproduzierbare Ergebnisse.



**Abbildung 4.9** Vernetzungskinetiken PEX I und PEX II mit Katalysator im Wasserbad bei 90 °C; Isolierung des unvernetzten Anteils nach den markierten Vernetzungszeiten.

Es konnte beobachtet werden, dass durch die geringere Silanbeladung des PEs, dieses während der Extrusion eine geringere Vorvernetzung (36% statt 53% Gelgehalt) aufweist. Ausgehend von diesem Gelgehalt vernetzt das kommerzielle Material allerdings etwas schneller, als das mit höherem VTMO Anteil. Der Gelgehalt ist hier nach 15 min um 14% gestiegen, während ausgehend von der höheren Vorvernetzung im PEX I in dieser Zeit nur eine Erhöhung des vernetzten Anteils um 10% erfolgt. Der maximal mögliche Gelgehalt ist allerdings etwas niedriger, als bei dem zuvor untersuchten Material (*Abbildung 4.9*).

Analog den zuvor durchgeführten Untersuchungen wird wieder der unvernetzte Anteil nach bestimmten Vernetzungszeiten bei 90 °C und 120 °C im Wasserbad isoliert. Mittels HT-GPC wurden  $M_n$ ,  $M_w$  und PDI ermittelt.



**Abbildung 4.10** HT-GPC Untersuchungen des unvernetzten Anteils von PEX II mit Katalysator nach Vernetzung bei 90 °C im Wasserbad; Auftragung  $M_w$  gegen Gelgehalt (I) und Vernetzungszeit im Wasserbad  $t$  (II).

Abbildung 4.10 zeigt den Verlauf des Gewichtsmittels der Molmasse in Abhängigkeit von der Vernetzungszeit (I) und dem Gelgehalt (II) nach einer Lagerung im Wasserbad bei 90 °C.

Der Verlauf des Gewichtsmittels der molaren Masse des unvernetzten Anteils des PEX II zeigt einen deutlichen Unterschied zum höher gepropften Material PEX I. So steigt  $M_w$  im Vergleich zum unvernetzten Material, durch die Vorvernetzung im Extruder auf 36% Gelgehalt zunächst an (Abbildung 4.10 I). Das Vergleichsmaterial PEX I zeigt bereits während der Extrusion eine Vorvernetzung von 53% und ein deutlich erniedrigtes  $M_w$  im unvernetzten Anteil (Tabelle 4.2). Ab einem Gelgehalt von 50% durch Vernetzung im Wasserbad nach 15 min zeigt sich, wie bei PEX I, eine rapide Abnahme von  $M_w$  mit steigendem Gelgehalt. Dieses Verhalten wurde auch von *Palmlöf* et al. für PE-co-VTMO gefunden.<sup>[51]</sup> Bei Gelgehalten bis 40% steigt das Molgewicht des unvernetzten Anteils zunächst an und nimmt darüber rapide ab. Zu Beginn der Vernetzung werden Ketten an einzelnen Stellen linear zusammengelagert, bilden jedoch noch kein Netzwerk. Bei fortschreitender Vernetzung werden bevorzugt diese in das Netzwerk eingebunden und kleinere Moleküle verbleiben.

Aus Abbildung 4.10 wird auch ersichtlich, dass im höheren Molmassenbereich eine deutliche Abweichung zwischen den beiden Detektionsarten bei der HT-GPC auftritt. Die Molmassen der absoluten Auswertung mit einer Detektorkombination aus Brechungsindex, Viskosität und Lichtstreuung liefert deutlich höhere Werte als die Bestimmung durch einen Brechungsindexdetektor der gegen PE-Standards kalibriert wurde. Im kleineren Molmassenbereich treten



diese Diskrepanzen kaum noch auf. Dies kann seine Ursache darin haben, dass im Fall der hohen Molmassen auch breite Molmassenverteilungen vorliegen. Da die Lichtstreuungsdetektoren umso besser ansprechen, je höher die Molmasse ist, werden im Fall breiter Verteilungen die Signale in Richtung hohen Molmassen verschoben und verfälschen die Auswertung. Hier sollten also die Ergebnisse des Brechungsindexdetektors näher an den wirklich vorliegenden Werten liegen. Auch die Breite der Molmassenverteilung, ausgedrückt durch den PDI, ist im unvernetzten Anteil nach der Extrusion deutlich höher als im Ausgangsmaterial, was bei PEX I nicht der Fall ist (*Tabelle 4.3* und *Tabelle 4.2*). Im Lauf der Vernetzung sinkt der PDI dann von 5,7 auf Werte um 2,8.

**Tabelle 4.3** Charakterisierung des unvernetzten Anteils von PEX II mit Katalysator nach Vernetzung bei 90 °C im Wasserbad.

Polymer	$M_n$ / g/mol <sup>(a)</sup>	$M_w$ / g/mol <sup>(a)</sup>	PDI <sup>(a)</sup>	Gelgehalt / % <sup>(b)</sup>	VTMO	Reaktive VTMO
					Gehalt / % <sup>(c)</sup>	Gruppen pro Molekül ( $M_n$ ) <sup>(d)</sup>
HDPE	26000	94000	4,8	0	0	0
PEX II	27000	110000	4,0	0	1,10	2,0
PEX II 90-0 min (0)	20000	115000	5,7	36	0,68	0,9
PEX II 90-15 min (1)	17000	64000	3,8	50	0,42	0,5
PEX II 90-30 min (2)	17000	49000	2,9	57	0,42	0,5
PEX II 90-60 min (3)	14000	39000	2,7	64	0,37	0,4
PEX II 90-180 min (4)	12000	32000	2,7	70	0,26	0,2
PEX II 90-1440 min (5)	10000	27000	2,5	76	0,16	< 0,1

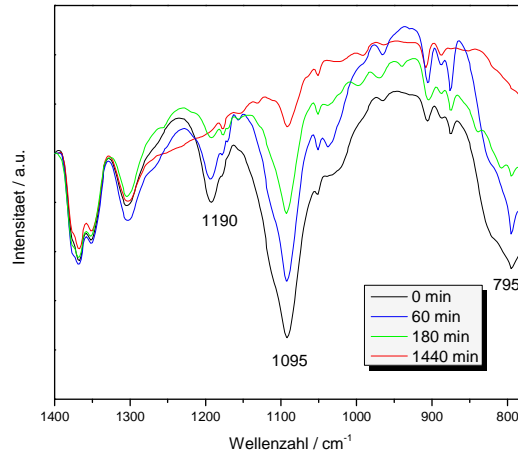
<sup>(a)</sup> HT-GPC: TCB, 160 °C, RI- und Multidetektion; <sup>(b)</sup> Gelgehalt: Xylol, 8 h, 144 °C

<sup>(c)</sup> VTMO-Gehalt: Si-Bestimmung durch ICP-OES; <sup>(d)</sup> Berechnung über VTMO-Gehalt bezogen auf  $M_n$

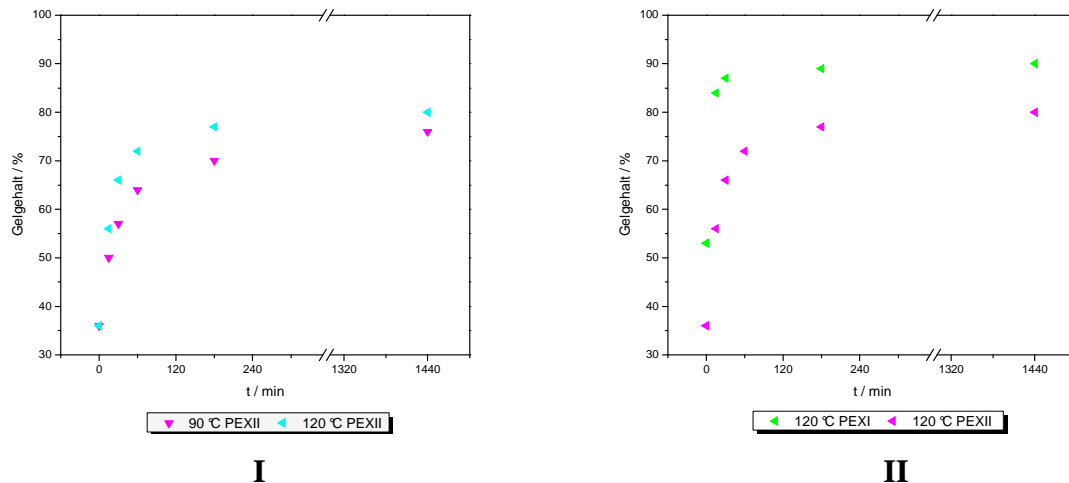
Die Bestimmungen des VTMO-Gehalts durch Si-ICP-OES zeigen, dass im Ausgangsmaterial im Schnitt zwei vernetzbare Gruppen pro Polymermolekül vorliegen (*Tabelle 4.3*). Der unvernetzte Anteil weist direkt nach der Extrusion durchschnittlich noch etwa eine funktionelle Gruppe auf. Dies ist vergleichbar mit dem Verhalten Materials PEX I (*Tabelle 4.2*). Mit zunehmendem Gelgehalt durch Vernetzung im Wasserbad nehmen auch die verbleibenden VTMO-Funktionalitäten rasch ab. Nach 3 h Vernetzungszeit liegen kaum noch funktionelle Gruppen vor und nach 24 h geht der Anteil gegen null.

Auch IR-spektroskopische Untersuchungen des unvernetzten Rückstandes zeigten bei diesem Material, dass nach 3 h Vernetzung im Wasserbad bei 90 °C und einem Gelgehalt von 70%,

noch wenige Si-OMe Gruppen vorhanden sind. Nach 24 h und einem Gelgehalt von 76% ist das entsprechende Signal hingegen weitestgehend verschwunden.



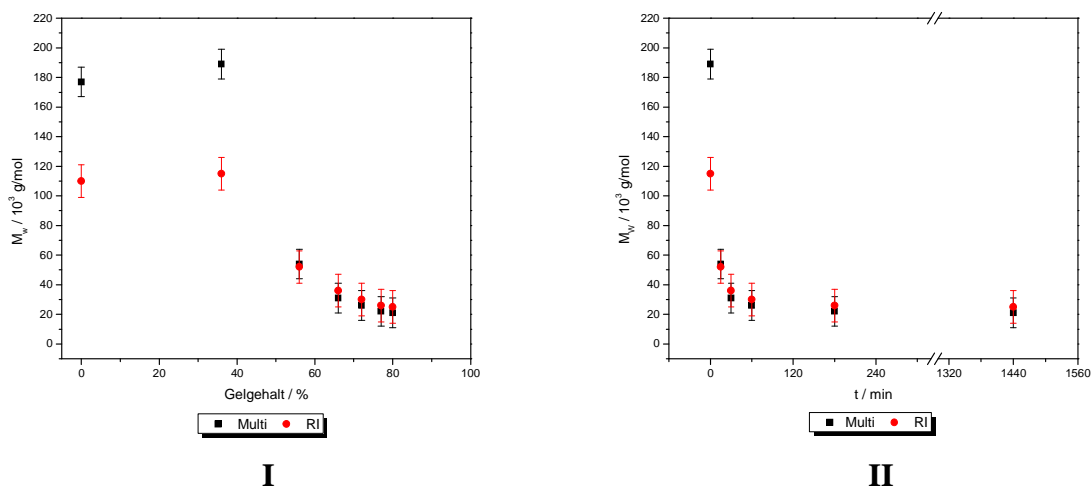
**Abbildung 4.11** IR Untersuchungen des unvernetzten Anteils von PEX II mit Katalysator nach Vernetzung bei 90 °C im Wasserbad für 180 und 1440 min; Charakteristische Banden des gepfropften VTMO: 1190, 1095 und 795 cm<sup>-1</sup>.



**Abbildung 4.12** Vernetzungskinetiken PEX I und PEX II mit Katalysator im Wasserbad bei 90 und 120 °C; Isolierung des unvernetzten Anteils nach den markierten Vernetzungszeiten.

Wird das kommerzielle Material im Wasserbad bei 120 °C gelagert, zeigt sich wieder eine Beschleunigung der Vernetzung und eine leichte Erhöhung des Endgelgehalts nach 24 h von 76% auf 80% (Abbildung 4.12 D). Im Vergleich zur Vernetzung des Testmaterials mit 1,7 Gew% gepfropftem VTMO bei 120 °C steigt der Gelgehalt erneut in den ersten 15 min

schneller an. Der maximal mögliche Gelgehalt liegt auf Grund der geringeren VTMO-Pfropfung, allerdings deutlich niedriger (Abbildung 4.12 II).



**Abbildung 4.13** HT-GPC Untersuchungen des unvernetzten Anteils von PEX II mit Katalysator nach Vernetzung bei 120 °C im Wasserbad; Auftragung  $M_w$  gegen Gelgehalt (I) und Vernetzungszeit im Wasserbad  $t$  (II).

Der Verlauf von  $M_w$  mit steigendem Gelgehalt und der Zeit ist ähnlich dem der Vernetzung im Wasserbad bei 90 °C (Abbildung 4.13 und Abbildung 4.10).

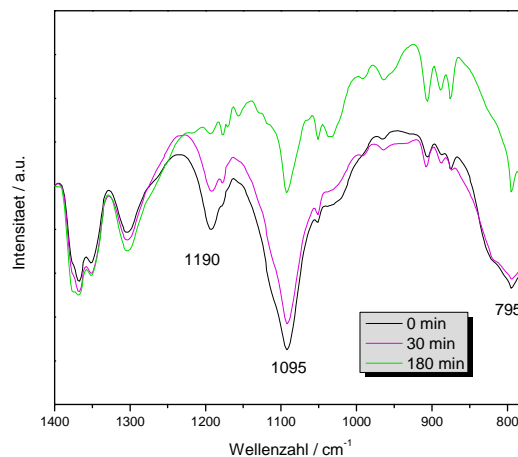
**Tabelle 4.4** Charakterisierung des unvernetzten Anteils von PEX II mit Katalysator nach Vernetzung bei 120 °C im Wasserbad.

Polymer	$M_n$ / g/mol <sup>(a)</sup>	$M_w$ / g/mol <sup>(a)</sup>	PDI <sup>(b)</sup>	Gelgehalt / % <sup>(c)</sup>	VTMO	Reaktive VTMO
					Gehalt / % <sup>(d)</sup>	Gruppen pro Molekül ( $M_n$ ) <sup>(e)</sup>
HDPE	26000	94000	3,7	0	0	0
PEX II	27000	110000	4,0	0	1,10	2,0
PEX II 120-0 min (0)	20000	115000	3,8	36	0,68	0,9
PEX II 120-15 min (1)	14000	52000	3,8	56	0,58	0,6
PEX II 120-30 min (2)	13000	36000	2,9	66	0,32	0,3
PEX II 120-60 min (3)	11000	30000	2,9	72	0,16	0,1
PEX II 120-180 min (4)	9000	26000	2,8	77	0,11	< 0,1
PEX II 120-1440 min (5)	9000	25000	2,9	80	0,05	< 0,1

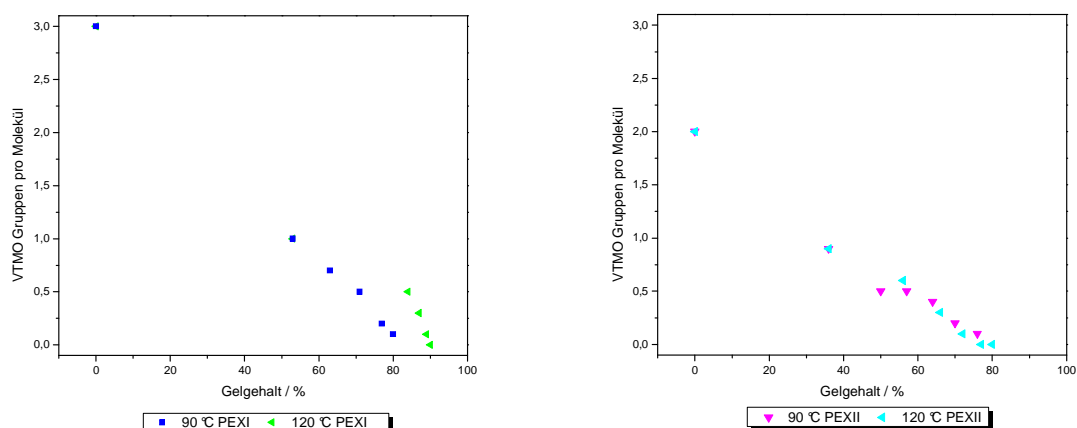
<sup>(a)</sup> HT-GPC: TCB, 160 °C, RI- und Multidetektion; <sup>(b)</sup> Gelgehalt: Xylol, 8 h, 144 °C

<sup>(c)</sup> VTMO-Gehalt: Si-Bestimmung durch ICP-OES; <sup>(d)</sup> Berechnung über VTMO-Gehalt bezogen auf  $M_n$

Der mittels Si-ICP-OES ermittelte VTMO-Anteil nimmt, wie auch im Wasserbad bei 90 °C, mit zunehmender Vernetzung deutlich ab. Nach 3 h im Wasser bei 120 °C und einem Gelgehalt von 77% liegen nahezu keine vernetzbaren VTMO-Gruppen mehr im unvernetzten Anteil vor (Tabelle 4.4). Neben den 5% unvernetztem Material aus dem Katalysatormasterbatch liegt also noch HDPE vor, das nicht mit VTMO gepfropft wurde. Auch durch IR-Spektroskopie konnte nach 3 h Vernetzung nahezu kein VTMO mehr detektiert werden (Abbildung 4.14).



**Abbildung 4.14** IR Untersuchungen des unvernetzten Anteils von PEX II mit Katalysator nach Vernetzung bei 120 °C im Wasserbad für 180 und 1440 min; Charakteristische Banden des gepfropften VTMO: 1190, 1095 und 795  $\text{cm}^{-1}$ .



**Abbildung 4.15** VTMO-Gruppen pro Polymerelementaratom im unvernetzten Anteil von PEX I (I) und PEX II (II) mit Katalysator nach Vernetzung bei 90 und 120 °C im Wasserbad; Bestimmung der VTMO-Gruppen pro Molekül PEX über Elementaranalyse (Si-ICP-OES) bezogen auf  $M_n$  (HT-GPC).

Abbildung 4.15 zeigt die Abnahme der VTMO-Gruppen pro Polymermolekül im löslichen Anteil von PEX I und PEX II mit zunehmendem Gelgehalt für die Vernetzung im Wasserbad bei 90 °C und 120 °C. Dabei zeigt sich für PEX I im Bereich hoher Gelgehalte ein größerer Unterschied zwischen der Vernetzung bei 90 und 120 °C als bei PEX II. Bei beiden Materialien kann bei der maximalen Vernetzung bei 120 °C ein unvernetzter Rückstand gefunden werden, in dem mittels ICP-OES kein Si mehr nachgewiesen werden kann.

Zusätzlich wurde auch der Si-Anteil in den abgetrennten vernetzten Anteilen und einigen Gesamtproben mittels ICP-OES bestimmt. Im Fall des mit 1,7 Gew% VTMO gepfropften PE liegt der Si-Gehalt im vernetzten Rückstand bei 0,4 Gew%. Dies entspricht, unter der Annahme, dass alles Si als VTMO vorliegt einer Beladung mit 2,1 Gew%. Allerdings macht diese Annahme wenig Sinn, da der Hauptanteil der Si-Funktionalitäten durch Siloxanbrücken miteinander verbunden ist. In den Gesamtproben finden sich 0,3 Gew% Si, das entspräche 1,6 Gew% VTMO.

Für das kommerziell erhältliche PEX II mit 1,1 Gew% VTMO im Ausgangsmaterial wird im vernetzten Anteil ein Si-Gehalt von 0,3 Gew% (1,6 Gew% VTMO) und in den Gesamtproben nach der Vernetzung von 0,2 Gew% (1,05 Gew% VTMO) gefunden. Auch wenn die Annahme, dass Si ausschließlich als VTMO vorliegt falsch ist, wird dennoch klar, dass der Si-Gehalt im vernetzten Anteil höher liegt als in der Gesamtprobe. Dies weist ebenfalls darauf hin, dass ein Teil des extrahierten, unvernetzten Materials keine Si-Gruppen trägt.

Mittels HT-GCP, IR und Elementaranalyse konnten umfassende Erkenntnisse zur Limitierung des Gelgehalts bei der Vernetzung von PEX I und PEX II gewonnen werden. Mit zunehmendem Gelgehalt des Gesamtmaterials nimmt die Molmasse und der PDI des unvernetzten Anteils ab, da größere Polymerketten bevorzugt mit vernetzbaren Gruppen gepfropft und somit leichter in das Netzwerk eingebaut werden. Allerdings kann bei Gelgehalten bis zu 40% eine Zunahme von  $M_w$  beobachtet werden, die durch lineare Zusammenlagerung von größeren Molekülen entsteht, bevor diese an das Gel angelagert werden. Bei hohen Gelgehalten besteht der unvernetzte Teil relativ einheitlich aus kleineren Molekülen, die wenige oder keine VTMO-Gruppen tragen. Ist der Endgelgehalt erreicht, sinkt  $M_w$  im löslichen Anteil nicht mehr, jedoch kann eine Abnahme des Si-Gehalts bis hin zur Nachweisgrenze beobachtet werden. Der Anteil der noch verbleibenden Moleküle, der eine vernetzbare Gruppe trägt, wird noch an das Netzwerk angelagert, was aber zu keiner weiteren Gelbildung führt. Nach langen Vernetzungszeiten bleibt ein unvernetzbarer Rückstand als löslicher Anteil zurück, der keine vernetzbaren Gruppen trägt.

### 4.1.3 Untersuchungen zur Verteilung des Zinnkatalysators in PE-graft-VTMO

Eine weitere offene Frage stellt die Beweglichkeit des Zinnkatalysators im Polymerverbund dar. Werden in einem HDPEX mit 1,7 Gew% gepfropftem VTMO 5 Gew% eines DBTDL-Masterbatches (1 Gew% Katalysator) eingesetzt, so liegt DBTDL in einem Verhältnis von 1:140 ( $n(\text{DBTDL}) : n(\text{VTMO})$ ) vor. Geht man davon aus, dass pro VTMO-Gruppe zwei Hydrolyse- und Kondensationsschritte erfolgen, so katalysiert jedes Katalysatormolekül etwa 280 mal Hydrolyse und Kondensation. Dazu muss es 140 verschiedene VTMO-Gruppen erreichen können.

Mittels ICP-OES wurde im Rahmen dieser Arbeit auch der Zinn-Gehalt in den einzelnen Bestandteilen einer vernetzten Probe (Gesamtprobe, vernetzter und unvernetzter Anteil) bestimmt. Zusätzlich wurde untersucht, ob sich im zur Vernetzung verwendeten Wasser oder dem nach der Gelgehaltsbestimmung anfallenden Xylol (nach Isolierung des unvernetzten Anteils) Zinn befindet.

**Tabelle 4.5** Sn-Gehalt in den verschiedenen Bestandteilen von PEX II mit 5 Gew% Katalysatormasterbatch (1 Gew% DBTDL auf HDPE); Vernetzung bei 90 und 120 °C im Wasserbad.

Probe PEX II	Sn-Gehalt	Sn-Gehalt	Sn-Gehalt
	vernetzter Anteil / µg/g <sup>(a)</sup>	unvernetzter Anteil / µg/g <sup>(a)</sup>	Gesamtprobe/ µg/g <sup>(a)</sup>
90-0 min	100	13	100
90-15 min	126	6	-
90-30 min	135	10	-
90-60 min	130	5	-
90-180 min	122	2	97
90-1440 min	114	< 1	-
120-15 min	133	11	-
120-30 min	126	4	-
120-60 min	106	1	-
120-180 min	100	1	98
120-1440 min	100	1	-

<sup>(a)</sup> Sn-Gehalt: ICP-OES

Werden 5 Gew% eines 1%igen DBTDL-Masterbatches zur Vernetzung von PEX I oder PEX II eingesetzt, so sollten etwa 100 µg Zinn pro Gramm Polymer vorliegen. Dies konnte für PEX I Proben mittels ICP-OES auch bestätigt werden (*Tabelle 4.5*). Der Hauptanteil des Katalysators befindet sich im vernetzten Anteil. Lediglich nach 15 bis 30 min Vernetzungszeit in Wasser können noch leicht höhere Sn-Werte im unvernetzten Rückstand gefunden werden. Auffällig ist allerdings auch, dass im vernetzten Anteil manchmal deutlich mehr als 100 µg/g gefunden werden. Dies deutet auf eine teilweise inhomogene Verteilung des Katalysators im Polymer hin.

In PEX II konnten nach 3 h Vernetzung im Wasserbad insgesamt nur etwa 90 µg/g Zinn gefunden werden. Auch dies deutet auf Inhomogenität hin. Die Untersuchungen des Wassers nach der Vernetzung, sowie des Xylols nach der Extraktion zeigen kaum Sn-Gehalt (*Tabelle 4.6*).

**Tabelle 4.6** Sn-Gehalt in den verschiedenen Bestandteilen von PEX I und PEX II mit 5 Gew% Katalysatormasterbatch (1 Gew% DBTDL auf HDPE); Vernetzung bei 90 und 120 °C im Wasserbad.

Probe	Sn-Gehalt	Sn-Gehalt	Sn-Gehalt	Sn-Gehalt
	vernetzter Anteil / µg/g <sup>(a)</sup>	unvernetzter Anteil / µg/g <sup>(a)</sup>	Xylol / µg/g <sup>(a)</sup>	Wasser / µg/g <sup>(a)</sup>
PEX I 90-180 min	83	6	< 1	< 1
PEX I 120-180 min	85	6	< 1	< 1
PEX II 90-0 min	100	13	-	-
PEX II 90-180 min	122	2	< 1	< 1
PEX II 120-180 min	100	1	< 1	< 1

<sup>(a)</sup> Sn-Gehalt: ICP-OES

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Zinnkatalysator sich im vernetzten Anteil, in den Regionen der VTMO-Gruppen aufhält. Von dort kann er weder durch Xylol, noch durch Wasser entfernt werden. Dies könnte ein Hinweis auf eine Bindung des Katalysators an die VTMO-Gruppen sein. *Van der Weij* hat die Reaktion der durch partielle Hydrolyse von DBTDL gebildeten Organozinnhydroxide mit den Alkoxysilanen zu Organozinn-silanolaten vermutet.<sup>[52]</sup> Diese können dann Sn-O-Si Bindungen ausbilden (*Schema 2.13*). Diese Vermutung würde erklären, warum sich der Katalysator hauptsächlich im vernetzten Anteil befindet. Da er sich in der Nähe der VTMO-Gruppen, also in den amorphen Bereichen aufhält,

können theoretisch alle, nicht durch kristalline Bereiche separierten, Alkoxygruppen von einem Katalysatormolekül erreicht werden. Dies lässt vermuten, dass sich viele polare VTMO-Gruppen in amorphen Regionen zusammen finden und vororganisieren. Detailliert kann diese Vermutung jedoch erst durch strukturelle Analytik untersucht werden.

## 4.2 Strukturbestimmung von PE-graft-VTMO Proben

Eine wichtige Rolle bei der Pfropfung und Vernetzung von Polyolefinen spielt die Mikrostruktur. Struktur, Kristallinität und Morphologie von, mittels Peroxiden chemisch vernetztem LDPE sind analytisch im Detail untersucht.<sup>[94-97]</sup>

Wong et al. haben den Einfluss der molekularen Struktur von LLDE, LDPE und HDPE auf Pfropfung und Vernetzung untersucht (*Kapitel 2.2.1*).<sup>[26]</sup> Besonders bei der Vernetzung spielt die Struktur eine entscheidende Rolle, da sie den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Diffusion des Wassers in das Polymer, sowie die Verteilung und Mobilität der Silangruppen im Polymer kontrolliert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss der Mikrostruktur von HDPE mit Hilfe von dynamischer Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) und Transmissionselektronen- (TEM), sowie Rasterkraftmikroskopie (AFM) näher betrachtet.

Bei der DSC wird der Wärmestrom in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Treten Veränderungen in der Probe, wie zum Beispiel Phasenübergänge, auf, verändert sich der Wärmestrom und es wird ein entsprechendes Signal sichtbar. Im Fall eines Schmelzvorgangs kann durch Integration der Fläche des auftretenden Peaks und eine Kalibrierung des Gerätes auf eine Eichsubstanz bekannter Schmelzenthalpie (z. B. Indium),  $\Delta H_m$  bestimmt werden. So wird durch Vergleich mit der Standardschmelzenthalpie für den entsprechenden Stoff (Annahme 100% kristallines Material) der kristalline Anteil im Material berechnet.

Die Standardschmelzenthalpie für PE liegt bei  $280 \text{ J/cm}^3$ .<sup>[98]</sup> Bei einer Dichte von für das HDPE von  $0,944 \text{ g/cm}^3$  entspricht dies  $296,6 \text{ J/g}$ , bei  $0,920 \text{ g/cm}^3$  für LDPE  $304,4 \text{ J/g}$ .

Der kristalline Anteil von LDPE, HDPE Eltex A4040, sowie die beiden in dieser Arbeit untersuchten PE-graft-VTMO Materialien (PEX I und PEX II) in ihrer ursprünglichen Form und teilvernetzt nach der Extrusion, wurde bei einer Heizrate von  $10 \text{ K/min}$  bestimmt (*Tabelle 4.7*). Es wurde jeweils die zweite Heizkurve ausgewertet.



**Tabelle 4.7** Kristalliner Anteil von LDPE, HDPE, PEX I und PEX II (mit und ohne Katalysator).

Probe	Kristalliner Anteil / % <sup>(a)</sup>
LDPE	17
HDPE Eltex	53
PEX I	44
PEX II	48
PEX I 90-0	43
PEX II 90-0	45

<sup>(a)</sup> DSC (0 bis 250 °C, Heizrate: 10 K/min, HDPE: 296,6 J/g, LDPE: 304,4 J/g, Schmelzpunkte: HDPE: ca. 125 °C, LDPE: ca. 80 °C, Auswertung 2. Heizkurve

Für LDPE liegt der kristalline Anteil bei 17%, für HDPE bei 53%. Alle PE-graft-VTMO Materialien weisen eine Kristallinität von etwa 45%. *Turcsányi* et al. konnten ebenfalls durch DSC-Untersuchungen zeigen, dass die Kristallinität eines linearen PE mit hoher Dichte mit zunehmender VTMO-Pfropfung abnimmt.<sup>[4]</sup> Dabei sinkt die Kristallinität für kleine Pfropfgrade besonders schnell. *Shieh* et al. haben durch Polarisationsmikroskopie (POM) gezeigt, dass die radikalische Pfropfung von VTMO auf LDPE zu einer Verkleinerung der Spherulite und zu Unordnung in der Spherulitstruktur führt.<sup>[40]</sup> Die gepfropften polaren Gruppen stören also die Bildung von großen kristallinen Anteilen beim Abkühlen aus der Schmelze und führen zu strukturellen Irregularitäten.

Ebenfalls wurde die Verteilung der Kristallinität auf die vernetzten bzw. unernetzten Anteile verschieden stark vernetzter PEX I und PEX II Proben untersucht (*Tabelle 4.8*). Für PEX I wurden die, nach der in *Kapitel 4.1* beschriebenen Methode, isolierten Anteile, für Proben direkt nach der Extrusion und einer Lagerung im Wasserbad bei 90 °C für 3 h betrachtet. Bei PEX II wurde zusätzlich auch die Kristallinität der Bestandteile einer Probe, die 3 h im Wasserbad bei 120 °C vernetzen konnte, bestimmt.

Dabei zeigt sich, dass der kristalline Anteil für alle Proben im vernetzten Material deutlich niedriger liegt als insgesamt. Im unernetzten Rückstand liegt höhere Kristallinität vor.

Auch *Shieh* et al. konnten durch thermische Fraktionierung von LDPE-graft-VTMO mittels DSC, POM und Röntgenstrukturanalyse zeigen, dass je höher der Gelgehalt ist, der Anteil an geordneten Strukturen und damit die Kristallinität im unernetzten Material zunimmt.<sup>[34]</sup> Die Größe der Spherulite im löslichen Anteil nimmt ebenfalls zu, je höher die Vernetzung ist.<sup>[40]</sup>

Dies bestätigt, dass Vernetzung bevorzugt in amorpher Mikrostruktur stattfindet. Hier sind die vernetzbaren Gruppen nicht nur lokalisiert, sie sind auch weniger in ihrer Mobilität eingeschränkt.<sup>[4]</sup> Zusätzlich kann das Wasser in diese Bereiche schneller eindringen.

**Tabelle 4.8** Kristalliner Anteil von PEX I und PEX II mit Katalysator; Vernetzung bei 90 und 120 °C im Wasserbad.

Probe	Kristalliner Anteil	Kristalliner Anteil	Kristalliner Anteil	Gelgehalt / % <sup>(a)</sup>
	Probe gesamt / % <sup>(a)</sup>	vernetzter Teil / % <sup>(a)</sup>	unvernetzter Teil / % <sup>(a)</sup>	
<b>PEX I 90-0 h</b>	43	36	50	53
<b>PEX I 90-3 h</b>	44	38	62	77
<b>PEX II 90-0 h</b>	45	37	49	36
<b>PEX II 90-3 h</b>	45	40	54	70
<b>PEX II 120-3 h</b>	45	40	56	77

<sup>(a)</sup> DSC (0 bis 250 °C, Heizrate: 10 K/min, HDPE: 296,6 J/g, LDPE: 304,4 J/g, Schmelzpunkte: HDPE: ca. 125 °C, LDPE: ca. 80 °C, Auswertung 2. Heizkurve

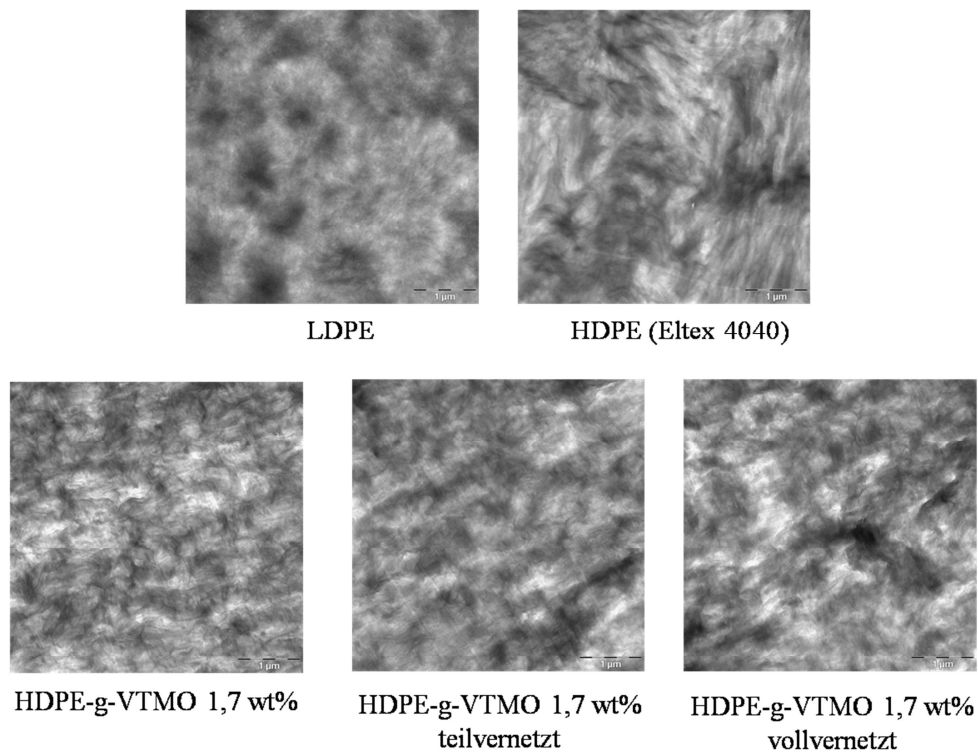
*Turcsányi* et al. konnten zudem mittels DSC feststellen, dass sich die Schmelzenthalpie durch Vernetzung der PE-graft-VTMO Proben nicht verändert, die Kristallisationsenthalpie sich jedoch von der Schmelzenthalpie unterscheidet.<sup>[4]</sup> Dieser Unterschied wird mit zunehmendem Gelgehalt größer. Dies bedeutet, dass die kristalline Struktur durch die Vernetzung zwar nicht verändert wird, sich jedoch nach dem Aufschmelzen die Kristallite beim Abkühlen durch das Netzwerk nicht mehr in der gleichen Form ausbilden können.

Für PEX I wurde die molekulare Struktur zusätzlich mittels mikroskopischer Methoden bestimmt. Zum Vergleich wurde auch ungepfropftes LDPE und HDPE betrachtet.

TEM ermöglicht die direkte Abbildung von Objekten durch Elektronenstrahlen. Die Elektronen werden durch Beschleunigungsspannungen zwischen 80 und 400 kV beschleunigt und durchstrahlen dann die Probe und werden dabei gestreut. Durch Auswertung dieser Streuung kann eine Abbildung der Probe erhalten werden. Um durchstrahlt werden zu können, werden durch Mikrotomie Schnitte der zu untersuchenden Materialien, mit Dicken im nm Bereich, angefertigt. Da Polyolefine nicht spröde genug sind um direkt mit einem Ultramikrotom sehr dünn geschnitten zu werden, muss mit einer zusätzlichen Cryoeinheit gearbeitet werden. So können die Proben durch flüssigen Stickstoff auf etwa -100 °C gekühlt und sehr glatte Schnitte von 85 bis 100 nm Dicke angefertigt werden. *Abbildung 4.16* zeigt TEM-Aufnahmen der so

angefertigten Ultradünnschnitte von extrudierten Strängen ( $d = 2,5 \text{ mm}$ ) der oben aufgeführten Polymeren.

Die Aufnahmen in *Abbildung 4.16* zeigen Ausschnitte der Mikrostruktur von LDPE, HDPE und PE-graft-VTMO in verschiedenen Vernetzungsgraden in 5000facher Vergrößerung.

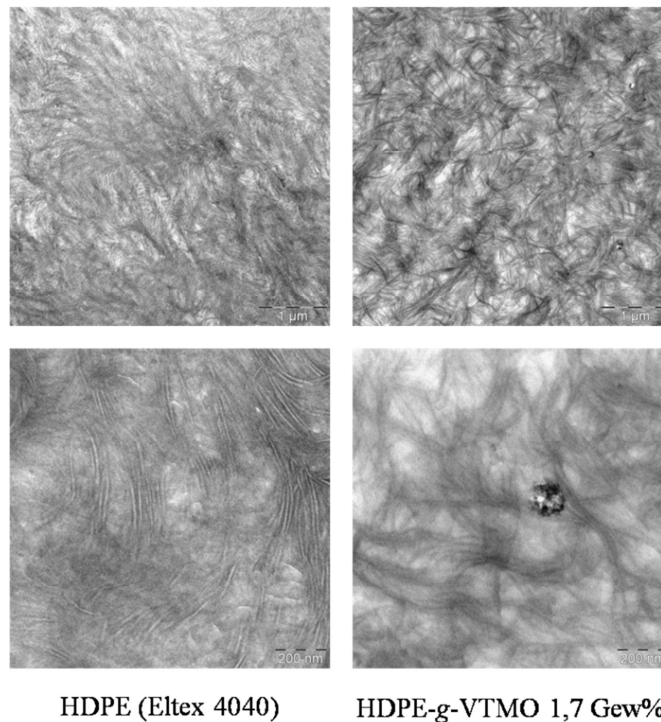


**Abbildung 4.16** Aufnahmen von LDPE, HDPE, HDPE-graft-VTMO (1,7 Gew% VTMO) unvernetzt, teilvernetzt und vollvernetzt (Vernetzung im Wasserbad bei  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ) im Transmissionselektronenmikroskop (TEM, Ultradünnschnitte im Cryoverfahren, 5000fache Vergrößerung).

Vergleicht man die Strukturen von HDPE und LDPE miteinander, so sind bei HDPE fast durchgehend lange, lamellare Strukturen zu erkennen, die sich zu Stapeln zusammenlagern. LDPE zeigt dagegen viel kürzere Lamellen, die in einer amorphen Matrix fast ungeordnet verteilt sind. Das mit VTMO gepropfte HDPE zeigt eine Struktur, die zwischen HDPE und LDPE liegt. Es treten keine so langen Lamellen auf wie bei reinem HDPE, jedoch immer noch geordnete Stapel, und willkürliche Verteilung wie im Fall von LDPE. Die Ausbildung großer geordneter Bereiche mit langen Lamellen wird wie zuvor beschrieben durch die polaren VTMO-Gruppen gestört. Dabei macht es, wie von *Turcsányi et al.* mittels DSC beobachtet, keinen Unterschied in der molekularen Struktur, ob das Material vernetzt ist oder nicht.<sup>[4]</sup>

Durch Vorbehandlung der Proben mit Chlorsulfonsäure können diese zum einen gehärtet werden, so dass sie ohne Cryoverfahren geschnitten werden können. Zum Anderen greift Chlorsulfonsäure selektiv chemisch die amorphen Bereiche der Probe an, ohne sie zu zerstören. Zusätzlich können die dadurch gebildeten Sulfonsäuregruppen zum Beispiel mit Uranylacetat Uranylsulfonate bilden. So wird die Dichte der amorphen Bereiche erhöht und kristalline und amorphe Bereiche können mit gutem Kontrast dargestellt werden.<sup>[99-101]</sup>

In Anlehnung an dieses Verfahren wurden HDPE und unvernetztes PEX I für 14 d bei Raumtemperatur mit Chlorsulfonsäure behandelt und mittels eines Ultramikrotoms geschnitten. So konnte im TEM ein guter Kontrast zwischen amorphen und kristallinen Bereichen hergestellt und diese auf ihren Siliciumgehalt hin untersucht werden (*Abbildung 4.17*). Zusätzlich konnten die oben beschriebenen Mikrostrukturen genauer dargestellt werden.



HDPE (Eltex 4040)

HDPE-g-VTMO 1,7 Gew%

**Abbildung 4.17** Aufnahmen von HDPE und HDPE-graft-VTMO (1,7 Gew% VTMO) unvernetzt im TEM (Ultradünnschnitte nach Vorbehandlung mit Chlorsulfonsäure (14 d), 5000 und 25000 fache Vergrößerung).

Die gepfropften, polaren VTMO-Gruppen befinden sich in den amorphen Bereichen. Dies resultiert daraus, dass sie als "Störungen" die Ausbildung von kristallinen Strukturen verhindern.<sup>[4]</sup> Zudem finden radikalische Pfropfungen bevorzugt an verzweigten Stellen der PE-Ketten statt, die ebenfalls amorphe Bereiche bilden.<sup>[40]</sup> Die Untersuchungen zur Katalyse mit

DBTDL in *Kapitel 4.1* lassen eine Vororganisation vieler VTMO-Gruppen in den amorphen Bereichen vermuten. Dies kann eventuell dadurch belegt werden, dass mit Hilfe einer Kombination aus TEM und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) der Si-Gehalt in den kristallinen und amorphen Regionen untersucht wird.

Das Prinzip der EDX beruht auf der Anregung von Atomen durch Röntgenstrahlung. Dabei kann ein Elektron aus einer inneren Schale entfernt werden. Das Atom befindet sich dadurch in einem instabilen Zustand und das entstandene Loch wird durch ein energiereiches Elektron einer höheren Schale besetzt. Die überschüssige Energie wird in Form von Röntgenstrahlung abgegeben. Diese charakterisiert den Übergang und damit das entsprechende Atom und Element.

Im Rahmen diese Arbeit wurde versucht, die Si-Atome der VTMO-Gruppen in HDPE-*graft*-VTMO mittels TEM-EDX zu detektieren. Dabei wurden die kristallinen und amorphen Regionen der Ultradünnschnitte der, mittels Chlorsulfonsäure kontrastierten, Proben untersucht (*Abbildung 4.17*). Es konnten allerdings insgesamt kaum, und besonders keine unterschiedlichen Si-Mengen in den verschiedenen Bereichen, detektiert werden. Dies kann zum einen daran liegen, dass die Bestrahlung der Probe sehr punktuell erfolgte und keine Stelle getroffen wurde, die gepfropfte Gruppen enthält. Darüber hinaus liegt die in der Probe vorliegende Menge an Si vermutlich unterhalb der Detektionsgrenze der EDX. So konnte leider nicht untersucht werden, ob sich eine große Anzahl an VTMO-Gruppen in den amorphen Bereichen vororganisieren.

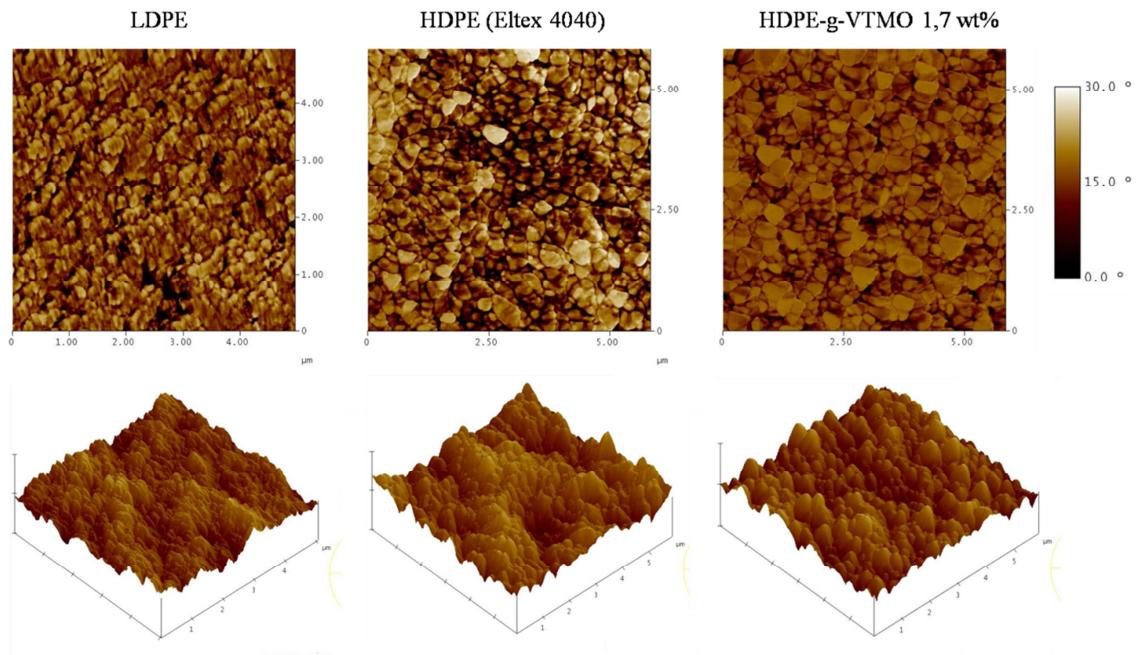
Des Weiteren wurden PEX I Proben mittels eines Rasterkraftmikroskops (Atomic Force Microscopy, AFM) untersucht. Durch Rasterkraftmikroskopie werden Oberflächenmorphologien bestimmt. Ein AFM kann in verschiedenen Betriebsmodi betrieben werden. Im Folgenden werden Kontakt- und Semi-Kontakt-Modus (Tapping Mode) beschrieben.

Im Kontaktmodus wird während der Messung eine an einer Blattfeder (Cantilever) befestigte Spitze zeilenweise in einem definierten Raster über die Oberfläche einer Probe geführt. Dabei biegt sich der Cantilever durch Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probenoberfläche je nach Position unterschiedlich weit durch. Diese Biegung wird durch eine Photodiode, die Licht eines Laserstrahls aufzeichnet, das von der Rückseite des Cantilevers reflektiert wird, überwacht. Das für jeden Punkt der Oberfläche durch die Photodiode aufgezeichnete Signal wird in einem Computer in ein Antwortsignal für einen Piezoscanner umgewandelt. Dieser regelt die am Cantilever anliegende Kraft so nach, dass diese konstant bleibt. Die Einstellungen am Piezoscanner können dann in ein topografisches Bild der Oberflächenmorphologie umgewandelt werden.

Beim Semi-Kontakt-Modus (Tapping Mode) handelt es sich um eine dynamische Variante, bei der die Differenz der Amplitude einer erzwungenen, konstanten Oszillation des Cantilevers aufgezeichnet wird. Nähert sich die Spitze der Oberfläche, verändert sich die Amplitude der Oszillation durch einen Energieverlust, hervorgerufen durch Wechselwirkungen mit der Probe. Die Aufzeichnung des Energieverlustes in Abhängigkeit von der Position, liefert die Oberflächenmorphologie. So können auch die viskoelastischen Eigenschaften einer Probe bestimmt werden. Dabei wird die Phasendifferenz zwischen der angeregten und der tatsächlichen Oszillation bestimmt. Verschiedene charakteristische Bereiche der Probe zeigen unterschiedliches Phasenverhalten. So können Schlüsse über die mechanischen Eigenschaften gezogen werden.

Die mögliche Auflösung des Bildes wird hauptsächlich durch den Krümmungsradius der Spitze bestimmt. Dieser beträgt in der Regel 10 bis 20 nm, was je nach Rauigkeit der Probenoberfläche laterale Auflösungen von 0,1 bis 10 nm erlaubt. Da die Auflösung der Abbildungen auch von der Rauigkeit der Oberfläche der verwendeten Proben abhängt, sollten diese möglichst glatt sein. Für die durchgeführten Untersuchungen wurden Dünnschnitte der Polymerstränge ( $d = 2,5$  mm) mittels eines Mikrotom mit Cryoeinheit mit sehr glatten Oberflächen verwendet. *Abbildung 4.18* zeigt AFM Aufnahmen der Oberflächen von LDPE, HDPE und HDPE-graft-VTMO Dünnschnitten.

Im Höhenprofil (*Abbildung 4.18 unten*) sieht man einen deutlichen Unterschied zwischen HDPE und LDPE. Die Oberfläche des LDPE ist wesentlich feiner strukturiert und zeigt geringere Höhenunterschiede, als die des HDPE. Das mit VTMO gepfropfte HDPE zeigt ein etwas flacheres Höhenprofil als ungepfropftes Material, das jedoch nicht so fein strukturiert ist wie das des LDPE. Betrachtet man das Phasenverhalten von HDPE und HDPE-graft-VTMO so erkennt man Unterschiede in den Materialeigenschaften (*Abbildung 4.18 oben*). Dies deutet darauf hin, dass sich die Struktur und damit die amorphen und kristallinen Bereiche des Materials verändern. Es lässt sich jedoch kein Unterschied im Materialverhalten in Abhängigkeit von der Vernetzung beobachten. Allerdings können nach der verwendeten Methode und Darstellung nur die Oberflächenmorphologien der strangförmigen Proben quer zur Extrusionsrichtung betrachtet werden. Besser wäre eine Betrachtung auch längs der Extrusionsrichtung. Dazu müssten Cryodünnschnitte aus x, y, und z Richtung an einer Stelle der Probe angefertigt werden, so dass die Bilder mittels eines speziellen Computerprogramms zu einem Würfel zusammengesetzt werden können. Dieser würde dann einen Ausschnitt der Materialeigenschaften der Probe darstellen. Vergleichbare Untersuchungen wurden von *Holme* an thermoplastischen Materialien durchgeführt.<sup>[102]</sup>



**Abbildung 4.18** AFM-Aufnahmen (Tapping Mode) von LDPE, HDPE und HDPE-graft-VTMO (1,7 Gew% VTMO) Cryodünnschnitten; Darstellung des Phasenverhalten (oben) und des Höhenprofils (unten) der Oberflächen.

Durch DSC und TEM konnten Unterschiede in der Mikrostruktur von reinem HDPE und HDPE-graft-VTMO, wie sie auch für andere Systeme beobachtet wurden, bestätigt werden.<sup>[4, 34, 40]</sup> Die polaren gepfropften Gruppen stören die Bildung von großen, geordneten kristallinen Bereichen und liegen deshalb nur in amorpher Umgebung vor. Die durchgeführten AFM Untersuchungen liefern einen Hinweis auf eine Veränderung der Materialeigenschaften bei der Pfropfung von HDPE mit VTMO.

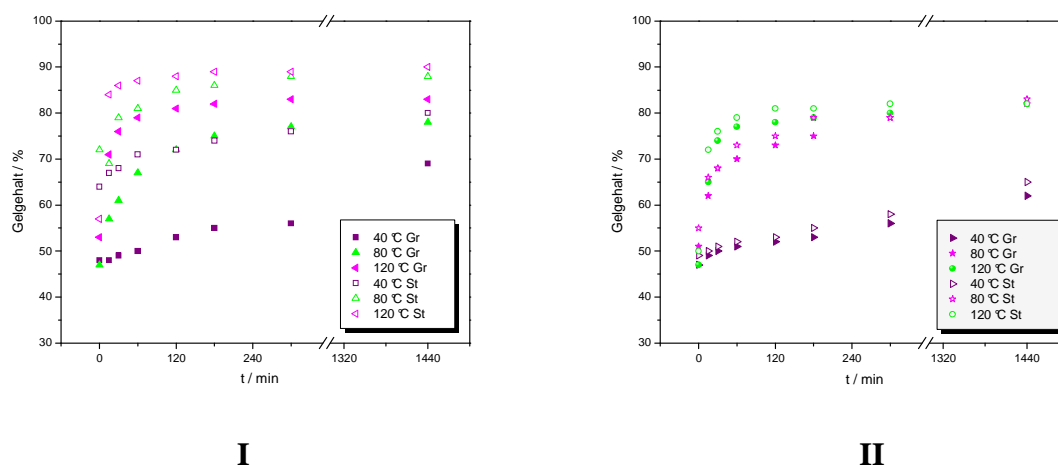
### 4.3 Abhängigkeit der PE-graft-VTMO Vernetzung von der Temperatur und Probenbeschaffenheit

In der Literatur wird für verschiedene silanvernetzbare PE Systeme beschrieben, dass die zur vollständigen Vernetzung benötigte Zeit mit der Probendicke stark zunimmt.<sup>[39-40]</sup>

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Vernetzung des verwendeten PE-graft-VTMO (1,7 Gew% VTMO auf HDPE Eltex) von der Dicke des Probenkörpers, wurden Stränge mit Durchmesser 1,0 mm und 2,5 mm extrudiert und im Wasserbad bei verschiedenen Tempera-

turen vernetzt. Die vernetzten Proben wurden dann auf zwei unterschiedliche Weisen zur Gelgehaltsbestimmung vorbereitet: zum einen wurden die Stränge in kleinen Stücke ( $l = 50 \text{ mm}$ ) geschnitten, zum anderen zu einem dünnen Granulat ( $l = 0,4 \text{ mm}$ ) verarbeitet.

In *Abbildung 4.19* ist deutlich zu erkennen, dass der Gelgehalt der 2,5 mm Stränge bei gleicher Vernetzungszeit und Temperatur sehr viel höher liegt als der der 1,0 mm Stränge. Dies ist schon bei den Proben direkt nach der Extrusion ersichtlich. Zudem lässt sich beobachten, dass der bestimmte Ausgangsgelgehalt im Fall der Strangstücke trotz gleicher Verarbeitung stark variiert. Im Fall des granulierten Materials ist dies nicht der Fall. Der Gelgehalt der 1,0 mm Proben ist stets niedriger als der der 2,5 mm Proben. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass im Fall der Vorbereitung in Form von Strangstücken ein Problem bei der Extraktion mit Xylol auftritt.



**Abbildung 4.19** Vernetzungskinetik PEX I mit Katalysator Extrusion von Strängen ( $d = 2,5 \text{ mm}$  (I) und  $1,0 \text{ mm}$  (II)) und Vernetzung im Wasserbad bei verschiedenen Temperaturen; Bestimmung des Gelgehalt durch Extraktion mit Xylol (8 h, Stücke  $l = 5 \text{ mm}$  (St), Granulat  $l = 0,4 \text{ mm}$  (Gr)).

Durch eine Präparation der Proben als dünnes Granulat können diese Extraktionsprobleme vermieden werden. Bei einer Vernetzung im Wasserbad bei  $40 \text{ °C}$  zeigen die verschiedenen dicken Stränge nahezu identische Ergebnisse. Auch die Gelgehalte der Vernetzung bei  $80 \text{ °C}$  sind ähnlich. Hier weisen die 2,5 mm Proben zu Beginn der Vernetzung einen niedrigeren Gelgehalt auf als die analogen 1,0 mm Stränge. Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass bei dickeren Probenkörpern die Vernetzung langsamer verläuft. Nach längerer Vernetzungszeit erreichen die Gelgehalte dann wieder sehr ähnliche Werte. Im Fall der Vernetzung bei  $120 \text{ °C}$



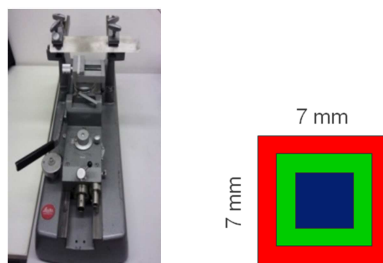
in Wasser starten die 1,0 mm Proben bei einem etwas niedrigeren Gelgehalt als die 2,5 mm Proben. Dieser Unterschied ist aber bereits schon nach 30 min wieder ausgeglichen. So kann wieder davon ausgegangen werden, dass die 2,5 mm Proben insgesamt etwas langsamer vernetzen.

Beim Vergleich der Gelgehalte der unterschiedlich vorbereiteten 2,5 mm Proben untereinander wird deutlich, dass das Granulat besser extrahiert wird als die Strangstücke. Im Fall der 1,0 mm Proben kann diese Beobachtung zwar auch gemacht werden, jedoch in sehr viel geringerem Ausmaß.

Insgesamt liefern alle Ergebnisse einen Hinweis darauf, dass die Stränge mit zunehmender Dicke inhomogen vernetzt sind. Dickere Formkörper bilden außen eine stärker vernetzte Schicht, die das Vordringen des Wassers in tiefere Regionen erschwert. Eindringendes Wasser wird in den äußeren Schichten des Strangs so schnell umgesetzt, dass es nicht mehr tiefer eindiffundieren kann. Je dünner der Probenkörper, desto geringer ist die verbleibende unvernetzte Schicht. Deshalb sind hier keine signifikanten Unterschiede beim Gelgehalt zu beobachten, auch wenn die Proben unterschiedlich präpariert wurden.

#### 4.4 Untersuchung der Tiefenvernetzung von dicken Formkörpern

Nachdem die Versuche des vorangehenden Kapitels gezeigt hatten, dass mit zunehmender Dicke der Probenkörper Inhomogenität bei der Vernetzung auftritt, wurde eine analytische Methode zur Untersuchung massiver Probenkörper entwickelt.



**Abbildung 4.20** Schlittenmikrotom und schematische Darstellung der damit geschnittenen Schichten eines 7 x 7 mm Polymerstäbchens.

Mit einer Spezialdüse wurden Stäbchen mit 7 x 7 mm extrudiert und anschließend im Wasserbad bei verschiedenen Temperaturen vernetzt. Mit Hilfe eines Schlittenmikrotoms wurden von diesen Stäbchen zwei Schichten von je 1 mm Dicke (in 0,1 mm Schritten) abgehobelt (*Abbildung 4.20*).

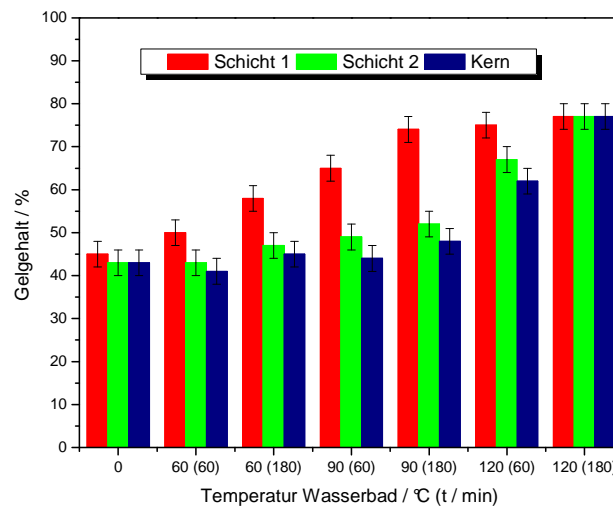
Die 0,1 mm dicken Späne wurden auf ihren Gelgehalt hin untersucht. Der verbleibende Kern von 3 x 3 mm kann nicht mehr in feine Späne geschnitten werden. Deshalb wird der Gelgehalt berechnet. Die Volumenverhältnisse der Schichten und des Kerns verhalten sich wie folgt:

$$\text{Schicht1(Sch1)/Schicht2(Sch2)/Kern(K)} = 2,67/1,78/1$$

Deshalb kann der Gelgehalt des Kerns aus den Gelgehalten der beiden äußeren Schichten und dem Gesamtgelgehalt (quer zum Polymerstäbchen geschnitten) wie folgt berechnet werden:

$$G_K = G_G \times 5,45 - (G_{S1} \times 2,67 + G_{S2} \times 1,78)$$

*Abbildung 4.21* zeigt die Gelgehaltsprofile der Stäbchen, *Tabelle 4.9* fasst die Ergebnisse zusammen.



**Abbildung 4.21** Tiefenprofil von PEX I Stäbchen (7 x 7 mm) mit Katalysator; Schichten durch Schneiden mit einem Schlittenmikrotom in Späne (0,1 mm Dicke); Bestimmung des Gelgehalts durch Extraktion mit Xylol (8 h, Späne 0,1 mm); Gelgehalt des Kerns berechnet; Fehlerbalken: mittlere Standardabweichung der Gelgehaltsbestimmung.

Es wird deutlich, dass bei einer Vernetzung im Wasserbad bei 60 und 90 °C auch nach 3 h sowohl die zweite Schicht, als auch der Kern kaum weiter vernetzt wurden. Nur der Gelgehalt der äußersten Schicht nimmt zu. Dies lässt sich wiederum dadurch erklären, dass eindringendes Wasser sofort in der ersten Schicht zur Vernetzung führt und sich somit eine vernetzte Schicht um den Formkörper bildet, die das Eindiffundieren weiterer Wassermoleküle in den Probenkörper behindert.

Im Fall einer Vernetzung bei 120 °C, vernetzen auch Kern und zweite Schicht schneller. Nach 3 h liegt bereits eine homogene Vernetzung vor. Diese Beobachtung resultiert aus der erhöhten Beweglichkeit der Polymerketten und dem geringeren kristallinen Anteil bei 120 °C (Schmelzbereich 125-135 °C), sowie dem hohen Partialdruck des Wassers bei dieser Temperatur. So werden nicht nur die äußerste sondern auch die tiefer liegenden Schichten vernetzt.

**Tabelle 4.9** Gelgehalte der Schichten von PEXI Stäbchen (7 x 7 mm) mit Katalysator Vernetzung im Wasserbad bei verschiedenen Temperaturen und Vernetzungszeiten (t).

Vernetzungs- temperatur / zeit	Gelgehalt gesamt	Gelgehalt Schicht 1 (1 mm) <sup>(a)</sup>	Gelgehalt Schicht 2 (1 mm) <sup>(a)</sup>	Gelgehalt Kern (3 x 3 mm) <sup>(b)</sup>
- / 0 min	44	45	43	43
60 °C / 60 min	46	50	43	41
60 °C / 180 min	52	58	47	45
90 °C / 60 min	56	65	49	44
90 °C / 180 min	62	74	52	48
120 °C / 60 min	70	75	67	62
120 °C / 180 min	77	77	77	77

<sup>(a)</sup> Gelgehalt Schichten: Xylol, 8 h, Späne 0,1 mm geschnitten mit Schlittenmikrotom, 144 °C

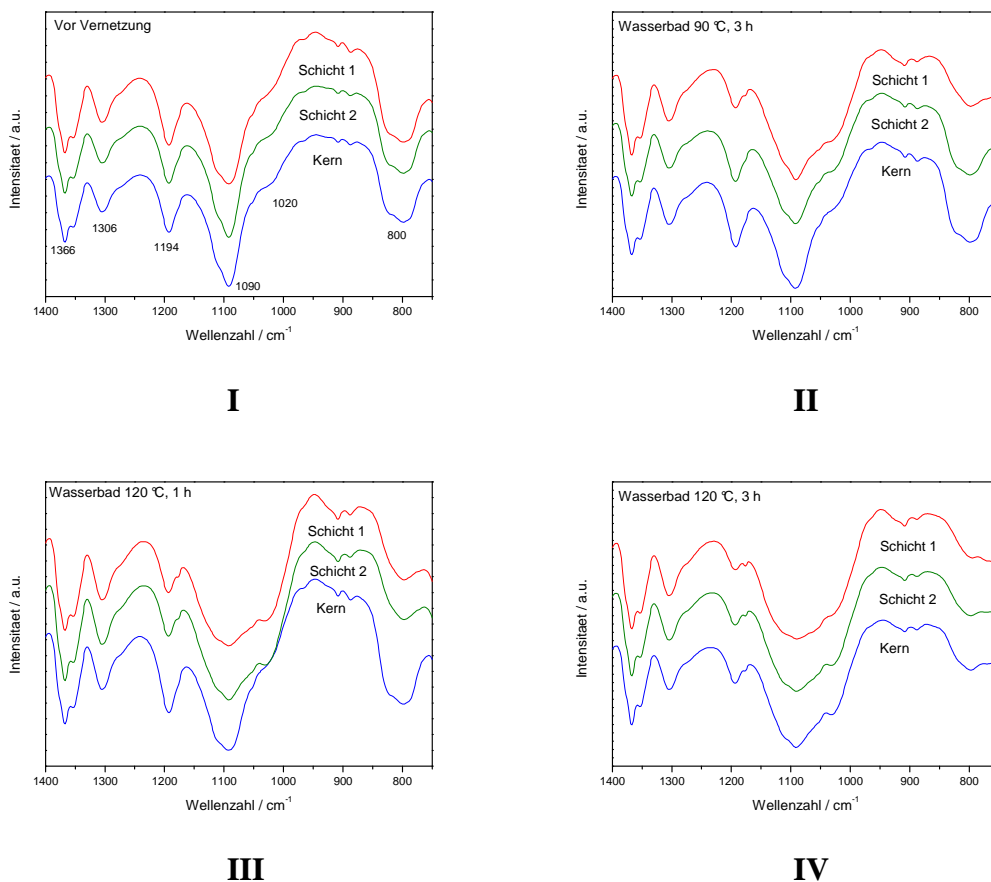
<sup>(b)</sup> Gelgehalt des Kerns berechnet aus Gesamtgelgehalt und Schichten

Zusätzlich wurde das Vernetzungsverhalten der drei verschiedenen Bereiche der PE-graft-VTMO Stäbchen auch mittels IR-Spektroskopie untersucht. Die zur Vernetzung dienenden Si-OMe Gruppen zeigen eine charakteristische Bande bei 1090 cm<sup>-1</sup>. Durch die Vernetzung bilden sich Siloxanbrücken, die in Signalen bei 1120 und etwa 1020 cm<sup>-1</sup> resultieren, die als Schultern des Si-OMe Signals sichtbar sind. Eine absolute quantitative Auswertung der IR-Spektren ist durch die starke Überlappung der charakteristischen Banden schwierig.

Direkt nach der Extrusion zeigen alle drei Schichten eine identische Verbreiterung des Signals bei 1090 cm<sup>-1</sup> durch Siloxangruppen (*Abbildung 4.22 I*). Nach 3 h im Wasserbad bei 90 °C ist bei Schicht 1 eine deutlich stärkere Verbreiterung zu sehen, als bei Schicht 2 und dem Kern. Schicht 2 zeigt zudem etwas mehr Vernetzung als der Kern (*Abbildung 4.22 II*). Ähnliches

lässt sich auch nach 1 h bei 120 °C beobachten (*Abbildung 4.22 III*). Nach 3 h Vernetzung bei 120 °C zeigt das IR-Spektrum wiederum drei identische Signale für die verschiedenen Bereiche. Es tritt eine starke Verbreiterung des Signals bei 1090  $\text{cm}^{-1}$  auf (*Abbildung 4.22 IV*).

Durch die Kombination von Gelgehaltsbestimmung und IR-Spektroskopie kann somit ein sehr aussagekräftiges Bild der Tiefenvernetzung von dickeren PE-*graft*-VTMO Formkörpern gewonnen werden. Es ist ersichtlich, dass zu einer einheitlichen Vernetzung von dickeren Formkörpern entweder die Temperatur zur Vernetzung in der Nähe des Schmelzpunktes gewählt, oder eine alternative Vernetzungsmöglichkeit gefunden werden muss. Im Wasserbad bei 90 °C kann auch nach 3 h noch keine starke Vernetzung in der Tiefe beobachtet werden. In diesem Temperaturbereich werden also sehr lange Vernetzungszeiten benötigt.



**Abbildung 4.22** IR-Spektren der Schichten von 7 x 7 mm PEX I Stäbchen mit Katalysator; Schichten durch Schneiden mit einem Schlittenmikrotom in Späne (0,1 mm Dicke); Charakteristische Banden gepfropftes VTMO: 1195, 1090 und 800  $\text{cm}^{-1}$ , Si-O-Si durch Vernetzung: 1120 und 1020  $\text{cm}^{-1}$ .

## 5 Latentes Wasser in silanvernetzbaeren Polyolefinen

Aus den *Kapiteln 4.3.* und *4.4* wird ersichtlich, dass bei der Tiefenvernetzung von dickeren Formk6rpern aus PEX, speziell bei der Verwendung von HDPE, Probleme auftreten. Erst bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt des Materials ist eine homogene Vernetzung der Proben durch Feuchtigkeit in angemessener Zeit m6glich. Eine Alternative zur Vernetzung im Wasserbad stellt die Freisetzung von Wasser im Polymer dar. Latent gespeichertes Wasser wird unter definierten Bedingungen freigesetzt und l6st direkt die Hydrolyse der Silanalkoxygruppen aus. Als latente Wasserspeicher k6nnen sowohl dispergierte Systeme, die Wasser gebunden, absorbiert oder adsorbiert haben, aber auch kondensierbare Gruppen eingesetzt werden. Da im Fall einer homogenen Verteilung des Wasserspeichers im Polymer gleichm68ig Feuchtigkeit freigesetzt wird, sollte so eine schnelle homogene Tiefenvernetzung erm6glicht werden.

### 5.1 Disperse Systeme

Eine M6glichkeit zur Verbesserung der Tiefenvernetzung in dicken PE-*graft*-VTMO Formk6rpern stellt die Verwendung von dispersen Wassertr6gern dar. In Frage kommen hierbei sowohl hydratisierte anorganische oder organische Salze, als auch Kieselgele und Zeolithe. Problematisch ist in diesem Fall die Vermeidung einer hohen Vorvernetzung w6hrend der Extrusion. Der verwendete Wasserspeicher darf w6hrend der Verarbeitung nicht soviel Wasser abgeben, dass das Polymer nicht mehr verarbeitbar ist. Zudem sollte nach der Formgebung noch eine gezielte Freisetzung des verbleibenden Wassers zur Vernetzung m6glich sein. Diese nachtr6gliche Freisetzung muss so erfolgen, dass der Formk6rper stabil bleibt.

Einige Patente beschreiben den Einsatz von hydratisierten Salzen <sup>[71, 91, 103]</sup> oder Zeolithen <sup>[90]</sup> als latente Wassertr6ger in silanvernetzbaeren Systemen. Oft wird diese M6glichkeit bei Ver-

siegelungen und Klebern angewandt. Hier ist eine Vermischung des Polymers mit dem wasserhaltigen Zusatzstoff ohne erhöhte Temperatur möglich.<sup>[71]</sup> Bei Systemen die bei hohen Temperaturen verarbeitet werden, werden Wasserspeicher eingesetzt, die nach der Verarbeitung noch Restwasser enthalten. Beispiele hierfür sind gefälltes  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{CaSO}_4$ .<sup>[91, 103]</sup> Die Freisetzung des verbleibenden Wassers erfolgt später durch erneutes Erhitzen, IR- oder Mikrowellenbestrahlung. Alle beschriebenen Systeme benötigen zur Vernetzung zinnhaltige Verbindungen oder Carbon- bzw. Sulfonsäuren als Katalysatoren.

Da bisher keine industrielle Verwendung dieser dispersen Wasserspeicher bekannt ist, sollten im Rahmen dieser Arbeit solche Systeme im Labormaßstab nachgestellt werden. Dazu wurde ein Micro-Compunder der Firma *Daca* verwendet (*Abbildung 5.1*).

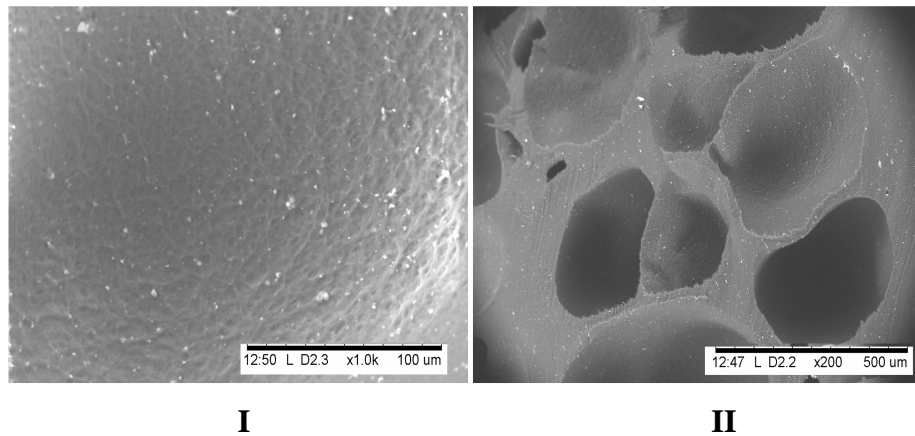


**Abbildung 5.1** *Daca-Microcompounder (I) mit zwei gleichläufigen Schnecken (II) und Polymerrückführung zur Regulierung der Verweilzeit (III).*

Zunächst wurde versucht hydratisiertes  $\text{MgSO}_4$  in ein PE-*graft*-VTMO (1,7 Gew% VTMO, PEX I) basierend auf HDPE einzuarbeiten. Hierbei konnte beobachtet werden, dass während der Extrusion zwar eine homogene Verteilung des Additives statt findet (*Abbildung 5.2 I*), jedoch auch starke Bläschenbildung durch austretendes Wasser auftritt (*Abbildung 5.2 II*). Das Material besitzt direkt nach der Extrusion einen Gelgehalt von 30%.

Um die Abgabe des Wassers während der Extrusion und damit auch das Aufschäumen des Materials zu vermeiden, wurden weitere Versuche mit  $\text{MgSO}_4$ , das zuvor 2 h auf Extrusionstemperatur (140 °C) erhitzt worden war, durchgeführt. Das nach der Compoundierung erhaltene Material zeigt kaum noch Bläschen und hat einen Gelgehalt von 20%. Es wurde versucht die erhaltenen Stränge durch Mikrowellenbestrahlung (300W, 10 min) weiter zu vernetzen. Dabei tritt keine weitere Erhöhung des Gelgehalts ein. Die Zugabe von 5 Gew% DBTDL-

Masterbatch (1 Gew% in HDPE) führte zwar zu einer leichten Erhöhung der Vorvernetzung während der Compoundierung auf 35% Gelgehalt, jedoch konnte auch hier keine Weitervernetzung unter den oben angegebenen Bedingungen erzielt werden.

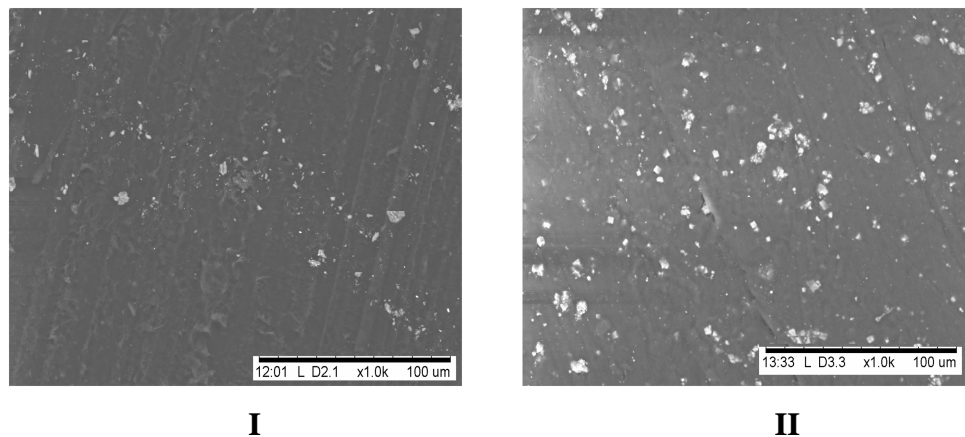


**Abbildung 5.2** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von PEX I mit 10 Gew%  $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ ; 1000fache (I) und 200fache (II) Vergrößerung.

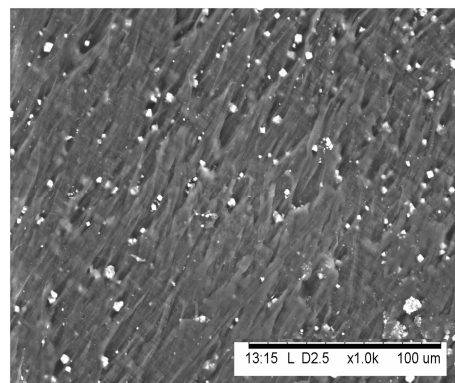
Als weiterer Wasserträger wurde pulverförmiges Molsieb ( $4 \text{ \AA}$ ) getestet. Es wurden 10 bzw. 25 Gew% Molsieb in das, auch bei den Versuchen mit  $MgSO_4$  verwendete Material, einge-compoundiert. Direkt nach der Extrusion konnte keine Vernetzung des Materials in Form von Gelgehalt beobachtet werden. Sowohl Versuche zur Weitervernetzung durch Mikrowellenbestrahlung (300 W, 10 min), als auch die Zugabe eines Katalysatormasterbatches waren erfolglos. Deshalb wurde das Molsieb mit zusätzlichem Wasser (40 Gew%) versetzt und dann dem Polymer beigemischt. Mikroskopische Untersuchungen zeigten, dass im Fall von 10 Gew% Molsieb noch keine homogene Verteilung stattfindet (*Abbildung 5.3 I*). Bei 25 Gew% Molsieb ist das hingegen der Fall (*Abbildung 5.3 II*).

Nach der Verarbeitung im Extruder weist das Material mit 10 Gew% Molsieb einen Gelgehalt von 6% auf, während das mit 25 Gew% zu 14% vernetzt ist. Durch Mikrowellenbestrahlung der Stränge (25 Gew% Molsieb; 300 W, 10 min) kann der Gelgehalt auf 30% erhöht werden. Es tritt leichte Bläschenbildung im Material auf, die aber nach außen hin nicht sichtbar ist (*Abbildung 5.4*). Bei längerer Bestrahlung in der Mikrowelle fängt das Material an zu schmelzen und es bilden sich leichte Bläschen durch austretendes Wasser. Dies kann durch Druckluftkühlung des Materials auf  $< 100 \text{ }^\circ\text{C}$  während der Bestrahlung vermieden werden. Bei Bestrahlungszeiten  $> 20 \text{ min}$  kann ein zu 70% vernetztes Material erhalten werden.

Die Zugabe von 5 Gew% Katalysatormasterbatch (1 Gew% DBTDL auf HDPE) führt zu einer zu starken Vorvernetzung im Micro-Compounder. Das Material wird unverarbeitbar.



**Abbildung 5.3** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von PEX I mit 10 Gew% Molsieb 4 Å (I) und 25 Gew% Molsieb 4 Å (II); 1000fache Vergrößerung.



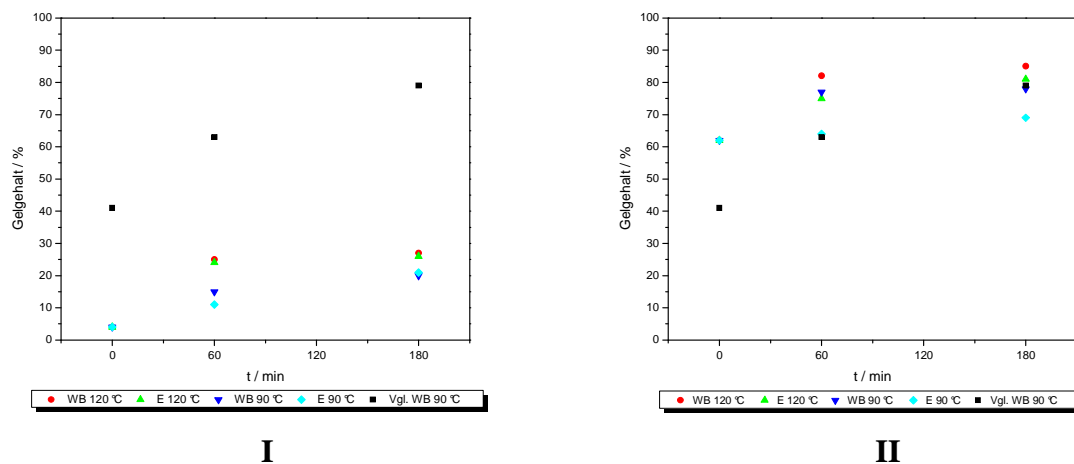
**Abbildung 5.4** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von PEX I mit 25 Gew% Molsieb 4 Å; Vernetzung: Mikrowelle (5 min, 300W); 1000fache Vergrößerung.

Weitere Versuche wurden mit 5 Gew% Molsieb durchgeführt. Eine Nachvernetzung mittels Mikrowellenbestrahlung ist in diesen Fällen nicht zu beobachten. Zunächst wurde PE-graft-VTMO mit 5 Gew% Molsieb (4 Å) compoundiert und im Wasserbad bei 90 °C und 120 °C vernetzt. Außerdem wurde versucht das Material durch Erhitzen auf 90 bzw. 120 °C an Luftfeuchtigkeit in abgeschlossenen Röhren zu vernetzen (Abbildung 5.5 I).

Direkt nach der Compoundierung weist das Material einen Gelgehalt von < 5% auf. Durch Erhitzen auf 90 °C mit und ohne Wasser kann der Gelgehalt in 3 h auf 20% gesteigert werden. Bei 120 °C kann ein Gelgehalt von 25% nach 3h erhalten werden. Der Vergleich zur Ver-



netzung von PE-graft-VTMO mit 5 Gew% DBTDL-Masterbatch (1 Gew% auf HDPE) im Wasserbad bei 90 °C ohne Zusatz zeigt, dass die durch das Molsieb ausgelöste Vernetzung sehr niedrig ist. Auffällig ist, dass sich die Vernetzungsgeschwindigkeit durch die Anwesenheit von Wasser nicht erhöht. Dies bedeutet, dass das vom Molsieb abgegebene Wasser viel schneller zur Vernetzung verfügbar ist als das von außen eindringende. Bei Versuchen mit 5 Gew% Molsieb und 5 Gew% Katalysatormasterbatch wird eine sehr hohe Vorvernetzung im Extruder (60% Gelgehalt) beobachtet. Damit liegt das Material nah an der Grenze zur Unverarbeitbarkeit. In diesem Fall kann der Gelgehalt durch Erhitzen auf 120 °C, und Vernetzung im Wasserbad bei 90 °C noch auf 80% innerhalb 3 h erhöht werden. Erhitzen auf 90 °C zeigt keinen vernetzenden Einfluss (*Abbildung 5.5 II*). Dies ist ein typisches Verhalten, wie es auch bei DBTDL-katalysierten Systemen ohne Molsieb beobachtet werden kann.



**Abbildung 5.5** Vernetzungskinetiken PEX I mit 5 Gew% Molsieb 4 Å (I) und 5 Gew% Molsieb 4 Å mit Katalysator (II); Vergleich: PEX I mit Katalysator; Vernetzung: Wasserbad (WB) 90 °C, 120 °C und Erhitzen (E) 90, 120 °C.

Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, dass der Einsatz dispergierter Wasserspeicher nicht unproblematisch ist. Deshalb und auch auf Grund der vorhandenen breiten patentrechtlichen Absicherung dieses Prinzips wurden keine weiteren Versuche in diesem Bereich durchgeführt, sonder alternative Systeme getestet.

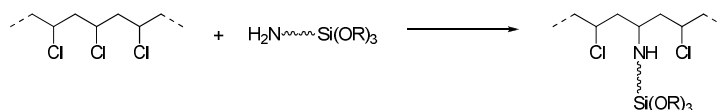
## 5.2 Erzeugung von latentem Wasser durch Kondensationsreaktionen

Eine weitere Möglichkeit Wasser direkt in das Polymer einzubringen, ist die Kondensationsreaktion zweier funktioneller Gruppen. Dabei können die Gruppen verschieden im Polymer verteilt bzw. angebunden sein (*Abbildung 3.2*). Die vernetzbaren Silangruppen können sowohl an das Polymer selbst, als auch an eine der beiden reaktiven Komponenten gebunden sein. Auch eine der funktionellen Gruppen kann auf verschiedene Arten an das Polymer bzw. die Silangruppe gebunden sein. In Frage kommen hierbei alle Stoffe, die unter Wasserfreisetzung miteinander reagieren können, unter Extrusionsbedingungen nicht verdampfen und stabil sind.

### 5.2.1 Vernetzung von Polyethylen-*graft*-Maleinsäureanhydrid durch Aminosilane

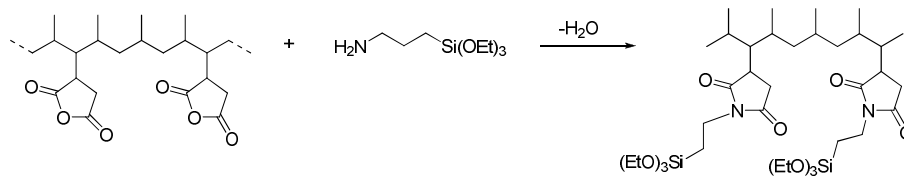
Die Vernetzung funktionalisierter Polymere durch Aminosilane ist eine weit verbreitete Methode, zum Beispiel für PVC (*Schema 5.1*) oder PP-*graft*-MSA (*Schema 5.2*).<sup>[19, 88]</sup>

Ein Fall bei dem eine funktionelle Gruppe an das Polymer und die zweite an die vernetzbare Funktionalität gebunden ist (*Abbildung 3.2 IV*), stellt die Reaktion zwischen PE-*graft*-Maleinsäureanhydrid (PE-*graft*-MSA) und Aminosilanen dar. Die Vernetzung zahlreicher MSA-gepfropfter Polyolefine durch organofunktionelle Silane ist auch in der Patentliteratur beschrieben.<sup>[69, 83-84, 104-105]</sup>

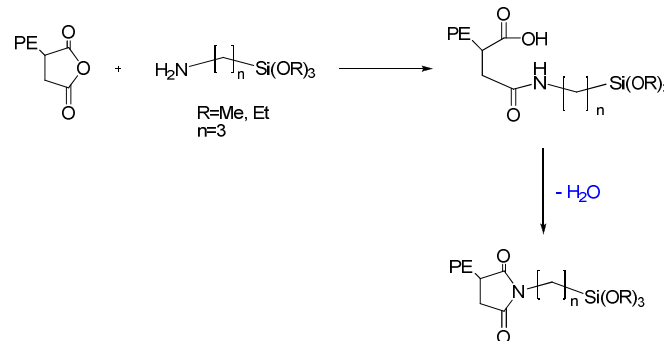


**Schema 5.1** Reaktion von Polyvinylchlorid (PVC) mit Aminoalkoxysilanen ( $R = \text{Alkyl}$ ) zur Herstellung eines silanvernetzbaeren Materials.<sup>[19]</sup>

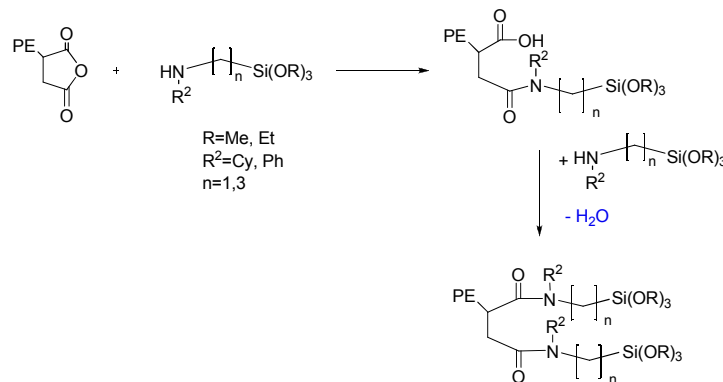
Durch Reaktion der MSA-Funktionalität mit einer primären (*Schema 5.3*) oder zwei sekundären Aminogruppen (*Schema 5.4*) eines Alkoxysilans kann Wasser freigesetzt werden. Die freigesetzten Wassermoleküle befinden sich zudem direkt dort, wo sie zur Vernetzung gebraucht werden, in der Nähe der Silanalkoxygruppen. So sollte eine schnelle Vernetzung ohne zusätzliches Wasser möglich sein.



**Schema 5.2** Reaktion von PP-g-MSA mit 3-Aminopropyltriethoxysilan zur Herstellung eines silanvernetzbaeren Materials. <sup>[88]</sup>



**Schema 5.3** Zweistufige Reaktion von PE-graft-MSA mit primären Aminoalkoxysilanen unter Wasserfreisetzung.

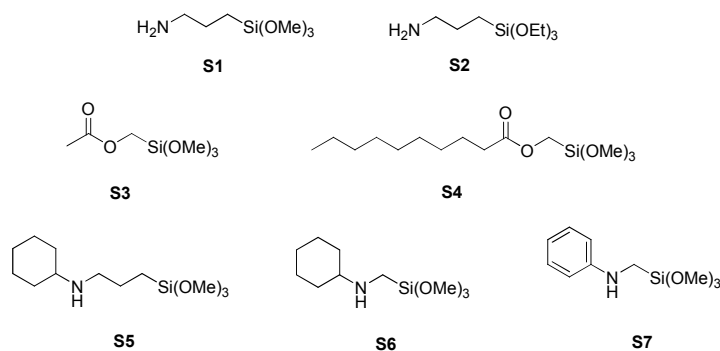


**Schema 5.4** Zweistufige Reaktion von PE-graft-MSA mit sekundären Aminoalkoxysilanen unter Wasserfreisetzung.

### 5.2.1.1 Untersuchungen zur Vernetzung von Tabond 3043<sup>®</sup> mit Aminosilanen

Mit MSA gepfropfte Polyolefine werden kommerziell hergestellt und stehen somit in großer Vielfalt zur Verfügung. Für die folgenden Versuche wurde zunächst Tabond 3043<sup>®</sup> der Firma Silon verwendet. Dabei handelt es sich um ein mit > 0,8 Gew% MSA gepfropftes HDPE.

In einem Micro-Compounder (siehe Kapitel 4.1) wurde Tabond 3043<sup>®</sup> mit *N*-Aminopropyltrimethoxysilan (**S1**) bzw. *N*-Aminopropyltriethoxysilan (**S2**) (1 Äq bzw. auf 0,85 Gew% MSA) vermischt. Kurz nach der Zugabe des Aminosilans ist in beiden Fällen eine Verarbeitung des Polymers auf Grund starker Vernetzung nicht mehr möglich. Der Gelgehalt des vernetzten Materials liegt bei etwa 65% und es ist sehr spröde. Um die Vernetzung abzu-bremsen, wurde deshalb versucht durch die zusätzliche Zugabe schnell hydrolysierender  $\alpha$ -Silane, das entstehende Wasser abzufangen. Die so gebildeten Silanolgruppen der  $\alpha$ -Silane können die Vernetzung der an das Polymer gebundenen Silanalkoxygruppen induzieren. Es wurden zunächst Acetoxymethyltrimethoxysilan (**S3**, 1,2 Äq) und **S1** (1 Äq) gleichzeitig dem Polymer zugegeben. Auch hier ist eine Verarbeitung nach kurzer Zeit nicht mehr möglich und das entstehende Material hat sogar einen Gelgehalt von etwa 75%. Durch den Zusatz von Caprylatomethyltrimethoxysilan (**S4**, 1,2 Äq) ist eine Compoundierung des Gemisches möglich und es entsteht ein glattes Material mit einem Gelgehalt von 60%. **S4** scheint in diesem Fall nicht nur als Wasserfänger, sondern auch als eine Art Schmiermittel zu wirken, das die Verarbeitbarkeit des Polymers bei hohen Vernetzungsgraden verbessert. Eine Weitervernetzung dieses Materials im Wasserbad (90 oder 120 °C) oder durch Erhitzen (90 oder 120 °C) ist allerdings nicht möglich.

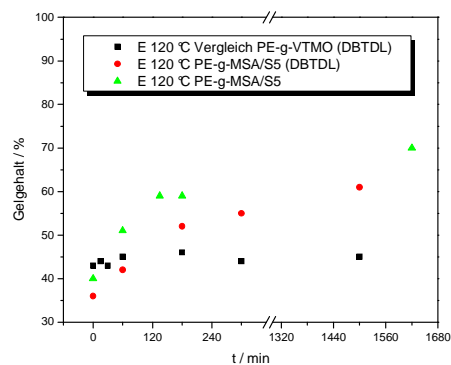


**Abbildung 5.6** Eingesetzte Silane und ihre Abkürzungen I.

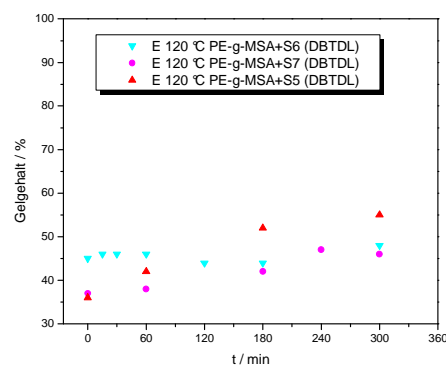
Da sekundäre Amine mit Carbonylverbindungen langsamer reagieren als primäre, wurde der Zusatz von 2 Äquivalenten *N*-Cyclohexylaminopropyltrimethoxysilan (**S5**) zu Tabond 3043<sup>®</sup> getestet. Zusätzlich wurden Versuche durchgeführt bei denen 5 Gew% eines DBTDL-Masterbatches (1 Gew% auf HDPE) zugesetzt wurden. In allen Fällen sind die Gemische verarbeitbar und es entstehen glatte Materialien mit einem Gelgehalt zwischen 35% und 40%. Diese können zudem durch Erhitzen auf 120 °C unter Argonatmosphäre langsam weitervernetzt werden (Abbildung 5.7). Dabei hat der Zusatz des Katalysatormasterbatches keinen Ein-

fluss auf die Vernetzung. Die ermittelten Gelgehalte des Versuches mit Katalysator liegen etwa 5% niedriger als im Fall ohne Katalysator. Diese Abweichung resultiert aus dem unvernetzbaaren Polymeranteil des Masterbatches. Im Vergleich dazu vernetzt ein PE-graft-VTMO mit 5 Gew% Katalysatormasterbatch unter den gleichen Bedingungen nicht weiter.

Da die Nachvernetzung durch Erhitzen nur langsam verläuft wurde außerdem getestet, ob die Verwendung von sekundären  $\alpha$ -Silanen zu einer Beschleunigung führt. Es wurden *N*-Cyclohexylaminomethyltriethoxysilan (**S6**) und *N*-Phenylaminomethyltrimethoxysilan (**S7**) eingesetzt. Es können zwar Vorvernetzungen im Extruder von 38% **S6** bzw. 45% **S7** beobachtet werden, jedoch ist eine Weitervernetzung durch Erhitzen nicht möglich (*Abbildung 5.8*). Die sekundären  $\alpha$ -Aminosilane hydrolysieren und vernetzen schon vor der Zugabe und während der Verarbeitung so stark, dass keine Weitervernetzung mehr möglich ist.

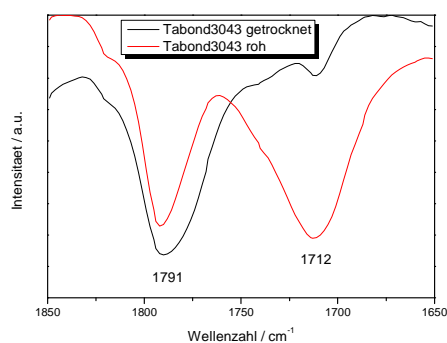


**Abbildung 5.7** Vernetzungskinetiken Tabond 3043<sup>®</sup> mit S5 (2 äquivalente) und Tabond 3043<sup>®</sup> mit S5 (2 äquivalente) mit Katalysator; Vergleich: PEX I mit Katalysator; Vernetzung: Erhitzen (E) unter Argon auf 120 oC.



**Abbildung 5.8** Vernetzungskinetiken Tabond 3043<sup>®</sup> mit S5 (2 äquivalente), S6 (2 äquivalente) oder S7 (2 äquivalente); Vernetzung: Erhitzen (E) unter Argon auf 120 oC.





**Abbildung 5.10** IR-Spektrum von PE-graft-MSA (Tabond 3043<sup>®</sup>) im Rohzustand und getrocknet; Charakteristische Banden: 1791 cm<sup>-1</sup> Carbonylgruppen der Säureanhydride und 1712 cm<sup>-1</sup> (Carbonylgruppen der offenen Dicarbonsäuren).

Um den Einfluss der geöffneten Säuregruppen auf die Vernetzung zu überprüfen, wurden Versuche mit Roh- und getrocknetem Material durchgeführt (Abbildung 5.10). Dazu wurden die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Experimente auf einen Mini-Compounder (Schneckendurchmesser 12 mm; Verhältnis L/D = 36) übertragen. So wird eine bessere Durchmischung des Materials gewährleistet und eine kontinuierliche Zugabe der Aminosilane über eine Flüssigdosiereinheit ermöglicht. Zunächst wurde Aminopropyltrimethoxysilan (**S1**) in verschiedenen Mengen mit Tabond 3043<sup>®</sup> im Roh- und getrockneten Zustand compoundiert (Tabelle 5.1).

**Tabelle 5.1** Übersicht Versuche zur Vernetzung von Tabond 3043<sup>®</sup> (getrocknet oder Rohzustand) mit **S1**.

Polymer	[MSA]/[S1] <sup>(a)</sup>	Gelgehalt t = 0 <sup>(b)</sup>	Verarbeitbar?
Tabond3043 <sup>®</sup> roh	3,4	33	Ja
Tabond3043 <sup>®</sup> roh	1,7	-	Nein
Tabond3043 <sup>®</sup> trocken	3,4	29	Ja
Tabond3043 <sup>®</sup> trocken	1,7	45	Ja

<sup>(a)</sup> Konzentration MSA (0,85 Gew%) im Verhältnis zum dosierten Silan **S1**

<sup>(b)</sup> Gelgehalt: Xylol, 8 h, 144 °C

Bei einer Zugabe von **S1** im Verhältnis [MSA]/[S1] von 3,4/1 entsteht im Fall des Rohmaterials ein vernetztes Polymer mit 33% Gelgehalt. Wird das getrocknete Material verwendet liegt der Gelgehalt bei 29%. Eine Verdoppelung der dosierten Aminosilanmenge führt in Kombi-

nation mit dem ungetrockneten Polymer zu so starker Vernetzung, dass eine Verarbeitung des Materials nicht mehr möglich ist. Wird das PE-graft-MSA vorher getrocknet, ist eine Extrusion unter den gleichen Bedingungen noch möglich und das entstehende Compound hat einen Gelgehalt von 45%. Eine höhere Zudosierung an **S1** führt ebenfalls zu starker Vorvernetzung. Allerdings können alle entstehenden Materialien durch Erhitzen auf 120 °C nicht mehr weiter vernetzt werden. Alle an das Polymer gebundenen, vernetzbaren Silangruppen scheinen schon während der Verarbeitung abreagiert zu haben.

Analoge Versuche wurden auch mit *N*-Cyclohexylaminopropyltrimethoxysilan (**S5**) durchgeführt. Die Vorvernetzung während der Extrusion lag hierbei viel niedriger und es konnte **S5** bis zu dem, zur Wasserfreisetzung nötigen, stöchiometrischen Verhältnis von  $[\text{MSA}]/[\text{S5}] = 0,5/1$  zudosiert werden (Tabelle 5.2). Es zeigte sich, dass ab einer äquimolaren Dosierung des Aminosilans das getrocknete Material eine höhere Vorvernetzung aufweist. Die resultiert vermutlich aus der höheren Aktivität der geschlossenen Anhydride gegenüber dem Amin im Vergleich zu den offenen Säuregruppen. Eine sehr langsame Weitervernetzung durch Erhitzen auf 120 °C ist bei dem Rohmaterial ab einem Verhältnis von  $[\text{MSA}]/[\text{S5}] = 0,5/1$  möglich. Es wurde nach 24 h ein maximaler Gelgehalt von ca. 50% (Rohmaterial) bzw. 60% (getrocknet) erreicht. Zusätzlich wurde untersucht, ob durch Vernetzung im Wasserbad bei 120 °C höhere Gelgehalte erzielt werden können (Tabelle 5.3).

**Tabelle 5.2** Übersicht Versuche zur Vernetzung von Tabond 3043<sup>®</sup> (getrocknet oder Rohzustand) mit **S5**; Vernetzung Erhitzen 120 °C.

Tabond3043<sup>®</sup> roh

$[\text{MSA}]/[\text{S5}]$ <sup>(a)</sup>	Gelgehalt 0 h / % <sup>(b)</sup>	Gelgehalt 1 h / % <sup>(b)</sup>	Gelgehalt 3 h / % <sup>(b)</sup>	Gelgehalt 24 h / % <sup>(b)</sup>
4	3	4	2	8
2	22	22	24	24
1	27	32	31	32
0,5	32	32	38	53

Tabond 3043<sup>®</sup> trocken

$[\text{MAH}]/[\text{S5}]$ <sup>(a)</sup>	Gelgehalt 0 h / % <sup>(b)</sup>	Gelgehalt 1 h / % <sup>(b)</sup>	Gelgehalt 3 h / % <sup>(b)</sup>	Gelgehalt 24 h / % <sup>(b)</sup>
4	4	16	16	17
2	24	24	29	34
1	44	42	41	63
0,5	52	57	55	59

<sup>(a)</sup> Konzentration MSA (0,85 Gew%) im Verhältnis zum dosierten Silan **S5**

<sup>(b)</sup> Gelgehalt: Xylol, 8 h, 144 °C



Es konnte beobachtet werden, dass bei einem Verhältnis von  $[MSA]/[S5] = 2/1$  während der Verarbeitung ein Gelgehalt von etwa 20% gebildet wird, dieser jedoch im Laufe der Lagerung im Wasserbad, wieder abgebaut wird. Die gebildeten Verknüpfungsstellen sind nicht ausreichend um ein stabiles Netzwerk aufzubauen. Eine signifikante Weitervernetzung im Wasserbad ist auch bei einem Verhältnis von 0,5/1 nicht möglich.

**Tabelle 5.3** Übersicht Versuche zur Vernetzung von Tabond 3043<sup>®</sup> (getrocknet oder Rohzustand) mit S5; Vernetzung Wasserbad 120 °C.

Tabond 3043<sup>®</sup> roh

[MSA]/[S5] <sup>(a)</sup>	Gelgehalt 0 h / % <sup>(b)</sup>	Gelgehalt 1 h / % <sup>(b)</sup>	Gelgehalt 3 h / % <sup>(b)</sup>	Gelgehalt 24 h / % <sup>(b)</sup>
4	3	3	6	6
2	22	15	4	4
1	27	33	33	43
0,5	32	34	30	41

Tabond 3043<sup>®</sup> trocken

[MSA]/[S5] <sup>(a)</sup>	Gelgehalt 0 h / % <sup>(b)</sup>	Gelgehalt 1 h / % <sup>(b)</sup>	Gelgehalt 3 h / % <sup>(b)</sup>	Gelgehalt 24 h / % <sup>(b)</sup>
4	4	5	4	3
2	24	19	8	6
1	44	39	35	55
0,5	52	58	61	62

<sup>(a)</sup> Konzentration MSA (0,85 Gew%) im Verhältnis zum dosierten Silan S5

<sup>(b)</sup> Gelgehalt: Xylol, 8 h, 144 °C

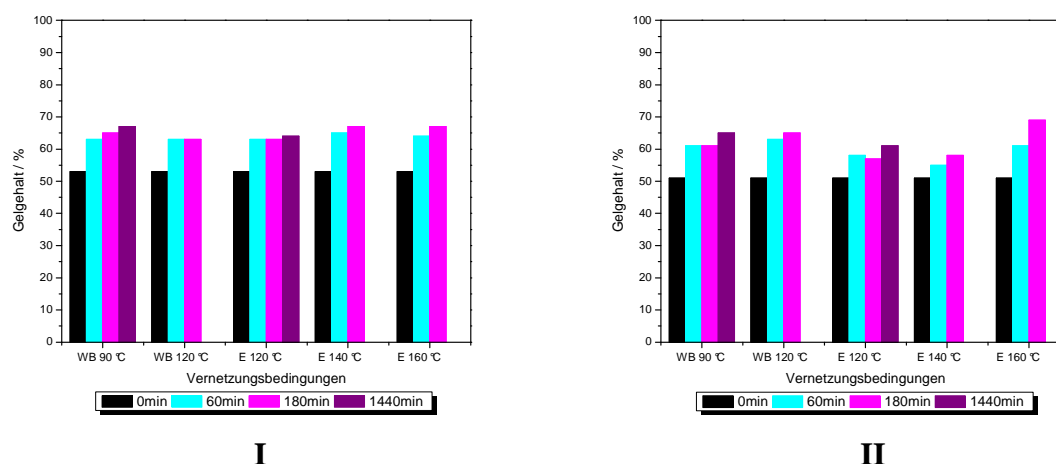
### 5.2.1.2 Untersuchungen zur Vernetzung von PE-graft-MSA (1,5 Gew% MSA) mit Amisilanen

Um eine bessere Vergleichbarkeit mit dem bisher verwendeten PE-graft-VTMO (1,7 Gew% VTMO) Standardsystem zu erhalten, wurde ein angepasstes PE-graft-MSA durch radikalische Pfropfung von MSA auf HDPE hergestellt (Extruder (Brabender<sup>®</sup> KETSE 12/36), 150 - 170 °C, Drehzahl: 100 min<sup>-1</sup>, Dosierate HDPE: 15 min<sup>-1</sup>, 0,16 Gew% 2,5-Dimethyl-2,5-di(*tert.*-butylperoxy)hexan, 2 Gew% MSA).<sup>[107]</sup> Als Basismaterial wurde wie bei dem verwendeten VTMO gepfropften Material HDPE Eltex A4040 verwendet. PE-graft-VTMO besitzt im Schnitt drei vernetzbare Gruppen pro Polymermolekül. Dies entspricht, bei einer mittleren Molmasse  $M_n = 26000$  g/mol für das HDPE, 1,1 Gew% MSA. Durch den Einsatz

von 2 Gew% MSA konnten durch Extrusion 1,5 Gew% gefropft werden. Da durch die Einbettung in die Polymermatrix nicht alle funktionellen Gruppen mit den eingesetzten Aminosilanen reagieren und vernetzbare Stellen bilden, sind 1,5 Gew% ein guter Ausgangswert um etwa 1,1 Gew% der gefropften MSA Funktionalitäten zur Reaktion zu bringen.

Zunächst wurde wieder versucht das PE-graft-MSA mit *N*-Aminopropyltrimethoxysilan (**S1**) umzusetzen. Dabei war es, auf Grund zu starker Vorvernetzung, nicht möglich 1 Äquivalent Silan umzusetzen. 0,5 Äquivalente **S1** führen zu einem verarbeitbaren Material mit 50% Gelgehalt. Es wurde versucht dieses im Wasserbad (90 °C, 120 °C) oder durch Erhitzen (120 °C, 140 °C, 160 °C) alleine weiter zu vernetzen. Bei 120 °C konnte nach 24 h weder mit noch ohne Wasserbad eine Gelgehaltssteigerung von > 10% beobachtet werden. Auch bei stärkerem Erhitzen auf 140 °C bzw. 160 °C (3 h) konnten keine signifikanten Steigerungen des Gelgehalts beobachtet werden. Das verfügbare **S1** reagiert schon während der Reaktion vollständig ab und es verbleibt kein übriges Aminosilan im Polymer, dass eine nachträgliche Vernetzung auslösen könnte.

Durch den Zusatz des schnell hydrolysierenden  $\alpha$ -Silans **S4**, sollte, wie schon zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, die Vernetzung abgebremst und eine höhere Dosierung des primären Aminosilans **S1** ermöglicht werden. Es wurden zwischen 0,3 und 0,9 Äquivalente **S4** eingesetzt. 0,3 Äquivalente des  $\alpha$ -Silans in Kombination mit 1 Äquivalent **S1** führen zu einem verarbeitbaren Material, das allerdings eine hohe Vorvernetzung von 59% aufweist. Eine Vernetzung auf > 65% Gelgehalt, war durch die oben beschriebenen Behandlungen allerdings auch in diesem Fall nicht möglich.



**Abbildung 5.11** Vernetzungskinetik von PE-graft-MSA (1,5 Gew% MSA) mit **S1** (1 Äquivalent) und **S4** (0,6 (I) und 0,9 Äquivalente (II)); Vernetzung Wasserbad 90 und 120 °C, Erhitzen 120, 140 und 160 °C.

Eine Erhöhung des **S4** Anteils auf 0,6 bzw. 0,9 Äquivalente führt zu einer Erniedrigung der Vorvernetzung auf 53% bzw. 51%. Auch in diesen beiden Fällen ist eine Erhöhung des Gelgehalts im Wasserbad oder durch Erhitzen auf maximal etwa 65% Gelgehalt möglich (*Abbildung 5.11 I und II*). Schwankungen der Gelgehalte resultieren vermutlich aus lokal erhöhten Konzentrationen an MSA und Aminosilan im Polymer oder liegen im Fehlerbereich der Gelgehaltsbestimmung (mittlere Standardabweichung: 3%).

Die Versuche zur Vernetzung von PE-*graft*-MSA durch Aminosilane haben bestätigt, dass die Idee, das benötigte Wasser durch Kondensationsreaktionen im Polymer freizusetzen funktioniert. Bei der Verwendung von primären Aminosilanen ist die Vernetzung sogar so schnell, dass keine den MSA-Gruppen äquimolare Dosierung möglich ist, ohne dass die Verarbeitung behindert wird. Da die Wassermoleküle in direkter Nähe zu den vernetzbaren Gruppen freigesetzt werden, können sie schnell die Hydrolyse der Alkoxygruppen auslösen. Zudem sind vermutlich die entstehenden einzelnen Wassermoleküle in der Polymermatrix viel beweglicher als Aggregate mehrerer Moleküle. Hinzu kommt, dass die Aminogruppe des Silans katalytische Wirkung auf die Hydrolyse und Kondensationsreaktion der Alkoxygruppen hat.<sup>[61]</sup> Alle freigesetzten Wassermoleküle reagieren schon unter den Extrusionsbedingungen ab und eine schaltbare Nachvernetzung ist so nicht möglich. Wird versucht das entstehende Wasser durch die zusätzliche Zugabe von schnell hydrolysierenden  $\alpha$ -Silanen, wie Caprylatomethyltrimethoxysilan, abzufangen, so dass diese dann als Vernetzer wirken können, entsteht ein verarbeitbares Material. Dieses kann allerdings im Nachhinein kaum weitervernetzt werden, da vermutlich die hydrolysierten  $\alpha$ -Silane zum Teil mit sich selbst reagieren. Versucht man die Wasserfreisetzung selbst durch den Einsatz von sekundären Aminosilanen zu verzögern, entstehen trotz hoher Vorvernetzung verarbeitbare Materialien. Diese können langsam durch Erhitzen weiter vernetzt werden. Eine Beschleunigung der Vernetzung durch herkömmliche Katalysatoren ist in diesem System nicht möglich, da sonst auch die Vorvernetzung ansteigen und die Verarbeitbarkeit beeinträchtigt würde.

Darüber hinaus wurden bei allen Versuchen Endgelgehalte im Bereich von 50 bis 75% beobachtet. Diese weisen auf einen hohen Anteil an ungepfropftem Material, das nicht vernetzt werden kann hin. Dieser ist bei dem kommerziellen Material niedriger als im Fall des selbst hergestellten, das vermutlich inhomogener ist.

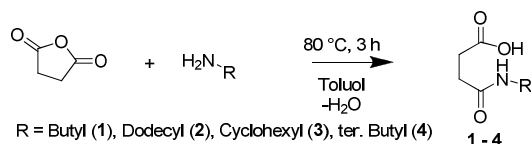
## 5.2.2 Beschleunigung der Vernetzung von Polyethylen-graft-vinyltrimethoxysilan durch Amine und Säureanhydride

### 5.2.2.1 Kinetische Untersuchungen zur Reaktion von Bernsteinsäureanhydrid mit verschiedenen Aminen

Die aus *Kapitel 5.2.1* bekannte Reaktion zwischen Säureanhydriden und Aminen kann auch zur Erzeugung von Wasser in PE-graft-VTMO genutzt werden. In diesem Fall liegt der in *Abbildung 3.2 I* gezeigte Fall für die Verteilung der reaktiven Gruppen im Polymer vor.

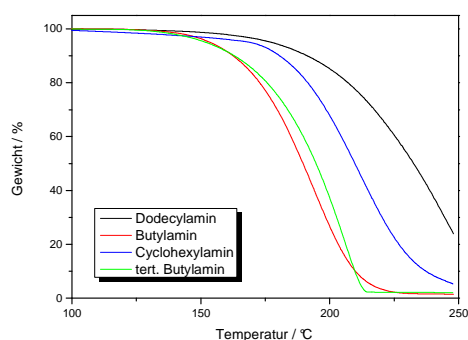
Zunächst wurden Amide aus Bernsteinsäureanhydrid (BSA) mit verschiedenen Aminen hergestellt und untersucht. So sollten genauere Informationen über das Verhalten von BSA und Aminen als Additive unter Extrusionsbedingungen und die Kinetik der wasserfreisetzenden Ringschlussreaktion erhalten werden. Basierend auf den dadurch gewonnen Erkenntnissen, sollte eine gezielte Steuerung der Wasserfreisetzung im Polymer möglich sein.

Es wurden die Amide **1-4** aus Bernsteinsäureanhydrid (BSA; 1 Äq) und Butyl- (**1**), Dodecyl- (**2**), Cyclohexyl- (**3**) und *tert.* Butylamin (**4**) (1Äq) bei 80 °C (3 h) in Toluol vorgebildet (*Schema 5.6*).

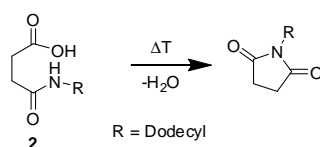


*Schema 5.6* Darstellung der Amide **1-4** aus Bernsteinsäureanhydrid und Amin.

Die vorgebildeten Verbindungen wurden durch thermogravimetrische Untersuchungen (TGA) bezüglich ihrer Tendenz zur Wasserfreisetzung und auch Zersetzung untersucht (*Abbildung 5.12*). Dabei zeigte sich, dass nur die Amide **2** und **3** bei den während der Extrusion vorherrschenden Temperaturen von 150-170 °C stabil sind und nur langsam an Gewicht verlieren. Deshalb wurde im Folgenden die Kinetik der Ringschlussreaktion von Verbindung **2** näher untersucht (*Schema 5.7*).

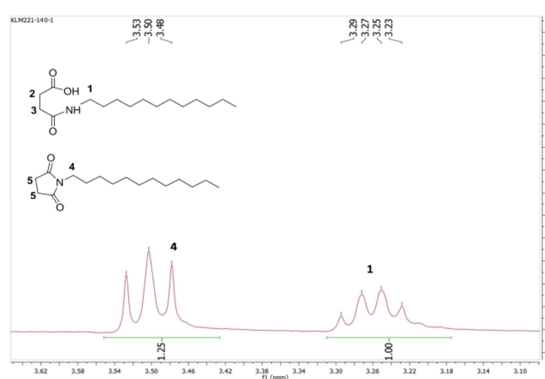


**Abbildung 5.12** Gewichtsverlust der Amide **1-4** mit zunehmender Temperatur, bestimmt durch TGA (100 °C bis 250 °C; 10 K/min).

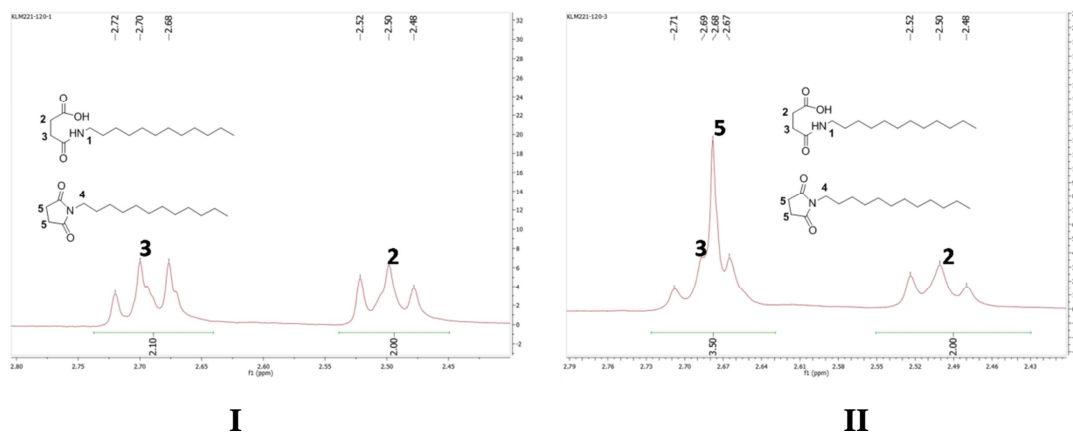


**Schema 5.7** Ringschlussreaktion von Amid **2** unter Wasserabspaltung.

Dazu wurde Verbindung **2** entweder in Substanz, oder gelöst in Diphenylether auf verschiedene Temperaturen (100 °C bis 160 °C) erhitzt. Nach verschiedenen Zeiten wurden  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Reaktionsgemisches aufgenommen. Aus den Spektren können durch Vergleich der Integrale der Signale **1** (N-CH<sub>2</sub>-Gruppe Edukt) und **4** (N-CH<sub>2</sub>-Gruppe Produkt) die Anteile an Edukt und Produkt im Reaktionsgemisch bestimmt werden (*Abbildung 5.13*).



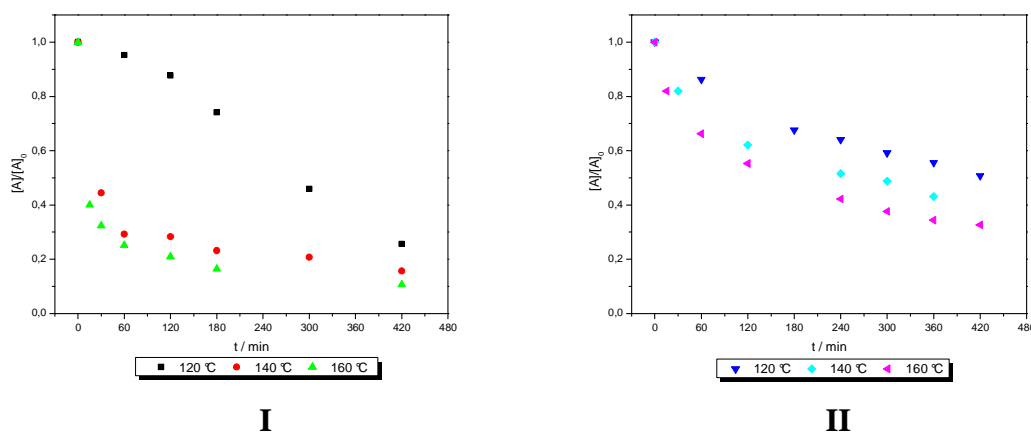
**Abbildung 5.13** Ausschnitt (3,10 bis 3,65 ppm) aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **2** (140 °C, 1 h, in Substanz).



**Abbildung 5.14** Ausschnitte (2,40 bis 2,80 ppm) aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Verbindung **2**: I (120 °C, 1 h, in Substanz), II (120 °C, 3 h, in Substanz).

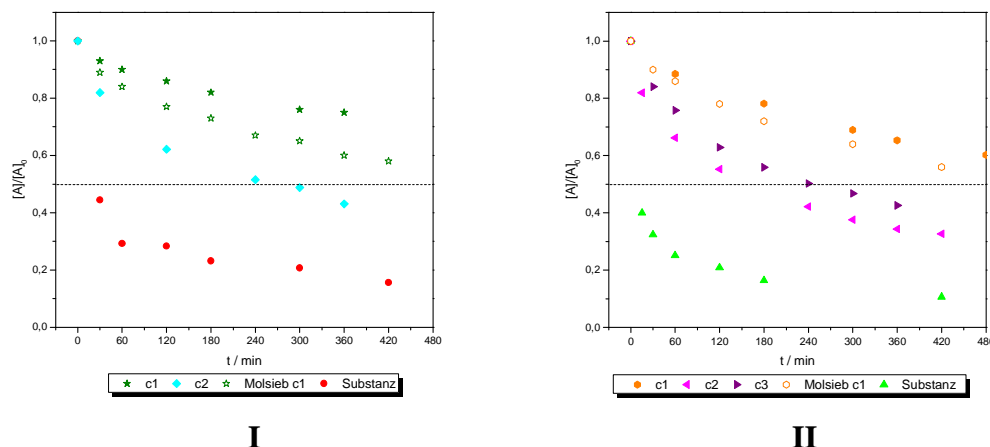
Aus *Abbildung 5.14* ist zusätzlich die Bildung des Reaktionsproduktes ersichtlich. Da das entstehende Signal der  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Rings (5) mit einem Signal des Eduktes (3) überlagert, kann es nicht quantitativ ausgewertet werden.

Wird die reine Substanz **2** erhitzt, so zeigt sich, dass erst oberhalb des Schmelzpunktes, ab 120 °C eine Reaktion stattfindet. Bei 100 °C ist auch nach 24 h kein Produkt zu beobachten. Mit zunehmender Temperatur steigt die Reaktionsgeschwindigkeit (*Abbildung 5.15 I*).



**Abbildung 5.15** Kinetik (momentane Konzentration von Verbindung **2**  $[A]$  im Verhältnis zur Ausgangskonzentration  $[A]_0$  gegen Reaktionszeit  $t$ ) der Ringschlussreaktion von Verbindung **2** in Substanz (I) und Lösung (Diphenylether,  $c_2 = 0,35 \text{ mol/l}$ , II) bei 120, 140 und 160 °C bestimmt durch  $^1\text{H-NMR}$ .

Da bei der Verwendung von BSA und DDA bzw. des Addukts **2** als Additive im Polymer, diese nicht in Substanz, sondern durch die Polymermatrix separiert vorliegen, wurden auch kinetische Untersuchungen in Lösung durchgeführt, um diese Situation zu simulieren.



**Abbildung 5.16** Kinetik ( $[A]/[A_0]$  gegen Reaktionszeit  $t$ ) der Ringschlussreaktion von Verbindung **2** bei 140 °C,  $c_1 = 0,1 \text{ mol/l}$ ,  $c_2 = 0,35 \text{ mol/l}$ ,  $c_1$  mit Molsieb 4 Å und in Substanz (I) und 160 °C,  $c_1 = 0,1 \text{ mol/l}$ ,  $c_2 = 0,35 \text{ mol/l}$ ,  $c_3 = 0,25 \text{ mol/l}$ ,  $c_1$  mit Molsieb 4 Å und in Substanz (II) bestimmt durch  $^1\text{H-NMR}$ .

Es kann eine starke Konzentrationsabhängigkeit der Ringschlussreaktion bei 140 °C und 160 °C beobachtet werden (Abbildung 5.15). Durch den Zusatz von Molsieb (4 Å) als Wasserfänger wird das Wasser dem Reaktionsgemisch entzogen, damit das Reaktionsgleichgewicht verschoben und die Reaktionsgeschwindigkeit in Lösung leicht gesteigert (Abbildung 5.16). Eine ähnliche Situation sollte im VTMO-gepfropften Polyethylen vorliegen, da entstehendes Wasser direkt durch die Alkoxysilangruppen umgesetzt wird.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion gibt einen ersten Hinweis auf die Ordnung der Reaktion. Zur genaueren Bestimmung der Reaktionsordnung wurden die Halbwertszeiten  $t_{1/2}$  bestimmt. Tabelle 5.4 fasst die graphisch ermittelten Halbwertszeiten der Reaktionen bei 140 °C und 160 °C in Substanz und bei verschiedenen Konzentrationen zusammen.

Zusätzlich wurde die Beschleunigung der Reaktion durch Säurekatalyse überprüft. Bei der Zugabe von 1 mol% *para*-Toluolsulfonsäure zu einer Lösung von **2** in Diphenylether ( $c_1 = 0,10 \text{ mol/l}$ ) war nach 15 min bei 140 °C vollständiger Umsatz im NMR zu beobachten. Säurekatalyse führt in diesem Fall, wie erwartet, zu einer starken Beschleunigung der Reaktion.

**Tabelle 5.4** Halbwertszeiten der Ringschlussreaktion von Amid **2** in Substanz oder als Lösung in Diphenylether bei 140 und 160 °C ( $c_2 = 0,35 \text{ mol/l}$ ,  $c_3 = 0,25 \text{ mol/l}$ ).

$t_{1/2}^{(a)}$	140 °C / min	160 °C / min
Substanz	< 30	< 15
$c_2$	260	165
$c_3$		240

<sup>(a)</sup> Graphische Bestimmung aus der Auftragung von  $[A]/[A_0]$  gegen Reaktionszeit  $t$

Die Kondensationsreaktion von Verbindung **2** ist eine monomolekulare Reaktion, die auf den ersten Blick 1. Ordnung sein sollte, da nur eine Komponente mit sich selbst reagiert. Für eine Reaktion 1. Ordnung ( $A \rightarrow B$ ) gilt das Geschwindigkeitsgesetz:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

$k_1$  = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 1. Ordnung

$[A]$  = Konzentration der Ausgangskomponente A

Daraus ergibt sich durch Integration über die Zeit  $t$  das Zeitgesetz:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$[A]_0$  = Ausgangskonzentration des Eduktes A

Die Halbwertszeit  $t_{1/2(1)}$  einer Reaktion 1. Ordnung berechnet sich zu:

$$t_{1/2(1)} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

Da die Reaktion und damit auch die Halbwertszeit konzentrationsabhängig ist und durch Säuren katalysiert wird, kann von einer höheren Reaktionsordnung als eins ausgegangen werden. Vermutlich kann sich die Ringschlussreaktion selbst katalysieren, indem die Carbonsäuregruppe eines weiteren Moleküls der Verbindung **2** als Katalysator wirkt. Es werden also zwei Moleküle des Edukts A zur Reaktion benötigt.

Für eine derartige Reaktion 2. Ordnung gilt das Geschwindigkeitsgesetz:

$$-\frac{d[A]}{dt} = 2k_2[A]^2$$

$k_2$  = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 2. Ordnung



und das Zeitgesetz:

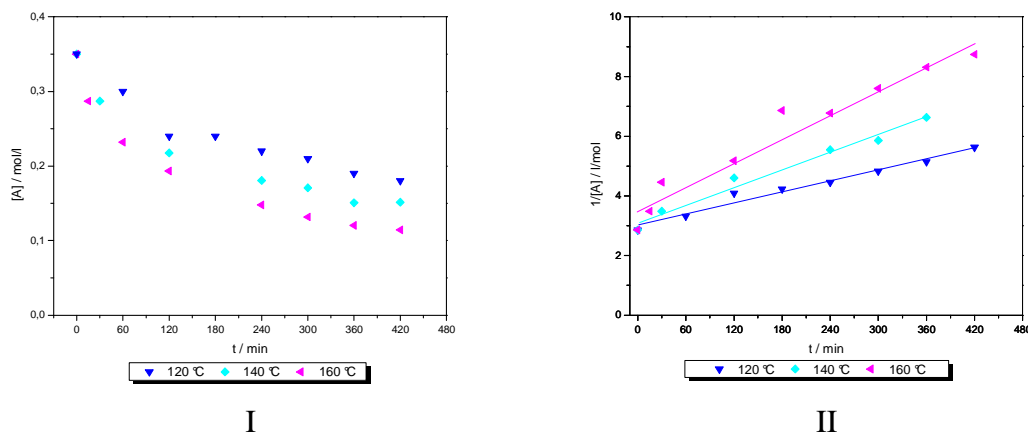
$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2k_2t$$

Für die Halbwertszeit  $t_{1/2(2)}$  gilt bei einer Reaktion 2. Ordnung:

$$t_{1/2(2)} = \frac{1}{k_2} \frac{1}{[A]_0}$$

Die Auftragungen von  $[A]$  bzw.  $[A]^{-1}$  gegen die Reaktionszeit  $t$  liefern Hinweise auf die Ordnung der Reaktion.

Abbildung 5.17 zeigt den Konzentrationsverlauf von Amid 2 ( $[A]$ ,  $[A]^{-1}$ ) während der Ringschlussreaktion bei 120, 140 und 160 °.



**Abbildung 5.17** Konzentrationsverlauf (Auftragung der Konzentration von 2  $[A]$ (I) und  $[A]^{-1}$  (II) gegen die Reaktionszeit  $t$ ) bei 120, 140 und 160 °C ausgehend von der Anfangskonzentration  $c_2 = 0,35 \text{ mol/l}$  (Lösung in Diphenylether).

Diese deutet auf eine Reaktion 2. Ordnung hin. Die genaue Reaktionsordnung kann über die Halbwertszeiten bei zwei verschiedenen Konzentrationen nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$n = 1 + \frac{\lg(t_{1/2 I} / t_{1/2 II})}{\lg([A]_{0 II} / [A]_{0 I})}$$

Mit den Werten aus *Tabelle 5.4* für 160 °C und I = c<sub>3</sub> = 0,25 mol/l, II = c<sub>2</sub> = 0,35 mol/l:

$$n = 1 + \frac{\lg(14400s/9900s)}{\lg(0,35\text{mol/l}/0,25\text{mol/l})} = 2,09$$

Damit kann die Ringschlussreaktion von Verbindung **2** annähernd als Reaktion 2. Ordnung behandelt werden. Aus der Steigung (s = 2k) der Auftragung der reziproken Konzentration an Amid **2** ([A]<sup>-1</sup>, *Abbildung 5.17 II*) gegen die Reaktionszeit t können nach dem Zeitgesetz für Reaktionen 2. Ordnung nun die Geschwindigkeitskonstanten k bei 120, 140 und 160 °C in Lösung (c<sub>2</sub> = 0,35 mol/l) bestimmt werden.

**Tabelle 5.5** Geschwindigkeitskonstanten k der Ringschlussreaktion von Amid **2** in Lösung (Diphenylether, c<sub>2</sub> = 0,35 mol/l) bei 120, 140 und 160 °C.

T / °C	k
	l / mol*min
120	0,0031
140	0,0049
160	0,0067

Die *Arrhenius*-Gleichung beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit:

$$k_n = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

$$\ln k_n = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT}$$

Aus der Steigung s der Auftragung von *lnk* gegen *1/T* kann die Aktivierungsenergie E<sub>A</sub> bestimmt werden (*Abbildung 5.18*).

Mit den Werten aus *Tabelle 5.5* ergibt sich:

$$E_A = -sR = -(-3288,7 \text{ K}) 8,314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$= 27343,80 \text{ J mol}^{-1} = 27,34 \text{ kJ mol}^{-1}$$

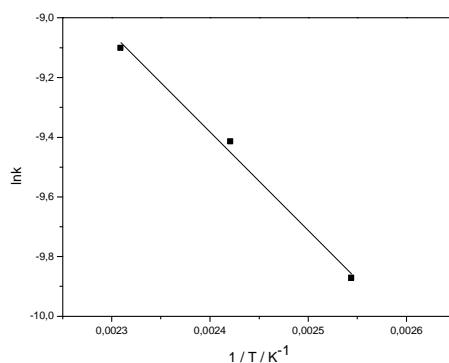


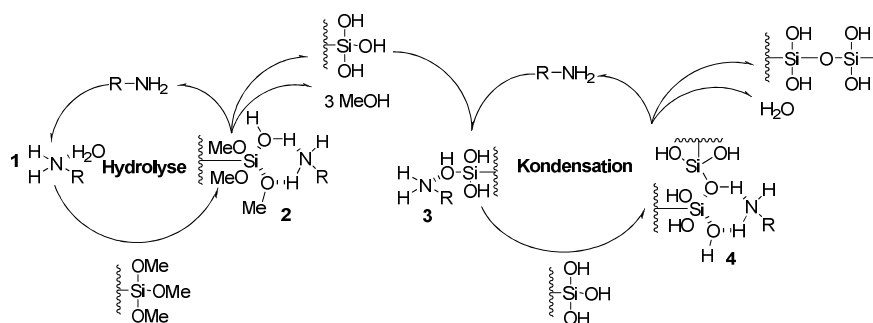
Abbildung 5.18 Auftragung von  $\ln k$  gegen  $1/T$  (Tabelle 5.5) nach Arrhenius.

Die kinetischen Untersuchungen zeigen, dass die Wasserfreisetzung der Ringschlussreaktion des aus BSA und DDA vorgebildeten Amids **2**, zwar schon bei der Verarbeitung abläuft, jedoch eventuell langsam genug ist, um eine zu hohe Vorvernetzung zu vermeiden und eine nachträgliche Vernetzung durch Erhitzen oder Mikrowellenbestrahlung zu ermöglichen. Die Bildung des Amids **2** aus BSA und DDA läuft bei leicht erhöhten Temperaturen spontan ab und sollte deshalb nicht der limitierende Faktor bei der Wasserfreisetzung im Polymer sein. In der Polymerschmelze, während der Extrusion, sollten sich die beiden Stoffe leicht finden und miteinander zum Amid reagieren. Die Ringschlussreaktion unter Wasserfreisetzung läuft dann zum Teil ebenfalls in der Schmelze, aber möglicher Weise zu einem großen Teil auch erst im Anschluss unter definierten Vernetzungsbedingungen ab. Dabei sollte das direkte Abreagieren des gebildeten Wassers durch die Hydrolyse der Alkoxygruppen im VTMO gepfropften Polymers eine beschleunigende Wirkung haben. Desweiteren ist der genaue Ablauf der Reaktion von Amin und Bernsteinsäureanhydrid im Polymer unklar.

### 5.2.2.2 Katalyse der Vernetzung von PE-graft-VTMO durch Amine

Adachi *et al.* beschreiben die katalytische Wirkung von Aminen als Brönsted Basen auf die Vernetzung von mit VTMO gepfropften Ethylen-Propylen Copolymeren (EPR-graft-VTMO).<sup>[61]</sup> Dabei zeigte sich, dass sowohl die Geschwindigkeit der Hydrolyse der Silanalkoxygruppen, als auch die der Kondensation abhängig von der Substitution des Amins sind. Je mehr Substituenten am Stickstoffatom vorliegen, desto langsamer ist die Reaktionsrate der beiden Reaktionen (*tert.* Amin < *sek.* Amin < *prim.* Amin). Zusätzlich nimmt mit zunehmender sterischer Hinderung am Amin durch große Substituenten die Reaktionsgeschwindigkeit von Silanolbildung und Vernetzung ab.

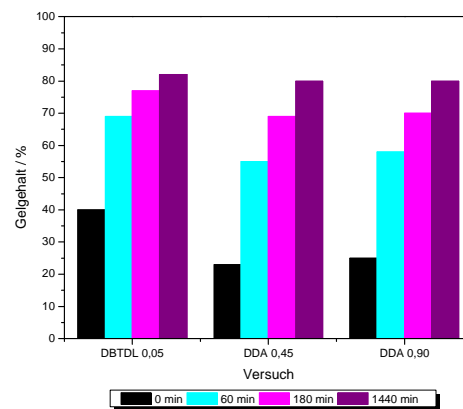
Diese Abhängigkeiten können durch den in *Schema 5.8* gezeigten Reaktionsmechanismus erklärt werden. Nach der schnellen Hydrolyse des Amins kann der gebildete Komplex **1** als Nucleophil  $S_{N2}$ -artig an der Rückseite des Si-Atoms angreifen. Es bildet sich ein sechsgliedriges Intermediat **2**. Aus diesem entsteht unter Methanolabspaltung und Rückbildung des Amins eine Silanolkomponente, die einen nucleophilen Komplex **3** mit einem Amin bilden kann. Mit einer zweiten Silanolgruppe bildet sich wiederum ein sechsgliedriges Intermediat **4**, das unter Wasserabspaltung zu Siloxanbrücken reagiert. Die entscheidenden Zwischenstufen stellen hierbei die sechsgliedrigen Intermediate **2** und **4** dar. Diese können mit *tert.* Aminen nicht gebildet werden und werden durch große Substituenten am Amin destabilisiert.



**Schema 5.8** Katalysezcyklus der Hydrolyse und Kondensation von an Polymeren gepfropften Silanalkoxygruppen mit Aminen als Katalysatoren nach Adachi et al.<sup>[61]</sup>

Basierend auf diesen Beobachtungen, wurde der katalytische Einfluss von Dodecylamin (DDA) auf das, in dieser Arbeit verwendete PE-graft-VTMO (1,7 Gew% VTMO) getestet. Es wurden 0,45 Gew% bzw. 0,9 Gew% des langkettigen, primären Amin eingesetzt. Dodecylamin wurde gewählt, da sein Siedepunkt oberhalb der Verarbeitungstemperatur liegt und es durch den langen Alkylrest mit dem Polymer mischbar sein sollte.

Abbildung 5.19 zeigt, dass mit Dodecylamin als Katalysator eine geringere Vorvernetzung während der Extrusion auftritt als bei der Verwendung von 5 Gew% eines 1 Gew%igen DBTDL Masterbatches. Dabei macht es nur einen geringfügigen Unterschied ob 0,45 Gew% oder 0,9 Gew% DDA eingesetzt werden. Eine katalytische Wirkung könnte also schon bei geringeren Mengen Amin möglich sein. Trotz der hohen Menge Amin ist allerdings die Vernetzung im Wasserbad bei 90 °C langsamer als die durch DBTDL katalysierte. Nach 24 h stellt sich für alle Katalysatorsysteme ein ähnlicher Endgelgehalt von etwa 80% ein.



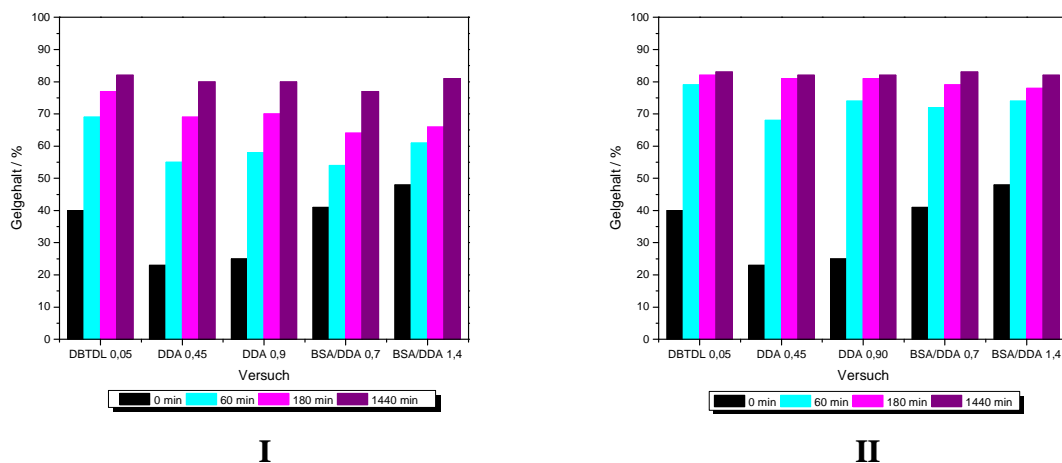
**Abbildung 5.19** Vernetzungskinetiken PEX I mit Katalysator (0,05 Gew% DBTDL) oder 0,45 Gew% und 0,9 Gew% Dodecylamin; Vernetzung Wasserbad 90 °C.

### 5.2.2.3 Vernetzung von PE-graft-VTMO-Strängen unter Zusatz von Bernsteinsäureanhydrid und Dodecylamin

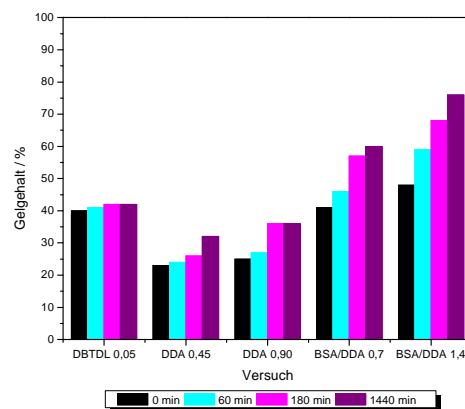
Zunächst wurde untersucht, ob der Zusatz eines äquimolaren Gemisches an BSA und DDA eine Auswirkung auf die Vernetzung von dünnen Strängen im Wasserbad hat. Dabei wurde auf die zusätzliche Zugabe von Katalysatoren verzichtet, da DDA bzw. die entstehende Verbindung **2**, die sowohl eine sekundäre Amin-, als auch eine Carbonsäuregruppe enthält, das System selbst katalysieren sollten.<sup>[54, 61]</sup> Zum Vergleich wurden die bereits in vorangegangenen Kapiteln diskutierten Ergebnisse der Vernetzungskinetiken von PEX I mit DBTDL oder DDA als Katalysator herangezogen. *Abbildung 5.20* zeigt, dass bei der Compoundierung von PE-graft-VTMO (1,7 Gew% VTMO) mit 0,7 Gew% oder 1,4 Gew% eines äquimolaren Gemisches aus BSA und DDA eine etwas höhere Vorvernetzung eintritt, als bei dem Standardexperiment mit 5 Gew% DBTDL-Masterbatch und dem gleichen vernetzbaren Polymer. Das Material bleibt dennoch gut verarbeitbar. Die Kinetik der Vernetzung im Wasserbad bei 90 °C zeigt für die Proben mit BSA/DDA Gemisch einen, dem der Versuche zur Aminkatalyse mit DDA ähnlichen Verlauf (*Abbildung 5.20 I*). Sie ist etwas langsamer als die Vernetzung mit DBTDL. Im Wasserbad bei 120 °C zeigen sich ähnliche Trends (*Abbildung 5.20 II*).

Wird ein PE-graft-VTMO Compound mit 5 Gew% DBTDL-Masterbatch auf 120 °C erhitzt, so tritt auch nach 24 h kaum eine Steigerung des Gelgehalts und somit nur sehr wenig Vernetzung ein (*Abbildung 5.21*). Verwendet man DDA zur Beschleunigung der Vernetzung, so kann beobachtet werden, dass sehr langsam eine Erhöhung des Gelgehalts durch Lagerung bei

120 °C eintritt. Die Vernetzung wird dabei durch im hygroskopischen DDA vorhandenes Wasser ausgelöst, das bei 120 °C langsam abgegeben wird. Durch Zusatz von 0,7 Gew% eines äquimolaren Gemisches aus BSA und DDA kann eine langsame Vernetzung bis zu über 60% Gelgehalt beobachtet werden. Im Fall von 1,4 Gew% dieses Gemisches, ist sogar eine Steigerung des Gelgehalts auf über 70% möglich. Dies ist, neben dem, gegenüber dem Zusatz von reinem DDA, erhöhten Anfangsgelgehalt, ein Hinweis darauf, dass das Prinzip der *in-situ*-Wasserfreisetzung in diesem Fall funktioniert.



**Abbildung 5.20** Vernetzungskinetik von PEX I Strängen ( $d = 2,5$  mm) mit den Zusätzen DBTDL (0,05 Gew%), DDA (0,45 und 0,9 Gew%) und einem äquimolaren Gemisch von BSA/DDA (0,7 und 1,4 Gew%); Vernetzung im Wasserbad bei 90 °C (I) und 120 °C (II).

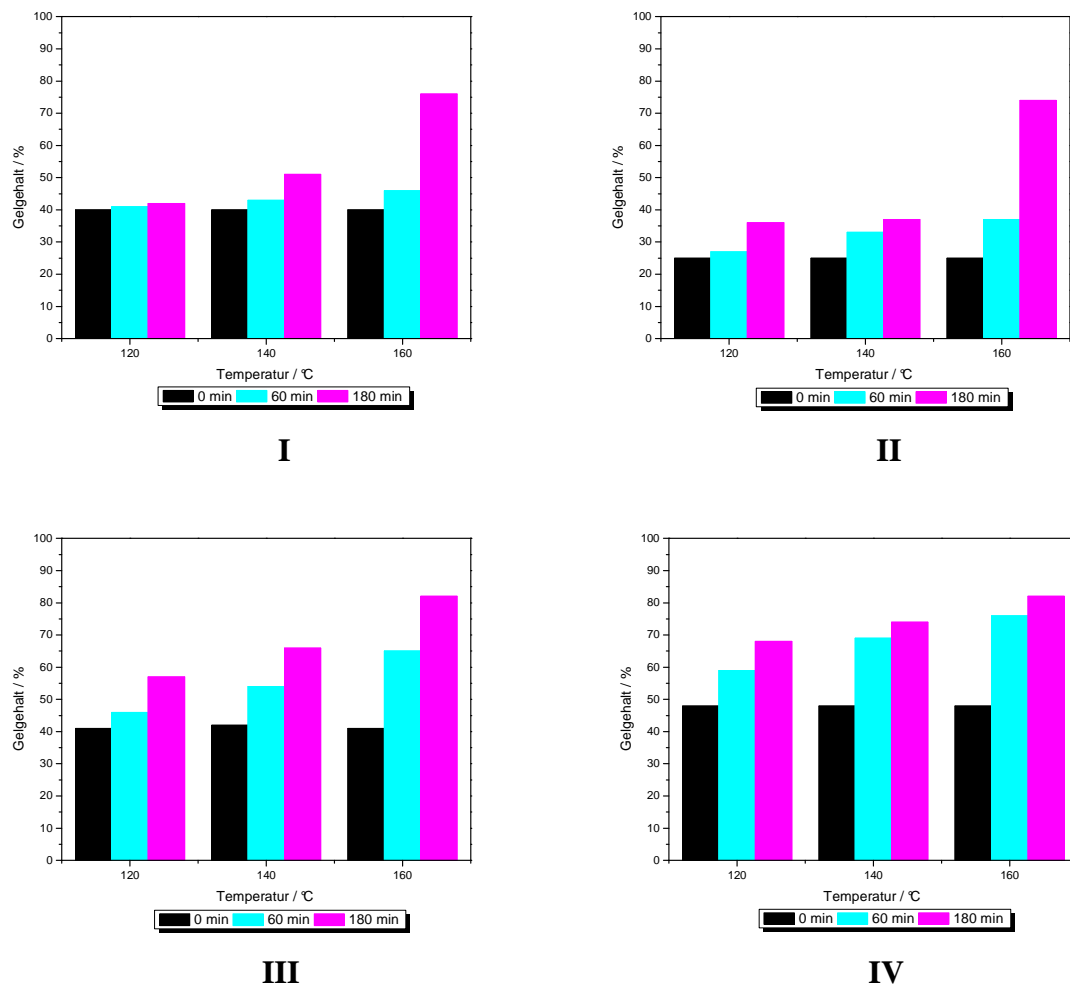


**Abbildung 5.21** Vernetzungskinetik von PEX I Strängen ( $d = 2,5$  mm) mit den Zusätzen DBTDL (0,05 Gew%), DDA (0,45 und 0,9 Gew%) und einem äquimolaren Gemisch von BSA/DDA (0,7 und 1,4 Gew%); Vernetzung durch Erhitzen auf 120 °C.

Die vorangegangenen kinetischen Studien (*Kapitel 5.2.2.2*) zur Wasserfreisetzung aus Verbindung **2** haben gezeigt, dass diese durch Zugabe von Säuren stark beschleunigt werden kann. Deshalb wurde untersucht, ob die Zugabe von Katalysatormasterbatches (5 Gew% HDPE mit 1 Gew% Dodecylbenzolsulfonsäure oder DBTDL) die Vernetzung beeinflusst. Keiner der beiden Katalysatoren zeigt jedoch einen Einfluss auf Vor- und Weitervernetzung eines PE-graft-VTMO mit 1,4 Gew% oder 0,7 Gew% BSA/DDA als Zusatz. Dafür kann es verschiedene Erklärungen geben. Entweder die Bereitstellung des Wassers ist nicht der geschwindigkeitslimitierende Faktor bei der Vernetzung von PE-graft-VTMO mit BSA/DDA als Wasserquelle oder Katalysator und Zusätze befinden sich getrennt voneinander in verschiedenen Phasen im Polymer und können sich so nicht beeinflussen.

Des Weiteren zeigen die Kinetiken, dass eine starke Beschleunigung der Ringschlussreaktion auch durch Temperaturerhöhung möglich ist. Zusätzlich sind die Polymerketten bei höheren Temperaturen besser beweglich, da der kristalline Anteil des Polymers gesenkt wird. So können sich die vernetzbaren VTMO-Gruppen schneller zur Kondensation zusammenfinden. Bei Erhöhung der Vernetzungstemperatur nehmen zudem die Reaktionsgeschwindigkeiten von Hydrolyse und Kondensation zu. Deshalb wurde untersucht, ob eine Vernetzung der Polymerstränge bei 140 oder 160 °C möglich ist, ohne dass Verformung eintritt.

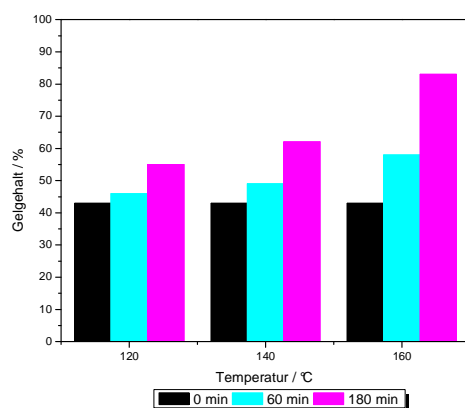
Zum Vergleich wurden auch PE-graft-VTMO/DBTDL (5 Gew% Masterbatch mit 1 Gew% DBTDL) und PE-graft-VTMO/DDA (0,9 Gew%) Proben erhitzt (*Abbildung 5.22 I und II*). Diese zeigen jedoch ab 140 °C keine Formstabilität mehr. Die teilvernetzten Proben schmelzen zwar nicht mehr komplett, verformen sich aber stark. Es ist ersichtlich, dass PE-graft-VTMO/DBTDL Compounds durch Erhitzen an Luft auf 120 °C nicht, auf 140 °C kaum und bei 160 °C nach längerer Lagerung (3 h) stark vernetzen. Bei diesen Temperaturen reicht die Feuchtigkeit der Umgebungsluft zur Vernetzung aus. Zusätzlich können auch von der Pfröpfung verbleibende Peroxide bei diesen Temperaturen Vernetzung über C-C-Verknüpfungen auslösen. Ein ähnliches Verhalten kann für PE-graft-VTMO/DDA Proben beobachtet werden. Hier kommt zusätzlich zur Luftfeuchtigkeit auch noch Vernetzung durch Wasser aus DDA selbst hinzu. Die Vernetzungsgeschwindigkeit bei Proben mit BSA/DDA-Zusätzen hingegen nimmt, wie erwartet, mit steigender Temperatur zu (*Abbildung 5.22 III und IV*). Mit 1,4 Gew% BSA/DDA ist bei 140 °C eine schnelle Vernetzung auf über 70% Gelgehalt, bei 160 °C sogar 75% Gelgehalt möglich. Darüberhinaus ist sogar bei 160 °C kaum Verformung der Proben zu beobachten. Es scheint eine ausreichend starke und besonders homogene Vorvernetzung der Proben stattgefunden zu haben.



**Abbildung 5.22** Vernetzungskinetik von PEX I Strängen ( $d = 2,5 \text{ mm}$ ) mit den Zusätzen I: DBTDL (0,05 Gew%), II: DDA (0,9 Gew%), III: einem äquimolaren Gemisch von BSA/DDA (0,7 Gew%) und IV: 1,4 Gew%; Vernetzung durch Erhitzen auf 120, 140 und 160 °C.

Außerdem wurde die Wirkung des aus BSA und DDA vorgebildeten Amids **2** als Wasserquelle in PE-graft-VTMO untersucht. Durch die räumliche Nähe der zur Wasserfreisetzung benötigten Gruppen sollte diese einfacher und damit eine schnellere Vernetzung möglich sein. Beim Zusatz von 1,4 Gew% an Verbindung **2** tritt eine sehr starke Vorvernetzung ein und die Verarbeitung des Materials ist nicht mehr möglich. Deshalb wurden Versuche mit 0,7 Gew% **2** (vergleichbar mit 0,7 Gew% BSA/DDA) durchgeführt (Abbildung 5.23).





**Abbildung 5.23** Vernetzungskinetik von PEX I Strängen ( $d = 2,5$  mm) mit 0,7 Gew% Amid 2; Vernetzung durch Erhitzen auf 120, 140 und 160 °C.

Aus *Abbildung 5.23* ist ersichtlich, dass die Vernetzung durch Erhitzen bei 0,7 Gew% **2** ähnlich verläuft wie beim Einsatz von 0,7 Gew% BSA/DDA (*Abbildung 5.22 III*). Dies deutet darauf hin, dass die räumliche Trennung der reaktiven Gruppen kaum limitierend für die Wasserfreisetzung ist. Eine starke Verformung der Probenkörper war auch bei der Verwendung von **2** als Wasserquelle nicht zu beobachten.

**Tabelle 5.6** Gelgehalte von PEX I Strängen ( $d = 2,5$  mm) mit 0,7 bzw. 1,4 Gew% eines äquimolaren BSA/DDA Gemisches, oder 0,7 Gew% an Amid 2; Vernetzung durch stufenweises Erhitzen auf verschiedene Temperaturen.

Temperatur / Zeit	Gelgehalt / %	Gelgehalt / %	Gelgehalt / %
	BSA / DDA 0,7 Gew% <sup>(a)</sup>	BSA / DDA 1,4 Gew% <sup>(a)</sup>	Verb. 2 0,7 Gew% <sup>(a)</sup>
120 °C_1 h, 140 °C_1 h	56	72	47
120 °C_1 h, 140 °C_2 h	61	73	51
120 °C_1 h, 160 °C_1 h	74	80	72
120 °C_1 h, 140 °C_1 h, 160 °C_1 h	80	83	79

<sup>(a)</sup> Gelgehalt: Xylol, 8 h, 144 °C

Da auch die Proben mit BSA/DDA bzw. **2** als Zusatz noch leichte Verformungen bei Temperaturen ab 140 °C zeigen, wurde versucht eine Stabilisierung der Formkörper durch stufenweises Erhitzen zu erzielen. Durch eine Vorvernetzung der Stränge bei 120 °C für 1 h kann die Formstabilität erhöht werden. Danach ist eine schnelle Weitervernetzung bei 140 °C bzw. 160 °C ohne Verformung möglich. *Tabelle 5.6* fasst die durch stufenweises Erhitzen erzielten Gelgehalte zusammen.

Zusätzlich wurde versucht, PE-*graft*-VTMO mit 1,4 Gew% BSA/DDA Zusatz durch Bestrahlung mit Mikrowellen zu vernetzen. In einer Labormikrowelle wurde das Material mit 48% Ausgangsgelgehalt bei 300 W in einem speziellen Glasröhrchen 10 bzw. 20 min lang bestrahlt. Dabei erwärmt sich die Wand des Gefäßes nach 10 min auf 133 °C, nach 20 min auf 145 °C. Der Probenkörper bleibt jedoch stabil. Die Gelgehaltsbestimmung zeigt nach 10 min keine Steigerung des vernetzten Anteils. Innerhalb von 20 min führt die Bestrahlung zu 65% Gelgehalt. Allerdings ist eine so lange Bestrahlungszeit für eine industrielle Anwendung nicht umsetzbar. Zudem bleibt fraglich wie stark das Erwärmen des Probengefäßes die Vernetzung beeinflusst.

Allgemein lässt sich sagen, dass die Wasserfreisetzung durch eine Kombination aus BSA und DDA in PE-*graft*-VTMO funktioniert und zur Vernetzung führt. Dies kann durch die erhöhte Vorvernetzung nach der Extrusion im Vergleich zu reinem DDA Zusatz und die Möglichkeit der Vernetzung durch Erhitzen ohne zusätzliches Wasser bewiesen werden. Auch Erhitzen des mit DDA compoundingierten Polymers führt zu leichter Vernetzung durch an das DDA adsorbiertes Wasser. Da DDA und eventuell auch die Säure- und Amidgruppen der aus BSA und DDA vor dem Ringschluss gebildeten Verbindung **2** die Hydrolyse und Kondensation der VTMO-Gruppen beschleunigen, ist der Zusatz von DBTDL nicht nötig und zeigt auch keinen weiteren katalytischen Effekt. Eine Steigerung der Vernetzungstemperaturen bis auf 160 °C führt zu einer starken Beschleunigung der Vernetzung und zu höheren Endgelgehalten. Durch stufenweises Erhitzen (120 °C - 140 °C - 160 °C) kann zudem die Formstabilität der Proben gewährleistet werden. Erste Versuche mit Mikrowellenstrahlung zur Freisetzung des Wassers aus BSA/DDA zeigen positive Ergebnisse.

### **5.2.3 Verbesserung der Tiefenvernetzung von Polyethylen-*graft*-Vinyltrimethoxysilan durch Amine und Säureanhydride**

*Kapitel 5.2.2* zeigt, dass durch den Zusatz von BSA/DDA zu PE-*graft*-VTMO eine Vernetzung durch Erhitzen ohne zusätzliche Lagerung in Wasser- oder Dampfbädern und zinnhaltige Katalysatoren möglich ist. Durch die gezielte Freisetzung von Wasser innerhalb von Probenkörpern, sollte deren homogene Vernetzung auch in tieferen Schichten schnell möglich sein. Deshalb wurde untersucht, ob der Zusatz von BSA/DDA einen Einfluss auf die Tiefenvernetzung von 7 x 7 mm PE-*graft*-VTMO (1,7 Gew% VTMO) Stäbchen hat. Dazu wurde die

in *Kapitel 4.4* beschriebene Methode angewandt. Von den Probenkörpern werden zwei 1 mm dicke Schichten (Sch1 und Sch2) mit einem Schlittenmikrotom abgeschnitten und auf ihren Gelgehalt hin untersucht (*Abbildung 4.20*). Der Gelgehalt des verbleibenden Kerns (K) wird wie folgt berechnet:

$$G_K = G_G \times 5,45 - (G_{Sch1} \times 2,67 + G_{Sch2} \times 1,78)$$

### 5.2.3.1 Tiefenvernetzung von PE-graft-VTMO Stäbchen im Wasserbad

Zunächst wurde untersucht, ob die Verwendung von DDA (0,45 und 0,9 Gew%) als Katalysator, der Zusatz eines äquimolaren BSA/DDA Gemisches (0,7 oder 1,4 Gew%) oder von Amid **2** (0,7 Gew%) als latente Wasserquelle, Einfluss auf die Tiefenvernetzung der Proben im Wasserbad hat.

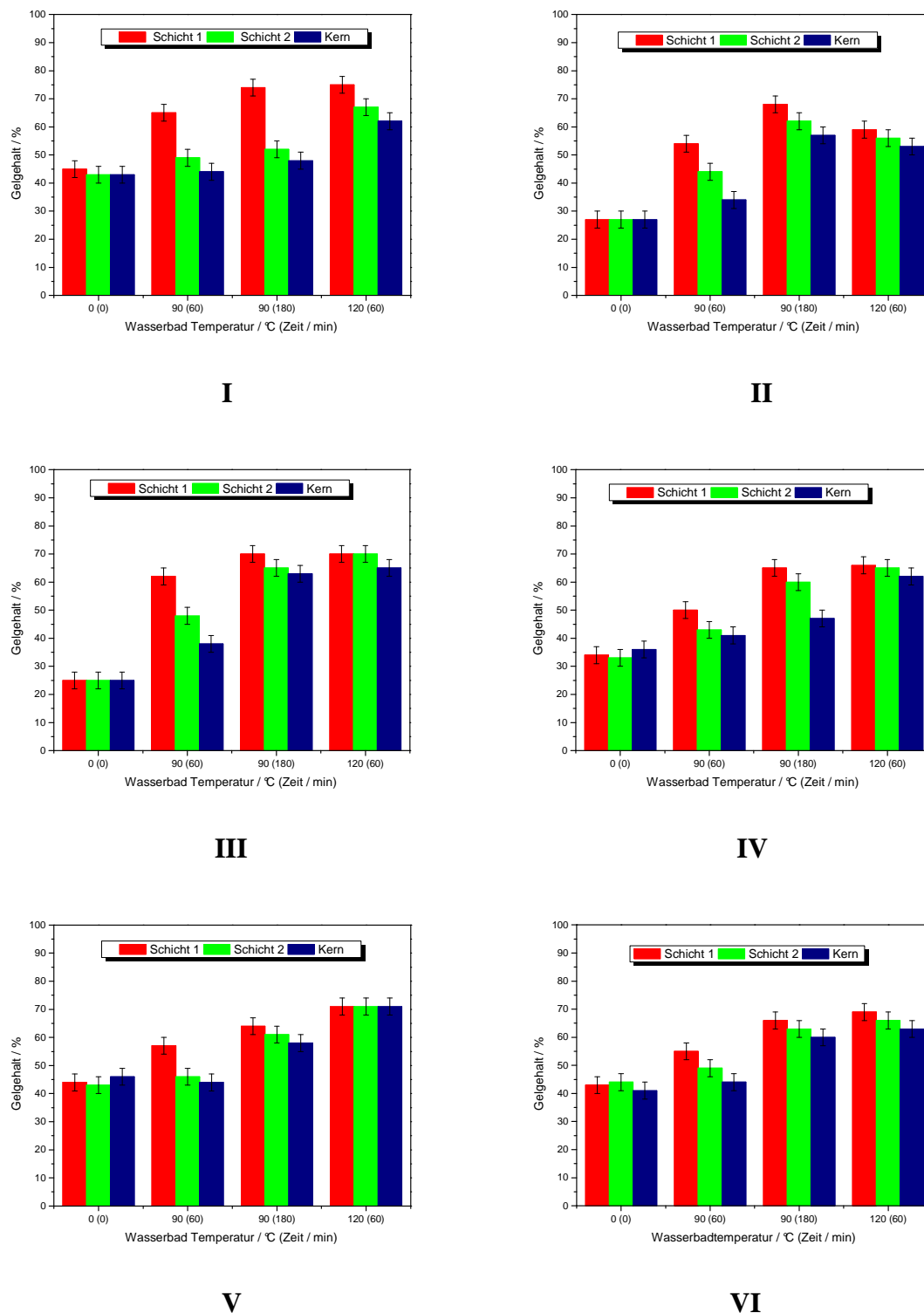
Allgemein war dabei zu beobachten, dass die Vorvernetzung der Proben (Gesamtgelgehalt) nach der Extrusion in der Reihenfolge DDA 0,45 Gew% ~ DDA 0,9 Gew% < BSA/DDA 0,7 Gew% < BSA/DDA 1,4 Gew% ~ **2** 0,7 Gew% < DBTDL zunimmt. Je geringer die Vorvernetzung, desto besser ist das Material verarbeitbar.

Bei der Verwendung von DBTDL als Katalysator zeigt sich, wie schon in *Kapitel 4.4* beschrieben, ein starker Gradient bei der Vernetzung im Wasserbad (*Abbildung 5.24 I*). Bei 90 °C scheint innerhalb der ersten 3 h nur die erste Schicht zu vernetzen. Erst bei 120 °C kann eine homogenere Vernetzung beobachtet werden.

Wird DDA als Katalysator zur Vernetzung von PE-graft-VTMO eingesetzt, so tritt bei 90 °C nach 60 min noch ein ähnlicher Gradient auf (*Abbildung 5.24 II und III*). Nach 3 h bei 90 °C und bei 1 h im Wasserbad bei 120 °C zeigen die Tiefenprofile jedoch eine deutlich homogenere Vernetzung als bei der Verwendung von DBTDL.

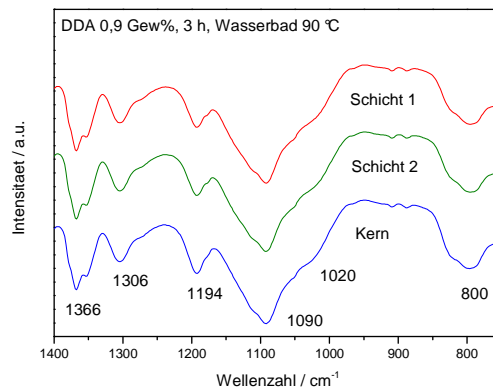
Setzt man 1,4 Gew% DDA als Additiv ein, so ist nach 3 h bei 90 °C und 1 h bei 120 °C im Wasser der gleiche maximale Wert von etwa 70% Gelgehalt erreicht, den auch Proben mit DBTDL in ihrer ersten Schicht nach dieser Zeit zeigen (*Abbildung 5.24 III*). Allerdings ist die Vernetzung in diesem Fall homogen bis hin zum Kern.

Ähnliche Kinetiken und Tiefenprofile zeigen sich auch wenn ein äquimolares Gemisch an BSA/DDA (0,7 oder 1,4 Gew%) oder **2** (0,7 Gew%) (*Abbildung 5.24 IV, V und VI*) eingesetzt wird. Lediglich bei 90 °C nach 1 h kann hier schon eine etwas homogenere Vernetzung beobachtet werden, als bei der Verwendung von DDA alleine.



**Abbildung 5.24** Vernetzungskinetik von PEX I Stäbchen (7 x 7 mm) mit den Zusätzen I: DBTDL (0,05 Gew%), II und III: DDA (0,45 und 0,9 Gew%), IV und V: einem äquimolaren Gemisch von BSA/DDA (0,7 und 1,4 Gew%) und VI: Amid 2 (0,7 Gew%); Vernetzung im Wasserbad bei 90 und 120 °C; Fehlerbalken: Standardabweichung bei der Gelgehaltsbestimmung.

Auch durch IR-spektroskopische Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass alle Schichten der Probenkörper mit DDA bzw. BSA/DDA (Ausnahme 1 h, 90 °C Wasserbad) gleich stark vernetzt waren. *Abbildung 5.25* zeigt beispielhaft die IR-Spektren der verschiedenen Schichten für die Probe mit DDA 0,9 Gew% nach 3 h bei 90 °C im Wasserbad.



**Abbildung 5.25** IR-Spektren der Schichten von 7 x 7 mm PEX I Stäbchen mit 0,9 Gew% DDA als Katalysator nach Vernetzung im Wasserbad bei 90 °C (3 h); Schichten durch Schneiden mit einem Schlittenmikrotom in Späne (0,1 mm Dicke); Charakteristische Banden gefropftes VTMO: 1195, 1090 und 800 cm<sup>-1</sup>, Si-O-Si durch Vernetzung: 1120 und 1020 cm<sup>-1</sup>.

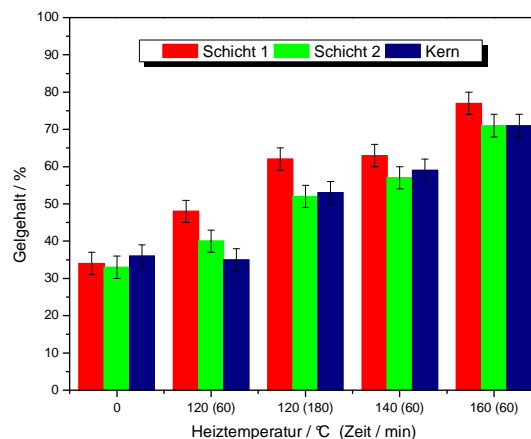
Die Ergebnisse zeigen, dass für eine schnellere Tiefenvernetzung von dickeren PE-graft-VTMO Formkörpern im Wasserbad ein System, das im Polymer Wasser erzeugt nicht unbedingt nötig ist. Es reicht, größere Mengen eines Katalysators einzusetzen, der langsamer reagiert als DBTDL. So kann Wasser auch in die Tiefe des Probenkörpers vordringen und dort die Vernetzung auslösen. Es wird nicht in den oberen Schichten direkt umgesetzt und die Bildung einer stark vernetzten Schicht, die das Eindringen des Wassers erschwert wird verhindert.

### 5.2.3.2 Tiefenvernetzung von PE-graft-VTMO Stäbchen durch Erhitzen

Des Weiteren wurden die Tiefenprofile der PEX I Proben mit DDA (0,45 und 0,9 Gew%), einem äquimolaren BSA/DDA Gemische (0,7 oder 1,4 Gew%) oder mit Amid 2 (0,7 Gew%) bei einer Vernetzung durch Erhitzen bestimmt.

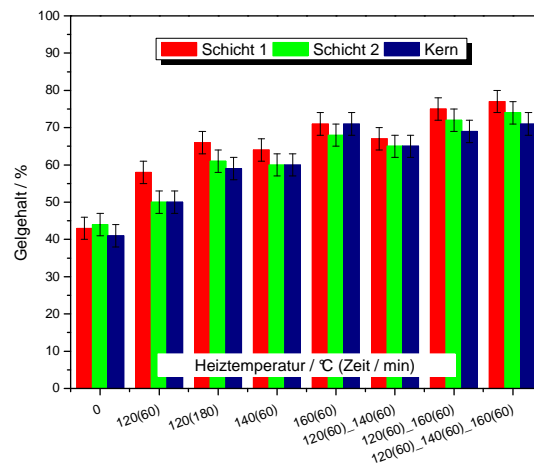
PE-graft-VTMO Stäbchen mit DBTDL und DDA alleine zeigten keine Weitervernetzung durch Erhitzen auf 120 °C innerhalb der ersten 3 h. Deshalb wurde auf eine Untersuchung der Tiefenvernetzung in diesen Fällen verzichtet.

Proben mit 0,7 Gew% BSA/DDA Gemisch wurden auf 120 °C (1 h, 3 h), 140 °C (1 h) und 160 °C (1 h) an Luft erhitzt (*Abbildung 5.26*). Die Proben zeigen dabei kaum Verformung. Es ist bei allen Versuchen eine stärkere Vernetzung der äußersten Schicht zu beobachten, die vermutlich durch die Feuchtigkeit der Umgebungsluft entsteht. Nach 1 h bei 120 °C kann noch ein leichter Gradient im Tiefenprofil des Stäbchens beobachtet werden. Bei den anderen Versuchen tritt eine, unter Berücksichtigung der Standardabweichung der Gelgehaltsbestimmung, nahezu homogene, starke Vernetzung ein. Dies konnte auch durch IR-Spektren belegt werden (vergleichbar *Abbildung 5.25*).

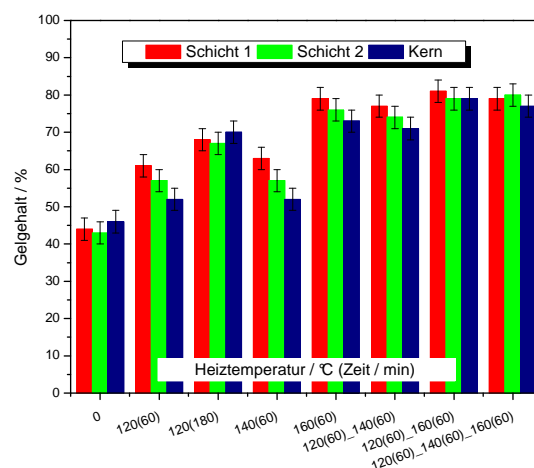


**Abbildung 5.26** Vernetzungskinetik von PEX I Stäbchen (7 x 7 mm) mit einem äquimolaren Gemisch von BSA/DDA (0,7 Gew%); Vernetzung durch Erhitzen auf 120, 140 und 160 °C; Fehlerbalken: Standardabweichung bei der Gelgehaltsbestimmung.

Werden statt eines BSA/DDA Gemisches 0,7 Gew% des aus BSA und DDA vorgebildeten Amids **2** eingesetzt, so kann nach 1 h bei 120 °C zwar durchschnittlich ein höherer Gelgehalt beobachtet werden, es tritt jedoch auch eine stärkere Vernetzung der äußersten Schicht durch Luftfeuchtigkeit auf (*Abbildung 5.27*). Diese bleibt auch nach 3 h bei 120 °C und 1 h Lagerung bei 140 °C erhalten. Bei 160 °C kann hier nach 1 h homogene Vernetzung und ein Gelgehalt von etwa 70% beobachtet werden. Um eine bessere Stabilisierung der Form zu erreichen, wurden Versuche mit stufenweisem Erhitzen durchgeführt. Diese zeigten neben einer deutlich verbesserten Formstabilität auch hohe homogene Vernetzungen. Bei allen Versuchen mit homogener Vernetzung kann diese auch mittels IR-Spektroskopie belegt werden (vergleichbar *Abbildung 5.25*).



**Abbildung 5.27** Vernetzungskinetik von PEX I Stäbchen (7 x 7 mm) mit 0,7 Gew% Amid 2; Vernetzung durch Erhitzen auf 120, 140 und 160 °C, sowie stufenweise; Fehlerbalken: Standardabweichung bei der Gelgehaltsbestimmung.



**Abbildung 5.28** Vernetzungskinetik von PEX I Stäbchen (7 x 7 mm) mit 1,4 Gew% eines äquimolaren BSA/DDA Gemisches; Vernetzung durch Erhitzen auf 120, 140 und 160 °C, sowie stufenweise; Fehlerbalken: Standardabweichung bei der Gelgehaltsbestimmung.

Erhohet man den Anteil des BSA/DDA Gemisches auf 1,4 Gew%, so kann beobachtet werden, dass bei einer Vernetzungszeit von 3 h bei 120 °C die stärkere Vernetzung der äußeren Schicht durch Luftfeuchtigkeit von innen her ausgeglichen wird (Abbildung 5.28). Es liegt eine homogene Vernetzung mit etwa 70% Gelgehalt vor. Zudem können beim Erhitzen auf 160 °C schon nach 1 h noch höhere Gelgehalte als bisher von etwa 80% beobachtet werden. Eine schnelle homogene Vernetzung mit hohen Gelgehalten und unter Formstabilität ist auch

---

hier wieder durch stufenweises Erhitzen möglich. Auch hier bestätigen IR-spektroskopische Untersuchungen die homogenen Vernetzungen (vergleichbar *Abbildung 5.25*).

Sowohl durch den Einsatz eines äquimolares Gemisch aus BSA und DDA, als auch von Amid **2** kann Wasser in dickeren PE-*graft*-VTMO Probenkörpern erzeugt und eine homogene Tiefenvernetzung durch wasserfreies Erhitzen auf Temperaturen ab 120 °C erreicht werden. Dies ist mit PEX I/DBTDL und PEX I/DDA Compounds nicht möglich. Nach der Verarbeitung sind Proben mit BSA/DDA bzw. Amid **2** Zusatz so homogen vorvernetzt, dass sie auch bei Temperaturen bis 160 °C nahezu formstabil bleiben. Stufenweises Erhitzen von 120 °C ausgehend führt zudem zu einer guten Stabilisierung der Form während der Vernetzung.



## 6 Hochtemperatur HPLC: eine neue Methode zur Untersuchung von polar modifizierten Polyolefinen

### 6.1 Prinzipien und bekannte Anwendungen der Hochtemperatur-HPLC

*Pasch* et al. entwickelten 2005 in Kooperation mit Polymer Laboratories erstmals ein Gerät, das HPLC-Untersuchungen bei hohen Temperaturen ermöglicht.<sup>[108]</sup> Es besteht aus einem beheizten Autosampler und Säulenofen, in den bis zu sechs verschiedene Säulen eingebaut und werden können. So kann zusätzlich auch das Molgewicht der untersuchten Polymere durch Einbau einer GPC-Säule, bestimmt werden. Zur Detektion kann entweder ein Brechungsindex- (RI) oder ein Evaporative Light Scattering-Detektor (ELS) verwendet werden. Der Anschluss weiterer Detektoren ist möglich (*Abbildung 6.1*).



*Abbildung 6.1* Anlage zur Hochtemperatur-HPLC mit beheiztem Autosampler, Säulenofen, RI- und ELS-Detektor.

Hochtemperatur HPLC bietet eine einfache und schnelle Alternative zu den bisher zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von erst bei hohen Temperaturen löslichen Polymeren, wie Polyolefinen und deren Copolymeren, verwendeten Methoden. Bisher werden meist analytische Kristallisationsfraktionierung (CRYSTAF) und Fraktionierung anhand des Löseverhaltens bei Temperaturerhöhung (TREF) eingesetzt.

CRYSTAF wird zur Fraktionierung teilkristalliner Polymere verwendet. Dabei löst man die zu untersuchende Probe unter Erwärmen in einem geeigneten Lösungsmittel. Anschließend wird die Lösung nach einem vorgegebenen Temperaturprogramm in kleinen Schritten abgekühlt und während dessen die Konzentration des Polymeren durch IR-Spektroskopie bestimmt. Auf diese Weise erhält man ein Konzentrationsprofil, das die Identifizierung und quantitative Bestimmung einzelner Bestandteile von komplexen Mischungen teilkristalliner Materialien erlaubt. TREF kann zur präparativen Fraktionierung von Polymeren nach ihrer chemischen Zusammensetzung verwendet werden. Die teilkristalline Substanz wird unter Erwärmen gelöst und die Lösung kontinuierlich abgekühlt. Anschließend wird die Temperatur nach einem bestimmten Programm erhöht und das gelöste Polymer eluiert. Die Fraktionen werden gesammelt und stehen nach der Aufarbeitung zur Folgeanalytik (NMR, FTIR, GPC etc.) zur Verfügung.<sup>[109]</sup>

Diese aufwendigen und zeitintensiven Methoden können in einigen Fällen durch HT-HPLC ergänzt oder sogar ersetzt werden. Bisher gelang zum Beispiel die Trennung von PE/PP-Blends, unter Verwendung eines Ethylenglykolmonobutylether (EGMBE)/1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) Gemisches als mobile, und Kieselgel als stationäre Phase.<sup>[110-111]</sup> Die Trennung der beiden Komponenten beruht hierbei auf einer Kombination aus Fällungs-/Lösungsphänomenen und Trennungseffekten nach Größe. Zudem zeigten *Albrecht* und *Heinz* et al., dass Copolymere aus Ethylen und polaren Comonomeren mit Hilfe von HT-HPLC nach ihrem polaren Anteil aufgetrennt werden können.<sup>[112-115]</sup> So können Ethylen-Methylmethacrylat-Blockcopolymere durch die Verwendung von TCB oder 1,2-Dichlorbenzol (DCB)/Cyclohexanon (CH) als Laufmittel über Kieselgelsäulen von ihren parallel vorliegenden PE-Homopolymeren abgetrennt werden.<sup>[115]</sup> Ethylen-Vinylacetat-Copolymere zeigen unterschiedliches Elutionsverhalten in verschiedenen Gradienten aus TCB/CH, Decalin/CH oder Decalin/1-Decanol in Abhängigkeit ihres Anteils an polaren Gruppen.<sup>[113]</sup> Auch zur chemischen Analyse von mit polaren Gruppen gepfropften Polyolefinen, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden (PE-*graft*-MSA oder PE-*graft*-VTMO), könnte HT-HPLC geeignet sein.

## 6.2 Untersuchung von Polyethylen-*graft*-Maleinsäureanhydrid mittels HT-HPLC

Mittels HT-HPLC wurde versucht PE-*graft*-MSA Proben, die unterschiedliche Anteile an polaren Gruppen enthalten, bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung zu analysieren.<sup>[116]</sup>

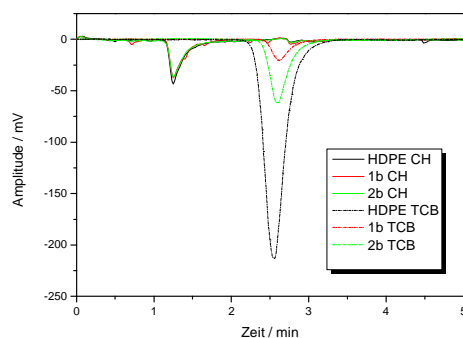
Zur Untersuchung standen folgende Polymere zur Verfügung:

- 1: PE-*graft*-MSA (2,9 Gew%); (PE: HDPE Eltex 4040, Pfropfung: DCP, Lösung)  
 $M_n = 20000 \text{ g/mol}$ ,  $M_w = 60000 \text{ g/mol}$ , PDI = 3,0  
(GPC, RI-Detektor, Kalibrierung: PE)
  - a) 48 h Vakuumtrockenschrank (100 °C); IR zeigt nur Säureanhydridgruppen<sup>(a)</sup>
  - b) 5 h Vakuumtrockenschrank (100 °C); IR zeigt noch freie Säuregruppen<sup>(a)</sup>
  - c) Probe b) wird 24 h bei 100 °C mit Wasser behandelt; IR zeigt hohen Anteil freier Säuregruppen<sup>(a)</sup>

<sup>(a)</sup> IR von MSA gepfropft auf PE siehe *Abbildung 5.10*
- 2: PE-*graft*-MSA (0,8 Gew%); (PE: HDPE Eltex 4040, Pfropfung: DCP, Lösung)  
 $M_n = 19000 \text{ g/mol}$ ,  $M_w = 60000 \text{ g/mol}$ , PDI = 3,2  
(GPC, RI-Detektor, Kalibrierung: PE)  
a bis c) analog 1
- 3: PE-*graft*-MSA (etwa 0,8 Gew% laut Hersteller); kommerzielles Produkt  
*Tabond 3043<sup>®</sup> (Silon)* basierend auf HDPE  
 $M_n = 33000 \text{ g/mol}$ ,  $M_w = 124000 \text{ g/mol}$ , PDI = 3,8  
(GPC, RI-Detektor, Kalibrierung: PE)
- 4: HDPE (Eltex4040); kommerzielles Produkt  
 $M_n = 26000 \text{ g/mol}$ ,  $M_w = 94000 \text{ g/mol}$ , PDI = 3,7  
(GPC, RI-Detektor, Kalibrierung: PE)
- 5: Maleinsäureanhydrid (MSA)

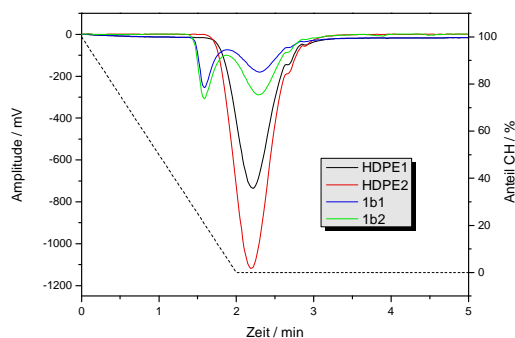
Die Messungen wurden an der in *Kapitel 6.1* beschriebenen Anlage bei 140 °C durchgeführt. Als mobile Phase wurde TCB, CH oder ein Gemisch der beiden Lösemittel verwendet (1 ml/min). Kieselgelsäulen (Nucleosil 500-5 und 1000-7) standen als stationäre Phasen zur Verfügung. Die Detektion erfolgte durch den angeschlossenen ELS-Detektor.

Zunächst wurden die Proben **1b**, **2b** und HDPE ( $c_{1b} = 1,2$  mg/ml,  $c_{2b} = 0,8$  mg/ml,  $c_{HDPE} = 0,75$  mg/ml in TCB) mit den reinen Lösemitteln TCB und CH untersucht (*Abbildung 6.2*).



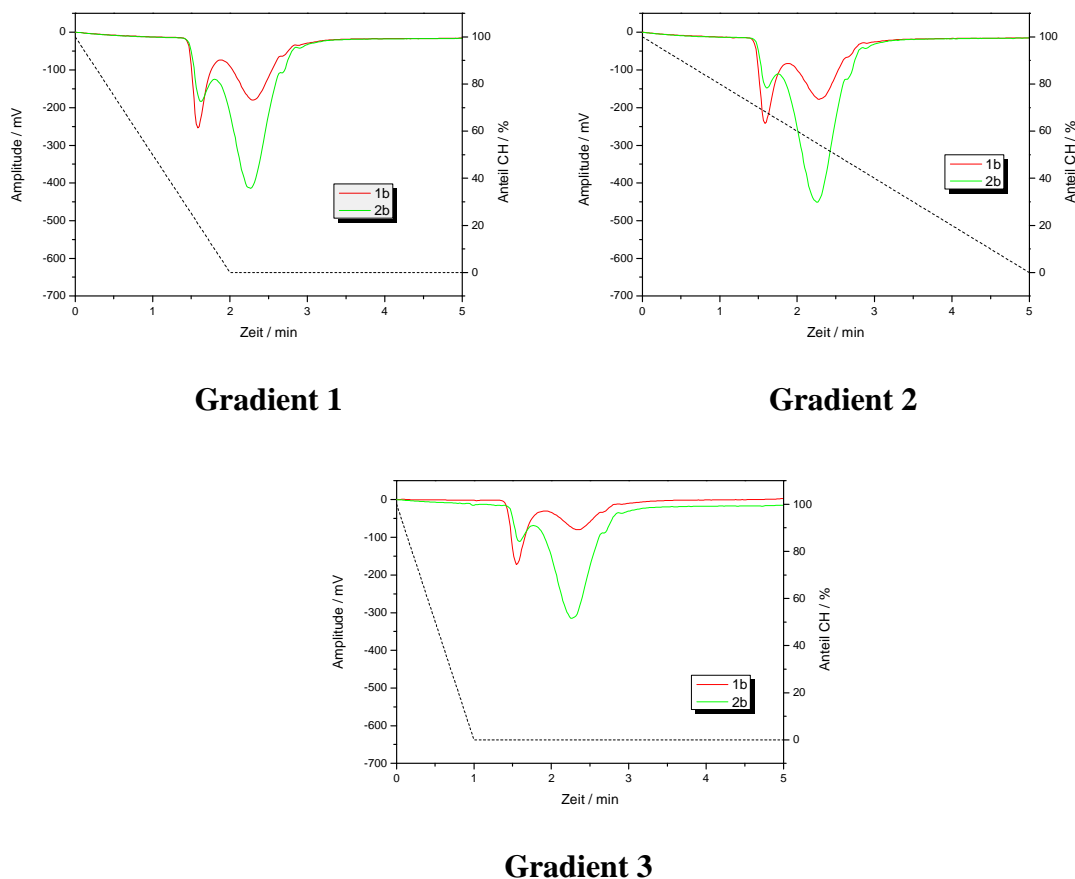
**Abbildung 6.2** HT-HPLC Chromatogramme der Proben **1b**, **2b** und HDPE ( $c_{1b} = 1,2$  mg/ml,  $c_{2b} = 0,8$  mg/ml,  $c_{HDPE} = 0,75$  mg/ml in TCB) mit CH und TCB als Laufmittel.

Es zeigte sich, dass bei der Verwendung von reinem CH als mobile Phase die Proben nicht unterschieden werden können. Sie eluieren nach der gleichen Zeit und mit derselben Intensität. Da Cyclohexanon ein vergleichsweise polares Lösemittel ist treten nur Wechselwirkungen zwischen Polymer und CH und keine zwischen Polymer und stationärer Phase (Nucleosil 500-5) auf. Wird TCB als Laufmittel eingesetzt, eluieren alle Proben nach 2,5 min allerdings mit unterschiedlichen Intensitäten. Dabei muss berücksichtigt werden, dass das Signal des ELS Detektors durch viele Faktoren beeinflusst werden kann.<sup>[117-118]</sup> Den größten Effekt haben die Konzentration des Analyten und die Zusammensetzung der mobilen Phase, wobei alle Abhängigkeiten sich nicht linear verhalten. *Abbildung 6.3* zeigt den Einfluss der Konzentration auf das ELS-Signal für die Proben **1b** und HDPE bei Verwendung eines Gradienten aus CH/TCB. Zudem konnte von *Albrecht* beobachtet werden, dass die Amplitude des Signals mit steigendem polaren Anteil in Polyolefinen abnimmt.<sup>[112]</sup> Bei der Analyse von HDPE, **1b** und **2b** zeigt sich dieses Phänomen (*Abbildung 6.2*). Das Signal der unpolaren HDPE Probe zeigt eine sehr viel höhere Intensität, als die Signale der polar modifizierten Proben **1b** und **2b**. **1b** enthält einen höheren Anteil an polaren Gruppen (2,9 Gew% MSA) und zeigt deshalb ein weniger intensives Signal als **2b** (0,8 Gew% MSA).



**Abbildung 6.3** HT-HPLC Chromatogramme verschiedener Konzentrationen der Proben **1b** und HDPE ( $c_{HDPE1} = 0,75$  mg/ml,  $c_{HDPE2} = 1,03$  mg/ml,  $c_{1b1} = 0,65$  mg/ml,  $c_{1b2} = 1,2$  mg/ml in TCB) unter Verwendung von Gradient 1 (CH/TCB).

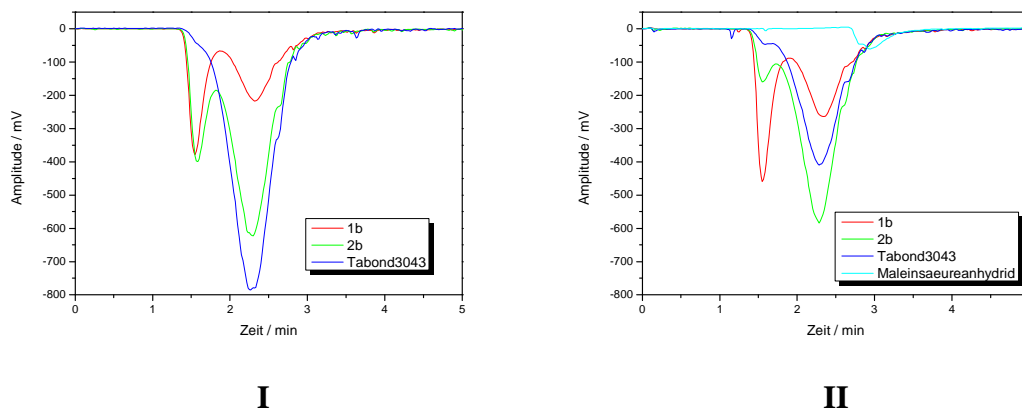
Orientiert an den Ergebnissen zur Trennung von polar modifizierten Polyolefinen von *Heinz* und *Albrecht* wurde versucht, mit Hilfe von verschiedenen CH/TCB-Gradienten (Grad 1, Grad 2, Grad 3; 100% CH, Zugabe TCB), die Proben **1b** und **2b** anhand ihres unterschiedlichen polaren Anteils aufzutrennen (Abbildung 6.4).<sup>[112, 119]</sup> Dabei zeigt sich erstmals ein erstaunliches Phänomen: Sowohl Probe **1b**, als auch Probe **2b** werden in zwei Signale aufgespalten. Nach 2,2 min eluiert vermutlich der Anteil des Polymers, der nicht polar modifiziert ist. Die Retentionszeit stimmt mit der von reinem HDPE überein. Für den polar modifizierten Anteil lässt sich erwarten, dass er zu einem Peak nach längerer Retentionszeit führt, da Wechselwirkungen zwischen der stationären Phase und den MSA-Gruppen auftreten können. Beobachtet wird allerdings ein Signal bei 1,5 min, das mit steigendem polarem Anteil zunimmt. Eine Erklärung hierfür wäre die Bildung von Aggregaten der polar modifizierten Anteile. Dabei könnten sich die polaren Gruppen an der Oberfläche eines mizellenartigen Aggregates aus unpolaren PE-Ketten befinden und mit dem polaren Lösemittel CH wechselwirken. Somit bilden sich große Knäuel, die nicht mehr mit der stationären Phase interagieren können. Dies würde zu einer schnelleren Elution führen. Je größer der Anteil der modifizierten PE-Makromoleküle, desto mehr Aggregate bilden sich und desto intensiver wird das Signal. Für die unterschiedlichen Gradienten zeigen sich keine signifikanten Unterschiede. Die verschiedenen Intensitäten der Signale korrelieren mit den unterschiedlichen Konzentrationen der Proben. Ein inverser Gradient 1 ausgehend von 100% TCB zeigte keine Trennung der Proben. Deshalb sollte nun untersucht werden, ob die Variation des TCB Anteils in einem isokratischen Eluenten einen Einfluss auf die Auftrennung der Proben hat.



**Abbildung 6.4** HT-HPLC Chromatogramme der Proben **1b** und **2b** unter Verwendung der Gradienten 1, 2 und 3 (CH/TCB); Gradient 1: ( $c_{1b} = 1,2 \text{ mg/ml}$ ,  $c_{2b} = 0,8 \text{ mg/ml}$  in TCB); Gradient 2 ( $c_{1b} = 0,65 \text{ mg/ml}$ ,  $c_{2b} = 0,85 \text{ mg/ml}$  in TCB); Gradient 3 ( $c_{1b} = 0,50 \text{ mg/ml}$ ,  $c_{2b} = 0,65 \text{ mg/ml}$  in TCB).

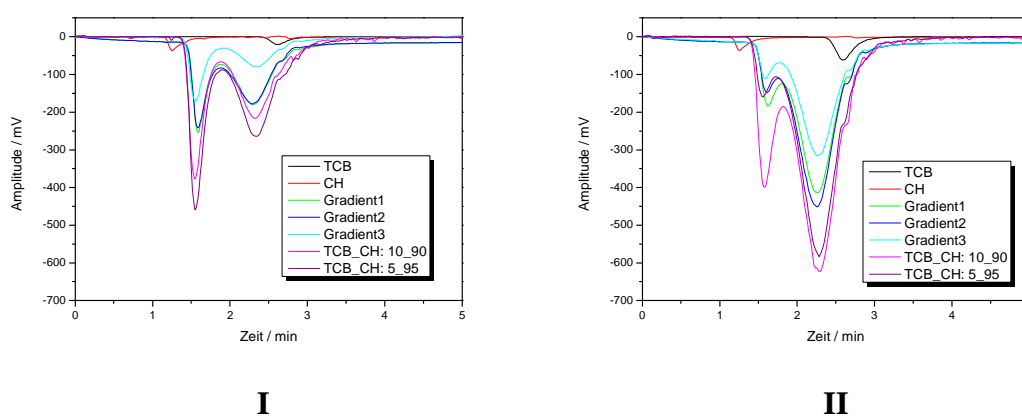
Ein isokratischer Eluent von CH/TCB = 50/50 führt zu einer starken Abnahme des zusätzlichen Signals bei 1,5 min. Für **2b** ist nur eine leichte Schulter zu erkennen. Erniedrigt man den TCB Anteil auf 10%, so kann eine starke Auftrennung beobachtet werden (Abbildung 6.5 I). Dies deutet darauf hin dass ein 50/50 Gemisch aus CH/TCB nicht mehr die entsprechenden polaren Eigenschaften aufweist, die zur Bildung von Aggregaten führen. Die Untersuchung des kommerziellen Produktes *Tabond 3043*<sup>®</sup> zeigte, dass auch bei einem Verhältnis von CH/TCB = 90/10 oder 95/5 nur eine leichte Schulter bei früheren Elutionszeiten beobachtet werden kann (Abbildung 6.5). Eine Erklärung hierfür könnte die höhere Molmasse des Ausgangspolymers liefern. Sie könnte der Grund dafür sein, dass auf Grund zu langer Polymerketten keine Bildung von Aggregaten möglich ist. Nur wenige kürzere Makromoleküle, die in der Molmassenverteilung auftreten, können mizellenartige Strukturen bilden. Eine Lösung

von Maleinsäureanhydrid in TCB resultiert unter den gleichen Bedingungen wie erwartet, in einem Elutionspeak bei etwas späteren Zeiten (*Abbildung 6.5 II*).



**Abbildung 6.5** HT-HPLC Chromatogramme der Proben **1b**, **2b**, Tabond3043<sup>®</sup> und MSA unter Verwendung von isokratischen Eluenten; I: CH/TCB = 90/10 ( $c_{1b} = 1,2 \text{ mg/ml}$ ,  $c_{2b} = 1,4 \text{ mg/ml}$ ,  $c_{\text{Tabond}} = 1,35 \text{ mg/ml}$  in TCB), II: CH/TCB = 95/5 ( $c_{1b} = 1,13 \text{ mg/ml}$ ,  $c_{2b} = 1,1 \text{ mg/ml}$ ,  $c_{\text{Tabond}} = 0,8 \text{ mg/ml}$ ,  $c_{\text{MSA}} = 0,72 \text{ mg/ml}$  in TCB).

*Abbildung 6.6* gibt einen Überblick zum Elutionsverhalten der Proben **1b** und **2b** bei der Verwendung unterschiedlicher mobiler Phasen.



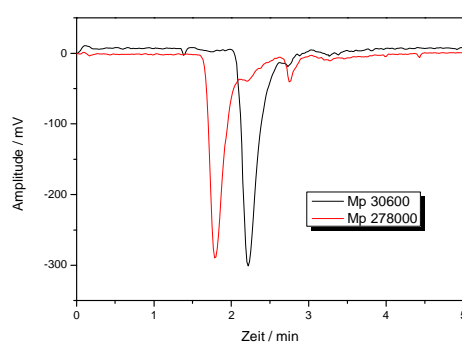
**Abbildung 6.6** Überblick über die HT-HPLC Chromatogramme der Proben **1b** (I,  $c_{\text{TCB}} = 1,2 \text{ mg/ml}$ ,  $c_{\text{CH}} = 1,2 \text{ mg/ml}$ ,  $c_{\text{Grad1}} = 1,2 \text{ mg/ml}$ ,  $c_{\text{Grad2}} = 0,65 \text{ mg/ml}$ ,  $c_{\text{Grad3}} = 0,50 \text{ mg/ml}$ ,  $c_{10/90} = 1,2 \text{ mg/ml}$ ,  $c_{5/95} = 0,66 \text{ mg/ml}$ ) und **2b** (II,  $c_{\text{TCB}} = 0,8 \text{ mg/ml}$ ,  $c_{\text{CH}} = 0,8 \text{ mg/ml}$ ,  $c_{\text{Grad1}} = 0,8 \text{ mg/ml}$ ,  $c_{\text{Grad2}} = 0,85 \text{ mg/ml}$ ,  $c_{\text{Grad3}} = 0,65 \text{ mg/ml}$ ,  $c_{10/90} = 1,4 \text{ mg/ml}$ ,  $c_{5/95} = 0,9 \text{ mg/ml}$ ) unter Verwendung unterschiedlicher mobiler Phasen.

Da die ELS-Signale der Proben stark konzentrationsabhängig sind, wurden jeweils die Verhältnisse der Signale bei 1,5 min und 2,3 min zueinander bestimmt und in *Tabelle 6.1* zusammengefasst. Für Probe **1b** zeigt sich eine starke Abhängigkeit des Verhältnisses der beiden Signale vom Eluenten. Es nimmt in der Reihenfolge Gradient 3 > TCB/CH = 10/90 > TCB/CH = 5/95 > Gradient 1 > Gradient 2 ab. Bei **2b** sinkt das Verhältnis nach TCB/CH = 10/90 > Gradient 1 > Gradient 3 > Gradient 2 > TCB/CH = 5/95. Diese Reihenfolgen lassen keine Rückschlüsse auf eine optimale Polarität des Laufmittels oder Konzentration des Analyten zu. Je nach polarem Anteil im Polymer sind unterschiedliche Mischungen an Eluenten für die Bildung von Aggregaten mehr oder weniger bevorzugt.

**Tabelle 6.1** Verhältnisse der HT-HPLC Signale bei 1,5 und 2,3 min für die Proben **1b** und **2b** bei verschiedenen mobilen Phasen und Laufmitteln.

Mobile Phase	Verhältnis	c / mg/ml	Verhältnis	c / mg/ml
	Signal 1,5 min / 2,3 min <b>1b</b>		Signal 1,5 min / 2,3 min <b>2b</b>	
Gradient 1	1,41	1,2	0,44	0,8
Gradient 2	1,31	0,65	0,33	0,85
Gradient 3	2,02	0,50	0,34	0,65
TCB/CH = 10/90	1,74	1,2	0,62	1,4
TCB/CH = 5/95	1,72	0,66	0,27	0,9

Bei einem isokratischen Eluenten von CH/TCB = 95/5 wurde auch das Trennungverhalten von PE-Standards mit unterschiedlichem Molekulargewicht an der stationären Kieselgelphase Nucleosil 500-5 untersucht (*Abbildung 6.7*).

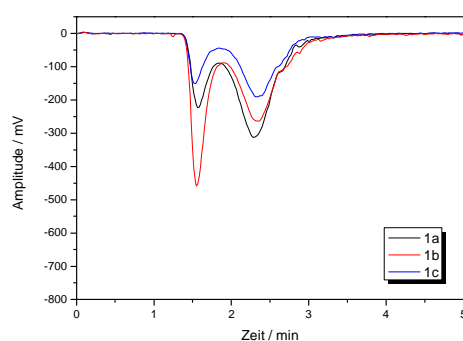


**Abbildung 6.7** HT-HPLC Chromatogramme der PE Standards mit  $M_p = 30600$  und  $278000$  g/mol ( $c_{30600} = 0,65$  mg/ml;  $c_{278000} = 0,75$  mg/ml) unter Verwendung eines isokratischen Eluenten CH/TCB = 95/5.



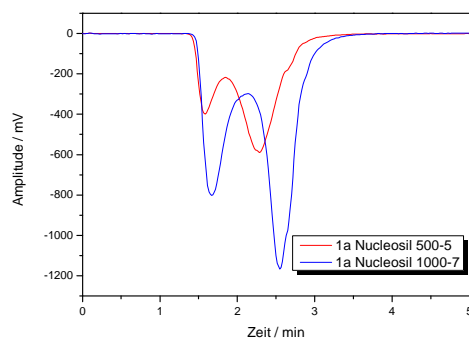
Dabei zeigte sich, dass bei diesem Packungsmaterial eine zusätzliche Auftrennung nach Größe der Makromoleküle erfolgt. Allerdings ist bei stark unterschiedlichen Molmassen der Proben nur ein kleiner Effekt zu erkennen. Dies bedeutet, dass es sich bei der Auftrennung der polar modifizierten Proben zwar um einen Größeneffekt handeln kann, der jedoch nicht nur aus reinen Größenunterschieden der Moleküle entsteht, da die Trennung nur bei bestimmten Lösemittelverhältnissen auftritt und variiert. Bei einer Elution mit TCB oder CH alleine tritt keine Separation in zwei Peaks auf.

Zusätzlich wurde versucht die Polarität der Proben durch den Anteil freier Säure- und geschlossener Anhydridgruppen zu verändern. Die Probe **1a** sollte durch einen hohen Anteil geschlossener Anhydride unpolarer sein als **1b**. Probe **1c** wurde mit Wasser behandelt und sollte deshalb eine erhöhte Polarität durch zahlreiche offene Säurefunktionalitäten aufweisen. *Abbildung 6.8* zeigt, dass das Verhältnis des Signals bei 1,5 min zu dem bei 2,3 min in der Reihenfolge **1b** > **1c** > **1a** abnimmt. Das Verhältnis zwischen offenen und geschlossenen Säureanhydridgruppen scheint einen großen Einfluss auf das Elutionsverhalten der Proben zu haben. Erwartungsgemäß zeigt **1b**, bei ähnlicher Konzentration, das ELS-Signal mit der kleinsten Amplitude, da es den höchsten polaren Anteil besitzt.



**Abbildung 6.8** HT-HPLC Chromatogramme der Probe **1a**, **1b** und **1c** ( $c_{1a} = 1,1$  g/ml;  $c_{1b} = 1,0$  g/ml;  $c_{1c} = 1,0$  g/ml) unter Verwendung eines isokratischen Eluenten CH/TCB = 95/5.

Außerdem wurde der Einfluss der Porenweite der Säule auf das Trennverhalten der Probe **1a** betrachtet. Zusätzlich zu Nucleosil 500 (Porenweite 500 Å) wurde auch Nucleosil 1000 (Porenweite 1000 Å) als stationäre Phase eingesetzt. Es wurde ein isokratischer Eluent mit einem Verhältnis TCB/CH = 5/95 verwendet (*Abbildung 6.9*).



**Abbildung 6.9** HT-HPLC Chromatogramme der Probe **1a** unter Verwendung verschiedener stationärer Phasen ( $c_{1a} = 1,06 \text{ mg/ml}$ ) und einem isokratischen Eluenten  $\text{CH/TCB} = 95/5$ .

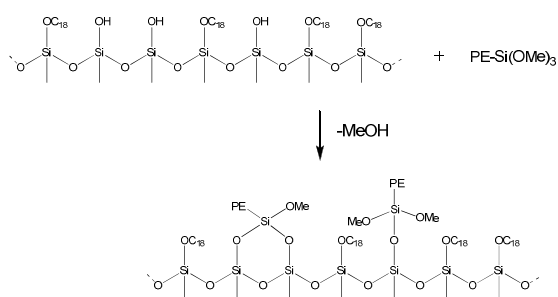
Dadurch wird ersichtlich, dass sich durch die größere Porenweite das ELS Signal bei gleicher Konzentration der Proben verstärkt. Durch die größeren Poren kann vermutlich mehr Material eluiert werden. Zudem verschiebt sich das Signal des wenig bzw. unmodifizierten Anteils von 2,3 min auf 2,5 min. Durch eine verbesserte Wechselwirkung der Makromoleküle mit der Säule wird eine bessere Trennung der beiden Signale möglich.

Allgemein kann durch die hier beobachteten Tendenzen die Auftrennung von PE-*graft*-MSA Proben in die beiden auftretenden Signale nicht erklärt werden. Es lässt sich nur über die Bildung von mizellenartigen Aggregaten spekulieren. Eine Separation nach den für HPLC-Untersuchungen normalen Trennprinzipien (polarer eluiert später), war im Rahmen dieser Arbeit, auch mit anderen stationären und mobilen Phasen nicht möglich. Um nähere Erkenntnisse über dieses Phänomen zu erhalten wären weitere Untersuchungen zum Beispiel durch CRYSTAF und TREF nötig. Zudem wäre eine Kombination der HT-HPLC Anlage mit einem IR-Detektor oder Interface von Vorteil. Aus der Kombination der Ergebnisse könnte eventuell eine aussagekräftige Anwendung der HT-HPLC zur chemischen Analyse von PE-*graft*-MSA gefunden werden.

### 6.3 Problematik der chemischen Analyse von PE-*graft*-VTMO mittels HT-HPLC

Die Trennung von polar modifizierten Polyolefinen mittels HT-HPLC könnte auch ein wertvolles Hilfsmittel bei der chemischen Analyse von PE-*graft*-VTMO sein. Dabei gilt es aller-

dings einige Einschränkungen zu beachten. Zum einen können nicht, wie in den im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Untersuchungen von PE-graft-MSA, unmodifizierte Kieselgelsäulen als stationäre Phasen verwendet werden. Selbst bei zum Teil mit unpolaren Resten funktionalisierten Kieselgelsäulen könnte, besonders bei den vorherrschenden hohen Temperaturen, das Problem auftreten, dass Silanol Gruppen des Kieselgels mit Silanalkoxygruppen reagieren (*Schema 6.1*). Dies führt zu einer Belegung der Oberfläche mit PE, wodurch die Säulen keine Wechselwirkungen mit polaren Gruppen mehr eingehen können und auch verstopfen. Abhilfe könnten hier HPLC-Säulen auf Polymerbasis schaffen. Allerdings handelt es sich hierbei um unpolare Säulenmaterialien und es ist nur eine Auftrennung nach dem Reversed Phase Prinzip möglich. Eventuell können auch polare Säulenmaterialien gefunden werden, die keine reaktiven Silanolgruppen mehr tragen. In Frage käme hierbei zum Beispiel auch die Funktionalisierung der Kieselgeloberfläche mit ionischen Flüssigkeiten, die Silanalkoxygruppen tragen.<sup>[120]</sup>



**Schema 6.1** Reaktion von partiell mit C<sub>18</sub>-Gruppen hydrophobisierten Kieselgelsäulen mit PE-graft-VTMO.

Typischerweise werden Polyethylene zur Silanvernetzung mit 1 Gew% bis 2 Gew% VTMO modifiziert. Dadurch entsteht zusätzlich das Problem, dass nur sehr geringe polare Anteile im Polymer vorliegen. Vergleichbare Untersuchungen von A. Albrecht haben gezeigt, dass polar modifizierte Polyolefine mit nur kleinen polaren Anteilen nicht mittels HT-HPLC aufgetrennt werden können. Auch *Kapitel 6.2* hat gezeigt, dass eine Auftrennung von PE-graft-MSA nach den konventionellen HPLC Prinzipien bis zu einem MSA Gehalt von ca. 3 Gew% nicht möglich war.

Unter Beachtung dieser Aspekte sollte die sinnvolle Einsatzmöglichkeit der HT-HPLC für die chemische Analyse von PE-graft-VTMO zukünftig evaluiert und näher untersucht werden.

## 7 Zusammenfassung

Silanfeuchtigkeitsvernetzbar Polymere, speziell Polyolefine, spielen in vielen alltäglichen Bereichen, wie zum Beispiel als Kabelisolationen oder Basismaterialien für Wasserrohre, eine wichtige Rolle. Während über Silangruppen vernetzbares LDPE sich bei Kabeln als temperaturstabilen, flexibles Material bereits etabliert hat, ist der Einsatz im Rohrbereich noch mit Problemen verbunden, da hier stabilere Materialien und dickere Wandstärken benötigt werden. HDPE, welches als Ausgangsmaterial Verwendung findet, ist jedoch kein rein amorphes Material, sondern besitzt auch einen hohen kristallinen Anteil. Dadurch ist sowohl die Pffropfung von Vinylsilanen, als auch seine Vernetzung im Vergleich zu LDPE weniger effizient.<sup>[24-26]</sup> Vor allem der Vernetzungsprozess in Wasserbädern oder Dampfkammern wird so zu einem langwierigen und kostenintensiven Teil der Produktion. Zudem besteht das Problem, dass zur Beschleunigung der Vernetzung zinnhaltige Verbindungen eingesetzt werden, deren Verwendung im Wasserrohrbereich in absehbarer Zeit reguliert werden soll. Da allerdings in den nächsten Jahren erwartet wird, dass der Bedarf an Rohrsystemen aus Kunststoff zunimmt, haben schnell und zinnfrei vernetzbare HDPE Systeme ein hohes Marktpotential.<sup>[1]</sup> Um diese Systeme optimieren zu können wird zunächst ein detaillierter Einblick in den Vernetzungsmechanismus benötigt.

Aufgrund dessen wurden im ersten Teil dieser Arbeit zwei mit Vinyltrimethoxysilan gepfropfte Materialien mit unterschiedlichen VTMO-Gehalten (PEX I 1,7 Gew% VTMO und PEX II 1,1 Gew% VTMO) mit zahlreichen analytischen Methoden betrachtet. Zudem wurde ein neuartiges Verfahren zur Untersuchung der Tiefenvernetzung von dickeren Formkörpern entwickelt.

Mit Hilfe eines Mini-Compounders konnten die industriellen etablierten Prozesse auf den Labormaßstab übertragen werden. PEX I und PEX II wurden so mit 5 Gew% eines Diäbutylzinndilaurat-Masterbatches compoundingiert und anschließend in geschlossenen, druck-

stabilen Rohren mit Wasser unter Erhitzen vernetzt. Durch Bestimmung des Gelgehalts der Proben nach verschiedenen langen Vernetzungszeiten, durch Extraktion mit Xylol, konnte die Vernetzungskinetik ermittelt werden. Es war deutlich erkennbar, dass eine Erhöhung der Temperatur die Vernetzung beschleunigt. Auch wird je nach Temperatur ein anderer maximal möglicher Endgelgehalt erreicht. Dies kann sowohl durch den zunehmenden Partialdruck des Wassers mit steigenden Temperaturen, als auch eine bei dieser Temperatur erhöhte Mobilität der Polymerketten erklärt werden. Zudem nehmen bei Erhöhung der Vernetzungstemperatur die Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Teilschritte des Vernetzungsmechanismus, die Hydrolyse und Kondensation zu.

Des Weiteren wurde der unvernetzte Anteil der beiden Materialien nach unterschiedlichen Vernetzungszeiten isoliert und mit HT-GPC, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse auf Molmasse und VTMO-Gehalt hin untersucht. So konnten umfassende Erkenntnisse zur Limitierung des maximalen Gelgehalts bei der Vernetzung von PEX I und PEX II gewonnen werden. Mit zunehmendem Gelgehalt des Gesamtmaterials nimmt die Molmasse und der PDI des unvernetzten Anteils ab, da größere Polymerketten bevorzugt mit vernetzbaren Gruppen gepropft und somit leichter in das Netzwerk eingebaut werden. Allerdings kann bei Gelgehalten von bis zu 40% eine Zunahme von  $M_w$  beobachtet werden, die durch lineare Zusammenlagerung von größeren Molekülen entsteht, bevor diese an das Gel gebunden werden. Bei hohen Gelgehalten besteht der unvernetzte Teil relativ einheitlich aus kleineren Molekülen, die wenige oder keine VTMO-Gruppen tragen. Ist der Endgelgehalt erreicht, sinkt  $M_w$  im löslichen Anteil nicht mehr, jedoch kann eine Abnahme des Si-Gehalts bis hin zur Nachweisgrenze beobachtet werden. Der Anteil der noch verbleibenden Moleküle, die eine vernetzbare Gruppe tragen, wird noch an das Netzwerk angelagert, was aber zu keiner Erhöhung des Gelgehalts führt. Nach langen Vernetzungszeiten bleibt ein unvernetzbarer Rückstand als löslicher Anteil zurück, der keine vernetzbaren Gruppen trägt.

Die Struktur von PEX I wurde mittels DSC und den mikroskopischen Methoden AFM und TEM in Kombination mit EDX untersucht. Dabei konnten Unterschiede in der Mikrostruktur von reinem HDPE und HDPE-graft-VTMO beobachtet werden. Die polaren gepropften Gruppen stören die Bildung von großen, geordneten kristallinen Bereichen und liegen deshalb nur in amorpher Umgebung vor.

Nachdem Versuche an PEX I gezeigt hatten, dass mit zunehmender Dicke der Probenkörper, Inhomogenität bei der Vernetzung auftritt, wurde eine analytische Methode zur Untersuchung der Tiefenvernetzung massiver Probenkörper entwickelt. Vernetzte PEX I Stäbchen wurden in dünne Schichten geschnitten und durch Gelgehaltsbestimmung und mit IR auf ihre chemische

Zusammensetzung hin untersucht. Diese Kombination liefert ein sehr aussagekräftiges Bild der Tiefenvernetzung von dickeren PE-*graft*-VTMO Formkörpern. Es wurde ersichtlich, dass zu einer einheitlichen Vernetzung von dickeren Formkörpern entweder die Temperatur zur Vernetzung in der Nähe des Schmelzpunktes (ca. 120 °C) gewählt, oder eine alternative Vernetzungsmöglichkeit gefunden werden muss.

Da für die Vernetzungsgeschwindigkeit von dicken, kristallinen Formkörpern vor allem die Diffusion des Wassers von außen in die Probe limitierend ist, kann die Vernetzung dadurch beschleunigt werden, dass Wasser latent gebunden direkt im Polymer vorliegt und unter definierten Bedingungen freigesetzt wird. Dies kann zum Einen durch den Einsatz von dispergierten Stoffen, die Wasser gebunden oder adsorbiert haben, aber auch durch Kondensationsreaktionen erfolgen. Als dispergierte Systeme kommen sowohl hydratisierte organische und anorganische Salze, als auch Kieselgele und Zeolithe in Frage. Im Rahmen des zweiten Teils dieser Arbeit wurden zunächst hydratisiertes MgSO<sub>4</sub> und ein Zeolith auf ihre Eignung als Wasserquellen zur Vernetzung von PEX I untersucht. Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, dass der Einsatz dispergierter Wasserspeicher problematisch ist.

Eine weitere Möglichkeit Wasser direkt in das Polymer einzubringen, ist die Kondensationsreaktion zweier funktioneller Gruppen. In Frage kommen hierbei alle Stoffe, die unter Wasserfreisetzung miteinander reagieren können, unter Extrusionsbedingungen nicht verdampfen und stabil sind. Zunächst wurde die Vernetzung von, mit Maleinsäureanhydrid gefropftem, HDPE mit Aminosilanen untersucht. Die Versuche haben bestätigt, dass die Idee, das benötigte Wasser durch Kondensationsreaktionen im Polymer freizusetzen funktioniert. Die Vernetzung ist bei der Verwendung von primären Aminosilanen so schnell, dass eine den MSA-Gruppen äquimolare Dosierung nicht möglich ist, ohne dass die Verarbeitbarkeit eingeschränkt wird. Alle freigesetzten Wassermoleküle reagieren schon unter den Extrusionsbedingungen ab, und eine schaltbare Nachvernetzung ist so nicht möglich. Versucht man die Wasserfreisetzung durch den Einsatz von sekundären Aminosilanen zu verzögern, entstehen verarbeitbare Materialien, die sehr langsam durch Erhitzen weiter vernetzt werden.

Eine andere Verteilungsvariante der vernetz- und kondensierbaren Gruppen stellt das System PEX I mit einem Gemisch aus BSA und DDA dar. Diese Kombination hat zudem den Vorteil, dass auf die zusätzlich Zugabe von Katalysatoren verzichtet werden kann, da DDA bzw. das aus BSA und DDA zunächst gebildete Amid **2**, das sowohl eine sekundäre Amino-, als auch eine Carbonsäuregruppe enthält, das System selbst katalysieren sollten. Zunächst wurde der Einfluss eines äquimolaren BSA/DDA Gemisches auf die Vernetzung von Polymersträngen untersucht. Dabei konnte beobachtet werden, dass die Wasserfreisetzung durch eine Kombi-

nation aus BSA und DDA in PE-*graft*-VTMO allein durch Erhitzen ohne zusätzliches Wasser zur Vernetzung führt. Durch Erhöhung der Vernetzungstemperaturen bis auf 160 °C können eine starke Beschleunigung der Vernetzung und höhere Endgelgehalte erzielt werden. Durch stufenweises Erhitzen kann zudem die Formstabilität der Proben gewährleistet werden.

Durch die gezielte Freisetzung von Wasser innerhalb von Probenkörpern, sollte deren homogene Vernetzung auch in tieferen Schichten schnell möglich sein. Deshalb wurde der Einfluss von BSA/DDA auf die Tiefenvernetzung von dickeren PEX I Formkörpern untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass für eine schnellere Tiefenvernetzung von dickeren PE-*graft*-VTMO Formkörpern im Wasserbad ein System, das im Polymer Wasser erzeugt nicht unbedingt nötig ist. Es reicht größere Mengen eines Katalysators einzusetzen, der langsamer reagiert als DBTDL. Sowohl durch den Einsatz eines äquimolaren Gemischs aus BSA und DDA, als auch von Amid **2** kann Wasser in dickeren PE-*graft*-VTMO Probenkörpern erzeugt und eine homogene Tiefenvernetzung durch wasserfreies Erhitzen auf Temperaturen über 100 °C erreicht werden. Nach der Verarbeitung sind Proben mit BSA/DDA bzw. Amid **2** Zusatz so homogen vorvernetzt, dass sie auch bei Temperaturen bis 160 °C nahezu formstabil bleiben. Stufenweises Erhitzen ausgehend von 120 °C führt zu einer zusätzlichen Stabilisierung der Form während der Vernetzung.

Im letzten Teil dieser Arbeit werden Einsatzmöglichkeiten von Hochtemperatur-HPLC zur Charakterisierung von polar modifizierten Polyolefinen beschrieben. Es wurden verschiedene PE-*graft*-MSA Proben untersucht und dabei Trennungseffekte beobachtet, die nicht auf den herkömmlichen HPLC-Trennprinzipien beruhen

## 8 Summary

Silane moisture curable polymers, especially polyolefins play an important role for many applications such as wire insulations and materials for water pipes. While moisture curable LDPE is well established for wires as a temperature-stable and flexible material there are still problems in the field of pipes where thicker walls and more stable materials are needed. HDPE which is suitable for this application is not only an amorphous material, but also contains many crystalline areas. Hence, grafting of vinylsilanes as well as the crosslinking is less efficient than in the case of LDPE. Especially the curing in water baths or steam chambers is a time-consuming and cost-intensive process. Another problem is the upcoming regulation of tin-containing catalysts, which are used to accelerate the crosslinking reaction. As the demand for pipes based on plastics is expected to increase in the next years, there is a huge market potential for fast and tin-free silane moisture curable HDPE systems. To optimize these systems a detailed understanding of the crosslinking mechanism is needed.

Therefore, the first part of this work deals with broad analytics of two different vinyltrimethoxysilane grafted materials with varied contents of VTMO (PEX I 1.7 wt% VTMO and PEX II 1,1 wt% VTMO). Furthermore, a novel method for the examination of the in-depth curing of thicker moulds is described.

Using a mini compounder the industrially implemented process is transferred to laboratory scale. PEX I and PEX II were compounded with 5 wt% of dibutyltindilaurate masterbatch and crosslinked by heating in closed pressure stable tubes filled with water. Kinetics were investigated by determination of the gel content by extraction with xylene after different times of crosslinking. It was found that increased crosslinking temperature accelerates the crosslinking reaction and leads to a higher maximum gel content. This can be explained by the rise in partial pressure of water with increasing temperatures or by improved mobility of the polymer



chains. Additionally, there are higher reaction rates for hydrolysis and crosslinking at elevated temperatures.

The non-crosslinked parts of both materials after different times in water bath were isolated and examined by high temperature GPC, IR spectroscopy and elemental analysis to determine molar weight and VTMO content. With these methods a broad overview on the limitations of silane crosslinking of polyethylene was gained. It was found that molar mass and PDI of the non crosslinked part decrease with increasing gel content of the complete material because molecules with higher molar masses are statistically favored for grafting and gel-formation. However, an increase of  $M_w$  could be observed in systems with gel contents up to 40%, caused by the linear aggregation of bigger molecules before becoming part of the network. At high gel contents the non-crosslinked part consists mainly of smaller molecules with one or zero VTMO functionalities. When the maximum gel content is reached, no more decrease in  $M_w$  of the non-crosslinked can be found; but the Si content is steadily decreasing to zero. This means that the remaining molecules with only one VTMO group are attached to the gel without any influence on the gel content. After long curing times, the remaining material consists of non-crosslinkable PE without any VTMO groups.

The structure of PEX I was examined by DSC and microscopic methods, such as AFM and TEM combined with EDX. The results showed differences in the microstructure of pure and VTMO grafted HDPE. The grafted polar groups disturb the formation of large, regular and crystalline areas and therefore are located in the amorphous surrounding.

Further experiments using PEX I showed inhomogeneity in crosslinking with increasing thickness of the sample. Therefore, an analytic method for the examination of in-depth curing of massive moulds was invented. Cured PEX I bars were cut into layers, and subsequently characterized by determination of the gel content and IR spectroscopy. Using these methods a detailed model for the in-depth curing of thick PE-*graft*-VTMO bodies was gained. It turned out, that a homogeneous crosslinking of massive moulds requires either temperatures near the melting point (approx. 120 °C) or a completely different method of curing.

The rate determining step for the curing of thick, crystalline bodies is the diffusion of water into the sample. Thus, the crosslinking can be accelerated by latently bound water, which is distributed inside the polymer and can be released at certain conditions.

Two different methods for water release are conceivable: on one hand dispersed substances with bound or absorbed water, and on the other hand condensation reactions of functional additives. Hydrated organic and inorganic salts as well as silica and zeoliths can be used as dispersed additives. In this thesis hydrated  $MgSO_4$  and zeoliths were examined concerning

their applicability as water sources for the crosslinking of PEX I. However, the experiments showed that the use of dispersed water reservoirs is problematic.

The condensation of two functional groups is another possibility to introduce water into the polymer. All substances which are stable and non volatile under extrusion conditions, and are able to release water by reaction can be considered. First, the crosslinking of maleic anhydride grafted HDPE using aminosilanes was examined. The results showed that the idea of releasing the afforded water by condensation directly in the polymer works in principle. But crosslinking using primary aminosilanes is too fast for äquimolar dosage of the silane without limitations in processability. There is no possibility for additional crosslinking after processing, because all released water molecules are consumed during extrusion. The use of secondary aminosilanes decelerates the release of water and leads to processable materials which can be slowly crosslinked after extrusion.

Another type for the distribution of cure- and condensable groups gives the combination of PEX I with a mixture of SAH and DDA. This system includes the advantage, that the addition of tin catalysts is not necessary, because DDA and the SAH/DDA adduct **2**, which contains carboxylic- and aminogroups, should catalyze the crosslinking reaction.

First, the influence of an äquimolar mixture of SAH/DDA on the crosslinking of polymer strings was investigated. It turned out that the release of water from a combination of SAH/DDA in PE-*graft*-VTMO leads to crosslinking just by heating of the samples without additional water. An increase of the crosslinking temperatures to 160 °C accelerates the curing and results in higher maximum gel contents. The stability of the samples can be assured by stepwise heating and crosslinking.

Controlled release of water inside the sample should also lead to homogenous in-depth curing of inner layers. Therefore the influence of the SAH/DDA mixture on the in-depth crosslinking of thick HDPE-*graft*-VTMO bodies was examined. The results show, that for fast and homogenous crosslinking of massive PEX I moulds in water, the addition of a water releasing system is not necessary. It is sufficient to use higher amounts of a less reactive catalyst instead of DBTDL. By applying the SAH/DDA mixture or amide **2**, water can be released in HDPE-*graft*-VTMO. This leads to a homogeneous crosslinking by water free heating. Stepwise heating starting at 120 °C leads to additional stabilization of the samples during the crosslinking process.

---

In the last part of this thesis possible applications of high temperature HPLC for the characterization of polar modified polyolefins are described. PE-*graft*-MAH samples containing different amounts of MAH were examined and unusual separation phenomena which are not based on the usual HPLC separation principles were found.

## 9 Experimenteller Teil

### 9.1 Materialien

Sämtliche Chemikalien wurden von den Firmen *Acros*, *Aldrich* und *abcr* bezogen und soweit nicht anders beschrieben, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die Silane *N*-Aminopropyltrimethoxysilan (Geniosil<sup>®</sup> GF 96, **S1**), *N*-Aminopropyltriethoxysilan (Geniosil<sup>®</sup> GF 93, **S2**), *N*-Cyclohexylaminopropyltrimethoxysilan (Geniosil<sup>®</sup> GF 92, **S5**), *N*-Cyclohexylaminomethyltriethoxysilan (Geniosil<sup>®</sup> XL 926, **S6**), *N*-Phenylaminomethyltrimethoxysilan (Geniosil<sup>®</sup> XL 973, **S7**), Caprylatomethyltrimethoxysilan (**S4**), Acetoxymethyltrimethoxysilan (**S3**) und (Piperazinomethyl)methyldiethoxysilan (**S8**) wurden freundlicherweise von der *WACKER CHEMIE AG* zur Verfügung gestellt und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Cyclohexanon wurde von der Firma *Merck KGaA*, 1,2,4-Trichlorbenzol (HPLC-Grade, > 99%) von *Scharlau* bezogen. TCB wurde vor dem Einsatz in der HT-Chromatographie mit 0,0125% BHT (*tert.* Butylhydroxytoluol) stabilisiert. Xylol zur Gelgehaltsbestimmung wurde von *Acros* als Isomerenmisch mit einem Reinheitsgrad > 98% geliefert. Als Antioxidationsmittel bei der Gelgehaltsbestimmung wurde Vulkanox<sup>®</sup> 6,6'-Di-*tert.*-butyl-2,2'-methylendi-*p*-kresol der *LANXESS Deutschland GmbH* verwendet.

#### Polymere:

**LDPE**; kommerzielles Produkt

$M_n = 13000$  g/mol,  $M_w = 74000$  g/mol, PDI = 5,7 (GPC, RI-Detektor), Smp. = ca. 80 °C (DSC)

**HDPE (MDPE); INEOS**, kommerzielles Produkt: Eltex A4040

$M_n = 26000$  g/mol,  $M_w = 94000$  g/mol, PDI = 3,7 (GPC, RI-Detektor), Smp. = ca. 125 °C (DSC)

**PE-graft-VTMO (1,7 Gew% VTMO)**, PEX I; *WACKER CHEMIE AG*, Testprodukt basierend auf HDPE Eltex A4040

$M_n = 26000$  g/mol,  $M_w = 187000$  g/mol, PDI = 6,5 (GPC, RI-Detektor)

**Herstellung:** Extruder (*Berstorff* ZE 25; L/D = 47, Schneckendurchmesser: 25 mm; Temperaturprofil: 130/130/150/190/210/215/215/210/210 °C zur Schneckenspitze hin, Drehzahl: 200 min<sup>-1</sup>), Zusammensetzung PE : VTMO : Di-*tert.*-butylperoxid = 97,9:2:0,1, Silan und Peroxid werden in die dritte Heizzone dosiert.

Gefropfter VTMO-Gehalt bestimmt über Si-ICP-OES.

**PE-graft-VTMO (1,1 Gew% VTMO)**, PEX II; kommerzielles Produkt

$M_n = 27000$  g/mol,  $M_w = 110000$  g/mol, PDI = 4,0 (GPC, RI-Detektor)

Gefropfter VTMO-Gehalt bestimmt über Si-ICP-OES.

**PE-graft-MSA (0,8 Gew% laut Hersteller)**; *Silon*, kommerzielles Produkt: *Tabond 3043*<sup>®</sup> basierend auf HDPE

$M_n = 33000$  g/mol,  $M_w = 124000$  g/mol, PDI = 3,8 (GPC, RI-Detektor)

Für einige Versuche wird das Polymer im Vakuumtrockenschrank ( $p = 20$  mbar) während 6 d bei 120 °C getrocknet.

**PE-graft-MSA (1,5 Gew% MSA)**; (PE: HDPE Eltex A4040)

$M_n = 26000$  g/mol,  $M_w = 84000$  g/mol, PDI = 3,3 (GPC, RI-Detektor)

**Pfropfung:** Brabender<sup>®</sup> KETSE 12/36 Mini-Compounder: PE im Gemisch mit 2 Gew% MSA, 150 °C bis 170 °C, Drehzahl: 100 min<sup>-1</sup>, Dosierung: 15 min<sup>-1</sup>, Durchsatz: 1,1 g/min, Initiator: 2,5-Dimethyl-2,5-di(*tert.*-butylperoxy)hexan (DHBP) 0,002 ml/min ( $d = 0,87$  g/ml (25 °C), 0,16 Gew%)<sup>[107]</sup>

Um überschüssiges MSA zu entfernen wird das Polymer vor der Verarbeitung 1 d bei 100 °C im Vakuumtrockenschrank ( $p = 20$  mbar) gelagert.

**Analytik:** Bestimmung des gefropften MSA-Anteil durch IR und Titration (Tetrabutylammoniumhydroxid in Toluol/Methanol)<sup>[107, 121]</sup>

**PE-graft-MSA (2,9 Gew% MSA);** (PE: HDPE Eltex 4040)

$M_n = 20000$  g/mol,  $M_w = 60000$  g/mol (GPC, RI-Detektor)

**Pfropfung:** PE und 33 Gew% MSA, Xylol ( $T = 140$  °C), 1,5 h, Initiator: Dicumylperoxid 0,88 Gew%, Fällern in Aceton<sup>[116]</sup>

- 48 h Vakuumtrockenschrank (100 °C); IR zeigt nur Säureanhydridgruppen
- 5 h Vakuumtrockenschrank (100 °C); IR zeigt noch freie Säuregruppen
- Probe b) wird 24 h bei 100 °C mit Wasser behandelt; IR zeigt hohen Anteil freier Säuregruppen

**Analytik:** Bestimmung des MSA-Anteils durch Titration und Elementaranalyse (C, H)<sup>[116, 121]</sup>

**PE-graft-MSA (0,8 Gew% MSA);** (PE: HDPE Eltex 4040)

$M_n = 19000$  g/mol,  $M_w = 60000$  g/mol (GPC, RI-Detektor)

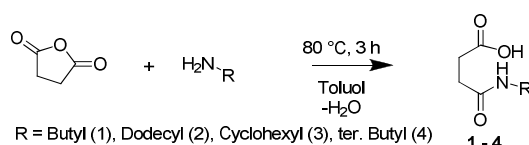
**Pfropfung:** PE und 33 Gew% MSA, Xylol ( $T = 130$  °C), 1,5 h, Initiator: Dicumylperoxid 0,88 Gew%, Fällern in Aceton<sup>[116]</sup>

- 48 h Vakuumtrockenschrank (100 °C); IR zeigt nur Säureanhydridgruppen
- 5 h Vakuumtrockenschrank (100 °C); IR zeigt noch freie Säuregruppen
- Probe b) wird 24 h bei 100 °C mit Wasser behandelt; IR zeigt hohen Anteil freier Säuregruppen

**Analytik:** Bestimmung des MSA-Anteils durch Titration und Elementaranalyse (C, H)<sup>[116, 121]</sup>

Selbst gepfropfte Polymere wurden nach der Extrusion mit einem Stranggranulator (Brabender) zu Granulat ( $l = 2$  mm) zerkleinert. Dieses und alle als Granulat erhaltenen Polymere wurden vor Ihrem Einsatz mit Hilfe einer Ultrazentrifugalmühle (ZM200, *Retsch*, Ringsieb mit Trapezlochung: 1 mm) zu Pulver verarbeitet. Dazu wurde das Polymer mit flüssigem Stickstoff vorversprödet.

### Synthetisierte Verbindungen:



**Schema 9.1** Synthese der Amide **1-4** aus BSA und Butyl-, Dodecyl-, Cyclohexyl- und tert. Butylamin.

### Verbindungen 1-4:

1,0 g (10 mmol; 1 Äq) Bernsteinsäureanhydrid wird in 250 ml Toluol suspendiert und 1 Äquivalent des jeweiligen Amins zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird während 3 h auf 80 °C erhitzt, wobei eine klare Lösung entsteht. Beim Abkühlen fällt langsam ein weißer Feststoff aus, der abfiltriert und mehrfach mit Toluol gewaschen wird. Der am Vakuum getrocknete Feststoff wird mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert.

**1 (R = Butyl):**  $^1\text{H-NMR}$  (300,13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  / ppm = 6,20 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{-NH-CO}$ ); 3,23 (t, 2H,  $\text{NH-CH}_2$ ); 2,66 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CO-NH}$ ); 2,52 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{-COOH}$ ); 1,47 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 1,33 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ); 0,90 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**2 (R = Dodecyl):**  $^1\text{H-NMR}$  (300,13 MHz, DMSO, 298 K):  $\delta$  / ppm = 7,80 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{-NH-CO}$ ); 2,99 (m, 2H,  $\text{NH-CH}_2$ ); 2,40 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CO-NH}$ ); 2,28 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{-COOH}$ ); 1,30 (m, 2H,  $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ); 1,24 (m, 18H,  $\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-CH}_3$ ); 0,85 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**3 (R = Cyclohexyl):**  $^1\text{H-NMR}$  (300,13 MHz, DMSO, 298 K):  $\delta$  / ppm = 7,72 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{-NH-CO}$ ); 3,46 (m, 1H,  $\text{NH-CH}$ ); 2,35 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CO-NH}$ ); 2,25 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{-COOH}$ ); 1,00-1,80 (m, 10H,  $\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{- (Cyclohexyl)}$ ).

**4 (R = tert. Butyl):**  $^1\text{H-NMR}$  (300,13 MHz, DMSO, 298 K):  $\delta$  / ppm = 7,43 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{-NH-CO}$ ); 2,35 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CO-NH}$ ); 2,25 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{-COOH}$ ); 1,21 (t, 9H,  $\text{(CH}_3\text{)}_3$  tert. Butyl).

## 9.2 Präparation der Proben

### 9.2.1 Extrusion am *Daca* Micro-Compounder

#### **PE-graft-VTMO /dispergierte Additive:**

In einem *Daca* Micro-Compounder (*Abbildung 5.1*; gleichläufiger, diskontinuierlicher Doppelschneckenextruder; Kühlung mit Druckluft; Schutzgas: Stickstoff) werden bei 140 °C und  $70 \text{ min}^{-1}$ , 3 g PE-graft-VTMO (1,7 Gew% VTMO) mit einem bestimmten Anteil (*Tabelle 9.1*) an dispergiertem Wasserspeicher compoundingiert. In den Fällen mit Katalysatorzusatz wurde ein Masterbatch von 1 Gew% DBTDL auf HDPE verwendet. Nach 5 min wird das Produkt-

gemisch am Auslass als Strang ( $d = 2$  mm) entnommen und steht für weitere Behandlungen und Untersuchungen zur Verfügung.

**Tabelle 9.1** Zusätze 1 und 2 zu PEX I zur Compoundierung im Daka Micro-Compounder und Beobachtungen bei der Verarbeitung.

Zusatz 1	Anteil / Gew%	Zusatz 2	Anteil / Gew%	Beobachtung G = Gelgehalt <sup>(a)</sup>
MgSO <sub>4</sub>	10	-	-	30% G, Bläschen
MgSO <sub>4</sub> (2 h, 140 °C)	10	-	-	20% G, kaum Bläschen
MgSO <sub>4</sub> (2 h, 140 °C)	10	DBTDL (1% MB)	5	35% G, kaum Bläschen
Molsieb 4 Å	10	-	-	Kein G
Molsieb 4 Å	25	-	-	Kein G
Molsieb 4 Å	25	DBTDL (1% MB)	5	Kein G
Molsieb 4 Å (40 Gew% H <sub>2</sub> O)	5	-	-	< 5% G
Molsieb 4 Å (40 Gew% H <sub>2</sub> O)	10	-	-	6% G
Molsieb 4 Å (40 Gew% H <sub>2</sub> O)	25	-	-	14% G
Molsieb 4 Å (40 Gew% H <sub>2</sub> O)	25	DBTDL (1% MB)	5	Nicht verarbeitbar
Molsieb 4 Å (40 Gew% H <sub>2</sub> O)	5	DBTDL (1% MB)	5	60% G, noch verarbeitbar

<sup>(a)</sup> Gelgehalt: Xylol, 8 h, 144 °C

### Katalysatormasterbatch:

Zur Herstellung eines Masterbatches aus HDPE Eltex A4040 und 1 Gew% Katalysator (Di-butylzinndilaurat DBTDL oder Dodecylbenzolsulfonsäure DBS) werden 3 g Polymer im oben genannten Micro-Compounder bei 150 °C, 70 min<sup>-1</sup>, während 5 min aufgeschmolzen. Dann wird die entsprechende Menge Katalysator mit einer Spritze zu dosiert und das Gemisch 10 min compoundiert. Der entnommene Strang ( $d = 2$  mm) wird zerkleinert und nach Vorver-sprödung mit flüssigem Stickstoff in einer Ultrazentrifugalmühle (ZM200, *Retsch*, Ringsieb mit Trapezlochung: 1 mm) zu Pulver vermahlen.

### PE-graft-MSA/Silane:

3 g PE-graft-MSA (0,8 Gew%, *Tabond 3043*<sup>®</sup>) werden in oben beschriebenem Micro-Compounder bei 150 °C und 100 min<sup>-1</sup> während 5 min aufgeschmolzen. Dann wird mit einer Spritze eine definierte Menge eines oder mehrerer Silane zugegeben (*Tabelle 9.2*). Das Gemisch wird 5 min compoundiert und dann als Strang ( $d = 2$  mm) ausgelassen.



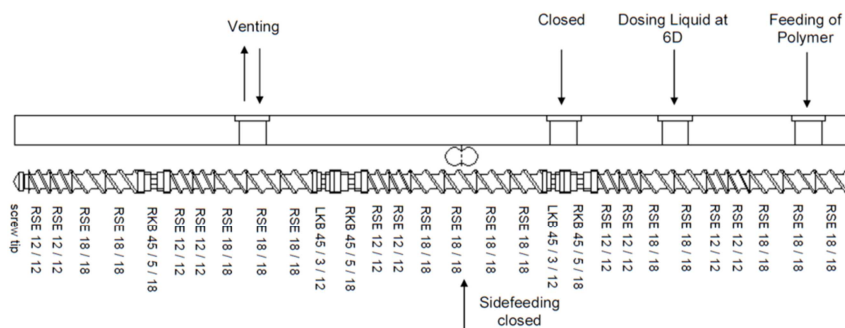
**Tabelle 9.2** Zu PE-graft-MSA (Tabond 3043<sup>®</sup>) zugesetzte Silane oder Katalysatoren (Äq bezg. auf 0,8 Gew% MSA) zur Compoundierung im Daga Micro-Compounder und Beobachtungen bei der Verarbeitung.

Zusatz 1	Anteil / Äq	Zusatz 2	Anteil / Äq	Beobachtung G = Gelgehalt <sup>(a)</sup>
S1	1	-	-	65% G, nicht verarbeitbar
S2	1	-	-	65% G, nicht verarbeitbar
S1	1	S3	1,2	75% G, nicht verarbeitbar
S1	1	S4	1,2	60% G, gut verarbeitbar
S5	2	-	-	40% G
S5	2	DBTDL (1% MB)	5	35% G
S6	2	-	-	38% G
S7	2	-	-	45% G
S8	2	-	-	35% G
S9	2	-	-	45% G
S10	2	-	-	Kein G

<sup>(a)</sup> Gelgehalt: Xylol, 8 h, 144 °C

### 9.2.2 Extrusion am *Brabender Mini-Compounder*

Die Präparation der folgenden Proben fand in einem Brabender<sup>®</sup> KETSE 12/36 Mini Compounder statt. Dies ist ein kontinuierlicher, gleichläufiger Doppelschneckenextruder (Schneckendurchmesser 12 mm; Schneckenlänge 36 D), dessen Schnecken modular aufgebaut sind (*Abbildung 4.1*).



**Abbildung 9.1** Schneckenkonfiguration des Brabender<sup>®</sup> KETSE 12/36, angepasst an eine Flüssigdosierung bei 6 D.

Die verwendete Schneckenkonfiguration wurde durch Rückförderelemente im Bereich bei 6 D für Flüssigdosierungen angepasst (*Abbildung 9.1*). Feststoffe werden bei 2 D zugegeben. Das Gerät verfügt über fünf separat heizbare Heizzonen und über einen Druckaufnehmer an der Schneckenspitze kann der Druck während der Reaktion überwacht werden.

#### **Katalysatormasterbatch:**

Um einen Masterbatch aus HDPE Eltex A4040 und 1 Gew% Katalysator (DBTDL oder DBS) herzustellen wird zunächst der Durchsatz des Extruders bei  $50 \text{ min}^{-1}$  (Temperaturprofil:  $180 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Feststoffdosierung  $15 \text{ min}^{-1}$ ) für das HDPE bestimmt. Dieser liegt bei  $1,8 \text{ g/min}$ . Über eine Spritzenpumpe (KD100, *kd Scientific*) und einen Dosierbolzen bei 6 D werden 1 Gew% Katalysator zu dosiert und compoundiert. Der so erhaltene Strang ( $d = 2,5 \text{ mm}$ ) wird granuliert ( $l = 2 \text{ mm}$ ) und nach Vorversprödung mit flüssigem Stickstoff in einer Ultrazentrifugalmühle (ZM200, *Retsch*, Ringsieb mit Trapezlochung:  $1 \text{ mm}$ ) zu Pulver vermahlen.

#### **PE-graft-VTMO /DBTDL:**

PE-graft-VTMO (1,7 Gew% VTMO, *WACKER CHEMIE AG* oder 1,1 Gew% VTMO, kommerzielles Produkt) wird im Verhältnis 95:5 mit einem Katalysatormasterbatch (1 Gew% DBTDL auf HDPE Eltex A4040) gut vermischt. Das Gemisch wird über die Feststoffdosierung bei 2 D (Dosierrate  $15 \text{ min}^{-1}$ ) in den Mini-Compounder eingebracht und bei  $100 \text{ min}^{-1}$  (Temperaturprofil  $150 \text{ }^\circ\text{C} - 170 \text{ }^\circ\text{C}$ ; zur Schneckenspitze hin ansteigend) verarbeitet. Über verschiedene Düsen kann die Form des entstehenden Probenkörpers gesteuert werden. Im Rahmen dieser Versuche wurden Runddüsen mit  $1 \text{ mm}$  und  $2,5 \text{ mm}$  Durchmesser, sowie eine  $5 \times 5 \text{ mm}$  Spezialdüse für Stäbchen verwendet (Extrusionsbedingungen Stäbchen: Dosierrate  $20 \text{ min}^{-1}$ , Drehzahl  $250 \text{ min}^{-1}$ , Temperaturprofil  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Der ausgestoßene Probenkörper wird mit einem Förderband kontinuierlich abgezogen und dann für weitere Behandlungen und Untersuchungen verwendet.

#### **PE-graft-MSA/Silane:**

Der Durchsatz von PE-graft-MSA (0,8 Gew% MSA, *Tabond 3043<sup>®</sup>*, *Silon*, getrocknet oder ungetrocknet) bei  $100 \text{ min}^{-1}$  (Temperaturprofil:  $140 \text{ }^\circ\text{C} - 160 \text{ }^\circ\text{C}$ , Dosierrate  $15 \text{ min}^{-1}$ ) wird zu  $1,6 \text{ g/min}$  bestimmt. Basierend auf diesem Wert werden verschiedene Silane in unterschiedli-

chen Mengen bei 6 D über eine Spritzenpumpe (KD100, *kd Scientific*) zudosiert (*Tabelle 9.3*). Entsteht dabei ein verarbeitbares Material, so wird dieses als Strang ( $d = 2,5$  mm) gewonnen und für weitere Untersuchungen eingesetzt. Im Falle eines zu stark vorvernetzten Materials entsteht ein zu hoher Druck im Extruder ( $>100$  bar) und der Versuch wird abgebrochen und das Gerät durch Spülen mit unmodifiziertem HDPE gereinigt.

**Tabelle 9.3** Zu PE-graft-MSA (*Tabond 3043*<sup>®</sup>) zugesetzte Silane (Äq bezogen auf 0,8 Gew% MSA) zur Compoundierung im Brabender Mini-Compounder und Beobachtungen bei der Verarbeitung.

<i>Tabond 3043</i> <sup>®</sup>	Zusatz 1	Anteil / Äq	Beobachtung G = Gelgehalt <sup>(a)</sup>
Roh	S1	0,3	33% G
Roh	S1	0,6	Nicht verarbeitbar
Trocken	S1	0,3	29% G
Trocken	S1	0,6	45% G
Roh	S5	0,25	3% G
Roh	S5	0,5	22% G
Roh	S5	1	27% G
Roh	S5	2	32% G
Trocken	S5	0,25	4% G
Trocken	S5	0,5	24% G
Trocken	S5	1	44% G
Trocken	S5	2	52% G

<sup>(a)</sup> Gelgehalt: Xylol, 8 h, 144 °C

Der Durchsatz für PE-graft-MSA (1,5 Gew% MSA, getrocknet) bei  $100 \text{ min}^{-1}$  (Temperaturprofil: 140 °C – 160 °C, Dosierrate  $15 \text{ min}^{-1}$ ) wird zu 0,8 g/min bestimmt. Auch hier werden verschiedene Silane über die Flüssigdosierung bei 6 D zugegeben (*Tabelle 9.4*). Im Folgenden wird wie oben beschrieben verfahren.

**Tabelle 9.4** Zu PE-graft-MSA (1,5 Gew% MSA) zugesetzte Silane (Äq bezogen auf 1,5 Gew% MSA) zur Compoundierung im Brabender Mini-Compounder und Beobachtungen bei der Verarbeitung.

Zusatz 1	Anteil / Äq	Zusatz 2	Anteil / Äq	Beobachtung G = Gelgehalt <sup>(a)</sup>
S5	1	-	-	52% G
S5	2	-	-	57% G
S1	0,5	-	-	50% G
S1	1	-	-	Nicht verarbeitbar
S1	1	S4	0,6	53% G
S1	1	S4	0,3	59% G
S1	1	S4	0,9	51% G

<sup>(a)</sup> Gelgehalt: Xylol, 8 h, 144 °C

#### PE-graft-VTMO /Dodecylamin/Bernsteinsäureanhydrid:

**Tabelle 9.5** Additive und Katalysatoren in PEX I zur Compoundierung im Brabender Mini-Compounder (Stränge  $d = 2,5$  mm) und Beobachtungen bei der Verarbeitung.

Zusatz 1	Anteil / Gew%	Zusatz 2	Anteil / Gew%	Zusatz 3	Anteil / Gew%	Beobachtung G = Gelgehalt <sup>(a)</sup>
DDA	0,45	-	-	-	-	23% G
DDA	0,90	-	-	-	-	25% G
DDA	0,45	BSA	0,25	-	-	41% G
DDA	0,90	BSA	0,50	-	-	48% G
2	1,4	-	-	-	-	Nicht verarbeitbar
2	0,7	-	-	-	-	43% G
DDA	0,45	BSA	0,25	DBTDL (1% MB)	5	40% G
DDA	0,90	BSA	0,50	DBTDL (1% MB)	5	42% G
DDA	0,45	BSA	0,25	DBS (1% MB)	5	43% G
DDA	0,90	BSA	0,50	DBS (1% MB)	5	47% G

<sup>(a)</sup> Gelgehalt: Xylol, 8 h, 144 °C

PE-graft-VTMO (1,7 Gew% VTMO, WACKER CHEMIE AG) wird mit verschiedenen Zusatzkombinationen aus Dodecylamin und Bernsteinsäureanhydrid gut vermischt. Das Gemisch wird über die Feststoffdosierung bei 2 D (Dosierrate  $15 \text{ min}^{-1}$ ) in den Mini-

Compounder eingebracht und bei  $100 \text{ min}^{-1}$  (Temperaturprofil  $150 - 170 \text{ }^\circ\text{C}$ ) verarbeitet. So werden Stränge ( $d = 2,5 \text{ mm}$ ) für weitere Untersuchungen gewonnen (Tabelle 9.5). Wird ein Katalysator zugegeben, so wird dieser als 1 Gew% (DBTDL oder DBS) Masterbatch auf HDPE (Eltex A4040) eingesetzt.

**Tabelle 9.6** Additive und Katalysatoren in PEX I zur Compoundierung im Brabender Mini-Compounder (Stäbchen  $7 \times 7 \text{ mm}$ ) und Beobachtungen bei der Verarbeitung.

Zusatz 1	Anteil / Gew%	Zusatz 2	Anteil / Gew%	Beobachtung G = Gelgehalt <sup>(a)</sup>
DDA	0,45	-	-	27% G
DDA	0,90	-	-	25% G
DDA	0,45	BSA	0,25	36% G
DDA	0,90	BSA	0,50	46% G
<b>2</b>	0,7	-	-	41% G

<sup>(a)</sup> Gelgehalt: Xylol, 8 h,  $144 \text{ }^\circ\text{C}$

Mittels der  $5 \times 5 \text{ mm}$  Düse werden Stäbchen ( $7 \times 7 \text{ mm}$ ) gefertigt (Extrusionsbedingungen Stäbchen: Dosierate:  $20 \text{ min}^{-1}$ , Drehzahl:  $250 \text{ min}^{-1}$ , Temperaturprofil:  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (Tabelle 9.6).

### 9.2.3 Vernetzung der Probenkörper

Die durch Extrusion gewonnen Probenkörper können auf verschiedene Arten vernetzt werden. Dabei werden jeweils nach definierten Zeiten Proben entnommen und näher untersucht.

#### Wasserbad:

In einer Trockentemperiereinheit (Barkey Labotherm mobil S) werden 30 ml Wasser in druckstabilen, dicht verschließbaren 50 ml Glasrohren 30 min auf verschiedene Temperaturen ( $40 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ) erhitzt. Dann werden die Probenkörper eingebracht und vernetzt.

#### Wasserfreies Erhitzen:

50 ml Glasrohre werden in einer Trockentemperiereinheit (Barkey Labotherm mobil S) offen 30 min auf definierte Temperaturen ( $120 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ ) erhitzt. Im Anschluss werden die Probenkörper eingebracht und im dicht verschlossenen Rohr erhitzt.

Wird unter Argonatmosphäre erhitzt, wird der Probenkörper direkt nach der Extrusion in ein Schlenkrohr eingebracht und dieses 30 min lang evakuiert. In der Glovebox wird die Probe in das dicht verschließbare Glasrohr überführt. Für jeden Zeitpunkt der kinetischen Untersuchungen müssen die Proben in ein eigenes Rohr eingebracht werden.

**Mikrowelle:**

Die Proben werden in einer Labormikrowelle (*CEM Discover*) bei einer definierten Leistung eine bestimmte Zeit lang in Glasröhrchen bestrahlt. Dabei kann die Temperatur verfolgt und eine Druckluftkühlung aktiviert werden.

### 9.3 Analytik

**Gelgehaltsbestimmung:**

Die Polymerstränge werden direkt nach der Extrusion oder Vernetzung in kleine Stücke ( $l = 50$  mm) geschnitten oder zu feinem Granulat ( $l = 0,4$  mm) verarbeitet. Sofern nicht anders angegeben wird der Gelgehalt aus dem Granulat bestimmt.

In Anlehnung an DIN EN 579 werden 100 mg der Proben in VA-Stahlnetze (Maschenweite  $100 \mu\text{m}$ ) eingebracht.<sup>[43]</sup> Diese werden mit Xylol (600 ml auf 10 Proben), unter Zusatz von 2 mg Vulkanox<sup>®</sup> als Antioxidationsmittel, 8 h lang extrahiert. Das Lösemittel wird heiß abgossen, die Proben gut mit Aceton gespült und im Vakuumtrockenschrank ( $T = 100 \text{ °C}$ ,  $p = 20$  mbar) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wird das Gewicht des leeren Netzes ( $m_1$ ), des Netzes mit der Probe ( $m_2$ ) und des Netzes mit Probe nach der Extraktion ( $m_3$ ) bestimmt. Der Gelgehalt ( $G$ , vernetzter Anteil der Probe in %) berechnet sich zu:

$$G (\%) = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} 100$$

**Isolierung des unvernetzten Anteils:**

2 g granuliert ( $l = 0,4$  mm) Probe werden, wie bei der Gelgehaltsbestimmung beschrieben, in VA-Stahlnetze verpackt. Durch Extraktion in 600 ml Xylol (8 h, refluxieren) wird der unvernetzte Anteil gelöst und kann nach dem Abkühlen durch Zentrifugieren isoliert werden.

Nach Waschen mit Aceton und Trocknen am Vakuum steht der Rückstand für weitere Untersuchungen zur Verfügung. Der vernetzte, in den Netzen verbleibende Anteil, wird ebenfalls getrocknet und kann genauer untersucht werden.

**Hochtemperatur-GPC:**

Zur Untersuchung der Polymere mittels Hochtemperatur-GPC werden 0,5 mg bis 1,0 mg Probe in 1 ml TCB (0,0125% BHT) bei 160 °C (3 h) gelöst. Die vollständig gelösten Proben werden an einer GPC220 (*Varian/Polymer Laboratories PL*) unter den folgenden Bedingungen untersucht:

**Temperatur:** 160 °C

**Laufmittel:** 1,2,4-Trichlorbenzol (HPLC-Grade; 0,0125% BHT)

**Injektionsvolumen:** 200 µl

**Flussrate:** 1,0 ml/min

**Säulen:** 2 mal Polefin XL 10 µm Porengröße, l = 300 mm, Polystyrol  
(*Polymer Standard Services PSS*)

**Detektoren:** Brechungsindex (RI), Viskosität, Lichtstreuung (45 ° und 90 °)

**Kalibrierung:** PE GPC Kalibrierset (E-M<sub>w</sub>-10) M<sub>w</sub> = 5000 bis 1500000 g/mol (*Varian/PL*)  
Zusätzlich: PSS-PE-Kit Mp 338 bis 126 000 Da (*PSS*)

**Software:** Cirrus GPC Version 3.1

**Infrarotspektroskopie:**

IR-Spektren werden an einem *Bruker Vertex 70* (Quecksilber-Cadmium-Tellurid - Detektor, MCT-Detektor) aufgenommen.

Untersucht werden:

0,1 mm dicke Polymer-Späne (mittels Schlittenmikrotom von Stäbchen abgeschnitten) /  
Transmission

Pulverförmige Proben / Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFT)

**ICP-OES (Si und Sn):**

200-300 mg der Probe werden in Teflonaufschlussgefäße XF100 (*Anton Paar*) eingewogen und 6 ml 65%ige Salpetersäure und 0,25 ml Flusssäure (40%) zugegeben. Der Aufschluss

erfolgt in einer Mikrowelle von *Anton Paar* (Multiwave 3000). Die Aufschlusslösungen werden quantitativ in 50 ml PP-Röhrchen überführt, davon wird 1 ml Probe entnommen, mit 1 ml 4%iger Borsäure versetzt (zum Komplexieren von HF) und auf 10 ml mit Wasser aufgefüllt.

**ICP:** Optima 7300DV (*Perkin Elmer*)

**Probeneinführungssystem:** Cyclonkammer mit Meinhard-Zerstäuber

### **Differential Scanning Calorimetry (DSC):**

**Gerät:** Q2000 (*TA Instruments*); Kühlung durch flüssigen Stickstoff

**Temperaturprogramm:** 0 bis 250 °C (10 K/min)

**Kalibrierung:** Indium

**Software:** TA Universal Analysis 2000

Verwendete Standardschmelzenthalpien:  $\Delta H_m(\text{HDPE}) = 296,6 \text{ J/g}$ ,  $\Delta H_m(\text{LDPE}) = 304,4,6 \text{ J/g}$

### **Untersuchung dickerer Probenkörper:**

Stäbchen (7 x 7 mm) werden mittels eines Schlittenmikrotoms (*Leica*) in 0,1 mm dicke Schichten geschnitten. Schneidet man quer, so kann der Probendurchschnitt untersucht werden. Wird längs der Stäbchen schichtenweise abgetragen, so kann das Tiefenprofil näher betrachtet werden. Die erhaltenen Späne werden zur Gelgehaltsbestimmung und IR-Spektroskopie verwendet.

### **Mikroskopische Untersuchungen:**

**REM:** *Hitachi* TM-1000 Tabletop-Mikroskop;

Probenvorbereitung: Anschnitte von Strängen (d = 2,5 mm) mit einem Skalpell, Höhe: 1 mm

**AFM:** *Veeco Instruments*, Nanoscope IIIa; *Veeco* RTESP Spitzen (p-dotiertes Si, Federkonstante Cantilever: 20-80 N/m, Radius der Spitze: 10 nm), Tapping Mode;

Probenvorbereitung: Dünnschnitte von Strängen (d = 2,5 mm) mittels Cryo-Ultramikrotom (*Leica* Ultracut UCT + *Leica* EM FCS, Schnittdicke: 30  $\mu\text{m}$ , Schneidetemperatur: -100 °C, Diamantmesser (*Diatome*))



**TEM:** Libra Zeiss 120 mit **EDX:** Oxford

Probenvorbereitung I: Ultradünnschnitte von Strängen ( $d = 2,5 \text{ nm}$ ) mittels Cryo-Ultramikrotom (*Leica Ultracut UCT + Leica EM FCS*, Schnittdicke: 85 – 100 nm, Schneidetemperatur:  $-100 \text{ °C}$ , Diamantmesser (*Diatome*))

Probenvorbereitung II: Ultradünnschnitte von Strängen ( $d = 2,5 \text{ nm}$ ) kontrastiert nach Kanig<sup>[99]</sup> (Chlorsulfonsäure, r.t., 14 d), Ultramikrotom: *Leica Ultracut UCT*, Schnittdicke: 80 nm, Diamantmesser (*Diatome*)

### **Headspace-Gaschromatographie (HS-GC):**

**Geräte:** GC: *Agilent*, HP 6890 plus; HS: *Perkin Elmer*, Turbo Matrix 40

**Detektor:** WLD

**Temperaturprogramm:**  $150 \text{ °C}$  (5 min.) vortemperieren, 15 K/min bis  $280 \text{ °C}$

### **Thermogravimetrie (TGA):**

**Gerät:** Q5000 IR (*TA Instruments*)

**Temperaturprogramm:** r.t. bis  $250 \text{ °C}$  (10 K/min)

**Software:** TA Universal Analysis

### **Kernresonanzspektroskopie (NMR):**

*Bruker*, ARX 300 ( $^1\text{H-NMR}$ : 300,13 MHz)

Kalibrierung auf das jeweils verwendete Lösemittelsignal

### **Hochtemperatur-HPLC:**

Für Untersuchungen mittels Hochtemperatur-HPLC werden 0,5 mg bis 1 mg Polymer in 1 ml TCB (0,0125% BHT) bei  $140 \text{ °C}$  (2 h) gelöst. Diese Proben werden an einem PL-XT 220 Chromatographen mit Hilfe eines beheizten PL XTR Autosamplers (*Varian/PL*) unter den folgenden Bedingungen untersucht:

**Temperatur:**  $140 \text{ °C}$  (Säulen, Injektionssystem, Transferline)

**Laufmittel:** TCB (HPLC-Grade; 0,0125% BHT); Cyclohexanon

**Injektionsvolumen:**  $200 \mu\text{l}$

**Flussrate:** 1,0 ml/min

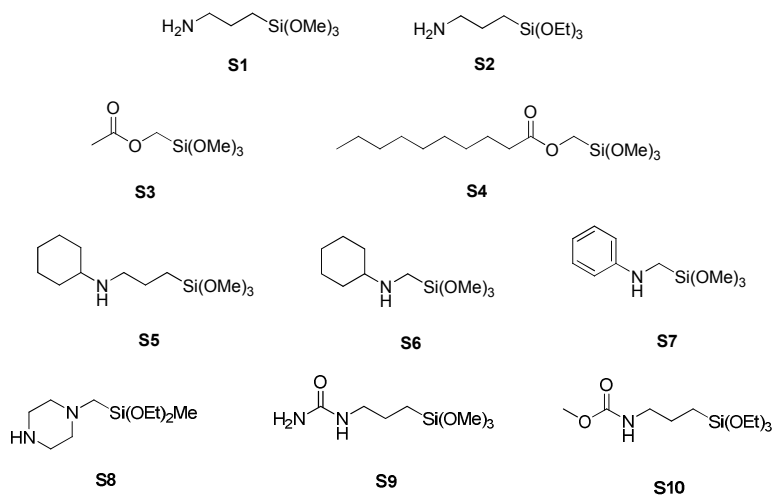
**Säulen:** Nucleosil 500-5 (Kieselgel Partikelgröße 5  $\mu\text{m}$ ) 250 x 4 mm

**Detektoren:** Brechungsindex (RI), ELSD PL-ELS 1000 (Verneblertemp.: 150 °C,  
Verdampfertemp.: 270 °C) (*Varian/PL*)

**Software:** Cirrus GPC Version 3.1

## 10 Anhang

Verwendete Silane und Abkürzungen:



S1	<i>N</i> -Aminopropyltrimethoxysilan
S2	<i>N</i> -Aminopropyltriethoxysilan
S3	Acetoxymethyltrimethoxysilan
S4	Caprylatomethyltrimethoxysilan
S5	<i>N</i> -Cyclohexylaminopropyltrimethoxysilan
S6	<i>N</i> -Cyclohexylaminomethyltriethoxysilan
S7	<i>N</i> -Phenylaminomethyltrimethoxysilan
S8	(Piperazinomethyl)methyldiethoxysilan
S9	Ureidopropyltrimethoxysilan
S10	Methylcarbamatopropyltriethoxysilan

## 11 Literaturverzeichnis

- [1] N. Tsalic, *Pipe & Profile Extrusion* **2010**, January/February, 11.
- [2] <http://www.expertenworte.de/kupferpreisentwicklung>, **2010**.
- [3] [www.plasticseurope.org](http://www.plasticseurope.org), **2008**.
- [4] B. Turcsányi, E. Fekete, B. Pukánszky, I. Tábor, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1990**, 36, 1775.
- [5] H.-G. Elias, *Makromoleküle, Vol. 2 Technologie*, Hüthig und Wepf, Basel, **1992**.
- [6] M. Dole, *Journal of Macromolecular Science Part A* **1981**, 15, 1403
- [7] B.-Å. Sultan, M. Palmlöf, *Plastics Rubber and Composites Processing and Applications* **1994**, 21, 65.
- [8] D. Munteanu, in *Reactive Modifiers for Polymers* (Ed.: S. Al-Malaika), Blackie Academic and Professional, London, **1997**, 196.
- [9] D. Munteanu, in *Plastics Additives Handbook* (Eds.: H. Zweifel, R. D. Maier, M. Schiller), Hauser, München, **2009**, 745.
- [10] US 3646155 (**1968**), *Midland Silicones*, Invs. H. G. Scott.
- [11] GB 1286460 (**1972**), *Dow Corning Ltd.*, Invs. H. G. Scott.
- [12] US 4117145 (**1974**), *Maileffer SA, BICC Ltd.*, Invs. P. Swarbrick, W. J. Green.
- [13] GB 1526398 (**1978**), *Maileffer SA, BICC Ltd.*, Invs. P. Swarbrick, W. J. Green.
- [14] US 4413066 (**1981**), *Mitsubishi Petrochemical Co Ltd.*, Invs. T. Isaka, M. Ishioka, T. Shimada, T. Inone.
- [15] US 20080090971 A1 (**2005**), *Momentive Performance Materials Inc.*, Invs. K. J. Weller.
- [16] C. Han, J. Bian, H. Liu, L. Han, S. Wang, L. Dong, S. Chen, *Polymer International* **2010**, 59, 695.
- [17] A. K. Sen, B. Mukherjee, A. S. Bhattacharyya, P. P. De, A. K. Bhowmick, *Journal of Applied Polymer Science* **1992**, 44, 1153.

- 
- [18] US 5055249 A (1991), *Inventa AG*, Invs. E. Schmid.
- [19] O. S. Rodríguez-Fernández, M. Gilbert, *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, *66*, 2111.
- [20] M. Hu, Z. Wang, B. Qu, K. Hu, *Reactive and Functional Polymers* **2006**, *66*, 287.
- [21] US 4758624 A (1988), *Fujikura Ltd.*, Invs. I. Sekiguchi, H. Sunazuka, H. Kobayashi, Y. Sekiguchi.
- [22] M. Beltraán, C. Mijangos, *Polymer Engineering & Science* **2000**, *40*, 1534.
- [23] H. Huang, H. H. Lu, N. C. Liu, *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *78*, 1233.
- [24] J. Morshedian, P. M. Hoseinpour, *e-Polymers* **2009**, 17.
- [25] Y.-T. Shieh, C.-M. Liu, *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *74*, 3404.
- [26] W. K. Wong, D. C. Varall, *Polymer* **1994**, *35*, 5.
- [27] L. H. U. Andersson, T. Hjertberg, *Polymer* **2006**, *47*, 200.
- [28] G. S. Ahmed, M. Gilbert, S. Mainprize, M. Rogerson, *Plastics, Rubber and Composites* **2009**, *38*, 13.
- [29] C. Jiao, Z. Wang, Z. Gui, Y. Hu, *European Polymer Journal* **2005**, *41*, 1204.
- [30] J. A. McCormick, J. R. Royer, C. R. Hwang, S. A. Khan, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2000**, *38*, 2468.
- [31] M. P. Muñoz P, M. D. Vargas, M. M. Werlang, I. V. P. Yoshida, R. S. Mauler, *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *82*, 3460.
- [32] C. Rosales, R. Perera, M. Ichazo, J. Gonzalez, H. Rojas, A. Sánchez, A. Díaz Barrios, *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, *70*, 161.
- [33] Y.-T. Shieh, T.-H. Tsai, *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, *69*, 255.
- [34] Y.-T. Shieh, J.-S. Chen, C.-C. Lin, *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *81*, 591.
- [35] Y.-T. Shieh, H.-C. Chuang, *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *81*, 1808.
- [36] M. Spencer, J. S. Parent, R. A. Whitney, *Polymer* **2003**, *44*, 2015.
- [37] J. C. Forsyth, W. E. Baker, K. E. Russell, R. A. Whitney, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1997**, *35*, 3517.
- [38] D. Munteanu, in *Metal-Containing Polymeric Systems* (Eds.: J. E. Sheats, C. E. Carraher, Jr., C. U. Pittman, Jr.), Plenum Press, New York, **1985**, 479.
- [39] B. Thomas, M. Bowerey, *Wire Journal* **1977**, *10*, 88.
- [40] Y.-T. Shieh, J.-S. Liao, T.-K. Chen, *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *81*, 186.
- [41] B.-Å. Sultan, M. Palmlöf, *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications* **1994**, *21*, 8.

- 
- [42] H. U. Voigt, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **1976**, 29, 17.
- [43] Europäische Kommission für Normung, *Kunststoff-Rohrleitungssysteme, Rohre aus vernetztem Polyethylen (PE-X); Bestimmung des Vernetzungsgrades durch Lösemittlextraktion*, DIN EN 579, **2007**.
- [44] D. J. Bullen, G. Capaccio, C. J. Frye, T. Brook, *British Polymer Journal* **1989**, 21, 6.
- [45] T. Hjertberg, M. Palmlöf, B.-Å. Sultan, *Journal of Applied Polymer Science* **1991**, 42, 1185.
- [46] A. Gazel, J. Lemaire, P. Laurenson, G. Roche, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1985**, 6, 235.
- [47] EP 1694730 B1 (**2004**), Solvay, Invs. E. Giacobbi, C. Miglioli.
- [48] K. Sirisinha, S. Chimdist, *Polymer Testing* **2006**, 25, 518.
- [49] K. Sirisinha, D. Meksawat, *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 93, 901.
- [50] Y.-T. Shieh, K.-I. Hsiao, *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, 70, 1075.
- [51] M. Palmlöf, T. Hjertberg, B.-Å. Sultan, *Journal of Applied Polymer Science* **1991**, 42, 1193.
- [52] F. W. v. D. Weij, *Die Makromolekulare Chemie* **1980**, 181, 2541.
- [53] J. Tonybee, *Polymer* **1994**, 35, 3.
- [54] M. Palmlöf, T. Hjertberg, *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 72, 521.
- [55] K. A. Smith, *Macromolecules* **1987**, 20, 2514.
- [56] E. P. Plüddeman, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York, **1982**.
- [57] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, **1979**.
- [58] K. Adachi, T. Hirano, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2009**, 49, 186.
- [59] WO 95/17463 A1 (**1993**), Borealis, Invs. R. Dammert, B. Gustafsson, B.-Å. Sultan.
- [60] EP 1760111 A1 (**2005**), Borealis, Invs. P.-O. Hagstrand, P. Nylander, M. Palmlöf, J. Oderkerk.
- [61] K. Adachi, T. Hirano, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, 47, 1812.
- [62] K. Adachi, T. Hirano, K. Fukuda, K. Nakamae, *Macromolecular Reaction Engineering* **2007**, 1, 313.
- [63] Y. Deyrail, N. Zydowicz, P. Cassagnau, *Polymer* **2004**, 45, 6123.
- [64] A. K. Sen, A. S. Bhattachayya, P. P. De, A. K. Bhowmick, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1991**, 37, 19.
- [65] M. Celina, G. A. George, *Polymer Degradation and Stability* **1995**, 48, 297.
- [66] M. Narkis, A. Tzur, A. Vaxman, H. G. Fritz, *Polymer Engineering & Science* **1985**, 25, 857.

- 
- [67] L. Ulrén, T. Hjertberg, *Journal of Applied Polymer Science* **1989**, 37, 1269.
- [68] L. Ulrén, T. Hjertberg, H. Ishida, *The Journal of Adhesion* **1990**, 31, 117.
- [69] JP 11310723 A (**1999**), *Shinto Paint Co LTD*, Invs. N. Saito, I. Yasukawa, Y. Hidaka.
- [70] EP 1298169 A1 (**2003**), *Three Bond Co LTD*, Invs. H. Jianqiang.
- [71] EP 0839872 A2 (**1998**), *Kaneka Corp*, Invs. M. Chiba, T. Okamoto, M. Sakaguchi, J. Takase.
- [72] EP 0743862 A1 (**1995**), *Willy Rüsck AG*, Invs. H. G. Fritz, R. Anderlik, A. Singvogel, M. Heider.
- [73] J. R. Atkinson, R. Z. Cicek, *Biomaterials* **1984**, 5, 326.
- [74] J. R. Atkinson, R. Z. Cicek, *Biomaterials* **1983**, 4, 267.
- [75] R. Anderlik, H. G. Fritz, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **1993**, 46, 374.
- [76] R. Anderlik, H. G. Fritz, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **1992**, 45, 527.
- [77] Y.-T. Shieh, H.-C. Chuang, C.-M. Liu, *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, 81, 1799.
- [78] P. Franz, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **1991**, 44, 566.
- [79] JP 56008446 A (**1981**), *Mitsubishi Petrochemical Co*, Invs. J. Deguchi, N. Inoue.
- [80] WO 2009058545 A2 (**2009**), *Dow Global Technologies INC*, Invs. B. I. Chaudhary, J. M. Cogen, S. S. Sengupta.
- [81] WO 2009012069 A1 (**2009**), *Dow Global Technologies Inc.*, Invs. E. P. Wasserman, B. I. Chaudhary.
- [82] EP 1021486 A1 (**2000**), *WITCO Corp.*, Invs. J. F. Schomburg, P. Kraxner, W. Furrer, A. Abderraziah.
- [83] WO 2006113180 A1 (**2006**), *GE Electrics*, Invs. R. M. Grisworld, T. Fahrenkopf, F. J. Mc Keon, P. E. Ramdatt.
- [84] WO 2006113110 A1 (**2006**), *GE Electronics*, Invs. L. M. Panzer, P. E. Ramdatt.
- [85] GB 1486952 A (**1977**), *Kabel Metallwerke GHH*, Invs. F. Glander, H. U. Voigt, D. Keuper, D. Sack, W. Schmid.
- [86] GB 1581041 A (**1980**), *BICC LTD*, Invs. B. G. Howell, S. Verne.
- [87] DE 2444829 A1 (**1976**), *Kabel Metallwerke GHH* Invs. H. U. Voigt.
- [88] R. Ohnishi, T. Fujimura, R. Tsunori, Y. Sugita, *Macromolecular Materials and Engineering* **2005**, 290, 1227.
- [89] EP 1099728 A1 (**2001**), *Kaneka Corp*, Invs. M. Chiba, J. Takase.
- [90] US 4680319 A (**1987**), *Franco, Gimpel*, Invs. F. Gimpel, C. Brichta.
- [91] WO 8503080 A1 (**1985**), *Neste Oy*, Invs. C. Bergström, J. Brenner.

- 
- [92] US 6025445 A (**2000**), *Kaneka Corp*, Invs. M. Chiba, T. Okamoto, M. Sakaguchi, J. Takase.
- [93] WO 2008005214 A2 (**2008**), *Dow Corning*, Invs. E. B. Scott, A. T. Wolf.
- [94] R. M. Gohil, P. J. Phillips, *Polymer* **1986**, 27, 1696.
- [95] R. M. Gohil, P. J. Phillips, *Polymer* **1986**, 27, 1687.
- [96] P. J. Phillips, Y. H. Kao, *Polymer* **1986**, 27, 1679.
- [97] Y. H. Kao, P. J. Phillips, *Polymer* **1986**, 27, 1669.
- [98] L. Mandelkern, *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, **1987**.
- [99] G. Kanig, *Colloid & Polymer Science* **1973**, 251, 782.
- [100] G. Kanig, *Colloid & Polymer Science* **1987**, 265, 855.
- [101] G. Kanig, *Colloid & Polymer Science* **1977**, 255, 1005.
- [102] B. Holme, *persönliche Korrespondenz*, **2008**.
- [103] WO 9108257 A1 (**1991**), *Exxon Chemical LTD*, Invs. W. Y. Chow, G. R. Smith, W. K. Wong.
- [104] WO 9967330 A1 (**1999**), *WITCO Corp.*, Invs. J. F. Schomburg, P. Kraxner, W. Furrer, A. Abderraziah.
- [105] US 4146529 A (**1979**), *Toa Nenryo Kogyo KK*, Invs. N. Yamamoto, M. Isoi, M. Yoda, S. Wada.
- [106] E. Passaglia, L. Corsi, M. Aglietto, F. Ciardelli, M. Michelotti, G. Suffredini, *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 87, 14.
- [107] J. Kehrle, *unveröffentlichte Ergebnisse*, **2010**.
- [108] H. Pasch, L.-C. Heinz, T. Macko, A. Williams, S. O'Donohue, *GIT Special - Separation* **2006**, 26, 37.
- [109] <http://dki-online.de/analytik>, **2010**.
- [110] L.-C. Heinz, H. Pasch, *Polymer* **2005**, 46, 12040.
- [111] T. Macko, H. Pasch, R. Brüll, *Journal of Chromatography A* **2006**, 1115, 81.
- [112] A. Albrecht, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt) **2009**.
- [113] A. Albrecht, R. Brüll, T. Macko, H. Pasch, *Macromolecules* **2007**, 40, 5545.
- [114] A. Albrecht, R. Brüll, T. Macko, P. Sinha, H. Pasch, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, 209, 1909.
- [115] L.-C. Heinz, S. Graef, T. Macko, R. Brüll, S. Balk, H. Keul, H. Pasch, *e-Polymers* **2005**.
- [116] A. Lennartsson, *Diplomarbeit*, Lund University (Lund, Schweden) **2009**.



- 
- [117] B. T. Mathews, P. D. Higginson, R. Lyons, J. C. Mitchell, N. W. Sach, M. J. Snowden, M. R. Taylor, A. G. Wright, *Chromatographia* **2004**, *60*, 625.
- [118] R. Schultz, H. Engelhardt, *Chromatographia* **1990**, *29*, 517.
- [119] L.-C. Heinz, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt (Darmstadt) **2006**.
- [120] Qian Wang, G. A. Baker, S. N. Baker, L. A. Colón, *The Analyst* **2006**, *101*, 1000.
- [121] M. Sclavons, P. Franquinet, V. Carlier, G. Verfaillie, I. Fallais, R. Legras, M. Laurent, F. C. Thyron, *Polymer* **2000**, *41*, 1989.