

Steffen Ulitzsch

Entwicklung neuartiger Verbundsysteme für PEM-Brennstoffzellen-Dichtungen

Entwicklung neuartiger Verbundsysteme für PEM-Brennstoffzellen-Dichtungen

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt von
Steffen Ulitzsch
aus Horb am Neckar

Tübingen

2021

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard Karls Universität Tübingen

Tag der mündlichen Qualifikation:

06.07.2021

Dekan:

Prof. Dr. Thilo Stehle

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Thomas Chassé

2. Berichterstatter:

Apl. Prof. Dr. Hermann Mayer

3. Berichterstatter:

Prof. Dr. Andreas Kandelbauer

Steffen's Leitsatz

Wissenschaft ist nicht etwas zu finden,
was noch keiner davor gefunden hat,
sondern etwas herauszufinden,
was noch keiner vorher verstanden hat!

Danksagung

Ich habe vielen Leuten für die Zeit während meiner Promotion, deren Hilfestellung, Rat und Tat, zu danken. Daher ein Dank an alle, die mich in dieser Zeit und für das Erstellen dieser Arbeit unterstützt haben! Danke!

Besonders danken möchte ich meinen Doktorvätern Herrn Prof. Dr. Andreas Kandelbauer und Herrn Prof. Dr. Thomas Chassé, dass sie mich als ihren Doktoranden aufgenommen und während der Zeit immer unterstützt haben. Auch gebührt Herrn Prof. Dr. Hermann A. Mayer meinen Dank für seine Tätigkeit als Zweitgutachter dieser Arbeit.

Ein Dank auch an alle Mitarbeiter der Hochschule Reutlingen, besonders Tim Bäumler, Björn Brodbeck, Tobias Drieschner, Ralf Koslik, Markus Schneider, Mona Stefanakis, Julia Steinbach und natürlich auch allen nicht namentlich direkt genannten!

Ich möchte der CHT Germany GmbH für das Bereitstellen und die Muster diverser Chemikalien danken.

Auch danke ich der Firma NETZSCH GmbH für Vergleichsmessungen, als auch für Rat und Tat im technischen Support und bei diversen Bestellungen. Herrn Hans-Peter Geike danke ich hierbei besonders, da er die Schnittstelle zu NETZSCH war.

Meiner Familie danke ich natürlich auch! Danke, dass ihr immer für mich da seid und mich unterstützt, ohne euch wäre diese Dissertation nicht möglich gewesen, danke!

Danke euch allen!

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abkürzungsverzeichnis.....	iv
1. Einleitung mit Fragestellung und Zielsetzung	1
2. Methoden und Verfahren	4
2.1 NMR zur Strukturanalyse und Gehaltsbestimmung	4
2.1.1 Quantitative Bestimmungen	4
2.2 ATR-FTIR für die Atline-Destillationsüberwachung.....	6
2.3 Raman-Spektroskopie für die Inline-Prozesskontrolle mit Offline-Vergleich	7
2.4 DSC zur Siedepunkt- und Zersetzungsreaktionsbestimmung	7
2.5 Dielektrische Analyse zur Vernetzungsuntersuchung	8
2.5.1 Messprinzip der DEA	8
2.5.2 Vernetzungszeitbestimmung mittels DEA.....	11
2.6 Bestimmung des Vernetzungsgrades	11
2.7 Statistische Versuchsplanung zur Prozessuntersuchung und Prozessoptimierung.....	12
2.8 Multivariate Datenanalyse für die Prozessanalytik	14
3. Hybridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pffropfungsreaktion	16
3.1 Peroxidwahl für die Pffropfungsreaktion.....	16
3.2 Pffropfungsmonomer - Synthese von Vinyltetramethyldisiloxan.....	18
3.3 Strukturelle Charakterisierung des EPM-g-VTMDS mittels ¹ H-NMR	22
3.4 Batch-Prozess – Pffropfungsreaktion von EPM-g-VTMDS	23
3.4.1 Synthese von EPM-g-VTMDS im Kolben	24
3.4.2 Quantitative Bestimmungen der Batch-Prozesszielgrößen.....	26
3.4.3 Einfluss der Prozessvariablen auf den Pffropfungsgrad im Batch-Prozess	30
3.4.4 Einfluss der Prozessvariablen auf die Pffropfungseffizienz im Batch-Prozess	34
3.4.5 Einfluss der Prozessvariablen auf die Molalität im Batch-Prozess	39
3.4.6 Prozessfenster der Molalität für Vernetzungsproben.....	45

3.5 Kontinuierlicher Prozess – Pffropfungsreaktion von EPM-g-VTMDS mittels reaktiver Extrusion.....	46
3.5.1 Synthese von EPM-g-VTMDS mittels reaktiver Extrusion	47
3.5.2 Quantitative Bestimmungen der Konti-Prozesszielgrößen.....	48
3.5.3 Einfluss der Prozessvariablen auf den Pffropfungsgrad im Konti-Prozess	51
3.5.4 Einfluss der Prozessvariablen auf die Pffropfungseffizienz im Konti-Prozess	57
3.5.5 Einfluss der Prozessvariablen auf die Molalität im Konti-Prozess	63
3.5.6 Prozessfenster und Modellvalidierung für die Pffropfreaktion beim reaktiven Extrudieren	66
3.6 Einflüsse auf die Pffropfungsreaktion bei Batch- und Konti-Prozessen.....	68
3.6.1 Einflüsse auf den Pffropfungsgrad bei Batch- und Konti-Prozessen.....	69
3.6.2 Einflüsse auf die Pffropfungseffizienz bei Batch- und Konti-Prozessen.....	70
3.6.3 Einflüsse auf die Molalität bei Batch- und Konti-Prozessen.....	71
3.7 Prozessanalytik mittels Inline-Raman und Multivariater Datenanalyse bei der reaktiven Extrusion.....	75
3.7.1 VTMDS-Gehaltsbestimmung mittels Inline-Raman und Hauptkomponentenanalyse (PCA).....	81
3.7.2 Inline-Pffropfungsgradbestimmung mittels Inline-Raman und Partial Least Squares Regression (PLS-R).....	82
3.7.2.1 Modellvalidierung des PLS-R-Modells zur Inline-Pffropfungsgradbestimmung	84
4. Vernetzungsuntersuchungen von EPM-g-VTMDS	86
4.1 Herstellung des Vernetzungsansatzes.....	87
4.2 Auswahl und Eignung der Vernetzer – Festlegung des Vernetzungssystems für weitere Untersuchungen	87
4.3 Vernetzungsverlauf und Vernetzungszeit von EPM-g-VTMDS	91
4.4 Einfluss der Molalität auf die Vernetzungszeit	93
5. Zusammenfassung und Ausblick.....	95
Referenzen	98
Ergänzung	106

Liste der akzeptierten Publikationen:	107
Anhang:.....	108
Einfluss der Prozessvariablen auf den Hydrid-Gehalt im Batch-Prozess.....	108
Einfluss der Prozessvariablen auf den Hydrid-Gehalt im Conti-Prozess.....	109
Einfluss der Molalität auf die Vernetzungszeit – Lineares Modell	110

Abkürzungsverzeichnis

¹ H-NMR-Spektroskopie	¹ H-Kernspinresonanzspektroskopie (engl.: proton nuclear magnetic resonance spectroscopy)
ATR-FTIR	abgeschwächte Totalreflexions-Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (engl.: Attenuated Total Reflection Fourier-Transform InfraRed spectroscopy)
BPO	Dibenzoylperoxid
CAS	Chemical Abstracts Service
CCC	umgrenzte zentrale zusammengesetzte Versuchspläne (engl.: Central Composite designs Circumscribed)
CCD	Zentrale zusammengesetzte Versuchspläne (engl.: Central Composite Designs)
CCF	flächenzentrierte zentrale zusammengesetzte Versuchspläne (engl.: Central Composite designs Face centered)
CDCl ₃	deutertes Chloroform
CP	Zentrierpunkt/Centerpoint (engl.: Centerpoint)
DCP	Dicumylperoxid
DEA	Dielektrische Analyse
DoE	statistische Versuchsplanung (engl.: Design of Experiments)
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetry)
DTBPH	2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan
DVTMDS	Divinyltetramethyldisiloxan
EOC-g-VTMS	Ethylen-Octen-Copolymer, gefropft mit Vinyltrimethoxysilan
EPM	Ethylen-Propylen-Copolymer
EPM-g-VTMDS	Ethylen-Propylen-Copolymer, gefropft mit Vinyltetramethyldisiloxan
EPM-g-VTMS	Ethylen-Propylen-Copolymer, gefropft mit Vinyltrimethoxysilan
exo	exotherm

EZ	Einzugszone
Konti-Prozess	kontinuierlicher Prozess
MIR	Mittelinfrarot
MVA	multivariate Datenanalyse
NIR	Nahinfrarot
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEM	Polyelektrolytmembran (engl.: Proton Exchange Membrane)
phr	parts per hundred rubber
RSA	Response Surface Analyse
TFMS	Trifluormethansulfonsäure
TMCH	Di-tert-butyl-3,3,5-trimethylcyclohexylidendiperoxid
TMDS	Tetramethyldisiloxan
VTMDS	Vinyltetramethyldisiloxan
VTMS	Vinyltrimethoxysilan

1. Einleitung mit Fragestellung und Zielsetzung

Der Anspruch an Polymere als Dichtungsmaterial für PEM-Brennstoffzellen ist hoch, hierfür werden noch immer polyolefinische Polymere und Silikone untersucht [1–6]. Da keine Fremdmoleküle vom Dichtungsmaterial in die Brennstoffzelle diffundieren sollen ist die Medienbeständigkeit hierbei eine relevante Größe. Additionsvernetzende Polymere haben gegenüber anderen Vernetzungsarten, wie Schwefelvernetzung oder Peroxidvernetzung starke Vorteile, da bei der Vernetzungsreaktion keine Nebenprodukte entstehen [7]. Schwefel- und peroxidische Vernetzungen haben meist viele Nebenprodukte [8–13], so zum Beispiel Alkohole und Ketone [14] bei diversen Peroxiden. Diese Nebenprodukte stören in der Brennstoffzelle, weswegen sich viele Arbeiten mit der chemischen und mechanischen Stabilität als auch Lebensdauer der Brennstoffzelle beschäftigen [1,4–6]. Diese Polymere sind meist auf Polyolefinbasis, eine Alternative dazu sind additionsvernetzende Systeme auf Silikonbasis [3,4,15]. Diese vernetzen über eine Hydrosilylierung mittels eines Metallkomplekxkatalysators [16–18], meist Verbindungen aus Platin [19–22] und Rhodium [22,23]. Doch gibt es auch neue Katalysatoren auf Basis von Eisen [24], Iridium [25], Mangan [26] und Borane [27], die preislich günstiger sein sollen [28]. Die peroxidisch vernetzenden Systeme benötigen höhere Temperaturen und sind langsamer vernetzend als die additionsvernetzenden Systeme [29,30]. Der Nachteil der Silikone als ein Vertreter der additionsvernetzenden Systeme ist, dass das Silikon-Gerüst durch das meist saure Milieu [31] der PEM-Brennstoffzelle angegriffen und zerstört wird [4,32,33]. Dieser Vorgang wird als „de-cross-linking“ bezeichnet, da er die Rückreaktion von kondensationsvernetzenden Silikon beschreibt [32,34]. Diese vernetzen durch Bildung einer Si-O-Si Gruppe unter Abspaltung von Wasser, durch zwei reagierende Si-OH-Gruppen. Somit haben die Polyolefine den Vorteil in der späteren Anwendung [1,2,5] und die Silikone im Herstellungsprozess [7].

Erforderlich ist es ein Polymer zu schaffen, das alle Vorteile, wie schnelle und saubere Additionsvernetzung der Silikone mit den Materialeigenschaften, wie die Hydrolysebeständigkeit der Polyolefine in sich vereint. Somit muss ein alternatives Hybrid-Polymer, das polyolefinisch ist und daher säureresistent aber auch additionsvernetzen kann und daher keine Nebenprodukte hat geschaffen werden. Hierfür wurde ein flüssiges Elastomer auf Ethylen-Propylen-Copolymer (EPM) Basis verwendet und über eine Pflöpfungsreaktion hydridfunktionalisiert. Wie bei jeder peroxidisch initiierten Pflöpfungsreaktion wurde hierfür ein Vinyl-Monomer auf das Gerüst eines Polymers gepfropft. Das Monomer müsste also eine Vinyl- und eine Hydrid-Gruppe enthalten, was mit Vinyltetramethyldisiloxan (VTMDS) der

1. Einleitung mit Fragestellung und Zielsetzung

Fall ist. Ein solches Hydrid-Polymer könnte auch für die Modifizierung von Silikon-Compounds oder die Reaktion der Hydrid-Gruppe generell genutzt werden und damit auch außerhalb des Brennstoffzellenbereiches Anwendung finden [35–37].

Das Hydrid-Polyolefin-Polymer kann durch das passende Silikon-Vernetzungssystem vernetzt werden und somit ein neuartiges Verbundsystem für PEM-Brennstoffzellen-Dichtungen schaffen. Dieses Verbundsystem kann auf die Silikonchemie zurückgreifen und mittels Vinyltrimethoxysilan (VTMS) als Haftvermittler auch an Metalle chemisch gebunden werden, wie in Abbildung 1 schematisch zu sehen ist.

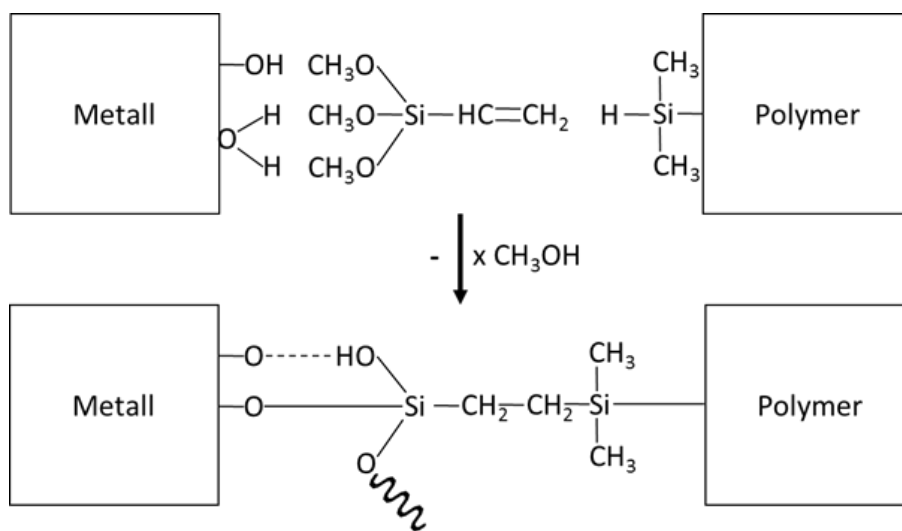


Abbildung 1: Anbindung eines hydridfunktionalisierten Polymers an eine Metalloberfläche durch Vinyltrimethoxysilan (VTMS) als Haftvermittler. Methanol-Abspaltung durch die Kondensationsreaktion von Haftvermittler und Metall. Additionsreaktion von Haftvermittler und Hydrid-Polymer.

Zur effizienten Prozessführung werden Charakterisierungsmethoden benötigt, welche zerstörungsfrei und robust sind. Spektroskopische Messmethoden haben den Vorteil, dass sie nicht zerstörend die Proben messen können. Diese Eigenschaft macht sie für die Inline-Messtechnik höchst interessant, weswegen hierfür alle Arten von spektroskopischen Methoden wie Mittelinfrarot (MIR), Nahinfrarot (NIR) und Raman eingesetzt werden [38,39]. Im Polymerbereich wird Inline-Spektroskopie gerne zur Konzentrationsbestimmung von Inhaltsstoffen bei heißschmelzextrudierten Formulierungen verwendet [40–43]. Zur besseren Untersuchung und für das Prozessverständnis werden hierfür multivariate Tools, wie die Hauptkomponentenanalyse (engl.: Principal Component Analysis, PCA) und die Partial Least Squares Regression (PLS-R) verwendet [40,41,44]. Dabei wurden gezielte Konzentrationen einer Konzentrationsreihe angefahren und untersucht [41]. Produkte aus so einer reaktiven

1. Einleitung mit Fragestellung und Zielsetzung

Extrusion wurden mittels Raman untersucht, doch nicht inline sondern erst nach der Reaktion offline außerhalb des Extruders [45]. Somit gibt es noch keine spektroskopischen Inline-Untersuchungen von reaktiven Extrusionen, was wahrscheinlich auf ein schweres Einstellen der Pfpfungsgrade und damit einer Konzentrationsreihe verbunden ist.

Um ein solches Verbundsystem zu schaffen, steht die Synthese des hydridmodifizierten Polyolefins im Vordergrund. Diese Ausarbeitung beschäftigt sich daher mit den wichtigsten Punkten der Synthese bis hin zum vernetzten Verbundsystem. Als polyolefinisches Polymer-Gerüst wird ein Ethylen-Propylen-Copolymer (Trilene[®] CP-80; Lion Elastomers LLC, Geismar, USA) verwendet, das durch peroxidisch initiierte Pfpfungsreaktion modifiziert wird. Die Untersuchung und Auswahl des Peroxids für die Pfpfungsreaktion werden genauer dargestellt. Die Synthese des Hydrid-Monomers und die spätere Aufreinigung über Destillation mittels Atline-ATR-FTIR-Überwachung wird ebenfalls untersucht. Die Pfpfungsreaktionen werden sowohl im Batch-Prozess, als auch im kontinuierlichen Prozess (Konti-Prozess), mit reaktiver Extrusion, untersucht. Diese Untersuchungen werden mittels statistischer Versuchsplanung (engl.: Design of Experiments, DoE) durchgeführt. Durch dieses Vorgehen kann der Konti-Prozess mit anderen kontinuierlichen Pfpfungsmodifizierungen verglichen werden, die zum Teil andere Prozessgrößen als Stellparameter hatten. Dies erlaubt ein erweitertes Verständnis über die Pfpfungsreaktion selbst. Der Konti-Prozess wird in einem Extruder mit Inline-Raman-Spektroskopie durchgeführt.

Die Inline-Raman-Messungen ermöglichen eine Prozessanalytik, die einerseits eine Prozesskontrolle schafft, andererseits auch eine neue Inline-Methode zur Charakterisierung und Quantifizierung der Reaktionsprodukte ermöglicht. Gepaart mit multivariater Datenanalyse (MVA) wird somit eine PCA für die Monomer-Zufuhr im Inline-Prozess dargestellt, als auch eine PLS-R zur Inline-Gehaltsbestimmung des Pfpfungsgrades.

Die erstmalige Vernetzung des Hydrid-Polyolefin-Polymers durch Additionsvernetzung wird ebenfalls untersucht. Dies bildet ein noch nie dagewesenes Verbundsystem aus Silikon und Polyolefin-Komponenten.

2. Methoden und Verfahren

Die Synthesen, deren Edukte und Produkte, als auch deren Eigenschaften wurden mit spektroskopischen, thermoanalytischen, dielektrischen und gravimetrischen Verfahren und Methoden bestimmt. Ein Großteil der Versuche wurde mittels statistischer Versuchsplanung geplant und ausgewertet. Für die Auswertung und zur Modellerstellung wurde auch die multivariate Datenanalyse genutzt. In diesem Kapitel werden die verwendeten Methoden und Verfahren genauer beschrieben.

2.1 NMR zur Strukturanalyse und Gehaltsbestimmung

Die ^1H -Kernspinresonanzspektroskopie (engl.: proton nuclear magnetic resonance spectroscopy; ^1H -NMR-Spektroskopie) wurde zur Produktcharakterisierung genutzt. Die Probe, bzw. für die Pfropfungsgradbestimmung zusätzlich eine Referenz, wurden in ein Probenröhrchen eingewogen und in deuteriertem Chloroform (CDCl_3) gelöst.

Die Messungen wurden an einem Bruker AvanceTM III-Spektrometer (Bruker BioSpin GmbH, Rheinstetten, Deutschland) mit einer Resonanzfrequenz von 400,13 MHz, einer Akquisitionszeit von 4,089 s, einer Relaxationsverzögerung zwischen den Pulsen von 1 s, einer Pulsbreite von 14 μs und einer Temperatur von 298 K durchgeführt. Die Verarbeitung und Analyse der NMR-Spektren erfolgte mit der Software MestreNova (Version: 14.0.1-23559, Mestrelab Research, Santiago de Compostela, Spanien). Es wurde eine Phasenkorrektur sowie eine Basislinienkorrektur durchgeführt und alle Spektren wurden auf CDCl_3 bei 7,26 ppm referenziert.

2.1.1 Quantitative Bestimmungen

Für die NMR-Methode zur Gehaltsbestimmung wurden drei verschiedene Referenzstandards mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen und Signalbereichen untersucht. 1,3,5-Trimethoxybenzol (R1) als fester Standard, der leicht einzuwiegen ist, aber mit Feuchtigkeit kondensiert und daher nicht genügend Protonen mittels NMR gemessen werden. Benzoessäurebenzylester (R2) als flüssiger Standard, welcher durch seinen flüssigen Aggregatzustand schwerer einzuwiegen ist. Zudem enthält er auch mehr Peaks als die anderen und neigt daher dazu, die Peaks der Probe zu überlagern. Dimethylsulfon (R3) als Standard, der nur einen Protonenpeak aufweist, aber aufgrund seines geringen Molekulargewichts einen höheren Einwaagefehler haben kann.

2. Methoden und Verfahren

In Abbildung 2 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Referenzstandards und deren Peakbereiche dargestellt. Für 1,3,5-Trimethoxybenzol (R1) werden die drei Protonen der CH-Gruppe bei 6,06 ppm von Atom 1; 3 und 5, sowie die neun Protonen der Methoxygruppen bei 3,77 ppm von Atom 7; 8 und 9 dargestellt. Benzoesäurebenzylester (R2), zeigt die zwei Protonen bei 8,09 und 8,08 ppm der Atome 4 und 6 der CH-Gruppen des Rings, ein Proton bei 7,56 ppm des Ringatoms 15, vier Protonen bei 7,45 und 7,44 ppm der Ringatome 1; 3; 8 und 12, zwei Protonen bei 7,39 ppm der Ringatome 9 und 11, ein Proton bei 7,35 ppm des Ringatoms 10 und zwei Protonen der CH_2 -Gruppe am Ester bei 5,37 ppm. Die genaue Protonenverteilung konnte mit einem COSY-Spektrum bestimmt werden. Dimethylsulfon (R3) hat sechs Protonen der Methylgruppen bei 2,99 ppm von Atom 4 und 5.

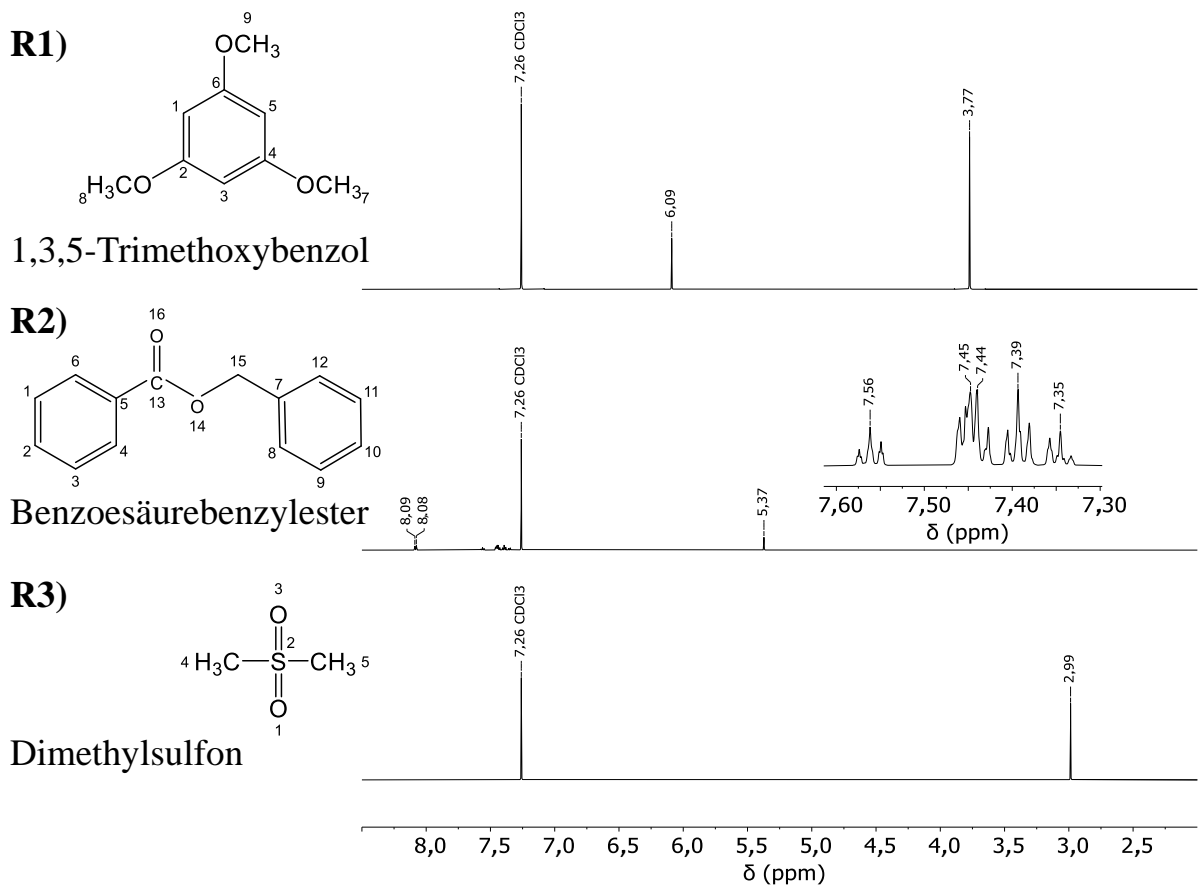


Abbildung 2: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Referenzen 1,3,5-Trimethoxybenzol (R1), Benzoesäurebenzylester (R2) und Dimethylsulfon (R3) in CDCl_3 .

Der Pfropfungsgrad in Gewichtsprozent (wt%) wurde nach Gleichung 1 [46] berechnet. R2 wurde für die quantitative Bestimmung genutzt, da er keine Peaks im relevanten Bereich der Probe hat. Zudem waren seine Lagerung und sein Handling die Besten der drei untersuchten Referenzen. Es wurden Integrationsflächen (I) von Referenzprotonenverschiebungen der

Referenzstandards (R) bei 5,37 ppm und des Pfröpfungsprodukts (S) bei 4,69 ppm verwendet. N ist die Anzahl der Protonen, m die eingewogene Masse, M die molare Masse und P die Reinheit des Benzoesäurebenzylester-Referenzstandards. Für den Pfröpfungsgrad wurde die molare Masse von dem zu pfröpfenden Monomer verwendet, bei dem Hydrid-Gehalt (Gleichung 2) die molare Masse von einem Wasserstoff. [46]

$$\text{Pfröpfungsgrad (wt\%)} = \frac{I(S)}{I(R)} \cdot \frac{N(R)}{N(S)} \cdot \frac{m(S)}{m(R)} \cdot \frac{M(S)}{M(R)} \cdot P(R) \cdot 100 \% \quad (1)$$

$$\text{Hydrid-Gehalt (ppm)} = \frac{I(S)}{I(R)} \cdot \frac{N(R)}{N(S)} \cdot \frac{m(S)}{m(R)} \cdot \frac{M(S)}{M(R)} \cdot P(R) \cdot 10^6 \text{ ppm} \quad (2)$$

Die Molalität in mmol Hydrid/g wurde aus dem Hydrid-Gehalt berechnet, wie in Gleichung 3 zu sehen ist.

$$\text{Molalität (mmol H/g)} = \frac{\text{Hydrid-Gehalt (ppm)}}{M(H)} \cdot \frac{1}{10^6} \cdot \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} \quad (3)$$

Die Pfröpfungseffizienz in % wurde mit Gleichung 4 berechnet. Dazu wurde der gemessene VTMDS-Pfröpfungsgrad durch den theoretisch erwarteten Pfröpfungsgrad der VTMDS-Pfröpfung geteilt. [46,47]

$$\text{Pfröpfungseffizienz (\%)} = \frac{\text{gemessener Pfröpfungsgrad (wt\%)}}{\text{theoretischer Pfröpfungsgrad (wt\%)}} \cdot 100 \% \quad (4)$$

2.2 ATR-FTIR für die Atline-Destillationsüberwachung

Die abgeschwächte Totalreflexions-Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (engl.: Attenuated total reflection fourier-transform infrared spectroscopy; ATR-FTIR) wurde für die Atline-Destillationsüberwachung genutzt. Die ATR-FTIR-Messungen wurden an einem PerkinElmer Frontier FTIR-Spektrometer (PerkinElmer Inc., Waltham, USA) mit einer ATR-Einheit durchgeführt. Der Bereich von 4000 – 600 cm^{-1} wurde mit 16 Scans gemessen, wobei nur der relevante Bereich von 1200 – 600 cm^{-1} dargestellt und diskutiert wurde.

2.3 Raman-Spektroskopie für die Inline-Prozesskontrolle mit Offline-Vergleich

Für die Raman-spektroskopischen Offline-Messungen wurde ein modifiziertes Alpha300 SR der Firma WITec GmbH (Ulm, Deutschland), wie von Ostertag et al. [48] beschrieben, verwendet. Zur Raman-Anregung wurde die Probe mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser bei 532 nm über eine optische Singlemode-Faser mit einem Modendurchmesser von ca. 3,5 µm beleuchtet. Es wurde ein 20x-Objektiv (Zeiss, EC Epiplan 20x/0,4 M27) verwendet. Eine Multimode-Faser mit 100 µm Kerndurchmesser verbindet den optischen Ausgang mit dem spiegelbasierten Spektrometer Acton SP2300i, das mit einer Andor DU401 DD, 35 CCD-Kamera ausgestattet ist. Das Spektrometer war bei 596,990 nm zentriert und verwendete ein 600 g/mm (BLZ = 500 nm) Gitter. Die Spektren wurden mit einer Integrationszeit von 1 s und 10 Akkumulationen aufgenommen.

Für die Inline-Raman-Messungen wurde eine extruderkompatible Immisionssonde mit einem flachen Saphirfenster verwendet. Die Messungen wurden mit einer „NIR Dynisco Threaded Immersions Sampling Optic“ und dem RXN1 Spektrometer von Kaiser Optical Systems (Ann Arbor, USA) durchgeführt. Es wurde ein 785 nm Laser, eine Akkumulation von 2, eine Belichtungszeit von 10 s und eine Entfernung der kosmischen Strahlung verwendet.

2.4 DSC zur Siedepunkt- und Zersetzungsreaktionsbestimmung

Die dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: Differential scanning calorimetry, DSC) wurde für die Bestimmung der Siedepunkte für die Destillation und Zersetzungstemperaturen bei den Peroxiden genutzt. Alle DSC-Messungen wurden mit der NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix von Netzsch (Selb, Deutschland) durchgeführt. Die Probe wurde in einen Aluminium-DSC-Tiegel (Concavus[®], Netzsch) mit gelochtem Deckel eingewogen und mit dem jeweiligen Temperaturprogramm gemessen. Die Messungen wurden mit einer Temperatur- und Wärmestromkalibrierung durchgeführt. Stickstoff wurde als Spülgas mit einem Gasfluss von 40 mL/min und als Schutzgas mit einem Gasfluss von 60 mL/min verwendet. Die Auswertung erfolgte mit Netzsch Proteus - Thermische Analyse - Version 7.1.0.

2.5 Dielektrische Analyse zur Vernetzungsuntersuchung

Zur Untersuchung der Vernetzung werden standardmäßig Rheovulkameter eingesetzt. Bei diesen erfolgt die Messung mechanisch und wird über die Erhöhung der mechanischen Spannung in Pascal gegen die Zeit bei meist isothermen Temperaturen ausgedrückt. Eine andere meist genutzte Möglichkeit eine Vernetzung zu messen, ist die Messung der Viskositäts-erhöhung. Vorteil des Rheovulkameters ist hierbei, dass es selbst für sehr hoch viskose Materialien, wie Kautschuke, genutzt werden kann, bei denen die Viskosimeter meist versagen. Vorteil des Viskosimeters ist, dass es sehr niedrigviskose Proben messen kann. Der Nachteil beider Messmethoden ist, dass sie durch die maximale Viskosität oder Spannung, die sie messen können, begrenzt sind. Hier treten die Vorteile der dielektrischen Analyse (DEA) in den Vordergrund, die eine Vernetzung durch Dipoländerung messen kann. Eine DEA ist somit nicht an Viskositätsgrenzen gebunden und kann eine Probe bis hin zu ihrer vollständigen chemischen Vernetzung messen. [49–52]

In dieser Ausarbeitung wurden super elastische Materialien untersucht. Messungen mit dem Rheovulkameter MDR3000 Professional der Firma MonTech Rubber Testing Solutions (Buchen, Deutschland) ergaben meist Messschwankungen während der Messung von bis zu 2 kPa bei einem Endmessbereich von 2 – 6 kPa. Somit wurde die Messmethode des Rheovulkameters verworfen und die DEA favorisiert.

2.5.1 Messprinzip der DEA

Mit der DEA kann man die Beweglichkeit polarer Gruppen von Molekülen, in diesem Fall Polymeren, bestimmen. Abbildung 3a zeigt die Unordnung der polaren Gruppen einer Probe ohne angelegtes elektrisches Feld. Legt man ein elektrisches Feld an, so richten sich die positiven Gruppen zum Minuspol und die negativen Gruppen zum Pluspol aus (siehe Abbildung 3b). Verändert sich die Ausrichtung einer polaren Gruppe innerhalb des Polymers aufgrund des elektrischen Feldes, wird Energie absorbiert. Diese Energie wird bei der Relaxation wieder abgegeben. Dieses Messprinzip ermöglicht durch Inbezugnahme der Verluste von dielektrischer Polarität und elektrischer Leitfähigkeit, abhängig von der Frequenz, die Berechnung der Ionenviskosität, wie in Gleichung 5 dargestellt. [53–61]

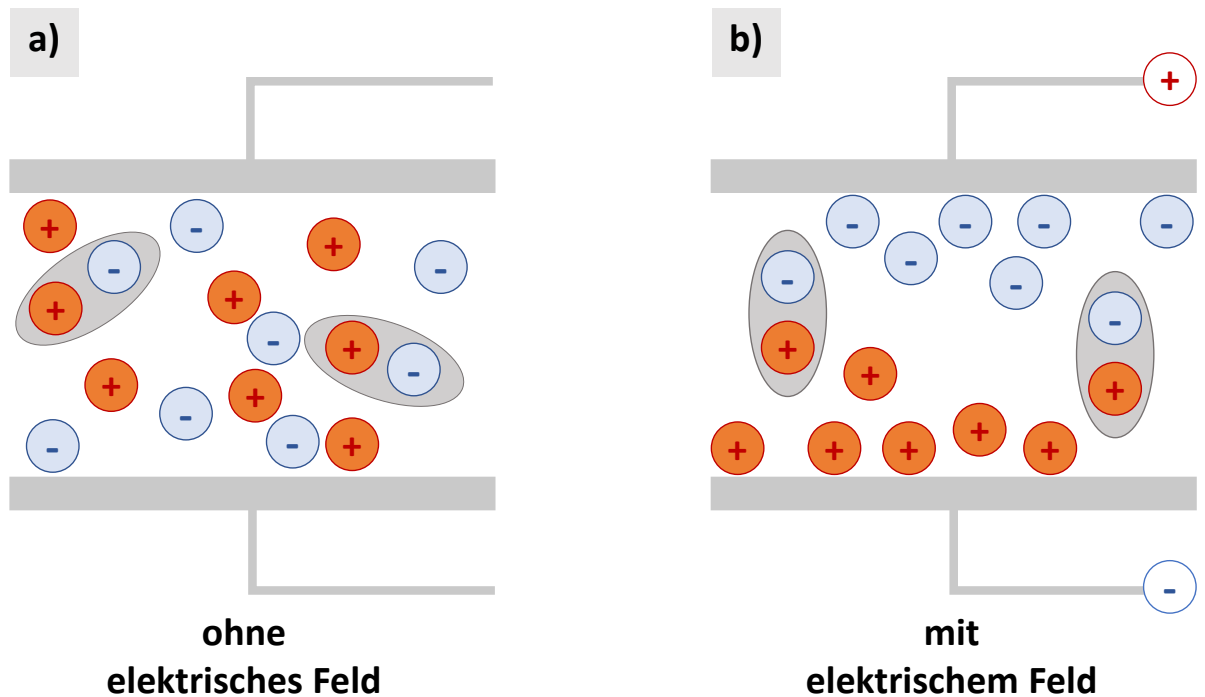


Abbildung 3: Ausrichtung von Dipolen (a) ohne und (b) mit elektrischem Feld.

Die Funktion der Ionenleitfähigkeit (ν) als Funktion des Verlustfaktors (ϵ''), der Kreisfrequenz oder auch Winkelfrequenz (ω) genannt und der Permittivität, auch dielektrische Leitfähigkeit genannt als elektrische Feldkonstante (ϵ_0) mit der Kreisfrequenz als $2\pi f$, ist wie folgt:

$$\nu = \frac{1}{\epsilon'' \cdot 2\pi f \cdot \epsilon_0} \quad (5)$$

Die Eindringtiefe der DEA-Messung hängt von der Messfrequenz ab. Je niedriger die Frequenz, desto tiefer kann das elektrische Feld in die Probe eindringen, veranschaulicht wird dies in Abbildung 4. Das elektrische Feld kann dabei, wie in Abbildung 4, flach als eine Art Kamm in die Probe eindringen. Wenn sich die gesamte Probe zwischen dem Plus- und Minuspol des elektrischen Feldes befindet, kann auch die gesamte Probe gemessen werden. Dies ist aber meist aufgrund der Probengeometrie messtechnisch schwer umsetzbar.

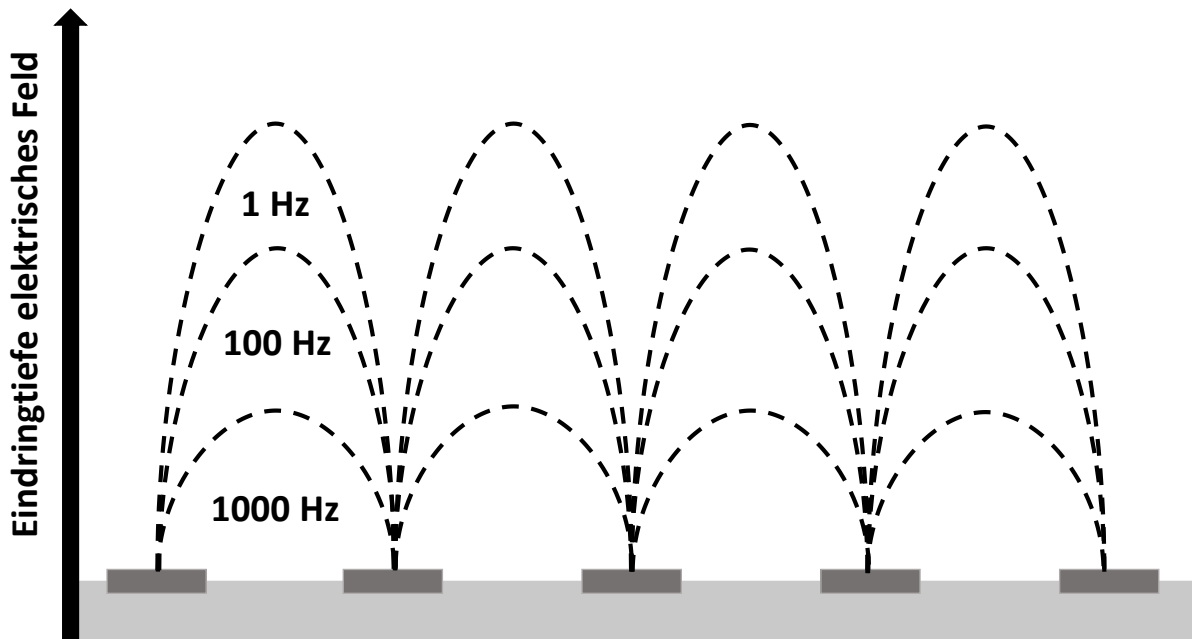


Abbildung 4: Eindringtiefe des elektrischen Felds bei der DEA bei verschiedenen Frequenzen.

Ein exemplarischer Vernetzungsverlauf ist in Abbildung 5 dargestellt. Dabei wurde ein Polyolefin-Kautschuk mittels Peroxid isotherm vernetzt. Die Ionenviskosität wird als Logarithmus der Ionenviskosität und die Zeit in Minuten angezeigt. Man erkennt das sich die Probe erhitzt, dadurch flüssiger wird und einen Punkt mit minimaler Viskosität erreicht. Somit kann man mit der DEA den Punkt mit den bestmöglichen Fließeigenschaften bestimmen. Durch die Vernetzung steigen die Vernetzungsdichte und die Viskosität der Probe. Ist die Vernetzungsreaktion beendet, so steigt die Vernetzungsdichte und damit die Ionenviskosität nicht weiter an und man erhält eine horizontale Ebene. Die Steigung der Vernetzungskurve gibt Aufschluss über die Reaktivität. Je höher die Steigung, desto höher die Reaktivität.

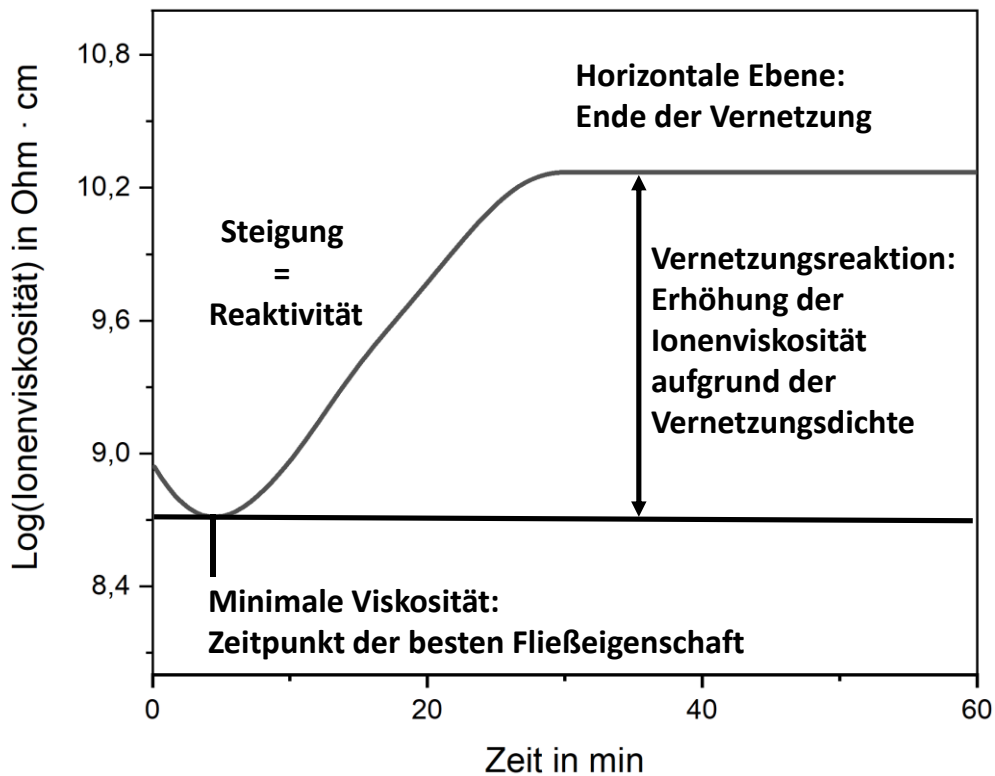


Abbildung 5: Isothermer Vernetzungsverlauf von Ethylen-Propylen-Copolymer (EPM) mit Peroxid.

2.5.2 Vernetzungszeitbestimmung mittels DEA

Die DEA wurde genutzt, um die Vernetzungszeit zu bestimmen. Gemessen wurde an einer pneumatischen Laborpresse mit der NETZSCH DEA 288 (Netzsch, Selb, Deutschland) und einem Tool-Mount-Sensor (TMS). Die Frequenzen von 1 Hz, 6 Hz, 10 Hz, 60 Hz, 100 Hz, 600 Hz und 1000 Hz wurden erfasst. Die Messung erfolgte mit 5 g Probe bei einer isothermen Temperatur von 100 °C und einer Kraft von 5 kN über eine Dauer von 30 Minuten. Mittels Netzsch Proteus - Thermische Analyse - Version 7.1.0. wurde der Anfang und das Ende der Vernetzung über den Onset des dekadischen Logarithmus der Ionenviskosität bestimmt.

2.6 Bestimmung des Vernetzungsgrades

Der Vernetzungsgrad (engl.: cross-linking degree) oder auch Gelgehalt wurde ermittelt, um die Vernetzungsgüte beurteilen zu können [62]. Ein vernetzter Werkstoff ist unlöslich und kann somit nur noch gequell werden. Für die Bestimmung des Vernetzungsgrades wurde in Anlehnung an DIN EN ISO 6427 gearbeitet. Hierfür wurden ca. 100 mg der Probe für 24 h in

Xylol extrahiert und bei 100 °C in einem Vakuumtrockenschrank bei einem Druck von ca. 50 mbar für 24 h getrocknet. [63]

Der Vernetzungsgrad in % kann mit folgender Formel (Gleichung 6) berechnet werden:

$$\text{Vernetzungsgrad (\%)} = \frac{m(E)}{m(0)} \cdot 100 \% \quad (6)$$

Wobei $m(0)$ die Masse der vernetzten Probe vor der Extraktion und $m(E)$ die Masse der vernetzten Probe nach Extraktion ist.

2.7 Statistische Versuchsplanung zur Prozessuntersuchung und Prozessoptimierung

Die statistische Versuchsplanung (engl.: Design of Experiments, DoE) wurde genutzt, um mit möglichst wenigen Versuchen die größtmögliche Aussagekraft zu erhalten. Meist wird eine Response Surface Analyse (RSA) genutzt, um Modelle innerhalb eines Versuchsraums darzustellen. Der Versuchsraum wird unterschiedlich stark durch die Auswahl der Versuchspläne wiedergegeben. Die drei am häufigsten verwendeten Versuchspläne sind in Abbildung 6 dargestellt. Dabei handelt es sich um zentral zusammengesetzte Versuchspläne (Central Composite Designs, CCDs) die genauer unterteilt werden können. Einerseits der „*FULL*“ Versuchsplan, der einen vollfaktoriellen Versuchsplan mit Zentrierversuchen (engl.: Centerpoints, CPs) abbildet. Hierbei werden alle Versuche auf ihren höchsten (+1) und niedrigsten (-1) Einstellungen untersucht. Für Untersuchungen mit vier oder mehr Versuchsparameter können auch teilfaktorielle Versuchspläne genutzt werden, für ein erstes Filtern nach relevanten Faktoren. Die teilfaktoriellen Versuche lassen sich jederzeit zu vollfaktoriellen Versuchen und diese daraufhin zu „*face centered*“ (flächenzentrierten; CCF) oder „*circumscribed*“ (umgrenzte, CCC) Versuchsplänen erweitern. Die CPs sind hierbei wichtig, um einerseits die Varianz im Modell besser bestimmen zu können und andererseits das Modell auf dessen Linearität zu prüfen. Stellt sich ein FULL Versuchsplan durch die CPs als linear heraus, sind keine erweiterten Versuche mehr notwendig. Wenn eine Nicht-Linearität vorhanden ist, muss auf einen CCF oder CCC Versuchsplan erweitert werden. Sind die maximalen Grenzen der Versuchsparameter durch Vorwissen bekannt, kann von vorneherein ein CCC Versuchsplan geplant und wenn er sich nach Prüfung auf Nicht-Linearität als nicht

2. Methoden und Verfahren

linear herausstellt, durchgeführt werden. Dieser hat den Vorteil, dass nichtlineare Effekte besser erfasst werden. Wenn man sich bei dem FULL Versuchsplan schon an den maximalen Grenzen befindet, kann zur Erfassung der nichtlinearen Einflüsse nur noch um einen CCF Versuchsplan erweitert werden. Wechselwirkungen sind in jedem der Versuchspläne, ab dem FULL Versuchsplan, zu erfassen, wenn sie vorhanden sind. [64–72]

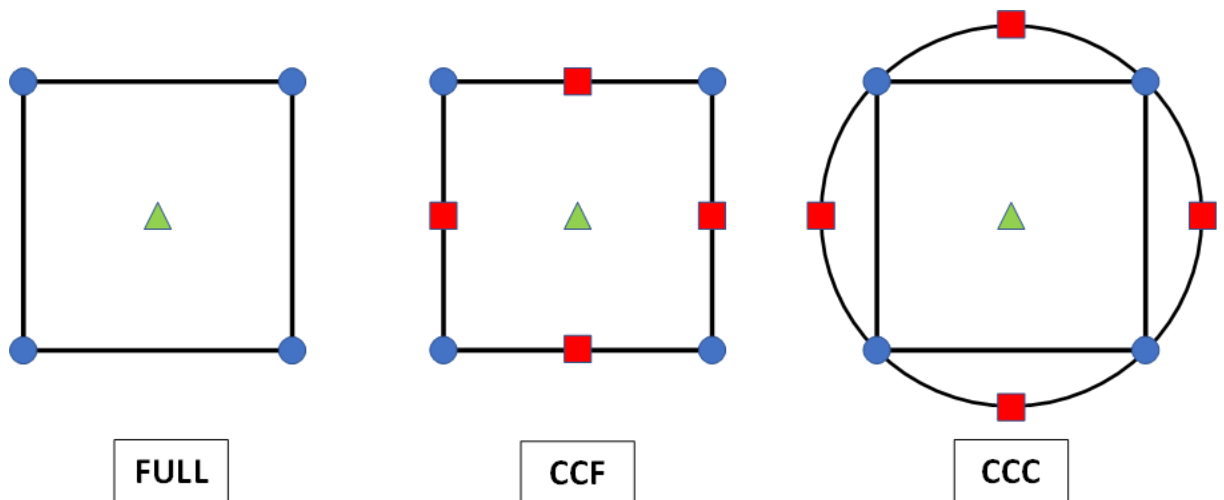


Abbildung 6: Vergleich der statistischen Versuchspläne.

In dieser Ausarbeitung sollten immer die maximal möglichen Versuchsgrenzen untersucht werden. Darum wurden immer mindestens FULL Versuchspläne durchgeführt und dann auf CCF Versuchspläne erweitert. In Abbildung 7 ist ein CCF Versuchsplan, wie der in Abbildung 6, als 3D-Würfel-Modell zu sehen. Dies veranschaulicht alle Versuche innerhalb eines CCF Versuchsplans mit drei Faktoren. Eine höhere Anzahl an Faktoren ist mathematisch möglich, doch nicht mehr mit allen Faktoren gleichzeitig in einem Bild zu visualisieren. Der Würfel zeigt für einen CCF Versuchsplan die acht Würfelpunkte, die für einen FULL Versuchsplan notwendig sind, die sechs Axialpunkte, die man für die Bestimmung der nicht-linearen Einflüsse benötigt und noch einen Zentrierpunkt Versuch, der allerdings öfter als einmal, zur Bestimmung der Varianz im Modell, durchgeführt wird. Alle Versuche wurden mit der DoE-Software Design Expert (Version: 11.1.2.0, Stat-Ease, Inc., Minneapolis, USA) ausgewertet.

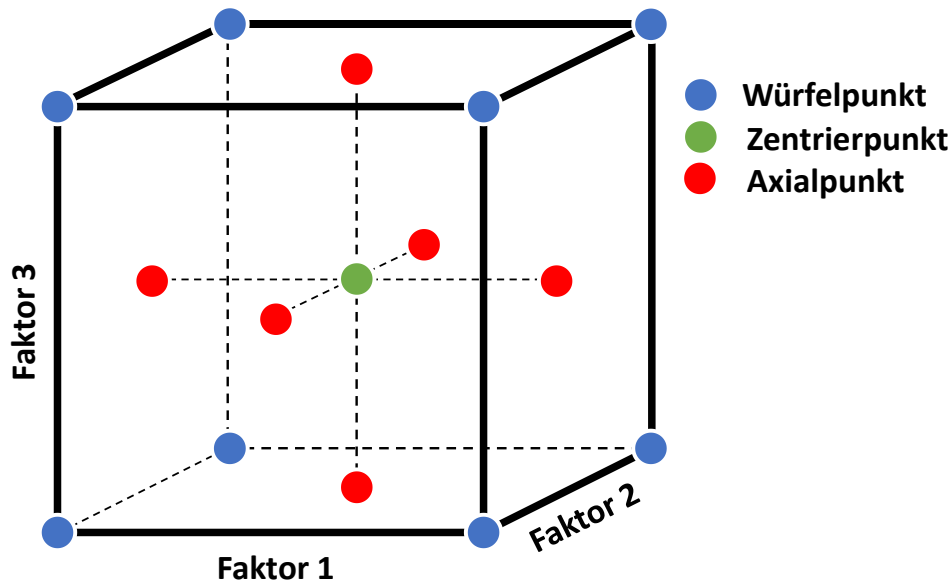


Abbildung 7: CCF Versuchsplan für 3 Faktoren mit Würfelpunkten, Zentrierpunkt und Axialpunkten.

2.8 Multivariate Datenanalyse für die Prozessanalytik

Die multivariate Datenanalyse (MVA) wurde mit „The Unscrambler X 10.5.1“ von CAMO Software (CAMO Software Inc., Magnolia, USA) durchgeführt.

Die ausgewählten Raman-Spektren wurden mittels Hauptkomponentenanalyse (engl.: principal component analysis, PCA) zur Datenreduktion und Untersuchung von überlagerten Signalen zur Prozesskontrolle verarbeitet. Bei der PCA beschreiben die Hauptkomponenten (PC) die Struktur einer X-Datenmatrix eines neuen Koordinatensystems. In diesem Fall sind die X-Daten die Inline-Raman-Spektren, die durch die maximale Varianz strukturiert sind und jedes Merkmal das direkt damit korreliert ist. Der nächsthöhere PC ist orthogonal zum vorherigen und zeigt in die Richtung der nächstgrößten Varianz im Datensatz. [73,74]

Die PCA zur Bestimmung des Anteils der VTMDS-Zufuhr wurde mit Mittelwertzentrierung, Kreuzvalidierung (zufällig 20 Segmente) und NIPALS-Algorithmus berechnet. Modellausreißer wurden im Einflussplot Hotelling's T^2 gegen F-Residuen identifiziert (Ausreißergrenzen jeweils 5 %).

Die partielle kleinste quadratische Regression (engl.: Partial least square regression, PLS-R) Komponenten sind den Hauptkomponenten ähnlich, werden aber als Faktoren bezeichnet und beschreiben die Beziehung zwischen X und Y, indem sie die Struktur der Y-Daten direkt auf

2. Methoden und Verfahren

die Zerlegung der X-Daten beeinflussen. Daher können die Y-Daten der Zielgröße direkt mit den X-Daten der Raman-Spektren verbunden werden.

Die PLS-R für die Vorhersage des Inline-Pfropfungsgrades wurde mit Mittelwertzentrierung, Kreuzvalidierung (zufällig 20 Segmente), Kernel-Algorithmus und vier Faktoren durchgeführt.

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfpfungsreaktion

Für die Hydridmodifizierung des Polyolefins wurde eine peroxidisch initiierte Pfpfungsreaktion, wie in Abbildung 8 zu sehen ist, verwendet. Ein Ethylen-Propylen-Copolymer (EPM) wurde hierbei mit Vinyltetramethyldisiloxan (VTMDS) gepfpft. Bei der Pfpfungsreaktion wird das Peroxid thermisch induziert zersetzt und ein Proton vom Polymer-Gerüst abstrahiert, um ein freies Radikal zu bilden. Vorzugsweise findet diese Reaktion am tertiären Kohlenstoffatom des Polymer-Gerüsts statt. An diese Radikalstelle kann dann die Vinyl-Gruppe des Pfpfungs-Monomers anbinden. [75,76]

In diesem Kapitel werden die Peroxide für die Pfpfungsreaktion verglichen. Die Synthese und Aufreinigung von VTMDS gezeigt, als auch die Pfpfungsreaktion im Batch-Prozess und kontinuierlichen Prozess (Konti-Prozess) genauer untersucht und bewertet.

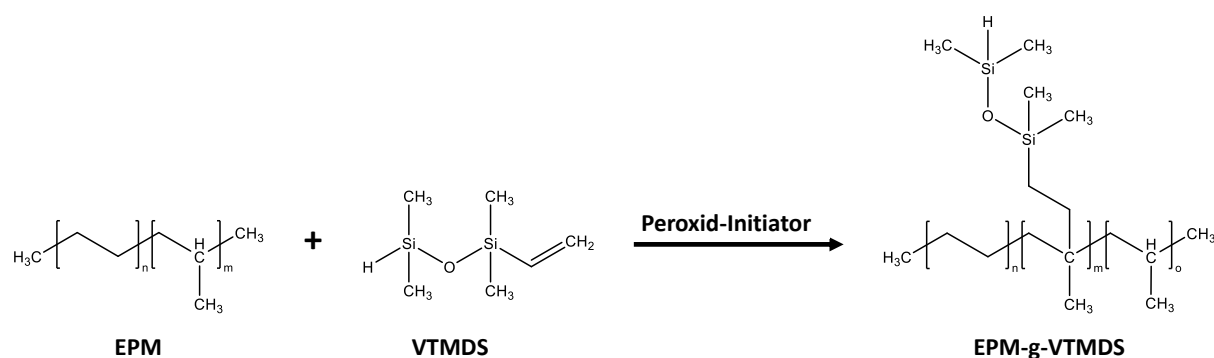


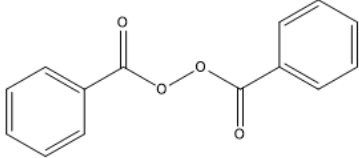
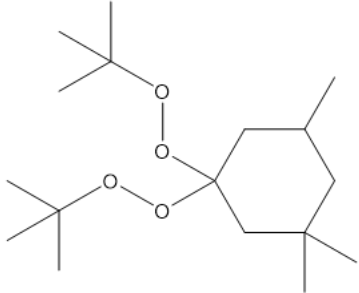
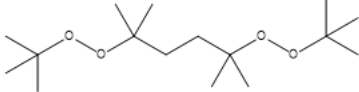
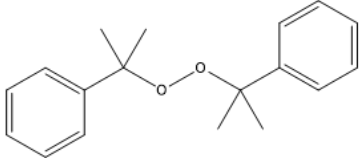
Abbildung 8: Pfpfungsreaktion von Vinyltetramethyldisiloxan (VTMDS) auf einen Ethylen-Propylen-Copolymer (EPM). [77]

3.1 Peroxidwahl für die Pfpfungsreaktion

Die richtige Wahl des Peroxids ist wichtig, um die bestmögliche Pfpfung zu erreichen. Die Auswahlkriterien in dieser Ausarbeitung sind die Zersetzungstemperatur und die Verarbeitbarkeit. Hierfür wurden vier kommerziell gut erhältliche Peroxide ausgewählt: Dibenzoylperoxid (BPO), Di-tert-butyl-3,3,5-trimethylcyclohexylidendiperoxid (TMCH), 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan (DTBPH) und Dicumylperoxid (DCP), zu sehen in Tabelle 1.

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfröpfungsreaktion

Tabelle 1: Auswahl der Peroxide mit Name, Abkürzung, Zersetzungstemperatur, CAS-Nummer und Strukturformel von Dibenzoylperoxid (BPO), Di-tert-butyl-3,3,5-trimethylcyclohexylidendiperoxid (TMCH), 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan (DTBPH) und Dicumylperoxid (DCP).

Name	Abkürzung	Zersetzung über Onset	CAS-Nummer	Struktur
Dibenzoylperoxid	BPO	112 °C	94-36-0	
Di-tert-butyl-3,3,5-trimethylcyclohexylidendiperoxid	TMCH	135 °C	6731-36-8	
2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan	DTBPH	148 °C	78-63-7	
Dicumylperoxid	DCP	152 °C	80-43-3	

Die Halbwertszeiten der Peroxide werden in der Literatur meist auf eine 0,1 M Lösung in Benzol bezogen [75]. Dies hat den Vorteil der Vergleichbarkeit der Halbwertszeiten von Peroxiden bei verschiedenen Temperaturen, jedoch den Nachteil, dass der Lösemittelleffekt zu tragen kommt. So kann sich BPO in einem Lösemittel schon bei unter 100 °C zersetzen, wohingegen der Reinstoff erst bei ca. 110 °C anfängt zu schmelzen und sich gleich zersetzt.

Um die Zersetzungstemperatur der vier Peroxide als Reinstoff, ohne Lösemittel, zu vergleichen wurden mittels Netzsch DSC 204 F1 Phoenix DSC-Kurven aufgenommen. Hierfür wurde <1 mg Peroxid in den DSC-Tiegel mit drei Löchern im Deckel gegeben und mit einer Aufheizrate von 25,0 K/min, Stickstoff als Spülgas mit einem Gasfluss von 40 mL/min und als Schutzgas mit einem Gasfluss von 60 mL/min gemessen. Die DSC-Kurven sind in Abbildung 9 zu sehen. Die endothermen Peaks von DCP bei ca. 40 °C und von BPO bei ca. 110 °C zeigen,

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfpfungsreaktion

dass es sich bei den Peroxiden um Feststoffe bei Raumtemperatur (20 – 25 °C) handelt, welche erst bei höheren Temperaturen aufschmelzen. BPO zeigt noch die Besonderheit, dass das Aufschmelzen und Zersetzen beinahe gleichzeitig stattfinden. TMCH und DTBPH hingegen sind auch bei Raumtemperatur flüssig. Für die spätere reaktive Extrusion ist geplant das Peroxid mit dem Pfpfungsmonomer zusammen flüssig in die Polymerschmelze zu dosieren. Dies ist mit BPO gar nicht und mit DCP nur bedingt möglich, weswegen diese beiden für weitere Versuche ausgeschlossen werden. Vergleicht man den Kurvenverlauf von TMCH und DTBPH, so startet die Zersetzungsreaktion von DTBPH nach der von TMCH und geht geringfügig länger. Schaut man sich die Sicherheitsdatenblätter beider Peroxide an, so ist DTBPH sicherer, da es nicht so explosiv wie TMCH ist. Da DTBPH sowohl in den Zersetzungseigenschaften als auch in der Sicherheit und Verwendbarkeit das Beste der vier Peroxide ist, wurde es für die Pfpfungsreaktionen dieser Ausarbeitung genutzt.

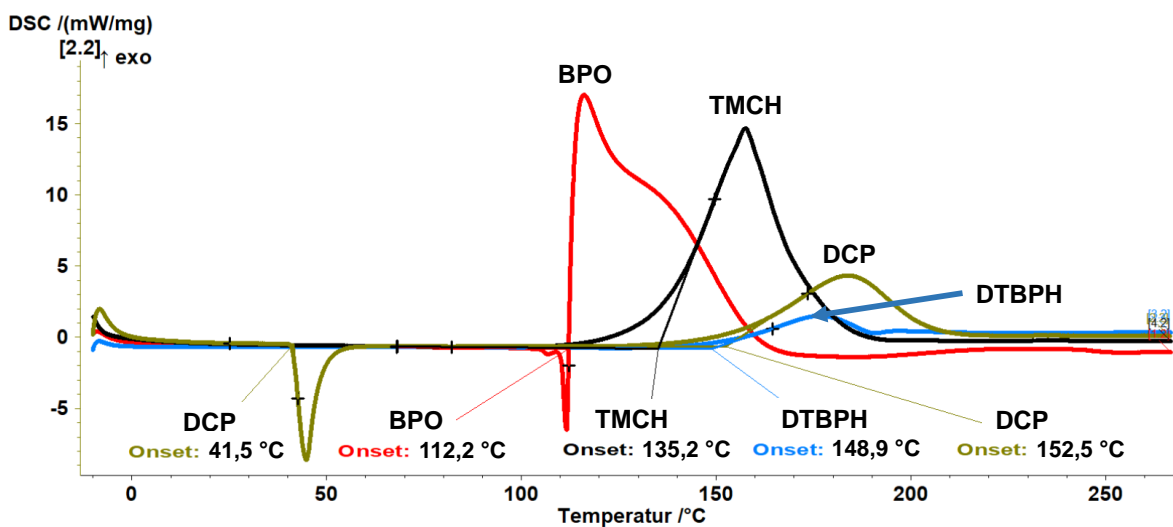


Abbildung 9: DSC-Kurven von Dibenzoylperoxid (BPO), Di-tert-butyl-3,3,5-trimethylcyclohexylidendiperoxid (TMCH), 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan (DTBPH) und Dicumylperoxid (DCP). Aufheizrate von 25,0 K/min, Verwendung von Stickstoff als Spülgas mit einem Gasfluss von 40 mL/min und als Schutzgas mit einem Gasfluss von 60 mL/min.

3.2 Pfpfungsmonomer - Synthese von Vinyltetramethyldisiloxan

Die Synthese von Vinyltetramethyldisiloxan (VTMDS, M3) ist eine sogenannte Equilibrierung, dargestellt in Abbildung 10. Dieser Reaktionstyp ist gängig für die Synthese von Silikonen [78]. Es wird hierbei die Si-O-Si-Bindung ausgenutzt.

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pffropfungsreaktion

EQ sind alle Einzelsubstanzen im Molverhältnis 1:1:1 vorhanden. Bei 7,26 ppm liegt der CDCl_3 Peak des Lösemittels und bei 1,56 ppm der Wasserpeak, der durch Luftfeuchtigkeit in die Probe diffundierte. Die SiCH_3 Methylgruppen sind in dem Bereich von 0 – 0,35 ppm, die SiH Hydrid-Gruppe bei 4,5 – 4,9 ppm und die Vinyl-Gruppen im Bereich von 5,55 – 6,3 ppm.

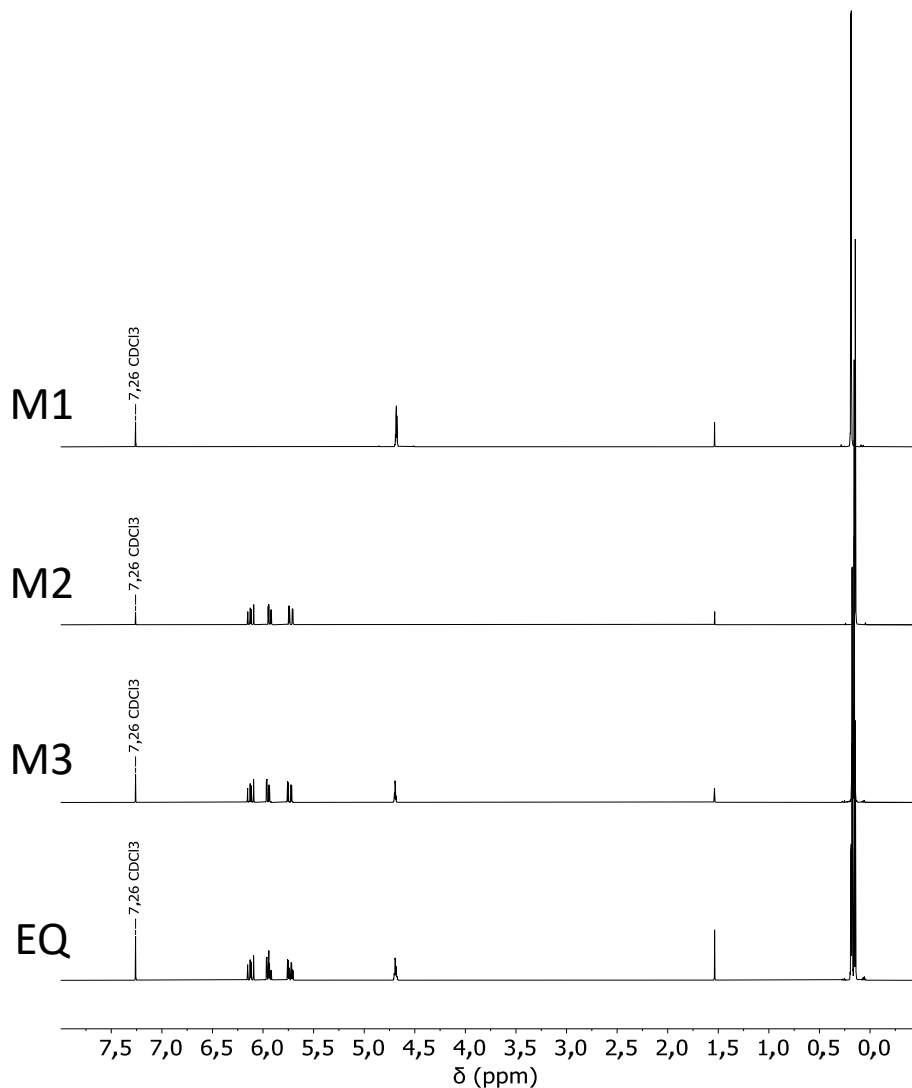


Abbildung 11: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Tetramethyldisiloxan (M1), Divinyltetramethyldisiloxane (M2), Vinyltetramethyldisiloxane (M3; VTMDs) und der Equilibrierung (EQ). [77]

Um die Substanzen über eine Destillation trennen zu können, wurden die Siedepunkte von allen drei Substanzen über die DSC-Methode bestimmt. Hierfür wurden DSC-Kurven der drei reinen Substanzen aufgenommen und der Siedepunkt über den Onset bestimmt, wie in Abbildung 12 dargestellt. Es ergaben sich gerundet folgende Siedepunkte: M1 = 72 °C, M2 = 142 °C und M3 = 109 °C. Die Siedepunktbestimmung für M3 war am relevantesten, da es dafür keine

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfpfungsreaktion

einheitlichen Tabellenwerte gab. Aufgrund der Siedepunktstände wurde ohne Vakuum destilliert.

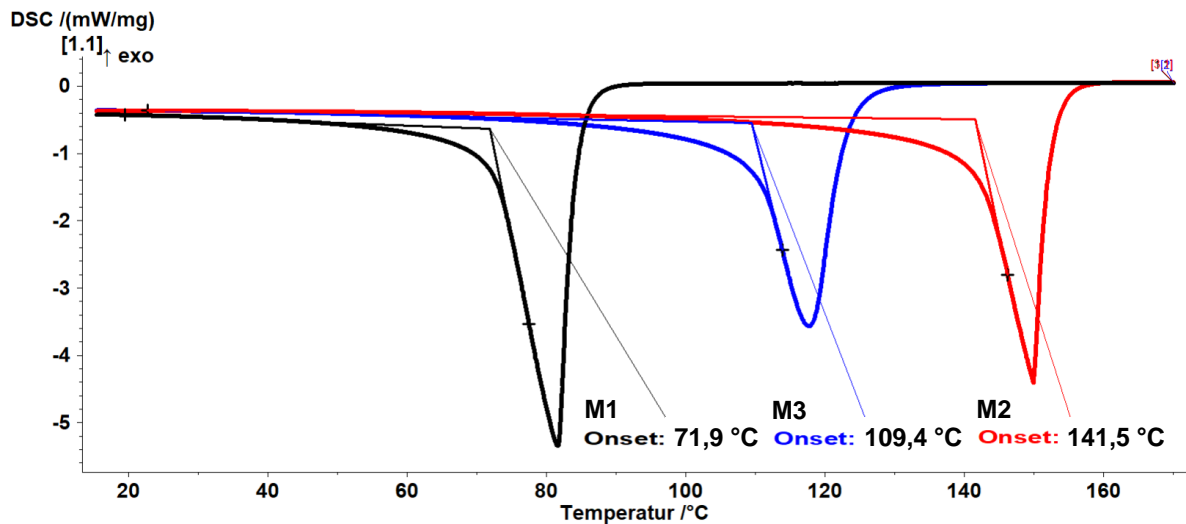


Abbildung 12: DSC-Kurven von Tetramethyldisiloxan (M1), Divinyltetramethyldisiloxane (M2) und Vinyltetramethyldisiloxane (M3; VTMDs) zur Bestimmung des Siedepunktes über den Onset für die Destillation. Aufheizrate von 15,0 K/min, Verwendung von Stickstoff als Spülgas mit einem Gasfluss von 40 mL/min und als Schutzgas mit einem Gasfluss von 60 mL/min. [77]

Um die maximale Ausbeute und Reinheit von VTMDs (M3) zu erreichen, wurde während der Destillation eine Überwachung mittels Atline-ATR-FTIR durchgeführt (siehe Abbildung 13). Dabei waren die vier Banden 1), 2), 3) und 4) besonders relevant. Die Infrarot-Spektren von 1200 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} der Reinsubstanzen TMDS (M1), DVTMDs (M2) und VTMDs (M3) sind in Abbildung 13a dargestellt und die des Destillationsverlaufs in Abbildung 13b. M1 zeichnet sich durch mittel bis starke Si-H Deformationsschwingungen bei 903 cm^{-1} und 837 cm^{-1} aus. Für die Vinyl-Gruppe Si-CH=CH₂ des Edukts M2 sind die Schwingungen 1007 cm^{-1} (trans CH wagging) und 954 cm^{-1} (CH₂ wagging) zugehörig. Am Anfang der Destillation nimmt die Schwingung 1) bei 837 cm^{-1} zu. Die Zunahme der Bande 2) bei 814 cm^{-1} im Spektrum beschreibt die Zunahme der Si-H Gruppe im Produkt M3, durch die Si-H Deformationsschwingung. Wenn die Bande 1) minimal und die Bande 2) maximal ist, kann mit der Entnahme von M3 begonnen werden. Für das Destillationsende sind bei M2 die Zunahme der Schulter 3) und die Zunahme der Bande 4) ausschlaggebend. Sobald die Banden 3) und 4) zunehmen und somit wieder mehr M2 vorliegt, ist kein reines M3 mehr vorhanden und die Destillation kann beendet werden. Die Schulter 3) bei 797 cm^{-1} entsteht durch die mittel bis starke Si-CH₃ bzw. Si-C rocking Schwingungen. 4) bei 610 cm^{-1} beschreibt die breite symmetrische Si-O-Si stretching Bande für Disiloxane. Beide Banden sind nur bei M2 bei

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfpfungsreaktion

diesen Wellenzahlen vorhanden. Die Verschiebungen der Banden während des Destillationsverlaufs werden durch Änderungen des elektrischen Dipolmoments der Gesamtmoleküle und ihrer Interaktion mit den umliegenden Molekülen verursacht. [79,80]

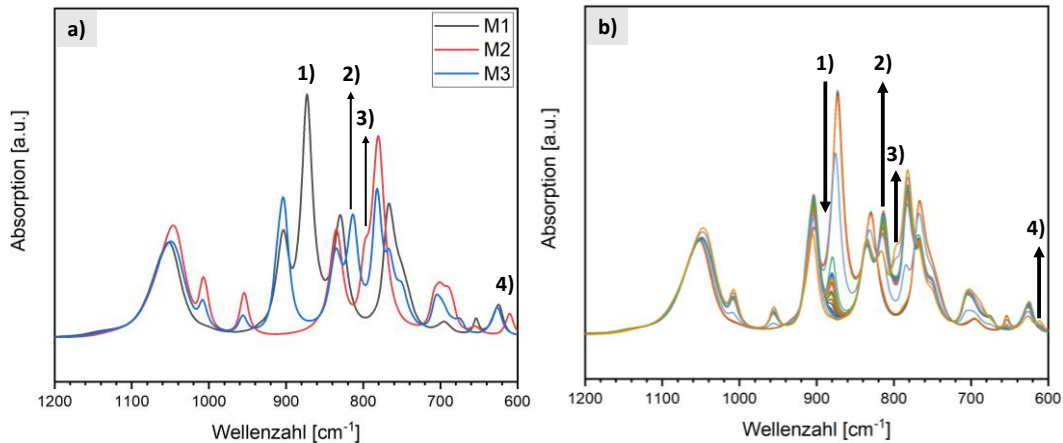


Abbildung 13: ATR-FTIR-Spektren von a) Tetramethyldisiloxan (M1), Divinyltetramethyldisiloxan (M2) und Vinyltetramethyldisiloxan (M3; VTMDs) und b) der Destillationsprozess von Vinyltetramethyldisiloxan (M3; VTMDs). 1) M1 nimmt ab, wenn es nicht mehr vorhanden ist, dann Entfernung von M3. 2) M3 nimmt zu, wenn es am maximal ist, dann ist es rein. 3) und 4) M2 nimmt zu, dann ist kein reines M3 mehr vorhanden. [77]

Eine spektroskopische Methode zur Produktidentifizierung der Fraktionen für spätere fraktionierte Destillation des VTMDs-Monomers konnte geschaffen werden. Das erhaltene reine VTMDs wurde weiter für die Pfpfungsreaktionen und die Raman inline Messungen verwendet.

3.3 Strukturelle Charakterisierung des EPM-g-VTMDs mittels ¹H-NMR

Die erfolgreiche Pfpfungsreaktion von VTMDs auf EPM zu EPM-g-VTMDs, nachgewiesen mit ¹H-NMR, ist in Abbildung 14 zu sehen. Abbildung 14a zeigt hierbei das zu pfpfende EPM Polymer und Abbildung 14b das erfolgreich gepfpfte EPM-g-VTMDs. Die relevanten Bereiche sind 0 – 1,8 ppm für die hauptsächlich polyolefinischen CH/CH₂/CH₃-Gruppen und -0,25 – 0,5 ppm für die Si-CH₂/Si-CH₃-Gruppen. Bei 4,69 ppm befindet sich die SiH Hydrid-Gruppe und zeigt somit eine erfolgreiche Hydridmodifizierung des Polyolefins.

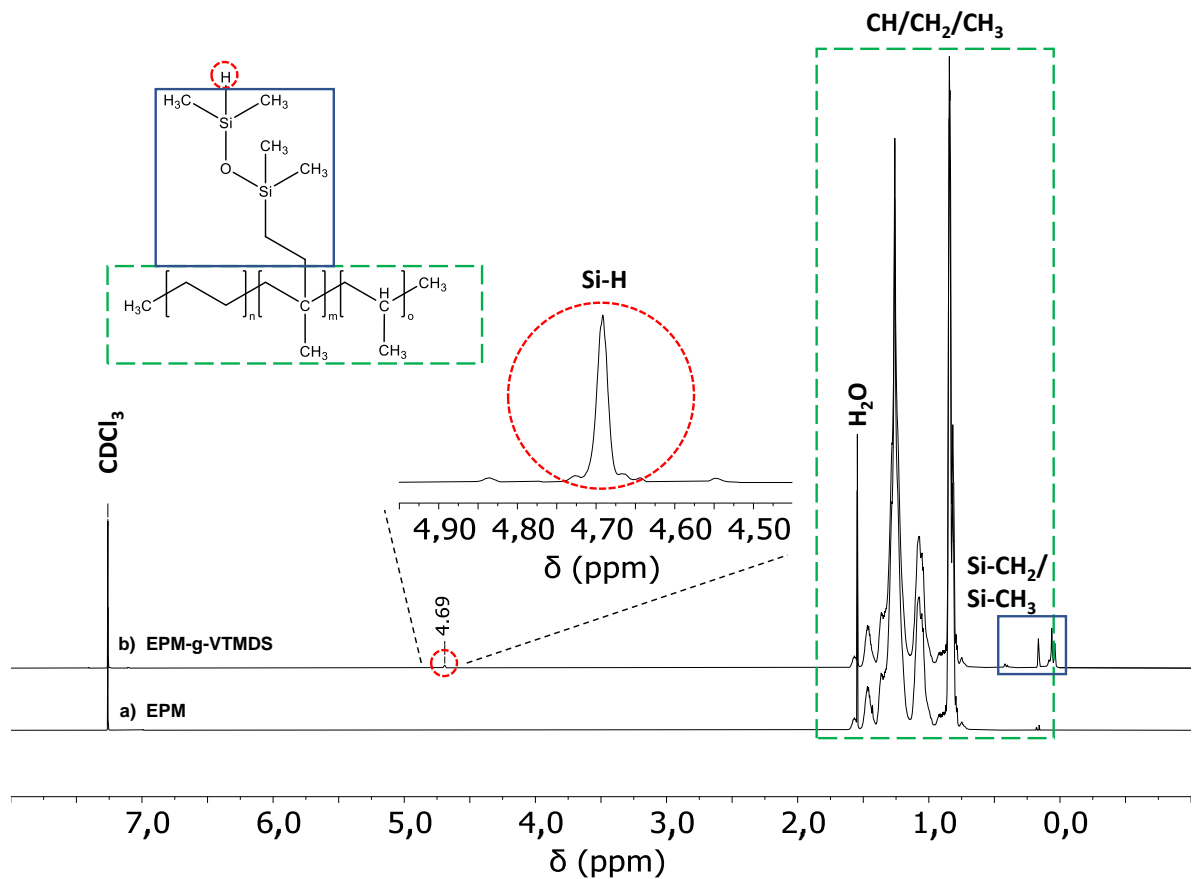


Abbildung 14: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von a) unmodifiziertem EPM und b) EPM-g-VTMS. [77]

3.4 Batch-Prozess – Pfropfungsreaktion von EPM-g-VTMS

Um die Einflüsse auf die Pfropfungsreaktion untersuchen zu können mussten erst relevante Faktoren zur Untersuchung festgelegt werden. Hierzu gehören die Chemikalienkonzentrationen, als auch die Reaktionsbedingungen wie Zeit und Temperatur. Somit wurden als Faktoren festgelegt: (A) VTMS-Anteil, (B) DTBPH-Anteil, (C) Temperatur und (D) Reaktionszeit. Die Chemikalien wurden in „phr“ eingesetzt, was „parts per hundred rubber“ heißt. Dadurch werden die Chemikalien immer auf das Polymer als Bezugsgröße eingewogen. Bei 1 phr wird 1,0 g auf 100 g Polymer oder eben 0,8 g auf 80 g Polymer eingesetzt. Bei sich ändernden Konzentrationen ohne Bezugspunkt, also die Gesamtmischung als 100%, muss ein Mischungsversuchsplan durchgeführt werden. Ein Mischungsversuchsplan ermöglicht durch die Informationsfaltung der einzelnen Faktoren keine differenzierte Aussage über die einzelnen Effekte, sondern ermöglicht nur das Erstellen eines statistischen Modells. Durch die Normierung kann dieser Nachteil umgangen werden, um mittels faktorieller Versuchspläne ein kausales Reaktionsmodell zu generieren. Da mit dem Nutzen von phr aber

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfpfungsreaktion

alles auf das Polymer normiert wird kann man die Chemikalien als auch die Prozessgrößen, wie Temperatur und Zeit in einen faktoriellen Versuchsplan integrieren.

Der VTMDS-Anteil (Pfpfungsmonomer) wurde auf 1 – 11 phr festgelegt. Somit wird eine Spanne von 10 phr, was wiederum ca. 10 % entspricht, abgedeckt. Theoretisch könnte so ein Pfpfungsgrad von bis zu ca. 10 % erreicht werden, wenn sämtliches Pfpfungsmonomer gepfpft wird. Der DTBPH-Anteil wurde auf 0,05 – 0,25 phr festgelegt, was einer Spanne von 0,20 phr entspricht und von der niedrigsten zur höchsten Einstellung dem Faktor 5 entspricht. Die Temperatur wurde im maximal durchführbaren Bereich gewählt. Das Peroxid DTBPH zersetzt sich ab ca. 148 °C, daher konnte keine Temperatur unter 150 °C gewählt werden. Das Ölbad konnte über längere Zeit maximal bei ca. 195 °C betrieben werden, weswegen als Höchsttemperatur 180 °C festgelegt wurde. Selbst nach leichter Zersetzung des Heizöles am Ende der Versuche war eine maximale Heizöltemperatur von 190 °C noch zu erreichen. Die Zeit wurde mit 10 – 60 min gewählt, dies ist eine Spanne von 50 min und gewährleistet, dass selbst bei der niedrigsten Temperatureinstellung nach der maximalen Zeit mindestens 98 % des Peroxids zersetzt wurde. Die DoE-Faktoreinstellungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: DoE-Faktoren und Einstellungen für die Batch-Prozessuntersuchung der Pfpfungsreaktion.

Faktor	Name	Einheit	niedrige	Centerpoint	hohe
			Einstellung	(0)	Einstellung
			(-1)	(0)	(+1)
A	VTMDS-Anteil	phr	1	6	11
B	DTBPH-Anteil	phr	0,05	0,15	0,25
C	Temperatur	°C	150	165	180
D	Reaktionszeit	min	10	35	60

3.4.1 Synthese von EPM-g-VTMDS im Kolben

Der Batch-Prozess wurde in einem 250-mL-Kolben durchgeführt. Das EPM wurde in einen 250-mL-Kolben vorgelegt und ab 120 °C unter Rühren auf die Reaktionstemperatur erhitzt. Während des Vorgangs wurde mit Argon gespült, ohne Rückflusskühler, um die Restfeuchte im EPM zu entfernen, damit alle Reaktionen unter gleichen Bedingungen und ohne Restfeuchte durchgeführt werden konnten. Der Aufbau mit Ölbad wurde gewählt, um die Temperatur genauer einstellen zu können. Es wurde mit einem externen Thermometer die Polymerschmelzetemperatur bestimmt. Das Rührwerk mit Teflonrührer musste genutzt

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfpfungsreaktion

werden, da die Polymerschmelze eine hohe Viskosität hat und ohne Lösemittel gearbeitet wurde, das Rühren mit einem Magnetrührer war somit nicht möglich. Vor Reaktionsbeginn wurde der Rückflusskühler angeschlossen und noch weitere 5 min mit Argon gespült. Während der Reaktion wurde nicht mit Argon gespült, da sonst das Monomer und Peroxid hinausgespült worden wären. Das Pfpfungsmonomer und Peroxid wurden zusammen gemischt und in einer Spritze innerhalb von 3 min der Polymerschmelze zugeführt. Die Reaktionszeit wurde ab Chemikalienzugabe gemessen. Der Reaktionsaufbau ist in Abbildung 15 zu sehen.

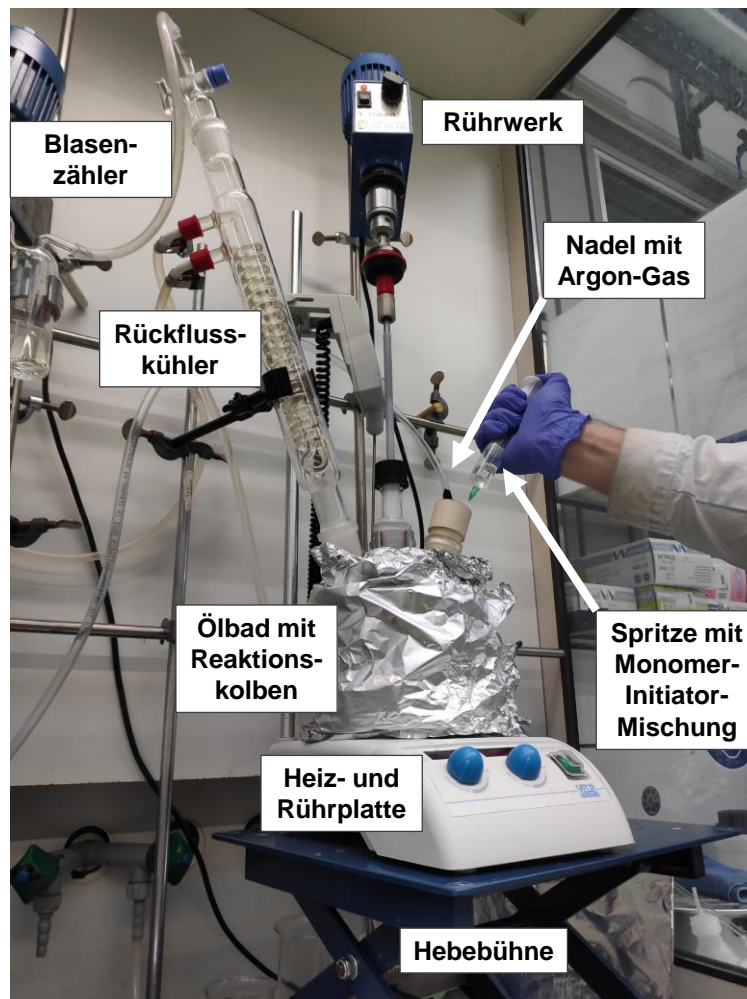


Abbildung 15: Reaktionsaufbau für den Batch-Prozess der Pfpfungsreaktion von VTMDS auf EPM zu EPM-g-VTMDS.

Nach der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch in eine eisgekühlte Aluminiumdose gegossen, die sich in einer mit Eis gefüllten Wanne befand, um die Reaktion abubrechen. Die Monomer- und Peroxidreste wurden bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank unter Vakuum und Stickstoffgasfluss entfernt. Die späteren Messungen und Versuche wurden mit diesen gereinigten Proben durchgeführt.

3.4.2 Quantitative Bestimmungen der Batch-Prozesszielgrößen

Der durchgeführte CCF Versuchsplan in der Standardreihenfolge ist in Tabelle 4 dargestellt. Es wurde mit einem teilfaktoriellen Versuchsplan angefangen und dieser um einen vollfaktoriellen und danach zu einen CCF Versuchsplan erweitert. Die Faktoren (A) VTMDS-Anteil, (B) DTBPH-Anteil, (C) Temperatur und (D) Reaktionszeit werden in codierten und tatsächlich verwendeten Einstellungen gezeigt. Es wurden 30 Versuche durchgeführt, von denen 16 vollfaktorielle Versuche, 8 Axialversuche und 6 Zentrierversuche (Centerpoints; CPs) waren.

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfpfungsreaktion

Tabelle 4: CCF Versuchsplan für den Batch-Prozess nach Standardreihenfolge mit codierten und tatsächlichen Werten mit (A) VTMDS-Anteil, (B) DTBPH-Anteil, (C) Temperatur und (D) Reaktionszeit .

Std.	codierte Werte				tatsächliche Werte			
	A	B	C	D	A	B	C	D
					in phr	in phr	in °C	in min
1	-1	-1	-1	-1	1	0,05	150	10
2	+1	-1	-1	-1	11	0,05	150	10
3	-1	+1	-1	-1	1	0,25	150	10
4	+1	+1	-1	-1	11	0,25	150	10
5	-1	-1	+1	-1	1	0,05	180	10
6	+1	-1	+1	-1	11	0,05	180	10
7	-1	+1	+1	-1	1	0,25	180	10
8	+1	+1	+1	-1	11	0,25	180	10
9	-1	-1	-1	+1	1	0,05	150	60
10	+1	-1	-1	+1	11	0,05	150	60
11	-1	+1	-1	+1	1	0,25	150	60
12	+1	+1	-1	+1	11	0,25	150	60
13	-1	-1	+1	+1	1	0,05	180	60
14	+1	-1	+1	+1	11	0,05	180	60
15	-1	+1	+1	+1	1	0,25	180	60
16	+1	+1	+1	+1	11	0,25	180	60
17	0	0	0	0	6	0,15	165	35
18	0	0	0	0	6	0,15	165	35
19	0	0	0	0	6	0,15	165	35
20	0	0	0	0	6	0,15	165	35
21	-1	0	0	0	1	0,15	165	35
22	+1	0	0	0	11	0,15	165	35
23	0	-1	0	0	6	0,05	165	35
24	0	+1	0	0	6	0,25	165	35
25	0	0	-1	0	6	0,15	150	35
26	0	0	+1	0	6	0,15	180	35
27	0	0	0	-1	6	0,15	165	10
28	0	0	0	+1	6	0,15	165	60
29	0	0	0	0	6	0,15	165	35
30	0	0	0	0	6	0,15	165	35

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pffropfungsreaktion

Die quantitativen Ergebnisse des CCF Versuchsplans sind in Tabelle 5 gezeigt. Als „Lauf“ wurde die tatsächliche Durchführungsreihenfolge aufgeführt. Die vier Zielgrößen sind Pffropfungsgrad in wt%, Pffropfungseffizienz in %, Hydrid-Gehalt in ppm und Molalität in mmol H/g. Der Pffropfungsgrad und die Pffropfungseffizienz sind hierbei die wichtigsten Zielgrößen zur Beurteilung und dem Vergleich mit anderen Pffropfungsreaktionen. Die Zielgröße Hydrid-Gehalt und Molalität lassen sich aus dem Pffropfungsgrad berechnen. Die Molalität ist für spätere Vernetzungsreaktionen wichtig, da die funktionelle Gruppe des Pffropfungsmonomers hierbei höher gewichtet wird.

Es konnten Pffropfungsgrade von 0,01 – 3,26 wt% mit einer Pffropfungseffizienz von 0,11 – 51,92 % erreicht werden. Die Hydrid-Gehalte lagen zwischen 1 und 204 ppm und die Molalitäten im Bereich von < 0,01 – 0,20 mmol H/g. Eine Molalität von „0“ kommt aufgrund der Berechnung zustande. So ist beispielsweise bei Lauf 1, 2 und 4 eine Molalität von 0,00 mmol H/g angegeben, jedoch sieht man am Pffropfungsgrad und Hydrid-Gehalt, dass mehr als 0 bzw. nichts gepffropft wurde. Einige Proben wurden später für die Vernetzungsversuche genutzt.

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pffropfungsreaktion

Tabelle 5: Quantitative Ergebnisse der CCF Versuche für den Batch-Prozess mit Standard- und Durchführungsreihenfolge.

Std.	Lauf	Zielgröße 1	Zielgröße 2	Zielgröße 3	Zielgröße 4
		Pffropfungsgrad wt%	Pffropfungseffizienz %	Hydrid-Gehalt ppm	Molalität mmol H/g
1	2	0,04	4,45	3	0,00
2	7	0,01	0,11	1	0,00
3	1	0,23	23,32	14	0,01
4	6	0,42	4,27	26	0,03
5	12	0,22	22,47	14	0,01
6	15	0,34	3,39	21	0,02
7	13	0,51	51,91	32	0,03
8	16	1,30	13,16	81	0,08
9	4	0,04	4,49	3	0,00
10	5	0,54	5,44	34	0,03
11	8	0,45	45,59	28	0,03
12	3	3,08	31,20	192	0,19
13	18	0,24	23,77	15	0,01
14	14	1,44	14,57	90	0,09
15	20	0,47	47,82	29	0,03
16	17	3,26	33,00	204	0,20
17	10	1,82	32,20	113	0,11
18	11	1,53	27,02	95	0,10
19	19	1,74	30,82	109	0,11
20	21	1,72	30,52	108	0,11
21	28	0,41	41,96	26	0,03
22	23	2,33	23,57	145	0,15
23	24	0,80	14,09	50	0,05
24	27	1,95	34,57	122	0,12
25	9	1,11	19,64	69	0,07
26	22	1,76	31,08	110	0,11
27	29	1,05	18,65	66	0,07
28	26	1,37	24,28	86	0,09
29	25	1,27	22,54	79	0,08
30	30	1,62	28,59	101	0,10

3.4.3 Einfluss der Prozessvariablen auf den Pfröpfungsgrad im Batch-Prozess

Der Pfröpfungsgrad im Batch-Prozess wurde durch ein Modell mit acht relevanten Termen beschrieben. Hierfür wurden alle Terme mit einem p-Wert kleiner 0,05 genutzt und ein signifikantes Modell ohne signifikanten Lack of Fit erstellt, wie in Tabelle 6 zu sehen ist. Die Güte des Modells wird durch einen R^2 Wert nahe an 1 bestimmt. Mit $R^2 = 0,9053$, $R^2_{\text{adjusted}} = 0,8692$ und $R^2_{\text{predicted}} = 0,7800$ ist das Modell sehr gut und valide.

Tabelle 6: Varianzanalyse (ANOVA) des Pfröpfungsgrades für die Pfröpfungsreaktion von EPM-g-VTMDS im Batch-Prozess.

Source	Sum of squares	Degree of freedom (df)	Mean square	F-value	p-value
Zielgröße: Pfröpfungsgrad [wt%]					
Modell	19,99	8	2,5	25,09	< 0,0001
A-VTMDS-Anteil	5,68	1	5,68	57,04	< 0,0001
B-DTBPH-Anteil	3,56	1	3,56	35,71	< 0,0001
C-Temperatur	0,728	1	0,728	7,31	0,0133
D-Reaktionszeit	2,55	1	2,55	25,58	< 0,0001
AB	1,33	1	1,33	13,34	0,0015
AD	2,29	1	2,29	22,98	< 0,0001
BD	0,6202	1	0,6202	6,23	0,0210
D ²	3,24	1	3,24	32,57	< 0,0001
Residual	2,09	21	0,0996	--	--
Lack of Fit	1,9	16	0,1185	3,04	0,1119
Pure Error	0,1949	5	0,039	--	--
Cor Total	22,08	29	--	--	--
R²	0,9053		Std. Dev.	0,3155	
Adjusted R²	0,8692		Mean	1,10	
Predicted R²	0,7800		C.V. %	28,62	
Adeq Precision	20,6248				

Alle linearen Beiträge von VTMDS-Anteil (Faktor A), DTBPH-Anteil (Faktor B), Temperatur (Faktor C) und Reaktionszeit (Faktor D) haben einen positiven Einfluss auf einen hohen Pfröpfungsgrad. Den höchsten Beitrag hat hierbei der VTMDS-Anteil, er ist fast 2,8-mal höher als der niedrigste Beitrag, der Beitrag der Temperatur. Drei Zweifach-Wechselwirkungen

wurden für die Batch-Reaktion in Hinblick auf den Pffropfungsgrad erfasst. Den höchsten Wechselwirkungsbeitrag hat die Zweifach-Wechselwirkung zwischen VTMDS-Anteil und der Reaktionszeit (AD) und befindet sich damit in der Größenordnung des linearen Beitrags der Reaktionszeit. Die Zweifach-Wechselwirkung zwischen VTMDS-Anteil und DTBPH-Anteil (AB) ist betragsmäßig schwächer als die linearen Beiträge von VTMDS-Anteil, DTBPH-Anteil und Reaktionszeit, ist aber höher als der lineare Beitrag der Temperatur. Die Wechselwirkung des DTBPH-Anteils und der Reaktionszeit (BD) ist die schwächste Zweifach-Wechselwirkung und hat gesamt den geringsten Beitrag für das gesamte Modell. Der einzige nichtlineare Beitrag und zugleich höchste Beitrag des Modells für den Pffropfungsgrad im Batch-Prozess hat die Reaktionszeit (D^2). Dieser ist negativ und 3,4-mal höher als der niedrigste Betrag von der DTBPH-Anteil-Reaktionszeit-Wechselwirkung (BD). Insgesamt hat die Erhöhung aller Faktoren einen positiven Einfluss auf den Pffropfungsgrad von EPM-g-VTMDS in Batch-Prozess. Der nichtlineare Beitrag der Reaktionszeit zeigt jedoch, dass es ein Optimum für diese gibt, das nicht am Maximalwert liegt. Um einen gezielten Pffropfungsgrad zu erreichen wäre somit eine festgelegte Reaktionszeit mit variablem VTMDS-Anteil, DTPH-Anteil und Temperatur sinnvoll. Der VTMDS-Anteil hat den größten Beitrag und Einfluss auf den Pffropfungsgrad. Gestützt werden die Aussagen mit der Formel der codierten Werte:

$$\text{Pffropfungsgrad (wt\%)} = 1,51 + 0,5617 \cdot A + 0,4444 \cdot B + 0,2011 \cdot C + 0,3761 \cdot D + 0,2881 \cdot AB + 0,3781 \cdot AD + 0,1969 \cdot BD - 0,6711 \cdot D^2$$

Die tatsächlichen Werte können für die Berechnung des Pffropfungsgrades von EPM-g-VTMDS im Batch-Prozess in folgende Formel eingesetzt werden:

$$\text{Pffropfungsgrad (wt\%)} = -2,32251 - 0,07997 \cdot A - 1,76931 \cdot B + 0,013407 \cdot C + 0,060246 \cdot D + 0,576250 \cdot AB + 0,003025 \cdot AD + 0,078750 \cdot BD - 0,001074 \cdot D^2$$

Die Wechselwirkungsdiagramme für den Pffropfungsgrad des Batch-Prozesses von EPM-g-VTMDS ist in Abbildung 16 zu sehen. Alle Zweifach-Wechselwirkungen zeigen dabei einen linearen Verlauf. Der Zweifach-Wechselwirkungsbeitrag ist bei allen positiv und liegt am höchsten bei VTMDS-Anteil und Reaktionszeit (AD 0,3781; Abbildung 16b) gefolgt von VTMDS-Anteil und DTBPH-Anteil (AB 0,2881; Abbildung 16a) und am niedrigsten bei DTBPH-Anteil und Reaktionszeit (BD 0,1969; Abbildung 16c).

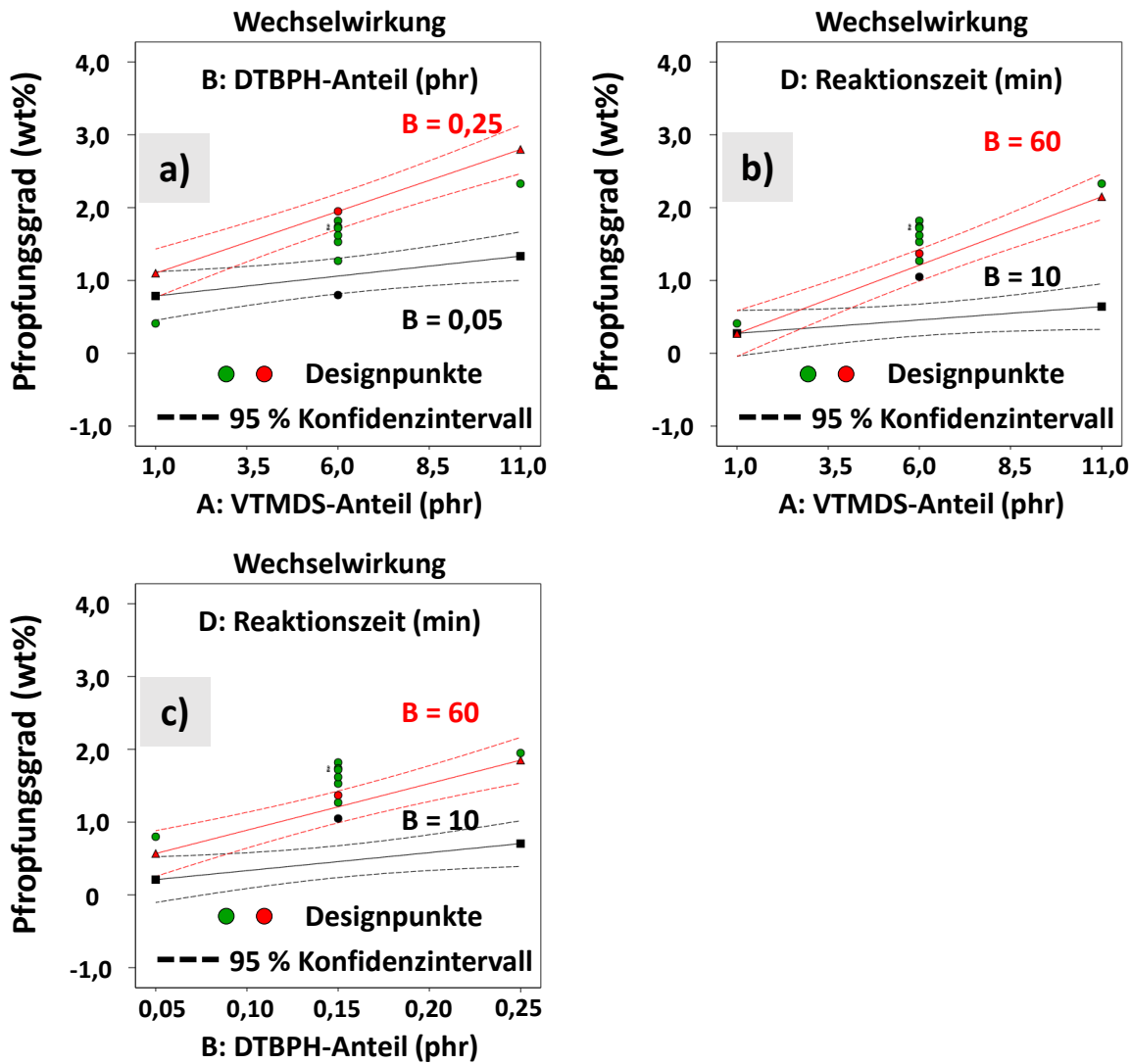


Abbildung 16: Wechselwirkungsdiagramm für jede relevante Wechselwirkung auf die Zielgröße Pfpfungsgrad. Die gezeigten Wechselwirkungen sind die Zweifach-Wechselwirkung (2FIAs) zwischen: (a) VTMDS- und DTBPH-Anteil (AB); (b) VTMDS-Anteil und Reaktionszeit (AD); (c) DTBPH-Anteil und Reaktionszeit (BD). Die nicht angezeigten Einstellungen sind jeweils auf der zentrierten (CP) Einstellung.

In Abbildung 17 ist der Einfluss von VTMDS-Anteil und DTBPH-Anteil auf den Pfpfungsgrad als 3D-Response-Surface-Plot und entsprechendem Konturlinienplot zu sehen. Abbildung 17a–b zeigt hierbei alle Werte auf ihren höchsten Einstellungen und Abbildung 17c–d alle Werte auf der niedrigsten Einstellung. Sehr niedrige bis sehr hohe Pfpfungsgrade zeigen eine gute Auswahl der Prozesseinstellungen.

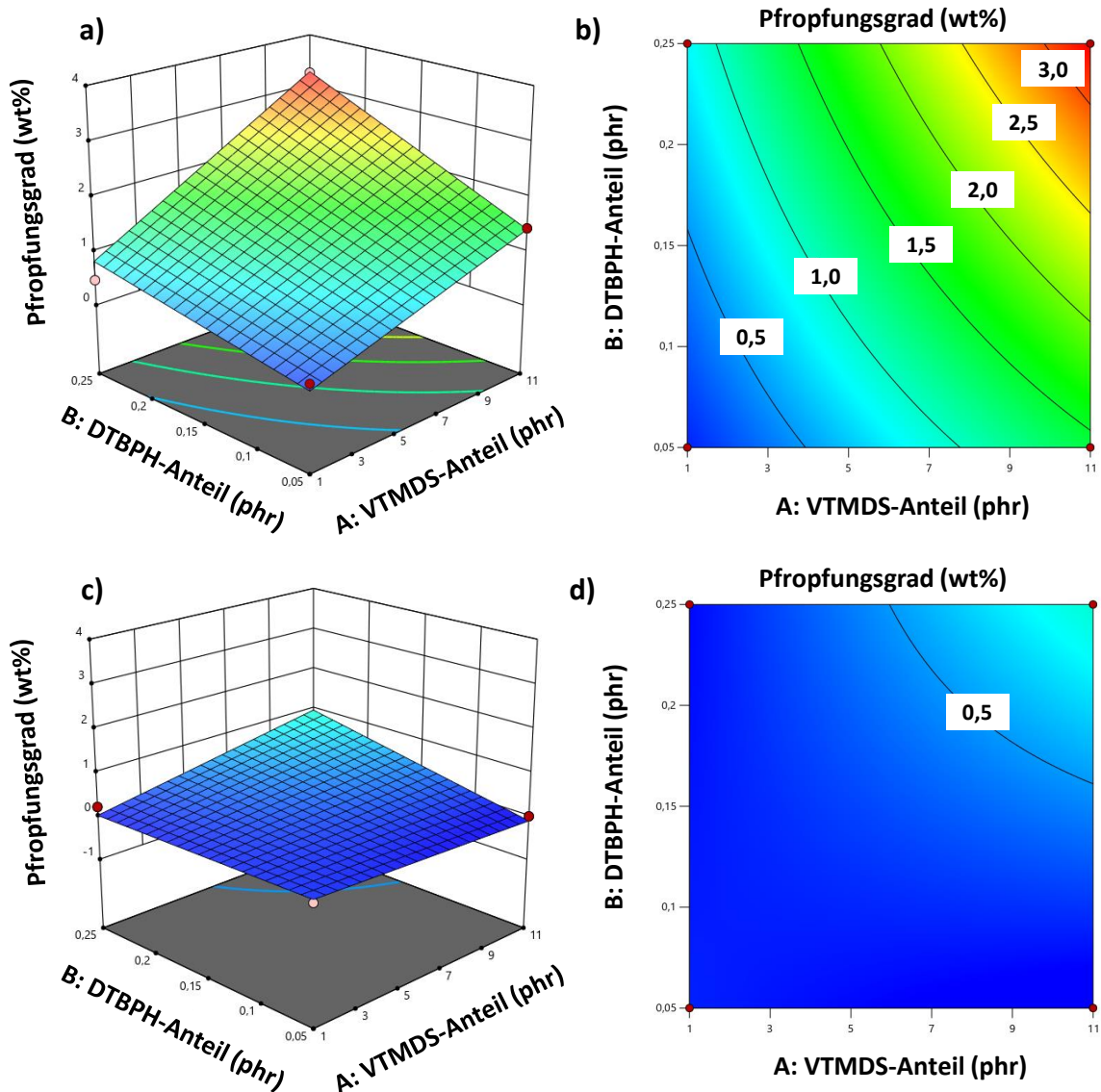


Abbildung 17: Pfropfungsgrad als Funktion des VTMDs- und DTBPH-Anteils für zwei Szenarien: (1) 3D-Response-Surface-Plot (a) und entsprechender Konturlinienplot (b) einer hohen Einstellung der Temperatur und Reaktionszeit und (2) 3D-Response-Surface-Plot (c) und entsprechender Konturlinienplot (d) einer niedrigen Einstellung der Temperatur und Reaktionszeit.

In Abbildung 18 ist der Einfluss von VTMDs-Anteil und Reaktionszeit auf die Pfropfungsreaktion als 3D-Response-Surface-Plot und entsprechender Konturlinienplot zu sehen. Abbildung 18a–b zeigt hierbei alle Werte auf ihren höchsten Einstellungen und Abbildung 18c–d alle Werte auf der niedrigsten Einstellung. Der nichtlineare Betrag der Reaktionszeit (D^2) wird in Abbildung 18a und Abbildung 18c gut verdeutlicht. Der höchste lineare Beitrag ist 16 % und die höchste Zweifach-Wechselwirkung 44 % niedriger als der nichtlineare Beitrag, was großen Einfluss auf die Linearität des Modells nimmt. Man sieht ein Maximum, das sich nicht am Maximalwert der Stellgröße befindet.

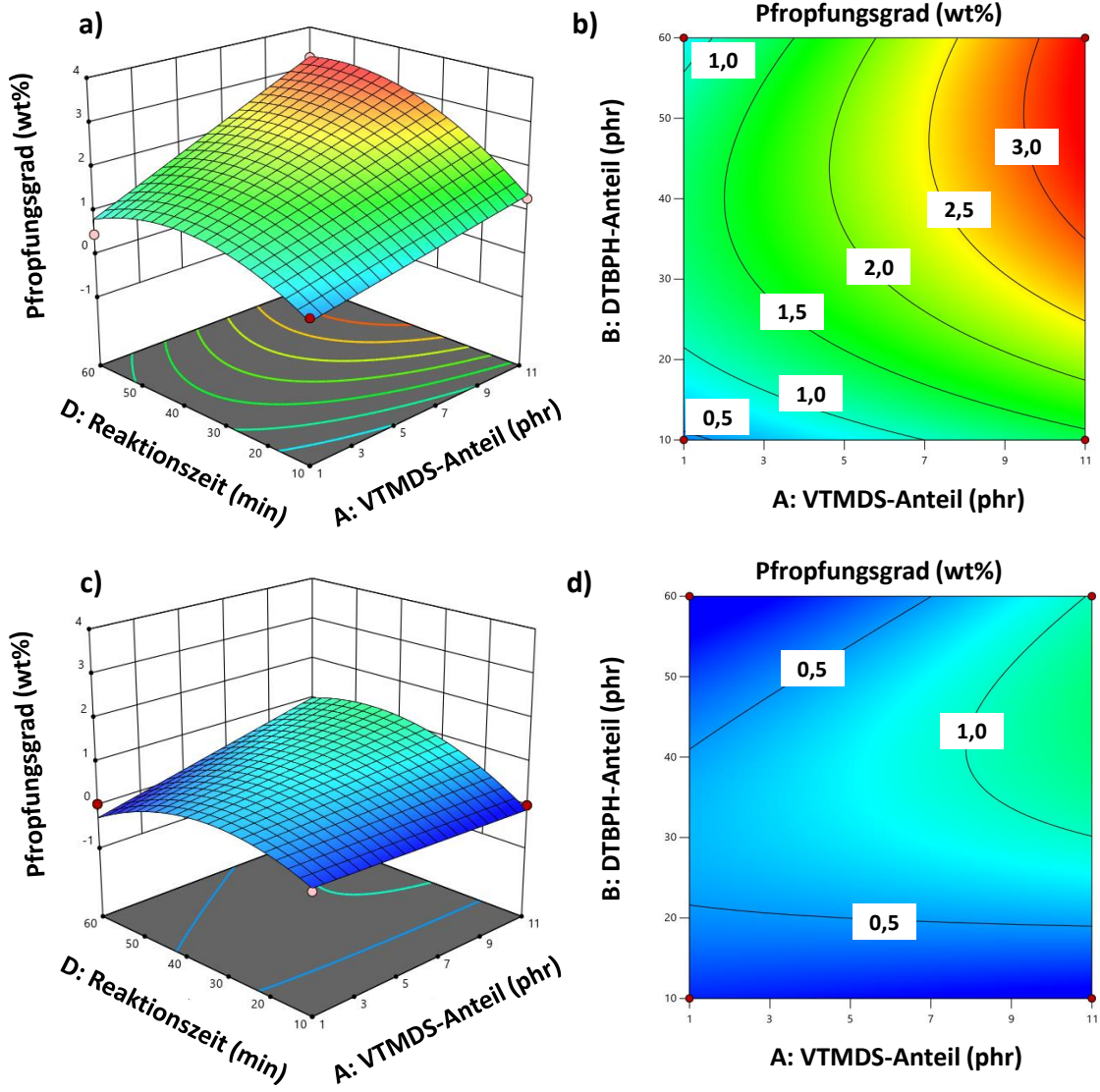


Abbildung 18: Pfpfungsgrad als Funktion des VTMDs-Anteils und der Reaktionszeit für zwei Szenarien: (1) 3D-Response-Surface-Plot (a) und entsprechender Konturlinienplot (b) einer hohen Einstellung des DTBPH-Anteils und der Temperatur und (2) 3D-Response-Surface-Plot (c) und entsprechender Konturlinienplot (d) einer niedrigen Einstellung des DTBPH-Anteils und der Temperatur .

3.4.4 Einfluss der Prozessvariablen auf die Pfpfungs-effizienz im Batch-Prozess

Die Pfpfungs-effizienz im Batch-Prozess wurde durch ein Modell mit neun relevanten Termen beschrieben. Hierfür wurden alle Terme mit einem p-Wert kleiner 0,05 genutzt und ein signifikantes Modell ohne signifikanten Lack of Fit erstellt, wie in Tabelle 7 zu sehen ist. Die Güte des Modells wird durch einen R^2 Wert nahe an 1 bestimmt. Mit $R^2 = 0,9306$, $R^2_{adjusted} = 0,8994$ und $R^2_{predicted} = 0,7855$ ist das Modell sehr gut und valide.

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pffropfungsreaktion

Tabelle 7: Varianzanalyse (ANOVA) der Pffropfungseffizienz für die Pffropfungsreaktion von EPM-g-VTMDS im Batch-Prozess.

Source	Sum of squares	Degree of freedom (df)	Mean square	F-value	p-value
Zielgröße: Pffropfungseffizienz [%]					
Modell	5082,57	9	564,73	29,82	< 0,0001
A-VTMDS-Anteil	1043,79	1	1043,79	55,11	< 0,0001
B-DTBPH-Anteil	2049,28	1	2049,28	108,19	< 0,0001
C-Temperatur	585,5	1	585,5	30,91	< 0,0001
D-Reaktionszeit	434,44	1	434,44	22,94	0,0001
AB	191,41	1	191,41	10,11	0,0047
AC	126,68	1	126,68	6,69	0,0176
AD	119,68	1	119,68	6,32	0,0206
BD	138,65	1	138,65	7,32	0,0136
D ²	393,15	1	393,15	20,76	0,0002
Residual	378,82	20	18,94	--	--
Lack of Fit	318,02	15	21,2	1,74	0,2805
Pure Error	60,79	5	12,16	--	--
Cor Total	5461,39	29	--	--	--
R²	0,9306		Std. Dev.	4,35	
Adjusted R²	0,8994		Mean	23,62	
Predicted R²	0,7855		C.V. %	18,43	
Adeq Precision	23,0041				

Der lineare Beitrag des VTMDS-Anteils (Faktor A) für die Pffropfungseffizienz ist negativ. Eine Erhöhung des VTMDS-Anteils bewirkt eine Erniedrigung des Pffropfungsgrades. Die linearen Beiträge von DTBPH-Anteil (Faktor B), Temperatur (Faktor C) und Reaktionszeit (Faktor D) sind positiv. Eine Erhöhung bewirkt eine Erhöhung des Pffropfungsgrades. Die Reaktionszeit (D²) hat auch einen nichtlinearen Beitrag, der dafür sorgt, dass der höchste Pffropfungsgrad nicht bei der höchsten Reaktionszeit liegt, sondern ein Optimum hat. Den höchsten linearen Beitrag hat der DTBPH-Anteil und den niedrigsten die Reaktionszeit. Der VTMDS-Anteil hat Zweifach-Wechselwirkungen mit allen anderen Faktoren, dem DTBPH-Anteil (AB), der Temperatur (AC) und der Reaktionszeit (AD). Die betragsmäßig größte Zweifach-Wechselwirkung ist die Wechselwirkung zwischen VTMDS-Anteil und DTBPH-Anteil (AB). Sie ist wie die Wechselwirkung mit der Temperatur (AC) negativ. Die niedrigste Zweifach-

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfröpfungsreaktion

Wechselwirkung ist die zwischen VTMDS-Anteil und der Reaktionszeit (AD). Alle Beiträge der Zweifach-Wechselwirkungen sind niedriger als die der linearen und nichtlinearen Beiträge. Die Pfröpfungseffizienz ist meist zu optimieren und nicht, wie der Pfröpfungsgrad, auf einen genauen Wert einzustellen. Um eine möglichst hohe Pfröpfungseffizienz zu erreichen, sollte der DTBPH-Anteil und die Temperatur maximiert, der VTMDS-Anteil auf den niedrigsten, bei gewünschtem Pfröpfungsgrad eingestellt werden und die Reaktionszeit beim Optimum liegen. Gefestigt wird dies durch die Formel der codierten Werte wie folgt:

$$\begin{aligned} \text{Pfröpfungseffizienz (\%)} &= 28,05 - 7,61 \cdot A + 10,67 \cdot B + 5,70 \cdot C + 4,91 \cdot D - 3,46 \cdot \\ &AB - 2,81 \cdot AC + 2,74 \cdot AD + 2,94 \cdot BD - 7,39 \cdot D^2 \end{aligned}$$

Die Pfröpfungseffizienz von EPM-g-VTMDS im Batch-Prozess kann mit den tatsächlichen Werten, in folgende Formel eingesetzt, berechnet werden:

$$\begin{aligned} \text{Pfröpfungseffizienz VTMDS (\%)} &= -95,50544 + 4,93908 \cdot A + 106,99250 \cdot B + \\ &0,605322 \cdot C + 0,716224 \cdot D - 6,91750 \cdot AB - 0,037517 \cdot AC + 0,021880 \cdot AD + \\ &1,17750 \cdot BD - 0,011823 \cdot D^2 \end{aligned}$$

Für die Pfröpfungseffizienz des Batch-Prozesses von EPM-g-VTMDS sind für den besseren Vergleich alle Zweifach-Wechselwirkungen in Abbildung 19 dargestellt. Alle Einstellungen sind dabei zentriert. Der höchste Zweifach-Wechselwirkungsbeitrag ist der vom VTMDS-Anteil und DTBPH-Anteil in Abbildung 19a, verdeutlicht durch die große Spanne. Der VTMDS-Anteil hat mit allen weiteren Faktoren eine Zweifach-Wechselwirkung, wie in Abbildung 19a–c zu sehen sind. Die Zweifach-Wechselwirkungen haben als einzige einen positiven Beitrag auf die Pfröpfungseffizienz, wie in Abbildung 19c–d zu sehen.

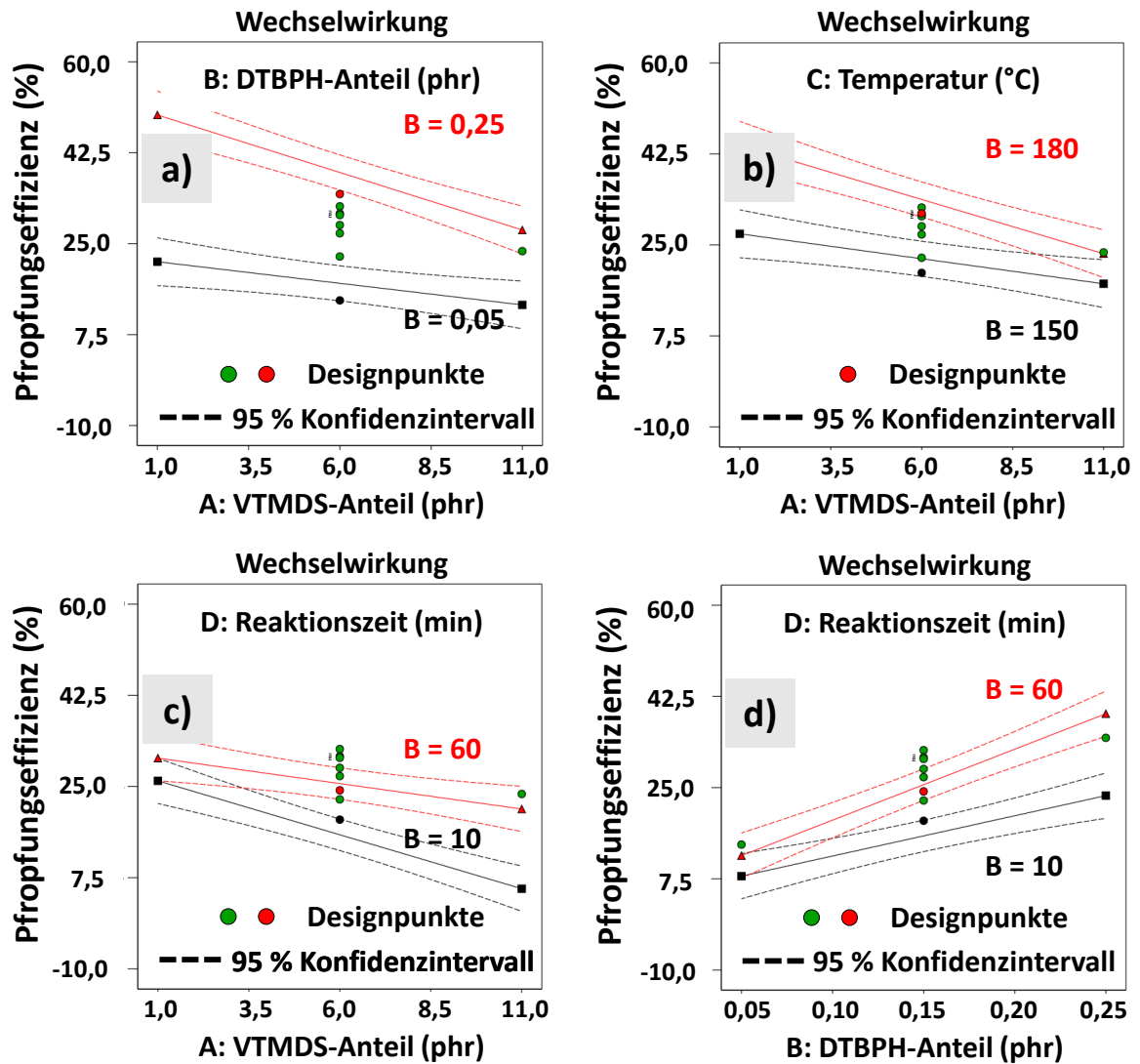


Abbildung 19: Wechselwirkungsdiagramm für jede relevante Wechselwirkung auf die Zielgröße Pfpfungseffizienz. Die gezeigten Wechselwirkungen sind die Zweifach-Wechselwirkung (2FIAs) zwischen: (a) VTMDS- und DTBPH-Anteil (AB); (b) VTMDS-Anteil und Temperatur (AC); (c) VTMDS-Anteil und Reaktionszeit (AD); (d) DTBPH-Anteil und Reaktionszeit (BD). Die nicht angezeigten Einstellungen sind jeweils auf der zentrierten (CP) Einstellung.

In Abbildung 20 ist der Einfluss vom VTMDS-Anteil und DTBPH-Anteil auf die Pfpfungseffizienz als 3D-Response-Surface-Plot und entsprechender Konturlinienplot zu sehen. Ein Wert kleiner 0 ist mit $< 0,01$ % zu sehen, da das Modell die Pfpfungseffizienz aufgrund der Referenzwerte nur auf 2 Nachkommastellen genau angeben kann (Abbildung 20d). Abbildung 20a–b zeigt hierbei alle Werte auf ihren höchsten Einstellungen und Abbildung 20c–d alle Werte auf der niedrigsten Einstellung. Die Einstellungen zeigen den gesamten Pfpfungseffizienzbereich von $< 0,01$ – > 50 % und belegen eine gute Auswahl der Prozessparameter.

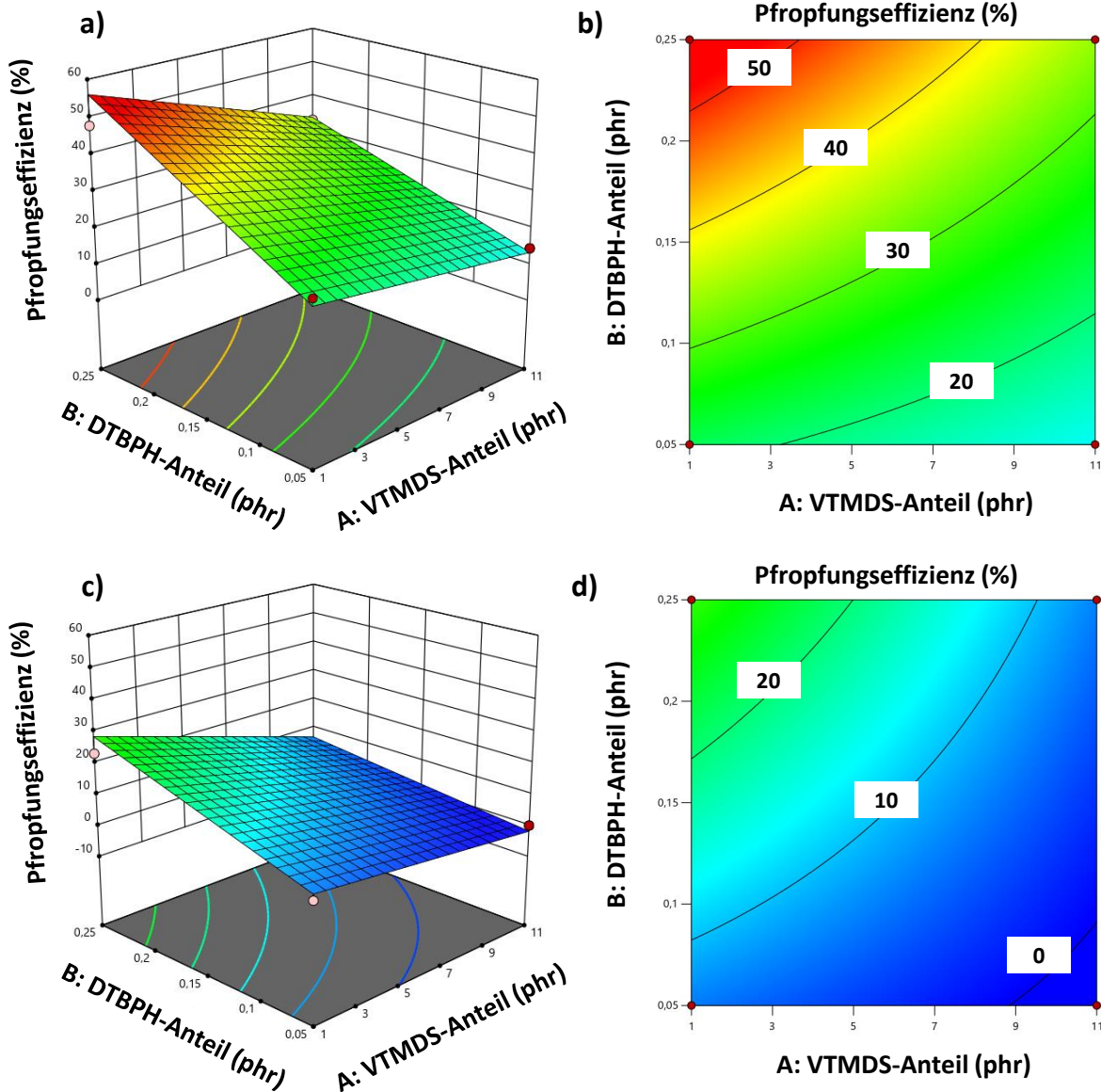


Abbildung 20: Pfropfungseffizienz als Funktion des VTMDs- und DTBPH-Anteils für zwei Szenarien: (1) 3D-Response-Surface-Plot (a) und entsprechender Konturlinienplot (b) einer hohen Einstellung der Temperatur und Reaktionszeit und (2) 3D-Response-Surface-Plot (c) und entsprechender Konturlinienplot (d) einer niedrigen Einstellung der Temperatur und Reaktionszeit.

In Abbildung 21 ist der Einfluss von VTMDs-Anteil und Reaktionszeit auf die Pfropfungsreaktion als 3D-Response-Surface-Plot und entsprechender Konturlinienplot zu sehen. Abbildung 21a–b zeigt hierbei alle Werte auf ihren höchsten Einstellungen und Abbildung 21c–d alle Werte auf der niedrigsten Einstellung. Der nichtlineare Betrag der Reaktionszeit (D^2) wird gut in Abbildung 21a und Abbildung 21c–d dargestellt. Im Verlauf erkennt man, dass das Maximum der Pfropfungseffizienz ein Optimum hat, das nicht bei den maximalen Einstellungen der Faktoren liegt. Der nichtlineare Beitrag der Reaktionszeit (D^2) ist

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfropfungsreaktion

der zweithöchste Beitrag für das Modell, nach dem VTMDS-Anteil. Beide Beiträge sind negativ für die Pfropfungseffizienz.

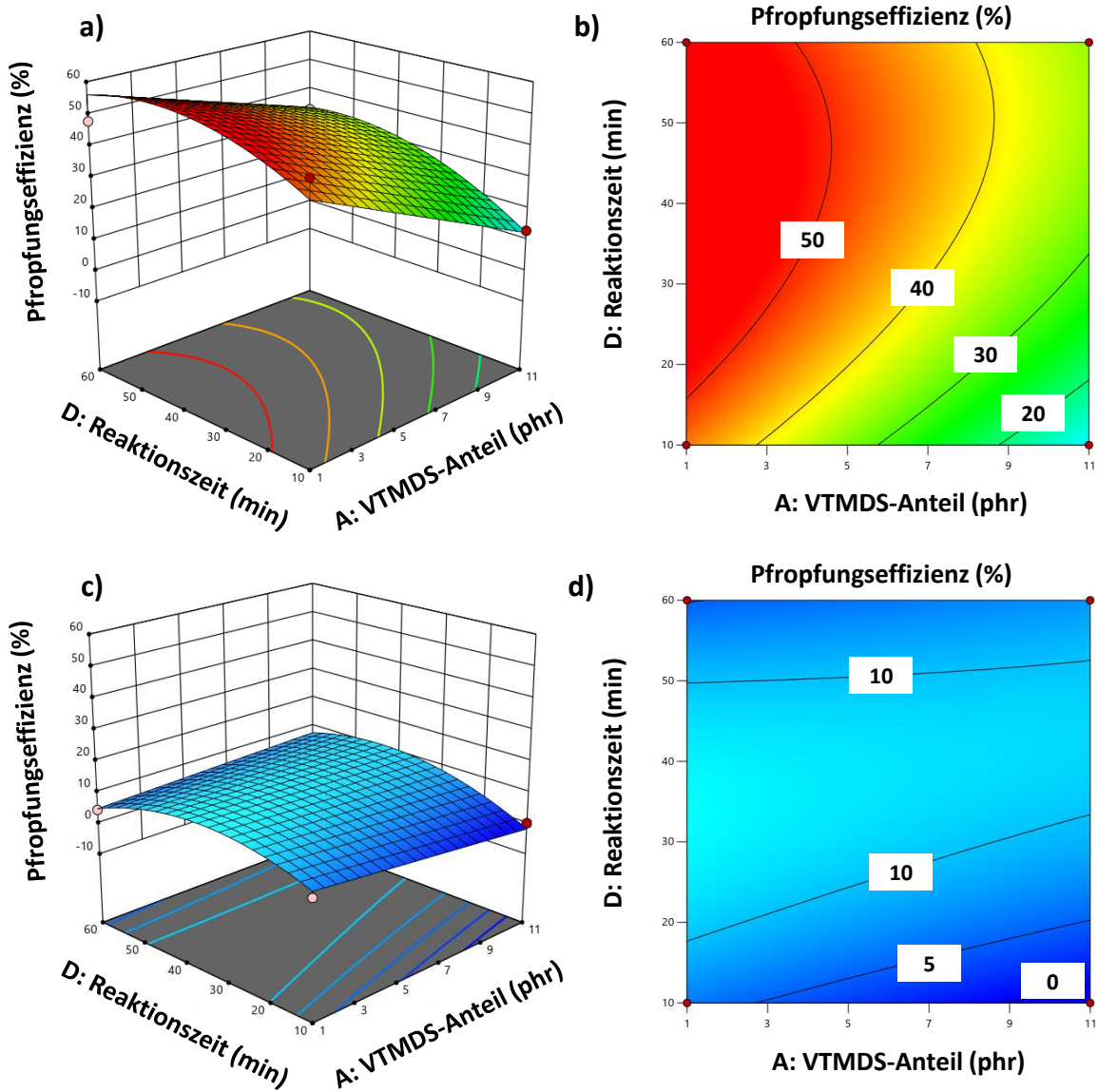


Abbildung 21: Pfropfungseffizienz als Funktion des VTMDS-Anteils und der Reaktionszeit für zwei Szenarien: (1) 3D-Response-Surface-Plot (a) und entsprechender Konturlinienplot (b) einer hohen Einstellung des DTBPH-Anteils und der Temperatur und (2) 3D-Response-Surface-Plot (c) und entsprechender Konturlinienplot (d) einer niedrigen Einstellung des DTBPH-Anteils und der Temperatur.

3.4.5 Einfluss der Prozessvariablen auf die Molalität im Batch-Prozess

Die Molalität im Batch-Prozess wurde durch ein Modell mit neun relevanten Termen beschrieben. Hierfür wurden alle Terme mit einem p-Wert kleiner 0,05 genutzt und ein signifikantes Modell ohne signifikanten Lack of Fit erstellt, wie in Tabelle 8 zu sehen ist. Die

3. Hybridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfropfungsreaktion

Güte des Modells wird durch einen R^2 Wert nahe an 1 bestimmt. Mit $R^2 = 0,9253$, $R^2_{\text{adjusted}} = 0,8916$ und $R^2_{\text{predicted}} = 0,8058$ ist das Modell sehr gut und valide.

Tabelle 8: Varianzanalyse (ANOVA) der Molalität für die Pfropfungsreaktion von EPM-g-VTMDS im Batch-Prozess.

Source	Sum of squares	Degree of freedom (df)	Mean square	F-value	p-value
Zielgröße: Molalität [mmol H/g]					
Modell	0,0808	9	0,009	27,52	< 0,0001
A-VTMDS-Anteil	0,0228	1	0,0228	69,73	< 0,0001
B-DTBPH-Anteil	0,0144	1	0,0144	44,28	< 0,0001
C-Temperatur	0,0027	1	0,0027	8,24	0,0095
D-Reaktionszeit	0,0098	1	0,0098	30,03	< 0,0001
AB	0,0049	1	0,0049	15,01	0,0009
AD	0,0081	1	0,0081	24,82	< 0,0001
BD	0,0025	1	0,0025	7,66	0,0119
B ²	0,0018	1	0,0018	5,38	0,031
D ²	0,0026	1	0,0026	8,03	0,0103
Residual	0,0065	20	0,0003	--	--
Lack of Fit	0,0058	15	0,0004	2,85	0,1262
Pure Error	0,0007	5	0,0001	--	--
Cor Total	0,0873	29	--	--	--
R²	0,9253		Std. Dev.	0,0181	
Adjusted R²	0,8916		Mean	0,0687	
Predicted R²	0,8058		C.V. %	26,31	
Adeq Precision	21,3061				

Alle untersuchten Faktoren, VTMDS-Anteil (Faktor A), DTBPH-Anteil (Faktor B), Temperatur (Faktor C) und Reaktionszeit (Faktor D) haben einen linearen Beitrag für die Molalität des Batch-Prozesses für EPM-g-VTMDS. Jeder der linearen Beiträge ist positiv, wobei der VTMDS-Anteil den höchsten linearen Beitrag hat. Dieser ist fast 3-mal höher als der niedrigste lineare Beitrag, der von der Temperatur kommt. Drei Zweifach-Wechselwirkungen wurden ebenfalls festgestellt: Von dem VTMDS-Anteil mit dem DTBPH-Anteil (AB), dem VTMDS-Anteil mit der Reaktionszeit (AD) und dem DTBPH-Anteil mit der Reaktionszeit (BD). Der jeweilige Beitrag aller Zweifach-Wechselwirkungen ist höher als der lineare Beitrag

der Temperatur. Die höchste Zweifach-Wechselwirkung ist die zwischen VTMDS-Anteil und Reaktionszeit (AD), sie ist in einer ähnlichen Größenordnung wie der lineare Beitrag der Reaktionszeit. Für die Molalität gibt es zwei nichtlineare Beiträge, der des DTBPH-Anteils (B^2) und der Reaktionszeit (D^2), sie haben einen negativen Beitrag für das Modell. Die nichtlinearen Beiträge sorgen dafür, dass das Modell ein Optimum für die Molalität hat, das nicht auf dem Maximum der jeweiligen Faktoreinstellungen ist. Um die Molalität für den Batch-Prozess höchstmöglich einzustellen benötigt man sowohl einen hohen VTMDS-Anteil, als auch eine hohe Temperatur, wobei der DTBPH-Anteil und die Reaktionszeit auf ein Optimum angepasst sein müssen. Durch den hohen Einfluss des VTMDS-Anteils ist dieser die wichtigste Stellgröße für den Prozess. Veranschaulicht für die Molalität im Batch-Prozess wird dies mit der Formel der codierten Werte, wie folgt:

$$\text{Molalität (mmol H/g)} = 0,0988 + 0,0356 \cdot A + 0,0283 \cdot B + 0,0122 \cdot C + 0,0233 \cdot D + 0,0175 \cdot AB + 0,0225 \cdot AD + 0,0125 \cdot BD - 0,0226 \cdot B^2 - 0,0276 \cdot D^2$$

Die Formel der uncodierten Werte für die Molalität im Batch-Prozess lautet:

$$\text{Molalität (mmol H/g)} = -0,162829 - 0,004439 \cdot A + 0,575753 \cdot B + 0,000815 \cdot C + 0,002192 \cdot D + 0,035000 \cdot AB + 0,000180 \cdot AD + 0,005000 \cdot BD - 2,25806 \cdot B^2 - 0,000044 \cdot D^2$$

Die Zweifach-Wechselwirkungen für die Molalität im Batch-Prozess sind in Abbildung 22 dargestellt. Alle drei Zweifach-Wechselwirkungen haben einen positiven Beitrag. Den größten Beitrag hat die Zweifach-Wechselwirkung des VTMDS-Anteils mit der Reaktionszeit (AD 0,0225; Abbildung 22b), gefolgt von dem VTMDS-Anteil mit dem DTBPH-Anteil (AB 0,0175; Abbildung 22a) am wenigsten der DTBPH-Anteil mit der Reaktionszeit (BD 0,0125; Abbildung 22c). Die niedrigste Zweifach-Wechselwirkung (BD) ist nur etwa halb so groß, wie die größte (AD).

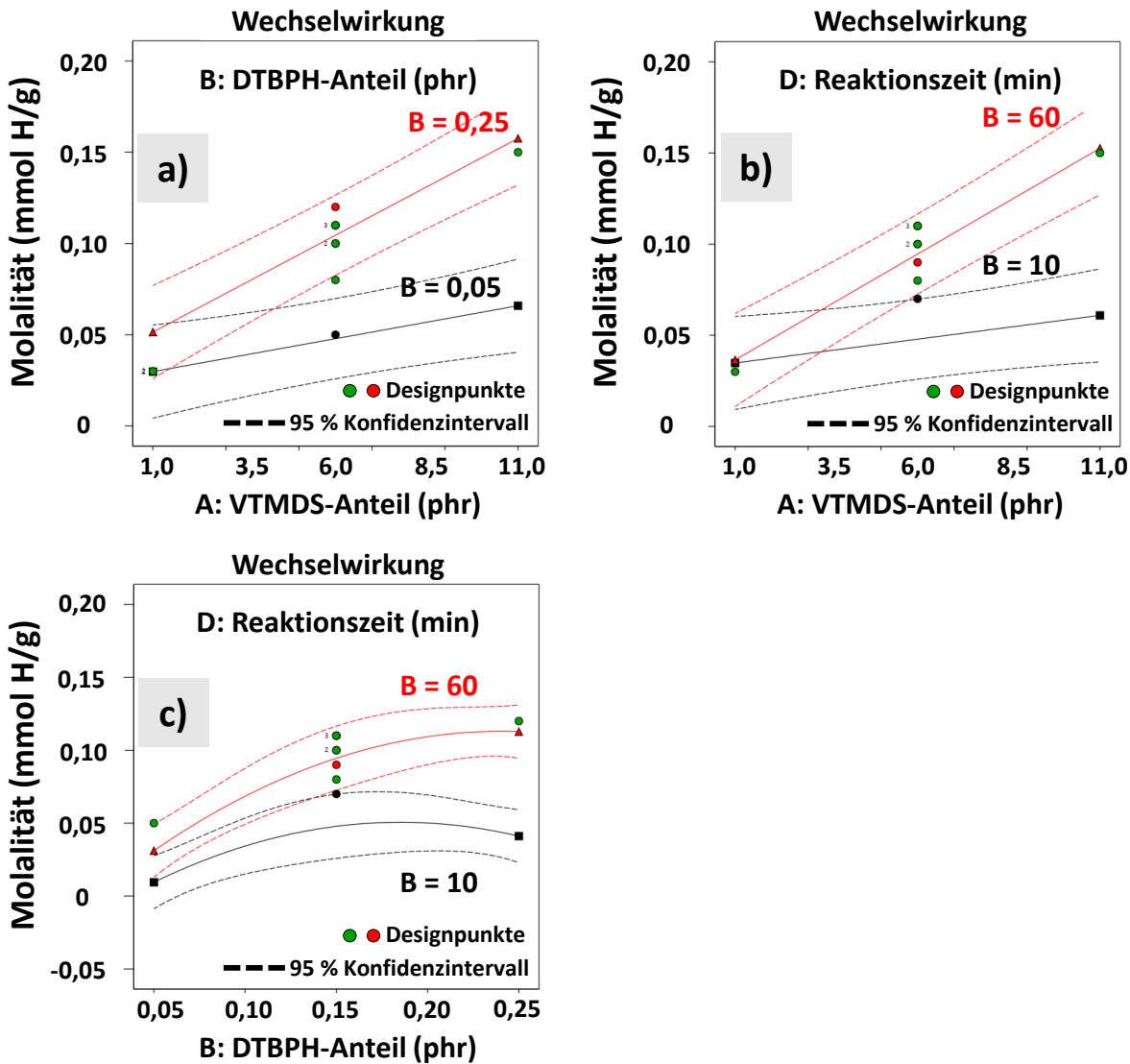


Abbildung 22: Wechselwirkungsdiagramm für jede relevante Wechselwirkung auf die Zielgröße Molalität. Die gezeigten Wechselwirkungen sind die Zweifach-Wechselwirkung (2FIAs) zwischen: (a) VTMDS- und DTBPH-Anteil (AB); (b) VTMDS-Anteil und Reaktionszeit (AD); (c) DTBPH-Anteil und Reaktionszeit (BD). Die nicht angezeigten Einstellungen sind jeweils auf der zentrierten (CP) Einstellung.

In Abbildung 23 ist der Einfluss von VTMDS-Anteil und DTBPH-Anteil auf die Molalität als 3D-Response-Surface-Plot und entsprechender Konturlinienplot zu sehen. Abbildung 23a–b zeigt hierbei alle Werte auf ihren höchsten Einstellungen und Abbildung 23c–d alle Werte auf der niedrigsten Einstellung. In Abbildung 23a wird gut veranschaulicht, wie der nichtlineare Beitrag des DTBPH-Anteils (B^2) dafür sorgt, dass bei niedrigem VTMDS-Anteil das Optimum nicht am Maximalwert des DTBPH-Anteils liegt. Diese Verschiebung des Optimums bei niedrigen Einstellungen wird auch durch den Konturplot in Abbildung 23d gut dargestellt, der ein erneutes Abflachen der Molalität bei niedrigeren Einstellungen zeigt.

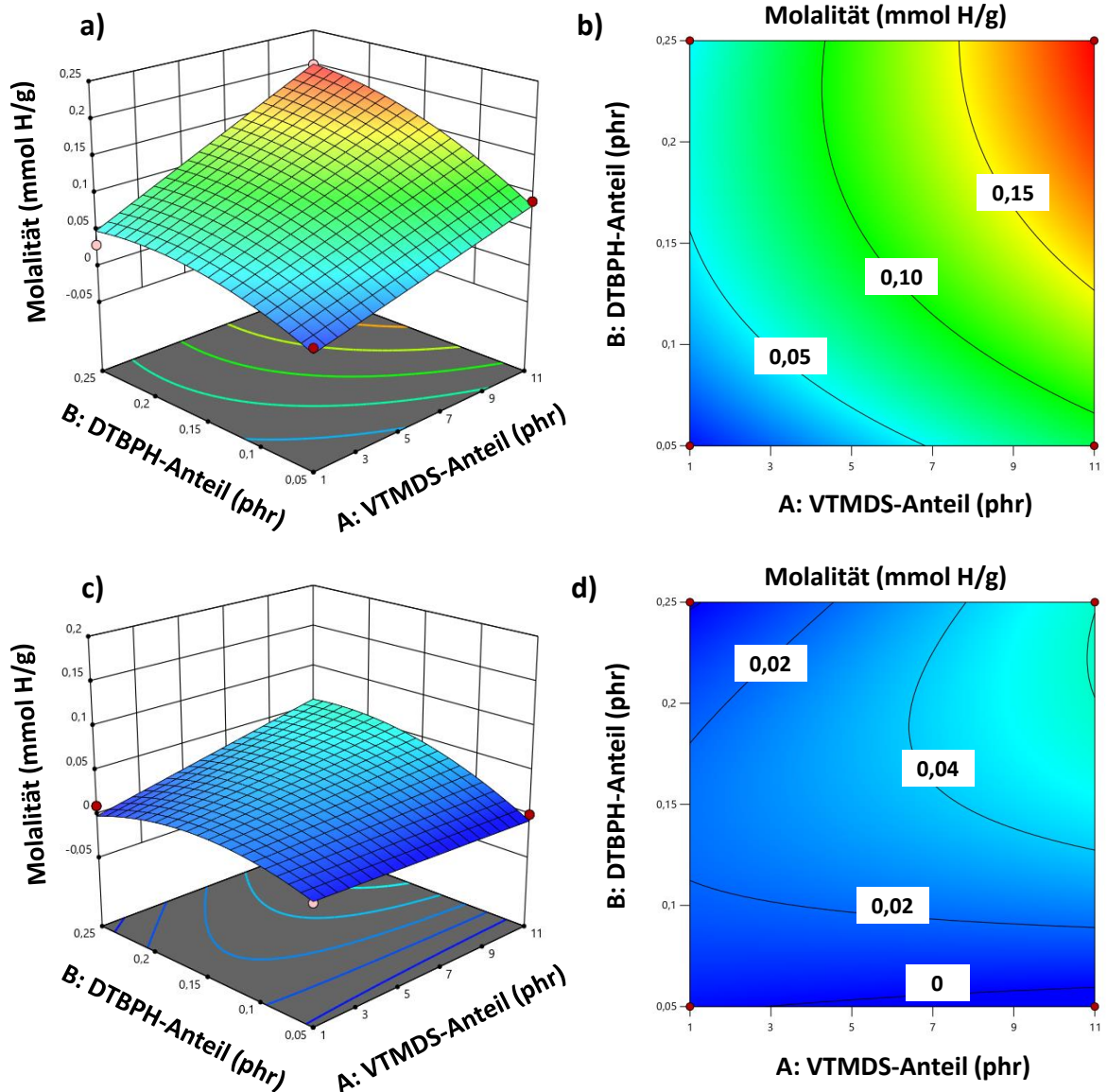


Abbildung 23: Molalität als Funktion des VTMS- und DTBPH-Anteils für zwei Szenarien: (1) 3D-Response-Surface-Plot (a) und entsprechender Konturlinienplot (b) einer hohen Einstellung der Temperatur und Reaktionszeit und (2) 3D-Response-Surface-Plot (c) und entsprechender Konturlinienplot (d) einer niedrigen Einstellung der Temperatur und Reaktionszeit.

Beide Stellgrößen, DTBPH-Anteil (B^2) und Reaktionszeit (D^2), haben nichtlineare Beiträge für die Molalität. Der direkte Vergleich ist in Abbildung 24 mit dem Einfluss von DTBPH-Anteil und Reaktionszeit auf die Pfropfungsreaktion als 3D-Response-Surface-Plot und entsprechender Konturlinienplot zu sehen. Abbildung 24a–b zeigt hierbei alle Werte auf ihren höchsten Einstellungen und Abbildung 24c–d alle Werte auf der niedrigsten Einstellung. Ein Wert kleiner 0 ist mit $< 0,01$ % zu sehen, da das Modell die Molalität aufgrund der Referenzwerte nur auf zwei Nachkommastellen genau angeben kann (Abbildung 24d). Beide

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfpfungsreaktion

nichtlinearen Beiträge des DTBPH-Anteils (B^2) und der Reaktionszeit (D^2) sind negativ für die Molalität. In Abbildung 24a–b erkennt man, dass das Maximum der Molalität ein Optimum hat, das bei den maximalen Einstellungen der Faktoren liegt. In Abbildung 24c–d hingegen sieht man, dass wenn alle Einstellungen auf ihren niedrigen Einstellungen sind, es einen Bereich gibt, in dem mehr gepfropft wird, der nicht an den maximalen Stellgrößen liegt. Diese Besonderheit kommt durch die zwei nichtlinearen Beiträge zustande.

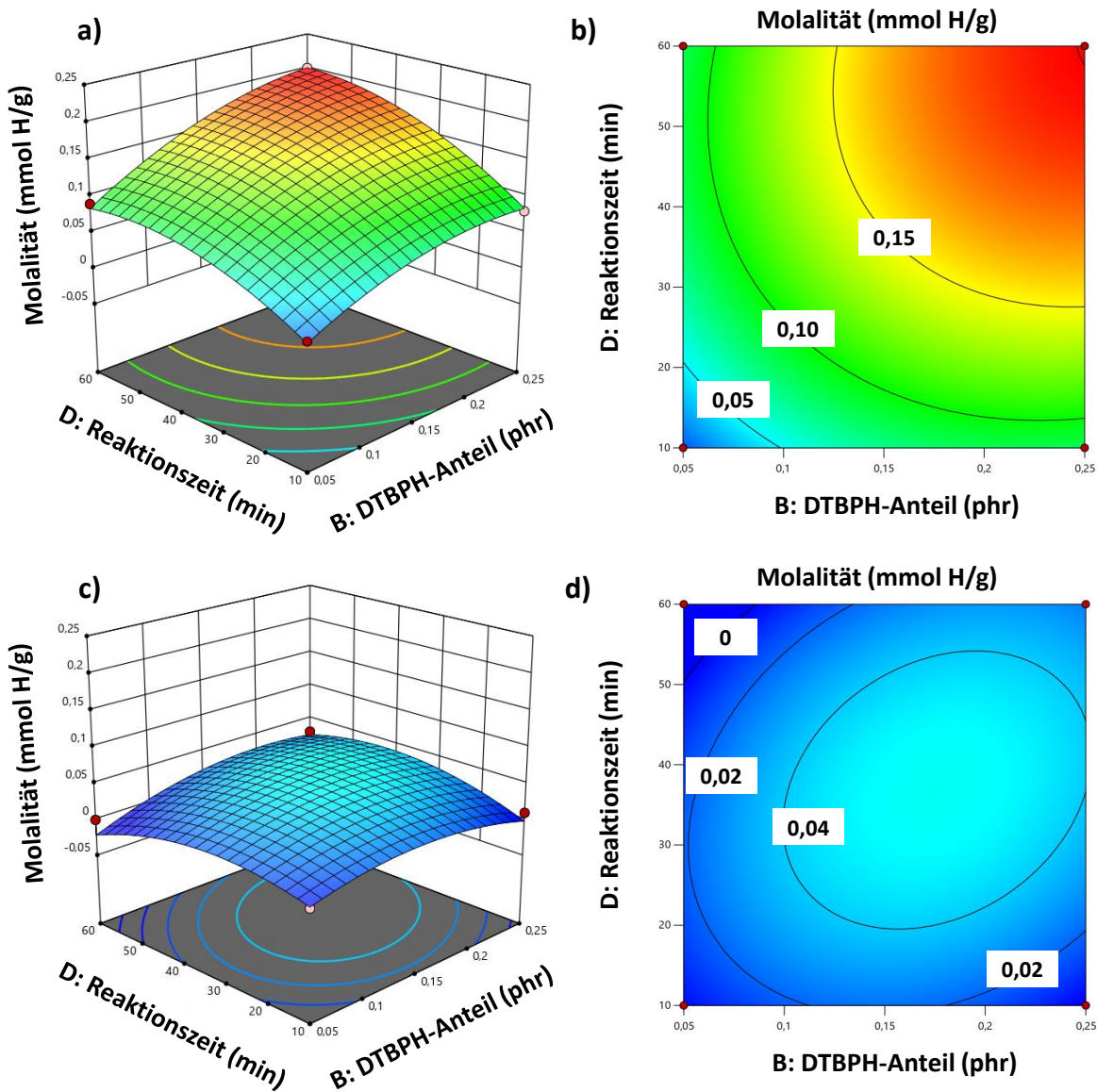


Abbildung 24: Molalität als Funktion des DTBPH-Anteils und der Reaktionszeit für zwei Szenarien: (1) 3D-Response-Surface-Plot (a) und entsprechender Konturlinienplot (b) einer hohen Einstellung des VTMDs-Anteils und der Temperatur und (2) 3D-Response-Surface-Plot (c) und entsprechender Konturlinienplot (d) einer niedrigen Einstellung des VTMDs-Anteils und der Temperatur .

3.4.6 Prozessfenster der Molalität für Vernetzungsproben

Für die Vernetzungsversuche war eine Molalitätsreihe mit 0,10 mmol H/g, 0,15 mmol H/g und 0,20 mmol H/g angedacht. Ein Overlay-Plot mit den jeweiligen Prozessfenstern für eine Pffropfungseffizienz > 30 % ist in Abbildung 25 dargestellt. Die Temperatur und Reaktionszeit sind hierbei auf der höchsten Einstellung. Im Batch-Prozess lag die höchste Pffropfungseffizienz bei fast 52 %. Für eine effiziente Pffropfungsreaktion sollte die Pffropfungseffizienz > 50 % betragen. Das Prozessfenster verdeutlicht den Vorteil der großen Spanne an Molalitäten, die im Batch-Prozess hergestellt werden kann, doch auch den Nachteil von zunächst noch geringer Pffropfungseffizienz. Die Reaktionszeit und der Peroxid-Anteil hat einen nichtlinearen Beitrag für die Pffropfungseffizienz, die theoretisch die maximale Einstellung nicht als Optimum voraussetzt. Viel Peroxid ist dennoch vorteilhaft für eine hohe Pffropfungseffizienz, daher sollte diese Einstellung maximiert werden. Die Molalität könnte somit allein durch den Monomer-Anteil eingestellt werden.

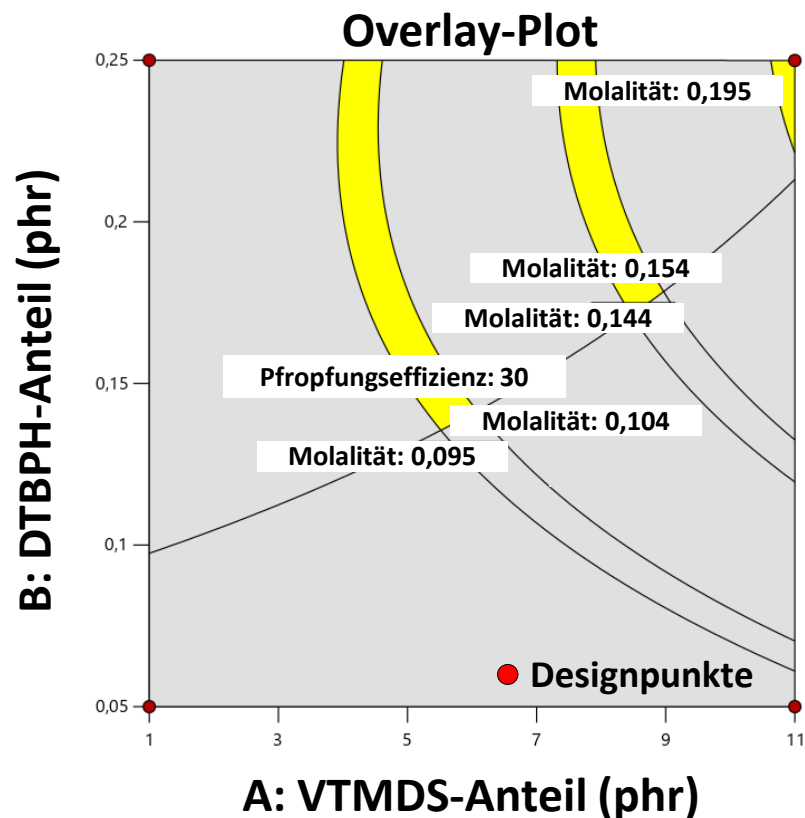


Abbildung 25: Overlay-Plot für das Prozessfenster einer Molalität von 0,095 – 0,104 mmol H/g; 0,145 – 0,154 mmol H/g; 0,195 – 0,204 mmol H/g und einer Pffropfungseffizienz von > 30 % mit der Korrelation von VTMDS- und DTBPH-Anteil und allen anderen Faktoren bei hoher Faktoreinstellung.

Batch-Prozess Std. 18 mit 0,10 mmol H/g; Batch-Prozess Std. 22 mit 0,15 mmol H/g und Batch-Prozess Std. 16 mit 0,20 mmol H/g besitzen schon die gewünschten Molalitäten. Die Pffropfungseffizienzen lagen nur zwischen 24 % und 33 % und nicht wie im Prozessfenster bei > 30 %. Doch ist bei den Vernetzungsversuchen die Molalität wichtiger als die Pffropfungseffizienz, da diese nur eine Herstellungsgröße ist. Die Proben konnten daher für weitere Vernetzungsversuche genutzt werden.

3.5 Kontinuierlicher Prozess – Pffropfungsreaktion von EPM-g-VTMDS mittels reaktiver Extrusion

Zur Untersuchung des kontinuierlichen Prozesses (Konti-Prozess) der Pffropfungsreaktion wurde eine flächenzentrierte Versuchsplanung (CCF) mit drei Versuchsfaktoren durchgeführt. Die untersuchten Faktoren waren: (A) VTMDS-Zufuhr, (B) DTBPH-Zufuhr und (C) Temperaturerhöhung. Die genauen Einstellungen sind in Tabelle 9 aufgeführt. Das molare Verhältnis von Peroxid-Initiator zu Pffropfmonomer reicht von 1:6 bis 1:100. Die EPM-Polymerzufuhr wurde auf 1300 g/h eingestellt, dies war die bestmögliche Extruderbeladung und Polymerzufuhr. Die Drehzahl des Extruders wurde auf 80 rpm festgelegt. Alle Faktoreinstellungen sind so gewählt, dass sie die machbaren Grenzen der reaktiven Extrusion erreichen und wurden durch Vorversuche ermittelt. Die DoE-Einstellungen dienten auch als Versuchsparameter für die Inline-Raman-Messungen.

Tabelle 9: DoE-Faktoren und Einstellungen für die Konti-Prozessuntersuchung der Pffropfungsreaktion.

Faktor	Name	Einheit	niedrige	Centerpoint	hohe
			Einstellung		Einstellung
			(-1)	(0)	(+1)
A	VTMDS-Zufuhr	mol/h	0,1	0,2	0,3
B	DTBPH-Zufuhr	mol/h	0,003	0,010	0,017
C	Temperaturerhöhung	K	0	20	40

Die schematische Anordnung des reaktiven Extrusionaufbaus mit Dosieranordnung und Raman-Sonde ist in Abbildung 26 zu sehen. Das Polymer wird mit dem Argon gleichzeitig in der Einzugszone (EZ) in den Extruder eingebracht. Der Peroxidinitiator und das Pffropfungsmonomer werden, zusammen durch ein T-Stück verbunden, in der Zone 1 zugesetzt.

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfpfungsreaktion

Ein zusätzlicher Messblock (Zone 7) ohne Heizung wurde für die Raman-Sonde in den Extruder integriert.

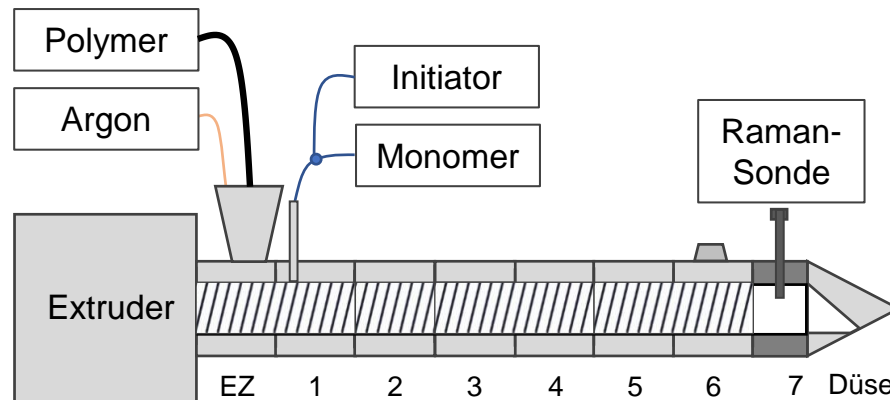


Abbildung 26: Schematischer Aufbau für die reaktive Extrusion mit Förderanordnung, Temperaturzonenbereichen und Raman-Sondenposition. [77]

Die Zonen 1 – 6 des Extruders wurden aktiv beheizt. Die Temperaturprofile der einzelnen Versuchseinstellungen sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Temperaturprofile des Extruders für die Versuchseinstellungen der reaktiven Extrusion.

Einstellung	Temperaturerhöhung	Einheit	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6
(-1)	0	°C	80	100	130	160	180	180
(0)	10	°C	100	120	150	180	200	200
(+1)	20	°C	120	140	170	200	220	220

3.5.1 Synthese von EPM-g-VTMDs mittels reaktiver Extrusion

Die Pfpfreaktion von VTMDs auf EPM wurde mit einem gleichlaufenden Doppelschneckenextruder (Coperion ZSK 18, Stuttgart, Deutschland), wie in Abbildung 27 zu sehen ist, durchgeführt. Der Extruder hatte einen Schneckendurchmesser von 18 mm und ein Länge/Durchmesser (L/D)-Verhältnis von 48. Um kein zu hohes Drehmoment und damit eine Notabschaltung des Extruders zu verursachen, wurde die Drehzahl konstant bei 80 rpm gehalten. Die Polymer-Behälter mit dem EPM wurden im Trockenschrank bei 130 °C vortemperierte. Dies sorgte dafür, dass das EPM wasserfrei und bereit für die Förderung war. Während der Extrusion wurde der Polymer-Behälter mit einem Heizband auf ca. 130 °C

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfpfungsreaktion

temperiert und mit einem Rührer stetig gerührt. Die auf 130 °C beheizte Schmelzepumpe förderte das EPM über beheizte Teflonschläuche in die EZ des Extruders. Argon wurde auch über die EZ zugeführt und sollte Luftfeuchtigkeit und Nebenreaktionen vermeiden. Über Perfusor-Spritzenpumpen wurden das VTMDs und DTBPH mittels T-Stück gemeinsam in der Zone 1 des Extruders zugesetzt. Die Temperatur der Zone 1 lag bei allen Versuchen zwischen 100 °C und 140 °C. Da das DTBPH sich erst bei ca. 150 °C zersetzt war dies kein Risikofaktor. Das VTMD siedet theoretisch schon ab ca. 110 °C, was hierbei aber keine Probleme verursacht hatte. Die Raman-Sonde in Zone 7 wurde via Druckluft gekühlt, nicht aber der Messblock selbst. Wenn das Raman-Signal konstant war, nach ca. 10 – 15 min, wurde mit der Probenentnahme begonnen. Um die Monomer- und Peroxidreste zu entfernen, wurden die Proben in einem Vakuumtrockenschrank bei 80 – 100 °C unter Vakuum und Argonstrom getrocknet.

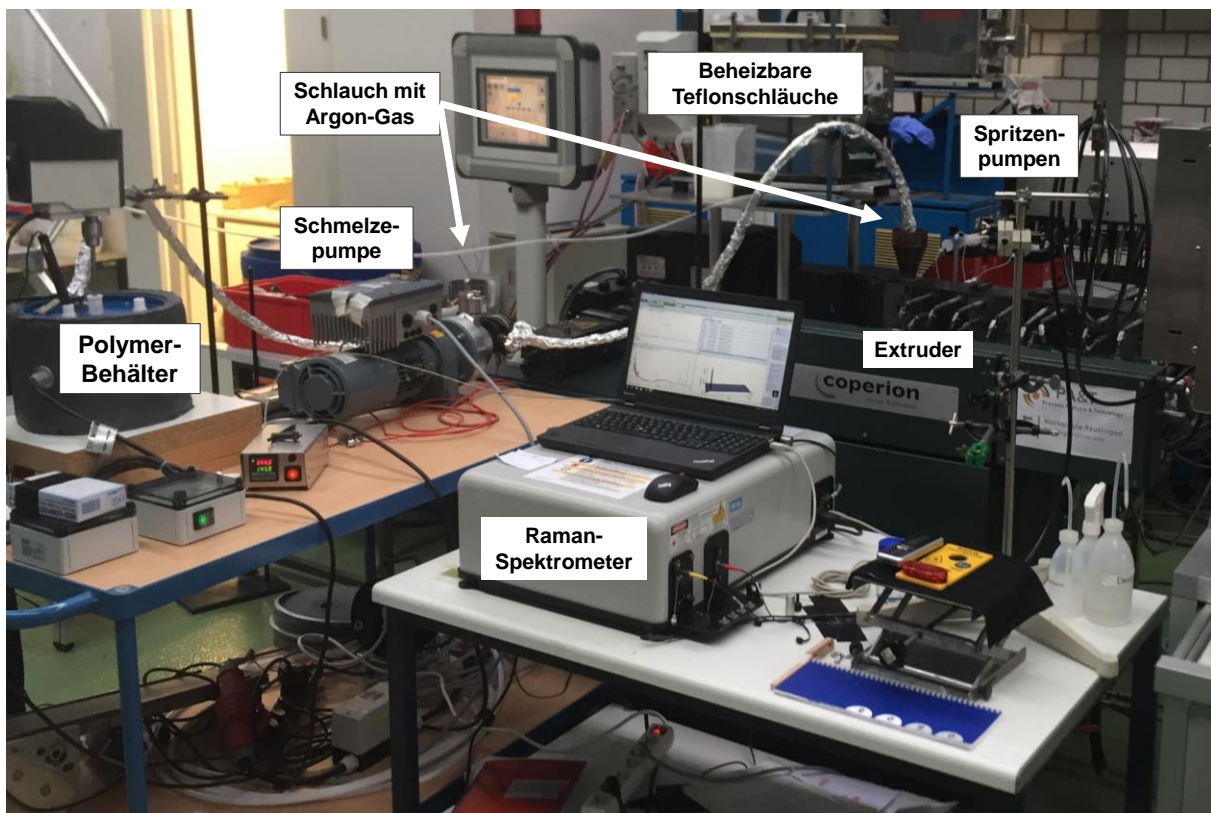


Abbildung 27: Reaktionsaufbau für den Konti-Prozess der Pfpfungsreaktion von VTMDs auf EPM zu EPM-g-VTMDs.

3.5.2 Quantitative Bestimmungen der Konti-Prozesszielgrößen

Die Einstellungen des statistischen Versuchsplans nach Standardreihenfolge für den Konti-Prozess sind in Tabelle 11 aufgeführt. Die Faktoren (A) VTMDs-Zufuhr, (B) DTBPH-Zufuhr

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfropfungsreaktion

und (C) Temperaturerhöhung werden in codierten und tatsächlich verwenden Einstellungen gezeigt. Es wurden 20 Versuche durchgeführt, von denen 8 vollfaktorielle Versuche, 6 Axialversuche und 6 Zentrierversuche (Centerpoints; CPs) waren. Alle Experimente wurden in einem Block durchgeführt.

Tabelle 11: CCF Versuchsplan nach Standardreihenfolge mit codierten und tatsächlichen Werten mit (A) VTMDs-Zufuhr, (B) DTBPH-Zufuhr und (C) Temperaturänderung für den Konti-Prozess.

Std.	codierte Werte			tatsächliche Werte		
	A	B	C	A	B	C
				in mol/h	in mol/h	in K
1	-1	-1	-1	0,1	0,003	0
2	+1	-1	-1	0,3	0,003	0
3	-1	+1	-1	0,1	0,017	0
4	+1	+1	-1	0,3	0,017	0
5	-1	-1	+1	0,1	0,003	40
6	+1	-1	+1	0,3	0,003	40
7	-1	+1	+1	0,1	0,017	40
8	+1	+1	+1	0,3	0,017	40
9	0	0	0	0,2	0,010	20
10	0	0	0	0,2	0,010	20
11	0	0	0	0,2	0,010	20
12	0	0	0	0,2	0,010	20
13	-1	0	0	0,1	0,010	20
14	+1	0	0	0,3	0,010	20
15	0	-1	0	0,2	0,003	20
16	0	+1	0	0,2	0,017	20
17	0	0	-1	0,2	0,010	0
18	0	0	+1	0,2	0,010	40
19	0	0	0	0,2	0,010	20
20	0	0	0	0,2	0,010	20

Die quantitativen Ergebnisse des Konti-Prozesses sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Die Experimente sind mit „Lauf“ in der Reihenfolge ihrer Durchführung aufgelistet und die

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pffropfungsreaktion

Zielgrößen wurden, wie in „2.1.1 *Quantitative Bestimmungen*“ beschrieben berechnet. Für alle Experimente lag der Gesamtbereich der erreichten Pffropfungsgrade zwischen 0,33 wt% und 1,92 wt%. Die Pffropfungseffizienz lag bei allen Experimenten zwischen 16,14 % und 85,03 %. Der Hydrid-Gehalt lag bei 21 – 120 ppm und die Molalität bei 0,02 – 0,12 mmol H/g. Alle Experimente wurden in die Modellbildung einbezogen.

Tabelle 12: Quantitative Ergebnisse der CCF Versuche für den Konti-Prozess mit Standard- und Durchführungsreihenfolge.

Std.	Lauf	Zielgröße 1	Zielgröße 2	Zielgröße 3	Zielgröße 4
		Pffropfungsgrad wt%	Pffropfungseffizienz %	Hydrid- Gehalt ppm	Molalität mmol H/g
1	18	0,33	33,45	21	0,02
2	17	0,62	16,14	39	0,04
3	1	0,67	68,00	42	0,04
4	2	1,43	37,21	89	0,09
5	5	0,46	46,12	28	0,03
6	20	0,83	21,70	52	0,05
7	6	0,84	85,03	52	0,05
8	7	1,92	50,05	120	0,12
9	3	1,35	54,50	84	0,08
10	9	1,36	55,22	85	0,09
11	10	1,22	49,31	76	0,08
12	14	1,22	49,56	76	0,08
13	4	0,76	77,27	48	0,05
14	12	1,52	39,56	95	0,09
15	13	0,72	28,95	45	0,04
16	11	1,39	56,40	87	0,09
17	16	0,93	37,55	58	0,06
18	8	1,22	49,36	76	0,08
19	15	1,26	50,88	78	0,08
20	19	1,25	50,40	78	0,08

3.5.3 Einfluss der Prozessvariablen auf den Pfpfungsgrad im Konti-Prozess

Um den Einfluss auf den Pfpfungsgrad im Konti-Prozess bestimmen zu können, wurde die Varianzanalyse (ANOVA) aus Tabelle 13 zurate gezogen. Sechs Terme mit einem p-Wert von unter 0,05 wurden für ein statistisch signifikantes Modell und einen nicht signifikanten Lack of Fit benötigt. Die $R^2 = 0,9690$, $R^2_{\text{adjusted}} = 0,9546$ und $R^2_{\text{predicted}} = 0,9114$ liegen nahe an der 1, was ein sehr gutes und valides Modell zeigt.

Tabelle 13: ANOVA und Fit-Statistik zur Response-Surface-Analyse des Pfpfgrades für EPM-g-VTMDs im Konti-Prozess.

Source	Sum of squares	Degree of freedom (df)	Mean square	F-value	p-value
Zielgröße: Pfpfungsgrad [wt%]					
Modell	2,99	6	0,4984	67,65	< 0,0001
A-VTMDs-Zufuhr	1,06	1	1,06	144,26	< 0,0001
B-DTBPH-Zufuhr	1,08	1	1,08	146,93	< 0,0001
C-Temperaturerhöhung	0,1664	1	0,1664	22,59	0,0004
AB	0,174	1	0,174	23,63	0,0003
B ²	0,1125	1	0,1125	15,27	0,0018
C ²	0,0898	1	0,0898	12,19	0,004
Residual	0,0958	13	0,0074	--	--
Lack of Fit	0,076	8	0,0095	2,41	0,174
Pure Error	0,0197	5	0,0039	--	--
Cor Total	3,09	19	--	--	--
R²	0,9690		Std. Dev.	0,0858	
Adjusted R²	0,9546		Mean	1,06	
Predicted R²	0,9114		C.V. %	8,06	
Adeq Precision	30,8794				

Für den Pfpfungsgrad ist der Einfluss der linearen Beiträge von VTMDs-Zufuhr (Faktor A) und DTBPH-Zufuhr (Faktor B) vergleichbar und je 2,5-mal höher als der lineare Einfluss der Temperaturerhöhung (Faktor C). Die Wichtigkeit von VTMDs-Zufuhr und DTBPH-Zufuhr werden durch ihre Zweifach-Wechselwirkung (AB) hervorgehoben. All diese Effekte haben einen positiven Einfluss auf den Pfpfungsgrad. Nur die DTBPH-Zufuhr und Temperaturerhöhung haben nichtlinearer Beiträge. Doch sind diese beide negative für den

3. Hybridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfröpfungsreaktion

Pfröpfungsgrad. Dies zeigt, dass es ein Optimum für die DTBPH-Zufuhr und Temperaturerhöhung gibt, welche nicht bei dem Maximalwert liegt. Die VTMDS-Zufuhr hingegen kann in jedem Fall maximiert werden, um den bestmöglichen Pfröpfungsgrad zu erreichen. Aufgrund der nichtlinearen Zersetzungsreaktion des Peroxids, die auch temperaturbeeinflusst ist, ist auch ein Optimum, welches nicht beim Maximalwert liegt, begründet. Die codierten Werte des Konti-Prozesses für den Pfröpfungsgrad sind:

$$\text{Pfröpfungsgrad (wt\%)} = 1,24 + 0,3260 \cdot A + 0,3290 \cdot B + 0,1290 \cdot C + 0,1475 \cdot AB - 0,1875 \cdot B^2 - 0,1675 \cdot C^2$$

Das Mol-Verhältnis von Monomer zu Peroxid hat keinen Einfluss auf den Pfröpfungsgrad. Die Reaktion ist so komplex, dass andere Faktoren, wie die absolute Menge der Reagenzien wichtiger sind als deren direktes Verhältnis zueinander. Dies kann auch durch die Formel der uncodierten Werte gezeigt werden. Mit dieser kann man den zu erreichenden Pfröpfungsgrad mit tatsächlichen Werten wie folgt berechnen:

$$\text{Pfröpfungsgrad (wt\%)} = -0,137224 + 1,15286 \cdot A + 81,38776 \cdot B + 0,023200 \cdot C + 210,71429 \cdot AB - 3826,53061 \cdot B^2 - 0,000419 \cdot C^2$$

Eine Wechselwirkung zwischen der VTMDS-Zufuhr, dem Pfröpfungsmonomer und der DTBPH-Zufuhr, dem Initiator, ist in Abbildung 28 zu sehen. Dies ist die einzige erfasste Wechselwirkung für diese Pfröpfungsreaktion im Konti-Prozess. Sie ist nicht parallel und hat einen positiven Einfluss auf die Reaktion, der größer als der lineare Beitrag der Temperaturerhöhung ist. Zudem ist sie nur in etwa halb so groß, wie der lineare Beitrag von VTMDS-Zufuhr und DTBPH-Zufuhr und in der gleichen Größenordnung wie die beiden negativen nichtlinearen Einflüsse von DTBPH-Zufuhr (B^2) und Temperaturerhöhung (C^2).

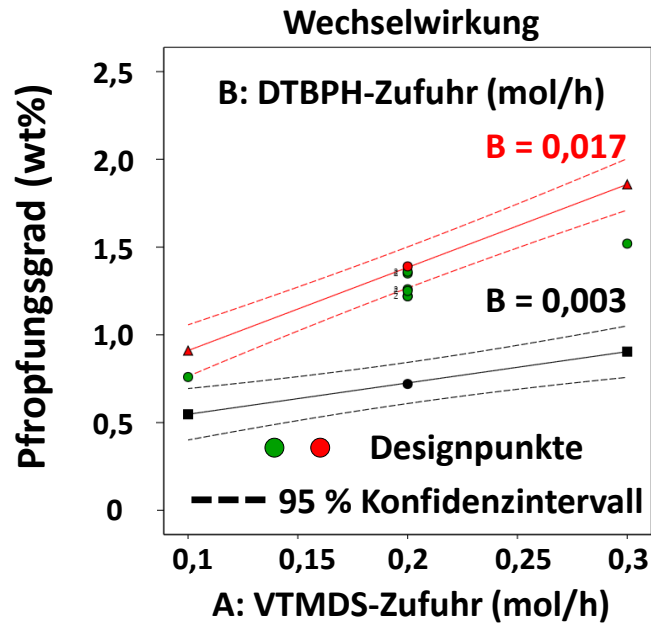


Abbildung 28: Wechselwirkungsdiagramm für die Zweifach-Wechselwirkung (2FIAs) von VTMDS- und DTBPH-Zufuhr (AB) auf die Zielgröße Pfpfungsgrad. Die nicht angezeigten Einstellungen sind jeweils auf der zentrierten (CP) Einstellung. [77]

Der Einfluss der zwei wichtigsten Größen für den Pfpfungsgrad sind in Abbildung 29 als 3D-Response-Surface-Plot und Konturlinienplot dargestellt. Abbildung 29a–b zeigt hierbei alle Einstellungen auf dem maximalen Wert, Abbildung 29c–d hingegen alle Werte auf der niedrigsten Einstellung. Diese Abbildung verdeutlicht den Einfluss aller Faktoren, der linearen Terme, der Zweifach-Wechselwirkung und der nichtlinearen Beiträge.

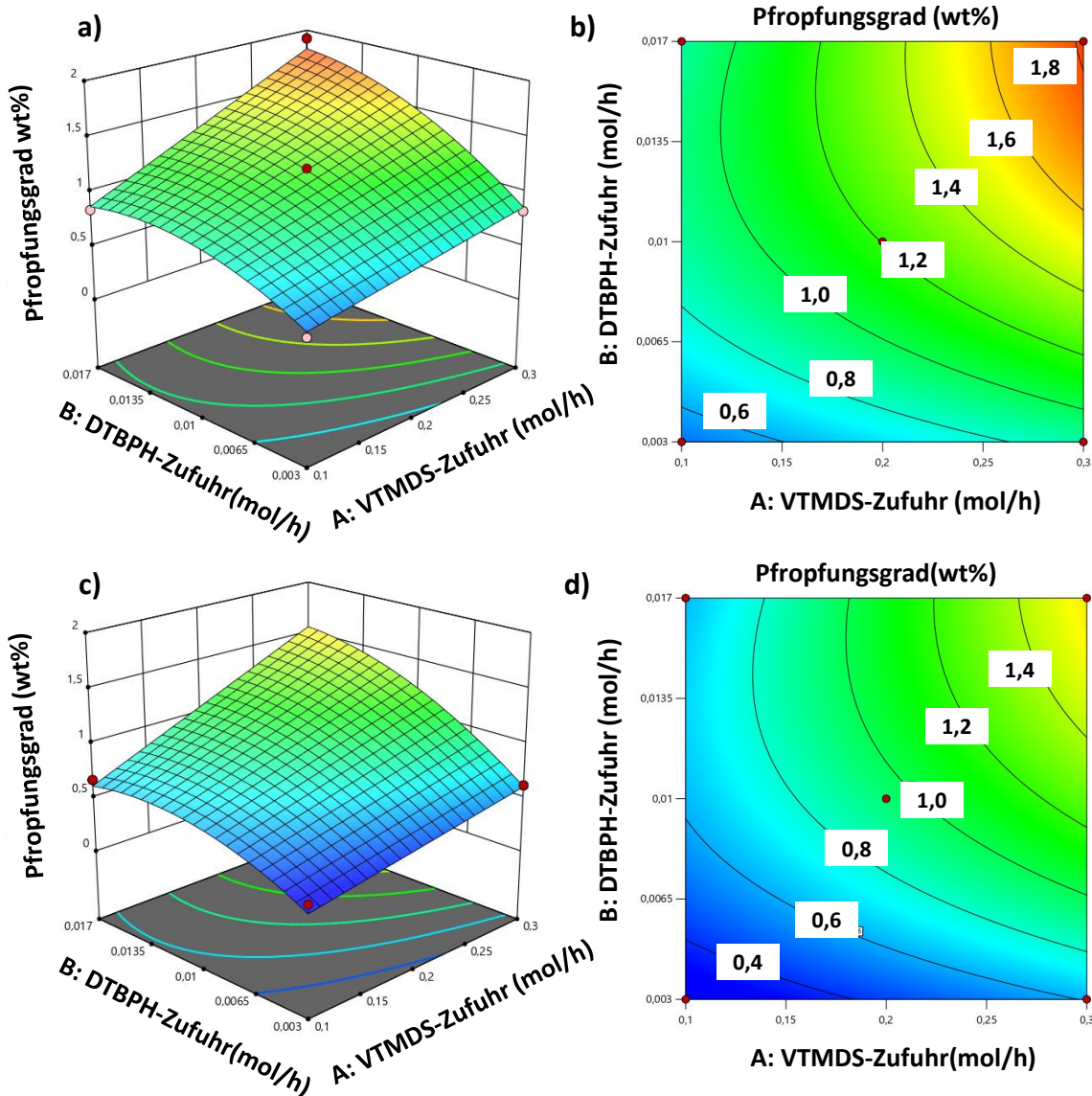


Abbildung 29: Pfpfungsgrad als Funktion der VTMSD- und DTBPH-Zufuhr für zwei Szenarien: (1) 3D-Response-Surface-Plot (a) und entsprechender Konturlinienplot (b) einer hohen Einstellung der Temperaturerhöhung und (2) 3D-Response-Surface-Plot (c) und entsprechender Konturlinienplot (d) einer niedrigen Einstellung der Temperaturerhöhung. [77]

In Tabelle 14 sind die codierten Werte unterschiedlichster reaktiver Extrusionen mit der Zielgröße Pfpfungsgrad aufgeführt. Vergleicht man die codierten Werte dieser Ausarbeitung (EPM-g-VTMSD) mit denen von Bäuerle et al. (Ethylen-Propylen-Copolymer, gepfpft mit Vinyltrimethoxysilan; EPM-g-VTMS) und Ullrich et al. (Ethylen-Octen-Copolymer, gepfpft mit Vinyltrimethoxysilan; EOC-g-VTMS), bei denen auch Pfpfungsuntersuchungen durchgeführt wurden, kann noch mehr Erkenntnis gewonnen werden. Die Förderrate oder auch Chemikalien-Zufuhr war bei EPM-g-VTMS und EOC-g-VTMS in g/h und ist in dieser Arbeit in mol/h, um den Einfluss des Molverhältnisses

zu untersuchen. Dabei hat die Förderrate durch die Normierung auf codierte Werte keinen Einfluss auf den Vergleich der Pfröpfungen. Das zu pfröpfende Polymer war bei EPM-g-VTMDS und EPM-g-VTMS das gleiche EPM. Der lineare Einfluss der Temperatur auf den Pfröpfungsgrad war bei allen Arbeiten vergleichbar (0,10 bei EPM-g-VTMS; 0,10 bei EOC-g-VTMS; 0,13 bei EPM-g-VTMDS), obwohl der Bereich bei EOC-g-VTMS nur von 100 – 220 °C ging und in den anderen Ausarbeitungen von 80 – 220 °C. Das zeigt zusätzlich den Vorteil einer Normierung durch codierte Werte. Der lineare Einfluss des Pfröpfungsmonomers war bei EPM-g-VTMDS (0,33) und EPM-g-VTMS (0,35) gleich und bei EOC-g-VTMS (1,17) fast vier Mal höher. Da bei EOC-g-VTMS ein Ethylen-Octen-Copolymer (EOC) eingesetzt wurde, das sein Proton leichter abstrahieren lässt, scheint dies zusätzlich einen positiven Einfluss auf den Pfröpfungsgrad zu haben. Das Peroxid war bei allen drei Arbeiten DTBPH. Der lineare Einfluss des Peroxids war bei EPM-g-VTMS (0,60) und EOC-g-VTMS (0,66) vergleichbar aber ist fast doppelt so hoch, wie bei EPM-g-VTMDS (0,33). Dies lässt sich auf das Pfröpfungsmonomer zurückführen, dass bei EPM-g-VTMS und EOC-g-VTMS Vinyltrimethoxysilane (VTMS) war. Dies hat im Gegensatz zu VTMDS Methoxy-Gruppen, die einen positiven Elektronen induzierenden Effekt haben, der die Doppelbindung von VTMS reaktiver macht. Das zeigt wieder die wichtige Wechselwirkung von Pfröpfungsmonomer und Peroxid (AB), die bei allen Arbeiten einen positiven Einfluss auf einen hohen Pfröpfungsgrad hat. [46,47]

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfpfungsreaktion

Tabelle 14: Vergleich der codierten Werte für unterschiedliche reaktive Extrusionen Response-Surface-Modelle in Hinblick auf die Zielgröße Pfpfungsgrad. EOC-g-VTMS mit einer Chemikalienzufuhr in g/h. EPM-g-VTMS mit einer Chemikalienzufuhr in g/h. EPM-g-VTMDS mit einer Chemikalienzufuhr in mol/h. Mit Angabe der unterschiedlichen Temperaturbereiche.

Codierte Werte für den Pfpfungsgrad	EOC-g-VTMS		EPM-g-VTMS		EPM-g-VTMDS	
	2,83		1,45		1,24	
Monomer	1,17	A	0,35	A	0,33	A
Peroxid	0,66	B	0,60	B	0,33	B
Temperatur	0,10	D	0,10	C	0,13	C
	-0,39	C	0,24	AB	0,15	AB
	0,45	AB	-0,30	A ²	-0,19	B ²
	-0,17	AC	-0,29	C ²	-0,17	C ²
	0,10	AD				
	-0,11	BC				
	-0,36	A ²				
	-0,35	B ²				
	A-VTMS-Zufuhr		A-VTMS-Zufuhr		A-VTMDS-Zufuhr	
	B-DTBPH-Zufuhr		B-Peroxid-Zufuhr		B-DTBPH-Zufuhr	
	D-Temperaturerhöhung		C-Temperaturerhöhung		C-Temperaturerhöhung	
	C-EOC-Zufuhr					
Temperaturbereich	100 – 220 °C		80 – 220 °C		80 – 220 °C	

Die Ausarbeitungen haben unterschiedliche Pfpfungsgrade, EOC-g-VTMS 0,23 – 5,41 wt%; EPM-g-VTMS 0,14 – 2,25 wt%; EPM-g-VTMDS 0,33 – 1,92 wt%. Dies kam einerseits durch die Auswahl der Prozessgrenzen, andererseits durch die Wahl der eingesetzten Polymere und Pfpfungsmonomere. Der 3D-Response-Surface-Plot und entsprechender Konturlinienplot aller drei Extrusionen sind in Abbildung 30 dargestellt. Alle Einstellungen sind hierbei zentriert. Die Pfpfungsgrade werden im Verhältnis zu den codierten Pfpfungsmonomer-

3. Hybridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfpfungsreaktion

Zufuhren und Peroxid-Zufuhren veranschaulicht. In den 3D-Response-Surface-Plot sieht man den nichtlinearen Beitrag von Monomer-Zufuhr und Peroxid-Zufuhr besonders gut. Der nichtlineare Beitrag der VTMS-Zufuhr bei EOC-g-VTMS (-0,36) und EPM-g-VTMS (-0,30) ist in einem ähnlichen Niveau und bei beiden negativ. Dies lässt sich auf das VTMS rückschließen, das hierbei bei beiden Polymeren das gleiche Pfpfungsmonomer ist.

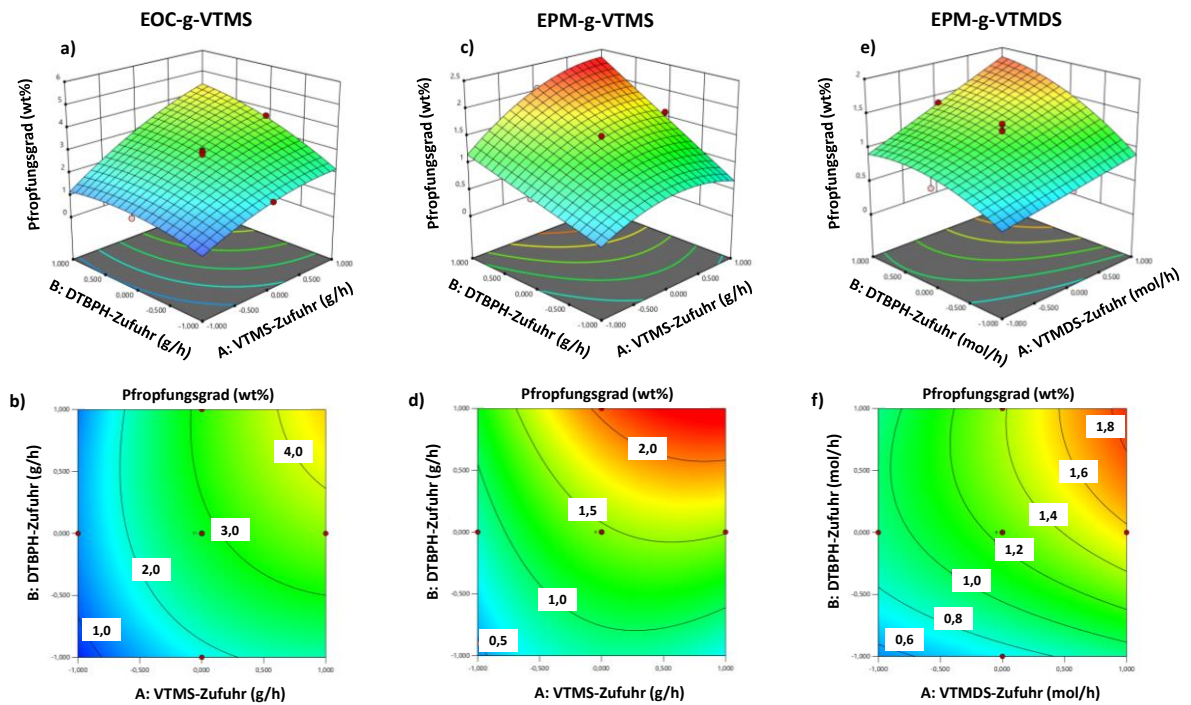


Abbildung 30: Pfpfungsgrad als Funktion der Monomer- und Peroxid-Zufuhr für drei Szenarien: (1) 3D-Response-Surface-Plot (a) und entsprechender Konturlinienplot (b) der reaktiven Extrusion von EOC-g-VTMS mit allen Einstellungen auf mittlerer Zentrierung (CP); (2) 3D-Response-Surface-Plot (c) und entsprechender Konturlinienplot (d) der reaktiven Extrusion von EPM-g-VTMS mit allen Einstellungen auf mittlerer Zentrierung (CP); (3) 3D-Response-Surface-Plot (e) und entsprechender Konturlinienplot (f) der reaktiven Extrusion von EPM-g-VTMDS mit allen Einstellungen auf mittlerer Zentrierung (CP).

3.5.4 Einfluss der Prozessvariablen auf die Pfpfungseffizienz im Konti-Prozess

Um den Pfpfungseffizienzeinfluss im Konti-Prozess zu beschreiben wurde ein Modell mit sieben relevanten Termen erstellt. Hierfür wurden alle Terme mit einem p-Wert kleiner 0,05 genutzt und ein signifikantes Modell ohne signifikanten Lack of Fit erstellt, wie in Tabelle 15 zu sehen ist. Die Güte des Modells wird durch einen R^2 Wert nahe an 1 bestimmt. Mit $R^2 = 0,9772$, $R^2_{\text{adjusted}} = 0,9638$ und $R^2_{\text{predicted}} = 0,9206$ ist das Modell sehr gut und valide.

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pffropfungsreaktion

Tabelle 15: ANOVA und Fit-Statistik zur Response-Surface-Analyse der Pffropfungseffizienz von EPM-g-VTMDS im Konti-Prozess.

Source	Sum of squares	Degree of freedom (df)	Mean square	F-value	p-value
Zielgröße: Pffropfungseffizienz [%]					
Modell	5275,04	7	753,58	73,34	< 0,0001
A-VTMDS-Zufuhr	2108,59	1	2108,59	205,22	< 0,0001
B-DTBPH-Zufuhr	2259,91	1	2259,91	219,94	< 0,0001
C-Temperaturerhöhung	358,92	1	358,92	34,93	< 0,0001
AB	72,24	1	72,24	7,03	0,0211
A ²	177,2	1	177,2	17,25	0,0013
B ²	163,59	1	163,59	15,92	0,0018
C ²	132,17	1	132,17	12,86	0,0037
Residual	123,3	12	10,28	--	--
Lack of Fit	90,43	7	12,92	1,97	0,2372
Pure Error	32,87	5	6,57	--	--
Cor Total	5398,34	19	--	--	--
R²	0,9772		Std. Dev.	3,21	
Adjusted R²	0,9638		Mean	47,83	
Predicted R²	0,9206		C.V. %	6,70	
Adeq Precision	35,0660				

Der lineare Beitrag auf die Pffropfungseffizienz ist von VTMDS-Zufuhr (Faktor A) und DTBPH-Zufuhr (Faktor B) in der gleichen Größenordnung. Die VTMDS-Zufuhr hat hierbei einen negativen Einfluss, also verringert die Pffropfungseffizienz und DTBPH-Zufuhr hat einen positiven Einfluss, also erhöht die Pffropfungseffizienz. Der lineare Beitrag der Temperaturerhöhung (Faktor C) ist auch positiv auf die Pffropfungseffizienz aber 2,5-mal kleiner als der von VTMDS-Zufuhr und DTBPH-Zufuhr. Die Zweifach-Wechselwirkung von VTMDS-Zufuhr und DTBPH-Zufuhr ist die einzige Wechselwirkung und hat einen negativen Einfluss auf die Pffropfungseffizienz. Dieser ist nur halb so groß, wie der lineare Anteil von Temperaturerhöhung und fünf Mal kleiner als der lineare Anteil von VTMDS-Zufuhr und DTBPH-Zufuhr. Alle drei Faktoren, VTMDS-Zufuhr, DTBPH-Zufuhr und Temperaturerhöhung, haben einen nichtlinearen Beitrag, der sich bei allen in einer ähnlichen Größenordnung befindet. Der nichtlineare Beitrag von DTBPH-Zufuhr (B²) und Temperaturerhöhung (C²) haben einen negativen Einfluss auf die Pffropfungseffizienz,

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfpfropfungsreaktion

wohingegen der nichtlineare Beitrag von VTMDS-Zufuhr (A^2) positiv ist. Eine hohe Pfpfropfungseffizienz kann durch eine hohe DTBPH-Zufuhr, eine optimale Temperatur und eine verhältnismäßig niedrige VTMDS-Zufuhr erreicht werden. Veranschaulicht wird dies in:

$$\text{Pfpfropfungseffizienz (\%)} = 51,14 - 14,52 \cdot A + 15,03 \cdot B + 5,99 \cdot C - 3,01 \cdot AB + 8,03 \cdot A^2 - 7,71 \cdot B^2 - 6,93 \cdot C^2$$

Die Untersuchung des Mol-Verhältnisses von Monomer zu Peroxid auf die Pfpfropfungseffizienz ergab keinen Zusammenhang oder Einfluss. Die absoluten Mengenanteile an Monomer und Peroxid überwiegen hierbei. Die tatsächlichen Werte zum Errechnen der Pfpfropfungseffizienz können dabei zu Rate gezogen werden und werden berechnet, wie folgt:

$$\text{Pfpfropfungseffizienz (\%)} = +53,56777 - 423,37234 \cdot A + 6154,19481 \cdot B + 0,992823 \cdot C - 4292,85714 \cdot AB + 802,72727 \cdot A^2 - 157403 \cdot B^2 - 0,017332 \cdot C^2$$

Die Wechselwirkung zwischen VTMDS-Zufuhr und DTBPH-Zufuhr war die einzige Zweifach-Wechselwirkung für die Pfpfropfungseffizienz (Abbildung 31). Sie zeigt einen nichtlinearen Verlauf, der scheinbar parallel verläuft.

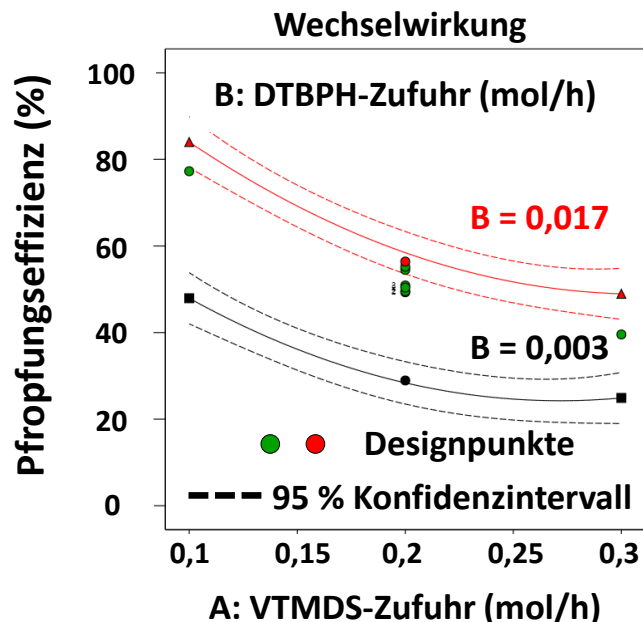


Abbildung 31: Wechselwirkungsdiagramm für die Zweifach-Wechselwirkung (2FIAs) von VTMDS- und DTBPH-Zufuhr (AB) auf die Zielgröße Pfpfropfungseffizienz. Die nicht angezeigten Einstellungen sind jeweils auf der zentrierten (CP) Einstellung. [77]

Die komplexen Einflüsse auf die Pfpfropfungseffizienz mit linearen Beiträgen, Zweifach-Wechselwirkungen und nichtlinearen Beitrag werden in Abbildung 32 verdeutlicht. Die

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfröpfungsreaktion

nichtlinearen Beiträge aller drei Faktoren erschaffen hierbei eine komplexe Fläche, die im 3D-Response-Surface-Plot von Abbildung 32a zu sehen ist. Durch den Konturplot in Abbildung 32b wird dies zweidimensional vereinfacht dargestellt. Da zwar VTMDS-Zufuhr und DTBPH-Zufuhr den höchsten Einfluss haben aber die nichtlinearen Beiträge von allen Faktoren gleichgroß sind, wurde für die Abbildung 32 für alle Einstellungen die zentrierte Einstellung verwendet.

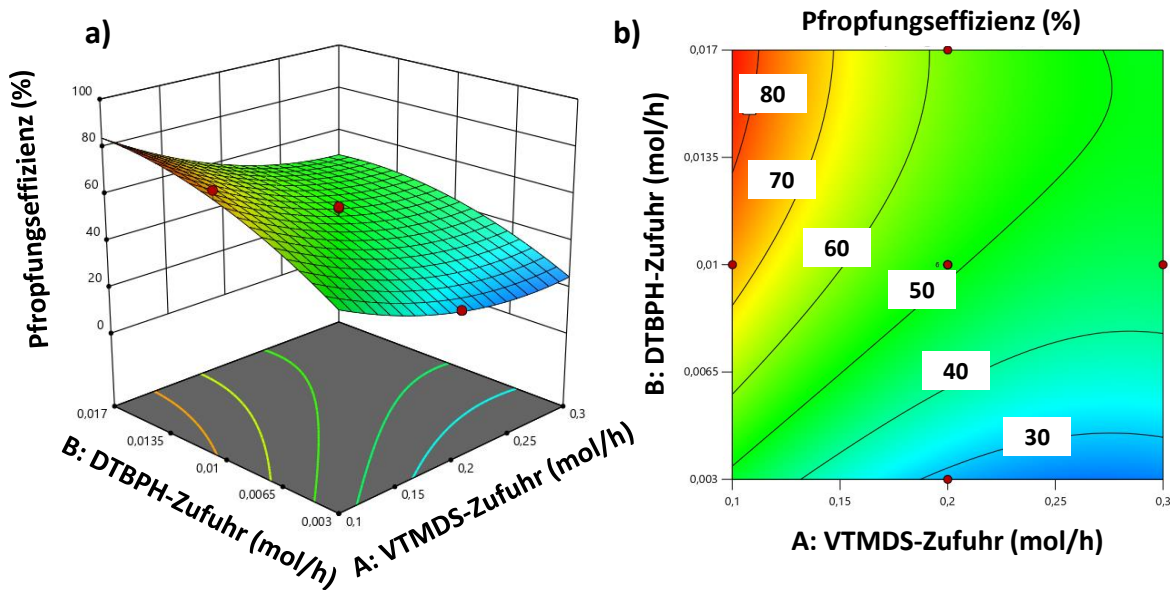


Abbildung 32: a) 3D-Response-Surface-Plot und b) Konturplot für die Zielgröße Pfröpfungseffizienz mit der Korrelation von VTMDS- und DTBPH-Zufuhr und allen anderen Faktoren bei mittleren Faktorstufeneinstellungen. [77]

Die Zielgröße Pfröpfungseffizienz ist von unterschiedlichen reaktiven Extrusionen mit ihren codierten Werten in Tabelle 16 aufgeführt. Wie bei dem Pfröfungsgrad werden auch für die Pfröpfungseffizienz die codierten Werte dieser Ausarbeitung (EPM-g-VTMDS) mit denen von Bäuerle et al. (EPM-g-VTMS) und Ulitczsch et al. (EOC-g-VTMS) verglichen, um ein besseres Verständnis über den Konti-Prozess der Pfröpfungsreaktion zu erlangen. Die Pfröpfungseffizienz für Pfröpfungsreaktionen allgemein kann durch die Bestimmung und den Vergleich der codierten Werte diskutiert werden. Der lineare Einfluss des Peroxids ist bei allen drei Ausarbeitungen mit 17,8 (EPM-g-VTMS), 14,4 (EOC-g-VTMS) und 15,0 (EPM-g-VTMDS) vergleichbar. Betrachtet man den linearen Beitrag der Monomer-Zufuhr, so ist er bei EPM-g-VTMS und EOC-g-VTMS mit -10,0 und -9,6 in der gleichen Größenordnung, doch bei EPM-g-VTMDS 1,5-mal höher. Da das Pfröpfungsmonomer bei EPM-g-VTMS und EOC-g-VTMS dasselbe war aber unterschiedliche zu pfröpfendes Polymer hatten, sollte dieser

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pffropfungsreaktion

Effekt vom Monomer selbst kommen. Schaut man sich den Temperatureinfluss an, so fällt auf, dass er sich von 1,4 (EOC-g-VTMS) auf 2,6 (EPM-g-VTMS) fast verdoppelt und dann bei EPM-g-VTMDS mit 6,0 auch wieder doppelt so hoch ist. Da es bei EPM-g-VTMS ein flüssiges Polymer und bei EOC-g-VTMS ein festes Granulat und zudem einmal EPM (EPM-g-VTMS) und einmal EOC (EOC-g-VTMS) war, ist dieser Effekt darauf zurückzuführen. Bei EPM-g-VTMDS und EPM-g-VTMS war das Polymer-Gerüst mit EPM das gleiche, was den zusätzlichen doppelt so hohen positiven Einfluss auf die Pffropfungseffizienz auf das Pffropfungsmonomer zurückführen lässt. Somit ist VTMDS positiv für eine höhere Pffropfungseffizienz als VTMS. [46,47]

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pffropfungsreaktion

Tabelle 16: Vergleich der codierten Werte für unterschiedliche reaktive Extrusionen Response-Surface-Modell in Hinblick auf die Zielgröße Pffropfungseffizienz. EOC-g-VTMS mit einer Chemikalienzufuhr in g/h. EPM-g-VTMS mit einer Chemikalienzufuhr in g/h. EPM-g-VTMDS mit einer Chemikalienzufuhr in mol/h. Mit Angabe der unterschiedlichen Temperaturbereichen.

Codierte Werte für die Pffropfungseffizienz	EOC-g-VTMS		EPM-g-VTMS		EPM-g-VTMDS	
	63,8		33,0		51,1	
Monomer	-9,6	A	-10,0	A	-14,5	A
Peroxid	14,4	B	17,8	B	15,0	B
Temperatur	1,4	D	2,6	C	6,0	C
	1,9	C	-5,9	AB	-3,0	AB
	1,5	AD	4,0	A ²	8,0	A ²
	-9,9	B ²	-5,1	B ²	-7,7	B ²
			-6,1	C ²	-6,9	C ²
	A-VTMS-Zufuhr		A-VTMS-Zufuhr		A-VTMDS-Zufuhr	
	B-DTBPH-Zufuhr		B-Peroxid-Zufuhr		B-DTBPH-Zufuhr	
	D-Temperaturerhöhung		C-Temperaturerhöhung		C-Temperaturerhöhung	
	C-EOC-Zufuhr					
Temperaturbereich	100 – 220 °C		80 – 220 °C		80 – 220 °C	

Der 3D-Response-Surface-Plot und entsprechender Konturlinienplot mit zentrierten Einstellungen aller drei Extrusionen ist in Abbildung 33 dargestellt. Die Pffropfungseffizienzen werden im Verhältnis zu den codierten Pffropfungsmonomer-Zufuhren und Peroxid-Zufuhren veranschaulicht. Die Pffropfungseffizienzen waren bei allen Untersuchungen unterschiedlich, was auf die eingesetzten Chemikalien und Prozessparameter zurückzuführen ist. Die Pffropfungseffizienz von EOC-g-VTMS ist 11,95 – 85,82 %, wobei einige Werte über 100 % lagen. Werte größer als 100 % resultierten aus Verschleppungen der vorangegangenen Versuchsreihen. Diese Experimente wurden bei der weiteren Analyse des Datensatzes nicht

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfpfungsreaktion

berücksichtigt. Die weiteren Pfpfungs-effizienzen sind bei EPM-g-VTMS 4,24 – 62,77 % und EPM-g-VTMDS 16,14 – 85,03 %. Die Zweifach-Wechselwirkung von Monomer-Zufuhr und Peroxid-Zufuhr (AB), die EPM-g-VTMS und EPM-g-VTMDS haben aber EOC-g-VTMS nicht hat, lässt sich auf das Polymer-Gerüst zurückführen. Das flüssige Polymer EPM unterstützt diese Wechselwirkung, welche in Abbildung 33c und Abbildung 33e gut zu sehen ist. Die EPM basierten Polymere haben auch nichtlineare Beiträge für Monomer-Zufuhr (A^2), Peroxid-Zufuhr (B^2) und Temperaturerhöhung (C^2). EOC-g-VTMS hat nur bei der Peroxid-Zufuhr (B^2) einen nichtlinearen Beitrag, den man in Abbildung 33a gut erkennen kann.

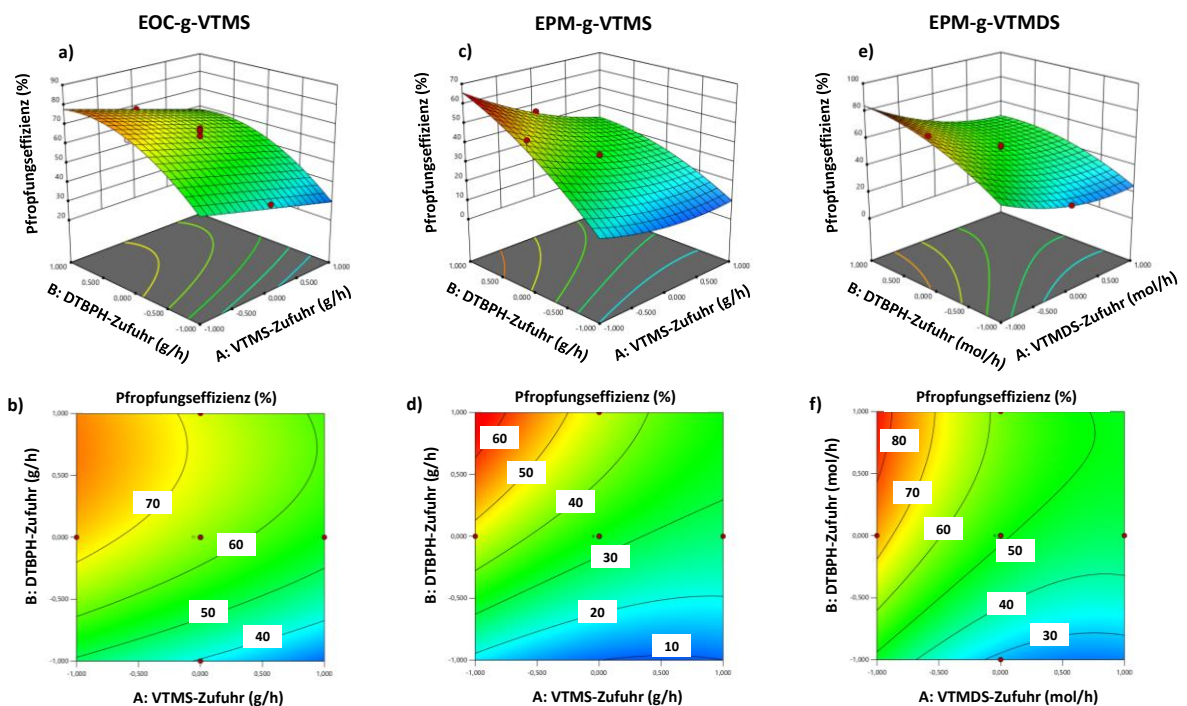


Abbildung 33: Pfpfungsgrad als Funktion der Monomer- und Peroxid-Zufuhr für drei Szenarien: (1) 3D-Response-Surface-Plot (a) und entsprechender Konturlinienplot (b) der reaktiven Extrusion von EOC-g-VTMS mit allen Einstellungen auf mittlerer Zentrierung (CP); (2) 3D-Response-Surface-Plot (c) und entsprechender Konturlinienplot (d) der reaktiven Extrusion von EPM-g-VTMS mit allen Einstellungen auf mittlerer Zentrierung (CP); (3) 3D-Response-Surface-Plot (e) und entsprechender Konturlinienplot (f) der reaktiven Extrusion von EPM-g-VTMDS mit allen Einstellungen auf mittlerer Zentrierung (CP).

3.5.5 Einfluss der Prozessvariablen auf die Molalität im Konti-Prozess

Die Molalität im Konti-Prozess wurde durch ein Modell mit sechs relevanten Termen beschrieben. Hierfür wurden alle Terme mit einem p-Wert kleiner 0,05 genutzt und ein signifikantes Modell ohne signifikanten Lack of Fit erstellt, wie in Tabelle 17 zu sehen ist. Die Güte des Modells wird durch einen R^2 Wert nahe an 1 bestimmt. Mit $R^2 = 0,9613$, $R^2_{\text{adjusted}} = 0,9434$ und $R^2_{\text{predicted}} = 0,8984$ ist das Modell sehr gut und valide.

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfröpfungsreaktion

Tabelle 17: Varianzanalyse (ANOVA) der Molalität für die Pfröpfungsreaktion von EPM-g-VTMDS im Konti-Prozess.

Source	Sum of squares	Degree of freedom (df)	Mean square	F-value	p-value
Zielgröße: Molalität [mmol H/g]					
Modell	0,0121	6	0,002	53,78	< 0,0001
A-VTMDS-Zufuhr	0,004	1	0,004	106,39	< 0,0001
B-DTBPH-Zufuhr	0,0044	1	0,0044	117,3	< 0,0001
C-Temperaturerhöhung	0,0006	1	0,0006	17,02	0,0012
AB	0,0008	1	0,0008	21,28	0,0005
B ²	0,0007	1	0,0007	17,59	0,0011
C ²	0,0003	1	0,0003	7,48	0,017
Residual	0,0005	13	0	--	--
Lack of Fit	0,0004	8	0,0001	3,04	0,118
Pure Error	0,0001	5	0	--	--
Cor Total	0,0126	19	--	--	--
R²	0,9613		Std. Dev.	0,0061	
Adjusted R²	0,9434		Mean	0,0670	
Predicted R²	0,8984		C.V. %	9,15	
Adeq Precision	27,0160				

Die Einflüsse der Faktoren auf die Molalität ist vergleichbar mit der des Pfröpfungsgrades. Das kommt aufgrund der Berechnung der Molalität, die zwar die molare Masse in Bezug nimmt, die aber bei Wasserstoff mit fast 1 g/mol schwach gewichtet wird. Alle drei linearen Beiträge von VTMDS-Zufuhr (Faktor A), DTBPH-Zufuhr (Faktor B) und Temperaturerhöhung (Faktor C) haben einen positiven Einfluss auf die Höhe der Molalität. Der lineare Beitrag von VTMDS-Zufuhr und DTBPH-Zufuhr ist 2,5-mal höher als der der Temperaturerhöhung, so wie bei dem Pfröpfungsgrad. Die einzige Zweifach-Wechselwirkung ist die zwischen der VTMDS-Zufuhr und DTBPH-Zufuhr. Der Beitrag hat einen positiven Einfluss auf eine hohe Molalität und ist in der gleichen Größenordnung wie der lineare Beitrag, der Temperaturerhöhung. Die nichtlinearen Beiträge von DTBPH-Zufuhr (B²) und Temperaturerhöhung (C²) sind die einzig nichtlinearen Beiträge für die Molalität und haben einen negativen Einfluss auf diese. Der DTBPH-Zufuhr-Beitrag (B²) ist hierbei 1,5-mal höher als der Beitrag der Temperaturerhöhung (C²). Hieraus lässt sich ableiten, dass für eine hohe VTMDS-Zufuhr, mit hoher DTBPH-Zufuhr und hoher Temperaturerhöhung den positivsten Einfluss auf eine hohe Molalität haben. Für eine

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfpfungsreaktion

möglichst hohe Molalität hat die VTMDS-Zufuhr den höchsten Einfluss. Diese Zusammenhänge sind in der Formel der codierten Werte beschrieben, wie folgt:

$$\text{Molalität (mmol H/g)} = 0,0789 + 0,0200 \cdot A + 0,0210 \cdot B + 0,0080 \cdot C + 0,0100 \cdot AB - 0,0144 \cdot B^2 - 0,0094 \cdot C^2$$

Die Formel mit uncodierten, tatsächlichen Werten, um die Molalität zu errechnen, lautet:

$$\text{Molalität (mmol H/g)} = -0,009265 + 0,057143 \cdot A + 6,01020 \cdot B + 0,001337 \cdot C + 14,28571 \cdot AB - 293,36735 \cdot B^2 - 0,000023 \cdot C^2$$

Die einzige Wechselwirkung für die Molalität ist die Zweifach-Wechselwirkung der VTMDS-Zufuhr und DTBPH-Zufuhr (AB), zu sehen in Abbildung 34. Die Wechselwirkung hat den gleichen Verlauf wie die Wechselwirkung des Pfpfungsgrades, nur ist das Konfidenzintervall aufgrund des Modells betragsmäßig größer.

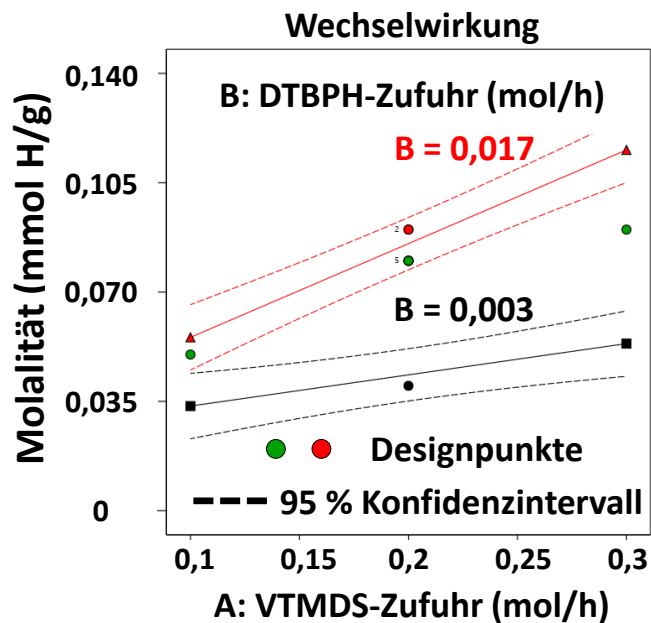


Abbildung 34: Wechselwirkungsdiagramm für die Zweifach-Wechselwirkung (2FIAs) von VTMDS- und DTBPH-Zufuhr (AB) auf die Zielgröße Molalität. Die nicht angezeigten Einstellungen sind jeweils auf der zentrierten (CP) Einstellung.

Die Einflüsse der VTMDS-Zufuhr und DTBPH-Zufuhr auf die Molalität sind in Abbildung 35 als 3D-Response-Surface-Plot und Konturlinienplot dargestellt. Abbildung 35a–b zeigt alle Einstellungen auf dem maximalen Wert, Abbildung 35c–d alle Werte auf der niedrigsten Einstellung. Diese Abbildung verdeutlicht den Einfluss aller Faktoren, der linearen Terme (A,

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfropfungsreaktion

B und C), der Zweifach-Wechselwirkung (AB) und der nichtlinearen Beiträge (B^2 und C^2) des Modells für die Molalität im Konti-Prozess.

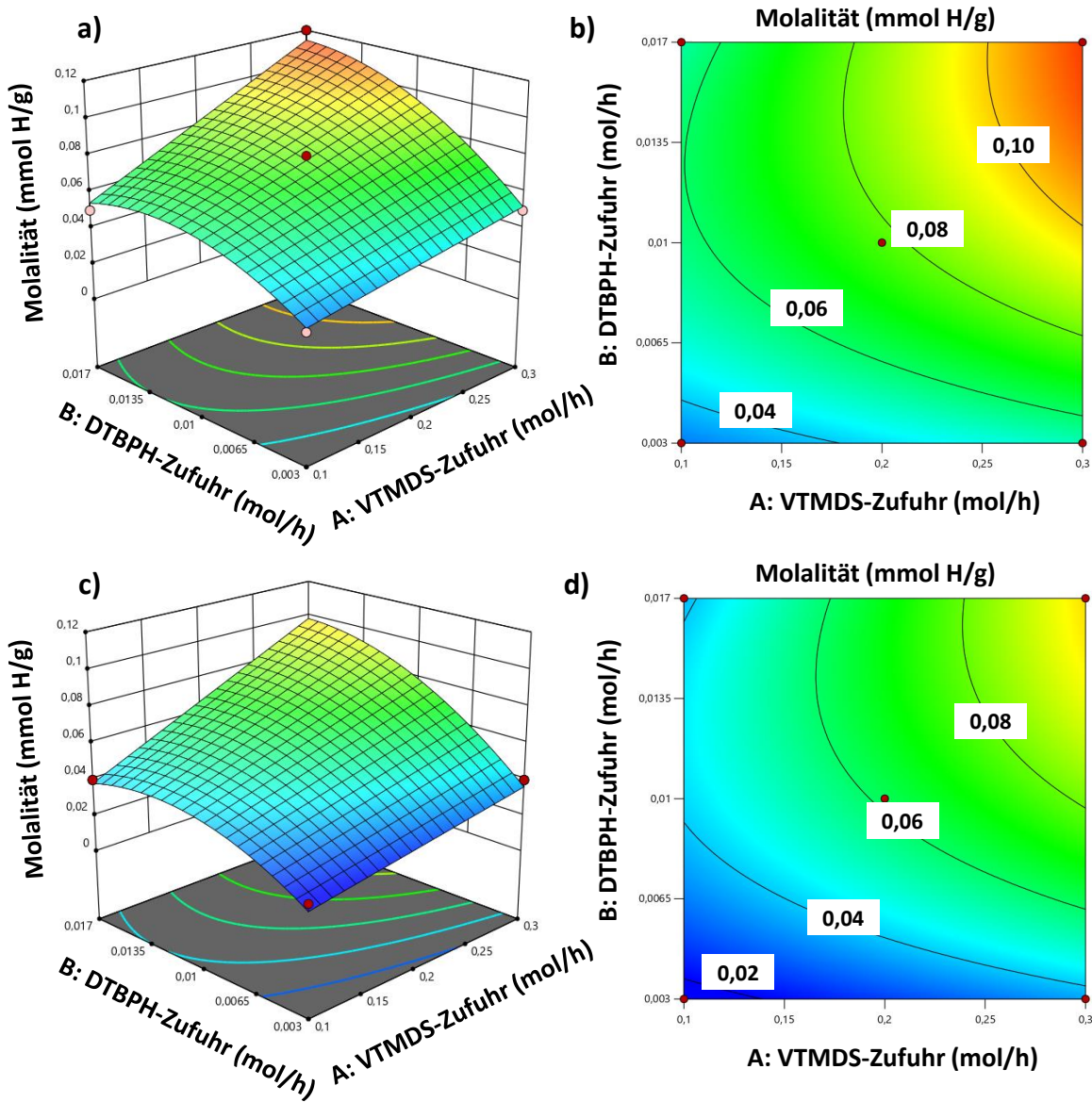


Abbildung 35: Molalität als Funktion der VTMDs- und DTBPH-Zufuhr für zwei Szenarien: (1) 3D-Response-Surface-Plot (a) und entsprechender Konturlinienplot (b) einer hohen Einstellung der Temperaturerhöhung und (2) 3D-Response-Surface-Plot (c) und entsprechender Konturlinienplot (d) einer niedrigen Einstellung der Temperaturerhöhung.

3.5.6 Prozessfenster und Modellvalidierung für die Pfropfreaktion beim reaktiven Extrudieren

Alle Modelle sind sehr gut und eignen sich dadurch für ein Optimierungsmodell. Die Modelle für die Molalität und die Pfropfungseffizienz konnten somit genutzt werden, um ein stabiles

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfropfungsreaktion

Prozessfenster zu schaffen. Für spätere Vernetzungsuntersuchungen wurde eine Molalität von 0,1 mmol Hydrid/g angestrebt. In Abbildung 36 ist der Overlay-Plot für das Prozessfenster mit einer Molalität von 0,095 – 0,104 mmol H/g und einer Pfropfungseffizienz von über 50% zu sehen. Dies zeigt somit den Herstellungsbereich, um EPM-g-VTMS mit einer Molalität von 0,10 mmol H/g effizient herzustellen. Die Darstellung zeigt hierbei die CP Einstellung der Temperaturerhöhung, was einem Temperaturbereich von 100 – 200 °C entspricht. Bei höheren Temperaturen wären höhere Pfropfungsgrade leichter zu erreichen, doch eine Übersteuerung und damit ein zu hoher Pfropfungsgrad wäre möglich.

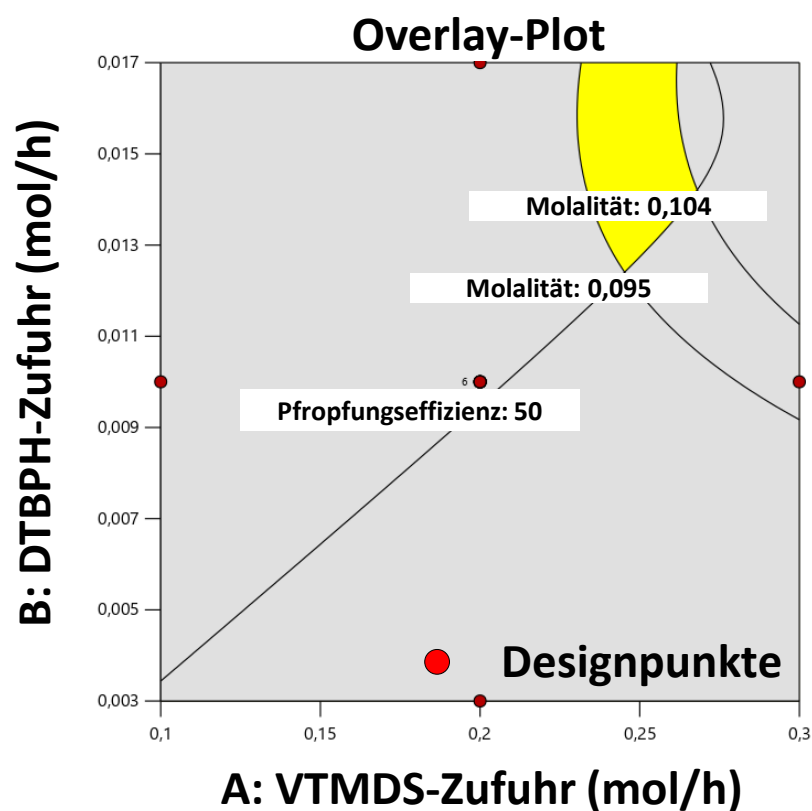


Abbildung 36: Overlay-Plot für das Prozessfenster von 0,095 – 0,104 mmol H/g Molalität und einer Pfropfungseffizienz von >50 % mit der Korrelation von VTMS-Feed und DTBPH-Feed und allen anderen Faktoren bei mittleren Faktoreinstellungen.

Die Prozessoptimierung und gleichzeitig der Validierungsversuch für die Modelle ist in Abbildung 37 zu sehen. Hierbei ist das Hauptziel eine Molalität von 0,10 mmol Hydrid/g. Die Pfropfungseffizienz soll maximal sein und wird mit 52 % vorhergesagt. Die Temperaturerhöhung gegenüber der Grundeinstellung beträgt 20 K, was einen Temperaturbereich von 100 – 200 °C bedeutet. Die VTMS-Zufuhr muss auf 0,246 mol/h und die DTBPH-Zufuhr auf 0,0166 mol/h eingestellt werden.

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfpfungsreaktion

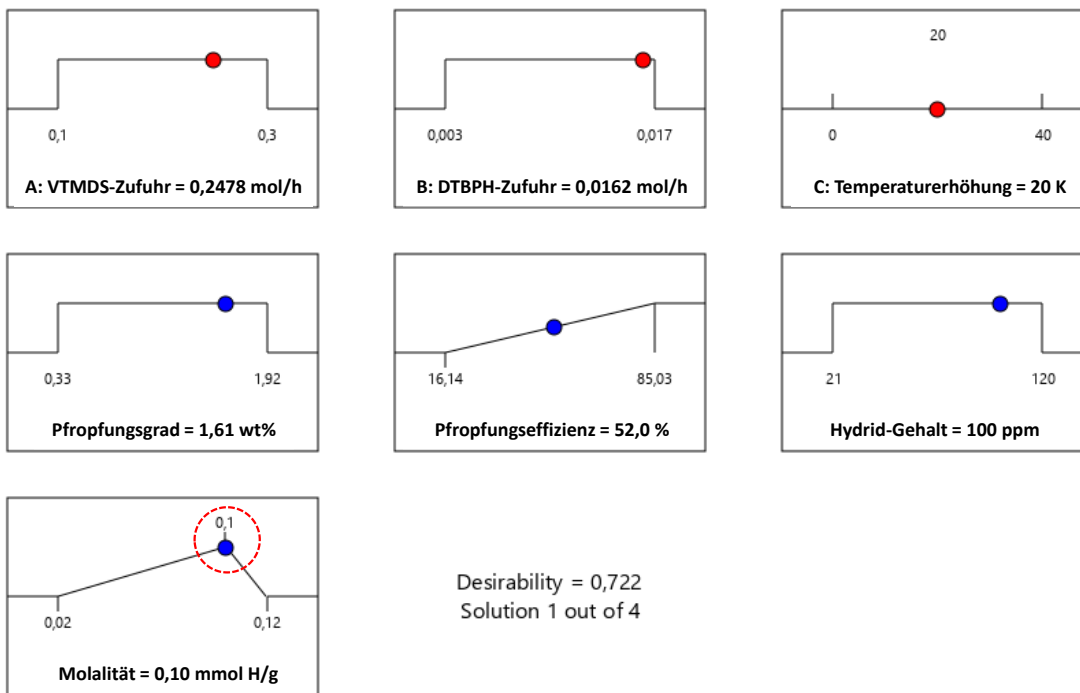


Abbildung 37: Prozessoptimierung für eine Molalität von 0,1 mmol H/g und hoher Pfpfungs-effizienz.

Der Validierungsversuch war erfolgreich, es konnte ein EPM-g-VTMDs mit einer Molalität von 0,10 mmol Hydrid/g hergestellt werden. Die Pfpfungs-effizienz lag mit 53,17 % auch im Zielbereich, was zeigt, dass beide Modelle valide sind. Der Pfpfungsgrad lag bei 1,64 wt% und der Hydrid-Gehalt bei 102 ppm. Das EPM-g-VTMDs konnte für die Vernetzungsversuche genutzt werden.

3.6 Einflüsse auf die Pfpfungsreaktion bei Batch- und Konti-Prozessen

Ein tiefergehender Blick auf die Pfpfungsreaktion kann durch Betrachtung und Vergleich von Batch und Konti-Prozessen erworben werden. Die Mengen an Chemikalien waren bei der Batch-Reaktion in phr und bei den Konti-Prozessen in g/h oder mol/h. Die Chemikalien wurden alle am Anfang der Reaktion auf einmal hineingegeben aber im Batch-Prozess händisch und im Konti-Prozess über Perfusor-Spritzenpumpen. Das Peroxid als Initiator war bei allen Prozessen DTBPH. Die vinylhaltigen Pfpfungsmonomere waren unterschiedlich. Zum einen wurde VTMS mit Methoxy-Gruppen und zum anderen VTMDs mit einer Hydrid-Gruppe verwendet. Die Temperaturbereiche waren auch unterschiedlich. Im Batch-Prozess wurde im Bereich von 150 – 180 °C untersucht und bei den Konti-Prozessen von 80 – 220 °C. Der Stellfaktor Temperatur war im Batch-Prozess die Temperatur in °C, die während der gesamten Reaktion

gleich gehalten wurde. Im Konti-Prozess war der der Stellfaktor Temperatur in K, da er eine Temperaturdifferenz angab, zudem stieg die Temperatur durch Temperaturzonen von Anfang zu Ende der Reaktion hin an. Die Reaktionszeit im Konti-Prozess war durch die Extruderbeladung und die Zufuhr der Polymere und Chemikalien begrenzt. Nach einer Einschwingphase wurde konstant fertig gepfropftes Polymer hergestellt. Die Verweilzeit betrug dabei unter 3 min (150 s [46]). Im Batch-Prozess war die Reaktionszeit eine Stellgröße, deren Einfluss man betrachten konnte und lag zwischen 10 und 60 min. In den folgenden Kapiteln werden die Pfpfungsgrade und Pfpfungseffizienten aller vorher aufgeführten Pfpfungsreaktionen verglichen. Eine Betrachtung des Einflusses auf die Molalität wurde nur mit dem EPM-g-VTMDs durchgeführt, da nur dieses die relevanten Hydrid-Gruppen enthält und die Molalitäten bei den anderen VTMS-Polymeren nicht in Betracht gezogen wurden.

3.6.1 Einflüsse auf den Pfpfungsgrad bei Batch- und Konti-Prozessen

Die codierten Werte zur Bestimmung des Pfpfungsgrades aus den vorangegangenen Kapiteln und die Perturbation-Diagramme (siehe Abbildung 38) wurden genutzt, um die Einflüsse auf den Pfpfungsgrad bestmöglich diskutieren zu können. Für beide Prozesse in Hinblick auf den Pfpfungsgrad gilt: Alle Modelle haben einen positiven linearen Beitrag für die Haupteffekte von Pfpfungsmonomer, Peroxid und Temperatur. Alle Modelle enthalten unterschiedliche nichtlineare Beiträge. Im Perturbations-Diagramm sind alle quadratischen Effekte gut zu sehen, jedes Modell enthält mindestens einen quadratischen Einfluss. Alle Modelle enthalten die AB Wechselwirkungen zwischen Monomer und Peroxid. Unabhängig vom Herstellungsprozess sind dies die wichtigsten Faktoren für die Pfpfungsreaktion im Hinblick auf den Pfpfungsgrad. Der Temperatureinfluss ist bei den Konti-Prozessen mit ca. 0,1 nur halb so groß, wie bei dem Batch-Prozess mit 0,2. Der Faktor Reaktionszeit, der nur bei dem Batch-Prozess betrachtet werden konnte, hat mit fast 0,4 einen doppelt so hohen Einfluss als die Temperatur im selbigen Prozess. Für den Batch-Prozess ist der einzige quadratische Beitrag von der Reaktionszeit. Auch hat sie mit allen Faktoren außer der Temperatur eine Wechselwirkung im Batch-Prozess.

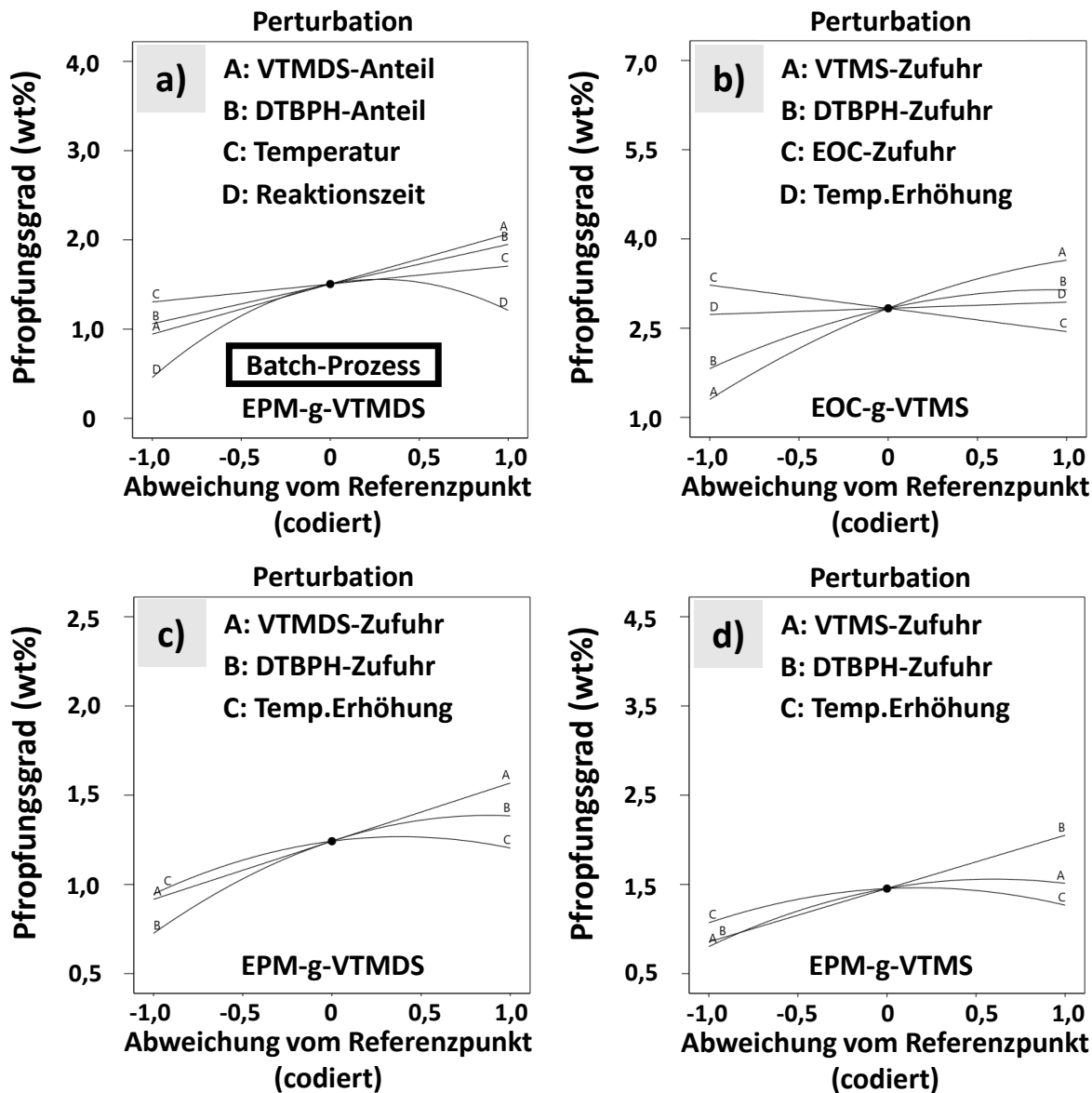


Abbildung 38: Pfpfungsgrad als Perturbation-Diagramm von (a) dem Batch-Prozess von EPM-g-VTMDS, (b) Extrusion von EOC-g-VTMS, (c) Conti-Prozess von EPM-g-VTMDS und (d) Extrusion von EPM-g-VTMS. Mit allen Einstellungen auf mittlerer Zentrierung (CP).

3.6.2 Einflüsse auf die Pfpfungseffizienz bei Batch- und Conti-Prozessen

Der Pfpfungseffizienzeinfluss für beide Prozesse wird mittels der codierten Werte der vorangegangenen Kapitel und der Perturbation-Diagramme in Abbildung 39 betrachtet. Für die Prozesse in Hinblick auf die Pfpfungseffizienz gilt: Die Haupteffekte des Peroxids und der Temperatur haben einen positiven linearen Beitrag und der Haupteffekt des Pfpfungsmonomers einen negativen linearen Beitrag für alle Modelle. Der Haupteffekt der Temperatur ist bei EPM-g-VTMDS im Batch- und Conti-Prozess vergleichbar. Alle Modelle mit EPM haben eine Wechselwirkung AB von Monomer und Peroxid. Alle Modelle haben

einen nichtlinearen Beitrag, was im Perturbation-Diagramm gut ersichtlich ist. Nur im Konti-Prozess hat das Peroxid einen negativen nichtlinearen Beitrag. Im Batch-Prozess ist der einzige nichtlineare Beitrag von der Reaktionszeit, doch dieser ist auch negativ.

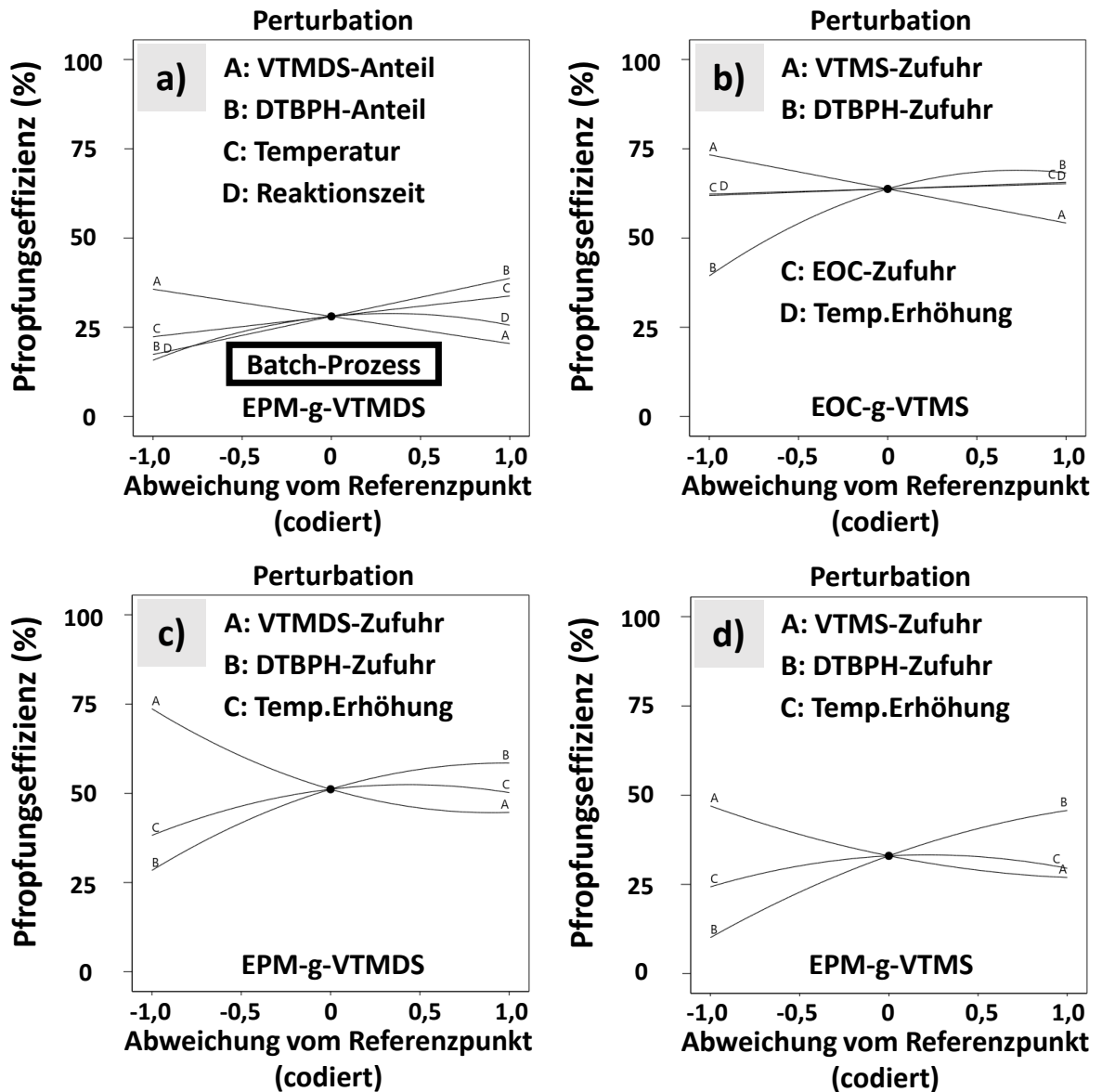


Abbildung 39: Pfröpfungseffizienz als Perturbation-Diagramm von (a) dem Batch-Prozess von EPM-g-VTMS, (b) Extrusion von EOC-g-VTMS, (c) Konti-Prozess von EPM-g-VTMS und (d) Extrusion von EPM-g-VTMS. Mit allen Einstellungen auf mittlerer Zentrierung (CP).

3.6.3 Einflüsse auf die Molalität bei Batch- und Konti-Prozessen

Die Molalität hat eine andere Größenordnung als der Pfröpfungsgrad und ist für die Additionsvernetzungen die wichtigste Kenngröße. Im Konti- und Batch-Prozess wurde der Einfluss auf die Molalität nur mit dem gleichen Pfröpfungsmonomer (VTMS) direkt an dem

EPM-g-VTMDS verglichen, da diese die gleiche funktionelle Gruppe, ein Hydrid, haben. Die codierten Werte für den Batch- und Konti-Prozess von EPM-g-VTMDS sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Die Hauptfaktoren Monomer, Peroxid und Temperatur werden direkt miteinander verglichen. Der lineare Beitrag des Monomers im Batch-Prozess ist mit 0,036 fast doppelt so hoch im Vergleich zum Konti-Prozess mit 0,020. Das Peroxid hat im Batch-Prozess einen geringfügig höheren linearen Beitrag. Die Temperatur hat im Batch-Prozess einen sehr gering höheren linearen Beitrag als im Konti-Prozess und ist daher vergleichbar hoch. Beide Prozesse weisen die Wechselwirkung AB zwischen Monomer und Peroxid auf aber im Batch-Prozess ist die Wechselwirkung fast doppelt so hoch. Die Reaktionszeit liegt im Batch-Prozess bei 10 – 60 min und im Konti-Prozess bei ca. 3 min. Im Batch-Prozess hat die Reaktionszeit einen quadratischen Beitrag und mehrere Wechselwirkungen. Dieser Einfluss konnte im Konti-Prozess nicht untersucht werden, da in diesem die Verweilzeit immer in der gleichen Größenordnung war. Das Peroxid hat einen negativen quadratischen Beitrag auf die Molalität, doch ist der negative Beitrag im Batch-Prozess höher. Im Konti-Prozess hat die Temperatur auch einen quadratischen Beitrag, den sie im Batch-Prozess nicht hat. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass der Effekt im Batch-Prozess von der Reaktionszeit überlagert wird. Der Batch-Prozess ist besser für höhere Molalitäten.

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfpfungsreaktion

Tabelle 18: Vergleich der codierten Werte für Batch-Prozess und Konti-Prozess von EPM-g-VTMDS Response-Surface-Modell in Hinblick auf die Zielgröße Molalität. Batch-Prozess mit einer Chemikalienzufuhr in phr. Konti-Prozess mit einer Chemikalienzufuhr in g/h. Mit Angabe der unterschiedlichen Temperaturbereichen.

Codierte Werte für die Molalität	Batch-Prozess		Konti-Prozess	
	0,099		0,079	
Monomer	0,036	A	0,020	A
Peroxid	0,028	B	0,021	B
Temperatur	0,012	C	0,008	C
	0,023	D	0,010	AB
	0,018	AB	-0,014	B ²
	0,023	AD	-0,009	C ²
	0,013	BD		
	-0,023	B ²		
	-0,028	D ²		
	A-VTMDS-Anteil		A-VTMS-Zufuhr	
	B-DTBPH-Anteil		B-Peroxid-Zufuhr	
	C-Temperatur		C-Temperaturerhöhung	
	D-Reaktionszeit			
Temperaturbereich	150 – 180 °C		80 – 220 °C	

In Abbildung 40 sind die Perturbation-Diagramme, 3D-Response-Surface-Plots und Konturlinienplots für den Batch- und Konti-Prozess der Molalität von EPM-g-VTMDS dargestellt. Alle Faktoren sind hierbei auf die mittlere Zentrierung eingestellt. Dargestellt wird der Bereich von 0 – 0,20 mmol H/g. Im Batch-Prozess konnten Molalitäten von bis zu 0,20 mmol H/g und im Konti-Prozess von bis zu 0,12 mmol H/g realisiert werden. Alle Schaubilder sind codiert mit -1 bis +1 dargestellt. Die Perturbation-Diagramme (Abbildung 40a und Abbildung 40d) sind bestens geeignet, um die linearen und quadratischen Effekte auf einen Blick bewerten zu können. Für beide Prozesse ist das Monomer für hohe Molalitäten am wichtigsten, was durch den linearen Beitrag des Faktors Monomer als höchster Wert im

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfpfungsreaktion

Diagramm veranschaulicht wird. Beide Prozesse zeigen eine Wechselwirkung von Monomer zu Peroxid, weswegen beide für die Darstellung der 3D-Response-Surface-Plots und Konturlinienplots herangezogen wurden. Ohne Wechselwirkung wäre der Verlauf und die Steigung gleich. Durch die Wechselwirkung sieht man, dass die Kurve und Gerade zu höheren Einstellungen hin stärker ansteigen (siehe Abbildung 40b und Abbildung 40e). Auch wäre ohne Wechselwirkung der Verlauf der Konturlinien parallel und nicht wie in Abbildung 40c und Abbildung 40f.

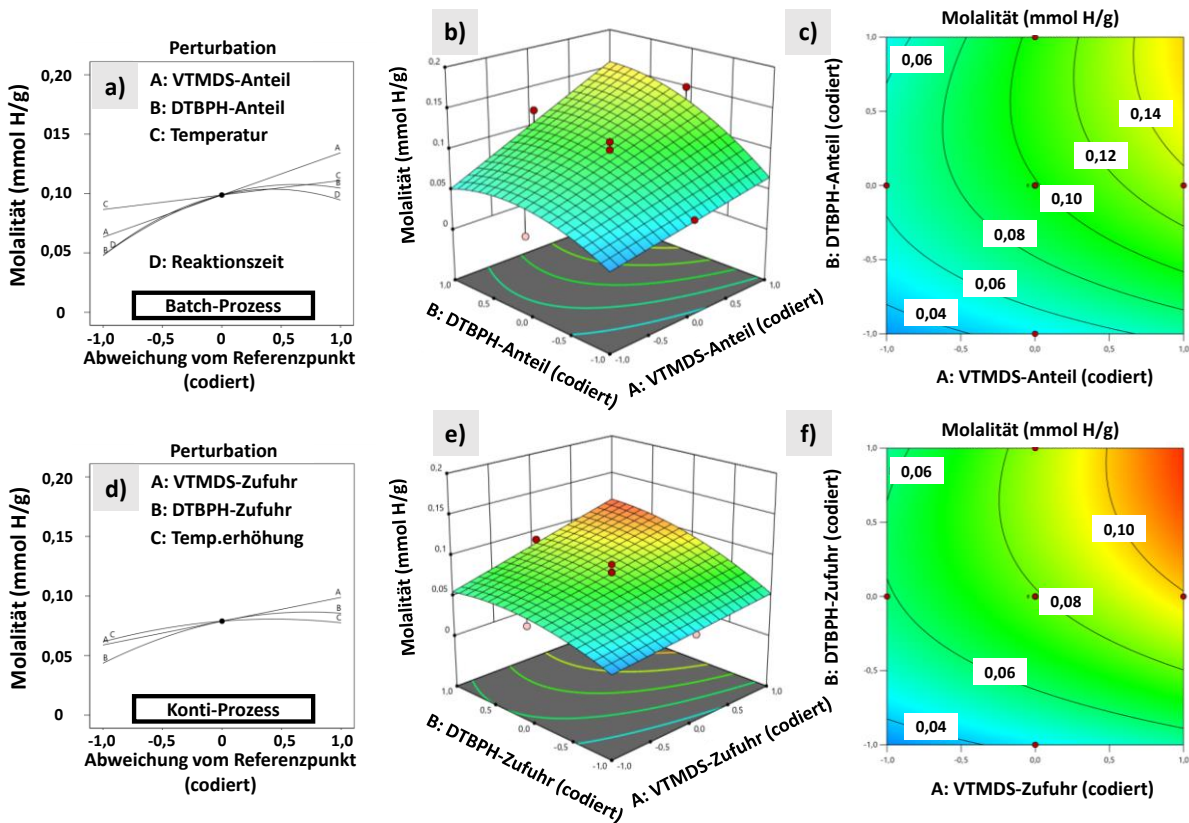


Abbildung 40: Die Molalität von EPM-g-VTMDS als Perturbation-Diagramm von (a) Batch-Prozess und (d) Conti-Prozess mit allen Faktoren. Molalität als Funktion von Monomer- und Peroxid-Anteil/Zufuhr als 3D-Response-Surface-Plot von (b) Batch-Prozess und (e) Conti-Prozess, als auch Konturlinienplot von (c) Batch-Prozess und (f) Conti-Prozess. Mit allen Einstellungen auf mittlerer Zentrierung (CP).

3.7 Prozessanalytik mittels Inline-Raman und Multivariater Datenanalyse bei der reaktiven Extrusion

Die Inline-Raman-Spektroskopie wurde mit einer multivariaten Datenanalyse zur Prozesscharakterisierung kombiniert, um den Anteil der VTMDS-Zufuhr zu bestimmen und den Pfpfungsgrad des EPM-g-VTMDS vorherzusagen.

Für den statistischen Versuchsplan mit dem Schwerpunkt auf die Einflussgrößen der reaktiven Extrusion wurden insgesamt 20 Versuche mit unterschiedlichen Parametern gefahren. Für die multivariaten Modelle wurden darüber hinaus Versuche mit weiteren Einstellungen durchgeführt. Während der Versuche wurden kontinuierlich inline hunderte Raman-Spektren generiert, um den gesamten Prozess zu überwachen.

Für die multivariaten Modelle musste aufgrund der Datenmenge von rund 2000 Spektren und der Inhomogenität der Spektren eine Datenvorauswahl getroffen werden. Bei bestimmten Prozesseinstellungen kam es zur Blasenbildung an der Raman-Sonde. Diese Blasen können durch das verdampfte Monomer und/oder Peroxid oder dessen Abbauprodukte bei hohen Temperaturen entstehen. Starke Prozessschwankungen durch den Wechsel der DoE-Einstellungen sorgten ebenfalls für eine hohe Inhomogenität der Spektren. Bei einem normalen Prozess ohne diese Extremeinstellungen, wären die Spektren homogener durch gleichbleibende Zufuhr bzw. Konzentration der Chemikalien. Es wurden nur Spektren des stabilen Prozesses der einzelnen Versuche verwendet und nicht von der anfänglichen Einschwingphase.

Um die eingesetzte VTMDS-Zufuhr zu kategorisieren, wurde die Hauptkomponentenanalyse (PCA) mit 188 Spektren von 19 Versuchen verwendet. Für die PLS-R wurden die Spektren von 17 Versuchen für das Kalibriermodell verwendet. Jeweils ein Versuch von einem niedrigen und einem hohen Pfpfungsgrad wurden für die externe Validierung genutzt. Die Details zu den jeweiligen Versuchen und Modellen können in Tabelle 19 entnommen werden.

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfropfungsreaktion

Tabelle 19: MVA-Datensatz für den reaktiven Extrusionsprozess mit Inline-Raman-Spektroskopie. PCA-Datensatz für VTMDS-Zufuhr und PLS-R-Datensatz für Inline-Pfropfungsgradbestimmung.

Datensatz	PCA	PLS-R
	VTMDS in mol/h	Pfropfungsgrad in wt%
1	0,1	0,67
2	0,5	1,43
3	0,3	1,35
4	0,1	0,76
5	0,1	0,46
6	0,1	0,84
7	0,3	1,36
8	0,3	1,22
9	0,3	1,39*
10	0,5	1,52
11	0,3	0,72*
12	0,3	1,22
13	0,3	1,26
14	0,3	0,93
15	0,1	0,33
16	0,3	1,25
17	0,3	1,26
18	0,5	0,83
19	0,5	1,92

*Nicht für PLS-R-Kalibrierungsmodell verwendet nur für PLS-R-Validierung

Alle 188 ausgewählten Raman-Spektren wurden für die Modelle mittels der 1. Ableitung nach Savitzky-Golay (Polynom 2. Ordnung über 21 Stützstellen) vorverarbeitet und sind in Abbildung 41a ohne und in Abbildung 41b mit Vorverarbeitung dargestellt. Durch die Ableitung wurde eine Korrektur der Basislinie erreicht. Die Schwankungen in der Basislinie können durch Prozessschwankungen hervorgerufen werden. Eine Ableitung verstärkt die spektrale Auflösung, überlagerte Banden werden dadurch betont und deutlicher erkennbar, wie in Abbildung 41b der Bereich von $1400 - 1300 \text{ cm}^{-1}$. Durch das Ableiten verlieren die Spektren ihre spektrale Form, was die Interpretation in der nachfolgenden PCA und PLS-R erschwert und zu beachten ist.

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pffropfungsreaktion

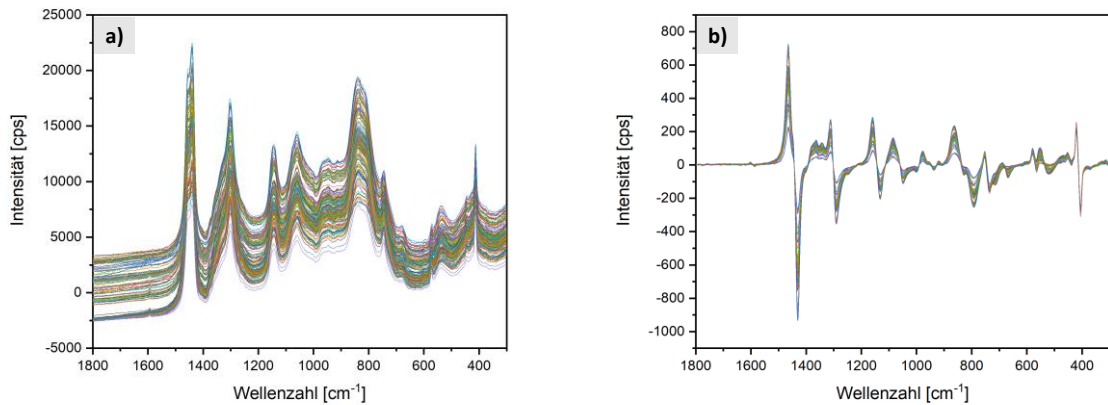


Abbildung 41: Raman-Spektren für den reaktiven Extrusionsprozess a) Spektren ohne Vorverarbeitung und b) mit spektraler Vorverarbeitung durch die glättende 1. Ableitung nach Savitzky-Golay (Polynom 2. Ordnung über 21 Stützstellen). [77]

In den Inline-Raman-Spektren sind überlagerte Informationen des gesamten Prozesses enthalten. Die Inline-Prozessspektren bestehen nicht nur aus einer Mischung der eingesetzten Chemikalien in Reinform, sie können auch Informationen von Zersetzungsprodukten, Nebenprodukten, Reaktionsprodukt und den Einfluss von sämtlichen Prozessschwankungen enthalten. Um die Edukte EPM und VTMDS von dem Produkt EPM-g-VTMDS unterscheiden zu können, wurden von diesen Chemikalien Offline-Raman-Spektren (Abbildung 42) erstellt. Bei dem Vergleich der Inline- und Offline-Spektren sind Verschiebungen der Banden möglich. Dies ist auf die Umgebungsmatrix, die einen Einfluss auf die Polarisierbarkeit der Elektronenhülle des Gesamtmoleküls hat, zurückzuführen. Es wurden für die Aufnahmen der Inline- und Offline-Spektren unterschiedliche Raman-Systeme verwendet, was auch einen Einfluss auf die Bandenposition haben kann. Daher werden für die relevanten Schwingungen der Inline-Spektren Bereiche der Raman-Schwingungen angegeben.

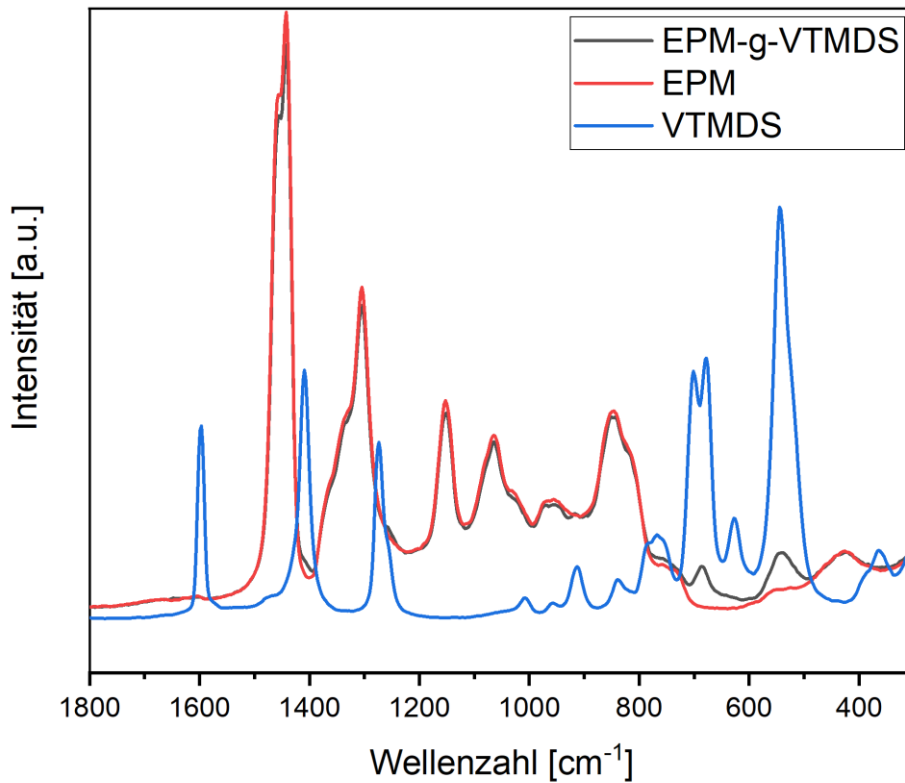


Abbildung 42: Offline-Raman-Spektren von VTMDs, EPM und EPM-g-VTMDs. [77]

EPM bildet das Grundgerüst des gepfropften Polymers. Daher ist der überwiegende Verlauf der Inline-Raman-Daten dem des reinen EPMS sehr ähnlich. Raman-aktive Banden sind bei EPM hauptsächlich die C-C-C-, -CH₂- oder -CH₃- Schwingungen. Die C-C-C-Schwingung für aliphatische und verzweigte Polymere tritt meist von 1100 – 1040 cm⁻¹, bei 970 cm⁻¹, von 900 – 800 cm⁻¹, von 540 – 485 cm⁻¹ und bei 300 cm⁻¹ auf. Zwischen 1305 cm⁻¹ und 1295 cm⁻¹ liegt die mittelstarke -(CH₂)_n- Deformationsschwingung, sowie bei 735 cm⁻¹ die -(CH₂)₃- die rocking Schwingung. Zwischen 560 cm⁻¹ und 420 cm⁻¹ sind in unterschiedlicher Ausprägung die CH₂ wagging, C-CH₃ stretching und CH₂ rocking Schwingungen. Für das Monomer VTMDs sind die Si-CH=CH₂ Schwingungen von 1615 – 1590 cm⁻¹ (C=C stretching), von 1410 – 1390 cm⁻¹ (CH₂ in plane deformation), 1020 – 1000 cm⁻¹ (trans CH wagging) und von 980 – 940 cm⁻¹ (CH₂ wagging) Raman-aktiv. Außerdem liegt zwischen 985 – 800 cm⁻¹ die Si-H Deformationsschwingung und zwischen 770 cm⁻¹ und 675 cm⁻¹ verschiedene Si-C Schwingungen. Die symmetrische Si-O-Si-Schwingung ist zwischen 625 – 480 cm⁻¹ am stärksten in den Offline-Spektren ausgeprägt. Das VTMDs ist als Monomer im Verhältnis zum EPM-Grundgerüst ein sehr kleines Molekül, zudem kommt es auch in einer geringeren

Konzentration vor. Deswegen werden dessen Schwingungen in den Inline-Prozessspektren stark überlagert und sind in diesen Spektren nicht eindeutig zu erkennen. EMP-g-VTMDs ist eine modifizierte Form von EPM, daher sind auch dessen spektrale Unterschiede gering und selbst in den Offline-Spektren der Reinsubstanzen nur schwach ausgeprägt. Bei 763 cm^{-1} ist eine zusätzliche Schulter des gepfropften Produkts zu erkennen, die nicht beim EPM-Grundgerüst vorhanden ist. Die stark Raman-aktive Si-C stretching Bande befindet sich in diesem Bereich. Auch bei 687 cm^{-1} und bei 540 cm^{-1} sind zusätzliche Signale zu erkennen. 687 cm^{-1} könnte die Si-C stretching Schwingung sein und zwischen 625 cm^{-1} und 480 cm^{-1} liegt die sehr stark ausgeprägte symmetrische Si-O-Si stretching Schwingung. Minimale Signalabnahmen sind auch beim EPM-g-VTMDs zu erkennen und befinden sich bei 1454 cm^{-1} , 1442 cm^{-1} , 846 cm^{-1} und 820 cm^{-1} . Zwischen $1456 - 1440\text{ cm}^{-1}$ sind asymmetrische $-\text{CH}_3$ -Schwingungen von aliphatischen Polymeren möglich. Die Beeinflussung scheint von der Pfropfungsstelle in diesem Bereich des Polymers zu kommen. Eine Änderung bei 846 cm^{-1} und 820 cm^{-1} basiert auf einer Veränderung der Polarisierbarkeit der Elektronenhülle des C-C-C-Grundgerüsts. Weitere Details und die Lage der Banden in den offline Raman-Spektren sind in Tabelle 20 gegeben.

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfpfungsreaktion

Tabelle 20: Relevante Raman-Banden für VTMDs, EPM und EPM-g-VTMDs. [77,79,80]

Position Raman-Bande offline in cm⁻¹	Bereiche in der Literatur in cm⁻¹	Molekülgruppe	Schwingung
1597	1615 – 1590	Si-CH=CH ₂	C=C stretching
1442	1456 – 1440	-CH ₃ aliphatisch	asymmetric
1409	1410 – 1390	Si-CH=CH ₂	CH ₂ in plane deformation vibration
1305	1305 – 1295	-(CH ₂) _n -	CH ₂ deformation vibration
1274	1290 – 1240	Si-(CH ₃)	sharp symmetric CH ₃ deformation vibration
1153	1175 – 1120	C-C-C	C-C-C vibration
1065	1100 – 1040	C-C-C aliphatisch	C-C-C vibration
1039	1100 – 1040	C-C-C verzweigt	C-C-C vibration
1008	1020 – 1000	Si-CH=CH ₂	trans CH wagging vibration
970	973	C-C-C verzweigt	C-C-C stretching
958	980 – 940	Si-CH=CH ₂	CH ₂ wagging vibration
913	985 – 800	Si-H	Si-H deformation vibration
846	900 – 800	C-C-C	C-C-C vibration
839	870 – 760	Si-CH ₃	Si-CH ₃ rocking vibration
768	765	Si-C	Si-C stretching
737	735 – 725	-(CH ₂) ₃ -	-(CH ₂) ₃ - rocking vibration
701	705 – 670	Si-C	Si-C stretching
678	705 – 670	Si-C	Si-C stretching
628	624 – 580	Si-O-Si	Si-O-Si broad symmetric stretching
554	555 – 530	C-CH ₃ /-CH ₂	CH ₂ wagging, C-CH ₃ stretching, CH ₂ rocking
545	625 – 480	Si-O-Si	Si-O-Si broad symmetric stretching
526	540 – 485	C-C-C	C-C-C vibration
426	460 – 420	CH ₂	wagging CH ₂
303	300	C-C-C	broad C-C-C vibration

3.7.1 VTMDS-Gehaltsbestimmung mittels Inline-Raman und Hauptkomponentenanalyse (PCA)

Mit der PCA wurden die vorverarbeiteten spektroskopischen Daten aller 19 Datensets entlang der maximalen Varianz neu strukturiert. Der Bereich von 1800 cm^{-1} bis 300 cm^{-1} wurde untersucht. Das auf zwei Hauptkomponenten basierende Modell erklärte die Datenvarianz mit 97 % hinreichend gut und wurde für die VTMDS-Gehaltsbestimmung gewählt. Das Modell wurde durch zufällige Kreuzvalidierung mit 20 Segmenten verifiziert. Je näher die Proben im Streudiagramm (Abbildung 43a) liegen, desto ähnlicher sind sie sich in Bezug auf die betreffenden PCs. Umgekehrt unterscheiden sich Proben, die weit voneinander entfernt sind, stärker voneinander. Das Diagramm kann verwendet werden, um Unterschiede und Ähnlichkeiten zwischen den Spektren zu interpretieren. Zusammen mit den Loadings (Abbildung 43b–c) für dieselben zwei Hauptkomponenten ist es möglich zu bestimmen, welche Variablen für die Unterschiede zwischen den Probensätzen verantwortlich sind.

Auf PC1 sind keine eindeutigen Gruppierungen der Datensets zu erkennen. Die maximale Varianz in den Daten zeigt hierbei die Unterschiede in den Prozesseinstellungen und des Herstellungsprozess selbst. Es wurden die Temperatur, die eingesetzte Peroxidinitiatormenge und die Monomer-Zufuhr von VTMDS variiert (siehe Kapitel „*Kontinuierlicher Prozess – Pfröpfungsreaktion von EPM-g-VTMDS mittels reaktiver Extrusion*“). Zudem wurde auch das Polymer unterschiedlich stark gepfropft. Diese Gesamtsumme an Unterschieden in den Datensets wird durch PC1 ausgedrückt. Auch im korrespondierenden Loading PC1 (Abbildung 43b) zeigen die Banden im Bereich $1460 - 1440\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CH}_3$), $1310 - 1290\text{ cm}^{-1}$ ($-(\text{CH}_2)_n-$), $1160 - 1130\text{ cm}^{-1}$ (C-C-C) deutliche Polarisierbarkeitsänderungen der Elektronenhülle des Gesamtmoleküls und dessen Matrix an.

Auf PC2 lässt sich eine eindeutige Gruppierung erkennen. Die VTMDS-Zufuhr von $0,1\text{ mol/h}$ (blaue Quadrate), über $0,2\text{ mol/h}$ (rote Kreise) bis hin zu $0,3\text{ mol/h}$ (grüne Dreiecke) ist auf PC2 von überdurchschnittlich bis unterdurchschnittlich angeordnet.

Im Loadings von PC2 (Abbildung 43c) können die dafür relevanten Banden identifiziert und interpretiert werden. Im Bereich um 1410 cm^{-1} liegt die CH_2 in plane Deformationsschwingungen der Si-CH=CH_2 -Gruppe. Um 800 cm^{-1} liegt die Si-H Deformationsschwingung. Die Banden zwischen 625 cm^{-1} und 580 cm^{-1} können den Si-O-Si stretching Schwingungen zugeordnet werden. Somit konnten die relevanten Banden für die Monomermengen über die VTMDS-Zufuhr identifiziert werden.

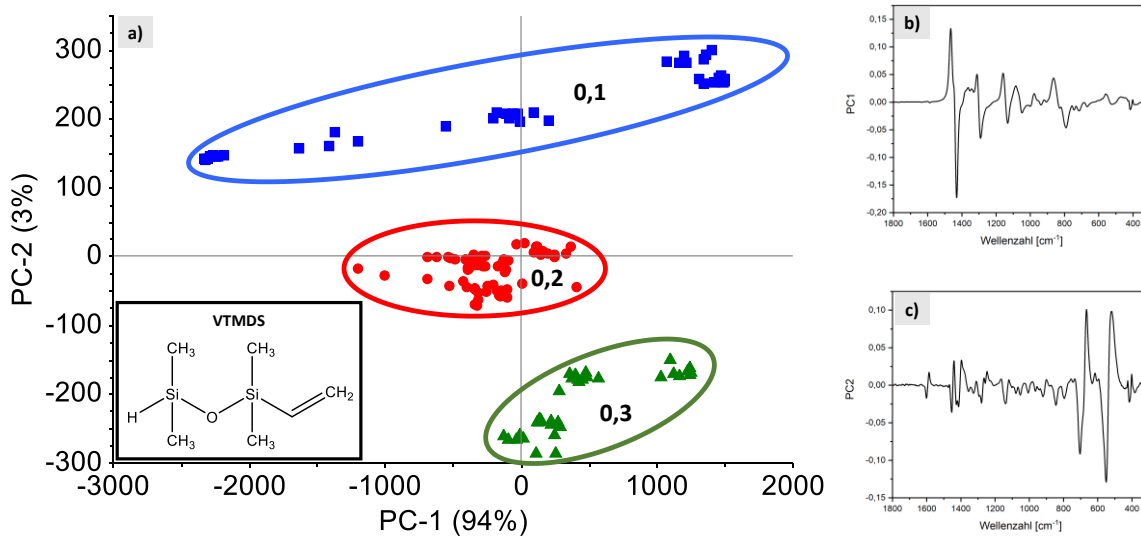


Abbildung 43: a) Streudiagramm für PC1 und PC2. Loadings für b) PC1 und c) PC2 für die Monomermengen von VTMS. [77]

Durch die gewonnenen Erkenntnisse konnten die Monomermengen über die VTMS-Zufuhr mittels Inline-Raman und PCA identifiziert, zugeordnet und später überwacht werden. Zudem wurde die Grundlage geprüft und geschaffen, das später gepfropfte Monomer und damit auch den Pfropfungsgrad inline mittels PLS-R bestimmen zu können.

3.7.2 Inline-Pfropfungsgradbestimmung mittels Inline-Raman und Partial Least Squares Regression (PLS-R)

Die Partial Least Squares Regression (PLS-R) wurde von den dem Inline-Raman-Datensatz, der mit der 1. Ableitung nach Savitzky-Golay (Polynom 2. Ordnung über 21 Stützstellen) geglätteten Spektren, erstellt. Durch dieses Vorgehen wurden die spektralen Daten für den Pfropfungsgrad in wt% von den komplexen und überlagerten Informationen extrahiert. Somit konnte ein Zusammenhang zwischen den Inline-Raman-Spektren und dem Ergebnis der NMR-Gehaltsbestimmung hergestellt werden. Zusätzlich konnte überprüft werden, ob durch die Inline-Raman-Spektroskopie eine Alternative zur kostspieligen und zeitaufwendigen NMR-offline-Analyse für die Gehaltsbestimmung geschaffen werden kann. Die PLS-R zerlegt hierbei die Spektraldaten so, dass der resultierende Satz orthogonaler Faktoren die chemische Zusammensetzung vorhersagt und so viel wie möglich die Varianz in den Spektren beschreibt. [81]

Die Hauptunterschiede zwischen EPM und EPM-g-VTMDs liegen im Wellenzahlbereich zwischen 900 cm^{-1} und 300 cm^{-1} . Dies war bereits durch Vergleich der Offline-Raman-Spektren der Reinsubstanzen (Abbildung 42) ersichtlich. Um bereits durch diese Auswahl auf die spektralen Merkmale hin zu optimieren, wurde der Spektralbereich für die PLS-R eingeschränkt. Das so erhaltene Modell erklärt mit 4 Faktoren insgesamt 95 % der spektralen Daten. Die Summe der erklärten Varianzen für die ersten beiden Faktoren war klein (60 %). Um den Prozess richtig zu erklären, mussten daher zwei weitere Faktoren berücksichtigt werden. Die Steigung der Regressionsgeraden beträgt 0,950 (Abbildung 44a). Je näher sie bei 1 liegt, desto besser werden die Spektraldaten modelliert. Die lineare Korrelation zwischen den vorhergesagten und den Referenzwerten im Diagramm (Abbildung 44a) beträgt 0,975. Das Quadrat des Korrelationswertes wird durch das Bestimmtheitsmaß R^2 angegeben und drückt die Korrelation auf einer positiven Skala zwischen 0 und 1 aus. In diesem Modell beträgt das $R^2 = 0,950$ und gibt an, wie gut die zukünftigen Vorhersagen für diese vier Faktoren sein werden. Dies stellt ein sehr gutes Kalibrierungsmodell für den Pfropfgrad in wt% dar. Die Offline-NMR-Daten können hoch mit den Inline-Raman-Spektren korreliert werden. Die Leistungsfähigkeit des PLS-R-Modells wird auch durch den Root Mean Square Error of Calibration (RMSEC) gemessen. Der RMSEC beschreibt die Streuung der Kalibrierproben um die Regressionsgerade und beträgt 0,093 wt%. Ähnlich wie der RMSEC ist der Standardfehler der Kalibrierung (engl.: „standard error of calibration“; SEC), nur dass er um den Bias korrigiert ist. Der Bias ist der Mittelwert über alle Punkte, die entweder systematisch über oder unter der Regressionsgeraden liegen. Der SEC des Modells beträgt 0,093 wt%. Aufgrund der Nähe von RMSEC und SEC ist der Bias von 0 wt% unbedeutend.

Die Regressionskoeffizienten in Abbildung 44b summieren die Beziehung zwischen allen Vorhersagen, den Spektraldaten und der gegebenen Antwort, dem Pfropfungsgrad in wt%. Ein betragsmäßig hoher Ausschlag der Regressionskoeffizienten leistet einen großen Beitrag zur Zielgröße, somit ist dieser Bereich zur Vorhersage des Pfropfungsgrades wichtig. Die in Abbildung 44b dargestellten Regressionskoeffizienten bilden jeweils die Summe für die angegebene Anzahl an Faktoren. So konnte auch hier anhand der Regressionskoeffizienten gezeigt werden, dass die ersten beiden Faktoren nicht ausreichen, um die Inline-Spektren mit dem Pfropfungsgrad zu korrelieren. Bei den Regressionskoeffizienten der ersten beiden Faktoren war der Verlauf sehr ähnlich und die Bandenauflösung ungenügend. Erst bei einem Modell mit drei Faktoren war anhand der Regressionskoeffizienten eine Zuordnung für den Pfropfungsgrad möglich. Das bestmögliche Modell konnte durch Verwendung des vierten Faktors erreicht werden.

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfpfungsreaktion

Die signifikanten Regressionskoeffizienten für den Pfpfungsgrad lagen zwischen 760 cm^{-1} und 680 cm^{-1} . In diesen Bereichen lassen sich Änderungen der Si-C stretching Schwingungen beobachten. Dies spricht für eine positive Korrelation der Raman-Spektren mit dem Pfpfungsgrad. Auch eine Veränderung der Si-O-Si stretching Schwingungen wurde zwischen 610 cm^{-1} und 570 cm^{-1} beobachtet und durch die Regressionskoeffizienten beschrieben. Den Einfluss auf das C-C-C-Gerüst konnte durch Banden um 540 cm^{-1} gezeigt werden.

Auf diese Weise wurde ein PLS-R-Modell entwickelt, das die Vorhersage des Pfpfungsgrads in wt% während des reaktiven Extrusionsprozesses ermöglicht. Die Inline-Raman-Spektren wurden gegen den bekannten Pfpfungsgrad in wt%, berechnet aus den NMR-Daten, regressiert. Der Pfpfungsgrad kann durch dieses Modell im Inline-Prozess ermittelt werden.

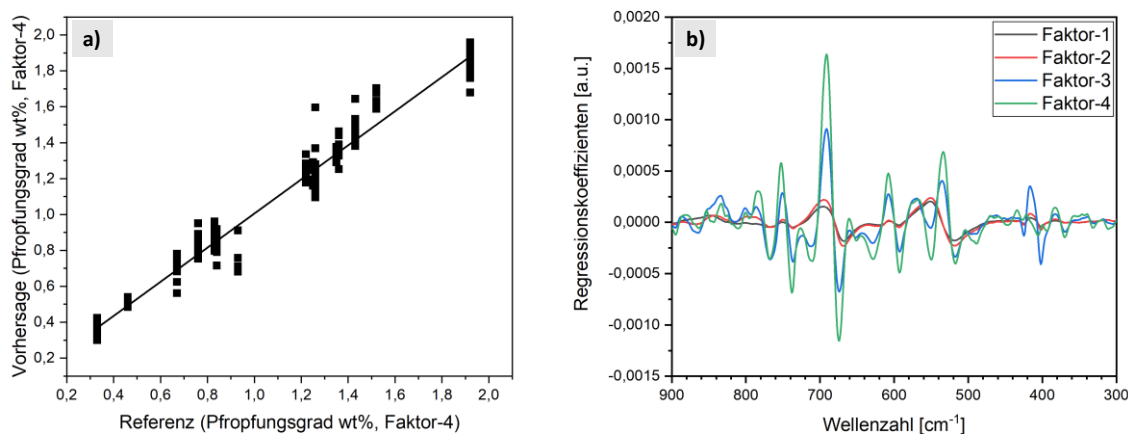


Abbildung 44: a) Vorhersage vs. Referenz des Pfpfungsgrades für Faktor 4 und b) Regressionskoeffizienten für Faktor 1-4. [77]

3.7.2.1 Modellvalidierung des PLS-R-Modells zur Inline-Pfpfungsgradbestimmung

Für die externe Modellvalidierung wurde sowohl ein niedriger als auch ein hoher Pfpfungsgrad genutzt und mit der Datenvorverarbeitung, wie zuvor in dem PLS-R Modell, bearbeitet. Die durch das Modell vorhergesagten Werte für den Pfpfungsgrad waren für einen niedrigen Pfpfungsgrad im Mittel $0,72 \pm 0,07\text{ wt\%}$. Für den hohen Pfpfungsgrad war es $1,42 \pm 0,10\text{ wt\%}$. Während den einzelnen Inline-Messungen konnten geringe Schwankungen des Pfpfungsgrades festgestellt werden. Für die spätere NMR-Analyse wurden Proben vom gesamten stabilen Prozessbereich genutzt, wodurch sich die Prozessschwankungen im Mittel ausgeglichen haben. Für die über die NMR-Methode ermittelten Pfpfungsgrade ergaben sich für den niedrigen Pfpfungsgrad $0,72\text{ wt\%}$ und den hohen $1,39\text{ wt\%}$. Damit konnte das PLS-R-Modell bestätigt werden. Mit diesem Prozessverständnis wurde eine Methode entwickelt,

3. Hydridfunktionalisiertes Polyolefin – Herstellung über die Pfropfungsreaktion

die, anders als die NMR-Methode, den Pfropfungsgrad in wt% einfacher, schneller und im Inline-Prozess ermittelt.

4. Vernetzungsuntersuchungen von EPM-g-VTMDS

Polyolefine werden meist mittels Peroxid oder Schwefelvernetzung [82–85] vernetzt. Dies ist eine radikalische Vernetzung, die vorwiegend viele Nebenprodukte [14] aufweist. Durch die Hydridmodifizierung des Polyolefins kann dies nun auch über eine Additionsreaktion vernetzt werden. Additionsreaktionen haben keine störenden Neben- oder Abbauprodukte. Bei Silikonen wird für die Additionsvernetzung eine sogenannte Hydrosilylierung, wie in Abbildung 45 zu sehen, durchgeführt. Dabei reagieren vinylhaltige Verbindungen mit hydridhaltigen Verbindungen unter Verwendung eines Katalysators. Der meist genutzte Katalysator für die Hydrosilylierung ist der Platin(Pt)-Katalysator [19]. Dieser wird in Mengen von minimal 1000:1 Hydrid-Pt-Mol-Verhältnis eingesetzt [86], das heißt, dass auf 1 mol Pt 1000 mol Hydridfunktionalität eingesetzt werden.

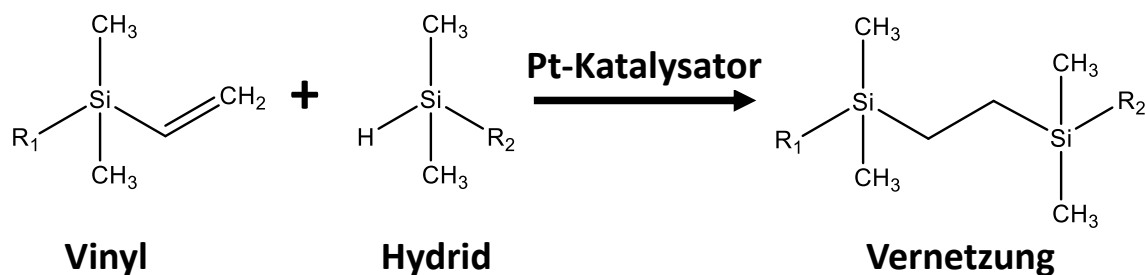


Abbildung 45: Additionsvernetzung über platinkatalysierte Hydrosilylierung.

Die Vernetzer haben einen großen Einfluss auf das spätere Vernetzungssystem [87]. Das EPM-g-VTMDS ist ein hydridmodifiziertes Polyolefin, daher wurde als Vernetzerkomponente vinylhaltige Verbindungen genutzt. Als Katalysator wurde ein Karstedt-Katalysator verwendet. Dabei handelt es sich um Pt(0) gelöst in Divinyltetramethyldisiloxan (DVTMDS). DVTMDS ist das gleiche Monomer, das zur Herstellung von VTMDs verwendet wurde. Der für die Versuche der Vernetzungsreaktion verwendete Pt-Katalysator war ALPA-KAT 1 von der CHT Germany GmbH (Tübingen, Deutschland). Dies ist ein 1%iger Karstedt-Katalysator. Alle Vernetzungsversuche wurden in einem Hydrid-Vinyl-Mol-Verhältnis von 1:1 durchgeführt. Das Hydrid-Pt-Mol-Verhältnis war hierbei 1000:1. Der Vinyl-Anteil des Pt-Katalysators wurde bei dem Hydrid-Vinyl-Mol-Verhältnis berücksichtigt. Als Mischaggregat wurde der Speedmixer Typ DAC 150.1 von Hauschild GmbH & Co. KG (Hamm, Deutschland) verwendet. Um die Mischbarkeit zu prüfen, wurde der rote Silikonfarbstoff „SILICON-FARBE ROT“ der Firma CHT Germany GmbH genutzt.

4.1 Herstellung des Vernetzungsansatzes

Zur Herstellung des Versuchsansatzes wurden die Vernetzungskemikalien mit einer Analysenwaage in einen 90 mL-Polyethylen(PE)-Becher in der Reihenfolge: 1. Hydrid-Verbindung; 2. Vinyl-Vernetzer 3. Pt-Katalysator eingewogen. Anschließend wurde es für 1 min im Speedmixer bei 3000 rpm gemischt, danach das Material mit einem Holzspatel umgerührt und erneut für 1 min bei 3000 rpm gemischt. Dieses Vorgehen hatte eine gleichbleibend gute Homogenität gewährleistet. Die Proben wurden während des Mischvorgangs im Speedmixer durch dessen internes Kühlsystem (Luftkühlung, 3 bar) ausreichend gekühlt, um ein Vorvernetzen zu unterbinden. Jeder Mischversuch wurde erst mit dem roten Silikonfarbstoff erprobt, um zu prüfen, ob sich die Vinyl-Vernetzer in das EPM-g-VTMDs einmischen lassen. Jede der Mischungen war gut mischbar, weswegen die folgenden Versuche alle ohne den Farbstoff durchgeführt wurden.

4.2 Auswahl und Eignung der Vernetzer – Festlegung des Vernetzungssystems für weitere Untersuchungen

Versuche zum Erstellen des optimalen Mischverfahrens und Handlings, als auch erste Vernetzungsversuche und Probenherstellung, wurden durchgeführt. Dabei wurde das im Validierungsversuch des Konti-Prozesses hergestellte EPM-g-VTMDs aus dem Abschnitt „3.5.6 Prozessfenster und Modellvalidierung für die Pfpfreaktion beim reaktiven Extrudieren“ als Hydrid-Komponente genutzt. Dieses EPM-g-VTMDs hat eine Molalität von 0,10 mmol H/g. Das Hydride-Polymer und der Pt-Katalysator blieben bei allen Versuchen gleich, nur deren Anteile wurden variiert. Fünf verschiedene Vinyl-Vernetzer, aufgeführt in Tabelle 21, wurden untersucht. POLYVEST HA und POLYVEST 100 der Firma Evonik Industries AG (Essen, Deutschland) als Polyolefin-Vernetzer. HANSA SFA 41391, HANSA SFA 42100 und HANSA SFA 43303 der CHT Germany GmbH (Tübingen, Deutschland) als Siloxan-Vernetzer, genauer Polydimethylsiloxan-Vernetzer (PDMS-Vernetzer). Die vinylhaltigen Polyolefine hatten ihre Vinyl-Gruppe in der Kette und seitenständig, die Vinyl-PDMS seitenständig, endständig, sowie seiten- und endständig. Die Molalität lagen zwischen 0,33 und 12,75 mmol Vinyl/g.

4. Vernetzungsuntersuchungen von EPM-g-VTMDS

Tabelle 21: Vinylhaltige Chemikalien für die Vernetzungsuntersuchungen mit Molalität und Polymertyp.

Herstellername	Polymertyp	Molalität in mmol Vinyl/g
POLYVEST HT	HTBPB	12,75
POLYVEST 100	PB	11,58
HANSA SFA 41391	S-Vinyl-PDMS	0,33
HANSA SFA 42100	E-Vinyl-PDMS	0,35
HANSA SFA 43303	SE-Vinyl-PDMS	0,73

Die vinylhaltigen Polyolefine des Typs Polybutadiene, wie in Abbildung 46 zu sehen, wurden bei der Mischbarkeit und den Vernetzungen erprobt. Sie hatten Molalitäten von 11,58 – 12,75 mmol Vinyl/g, was fast das 100fache der Hydrid-Molalität aller synthetisierten EPM-g-VTMDS von $< 0,01 - 0,20$ mmol H/g ist. Selbst bei einem Hydrid-Vinyl-Mol-Verhältnis von 1:1 konnten nicht alle Vinyl-Gruppen reagieren. Dies ist wahrscheinlich auf den hohen Vinyl-Gehalt innerhalb der Kette zurückzuführen, da diese für die seitenständigen Hydrid-Gruppen schwerer zu erreichen sind. Tiefergehende Untersuchungen wurden verworfen, da keine freien Vinyl-Gruppen in dem vernetzten Werkstoff mehr vorhanden sein sollen. Unreagierte Vinyl-Gruppen führen zu ungewollten Alterungseffekten, durch Reaktion mit Luftsauerstoff [88,89].

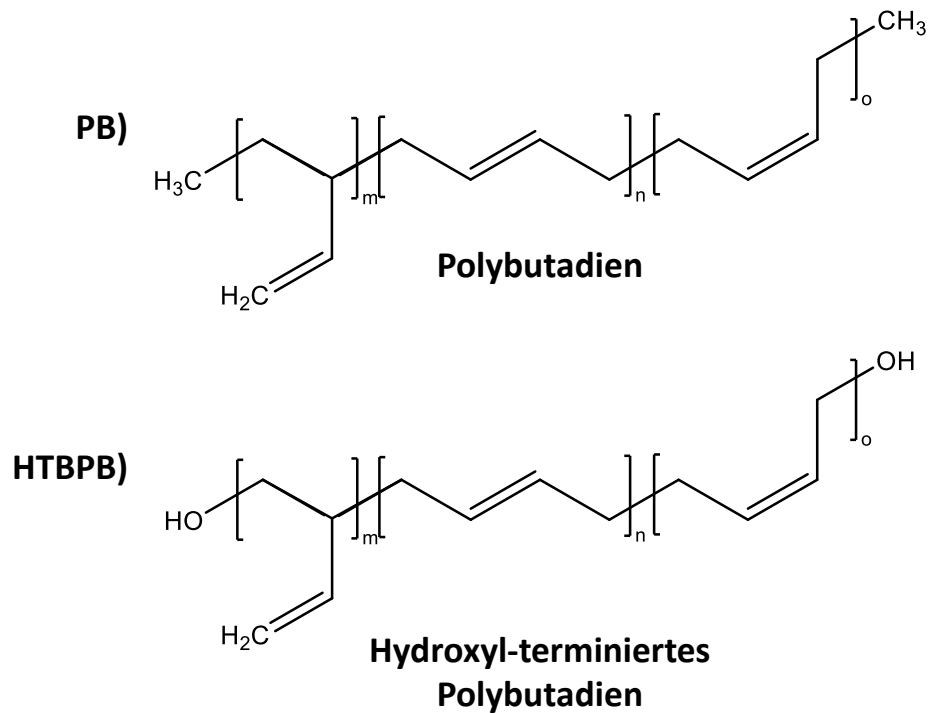


Abbildung 46: Strukturaufbau von Vinyl-Polyolefinen auf Butadienbasis.

Für die vinylhaltigen Vernetzungschemikalien auf Siloxan-Basis wurden Vinyl-PDMS des Typs, wie in Abbildung 47 zu sehen, genutzt. Diese hatten Molalitäten von 0,33 – 0,73 mmol Vinyl/g. Das endständig vinylmodifizierte PDMS (HANSA SFA 42100) mit einer Molalität von 0,35 mmol Vinyl/g stellte sich als bestmögliches Vernetzungsreagenz heraus. Das EPM-g-VTMDS ist seitenständigmodifiziert, was die Reaktion mit anderen seitenständigen Gruppen erschwert. Das endständige Vinyl-PDMS (siehe Abbildung 47E) kann durch seinen linearen Aufbau eigentlich nur kettenverlängernd wirken. Durch die mehrfache Seitenmodifizierung des EPM-g-VTMDS (> 3 Vernetzungsgruppen) findet dennoch eine Vernetzung statt. Für die weiteren Vernetzungsversuche wurde als Vinyl-Komponente endständige Vinyl-PDMS genutzt.

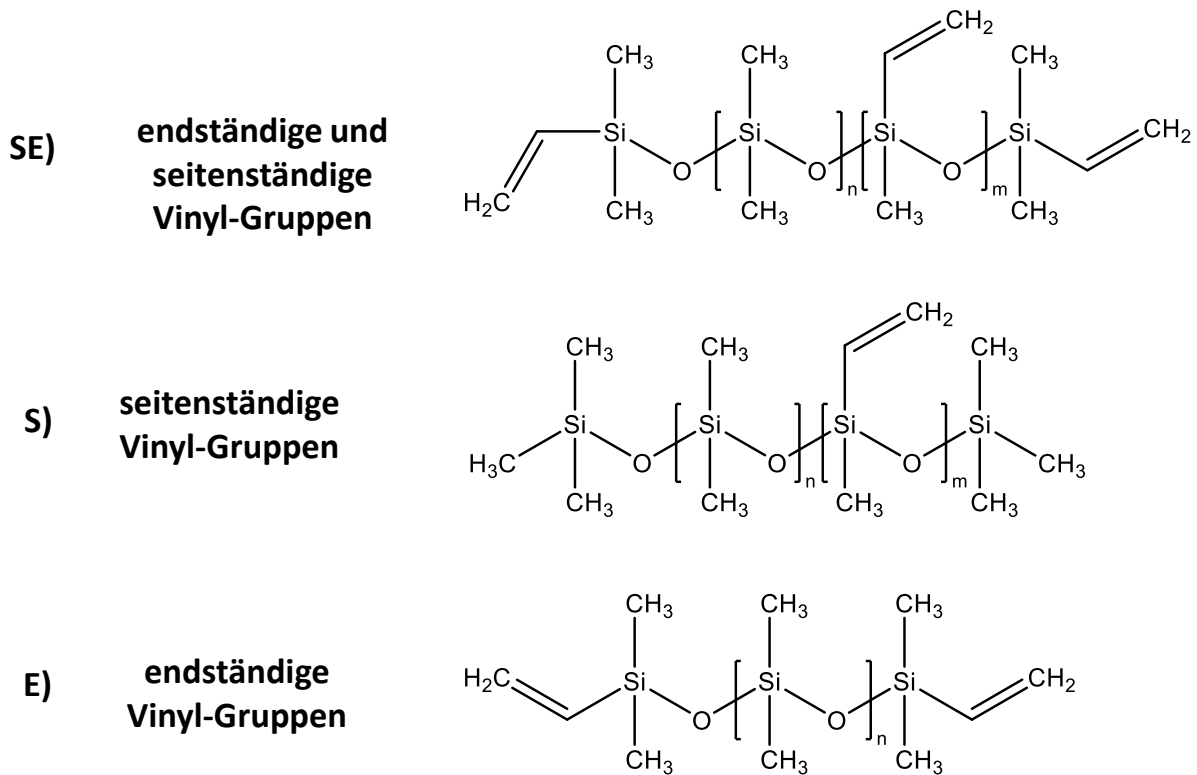


Abbildung 47: *Strukturaufbau von Vinyl-Polydimethylsiloxane (Vinyl-PDMS) als Vernetzungchemikalien.*

Für die weiteren Untersuchungen wurden als Hydrid-Chemikalien EPM-g-VTMDS und seitenständig hydridmodifiziertes PDMS, wie in Abbildung 48 zu sehen, genutzt. Dieses wurde dabei nicht gemischt, sondern als Vergleichssystem betrachtet. In Abbildung 48a ist ein seitenständig hydridmodifiziertes PDMS für das Silikon-Vergleichssystem und in Abbildung 48b das neue hydridmodifizierte EPM-g-VTMDS dargestellt.

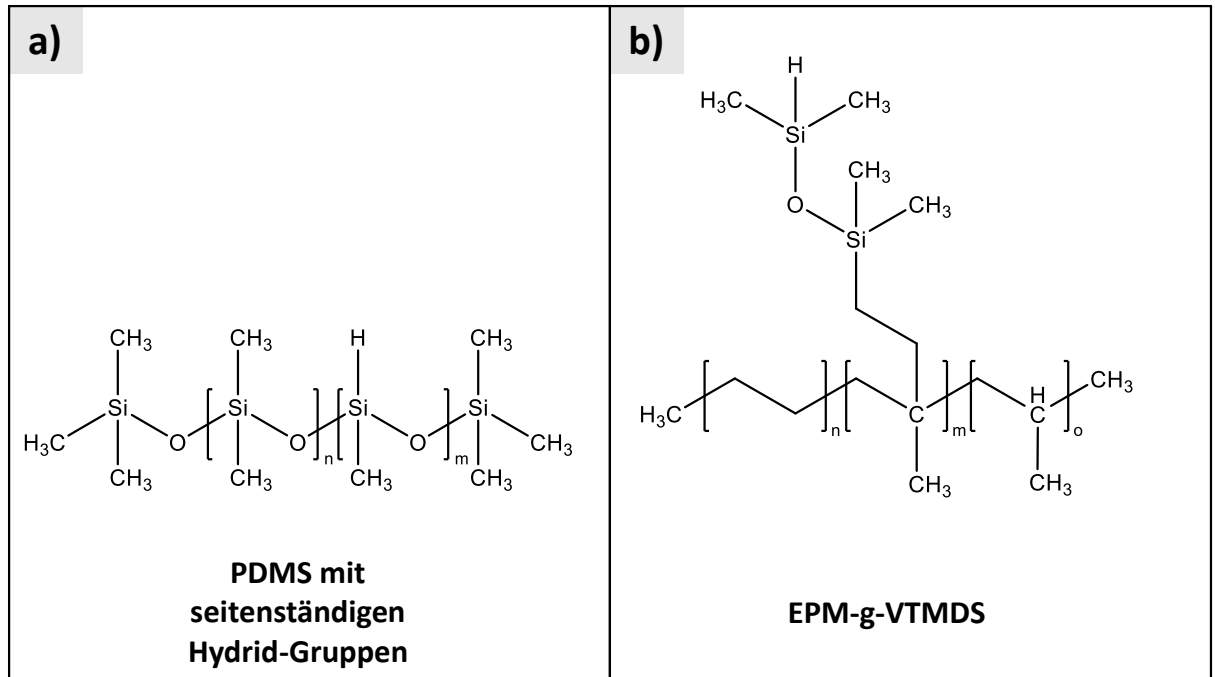


Abbildung 48: a) standardmäßiges PDMS mit seitenständigen Hydrid-Gruppen b) neues hydridmodifiziertes Polyolefin, EPM-g-VTMDS.

4.3 Vernetzungsverlauf und Vernetzungszeit von EPM-g-VTMDS

Die Hydrid-Chemikalien wurden mit dem endständig modifizierten Vinyl-PDMS (HANSA SFA 42100 der Firma CHT Germany GmbH) und Karstedt-Katalysator im Hydrid-Vinyl-Mol-Verhältnis von 1:1 und im Hydrid-Pt-Mol-Verhältnis von 1000:1 gemischt und zur Reaktion gebracht. In Tabelle 1 sind die Zersetzungstemperaturen der meistgenutzten Peroxide aufgeführt, diese liegen bei ca. 110 – 150 °C. Daher werden die meisten Peroxidvernetzungen bei 145 – 200 °C [29,30] durchgeführt. Silikonvernetzungen über Hydrosilylierung hingegen werden meist bei 80 – 120 °C [25] innerhalb von 1 – 24 min [25] durchgeführt. Die Versuchstemperatur von 100 °C wurde gewählt, da so keine Restfeuchte die Messung stören kann. Zudem ist die Temperatur niedriger als eine herkömmliche Vernetzungstemperatur mit Peroxiden aber gleichzeitig noch im Temperaturbereich der Silikonvernetzung.

Um die Vernetzungszeit zu bestimmen wurden DEA-Kurven des Logarithmus der Ionenviskosität (Log(Ionenviskosität)) über die Zeit aufgetragen und der Onset des Reaktionsanfangs und Reaktionsendes bestimmt. Der Vernetzungsverlauf der Messungen ist in Abbildung 49 zu sehen. Die Messungen wurden isotherm bei 100 °C durchgeführt und der Vernetzungsverlauf bei 6 Hz erstellt. Die Probenbezeichnung ist die Hydrid-Molalität der EPM-g-VTMDS in mmol H/g auf die zweite Nachkommastelle gerundet. Alle

4. Vernetzungsuntersuchungen von EPM-g-VTMDS

Vernetzungsreaktionen mit einer Molalität $> 0,10$ mmol H/g zeigen einen ähnlichen Vernetzungsverlauf. 0,11 und SFA haben eine ähnliche Molalität, wobei 0,11 das neuartige Vernetzungssystem ist und SFA das Silikonvergleichssystem. Der maximale $\text{Log}(\text{Ionenviskosität})$ lag bei allen Proben bei ca. $8,7 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$. Die Steigung und somit auch die Reaktivität ist bei allen unterschiedlich, weswegen der Einfluss der Molalität auf die Vernetzungszeit, im folgenden Kapitel, genauer untersucht wird. Es konnten bei den Versuchen Vernetzungsgrade von über $>50 \%$ erreicht werden.

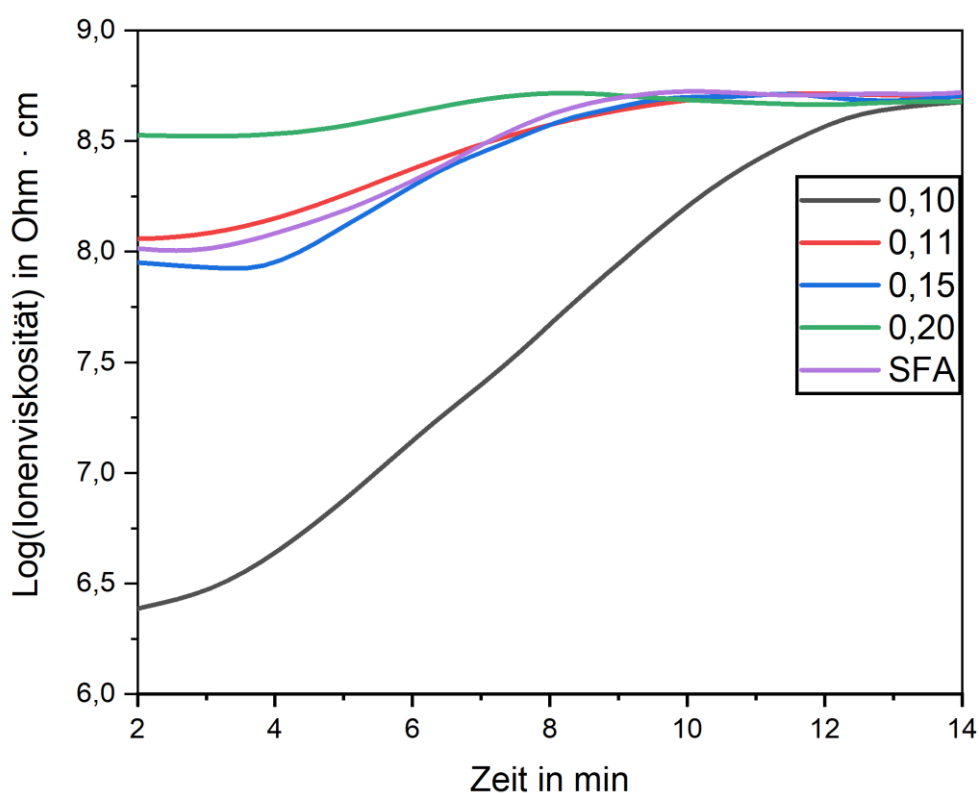


Abbildung 49: DEA-Vernetzungsverlauf der Pt-katalysierten Hydrosilylierung von EPM-g-VTMDS und standardmäßiges PDMS mit seitenständigen Hydrid-Gruppen mit endständig vinylmodifizierten PDMS. Isotherm bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$, bei 6 Hz mittels DEA gemessen.

Eine Zusammenfassung der verwendeten Hydrid-Chemikalien und deren Vernetzungszeit ist in Tabelle 22 zu sehen. Das neuartige Vernetzungssystem ist mit einer Vernetzungszeit von 6,8 min im direkten Vergleich zum Silikonvergleichssystem mit 5,7 min um fast 1 min langsamer. Generell konnten mit EPM-g-VTMS Vernetzungszeiten von 3,1 – 7,8 min erreicht werden. Je höher die Hydrid-Molalität war, desto schneller fand die Reaktion bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen statt.

4. Vernetzungsuntersuchungen von EPM-g-VTMDS

Tabelle 22: Hydridhaltige Chemikalien für die Vernetzungsuntersuchungen mit Molalität und Vernetzungszeit.

Hersteller-/ Synthesename	Probenname	Molalität mmol H/g	Vernetzungszeit* in min
HANSA SFA 11202	SFA	0,1138	5,7
Batch-Prozess Std. 17	0,11	0,1135	6,8
Batch-Prozess Std. 18	0,10	0,0952	7,8
Batch-Prozess Std. 22	0,15	0,1455	5,0
Batch-Prozess Std. 16	0,20	0,2035	3,1

*Vernetzt mit endständig vinylmodifiziertem PDMS (0,35 mmol Vinyl/g) über den Onset des Log(Ionenviskosität) bestimmt, gemessen mit 6 Hz, isotherm bei 100 °C.

4.4 Einfluss der Molalität auf die Vernetzungszeit

Die Bestimmung der Vernetzungszeit hat ergeben, dass höhere Hydrid-Molalität zu kürzeren Reaktionszeiten bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen führen. Um diesen Sachverhalt genauer zu untersuchen, wurde die Vernetzungszeit gegen die Molalität aufgetragen, wodurch man Abbildung 50 erhält. Es ergibt sich daraus eine e-Funktion $y = 17,782e^{-8,608x}$ und ein Bestimmtheitsmaß (R^2) von 0,9989, mit y als Vernetzungszeit in min und x als Molalität in mmol Hydrid/g. Die e-Funktion beschreibt das System somit genauer als die lineare Funktion mit einem R^2 von 0,9802. Das zeigt den exponentiellen Zusammenhang von Molalität zur Vernetzungszeit.

Die folgenden Formeln (7) und (8) dienen zur Abschätzung der Vernetzungszeit eines Vernetzungssystems von EPM-g-VTMDS mit endständigem Vinyl-PDMS (0,35 mmol Vinyl/g) bei 100 °C, mit einem Hydrid-Vinyl-Mol-Verhältnis von 1:1 und einem Hydrid-Pt-Mol-Verhältnis von 1000:1.

$$\text{Vernetzungszeit (min)} = 17,782 \cdot e^{-8,608 \cdot \text{Molalität (mmol H/g)}} \quad (7)$$

$$\text{Molalität (mmol H/g)} = \frac{1}{8,608} \cdot \ln\left(\frac{17,782}{\text{Vernetzungszeit (min)}}\right) \quad (8)$$

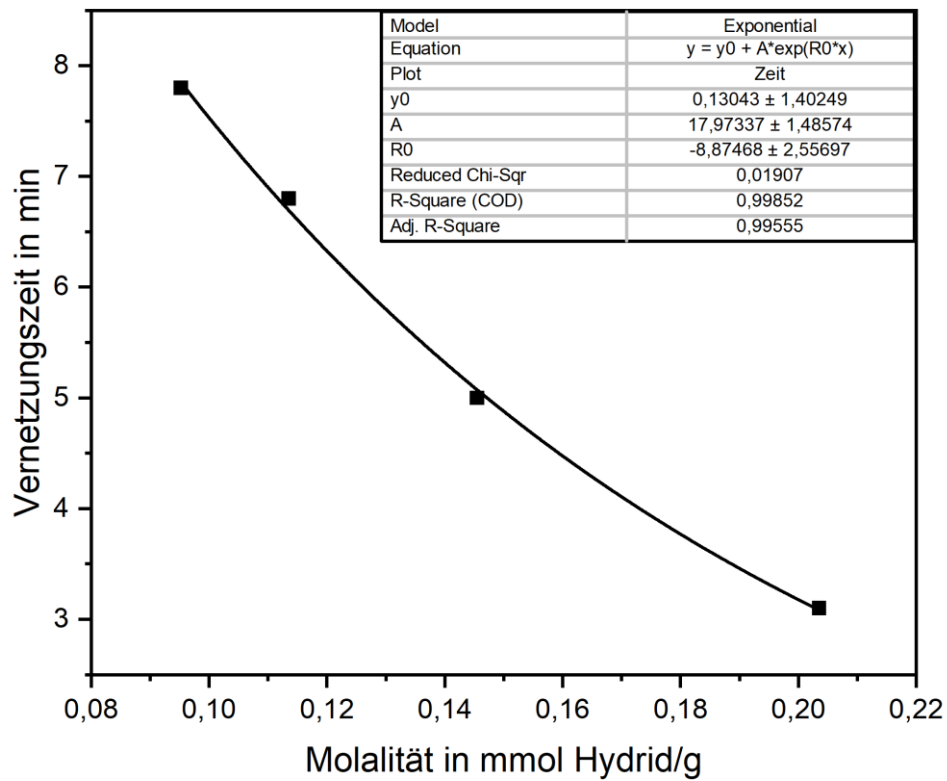


Abbildung 50: Einfluss der Molalität auf die Vernetzungszeit, exponentieller Verlauf. Vernetzt mit endständig vinylmodifiziertem PDMS (0,35 mmol Vinyl/g). Mit einem Hydrid-Vinyl-Mol-Verhältnis von 1:1 und einem Hydrid-Pt-Mol-Verhältnis von 1000:1. Die Vernetzungszeit bestimmt über den Onset des Log(Ionenviskosität), gemessen mit 6 Hz, isotherm bei 100 °C mittels dielektrischer Analyse.

Die Vernetzungszeit für die verschiedenen Molalitäten kann somit berechnet und abgeschätzt werden. Durch die statistische Versuchsplanung kann zudem EPM-g-VTMDS mit einer gewünschten Molalität hergestellt werden, das somit eine gewünschte Vernetzungszeit hat.

5. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Ausarbeitung konnte ein neues hydridmodifiziertes Polymer (EPM-g-VTMDs) entwickelt werden. Dabei wurde eine Rezeptur- und Prozesse-Optimierung durch statistische Versuchsplanung (DoE) im Batch und kontinuierlichen Prozess (Konti-Prozess) genutzt. Durch das Vorgehen mit DoE konnten komplexe Zusammenhänge, wie Wechselwirkungen und nichtlineare Effekte, der Pfpfungsreaktion im Batch- und Konti-Prozess geklärt werden. Beim Konti-Prozess wurde das neue Polymer erstmalig mittels reaktiver Extrusion erfolgreich hergestellt. Die spektroskopische Inline-Überwachung des Konti-Prozesses mit Verwendung von multivariater Datenanalyse (MVA) ermöglichte hierbei, dass erstmalig eine Methode für die Inline-Bestimmung des Pfpfungsgrades verwirklicht werden konnte. Das neue Polymer wurde erfolgreich über eine Hydrosilylierung additionsvernetzt und dessen Vernetzungseigenschaften, wie die Abhängigkeit der Vernetzungszeit zur Molalität, bestimmt.

Das EPM-g-VTMDs wurde über peroxidisch initiierte Pfpfungsreaktion hergestellt. Für dessen Herstellung wurde die Synthese des Pfpfungsmonomers Vinyltetramethyldisiloxan (VTMDs) untersucht. Die Trennung und Aufreinigung des Monomers erfolgte mittels Destillation und ATR-FTIR-Online-Überwachung, um ein möglichst reines Produkt mit hoher Ausbeute zu erhalten. Das bestmögliche Peroxid für die Pfpfungsreaktion konnte mittels DSC festgelegt werden. Die Synthese von EPM-g-VTMDs erfolgte hierbei im Reaktionskolben für den Batch-Prozess und in einer reaktiven Extrusion im Extruder für den Konti-Prozess. Durch das Vorgehen mit DoE und die damit mögliche Normierung auf codierte Werte konnten die Pfpfungsreaktionen des neuen Polymers mit den Reaktionen vorangegangener, über Pfpfung hergestellter, Polymere untersucht und diskutiert werden.

Für den Pfpfungsgrad wurde festgestellt, dass für beide Prozesse die Faktoren Monomer und Peroxid die wichtigsten Stellgrößen sind. Alle verglichenen Pfpfungsreaktionen, auch mit anderen Pfpfungsmonomeren oder Gerüst-Polymeren, weisen eine Wechselwirkung zwischen diesen auf. Der Temperatureinfluss war bei dem Batch-Prozess doppelt so hoch im Vergleich zu allen Konti-Prozessen.

Für die Pfpfungseffizienz war dies anders. Dort gab es nur bei allen Polymeren mit gleichem EPM-Gerüst eine Wechselwirkung zwischen Monomer und Peroxid. Sonst waren auch hier die wichtigsten Stellgrößen zur Einstellung der Effizienz das Monomer und Peroxid. Dabei stellte sich heraus, dass nicht das Monomer-Peroxid-Mol-Verhältnis wichtig ist, sondern die absoluten Mengen von Monomer und Peroxid.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Nur das neue EPM-g-VTMDs kann von den gepfropften Polymeren additionsvernetzen und auch nur dessen Molalität wurde deswegen untersucht. Der Konti-Prozess war hierbei effizienter aber im Batch-Prozess konnten höhere Molalitäten erzielt werden.

Die gesammelten Erkenntnisse des neuen Polymers EPM-g-VTMDs sind in Tabelle 23 zusammengefasst. Die Tabelle zeigt den Vergleich der Prozesse zur Herstellung von EPM-g-VTMDs und eine Übersicht über dessen physikalische Eigenschaften. Zudem ist noch der thermische Vergleich von nicht gepfropftem EPM zu EPM-g-VTMDs aufgeführt.

Tabelle 23: Zielgrößenvergleich von EPM-g-VTMDs im Batch-Prozess und Konti-Prozess. Thermoanalytischer und Vernetzungsvergleich von EPM und EPM-g-VTMDs

Zielgröße	Einheit	Batch-Prozess	Konti-Prozess
Pfropfungsgrad	wt%	0,01 – 3,26	0,33 – 1,92
Pfropfungseffizienz	%	0,11 – 51,92	16,14 – 85,03
Hydrid-Gehalt	ppm	1 – 204	21 – 120
Molalität	mmol H/g	< 0,01 – 0,20	0,02 – 0,12
		EPM	EPM-g-VTMDs
Vernetzungszeit	min	keine Additionsvernetzung	3,1 – 7,8
Glasübergangstemperatur	°C	-57	-59
Zersetzungstemperatur*	°C	478	478

*Bestimmt mit NETZSCH TG 209 F1 Heizrate 20 K/min, Spülgas&Schutzgas N₂ mit 20 mL/min

Das Pfropfungs-Monomer VTMDs konnte im Extrusionsprozess mittels Inline-Raman-Spektroskopie über PCA erfasst werden. Ein PLS-R-Modell für den Pfropfungsgrad an VTMDs konnte ebenso bestimmt werden. Dies ist die erstmalige Inline-Bestimmung des Pfropfungsgrades. Durch die Durchführung eines DoEs konnte das Problem der Konzentrationsreihe umgangen werden. Normalerweise werden für die Inline-Konzentrationsbestimmung Konzentrationen von Abmischungen in Polymerschmelzen bestimmt. Dies ist bei Pfropfungsreaktionen bzw. reaktiven Extrusionen schwierig, da man meist vorher keine gute Pfropfungsgradvielfalt festlegen kann, sondern diese erst nach den Versuchen erhält. Diese Schwierigkeit konnte in dieser Ausarbeitung mittels DoE umgangen werden.

Bei der Additionsvernetzung von EPM-g-VTMDs wurde festgestellt, dass, je höher die Hydrid-Molalität war, desto schneller fand die Reaktion bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen statt. In zukünftigen Ausarbeitungen kann das Vernetzungssystem optimiert werden, beispielsweise durch die Auswahl der Vernetzer. Hier könnte eine Mischung aus PDMS Vinyl- und Hydrid-Vernetzern zu wünschenswerten Eigenschaftsanpassungen führen. Weitere zu untersuchende Stellparameter sind der Einsatz anderer Katalysatorsysteme oder anderer Temperaturbereiche. Zudem sollten Langzeitversuche zur Untersuchung der Alterung in verschiedenen Medien durchgeführt werden, sowie die gezielte anwendungsbezogene Eigenschaftsmodifikation über eine Compoundierung diverser Zusatz- und Füllstoffe.

Das neu entwickelte hydridmodifizierte Polymer schafft neue Möglichkeiten, um bestehende Systeme zu verbessern und neue Systeme zu entwickeln. So kann es im Brennstoffzellenbereich durch seine Hydrophobie beständig gegen wässrige Medien sein und durch seine Hydrid-Komponente sauber additionsvernetzen ohne Nebenprodukte. Auch in der Medizintechnik kann durch die Additionsvernetzung des neuen hydridmodifizierten Polymers in bekannte Silikonimplantate neue Möglichkeiten geschaffen werden.

Referenzen

- [1] J. Tan, Y. J. Chao, H. Wang et al., “Chemical and mechanical stability of EPDM in a PEM fuel cell environment,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, no. 11, pp. 2072–2078, 2009.
- [2] C.-W. Lin, C.-H. Chien, J. Tan et al., “Chemical degradation of five elastomeric seal materials in a simulated and an accelerated PEM fuel cell environment,” *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 4, pp. 1955–1966, 2011.
- [3] T. Cui, Y. J. Chao, X. M. Chen et al., “Effect of water on life prediction of liquid silicone rubber seals in polymer electrolyte membrane fuel cell,” *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 22, pp. 9536–9543, 2011.
- [4] J. Tan, Y. J. Chao, M. Yang et al., “Chemical and mechanical stability of a Silicone gasket material exposed to PEM fuel cell environment,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 2, pp. 1846–1852, 2011.
- [5] C.-W. Lin, C.-H. Chien, J. Tan et al., “Dynamic mechanical characteristics of five elastomeric gasket materials aged in a simulated and an accelerated PEM fuel cell environment,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 11, pp. 6756–6767, 2011.
- [6] C. Nah, S. G. Kim, G. S. Shibulal et al., “Effects of curing systems on the mechanical and chemical ageing resistance properties of gasket compounds based on ethylene-propylene-diene-termonomer rubber in a simulated fuel cell environment,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 33, pp. 10627–10635, 2015.
- [7] V. Pandarus, R. Ciriminna, G. Gingras et al., “Waste-free and efficient hydrosilylation of olefins,” *Green Chemistry*, vol. 21, no. 1, pp. 129–140, 2019.
- [8] N. Amyot, S. Y. Lee, E. David et al., “The effect of residual crosslinking by-products on the local dielectric strength of HV extruded cables,” in *2000 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (Cat. No.00CH37132)*, pp. 743–746, IEEE, 15-18 Oct. 2000.
- [9] A. Smedberg, A. B. Borealis, and D. Wald, “Determination of diffusion constants for peroxide by-products formed during the crosslinking of polyethylene,” pp. 586–590.
- [10] A. G. Ferradino, “Antioxidant Selection for Peroxide Cure Elastomer Applications,” *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 76, no. 3, pp. 694–718, 2003.
- [11] N. Hussin and G. Chen, “The trapping characteristic of low density polyethylene in the presence of crosslinking by-products,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 183, p. 12007, 2009.

- [12] B. M. Molloy, D. K. Hyslop, and J. Scott Parent, “Comparative analysis of delayed-onset peroxide crosslinking formulations,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 54, no. 11, pp. 2645–2653, 2014.
- [13] M. Das and C.-M. Shu, “A green approach towards adoption of chemical reaction model on 2,5-dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)hexane decomposition by differential isoconversional kinetic analysis,” *Journal of hazardous materials*, vol. 301, pp. 222–232, 2016.
- [14] D. Liu, A. M. Pourrahimi, L. Pallon et al., “Interactions between a phenolic antioxidant, moisture, peroxide and crosslinking by-products with metal oxide nanoparticles in branched polyethylene,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 125, pp. 21–32, 2016.
- [15] T. Cui, C.-W. Lin, C. H. Chien et al., “Service life estimation of liquid silicone rubber seals in polymer electrolyte membrane fuel cell environment,” *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 3, pp. 1216–1221, 2011.
- [16] Y. Nakajima and S. Shimada, “Hydrosilylation reaction of olefins: recent advances and perspectives,” *RSC Advances*, vol. 5, no. 26, pp. 20603–20616, 2015.
- [17] B. Zhang, R. Li, J. Luo et al., “Epoxy-silicone copolymer synthesis via efficient hydrosilylation reaction catalyzed by high-activity platinum and its effect on structure and performance of silicone rubber coatings,” *Polymer Bulletin*, vol. 75, no. 5, pp. 2105–2124, 2018.
- [18] Y. Wang, B. Zhang, S. Zhou et al., “Preparation of high-performance epoxy-containing silicone rubber via hydrosilylation reaction,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 137, no. 8, p. 48397, 2020.
- [19] R. Y. Lukin, A. M. Kuchkaev, A. V. Sukhov et al., “Platinum-Catalyzed Hydrosilylation in Polymer Chemistry,” *Polymers*, vol. 12, no. 10, 2020.
- [20] J. Ji, X. Ge, W. Liang et al., “Synthesis of High Molecular Weight Vinylphenyl-Containing MQ Silicone Resin via Hydrosilylation Reaction,” *Coatings*, vol. 9, no. 10, p. 605, 2019.
- [21] J. Li, J. Peng, Y. Deng et al., “Synthesis of platinum acetylide complexes and their application in curing silicone rubber by hydrosilylation,” *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 26, no. 9, pp. 461–466, 2012.
- [22] H. Maciejewski, A. Wawrzyńczak, M. Dutkiewicz et al., “Silicone waxes—synthesis via hydrosilylation in homo- and heterogeneous systems,” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 257, 1-2, pp. 141–148, 2006.

- [23] M. Heidingsfeldová and M. Čapka, "Rhodium complexes as catalysts for hydrosilylation crosslinking of silicone rubber," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 30, no. 5, pp. 1837–1846, 1985.
- [24] A. M. Tondreau, C. C. H. Atienza, K. J. Weller et al., "Iron catalysts for selective anti-Markovnikov alkene hydrosilylation using tertiary silanes," *Science (New York, N.Y.)*, vol. 335, no. 6068, pp. 567–570, 2012.
- [25] I. Kownacki, B. Marciniak, A. Macina et al., "Catalytic activity of iridium siloxide complexes in cross-linking of silicones by hydrosilylation," *Applied Catalysis A: General*, vol. 317, no. 1, pp. 53–57, 2007.
- [26] T. K. Mukhopadhyay, M. Flores, T. L. Groy et al., "A β -diketiminato manganese catalyst for alkene hydrosilylation: substrate scope, silicone preparation, and mechanistic insight," *Chemical science*, vol. 9, no. 39, pp. 7673–7680, 2018.
- [27] C. S. Sample, S.-H. Lee, S. Li et al., "Metal-Free Room-Temperature Vulcanization of Silicones via Borane Hydrosilylation," *Macromolecules*, vol. 52, no. 19, pp. 7244–7250, 2019.
- [28] D. Troegel and J. Stohrer, "Recent advances and actual challenges in late transition metal catalyzed hydrosilylation of olefins from an industrial point of view," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 255, 13-14, pp. 1440–1459, 2011.
- [29] A. Thitithammawong, C. Nakason, K. Sahakaro et al., "Thermoplastic vulcanizates based on epoxidized natural rubber/polypropylene blends: Selection of optimal peroxide type and concentration in relation to mixing conditions," *European Polymer Journal*, vol. 43, no. 9, pp. 4008–4018, 2007.
- [30] I. Chodák and E. Zimányová, "The effect of temperature on peroxide initiated crosslinking of polypropylene," *European Polymer Journal*, vol. 20, no. 1, pp. 81–84, 1984.
- [31] S. Pehlivan-Davis, J. Clarke, and S. Armour, "Comparison of accelerated aging of silicone rubber gasket material with aging in a fuel cell environment," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 129, no. 3, pp. 1446–1454, 2013.
- [32] M. Schulze, T. Knöri, A. Schneider et al., "Degradation of sealings for PEFC test cells during fuel cell operation," *Journal of Power Sources*, vol. 127, 1-2, pp. 222–229, 2004.
- [33] G. Li, J. Tan, and J. Gong, "Chemical aging of the silicone rubber in a simulated and three accelerated proton exchange membrane fuel cell environments," *Journal of Power Sources*, vol. 217, pp. 175–183, 2012.

- [34] J. Tan, Y. J. Chao, J. W. van Zee et al., “Degradation of elastomeric gasket materials in PEM fuel cells,” *Materials Science and Engineering: A*, 445-446, pp. 669–675, 2007.
- [35] A. Dietrich and E. Mejía, “Investigations on the hydrosilylation of allyl cyanide: Synthesis and characterization of cyanopropyl-functionalized silicones,” *European Polymer Journal*, vol. 122, p. 109377, 2020.
- [36] D.-J. Guo, H.-M. Han, Jing-Wang et al., “Surface-hydrophilic and protein-resistant silicone elastomers prepared by hydrosilylation of vinyl poly(ethylene glycol) on hydrosilanes-poly(dimethylsiloxane) surfaces,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 308, 1-3, pp. 129–135, 2007.
- [37] S. Putzien, O. Nuyken, and F. E. Kühn, “Functionalized polysilalkylene siloxanes (polycarbosiloxanes) by hydrosilylation—Catalysis and synthesis,” *Progress in Polymer Science*, vol. 35, no. 6, pp. 687–713, 2010.
- [38] P. D. Coates, S. E. Barnes, M. G. Sibley et al., “In-process vibrational spectroscopy and ultrasound measurements in polymer melt extrusion,” *Polymer*, vol. 44, no. 19, pp. 5937–5949, 2003.
- [39] T. Rohe, W. Becker, A. Krey et al., “In-Line Monitoring of Polymer Extrusion Processes by NIR Spectroscopy,” *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, vol. 6, no. 1, pp. 325–332, 1998.
- [40] A. Almeida, L. Saerens, T. de Beer et al., “Upscaling and in-line process monitoring via spectroscopic techniques of ethylene vinyl acetate hot-melt extruded formulations,” *International journal of pharmaceutics*, vol. 439, 1-2, pp. 223–229, 2012.
- [41] L. Saerens, L. Dierickx, B. Lenain et al., “Raman spectroscopy for the in-line polymer-drug quantification and solid state characterization during a pharmaceutical hot-melt extrusion process,” *European journal of pharmaceutics and biopharmaceutics : official journal of Arbeitsgemeinschaft fur Pharmazeutische Verfahrenstechnik e.V*, vol. 77, no. 1, pp. 158–163, 2011.
- [42] L. Saerens, C. Vervaet, J.-P. Remon et al., “Visualization and process understanding of material behavior in the extrusion barrel during a hot-melt extrusion process using Raman spectroscopy,” *Analytical chemistry*, vol. 85, no. 11, pp. 5420–5429, 2013.
- [43] P. Hitzer, T. Bäuerle, T. Drieschner et al., “Process analytical techniques for hot-melt extrusion and their application to amorphous solid dispersions,” *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 409, no. 18, pp. 4321–4333, 2017.
- [44] G. P. Andrews, D. S. Jones, Z. Senta-Loys et al., “The development of an inline Raman spectroscopic analysis method as a quality control tool for hot melt extruded ramipril

- fixed-dose combination products,” *International journal of pharmaceutics*, vol. 566, pp. 476–487, 2019.
- [45] N. Villarreal, J. M. Pastor, R. Perera et al., “Use of the Raman-Active Longitudinal Acoustic Mode in the Characterization of Reactively Extruded Polyethylenes,” *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 203, no. 1, pp. 238–244, 2002.
- [46] T. Bäuerle, S. Ulitzsch, A. Lorenz et al., “Effects of process parameters on silane grafting of liquid ethylene-propylene copolymer by reactive extrusion as quantified by response surface methodology,” *Polymer*, vol. 202, p. 122601, 2020.
- [47] S. Ulitzsch, T. Bäuerle, T. Chassé et al., “Optimizing the Process Efficiency of Reactive Extrusion in the Synthesis of Vinyltrimethoxysilane-Grafted Ethylene-Octene-Copolymer (EOC-g-VTMS) by Response Surface Methodology,” *Polymers*, vol. 12, no. 12, 2020.
- [48] E. Ostertag, M. Stefanakis, K. Rebner et al., “Elastic and inelastic light scattering spectroscopy and its possible use for label-free brain tumor typing,” *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 409, no. 28, pp. 6613–6623, 2017.
- [49] J.-H. Jeong, C.-W. Moon, A. I. Leonov et al., “Cure Kinetics for Silane Coupled Silica Filled SBR Compounds,” *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 75, no. 1, pp. 93–109, 2002.
- [50] P. Ryzko and E. Haberstroh, “Quality assurance in the rubber mixing room – Prediction of the rubber compound properties that are relevant for the elastomer product properties,” *Macromolecular Materials and Engineering*, 284–285, no. 1, pp. 64–69, 2000.
- [51] R. H. Norman, “Cure meters and their problems,” *Polymer Testing*, vol. 1, no. 4, pp. 247–257, 1980.
- [52] V. Sekkar, K. Ambika Devi, and K. N. Ninan, “Rheo-kinetic evaluation on the formation of urethane networks based on hydroxyl-terminated polybutadiene,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 79, no. 10, pp. 1869–1876, 2001.
- [53] The American Society for Testing and Materials, “Standard Test Method for Determining and Reporting Dynamic Dielectric Properties,” E 2039 – 04.
- [54] The American Society for Testing and Materials, “Standard Test Method for Temperature Calibration of Dielectric Analyzers,” E 2038 – 99.
- [55] D. Q. M. Craig, ed., *Dielectric analysis of pharmaceutical systems*, Taylor & Francis, London, Bristol, PA, 1995.
- [56] J. D. Menczel and R. B. Prime, eds., *Thermal Analysis of Polymers*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, 2009.

- [57] V. V. Varadan, R. D. Hollinger, D. K. Ghodgaonkar et al., “Free-space, broadband measurements of high-temperature, complex dielectric properties at microwave frequencies,” *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 40, no. 5, pp. 842–846, 1991.
- [58] H. Dodiuk and S. H. Goodman, eds., *Handbook of thermoset plastics*, Elsevier/WA, Amsterdam, 2014.
- [59] S. H. Goodman, *Handbook of thermoset plastics*, Noyes Publications, Westwood N.J., 1998.
- [60] A. Chaloupka, *In-situ detection of phase transitions of semi-crystalline carbon fiber*, München.
- [61] Huan L. Lee, *Handbook of Dielectric Analysis and Cure Monitoring*, Lambient Technologies LLC, Boston, MA, 2014.
- [62] Runsheng Lü, *Die Entwicklung vernetzbarer Polyolefinblends und deren Verarbeitung zu schmelzgesponnenen Elastomerfasern*.
- [63] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., “Kunststoffe – Bestimmung der extrahierbaren Bestandteile durch organische Lösemittel (Standardverfahren) (ISO 6427:2013); Deutsche Fassung EN ISO 6427:2014,” August 2014, vol. 83.080.01, 6427:2014.
- [64] A. Glyk, D. Solle, T. Scheper et al., “Optimization of PEG–salt aqueous two-phase systems by design of experiments,” *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 149, pp. 12–21, 2015.
- [65] S. N Politis, P. Colombo, G. Colombo et al., “Design of experiments (DoE) in pharmaceutical development,” *Drug development and industrial pharmacy*, vol. 43, no. 6, pp. 889–901, 2017.
- [66] W. Kleppmann, *Taschenbuch Versuchsplanung: Produkte und Prozesse optimieren*, Hanser, München, 2011.
- [67] W. Kleppmann, *Versuchsplanung: Produkte und Prozesse optimieren*, Hanser, München, 2013.
- [68] K. Siebertz, D. van Bebber, and T. Hochkirchen, *Statistische Versuchsplanung: Design of Experiments (DoE)*, Springer, Heidelberg, 2010.
- [69] K. Siebertz, D. van Bebber, and T. Hochkirchen, *Statistische Versuchsplanung*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2017.

- [70] S. Röhner, B. Geyer, S. Gad'on et al., "Tailoring block-copolyesters by reactive blending of polyethylene terephthalate and polyethylene naphthalate using statistical design of experiments," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 132, no. 22, n/a-n/a, 2015.
- [71] D. Lendrem, M. Owen, and S. Godbert, "DOE (Design of Experiments) in Development Chemistry: Potential Obstacles," *Organic Process Research & Development*, vol. 5, no. 3, pp. 324–327, 2001.
- [72] S. A. Weissman and N. G. Anderson, "Design of Experiments (DoE) and Process Optimization. A Review of Recent Publications," *Organic Process Research & Development*, vol. 19, no. 11, pp. 1605–1633, 2015.
- [73] J. C. Steinbach, M. Schneider, O. Hauler et al., "A Process Analytical Concept for In-Line FTIR Monitoring of Polysiloxane Formation," *Polymers*, vol. 12, no. 11, 2020.
- [74] K. H. Esbensen, B. Swarbrick, F. Westad et al., *Multivariate data analysis: An introduction to multivariate analysis, process analytical technology and quality by design*, CAMO, Oslo, Magnolia, TX, 2018.
- [75] G.-H. Hu, J.-J. Flat, and M. Lambla, "Free-radical grafting of monomers onto polymers by reactive extrusion: principles and applications," pp. 1–83.
- [76] "Silane grafting reactions of low-density polyethylene,".
- [77] S. Ulitzsch, T. Bäuerle, M. Stefanakis et al., "Synthesis of an Addition-Crosslinkable, Silicon-Modified Polyolefin via Reactive Extrusion Monitored by In-Line Raman Spectroscopy," *Polymers*, vol. 13, no. 8, p. 1246, 2021.
- [78] J. E. Mark, D. W. Schaefer, and G. Lin, *The polysiloxanes*, Oxford University Press, Oxford, New York, 2015.
- [79] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts*, Wiley, Chichester, New York, 2001.
- [80] E. Andreassen, "Infrared and Raman spectroscopy of polypropylene," in *Polypropylene*, J. Karger-Kocsis, Ed., vol. 2, pp. 320–328, Springer Netherlands, Dordrecht, 1999.
- [81] P. Geladi and B. R. Kowalski, "Partial least-squares regression: a tutorial," *Analytica Chimica Acta*, vol. 185, pp. 1–17, 1986.
- [82] M. Akiba, "Vulcanization and crosslinking in elastomers," *Progress in Polymer Science*, vol. 22, no. 3, pp. 475–521, 1997.
- [83] C. Han, X. Ran, X. Su et al., "Effect of peroxide crosslinking on thermal and mechanical properties of poly(ϵ -caprolactone)," *Polymer International*, vol. 56, no. 5, pp. 593–600, 2007.

- [84] G. E. Hulse, R. J. Kersting, and D. R. Warfel, "Chemistry of dicumyl peroxide-induced crosslinking of linear polyethylene," *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 19, no. 3, pp. 655–667, 1981.
- [85] K. Naskar and J. W. M. Noordermeer, "Dynamically Vulcanized PP/EPDM Blends: Multifunctional Peroxides as Crosslinking Agents — Part I," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 77, no. 5, pp. 955–971, 2004.
- [86] A. Popp and K. Mautner, *Verfahren zur Hydrosilylierung mit Platinkatalysator*, 2/11/2010.
- [87] A. Esteves, J. Brokken-Zijp, J. Laven et al., "Influence of cross-linker concentration on the cross-linking of PDMS and the network structures formed," *Polymer*, vol. 50, no. 16, pp. 3955–3966, 2009.
- [88] S. Jovanović, S. Samaržija-Jovanović, G. Marković et al., "Mechanical properties and thermal aging behaviour of polyisoprene/polybutadiene/styrene-butadiene rubber ternary blend reinforced with carbon black," *Composites Part B: Engineering*, vol. 98, pp. 126–133, 2016.
- [89] A. Akbaş, S. Aksoy, and N. Hasırcı, "Effects of thermal ageing on the properties and lifetime prediction of hydroxyl-terminated polybutadiene," *Polymer*, vol. 35, no. 12, pp. 2568–2572, 1994.

Ergänzung

Teile dieser Arbeit sollen in der aufgezeigten oder ähnlichen Form in späteren Veröffentlichungen genutzt werden und sind zum Zeitpunkt des Einreichens noch nicht veröffentlicht und können daher nicht zitiert werden.

Während der Begutachtung dieser Dissertation, vor Ihrer Veröffentlichung, wurde das Paper „Synthesis of an Addition-Crosslinkable, Silicon-Modified Polyolefin via Reactive Extrusion Monitored by In-Line Raman Spectroscopy (Journal: Polymers)“ eingereicht (29 März 2021), akzeptiert (6 April 2021) und veröffentlicht (12 April 2021). Die Dissertation diene dabei als Grundlage, weswegen diverse Tabellen und Bilder ähnlich bis gleich sind, jedoch in der Dissertation in Deutsch vorliegen. Die DoE-Tabellen wurden hierbei nicht extra zitiert, die Abbildungen, wenn möglich, schon. Das Urheberrecht wurde hierbei nicht verletzt.

Liste der akzeptierten Publikationen:

Ivana Mrsic, Tim Bäuerle, Steffen Ulitzsch, Günter Lorenz, Karsten Rebner, Andreas Kandelbauer, Thomas Chassé. Oxygen plasma surface treatment of polymer films—Pellethane 55DE and EPR-g-VTMS

Journal: Applied Surface Science; <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147782>

Tim Bäuerle, Steffen Ulitzsch, Anita Lorenz, Karsten Rebner, Thomas Chassé, Andreas Kandelbauer, Günter Lorenz. Effects of process parameters on silane grafting of liquid ethylene-propylene copolymer by reactive extrusion as quantified by response surface methodology

Journal: Polymer; <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122601>

Steffen Ulitzsch, Tim Bäuerle, Thomas Chassé, Günter Lorenz, Andreas Kandelbauer. Optimizing the Process Efficiency of Reactive Extrusion in the Synthesis of Vinyltrimethoxysilane-Grafted Ethylene-Octene-Copolymer (EOC-g-VTMS) by Response Surface Methodology

Journal: Polymers; <https://doi.org/10.3390/polym12122798>

Steffen Ulitzsch, Tim Bäuerle, Mona Stefanakis, Marc Brecht, Thomas Chassé, Günter Lorenz, Andreas Kandelbauer. Synthesis of an Addition-Crosslinkable, Silicon-Modified Polyolefin via Reactive Extrusion Monitored by In-Line Raman Spectroscopy

Journal: Polymers; <https://doi.org/10.3390/polym13081246>

Anhang:**Einfluss der Prozessvariablen auf den Hydrid-Gehalt im Batch-Prozess**

Um den Hydrid-Gehalt im Batch-Prozess zu beschreiben wurde ein Modell mit acht relevanten Termen erstellt. Hierfür wurden alle Terme mit einem p-Wert kleiner 0,05 genutzt und ein signifikantes Modell ohne signifikanten Lack of Fit erstellt, wie in Tabelle 24 zu sehen ist. Die Güte des Modells wird durch einen R^2 Wert nahe an 1 bestimmt. Mit $R^2 = 0,9048$, $R^2_{\text{adjusted}} = 0,8686$ und $R^2_{\text{predicted}} = 0,7791$ ist das Modell sehr gut und valide.

Tabelle 24: Varianzanalyse (ANOVA) des Hydrid-Gehaltes für die Pfröpfungsreaktion von EPM-g-VTMDS im Batch-Prozess.

Source	Sum of squares	Degree of freedom (df)	Mean square	F-value	p-value
Zielgröße: Hydrid-Gehalt [ppm]					
Modell	77724,02	8	9715,5	24,96	< 0,0001
A-VTMDS-Anteil	22050	1	22050	56,64	< 0,0001
B-DTBPH-Anteil	13722,72	1	13722,72	35,25	< 0,0001
C-Temperatur	2837,56	1	2837,56	7,29	0,0134
D-Reaktionszeit	9940,5	1	9940,5	25,53	< 0,0001
AB	5220,06	1	5220,06	13,41	0,0015
AD	8977,56	1	8977,56	23,06	< 0,0001
BD	2425,56	1	2425,56	6,23	0,021
D ²	12550,05	1	12550,05	32,24	< 0,0001
Residual	8175,45	21	389,31	--	--
Lack of Fit	7398,62	16	462,41	2,98	0,1163
Pure Error	776,83	5	155,37	--	--
Cor Total	85899,47	29	--	--	--
R²	0,9048		Std. Dev.	19,73	
Adjusted R²	0,8686		Mean	68,87	
Predicted R²	0,7791		C.V. %	28,65	
Adeq Precision	20,5730				

Formel für codierte Werte:

Anhang:

$$\text{Hydrid – Gehalt (ppm)} = 93,92 + 35,00 \cdot A + 27,61 \cdot B + 12,56 \cdot C + 23,50 \cdot D + 18,06 \cdot AB + 23,69 \cdot AD + 12,31 \cdot BD - 41,75 \cdot D^2$$

Formel für tatsächliche Werte:

$$\text{Hydrid – Gehalt (ppm)} = -144,17736 - 5,05125 \cdot A - 113,01389 \cdot B + 0,837037 \cdot C + 3,74025 \cdot D + 36,12500 \cdot AB + 0,189500 \cdot AD + 4,92500 \cdot BD - 0,066800 \cdot D^2$$

Einfluss der Prozessvariablen auf den Hydrid-Gehalt im Konti-Prozess

Um den Hydrid-Gehalt im Konti-Prozess zu beschreiben, wurde ein Modell mit sechs relevanten Termen erstellt. Hierfür wurden alle Terme mit einem p-Wert kleiner 0,05 genutzt und ein signifikantes Modell ohne signifikanten Lack of Fit erstellt, wie in Tabelle 25 zu sehen ist. Die Güte des Modells wird durch einen R^2 Wert nahe an 1 bestimmt. Mit $R^2 = 0,9685$, $R^2_{\text{adjusted}} = 0,9540$, and $R^2_{\text{predicted}} = 0,9059$ ist das Modell sehr gut und valide.

Tabelle 25: Varianzanalyse (ANOVA) des Hydrid-Gehaltes für die Pfröpfungsreaktion von EPM-g-VTMDS im Konti-Prozess.

Source	Sum of squares	Degree of freedom (df)	Mean square	F-value	p-value
Zielgröße: Hydrid-Gehalt [ppm]					
Modell	11613,39	6	1935,56	66,64	< 0,0001
A-VTMDS-Zufuhr	4161,6	1	4161,6	143,29	< 0,0001
B-DTBPH-Zufuhr	4202,5	1	4202,5	144,7	< 0,0001
C-Temperaturerhöhung	624,1	1	624,1	21,49	0,0005
AB	666,13	1	666,13	22,94	0,0004
B ²	427,81	1	427,81	14,73	0,0021
C ²	357,01	1	357,01	12,29	0,0039
Residual	377,56	13	29,04	--	--
Lack of Fit	298,06	8	37,26	2,34	0,1817
Pure Error	79,5	5	15,9	--	--
Cor Total	11990,95	19	--	--	--
R²	0,9685		Std. Dev.	5,39	
Adjusted R²	0,9540		Mean	66,45	
Predicted R²	0,9059		C.V. %	8,11	
Adeq Precision	30,6121				

Formel für codierte Werte:

$$\text{Hydrid - Gehalt (ppm)} = 77,51 + 20,40 \cdot A + 20,50 \cdot B + 7,90 \cdot C + 9,12 \cdot AB - 11,56 \cdot B^2 - 10,56 \cdot C^2$$

Formel für tatsächliche Werte:

$$\text{Hydrid - Gehalt (ppm)} = -8,56122 + 73,64286 \cdot A + 5040,81633 \cdot B + 1,45125 \cdot C + 13035,71429 \cdot AB - 235969 \cdot B^2 - 0,026406 \cdot C^2$$

Einfluss der Molalität auf die Vernetzungszeit – Lineares Modell

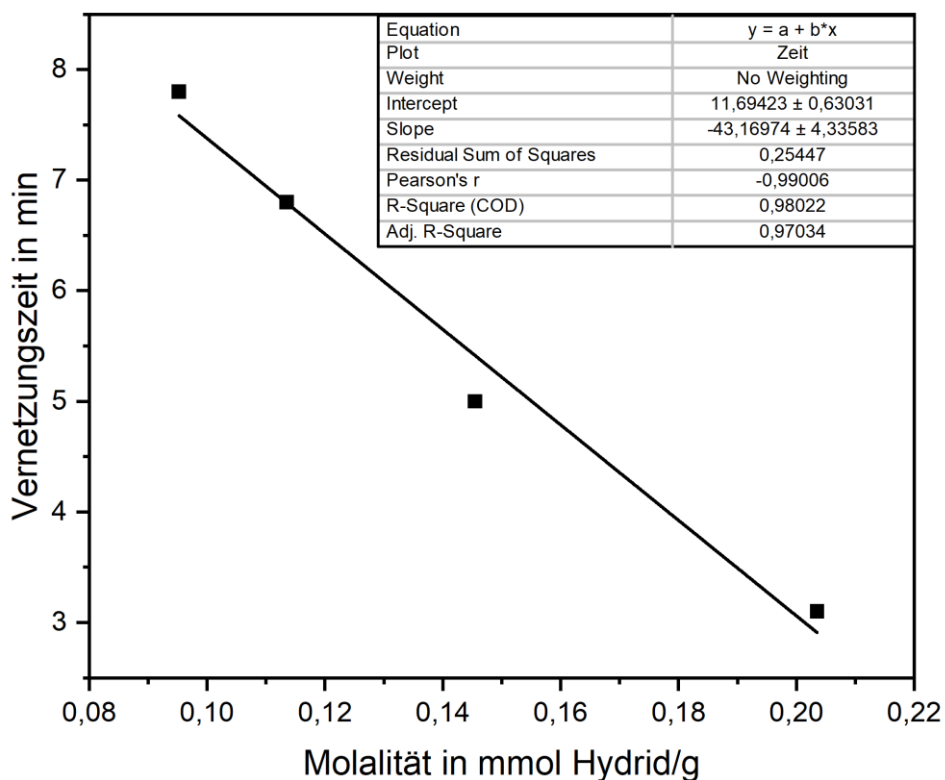


Abbildung 51: Einfluss der Molalität auf die Vernetzungszeit, linearer Verlauf. Vernetzt mit endständig vinylmodifiziertem PDMS (0,35 mmol Vinyl/g). Vernetzungszeit bestimmt über den Onset des Log(Ionenviskosität), gemessen mit 6 Hz, isotherm bei 100 °C mittels Dielektrischer Analyse.