

UNIVERSITÄT
BAYREUTH

Synthese und Anwendung von HDPE/*i*PP Blockcopolymeren auf Basis der KKTP

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Naturwissenschaft (Dr. rer. nat.) an der Fakultät für Biologie, Chemie
und Geowissenschaften der Universität Bayreuth

vorgelegt von
Patrick Wolff

Bayreuth, 2023

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von 04/2019 bis 10/2023 in Bayreuth am Lehrstuhl Anorganische Chemie II unter Betreuung von Herrn Professor Dr. Rhett Kempe angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. Nat.).

Form der Dissertation: Monographie

Dissertation eingereicht am: 30.10.2023

Zulassung durch die Promotionskommission: 08.11.2023

Wissenschaftliches Kolloquium: 08.07.2024

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Cyrus Samimi

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. R. Kempe (Gutachter)

Prof. Dr. S. Agarwal (Gutachterin)

Prof. Dr. A. Schenk (Vorsitz)

Prof. Dr.-Ing. H. Ruckdäschel

Die vorliegende Arbeit ist als Monographie verfasst.

Teile der Arbeit sind bereits in den folgenden Publikationen erschienen.

*i*PP/PE Multiblock Copolymers for Plastic Blend Recycling Synthesized by Coordinative Chain Transfer Polymerization

Wolff, P.; Dickert, A.; Kretschmer, W. P.; Kempe, R. *Macromolecules* **2022**, *55*, 6435-6442.

DOI: [10.1021/acs.macromol.2c00709](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c00709)

Danksagung

Ich möchte mich bei meinem akademischen Lehrer Prof. Dr. Rhett Kempe für die Möglichkeit bedanken, meine Forschungen in guten Arbeitsverhältnissen und spannenden wissenschaftlichen Themen durchführen zu können. Danke für die wissenschaftlichen Diskussionen und das Vertrauen in meine eigenständige Arbeit.

Ich möchte mich außerdem bei Dr. Winfried Kretschmer für die Unterstützung in sämtlichen akademischen Bereichen bedanken. Danke für die angeregten Diskussionen im fachlichen, wie auch im privaten Bereich. Danke auch für den seelischen und moralischen Beistand in schwierigen Zeiten und für die guten Worte.

Mein großer Dank geht an meine Kollegen der Arbeitsgruppe Polymerisationskatalyse, die mich während meiner Promotion begleitet haben. Danke an Dr. Andreas Gollwitzer, Dr. Thomas Dietel, Alexander Goller, Fabian Lukas, Andre Dickert, Christoph Unger und Christian Heber für die kollegiale und lockere Arbeitsatmosphäre. Danke für den wissenschaftlichen Austausch in sämtlichen Bereichen. Ich danke euch auch für die schöne Zeit neben dem Laboralltag, ob beim Minigolfen, Kaffee trinken, spazieren gehen oder beim Feierabendbier. Des Weiteren möchte ich mich bei Anna-Lena Wolff, Dr. Mara Klarner, Dr. Robin Fertig, Dr. Gabriela Hahn, Dr. Tobias Schwob, Dr. Christoph Bäumler, Barbara Klausfelder, Martin Schlagbauer, Timon Schönauer, Matthias Elfinger, Tobias Schwarz, Felix Künstler und Christina Thiersch sowie bei Dr. Christine Denner und Dr. Torsten Irrgang für die unzähligen und unvergesslichen Erinnerungen im Lehrstuhl AC II bedanken.

Ein weiterer Danke geht an all meine Praktikanten. Ob im Grundpraktikum oder in der Einzelbetreuung konnte ich bestimmt mindestens so viel von euch über das Lehren lernen, wie ihr von mir über Chemie. Ein großer Dank geht an Tina Fell, Heidi Maisel, Anna-Maria Dietel, Sandra Keller und Dana Dopheide für die technische Unterstützung aber auch ganz besonders für die Organisation des Lehrstuhllebens.

Ich möchte gerne dem Bayrischen Polymerinstitut (BPI) danke, für die Bereitstellung ihrer Keylabs im Bereich „Small Scale Polymer Processing“ und „Surface and Interface Characterization“.

Ich möchte Sabic Limburg (NL) danken, für die Bereitstellung von Kommerziellen HDPE und iPP. Des Weiteren möchte ich DOW-Germany danken, für die Bereitstellung von Intune[®] und Infuse[®] Versuchsmaterial.

Mein größter Danke geht an meine Familie. Danke Anna-Lena für den nun schon Jahrzehnte langen Beistand in sämtlichen Lebenssituationen. Danke für die vielen schönen Projekte, die wir gemeinsam angehen. Danke an Olivia, die mein Leben mehr bereichert hat als alles, was ich mir je vorstellen konnte. Danke an meine Eltern Marion und Detlef, an meine Schwiegereltern Doris und Roland, sowie an meine Geschwister Nadja und Dennis, die mich stets unterstützen und mir mit Rat und Tat beiseite stehen. Ich danke euch, dass ihr mit mir die Gefühlsachterbahn der Promotion mitgefahren seid.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Summary	4
3	Kunststoff – Segen und Fluch	6
4	Grundlagen	8
4.1	Polymer Lebenszyklus und Recycling	8
4.2	Polyolefin basierte Polymerblends	11
4.3	Phasenvermittlung von HDPE/ <i>i</i> PP Blends	14
4.3.1	Statistische Copolymere als Phasenvermittler für HDPE/ <i>i</i> PP Blends	16
4.3.2	Lineare Diblock- und Multiblockcopolymere als Phasenvermittler für HDPE/ <i>i</i> PP Blends	16
4.3.3	Langkettenverzweigte Blockcopolymere als Phasenvermittler für HDPE/ <i>i</i> PP Blends	19
4.4	Koordinative Kettentransfer Polymerisation – eine effiziente und kontrollierte Methode der Polymersynthese	23
4.4.1	Reversible koordinative Kettentransfer Polymerisation von Ethylen mit Aluminiumalkylen	25
4.4.2	Reversible koordinative Kettentransfer Polymerisation von Propylen	26
4.4.3	Irreversible koordinative Kettentransfer Polymerisation von Ethylen mit Aluminiumalkylen	27
4.4.4	Stereoselektive irreversible koordinative Kettentransfer Polymerisation von Propylen	29
5	Ergebnisse und Diskussion	32
5.1	Die Kompatibilisierung von HDPE/ <i>i</i> PP Blends	32
5.2	Die kontrollierte und effiziente Synthese von HDPE- <i>i</i> PP Diblockcopolymer als Phasenvermittler	35
5.2.1	Stereoselektive irreversible koordinative Kettentransfer Polymerisation von Propylen	38
5.2.2	Synthese und Analyse von HDPE- <i>b</i> - <i>i</i> PP Diblockcopolymer	44

5.3	Phasenvermittlung von HDPE/ <i>i</i> PP Blends mit HDPE- <i>b-i</i> PP Diblockcopolymeren	58
5.3.1	Mechanische und thermische Analyse des Einflusses des HDPE- <i>b-i</i> PP Diblockcopolymers auf durch HDPE verunreinigtes <i>i</i> PP	58
5.3.2	Analyse des Kompatibilisierungsmechanismus des HDPE- <i>b-i</i> PP Diblockcopolymers auf durch HDPE verunreinigtes <i>i</i> PP	65
5.4	Die effiziente Synthese von HDPE gefropften <i>i</i> PP	79
5.4.1	Konzept der effizienten Synthese von HDPE gefropften <i>i</i> PP	80
5.4.2	Synthese und Charakterisierung von HDPE gefropften <i>i</i> PP	82
5.5	Phasenvermittlung von HDPE/ <i>i</i> PP Blends mit HDPE gefropften <i>i</i> PP	107
5.5.1	Mechanische Analyse des Einflusses des HDPE gefropften <i>i</i> PP auf durch HDPE verunreinigtes <i>i</i> PP	107
5.5.2	Analyse des Kompatibilisierungsmechanismus des HDPE gefropften <i>i</i> PP in durch HDPE verunreinigtem <i>i</i> PP	110
6	Experimenteller Teil	120
6.1	Allgemeine Methoden	120
6.2	Chemikalien	120
6.3	Geräte	121
6.4	Experimente	123
6.4.1	Polymerisation	123
6.4.2	Recycling von durch HDPE verunreinigtem <i>i</i> PP	128
6.4.3	Analyse der Kristallisation von HDPE/ <i>i</i> PP-Blends unter dem Einfluss von Phasenvermittlern	128
7	Literatur	131
8	Anhang	142

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Globale primäre Plastikmüllerzeugung bezogen auf industrielle Sektoren (links). Hergestellte Polymere für den Verpackungssektor (rechts).....	7
Abbildung 2: Schematische Darstellung des Lebenszyklus und der Recyclingstrategien von Kunststoffen. ^{10a}	8
Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Blends aus HDPE und <i>i</i> PP. a) Reiner Blend. b) Wirkweise eines amorphen Blockcopolymer. c) Wirkweise eines teilkristallinen Blockcopolymer.....	15
Abbildung 4: Konzept der KKTP, dargestellt anhand der KKTP von Ethylen mit AlEt ₃ als KTA. Blau: Kettenttransfer; Rot: Kettenwachstum.	24
Abbildung 5: Typen von Blockcopolymeren der metallkatalysierten Polymerisation.	33
Abbildung 6: Vergleich eines „chain shuttling“ Multiblockcopolymer mit dem Diblockcopolymer und dem gepfropften Multiblockcopolymer dieser Arbeit.	34
Abbildung 7: Synthese von HDPE- <i>i</i> PP Diblockcopolymeren.	36
Abbildung 8: Notwendige Polymerisationseigenschaften von Kat ₁ und Kat ₂ für die herstellung von HDPE- <i>i</i> PP.....	37
Abbildung 9: Synthesekonzept der konsekutiven Synthese von HDPE- <i>i</i> PP Diblockcopolymeren auf Basis der irreversiblen KKTP mit AlEt ₃	38
Abbildung 10: Abhängigkeit der Molekulargewichtsverteilung von <i>i</i> PP, hergestellt mit Kat ^{II} in der KKTP von Propylen, von der AlEt ₃ Konzentration.	39
Abbildung 11: Molekulargewichtsverteilungen der kinetischen Wachstumsstudie der Polymerisation von Propylen mit Kat ^{II} in der KKTP mit AlEt ₃	40
Abbildung 12: Molekulargewichtsverteilung von <i>i</i> PP hergestellt mit Kat ^{II} und AlEt ₃ bzw. AlOct ₃ als KTA.	41
Abbildung 13: ¹ H-NMR von <i>i</i> PP _I (Exp. 10).	42
Abbildung 14: ¹ H-NMR-Spektrum von hydroxyterminiertem <i>i</i> PP.....	43
Abbildung 15: ¹ H-NMR von HDPE ^I (Exp. 13).....	44
Abbildung 16: Molekulargewichtsverteilungen von HDPE- <i>i</i> PP, des unverlängerten linearen HDPE ^I und des Referenz <i>i</i> PP ^I Homopolymers.	46
Abbildung 17: Molekulargewichtsverteilungen von HDPE- <i>i</i> PP Diblockcopolymeren nach unterschiedlicher Propylen-Aufnahme.....	47
Abbildung 18: ¹ H-NMR von HDPE- <i>i</i> PP (Exp. 14).....	48
Abbildung 19: ¹ H-NMR-Spektrum von HDPE _I (Exp. 13), <i>i</i> PP _I (Exp. 10) und HDPE- <i>i</i> PP (Exp. 14).....	49

Abbildung 20: ^{13}H -NMR von HDPE- <i>i</i> PP (Exp. 14). Für die Messung wurden 10.000 Scans mit einer Relaxationsverzögerung von 7 s gewählt. Die Zuordnung der Resonanzen wurde, wie in der Literatur beschrieben, durchgeführt.	50
Abbildung 21: Mikro-DSC Schmelzkurve des HDPE- <i>i</i> PP-e und HDPE-e in Benzol.	52
Abbildung 22: Vergleich der Molekulargewichtsverteilungen von HDPE- <i>i</i> PP-e vor der Extraktion und nach jeder Extraktionsstufe.	53
Abbildung 23: ^1H -NMR-Spektrum von HDPE- <i>i</i> PP-e nach dem zweiten Extraktionszyklus... ..	54
Abbildung 24: Vergleich der Molekulargewichtsverteilungen des HDPE- <i>i</i> PP (Exp. 14) und dem HDPE _I / <i>i</i> PP _I 30/70 (Exp. 13/10) Referenzblends.	55
Abbildung 25: DSC-Kristallisationskurve von HDPE _I (Exp. 13), <i>i</i> PP _I (Exp. 10), HDPE- <i>i</i> PP (Exp. 14) und des 30/70 HDPE _I / <i>i</i> PP _I Referenzblends.	56
Abbildung 26: DSC-Schmelzkurve von HDPE _I (Exp. 13), <i>i</i> PP _I (Exp. 10), HDPE- <i>i</i> PP (Exp. 14) und des 30/70 HDPE _I / <i>i</i> PP _I Referenzblends (Tabelle 13).	57
Abbildung 27: Histogramm der Dehnungseigenschaften von HDPE _{II} , <i>i</i> PP _{II} und HDPE _{II} / <i>i</i> PP _{II} 10/90 unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit 2,5 und 5,0 Gew.-% HDPE- <i>i</i> PP.	60
Abbildung 28: Histogramm der Dehnungseigenschaften von HDPE _{II} , <i>i</i> PP _{II} und HDPE _{II} / <i>i</i> PP _{II} 20/80 unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit 2,5 und 5,0 Gew.-% HDPE- <i>i</i> PP.	60
Abbildung 29: Histogramm der Dehnungseigenschaften von HDPE _{II} , <i>i</i> PP _{II} und HDPE _{II} / <i>i</i> PP _{II} 30/70 unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit 2,5, 5, 7,5 und 10 Gew.-% HDPE- <i>i</i> PP.	61
Abbildung 30: Spannung-Dehnung-Diagramm von <i>i</i> PP _{II} , einem Blend HDPE _{II} / <i>i</i> PP _{II} 30/70 unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit 10 Gew.-% HDPE- <i>i</i> PP.	62
Abbildung 31: DSC-Kristallisationskurve von HDPE _{II} , <i>i</i> PP _{II} , des Blends HDPE _{II} / <i>i</i> PP _{II} 30/70 unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit unterschiedlichen Mengen an HDPE- <i>i</i> PP.	63
Abbildung 32: DSC-Schmelzkurve von HDPE _{II} , <i>i</i> PP _{II} , des Blends HDPE _{II} / <i>i</i> PP _{II} 30/70 unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit unterschiedlichen Mengen an HDPE- <i>i</i> PP.	64
Abbildung 33: Polarisationsmikroskopie Aufnahmen von HDPE _I (Exp. 13) und <i>i</i> PP _I (Exp. 10) dynamisch kristallisiert, nach dem dargestellten Temperaturprofil.	66
Abbildung 34: Polarisationsmikroskopie Aufnahmen von HDPE _I und <i>i</i> PP _I isotherm kristallisiert nach dem dargestellten Temperaturprofil.	67
Abbildung 35: Polarisationsmikroskopie Aufnahmen des HDPE _I / <i>i</i> PP _I 30/70 Blends stufenweise isotherm kristallisiert nach dem dargestellten Temperatur Profil.	68
Abbildung 36 Polarisationsmikroskopie Aufnahmen des HDPE _I / <i>i</i> PP _I 30/70 Blends und von HDPE- <i>i</i> PP (Exp. 14) stufenweise isotherm kristallisiert nach dem dargestellten Temperatur Profil.	69

Abbildung 37: Polarisationsmikroskopie Aufnahmen des HDPE _I /iPP _I 30/70 Blends mit 10 Gew.-% HDPE- <i>i</i> PP stufenweise isotherm kristallisiert nach dem dargestellten Temperatur Profil.....	70
Abbildung 38: Schematische Repräsentation und Polarisationsmikroskopie Aufnahmen von unkompatibilisierten und mit 10 Gew.-% kompatibilisierten HDPE _I /iPP _I 30/70 Blends.....	71
Abbildung 39: Polarisationsmikroskopie Aufnahmen von iPP _{II} und des HDPE _{II} /iPP _{II} 30/70 Blends unkompatibilisiert und kompatibilisiert mit 10 Gew.-% HDPE- <i>i</i> PP isotherm kristallisiert nach dem dargestellten Temperatur Profil.	72
Abbildung 40: REM-Aufnahmen von HDPE _{II} -iPP _{II} 30/70 unkompatibilisiert und kompatibilisiert mit 5 und 10 Gew.-% HDPE- <i>i</i> PP Diblockcopolymer. Aufnahmen der gefriergebrochenen Bruchfläche.	74
Abbildung 41: REM-Aufnahme von HDPE _{II} /iPP _{II} 30/70 mit 5 und 10 Gew.-% HDPE- <i>i</i> PP Diblockcopolymer. Links: Vor mechanischer Zugbelastung. Recht: Nach mechanischer Zugbelastung.	75
Abbildung 42: Rasterkraftmikroskopie (RKM, 3 x 3 μm) von HDPE _{II} /iPP _{II} 30/70 unkompatibilisiert (oben) und kompatibilisiert mit 10 Gew.-% HDPE- <i>i</i> PP Diblockcopolymer (unten).	76
Abbildung 43: Konzept der Kompatibilisierung von unmischbaren Polymerblends durch Kern-Schale Aggregate. ⁹⁷	78
Abbildung 44: Sukzessive Eintopfsynthese von <i>i</i> PP- <i>g</i> -HDPE. Stufe I: Synthese von α-Olefinen mit einstellbarer Kettenlänge. Stufe II: Copolymerisation von α-Olefin-Makromonomeren und Propylen. Anforderungen an Kat ^{III} : 1. Irreversible koordinative Kettentransferpolymerisation zur Vermeidung kurzkettiger α-Olefine. 2. Hohe AlEt ₃ -Toleranz für eine breit einstellbare Kettenlänge. 3. Toleranz gegenüber dem Ni-Katalysator um die α-Olefin Bildung und das Recycling von AlEt ₃ zu ermöglichen. 4. Diskriminierung reiner α-Olefin, um die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden. Anforderungen an Kat ^{II} : 1. Hohe α-Olefin Affinität für einen hohen Einbau der α-Olefin Makromonomere. 2. Die AlEt ₃ -Toleranz muss im Vergleich zu Kat ^{III} in einem ähnlichen Bereich liegen. 3. Irreversible KKTP, um kurzkettiges <i>i</i> PP- <i>g</i> -HDPE in Gegenwart des Ni-Katalysators zu vermeiden und die Stereoregularität des <i>i</i> PP-Rückgrats zu erhalten.	81
Abbildung 45: Molekulargewichtsverteilung des α-Olefin Makromonomers α-HDPE ₆₀₀	83
Abbildung 46: Molekulargewichtsverteilung des α-Olefin Makromonomers α-HDPE ₁₁₀₀	83
Abbildung 47: ¹ H-NMR Spektrum von α-HDPE ₆₀₀ (Exp. 22).....	84
Abbildung 48: ¹ H-NMR Spektrum von α-HDPE ₁₁₀₀ (Exp. 23).	85

Abbildung 49: Molekulargewichtsverteilung von iPP_{III} .	86
Abbildung 50: 1H -NMR von iPP_{III} (Exp. 24).	87
Abbildung 51: ^{13}C -NMR von iPP_{III} (Exp. 24). Für die Messung wurden 10.000 Scans mit einer Relaxationsverzögerung von 7 s gewählt. Die Zuordnung der Resonanzen wurde, wie in der Literatur beschrieben, durchgeführt. ⁹⁵	88
Abbildung 52: Molekulargewichtsverteilung von iPP - g -HDPE ₆₀₀ (Exp. 27). (Mark-Houwink Parameter: $K = 19,0$ und $\alpha = 0,725$). Die rote Kurve stellt den Fit der Molekulargewichtsverteilung des α -HDPE Makromonomer Rückstandes, die blaue Kurve den Fit der Molekulargewichtsverteilung des iPP - g -HDPE, dar.	90
Abbildung 53: 1H -NMR von iPP - g -HDPE ₆₀₀ Rohprodukt (Exp. 27).	96
Abbildung 54: 1H -NMR von iPP - g -HDPE ₁₁₀₀ Rohprodukt (Exp. 30).	97
Abbildung 55: ^{13}C -NMR von iPP - g -HDPE ₆₀₀ (Exp. 27). Für die Messung wurden 10.000 Scans mit einer Relaxationsverzögerung von 7 s gewählt. Die Zuordnung der Resonanzen wurde, wie in der Literatur beschrieben, durchgeführt. ⁹⁵	98
Abbildung 56: DSC-Schmelzkurve von iPP_{III} , HDPE ₆₀₀ und iPP - g -HDPE ₆₀₀ unterschiedlicher Verzweigungsdichten.	100
Abbildung 57: DSC-Kristallisationskurven von iPP_{III} , HDPE ₆₀₀ und iPP - g -HDPE ₆₀₀ unterschiedlicher Verzweigungsdichten.	100
Abbildung 58: DSC-Schmelzkurve von iPP_{III} , HDPE ₁₁₀₀ und iPP - g -HDPE ₁₁₀₀ unterschiedlicher Verzweigungsdichten.	101
Abbildung 59: DSC-Kristallisationskurve von iPP_{III} , HDPE ₁₁₀₀ und iPP - g -HDPE ₁₁₀₀ unterschiedlicher Verzweigungsdichten.	101
Abbildung 60: Mikro-DSC Abkühlkurve von iPP - g -HDPE ₆₀₀ (Exp. 27) in Toluol.	102
Abbildung 61: 1H -NMR von iPP - g -HDPE ₆₀₀ aufgereinigt (Exp. 27).	103
Abbildung 62: Nachweis der Bildung von iPP - g -HDPE (Exp. 27). a) HT-GPC von iPP - g -HDPE ₆₀₀ vor (schwarz) und nach der Aufreinigung (rot). b) 1H -NMR-Spektrum des aufgereinigten iPP - g -HDPE ₆₀₀ .	105
Abbildung 63: Histogramm der Dehnung von iPP_{II} , des HDPE _{II} / iPP_{II} 30/70 Blends unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit 5 Gew.-% iPP - g -HDPE ₆₀₀ und iPP - g -HDPE ₁₁₀₀ unterschiedlicher Verzweigungsdichte. Mehr Details sind in Tabelle 23 zu finden.	108
Abbildung 64: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von iPP_{II} , des HDPE _{II} / iPP_{II} 30/70 Blends unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit 5 Gew.-% iPP - g -HDPE ₆₀₀ (Exp. 54), INTUNE™ und INFUSE™ (oben). Histogramm der Dehnung von iPP_{II} , des HDPE _{II} / iPP_{II} 30/70 Blends	

unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit 5 Gew.-% <i>iPP-g-HDPE</i> ₆₀₀ (Exp. 54), INTUNE™ und INFUSE™ (unten). Mehr Details sind in Tabelle 23 zu finden.....	109
Abbildung 65: Polarisationsmikroskopie Aufnahmen von HDPE _I / <i>iPP</i> _I 30/70 unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit 5 Gew.-% <i>iPP-g-HDPE</i> ₆₀₀ (Exp. 27), dynamisch kristallisiert nach dem dargestellten Temperatur Profil.....	111
Abbildung 66: Polarisationsmikroskopie von HDPE _I / <i>iPP</i> _I 30/70 Blends unkompatibilisiert (links) und kompatibelisiert mit 5 Gew.-% <i>iPP-g-HDPE</i> ₆₀₀ (Exp. 54; rechts).	112
Abbildung 67: REM-Aufnahmen der Bruchstellen des gefriergebrochenen HDPE _{II} / <i>iPP</i> _{II} 30/70 Blends unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit 5 und 10 Gew.-% <i>iPP-g-HDPE</i> ₆₀₀ (Exp 27)	113
Abbildung 68: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen der Bruchkante von stufenweise auskristallisierten und gefriergebrochenen HDPE _{II} / <i>iPP</i> _{II} 30/70 Blends unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit 10 Gew.-% HDPE- <i>iPP</i>	115
Abbildung 69: Rasterkraftmikroskopie (RKM, 3 x 3 μm) von HDPE/ <i>iPP</i> 30/70 unkompatibilisiert (oben) und kompatibelisiert mit 5 Gew.-% <i>iPP-g-HDPE</i> ₆₀₀ (Exp. 27; unten).	116
Abbildung 70: DSC Schmelz- und Kristallisationskurven von <i>iPP-g-HDPE</i> ₆₀₀ /HDPE _{II} 10/90 und <i>iPP-g-HDPE</i> ₆₀₀ / <i>iPP</i> _{II} 10/90 Blends.....	117
Abbildung 71: Vorgeschlagener Mechanismus für die Kompatibilisierung von nicht mischbaren HDPE(rot)/ <i>iPP</i> (blau) Blends durch <i>iPP-g-HDPE</i> ₆₀₀ .a) Geschmolzener HDPE/ <i>iPP</i> Blend. Die Polymere liegen amorph nebeneinander vor. b) Phasenseparation und Kristallisation des <i>iPP</i> . c) Phasenseparation und Kristallisation des HDPE. Dabei werden Risse zwischen den HDPE- und <i>iPP</i> -Kristalliten erzeugt. d) Auskristallisieren des HDPE/ <i>iPP</i> Blends mit <i>iPP-g-HDPE</i> ₆₀₀ . Das <i>iPP-g-HDPE</i> ₆₀₀ kann sich sowohl im HDPE als auch im <i>iPP</i> lösen. Bei der Kristallisation des <i>iPP</i> wird <i>iPP-g-HDPE</i> ₆₀₀ in die Sphärolithstruktur mit integriert, wodurch dem HDPE die Co-Kristallisation auf der Oberfläche der <i>iPP</i> -Kristallite ermöglicht wird. .	119
Abbildung 72: Gas Fluss Diagramm aufgenommen während der Synthese von HDPE- <i>iPP</i> (Tabelle 9; Exp. 14).....	125
Abbildung 73: Gas Fluss Diagramm aufgenommen während der Synthese von <i>iPP-g-HDPE</i> ₆₀₀ (Tabelle 19, Exp. 27).....	127

Abbildungsverzeichnis Anhang

Abbildung A 1: Molekulargewichtsverteilung von HDPE-*iPP* (Exp. 14). (Mark-Houwink Parameter: $K = 19,0$ und $\alpha = 0,725$). Die rote Kurve stellt den Fit der

Molekulargewichtsverteilung des unverlängerten HDPE Makromonomer Rückstandes, die blaue Kurve den Fit der Molekulargewichtsverteilung des HDPE- <i>i</i> PP, dar.	142
Abbildung A 2: Molekulargewichtsverteilung von <i>i</i> PP- <i>g</i> -HDPE ₆₀₀ (Exp. 25). (Mark-Houwink Parameter: $K = 19,0$ und $\alpha = 0,725$). Die rote Kurve stellt den Fit der Molekulargewichtsverteilung des α -HDPE Makromonomer Rückstandes, die blaue Kurve den Fit der Molekulargewichtsverteilung des <i>i</i> PP- <i>g</i> -HDPE, dar.	143
Abbildung A 3: Molekulargewichtsverteilung von <i>i</i> PP- <i>g</i> -HDPE ₆₀₀ (Exp. 26). (Mark-Houwink Parameter: $K = 19,0$ und $\alpha = 0,725$). Die rote Kurve stellt den Fit der Molekulargewichtsverteilung des α -HDPE Makromonomer Rückstandes, die blaue Kurve den Fit der Molekulargewichtsverteilung des <i>i</i> PP- <i>g</i> -HDPE, dar.	144
Abbildung A 4: Molekulargewichtsverteilung von <i>i</i> PP- <i>g</i> -HDPE ₁₁₀₀ (Exp. 28). (Mark-Houwink Parameter: $K = 19,0$ und $\alpha = 0,725$). Die rote Kurve stellt den Fit der Molekulargewichtsverteilung des α -HDPE Makromonomer Rückstandes, die blaue Kurve den Fit der Molekulargewichtsverteilung des <i>i</i> PP- <i>g</i> -HDPE, dar.	146
Abbildung A 5: Molekulargewichtsverteilung von <i>i</i> PP- <i>g</i> -HDPE ₁₁₀₀ (Exp. 29). (Mark-Houwink Parameter: $K = 19,0$ und $\alpha = 0,725$). Die rote Kurve stellt den Fit der Molekulargewichtsverteilung des α -HDPE Makromonomer Rückstandes, die blaue Kurve den Fit der Molekulargewichtsverteilung des <i>i</i> PP- <i>g</i> -HDPE, dar.	147
Abbildung A 6: Molekulargewichtsverteilung von <i>i</i> PP- <i>g</i> -HDPE ₁₁₀₀ (Exp. 30). (Mark-Houwink Parameter: $K = 19,0$ und $\alpha = 0,725$). Die rote Kurve stellt den Fit der Molekulargewichtsverteilung des α -HDPE Makromonomer Rückstandes, die blaue Kurve den Fit der Molekulargewichtsverteilung des <i>i</i> PP- <i>g</i> -HDPE, dar.	148
Abbildung A 7: Molekulargewichtsverteilung von <i>i</i> PP- <i>g</i> -HDPE ₆₀₀ aufgereinigt (Exp. 27). (Mark-Houwink Parameter: $K = 19,0$ und $\alpha = 0,725$). Die rote Kurve stellt den Fit der Molekulargewichtsverteilung des α -HDPE Makromonomer Rückstandes, die blaue Kurve den Fit der Molekulargewichtsverteilung des <i>i</i> PP- <i>g</i> -HDPE, dar.	149
Abbildung A 8: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE _{II}	150
Abbildung A 9: Spannungs-Dehnungskurve von <i>i</i> PP _{II}	150
Abbildung A 10: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE _{II} / <i>i</i> PP _{II} 10/90.	151
Abbildung A 11: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE _{II} / <i>i</i> PP _{II} 10/90 mit 2,5 Gew.-% HDPE- <i>i</i> PP.	151
Abbildung A 12: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE _{II} / <i>i</i> PP _{II} 10/90 mit 5,0 Gew.-% HDPE- <i>i</i> PP.	152
Abbildung A 13 Spannungs-Dehnungskurve von HDPE _{II} / <i>i</i> PP _{II} 20/80.	152

Abbildung A 14: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE _{II} /iPP _{II} 20/80 mit 2,5 Gew.-% HDPE-iPP.	153
Abbildung A 15: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE _{II} /iPP _{II} 20/80 mit 5,0 Gew.-% HDPE-iPP.	153
Abbildung A 16: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE _{II} /iPP _{II} 30/70.....	154
Abbildung A 17: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE _{II} /iPP _{II} 30/70 mit 2,5 Gew.-% HDPE-iPP.	154
Abbildung A 18: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE _{II} /iPP _{II} 30/70 mit 5,0 Gew.-% HDPE-iPP.	155
Abbildung A 19: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE _{II} /iPP _{II} 30/70 mit 7,5 Gew.-% HDPE-iPP.	155
Abbildung A 20: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE _{II} /iPP _{II} 30/70 mit 10,0 Gew.-% HDPE-iPP.	156
Abbildung A 21: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE _{II} /iPP _{II} 30/70 mit 5 Gew.-% iPP-g-HDPE ₆₀₀ einer Verzweigungsdichte von 0,8 Verzweigungen pro Kette (Exp. 25).	156
Abbildung A 22: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE _{II} /iPP _{II} 30/70 mit 5 Gew.-% iPP-g-HDPE ₆₀₀ einer Verzweigungsdichte von 3,4 Verzweigungen pro Kette (Exp. 26).	157
Abbildung A 23: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE _{II} /iPP _{II} 30/70 mit 5 Gew.-% iPP-g-HDPE ₆₀₀ einer Verzweigungsdichte von 4,6 Verzweigungen pro Kette (Exp. 27).	157
Abbildung A 24: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE _{II} /iPP _{II} 30/70 mit 5 Gew.-% iPP-g-HDPE ₁₁₀₀ einer Verzweigungsdichte von 0,3 Verzweigungen pro Kette (Exp. 28).	158
Abbildung A 25: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE _{II} /iPP _{II} 30/70 mit 5 Gew.-% iPP-g-HDPE ₁₁₀₀ einer Verzweigungsdichte von 0,9 Verzweigungen pro Kette (Exp. 29).	158
Abbildung A 26: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE _{II} /iPP _{II} 30/70 mit 5 Gew.-% iPP-g-HDPE ₁₁₀₀ einer Verzweigungsdichte von 1,4 Verzweigungen pro Kette (Exp. 30).	159
Abbildung A 27: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE _{II} /iPP _{II} 30/70 mit 5 Gew.-% INTUNE™.	159
Abbildung A 28: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE _{II} /iPP _{II} 30/70 mit 5 Gew.-% INFUSE™.	160

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Physikalische und chemische Eigenschaften von LDPE, HDPE und <i>i</i> PP im Vergleich.	12
Tabelle 2: Abhängigkeit der Eigenschaften von <i>i</i> PP _I von der AlEt ₃ Konzentration.	39
Tabelle 3: Abhängigkeit der Eigenschaften von <i>i</i> PP _I von der Propylenaufnahme.	40
Tabelle 4: Abhängigkeit der Eigenschaften von <i>i</i> PP _I vom aluminiumterminierten Alkyl.	41
Tabelle 5: Oxidation von Al <i>i</i> PP _x zu hydroxyterminierten isotaktischem Polypropylen.	43
Tabelle 6: Homopolymerisation von Ethylen als Referenzpolymer zu HDPE- <i>i</i> PP, Exp. 13... 44	44
Tabelle 7: Reaktionsbedingungen und Eigenschaften von HDPE- <i>i</i> PP Diblockcopolymeren. 45	45
Tabelle 8: Kinetisches Verhalten der Synthese von HDPE- <i>i</i> PP Diblockcopolymeren.	47
Tabelle 9: Reaktionsbedingungen und Eigenschaften von HDPE- <i>i</i> PP Diblockcopolymeren. 51	51
Tabelle 10: Kristallisationseigenschaften von HDPE- <i>i</i> PP-e und HDPE-e in Benzol.	51
Tabelle 11: Berechnung des Masseanteils von HDPE-e an HDPE- <i>i</i> PP-e nach dem zweiten Extraktionszyklus durch die Kombination der Informationen aus dem Protonenresonanzintegral des ¹ H-NMR-Spektrum (Abbildung 23) und der Molekulargewichtsverteilung (Abbildung 22).	54
Tabelle 12: Blend Zusammensetzung für den Blend HDPE _I / <i>i</i> PP _I	55
Tabelle 13: Schmelz und Kristallisationseigenschaften von HDPE _I (Exp. 13), <i>i</i> PP _I (Exp. 10), HDPE- <i>i</i> PP (Exp. 14) und des 30/70 HDPE _I / <i>i</i> PP _I Referenzblends.	56
Tabelle 14: Technische Daten von HDPE _{II} und <i>i</i> PP _{II}	58
Tabelle 15: Mechanische Eigenschaften von HDPE _{II} , <i>i</i> PP _{II} , HDPE _{II} / <i>i</i> PP _{II} unterschiedlicher Zusammensetzung unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit unterschiedlichen Mengen an HDPE- <i>i</i> PP.	59
Tabelle 16: Schmelz und Kristallisationseigenschaften von HDPE _{II} , <i>i</i> PP _{II} , des Blends HDPE _{II} / <i>i</i> PP _{II} unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit unterschiedlichen Mengen an HDPE- <i>i</i> PP.	62
Tabelle 17: Reaktionsbedingungen und Eigenschaften der Referenz α -Olefin HDPE-Makromonomere.	82
Tabelle 18: Reaktionsbedingungen und Eigenschaften der <i>i</i> PP _{III} Referenz.*	85
Tabelle 19: Reaktionsbedingungen der Synthese von <i>i</i> PP-g-HDPE mit unterschiedlichen Verzweigungs-Dichten und -Längen.	89
Tabelle 20: Daten für die Berechnung der Verzweigungsdichte von <i>i</i> PP-g-HDPE unterschiedlicher Verzweigungsdichten und -längen.	94

Tabelle 21: Schmelz und Kristallisationseigenschaften von <i>iPP</i> _{III} , HDPE ₆₀₀ , HDPE ₁₁₀₀ , sowie <i>iPP-g</i> -HDPE ₆₀₀ und <i>iPP-g</i> -HDPE ₁₁₀₀ unterschiedlicher Verzweigungsdichten.....	99
Tabelle 22: Berechnung der Verzweigungsdichte von <i>iPP-g</i> -HDPE ₆₀₀ durch die Kombination der Informationen aus dem Protonenresonanzintegral des ¹ H-NMR-Spektrum (Abbildung 61) und der Molekulargewichtsverteilung (Abbildung A 7).....	106
Tabelle 23: HDPE _{II} / <i>iPP</i> _{II} 30/70 unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit 5 Gew.-% unterschiedlicher <i>iPP-g</i> -HDPE, sowie INTUNE TM und INFUSE TM . Für die technischen Daten von HDPE _{II} , <i>iPP</i> _{II} und HDPE _{II} / <i>iPP</i> _{II} 30/70 siehe Tabelle 14.....	107
Tabelle 24: Einfluss von <i>iPP-g</i> -HDPE ₆₀₀ auf das Schmelz- und Kristallisationsverhalten von HDPE _{II} und <i>iPP</i> _{II}	117

Tabellenverzeichnis Anhang

Tabelle A 1: Parameter des Fits der Molekulargewichtsverteilung von HDPE- <i>iPP</i> (Exp. 14)	142
Tabelle A 2: Parameter des Fits der Molekulargewichtsverteilung von <i>iPP-g</i> -HDPE ₆₀₀ (Exp. 25), hergestellt in Anwesenheit von 4 mmol α -Olefin Makromonomer HDPE ₆₀₀	143
Tabelle A 3: Parameter des Fits der Molekulargewichtsverteilung von <i>iPP-g</i> -HDPE ₆₀₀ (Exp. 26), hergestellt in Anwesenheit von 8 mmol α -Olefin Makromonomer HDPE ₆₀₀	144
Tabelle A 4: Parameter des Fits der Molekulargewichtsverteilung von <i>iPP-g</i> -HDPE ₆₀₀ (Exp. 27).....	145
Tabelle A 5: Parameter des Fits der Molekulargewichtsverteilung von <i>iPP-g</i> -HDPE ₁₁₀₀ (Exp. 28), hergestellt in Anwesenheit von 4 mmol α -Olefin Makromonomer HDPE ₁₁₀₀	146
Tabelle A 6: Parameter des Fits der Molekulargewichtsverteilung von <i>iPP-g</i> -HDPE ₁₁₀₀ (Exp. 29), hergestellt in Anwesenheit von 8 mmol α -Olefin Makromonomer HDPE ₁₁₀₀	147
Tabelle A 7: Parameter des Fits der Molekulargewichtsverteilung von <i>iPP-g</i> -HDPE ₁₁₀₀ (Exp. 30), hergestellt in Anwesenheit von 12 mmol α -Olefin Makromonomer HDPE ₁₁₀₀ . ..	148
Tabelle A 8: Parameter des Fits der Molekulargewichtsverteilung des aufgereinigten <i>iPP-g</i> -HDPE ₆₀₀ (Exp. 27).....	149

Abkürzungsverzeichnis

Al:Zr	Aluminium zu Zirkonium Verhältnis
<i>a</i> PP	<i>ataktisches</i> Polypropylen
bara	Bar absolut
Bu	Butyl
cod	1,5 Cyclooctadien
CP	Cyclopentadienido
Đ	Molekulargewichtsdispersität
DEZ	Diethylzink
DMAB	N,N'-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenylborat)
depleted-MAO	Trimethylaluminium armes Methylalumoxan
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EAO	Ethylalumoxan
E-Modul	Elastizitätsmodul
Et	Ethyl
Exp.	Experiment
Gew.-%	Gewichtsprozent (eng. wt.-%)
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HT-GPC	Hochtemperatur-Gel-Permeations-Chromatographie
HDPE	<i>high density</i> Polyethylen
<i>i</i> PP	<i>isotaktisches</i> Polypropylen“
Kat	Katalysator
KKTP	Koordinative Kettentransferpolymerisation
KTA	Kettentransfermittel
KTZ	Kettentransferzustand
KWZ	Kettenwachstumszustand
LDPE	<i>low density</i> Polyethylen
LLDPE	<i>linear low density</i> Polyethylen
Makrom.	Makromonomer
MAO	Methylalumoxan
Me	Methyl
MFI	Schmelzflussindex
MFR	Schmelzflussrate
Mikro-DSC	Mikrodynamische Differenzkalorimetrie
MMA	Methylmethacrylat
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
M_p	Peak Molekulargewicht
Mt	Millionen Tonnen
M_w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
Nexp	Experimentell bestimmte Anzahl adressierter Ketten
NMR	Kernspinresonanz-Spektroskopie
N_{theo}	theoretisch mögliche Anzahl adressierter Ketten
OCB	Olefincopolymer
Oct	Oktyl
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
Ph	Phenyl
PMMA	Polymethylmethacrylat

ppm	Teile pro Millionen Teile
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
rac	Racemat
REM	Rasterelektronenmikroskopie (eng. SEM)
RKM	Rasterkraftmikroskopie (eng. AFM)
RpM	Umdrehungen pro Minute
RT	Raumtemperatur (25 °C)
sPP	<i>syndiotaktisches</i> Polypropylen
TBAO	Tetraisobutylalumoxan
TEAO	Triethylalumoxan
T _g	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TIBA	Triisobutylaluminium
TIBAO	Tetraisobutylaluminiumoxid
T _m	Schmelztemperatur
TMA	Trimethylaluminium
Verzw.	Verzweigungen

1 Zusammenfassung

Polyethylen (HDPE) und Polypropylen (*i*PP) sind neben LDPE die häufigsten Materialien im Verpackungssektor. Dadurch werden unweigerlich große Mengen an Kunststoffabfällen generiert.⁷ Die hohe Chemikalienresistenz lässt bislang nur ein mechanisches Recycling von Polyolefinen zu. Die Ähnlichkeit in den physikalischen Eigenschaften von HDPE und *i*PP macht ein effizientes und vollständiges Trennen der Polymere sehr schwer. Im Gegensatz dazu sind ihre Eigenschaften und Polymerarchitektur so unterschiedlich, dass die Polymere auf makroskopischer Ebene nicht mischbar sind und ein Blenden der Polymere zu einer drastischen Abnahme der mechanischen Eigenschaften führt. Phasenvermittler sind in der Lage diese unmischbaren Phasen durch Verschlaufungen, kristalline Verankerungen oder das Bilden von Kern-Schale Aggregaten zu vermitteln.^{92,97b} Blockcopolymere haben sich als wirksame Phasenvermittler herausgestellt. Gängige Herstellungsmethoden leiden aber entweder unter einer unzureichenden Abbildung der Polymerstruktur der unmischbaren Phasen oder unter ineffizienten Synthesemethoden, wobei teure Katalysatoren nur als Initiator-molekül fungieren. In dieser Arbeit wird über effiziente und kontrollierte Methoden zur Synthese Olefin-basierter Blockcopolymere berichtet, welche für das Recycling von HDPE und *i*PP-Mischungen eingesetzt werden können. Dabei werden Diblockcopolymere und gefropfte Blockcopolymere näher untersucht. Der Schlüssel zur Kombination von Effizienz und Kontrolle sind spezielle Polymerisationskatalysatoren, die in der Lage sind, einen Kettentransfer mit AlEt₃ einzugehen. Dadurch wird die maximale Anzahl an möglichen Polymerketten durch das kostengünstige AlEt₃ und nicht durch den Katalysator bestimmt. Spezielle Selektivitätsmuster der Katalysatoren ermöglichen die Synthese in einem Eintopfverfahren, wodurch die Effizienz weiter gesteigert wird. Die Kombination eines guanidinatostabilisierten Zr-Katalysators (Kat^I) und eines bisindenylstabilisierten *Ansazir*conocen Katalysators (Kat^{II}) ermöglichte die Eintopfsynthese von HDPE-*i*PP Diblockcopolymeren. Kat^I zeigte außerordentlich hohen Aktivitäten und eine hohe AlEt₃ Toleranz auf. Der Katalysator polymerisiert Ethylen durch reversible koordinative Kettentransferpolymerisation (KKTP), wodurch ein vollständig adressiertes Al(HDPE)₃ hergestellt werden kann.⁷⁵ Kat^{II} wird für die stereoselektive Polymerisation von Propylen eingesetzt. Die Produktkettenlänge zeigte keine Abhängigkeit vom Umsatz des Propylens. Eine Abhängigkeit von der AlEt₃ Konzentration und mit Sauerstoff oxidierbare Polymerylketten sprechen für einen Transfer zum Aluminium. Es wurde hoch isotaktisches Polypropylen (99 % mmmm Pentaden) mit einem mittleren Molekulargewicht von $M_n = 11660-21600 \text{ g mol}^{-1}$ und einer \bar{D} von 2,0-2,8 hergestellt. Durch sukzessive

Polymerisation von Ethylen mit Kat^{I} und anschließender Verlängerung des entstandenen $\text{Al}(\text{HDPE})_3$ durch Kat^{II} in der Polymerisation von Propylen wurden HDPE-*i*PP Diblockcopolymeren erhalten. Das HDPE-*i*PP wurde durch HT-GPC, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, DSC, und Mikro-DSC charakterisiert und nachgewiesen. HDPE-*i*PP wurde als Phasenvermittler in HDPE/*i*PP Blends unterschiedlicher Zusammensetzung eingesetzt. 10 Gew.-% des HDPE-*i*PP waren in der Lage die mechanischen Eigenschaften von *i*PP, welches durch 30 Gew.-% HDPE verunreinigt war, fast vollständig wiederherzustellen. Polarisationsmikroskopie-, REM-, und RKM-Aufnahmen sowie weitere DSC-Messungen konnten Aufschlüsse über die phasenvermittelnden Mechanismen geben. Neben dem Herabsetzen der Grenzflächenspannungen zwischen der HDPE- und *i*PP-Blendphasen, konnte durch das HDPE-*i*PP Diblockcopolymer die Phasenseparation des Blends beim Kristallisieren durch Resolvatisieren des flüssigen HDPE in Kern-Schale-Aggregaten der HDPE-*i*PP Diblockcopolymeren unterbunden werden und das HDPE in die *i*PP-Sphärolithstruktur integriert werden. Trotz der beeindruckenden Eigenschaften des HDPE-*i*PP Diblockcopolymeren sind besonders Multiblockcopolymeren und gefropfte Blockcopolymeren als effiziente Phasenvermittler bekannt.^{57,54,55,65} Eine Kombination definierter Katalysatorsysteme ermöglichte die Eintopfsynthese neuartiger *i*PP-*g*-HDPE Copolymeren. Mit einem Guanidinostabilisierten Ti-Katalysator (Kat^{III}) wurde Ethylen polymerisiert und die gebildeten Polymerylketten irreversibel auf AlEt_3 übertragen. Das Molekulargewicht der Polymerylketten kann dabei über den Ethylendruck und die AlEt_3 -Konzentration gesteuert werden. Das gebildete HDPEAlEt_2 wurde kontinuierlich mit einem Ni-Katalysator zu AlEt_3 und linearen α -Olefinen recycelt.¹⁰⁰ Die gebildeten α -Olefine wurden von Kat^{II} und unter Verwendung des recycelten AlEt_3 mit Propylen stereoselektiv zu *i*PP-*g*-HDPE copolymerisiert. Es wurden sechs unterschiedliche *i*PP-*g*-HDPE Pfropfcopolymeren hergestellt, die mittels HT-GPC, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, DSC und Mikro-DSC charakterisiert wurden. Die Polymere wurden in *i*PP, welches zu 30 Gew.-% mit HDPE verunreinigt ist, als Phasenvermittler eingesetzt und mit kommerziellen Phasenvermittlern verglichen. *i*PP-*g*-HDPE mit 4,6 Verzweigungen/Kette und eine Verzweigungslänge von 600 g mol^{-1} führte im verunreinigten *i*PP schon bei einem Anteil von 5 Gew.-% zur vollständigen Regeneration der *i*PP-Eigenschaften und bewies somit eine höhere Effizienz als die verwendeten kommerziellen Phasenvermittler, sowie das HDPE-*i*PP Diblockcopolymer. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen eines HDPE/*i*PP 30/70 Blends zeigten, dass beim kontinuierlichen Auskristallisieren Risse an den HDPE-Grenzen auftreten. Diese Rissbildung konnte durch 5 Gew.-% *i*PP-*g*-HDPE verhindert werden. Durch weitere Untersuchungen, wie REM und RKM, konnte ebenfalls eine Verringerung der

Grenzflächenspannungen zwischen der HDPE- und *i*PP-Phase sowie die Funktion des *i*PP-*g*-HDPE als eine Art Klebstoff zwischen den Polymerphasen dargestellt werden. Es konnte gezeigt werden, dass neben den bekannten linearen Multiblockcopolymeren für die Phasenvermittlung von HDPE/*i*PP Blends auch Diblöcke und gepfropfte Polymere eingesetzt werden können. Dabei bieten die Herstellungsmethoden durch die Verwendung der KKTP, eine hohe Kontrolle über die Polymerarchitektur sowie eine unvergleichliche Teilcheneffizienz im Syntheseprotokoll.

2 Summary

Polyethylene (HDPE) and polypropylene (*i*PP) are the most common materials in the packaging sector, along with LDPE. This inevitably generates large amounts of plastic waste.⁷ Due to their high chemical resistance, the polymers are mostly recycled mechanically. But the similarity of the physical properties of HDPE and *i*PP makes an efficiently and complete separation of the polymers very difficult. In contrast, their properties and polymer architecture are so different that the polymers are immiscible at a macroscopic scale, and mixing the polymers leads to a drastic decrease of the mechanical properties. Compatibilizers are able to mediate these immiscible phases by entanglements, crystalline anchoring, or the formation of core-shell aggregates.^{92,97b} Block copolymers have been shown to be effective compatibilizers. However, current synthesis methods suffer from either inadequate polymer architectures or inefficient synthesis protocols in which expensive catalysts act as initiator molecules. In this work, efficient synthesis protocols are reported for the synthesis olefin-based block copolymers with high control over the polymer architecture for the recycling of by HDPE-contaminated polypropylene. Diblock copolymers and grafted block copolymers are investigated in more detail. The key to meet these requirements are special polymerization catalysts capable of chain transfer with AlEt₃. As a result, the maximum number of possible polymer chains is determined by the cheap AlEt₃ and no longer by the catalyst. Special selectivity patterns of the catalysts allow the reactions to be carried out in one-pot processes, which further increases efficiency. The combination of a guanidinato stabilized Zr catalyst (Kat^I) and a bisindenyl stabilized *ansa* zirconocene catalyst (Kat^{II}) enabled the one-pot synthesis of HDPE-*i*PP diblock copolymers. Kat^I showed exceptionally high activities and high AlEt₃ tolerance. The catalyst polymerizes ethylene by reversible coordinative chain transfer polymerization (KKTP), which can produce a fully addressed Al(HDPE)₃.⁷⁵ Kat^{II} is used for the stereoselective polymerization of propylene. The product chain length showed no dependence of the conversion of propylene. However, the dependence of the AlEt₃ concentration and the polymeryl chains oxidizable with O₂ suggest a transfer to aluminum. Highly isotactic polypropylene (99 % mmmm pentad) with an average molecular weight of M_n = 11660-21600 g mol⁻¹ and a molecular mass dispersity of 2.0-2.8 was prepared. HDPE-*i*PP diblock copolymers were prepared by sequential polymerization of ethylene with Kat^I followed by extension of the resulting Al(HDPE)₃ by Kat^{II} during polymerization of propylene. The HDPE-*i*PP was characterized and verified by HT-GPC, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, DSC and micro-DSC. HDPE-*i*PP was used as a compatibilizer in *i*PP contaminated by different amounts of HDPE. 10 wt% HDPE-*i*PP was able to almost

completely restore the mechanical properties of *i*PP contaminated with 30 wt% HDPE. Polarization microscopy, SEM (REM), and AFM (RKM) images as well as further DSC measurements were able to provide information on the phase-mediating mechanisms. In addition to lowering the interfacial tensions between the HDPE and *i*PP blend phases, the HDPE-*i*PP diblock copolymer prevented the phase separation of the blend during crystallization by resolating the liquid HDPE in core-shell aggregates of the HDPE-*i*PP diblock copolymers and integrated the HDPE into the *i*PP spherulite structure. Despite the impressive properties of the HDPE-*i*PP diblock copolymer, especially multiblock copolymers and grafted copolymers are known as efficient compatibilizers.^{57,54,55,65} A combination of specific catalyst systems enabled the one-pot synthesis of novel *i*PP-*g*-HDPE copolymers. A guanidinato stabilized Ti-catalyst (Kat^{III}) was used to polymerize ethylene and irreversibly transfer the formed polymeryl chains to AlEt₃. The molecular weight of the polymeryl chains can be controlled by the ethylene pressure and AlEt₃ concentration. The formed HDPEAlEt₂ was continuously recycled to AlEt₃ and linear α -olefins using a Ni-catalyst.¹⁰⁰ The formed α -olefins were stereoselectively copolymerized with propylene by Kat^{II} and using the recycled AlEt₃ to form *i*PP-*g*-HDPE. Six different *i*PP-*g*-HDPE grafted block copolymers were prepared and characterized by HT-GPC, DSC, micro-DSC, ¹H NMR and ¹³C NMR. The polymers were used as compatibilizer in *i*PP contaminated with 30 wt% HDPE and compared with commercial compatibilizer. *i*PP-*g*-HDPE with 4.6 branches/chain and a branch length of 600 g mol⁻¹ resulted in complete regeneration of *i*PP properties in the contaminated *i*PP at only 5 wt%, proving to be more efficient than the commercial compatibilizers used. Polarization microscopy images of an HDPE/*i*PP 30/70 blend showed that cracks appeared at the HDPE boundaries during continuous crystallization. These cracks could be prevented by 5 wt% *i*PP-*g*-HDPE. Further investigations such as SEM and AFM also demonstrated a reduction in interfacial tensions between the HDPE and *i*PP phases, as well as the function of the *i*PP-*g*-HDPE as a kind of adhesive between the polymer phases. It was shown that, in addition to the well-known linear multiblock copolymers, diblock and grafted polymers can also be used for the phase mediation of HDPE/*i*PP blends. Thereby, the preparation methods, by using KKTP, offer high control over the polymer architecture, as well as an exceptionally high efficiency in the molecule economy of the synthesis protocols.

3 Kunststoff – Segen und Fluch

Karl Ziegler setzte 1953 den Grundstein für die Herstellung von *high density* Polyethylen und isotaktischem Polypropylen, die seitdem nicht mehr aus dem alltäglichen Leben wegzudenken sind.¹ Die Polymere weisen einzigartige Eigenschaftsprofile auf, weshalb sie in vielen Anwendungsgebieten das Material der Wahl sind. HDPE zeichnet sich besonders durch seine hohe Kristallinität und der damit verbundenen hohen Formbeständigkeit aus. Außerdem weist es eine sehr hohe Chemikalienresistenz und gute Barriereigenschaften gegenüber Wasserdampf und Sauerstoff auf.^{2,3} HDPE gehört zu den thermoplastischen Kunststoffen. Dadurch eröffnen sich eine Vielzahl von Umformungsprozessen, wie z.B. Spritzguss, Extrusion, Blasformen oder Filmblasen. Die möglichen Produktanwendungen erstrecken sich von Bechern, Spielzeug, Eimern, Stühlen, Lebensmittelbehälter, Kisten über Lebensmittelverpackungen (Folie), Wasser- und Treibstofftanks, Tüten, Rohren und Isolatoren.⁴ *iPP* ist wie HDPE ein teilkristallines Polymer, aber mit einer deutlich geringeren Kristallinität. Es hat wie HDPE eine sehr hohe Chemikalienresistenz und gute Barriereigenschaften. *iPP* besitzt eine hohe Schlagzähigkeit und einen hohen Ermüdungswiderstand, weshalb die Einsatzbereiche von denen des HDPE abweichen.^{2,5} Auch *iPP* ist ein thermoplastisches Polymer, weshalb ähnliche Verarbeitungsmethoden angewendet werden können. Der kommerzielle Anwendungsbereich von *iPP* umfasst Verpackungsmaterial, Klebebänder, Etiketten, Flaschen, Deckel, Becher, Koffer, Tische, Stühle, Gefrierboxen, Wassertanks, Spritzen, Medikamentenverpackung, Rohre, etc.. Besonders im Automotive Bereich ist *iPP* sehr beliebt, da der Leichtbau eine immer größere Rolle spielt. Angefangen beim Batteriegehäuse, sind mittlerweile Bestandteile der Lüftungsanlage, wie Lüfter und Leitungsführungen, Innenausstattung, Bestandteile des Bodens, die Verkleidung der A, B, und C Säule, sowie Armaturenbrett und Mittelkonsole aus *iPP*. Sogar sicherheitsrelevante Bauteile wie z.B. die Stoßstange kann aufgrund der hohen Schlagzähigkeit heutzutage aus *iPP* hergestellt werden.⁶ Das Eigenschaftsprofil der Polymere kann über die Kristallinität, das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsdispersität, sowie über Veränderungen der Polymerarchitektur auf verschiedene Einsatzbereiche angepasst werden, was sie zu sehr vielseitigen Polymeren macht. Der breite Einsatzbereich von HDPE und *iPP* und ihre hohe Beständigkeit gegenüber Wasser und Sauerstoff sorgt für eine hohe Nachfrage und dementsprechend auch große Mengen an Kunststoffabfällen. Der Kunststoffsektor kann in sieben verschiedene Polymere eingeteilt werden, welche mit 95 % den Hauptbestandteil der global und industriell produzierten Polymere ausmachen. Dazu gehören LDPE und LLDPE,

HDPE, iPP, PS, PVC, PET und Polyurethan. Abbildung 1 zeigt das globale primäre Plastikmüllaufkommen in Abhängigkeit vom industriellen Sektor im Jahr 2015.⁷

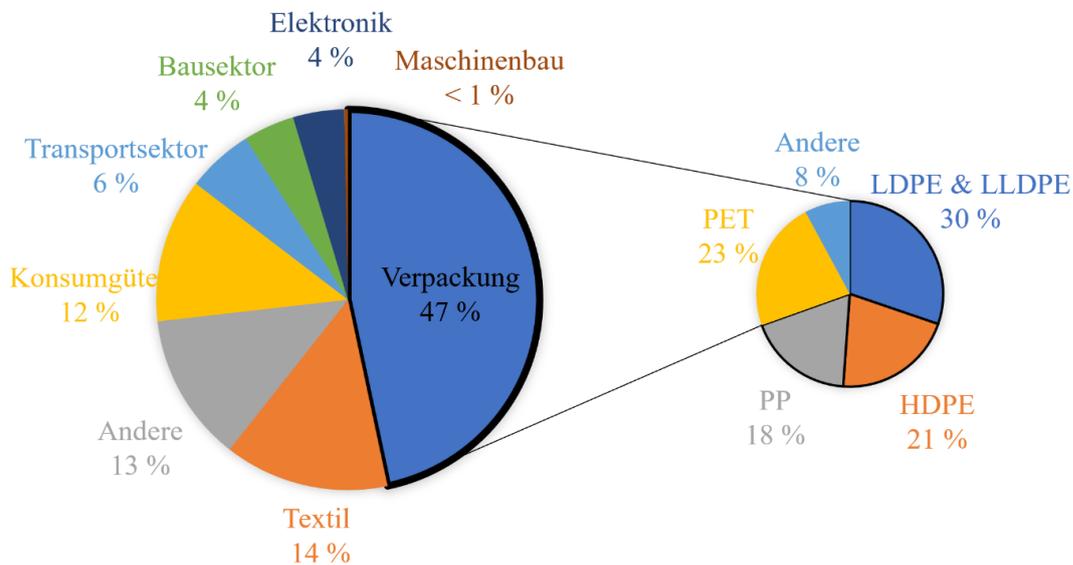


Abbildung 1: Globale primäre Plastikmüllerzeugung bezogen auf industrielle Sektoren (links). Hergestellte Polymere für den Verpackungssektor (rechts).

Der Bereich der Kunststoffverpackungen stellt mit 47 % den dominantesten Bereich dar. Im Verpackungssektor wurde mit 146 Mt die größte Menge an Kunststoff hergestellt. Davon können 141 Mt zur primären Müllherzeugung gerechnet werden, wodurch der Verpackungssektor das schlechteste Recyclingverhalten aller Sektoren zeigt. Die Polymere, welche im Verpackungssektor zum Einsatz kommen, werden zu 69 % aus Polyolefinen wie HDPE, iPP und LDPE/LLDPE abgebildet.⁷ Materialchemisch sind im Verpackungssektor besonders Polymere gefragt, die eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber Wasser und Sauerstoff zeigen, keine Schadstoffe an Lebensmittel abgeben und auch ohne Additive leicht verarbeitet werden können. Aufgrund fehlender funktioneller Gruppen ist besonders die Klasse der Polyolefine für den Verpackungssektor geeignet. Diese Eigenschaften, welche zum einen Segen für das Produktdesign sind, sorgen andererseits aber auch für Probleme. Der Mangel an Verbindungen in Polyolefinen, welche in einem natürlichen Umfeld zersetzt werden, erschweren das Recycling dieser Polymere. Können die Polymere nicht zersetzt oder weiterverarbeitet werden, führt das auf lange Sicht zu einer Akkumulation von Kunststoffen in der Umwelt. Erste Auswirkungen der Kunststoffverschmutzung können bereits beobachtet werden und sind Bestandteil intensiver Forschungen.⁸ Das Ziel ist eine zirkulare Abfallwirtschaft von Kunststoffen, wobei effiziente, universell anwendbare und ressourcenschonende Recyclingmethoden zum Einsatz kommen.⁹

4 Grundlagen

4.1 Polymer Lebenszyklus und Recycling

Das Recycling von Polymeren ist ein hoch komplexes Themengebiet und wurde in den letzten Jahren verstärkt thematisiert.¹⁰ Um den Recyclingprozess von Kunststoffen besser zu verstehen, kann der Lebenszyklus eines Polymers betrachtet werden. Der Lebenszyklus von Polymeren ist in Abbildung 2 dargestellt.

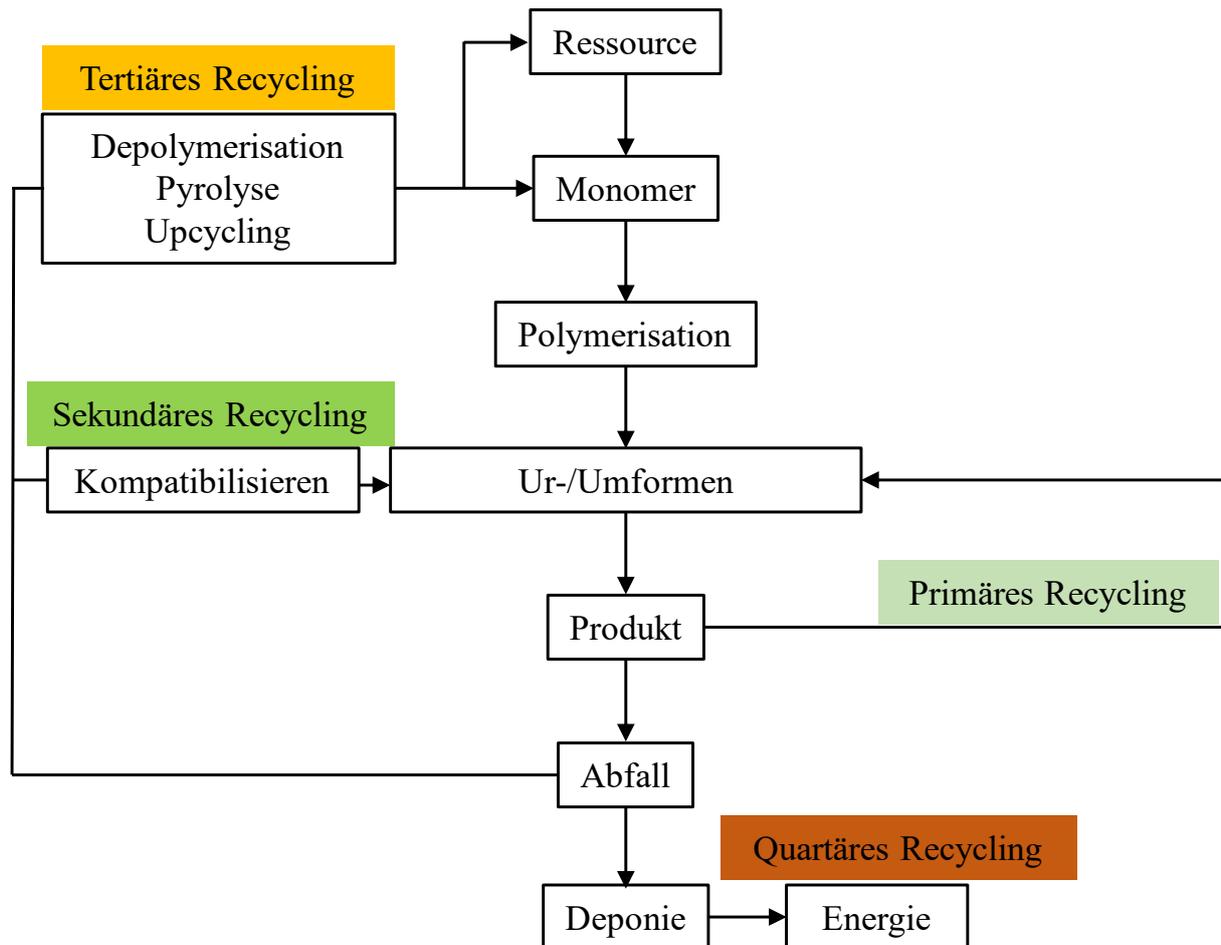


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Lebenszyklus und der Recyclingstrategien von Kunststoffen.^{10a}

Zunächst wird ein Monomer aus einer Ressource hergestellt. Das Monomer stellt in der Regel die kleinste Wiederholeinheit eines Polymers dar. Das Monomer wird polymerisiert, wodurch ein Polymer entsteht. Im Falle thermoplastischer Polymere, welche den Großteil der kommerziell vertriebenen Polymere einnehmen, kann durch einen thermischen Ur- oder Umformungsprozess, wie z.B. Spritzguss oder Extrusion, dem Polymer eine Form und Funktion gegeben werden. In diesen Prozessen werden häufig Additive wie Flussmittel, Stabilisatoren oder Farbstoffe dem Polymer beigefügt.¹¹ Polymere, die prozessbedingt als

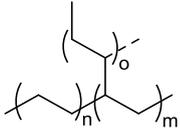
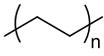
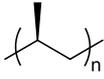
Abfall anfallen, können in einem sogenannten „closed loop“ direkt recycelt werden und erneut dem Umformungsprozess beigefügt werden. Sollten sich die beigefügten Additive als störend herausstellen, ist ein weiterer Aufreinigungsschritt notwendig. Diese Form des Recyclings kann als primäres Recycling bezeichnet werden und ist mit einem sehr geringen Aufwand und hoher Effektivität verbunden. Die hergestellten Produkte werden im Handel angeboten und gelangen somit zum Endverbraucher. Die meisten Lebensmittelverpackungen werden nach einmaligem Gebrauch entsorgt und bilden im Müll eine Mischung unterschiedlicher Kunststoffe. Die Eigenschaften von Polymeren können sich stark unterscheiden. Dementsprechend sind auch die möglichen Recyclingmethoden von den Eigenschaften des Polymers abhängig und müssen für die meisten Polymere spezifisch gewählt werden. Polymere, welche Hydrolyse empfindliche Gruppe beinhalten, wie z.B. Polyester, können durch Katalysatoren, hohe Temperaturen und/oder Basen in ihre monomeren Bestandteile zersetzt werden.¹² Es existieren Polymere, wie PMMA, bei denen sich die Depolymerisationstemperatur unterhalb der Zersetzungstemperatur befindet. Dadurch ist eine thermisch gesteuerte Depolymerisation möglich, in der das Monomer MMA gebildet wird.¹³ Diese Methoden, in welchen das Monomer wiedergewonnen werden kann, werden als chemisches Recycling bezeichnet und können in die Kategorie des tertiären Recyclings eingeordnet werden. Die Monomere können im Anschluss wieder in der Polymerisation eingesetzt werden, wodurch ein neuwertiges Polymer erhalten wird. Weitere Methoden des tertiären Recyclings stellen die Pyrolyse, die Gasifizierung und das Upcycling dar. Die Polymere werden unter Sauerstoffausschluss hohen Temperaturen ausgesetzt, wodurch sie in kürzere Moleküle zersetzt werden. Dabei kommen häufig Katalysatoren zum Einsatz, um die benötigten Temperaturen zu senken. Auch hier werden, ähnlich dem chemischen Recycling, erneut organische Grundstoffe oder Monomere gewonnen.¹⁴ Hohe Temperaturen, aufwendige Anlagen und Produktmischungen sind hohe Kostenfaktoren, weshalb das chemische und mechanische Recycling oft bevorzugt wird. Polymere, die keine funktionellen Gruppen aufweisen, deren Polymerstruktur chemisch nur schwer zugänglich ist oder thermische Recyclingprozesse energetisch nicht wirtschaftlich sind, werden auf andere Weise recycelt. Der Bereich umfasst das sekundäre Recycling und basiert auf mechanischen Recyclingmethoden. Die Polymermischungen werden mechanisch zerkleinert, gewaschen und aufwendigen Sortierungs- und Aufreinigungsprozeduren unterzogen. Dabei müssen zunächst nicht-polymere Materialien wie Metalle und Additive entfernt werden. Dann werden die unterschiedlichen Polymere in aufwendigen Sortieranlagen auf Basis ihrer physikalischen Eigenschaften getrennt. Die sortenreinen Polymeren werden dann in der Regel als Rezyklat einem jungfräulichen Polymer in kleinen Mengen beigemischt. Diese Sortierung ist aber häufig

unvollständig und ineffizient, wenn die physikalischen Eigenschaften der Polymere keinen signifikanten Unterschied aufweisen.^{10f} PET-Flaschen nehmen hier eine Sonderstellung ein. Sie werden sortenrein gesammelt und lediglich die Trennung des PET-Flaschenkörpers vom iPP-Flaschendeckel ist notwendig.¹⁵ Eine besonders große Herausforderung stellen die Polyolefine dar, welche sich in ihrer chemischen Struktur und ihren physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich sind.¹⁶ Eine weitere große Herausforderung sind mehrschichtige Folien, aufgebaut aus unterschiedlichen Polymeren. Hier ist eine rein mechanische Trennung nicht mehr möglich. Als Konsequenz können die Polymere nur als Blend, also als Mischung der Polymere, verarbeitet werden.^{10d} Die wenigsten Polymere sind auf makroskopischer Ebene miteinander mischbar. Ursache dafür sind häufig unterschiedliche Viskositäten und Grenzflächenspannungen der Polymerschmelze, sowie Unterschiede der Polymerarchitektur. Daraus resultiert in den meisten Polymerblends eine Makrophasenseparation der unterschiedlichen Polymerbestandteile, was zu einer Abnahme der mechanischen Eigenschaften, wie z.B. der Festigkeit oder der Zähigkeit des Produktes führen kann.¹⁷ Durch die Zugabe von Phasenvermittlern ist es möglich, die physikalische Bindung der Phasen zu verbessern und wieder ein mechanisch leistungsfähiges Produkt zu erzeugen. Diese Phasenvermittler müssen auf den Polymerblend zugeschnitten sein und häufig in größeren Mengen eingesetzt werden, um eine ausreichende Wirkung zu erzielen.¹⁸ Ist das primäre, sekundäre und tertiäre Recycling keine Option, wird der Kunststoffmüll auf der Deponie gesammelt. Hier kommt er oft als Energieträger zum Einsatz und wird für die Strom und Wärmeerzeugung genutzt.¹⁹ Aus Ressourcen schonender Sicht und den Vorgaben einer zirkularen Abfallwirtschaft⁹ ist das Verbrennen von erdölbasierenden Kunststoffen nicht zielführend. Aus wirtschaftlicher Sicht ist es jedoch meist die Recyclingmethode der Wahl, da sowohl primäres, sekundäres und tertiäres Recycling einen deutlich höheren Aufwands- und Kostenfaktor haben.^{10a}

4.2 Polyolefin basierte Polymerblends

Der Verpackungssektor hat den Hauptanteil am produzierten Kunststoffmüll. Dieser Sektor besteht primär aus den Polyolefinen LDPE, LLDPE, HDPE und *i*PP. Die Hauptkette dieser Polymere besteht aus Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen und besitzt keine funktionellen Gruppen. Als Recyclingstrategie eignet sich, neben der nicht zirkularen Energiegewinnung durch Verbrennung, das mechanische bzw. sekundäre Recycling. Im mechanischen Recycling werden aufwendige Aufreinigungs- und Trennmethode angewendet. Die Polyolefine lassen sich somit z.B. über den Dichteunterschied von Polymeren wie PVC oder PET abtrennen. Das Trennen von Polyolefinen ist weniger effizient und es ist schwierig hohe Reinheitsgrade zu erhalten, da die Polyolefine keine signifikanten Unterschiede in Dichte und Löslichkeit aufweisen. Besonders Polyolefinmischungen und mehrschichtige Folien stellen eine große Herausforderung dar.²⁰ Trotz der zum Teil ähnlichen Eigenschaften führen Verunreinigungen der Polyolefine durch andere Polyolefine oft zu einer signifikanten Abnahme der mechanischen Eigenschaften, da die Polymere nicht miteinander mischbar sind.²¹ Um das Recyclingpotential von Polyolefinen besser zu verstehen sind in Tabelle 1 die Strukturformeln der kommerziell vertriebenen Polyolefine LDPE, HDPE und *i*PP und ausgewählter physikalischer und chemischer Eigenschaften aufgeführt.

Tabelle 1: Physikalische und chemische Eigenschaften von LDPE, HDPE und *i*PP im Vergleich.²²

	LDPE	HDPE	<i>i</i>PP
Strukturformel			
Recyclingcode			
Hauptketten-Konformation	<ul style="list-style-type: none"> • Unbestimmt • Verzweigt 	<ul style="list-style-type: none"> • Linear • Planar • Zick-Zack 	<ul style="list-style-type: none"> • Linear • Helix 3/1 • <i>Isotaktisch</i>
M_n [g mol ⁻¹]	Ca. 13000 - 18000	Ca. 1000 - 1500000	Ca. 5000 - 166000
\bar{D}	4 - 30	1 - 10	2 - 10
Dichte [g cm ⁻³]	0,92 - 0,93	0,94 - 0,97	0,90 - 0,91
Lösungsmittel (T > 60 °C)	1,2,4-Trichlorbenzol, Dekalin, halogenierte Kohlenwasserstoffe, aliphatische Ketone, Xylol		
T_m [°C]	Ca. 105 - 115	Ca. 125 - 135	Ca. 157 - 171
T_g [°C]	-103 bis -133	-118 bis -133	-10
Kristallinität [%]	29 - 60	60 - 90	29 - 75
Schmelzviskosität [kPa s ⁻¹]	55 $\gamma = 0 \text{ s}^{-1}$	10 - 65 $\gamma = 0 \text{ s}^{-1}$	3 - 10 $\gamma = 0 \text{ s}^{-1}$
MFI [g 10 min ⁻¹]	0,3 - 55 (230 °C; 3,8 kg)	0,1 - 100 (190 °C; 2,16 kg)	2 - 31 (230 °C; 2,16 kg)

LDPE wird im Hochdruckverfahren aus Ethylen hergestellt. Dieser Prozess beruht auf einem radikalischen Polymerisationsprozess. Kettenabbrüche und -Übertragungen sind gängige Nebenreaktionen, wodurch eine hohe Anzahl an Verzweigungen und breite Molekulargewichtsverteilungen auftreten.²³ HDPE hat keine bzw. sehr wenige Verzweigungen und kann als lineares Polymere angesehen werden. Es wird in der Regel im

Niederdruckverfahren, durch die katalytische Polymerisation von Ethylen mithilfe von Metallalkylen²⁴, Ziegler-Natta Katalysatoren¹, Phillips Katalysatoren²⁵ oder Metallocen-Katalysatoren²⁶, hergestellt. Der katalytische Prozess ermöglicht eine höhere Kontrolle über das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsdispersität des HDPE. *i*PP kann wie HDPE durch z.B. Ziegler-Natta-Katalysatoren²⁷ oder Metallocen-Katalysatoren²⁸ hergestellt werden. Als Monomer wird Propylen eingesetzt, welches katalytisch und stereokontrolliert polymerisiert wird. Das Polymer weist wie HDPE kaum, bis keine Langkettenverzweigungen auf. Die Orientierung der Methylgruppe sorgt bei *i*PP für eine übergeordnete Helixkonformation der Polymerkette. Durch den katalytischen Syntheseprozess ist auch hier eine höhere Kontrolle über das Molekulargewicht und dessen Verteilung möglich als im radikalischen Hochdruckverfahren. Die Unterschiede in der Polymerarchitektur bestimmen maßgeblich die Eigenschaften der Polymere. Trotz der ähnlichen oder sogar identischen Wiederholeinheiten, weisen LDPE, HDPE und *i*PP signifikante Unterschiede auf, die auf makroskopischer Ebene zu einer Phasenseparation und Entmischung führen können. Je nach Herstellungsmethode können die Polymere sehr unterschiedliche Molekulargewichtsverteilungen und Unterschiede in der Kettenkonformation aufweisen, weshalb viele physikalische und chemische Kenngrößen nur als Bereich angegeben werden können. Unter LDPE, HDPE und *i*PP hat LDPE in der Regel das niedrigste Molekulargewicht und die breiteste Molekulargewichtsverteilung. LDPE hat die niedrigste Schmelztemperatur mit maximal 115 °C gefolgt von HDPE mit maximal 135 °C. *i*PP hebt sich mit einer maximalen Schmelztemperatur von 171 °C deutlich von LDPE und HDPE ab. Durch die langsame Kristallisation des *i*PP, treten in der Kristallisationstemperatur keine großen Unterschiede zwischen HDPE und *i*PP auf.²⁹ Anhand des T_g sind LDPE und HDPE (beide etwa -120 °C) nahezu nicht voneinander zu unterscheiden. Auch hier hebt sich *i*PP mit einem T_g von -10 °C deutlich von denen des LDPE und HDPE ab. HDPE hat einen sehr hohen Kristallisationsgrad von maximal 90 %. LDPE weist hier einen maximalen Kristallisationsgrad von maximal 60 % auf. Der Kristallisationsgrad des *i*PP kann zwischen denen des HDPE und LDPE angesiedelt werden. Die Schmelzviskositäten von LDPE, HDPE und *i*PP können über einen großen Bereich variieren. Das Gleiche ist für den MFI zu beobachten. Die große Varianz in den Polymereigenschaften von LDPE, HDPE und *i*PP, sowie die häufigen Überschneidungen z.B. in Löslichkeit und Dichte, erschwert die Entwicklung allgemein anwendbarer Trennmethode für diese Polymere. Die Polymere sind wiederum so unterschiedlich, dass sie in Mischungen oft negative Auswirkungen auf die Eigenschaften des Endprodukts haben.

4.3 Phasenvermittlung von HDPE/*i*PP Blends

Das vollständige Trennen von Polyolefinen wie LDPE, HDPE und *i*PP ist oft nur schwer und unter sehr großen Aufwand möglich. Dementsprechend sind Recyclingmethoden, bei denen die Trennung der Polymere nicht notwendig ist von hohem Interesse. Solche Polymermischungen, auch bezeichnet als Polymerblend, führen allerdings nur in wenigen Fällen zu einer positiven Kombination der Eigenschaften der beiden Einzelpolymere. Grund dafür ist eine positive Gibbsenergie (G). Diese setzt sich zusammen aus der Enthalpie (H), welche von der Energie (U), Druck (P) und Volumen (V) des Systems abhängt, sowie der Entropie (S) und der Temperatur (T).²¹

$$H = U + PV$$

$$G = H - TS$$

Weist ein System eine positive Gibbsenergie auf, sind die polymere nicht mischbar, wodurch es zur Ausbildung zweier Phasen kommt und sich Grenzflächen zwischen den Polymerphasen bilden. Diese Grenzflächen stellen eine Schwachstelle im Polymerblend dar, wodurch die mechanischen Eigenschaften beeinträchtigt werden. Die Phasenseparation führt bei Polymer Blends je nach Verhältnis der Polymeranteile und Kristallisationsarten zu unterschiedliche Phasenmorphologien.³⁰ Meist bildet die Minoritätsphase Tröpfchen aus, welche von der Majoritätsphase umgeben sind. Sind beide Polymere in zu gleichen Teilen vorhanden, kann es auch zur Ausbildung einer kokontinuierlichen Phase beider Polymere kommen.³¹ Durch geeignete Phasenvermittler kann die Grenzflächenenergie zwischen den Polymeren beeinflusst werden, wodurch eine Veränderung der Phasenmorphologie erreicht werden kann. Diese Veränderungen können einen starken Einfluss auf die Phasenbindung der Polymere haben und somit auch die mechanischen Eigenschaften beeinflussen. Dieses Verhalten trifft auch für Blends aus PE und *i*PP zu und wurde mehrfach näher untersucht.³² Abbildung 3 zeigt schematisch einen Blend aus HDPE (links) und *i*PP (rechts).

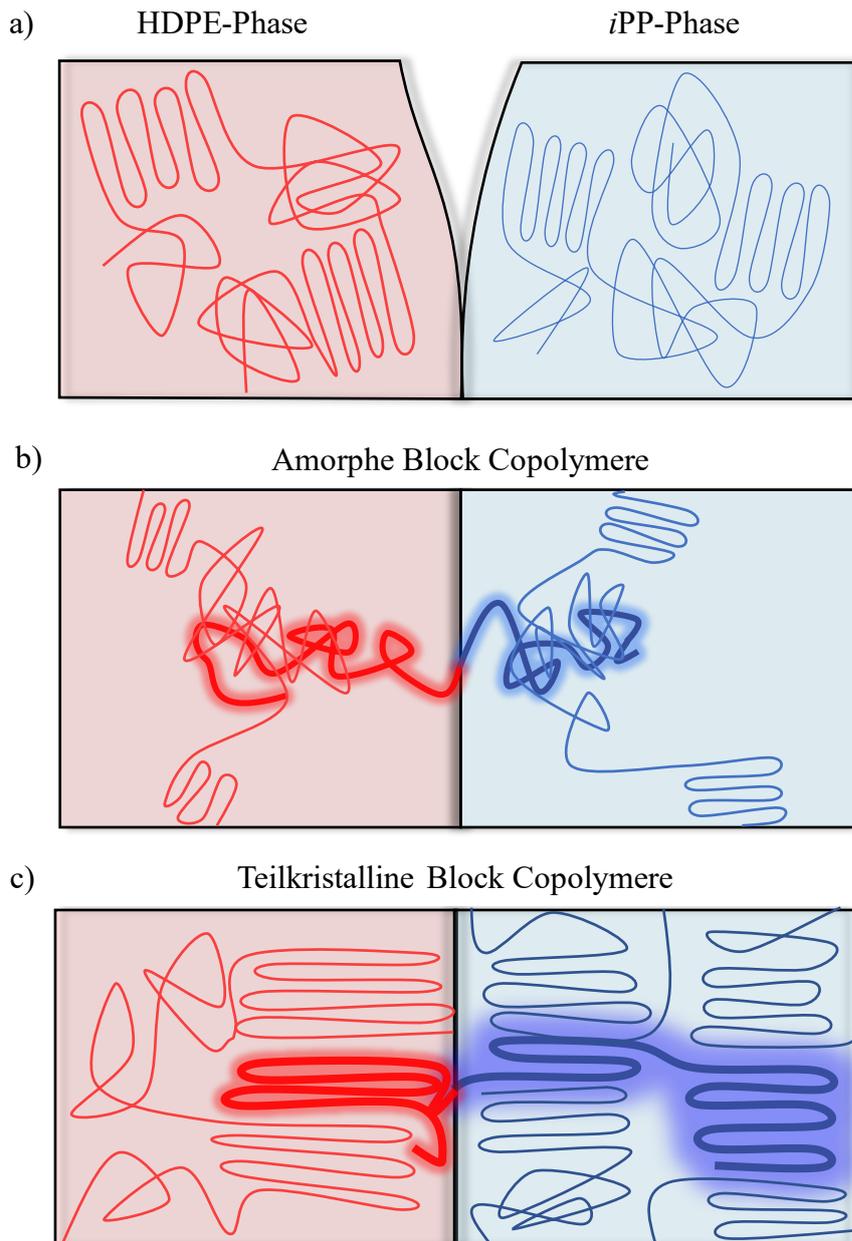


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Blends aus HDPE und *iPP*. a) Reiner Blend. b) Wirkweise eines amorphen Blockcopolymeren. c) Wirkweise eines teilkristallinen Blockcopolymeren.

Abbildung 3a) zeigt den reinen unmischbaren Polymerblend. Die HDPE-Phase und die *iPP*-Phase liegen voneinander getrennt vor und bilden eine scharfe Phasengrenze aus, welche als Schwachstelle wirkt. Abbildung 3b) zeigt die Wirkweise eines amorphen Diblockcopolymeren. Das amorphe Diblockcopolymer kann sowohl mit der HDPE- als auch mit der *iPP*-Phase wechselwirken. Bei amorphen Blockcopolymeren findet die Phasenanbindung ausschließlich über Verschlaufungen des Blockcopolymeren mit den amorphen Bestandteilen der Polymerphasen statt. Abbildung 3c) zeigt die Wirkweise eines teilkristallinen Blockcopolymeren. Dieses ist ebenfalls in der Lage mit beiden Polymerphasen wechselzuwirken.³³ Zum großen Teil findet die Phasenanbindung durch kristalline

Verankerungen statt. Besonders für teilkristalline Polymerblends, wie der beschriebene HDPE/*i*PP Blend, sind diese kristallinen Verankerungen von entscheidender Bedeutung. Das Blockcopolymer muss mit den reinen Polymerphasen kokristallisieren können, weshalb die Einzelblöcke des Blockcopolymer die Polymerphasen des Blends möglichst genau abbilden muss. Das Herstellen von Blockcopolymeren, welche die Polymerphasen präzise widerspiegeln, stellt eine große Herausforderung dar, da eine hohe Kontrolle über die Polymerarchitektur sowie eine ausreichende Effizienz der Synthese gegeben sein muss.³⁴ Als wirksame Phasenvermittler für HDPE/*i*PP Blends stellten sich Olefin basierte Copolymere, Blockcopolymere, Multiblockcopolymere und gepfropfte Copolymere heraus. Die Ergebnisse wurden in den letzten 30 Jahren in regelmäßigen Abständen zusammengefasst.³⁵

4.3.1 Statistische Copolymere als Phasenvermittler für HDPE/*i*PP Blends

Das positive Verhalten von Polypropylen Copolymeren auf die Schlagzähigkeit von Polypropylen wurde bereits 1975 von Brydson festgehalten.³⁶ Ausschlaggebend dafür ist das elastomere Verhalten dieser Copolymere. Infolgedessen wurden Propylen-Ethylen „random“ Copolymere³⁷, Ethylen-Propylen-Dien Terpolymere³⁸, Ethylen-Vinylacetat Copolymere³⁹ und thermoplastische Elastomere⁴⁰ eingesetzt, um die Eigenschaften von PP basierten Blends zu modifizieren. Die elastomeren Eigenschaften verbesserten zwar die Schlagzähigkeit, hatten aber eine Abnahme der Zugfestigkeit bei Bruch, der maximalen Zugfestigkeit und des E-Moduls des Blends zur Folge.⁴¹ Die „random“ Copolymere interagieren nicht, nach dem in Abbildung 3 dargestellten Konzept, mit beiden Einzelphasen des Polymerblends. Sie sind mehr als ein Additiv zur Verbesserung der Elastizität und der Schlagzähigkeit zu betrachten.

4.3.2 Lineare Diblock- und Multiblockcopolymere als Phasenvermittler für HDPE/*i*PP Blends

Damit Blockcopolymere als Phasenvermittler wirksam sind, müssen die Einzelphasen des Polymerblends möglichst präzise in den Einzelblöcken des Blockcopolymer widerspiegelt sein. Bei Blockcopolymeren für HDPE/*i*PP Blends stellt die Synthese eine große Herausforderung dar. HDPE lässt sich durch die Hydrierung von Poly-1,4-Polybutadien⁴² und durch die koordinative Polymerisation von Ethylen herstellen.¹ Erstere Herstellungsmethode zeigt eine Abweichung zur streng linearen Struktur von HDPE, da durch den gelegentlichen 1,2-Einbau des 1,3-Butadiens bei der anionischen Polymerisation Verzweigungen entstehen. Der Vorteil, der sich durch die anionische Polymerisation ergibt, sind sehr schmale Molekulargewichtsverteilungen des HDPE ($\text{Đ} \approx 1$). Für die koordinative Polymerisation von

Ethylen können eine Vielzahl unterschiedlicher Katalysatorsysteme eingesetzt werden. Sie sind in der Lage Polyethylen streng linear mit unterschiedlichen Kettenlängen und Molekulargewichtsverteilungen zu polymerisieren.⁴³ Die Anzahl an Syntheserouten zur Herstellung von *i*PP fallen geringer aus, da das Polypropylen stereokontrolliert hergestellt werden muss. Dazu eignet sich die koordinative Polymerisation von Propylen, bei welcher heterogene Ziegler-Natta-Katalysatoren⁴⁴, Ansa-Metallocen-Katalysatoren⁴⁵ oder „constrained geometry“ Katalysatoren⁴⁶ zum Einsatz kommen. Je nach Katalysatorsystem können unterschiedliche Molekulargewichtsverteilungen sowie Polymerkonformationen realisiert werden. Um ein HDPE-*i*PP Blockcopolymer herzustellen müssen maßgeschneiderte Katalysatorsysteme verwendet werden, wobei ein Katalysator entweder in der Lage ist beide Blöcke herzustellen oder zwei Katalysatoren zum Einsatz kommen, einer für den HDPE- und einer für den *i*PP-Block. 2003 konnten Busico et al. erstmalig HDPE-*i*PP Diblockcopolymer herstellen. Sie verwendeten einen „constrained geometry“ zirconiumbasierten Präkatalysator mit einer C₂ Symmetrie, der in der Lage ist, sowohl Ethylen linear als auch Propylen linear und isotaktisch zu polymerisieren. Als Co-Katalysatoren eigneten sich MAO oder DMAB mit Al*i*Bu₃ als „Scavenger“. Das HDPE-*i*PP Diblockcopolymer wurde durch die sukzessive „quasi lebende“ Polymerisation von zunächst Ethylen und anschließend Propylen erreicht. Das M_n der Einzelblöcke ergab für den HDPE-Block 3600 g mol⁻¹ und für den *i*PP-Block 5000 g mol⁻¹ und insgesamt eine Molekulargewichtsdispersität von 1,2. Der verwendete Katalysator erzeugt *i*PP mit einer Stereoregularität von 80 % mmmm-Pentaden. Der PE-Block wies eine Kristallisationstemperatur von 107 °C, der *i*-PP-Block eine von 87 °C auf. Die Block-Architektur wurde durch Vergleiche des HDPE-*i*PP Blockcopolymer mit analog hergestellten Homopolymeren bewiesen. Abweichung der Löslichkeit, der Schmelz- und Kristallisationstemperatur, sowie niedrigere Kristallinitäten weisen auf die Blockarchitektur hin. Es wurde vermutet, dass das HDPE-*i*PP Diblockcopolymer wirksam in der Kompatibilisierung von HDPE/*i*PP Blends ist, ein Nachweis fand aber nicht statt.⁴⁷ 2006 entwickelten Arriola et al. die „chain shuttling“-Polymerisation zur Herstellung Olefin basierter Multiblock-Copolymer. Sie verwendeten DEZ als Kettentransfermittel. Die Anzahl der hergestellten Ketten war nicht länger von der Anzahl der Katalysatormoleküle abhängig, wodurch mehrere Multiblockcopolymer pro Katalysatormolekül hergestellt werden konnte. Das Polymer wurde durch die Kombination zweier Katalysatoren hergestellt, welche eine unterschiedliche Selektivität gegenüber dem Einbau von Okten zeigten und in der Lage waren Ketten über DEZ auszutauschen. Es wurde postuliert, dass Ethylen-*b*-(Ethylen-*co*-Okten) entsteht, welches alternierend harte und weiche Blöcke aufweist. Es wurden

Multiblockcopolymeren mit einem M_n zwischen 40100 – 53100 und einer Molekulargewichtsdispersität von 2,0 - 3,2 erhalten. Die Polymere wiesen Schmelztemperaturen zwischen 124 und 120 °C auf. Der Nachweis der Blockarchitektur konnte durch den Vergleich der Molekulargewichtsverteilung der Produkte aus der Polymerisation ohne DEZ und mit DEZ erbracht werden. Ohne DEZ tritt eine bimodale Verteilung auf, während sich mit DEZ eine schmale monomodale Verteilung ergibt.⁴⁸ Das Polymer aus der „chain shuttling“ Polymerisation wurde in weiteren Studien in der Kompatibilisierung von HDPE-*i*PP Blends eingesetzt⁴⁹ und ist bekannt unter dem Markennamen INFUSE^{TM50}. 2007 setzte Hustad et al. die Grundlage für ein weiteres Olefin-basiertes Blockcopolymer. Es handelt sich um ein Diblockcopolymer mit einem HDPE-Block und einem Ethylen/Propylen Copolymer Block (HDPE-*b*-(Ethylen-*co*-Propylen)). In einem Reaktor wurden zunächst aluminiumterminiertes HDPE hergestellt. Diese Ketten wurden dann auf ein Kettentransfermittel übertragen und anschließend in einem zweiten Reaktor durch die Copolymerisation von Ethylen und Propylen verlängert.⁵¹ Diese Polymere sind unter dem Namen INTUNE^{TM52} zu finden und zeigten in der Phasenvermittlung von HDPE/*i*PP Blends eine höhere Wirksamkeit gegenüber dem INFUSETM, da die weichmachenden Eigenschaften geringer ausfielen. Das Verhalten auf die Schlagzähigkeit und Domänenbildung von INTUNETM wurde in Blends aus *i*PP und kommerziellen Polyolefin Elastomeren untersucht.⁵³ Die Additivierung mit 5 wt.-% INTUNETM führte zu einer Abnahme des Domänendurchmessers der Elastomerphasen und zu einer besseren Verteilung des Elastomers in der Polypropylenphase. Weder INFUSETM noch INTUNETM spiegeln die Molekülstruktur von HDPE/*i*PP präzise wider, weshalb mindestens 5 - 10 wt.-% für eine phasenvermittelnde Wirkung in Blends notwendig waren. 2017 entwickelte die Gruppe um Coates erstmalig ein HDPE-*i*PP Multiblockcopolymer. Sie verwendeten einen sterisch eingeschränkten Hafniumkatalysator, der in der Lage ist, Ethylen und Propylen (stereoselektiv) zu polymerisieren. Durch sukzessives Wechseln des Monomergases zwischen Ethylen und Propylen, gelang es ihnen kristalline HDPE-*b*-*i*PP Di- und Tetrablockcopolymeren herzustellen. Die Polymere hatten mittlere Molekulargewichte von $M_n = 44000 - 283000 \text{ g mol}^{-1}$ und eine Molekulargewichtsdispersität von $\mathcal{D} = 1,3 - 1,4$. Die Polymere wiesen nur einen Schmelzpunkt zwischen 124 und 133 °C auf. Die Schmelzpeaks des HDPE und *i*PP überlagerten. Durch ¹³C-NMR Spektroskopie konnte der isotaktische Charakter des Polypropylen-Blocks mit einer Taktizität von 81 % mmmm-Pentaden nachgewiesen werden. Es wurden Versuche zur Delaminationbeständigkeit und Zugfestigkeit von HDPE/*i*PP 70/30 Blends durchgeführt. Als besonders effizienter Phasenvermittler stellten sich die Tetrablockcopolymeren heraus. 1 wt.-%

fürte zu einer Erhöhung der Dehnung von 12 % auf 450 %.⁵⁴ Aufgrund der hohen Effizienz des Multiblockcopolymers wurde es in weiteren Studien noch näher untersucht.⁵⁵ 2022 stellten die Gruppen um Coates und De Rosa eine Syntheseroute von *i*PP-*b*-HDPE Diblockcopolymeren dar. Die Polymere werden über eine Zweistufen-Eintopf-Synthese, über den bereits beschriebenen Pyridylhafnium/ $B(C_6F_5)_3$ Katalysator hergestellt. Sie stellten Diblockcopolymere unterschiedlicher Kettenlängen der Einzelblöcke und der Gesamtkettenlängen her. Die Gesamtkettenlänge variierte dabei zwischen 122000 und 180600 $g\ mol^{-1}$ und hatte eine Molekulargewichtsdispersität von 1,2 bis 1,3. Die Polymere wurden durch DSC, Röntgenstreuungsexperimente und Polarisationsmikroskopie Experimente näher untersucht. Das *i*PP weist nur eine geringe Schmelztemperatur von 135 °C auf und überlagert so mit dem Schmelzbereich des HDPE-Blocks. Sie zeigten, dass bei ihrem Blockcopolymer die HDPE-Phase vor der *i*PP-Phase kristallisiert und die Kristallmorphologie durch die HDPE-Phase definiert wird.⁵⁶

4.3.3 Gefropfte Copolymere als Phasenvermittler für HDPE/*i*PP Blends

Multiblockcopolymere können sehr effektive Phasenvermittler sein. Um als Phasenvermittler wirksam zu sein, muss das Multiblockcopolymer nicht zwingend linear sein. Die Gruppe um Dekmezian beschäftigte sich schon im Jahr 2000 mit Katalysatorkombinationen, die die Synthese von „kammartigen“ Blockcopolymeren ermöglichen. Sie verwendeten ein CP_2ZrCl_2 um vinylterminiertes HDPE zu erzeugen. $[C_5Me_4SiMe_2NC_{12}H_{23}]TiCl_2$ ermöglichte in einem zweiten Schritt die Copolymerisation des vinylterminierten HDPE mit anderen Monomeren. Als Aktivator wurde MAO verwendet. Die erzeugten Makromonomere hatten eine Vinylterminierung zwischen 56 und 95 mol-%, ein mittleres Molekulargewicht von $M_n = 1700 - 49000\ g\ mol^{-1}$ und einer Molekulargewichtsdispersität zwischen 2,2 und 5,6. Es wurden reine HDPE- und Ethylen-*co*-Buten Makromonomere erzeugt. Trotz der *alpha*-Olefin diskriminierenden Eigenschaften des Metallocenkatalysators wurden bis zu 12 mol-% Buten eingebaut. Anschließend wurden Copolymerisationen der Makromonomere mit Ethylen, Propylen, Buten und Norbornen als Monomer durchgeführt. Die Blockstruktur wurde durch GPC-FTIR nachgewiesen. Mechanische Studien zu dem Verhalten des PP enthaltenden gefropften Copolymers wurde nicht durchgeführt.⁵⁷ 2002 gelang der Gruppe um Zhu die Copolymerisation von Propylen mit Ethylen-*co*-Propylen Makromonomeren, wodurch *i*PP-*g*-(Ethylen-*co*-Propylen) entstand. Die Makromonomere wurde mit einem *rac*-Dimethylsilylenbis(2-methylbenz[*e*]indenyl)-zirconiumdichlorid/MAO Katalysator hergestellt. Die Copolymerisation der Makromonomere wurde mit einem sterisch gehinderten

[C₅-Me₄(SiMe₂N^tBu)]TiMe₂/Tris(pentafluorophenyl)boron durchgeführt. Es konnten Verzweigungen mit einem mittleren Molekulargewicht von $M_n = 2600 - 17000 \text{ g mol}^{-1}$ und einer Verzweigungsdichte von 2,8 Verzweigungen pro Polymerkette eingeführt werden. 36 – 44 % der Makromonomere hatten eine vinyliche Endgruppe. 39 - 45 % der Ethylen-*co*-Propylen Copolymere wiesen ein Vinyliden anstelle des α -Olefins auf. Es wurden Studien zum Einfluss der Verzweigungsdichte und der Verzweigungslänge durchgeführt. Polymere mit Verzweigungen kleiner 7000 g mol^{-1} waren nicht in der Lage Verschlaufungen auszubilden, weshalb kaum Einflüsse auf das rheologische Verhalten festgestellt wurden. Sowohl die Erhöhung der Verzweigungsdichte als auch der Verzweigungslänge zeigte einen signifikanten Einfluss auf das rheologische Verhalten, sobald die Mindestlänge überschritten wurde. Zu den phasenvermittelnden Eigenschaften des *i*PP-*g*-(Ethylen-*co*-Propylen) wurden keine weiteren Studien durchgeführt.⁵⁸ 2006 gelang es Rulhoff und Kaminsky *syndiotaktisches* Polypropylen mit langkettigen HDPE-Seitenketten herzustellen. Mit dem Metallocen Katalysator [(CH₃)₂CCp₂]ZrCl₂/MAO wurden vinylterminierte HDPE-Makromonomere mit einem mittleren Molekulargewicht von $M_n = 1260 - 7700 \text{ g mol}^{-1}$ erzeugt. Die Kettenlänge konnte durch die Polymerisationstemperatur und die Ethylen Konzentration gesteuert werden. Eine geringere Ethylen Konzentration und eine höhere Temperatur führten zu kürzeren α -Olefinen. Die α -Olefin Makromonomere wurden anschließend durch ein C_s-symmetrischen [Ph₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ mit Propylen copolymerisiert, wodurch *syndiotaktisches* Polypropylen mit HDPE Langkettenverzweigungen entstand. Das Copolymer wurde durch fraktionierte Kristallisation aufgereinigt und analysiert. Es wurden Copolymere mit einem mittleren Molekulargewicht von $M_n = 111300 - 209400 \text{ g mol}^{-1}$ und einer Molekulargewichtsdispersität von $D = 1,5 - 1,7$ erhalten. Die Copolymere hatten einen Makromonomer Anteil von 0,002 - 0,062 mol-%. Studien zu der Wirkung des Copolymers als Phasenvermittler wurden nicht durchgeführt.⁵⁹ 2015 entwickelte Ohtaki et al. Die Synthese von (E-*co*- α -Olefin)-*g*-*i*PP/*s*PP. Das Erzeugen des Polypropylen Makromonomers mit einer terminalen Vinyl-Endgruppe stellt dabei die größte Herausforderung dar. Das allylterminierte *s*PP-Makromonomer wurde mit einem Bis(phenoximin)titan(IV) Katalysator hergestellt, welcher eine Taktizität von 96 % *rrrr*-Pentaden ermöglichte und eine β -Hydrid-Eliminierung mit einem gleichzeitigen 2,1 Einbau des Propylens kombiniert.⁶⁰ Allylterminiertes *i*PP wurde mit einem Metallocenkatalysator hergestellt, der den Kettenabbruch durch eine β -Methyl-Eliminierung durchführt. Es konnten Taktizitäten von 92 % *mmmm*-Pentaden erzielt werden.⁶¹ Die Makromonomere und Ethylen/Okten oder Ethylen/Propylen wurden mit einem Pyridylamido Hafnium Katalysator copolymerisiert, wobei (E-*co*- α -Olefin)-*g*-*i*PP/*s*PP erhalten wurde. Es

wurden Copolymere mit mittleren Molekulargewichten von $M_n = 209000 - 280000 \text{ g mol}^{-1}$, einer Molekulargewichtsdispersität von 1,6 - 2,0 und Verzweigungsdichte von 1,1 - 3,7 pro Kette erhalten. Die Copolymere wiesen eine Schmelztemperatur von 121 - 144 °C auf. Es wurden keine weiteren Studien zur Phasenvermittlung durchgeführt.⁶² 2016 stellte die Gruppe um López-Barrón HDPE-*g*-*a*PP her und untersuchten dieses auf seine Wirkung als Flussmittel in HDPE und *i*PP. In einem ersten Schritt wurden *a*PP Makromonomere erzeugt. Sie verwendeten einen *rac*-dimethylsilylbis-2-methyl-3-propylindenylhafniumdimethyl/*N,N*-dimethylaniliniumtetrakis-(heptafluoro-2-naphtyl)borat Katalysator. Dieser terminierte die Polypropylketten zu 81 - 84 % durch eine β -Methyleliminierung, wodurch allylterminierte *a*PP-Makromonomere mit einem mittleren Molekulargewicht von 11500 – 17800 g mol^{-1} und einer Molekulargewichtsdispersität von 2,5 – 6,4 erhalten wurden. Für die Copolymerisation der Makromonomere und Ethylen wurde aufgrund seiner hohen Affinität gegenüber dem α -Olefin Einbau Bis(*p*-triethylsilyl-phenyl)carbyl(cyclopentadienyl)(2,7-di-*t*-butylfluorenyl)hafnium-dimethyl/dimethyl-aniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat gewählt. Sie erhielten Copolymere mit einer bimodalen Molekulargewichtsverteilung, einem mittleren Molekulargewicht von 43000 - 51000 g mol^{-1} und einer Molekulargewichtsdispersität von 63,0 - 64,1. Das Molverhältnis zwischen Ethylen und Propylen in den Copolymeren betrug 51 und 66 mol-% Ethylen. Es entstanden eine große Menge niedermolekulare Nebenprodukte von zufälligen Copolymeren und nicht reagierten *a*PP-Makromonomeren. Es zeigte sich, dass das Copolymer sehr grenzflächenaktiv war und in Mengen von 5 Gew.-% die Fließeigenschaften von HDPE/PP 50/50 Blends fast auf die von LDPE modifizieren.⁶³ 2020 gelang den Gruppen um Coates und Bates die Synthese von HDPE-*g*-*i*PP Blockcopolymeren. Im ersten Schritt wurde allylterminiertes *i*PP mit einem Ansa-Metalocen Katalysator, welcher in der Lage ist in Anwesenheit von Vinylchlorid als Kettenterminierungsmittel, eine β -Chlorid Eliminierung durchzuführen.⁶⁴ Es wurden *i*PP-Makromonomere mit einem mittleren Molekulargewicht von 6000 - 28000 g mol^{-1} hergestellt. Die Makromonomere und Ethylen wurden mit einem Hafniumpyridylamido/ $B(C_6F_5)_3$ Katalysator copolymerisiert. Es wurde eine Produktmischung aus nicht reagierten Makromonomer und Copolymer erhalten. Die Copolymere hatten mittlere Molekulargewicht von 185000 – 413000 g mol^{-1} und ein Verzweigungsdichte von 2 - 16 *i*PP-Verzweigungen pro Kette. Sie analysierten das Verhalten des HDPE-*g*-*i*PP in HDPE/*i*PP 70/30 Blends und konnten eine Beziehung zwischen Verzweigungslänge und der Verzweigungsdichte herstellen. Eine höhere Anzahl an Verzweigungen führte zu einer Reduktion der *i*PP-Domänengröße des Blends. In Spannungs-Dehnungsversuchen konnte gezeigt werden, dass 5 Gew.-% des HDPE-

g-iPP im Blend eine deutliche Verbesserung der Dehnungseigenschaften (600 % Dehnung) im Vergleich zum reinen Blend (20 % Dehnung) aufwies. Längere Ketten und eine höhere Verzweigungsdichte führte zu einer Verbesserung der Dehnungseigenschaften des Blends. RKM-Messungen zeigten, dass im additivierten Blend die *iPP*-Domänen nach dem Strecken im elastischen Bereich nach wie vor eine vollständige Anbindung an die HDPE-Phase haben.⁶⁵

4.4 Koordinative Kettentransfer Polymerisation – eine effiziente und kontrollierte Methode der Polymersynthese

Die Arbeit von Coates zeigte, wie wichtig die Rolle der hohen Kontrolle über die Polymerarchitektur von Blockcopolymeren ist, wenn sie einen effizienten Phasenvermittler darstellen sollen.⁵⁴ Die Arbeiten der DOW Chemical Company zeigten, wie wichtig ein hocheffizienter Prozess für die Synthese von Phasenvermittlern ist.⁴⁸ Die Kombination von Kontrolle und Effizienz stellt eine große Herausforderung in der Polymersynthese dar. Die koordinative Kettentransferpolymerisation (KKTP) stellt eine Methode zur Synthese Olefin basierter Polymere dar, welche trotz einer hohen Kontrolle eine effiziente Polymerisation ermöglicht. Abbildung 4 stellt schematische das Konzept der KKTP anhand der Polymerisation von Ethylen dar. Der Katalysator muss dafür eine freie Koordinationsstelle besitzen, an die das Olefin koordinieren kann. Dafür muss der Präkatalysator durch eine Säure aktiviert werden. Die Säure muss dabei ein sterisch anspruchsvolles Anion bilden, welches die freie Koordinationsstelle nicht blockiert und für das Monomer zugänglich hält. Am Metallzentrum muss eine Metallalkyl oder eine Metallhydrid-Bindung vorhanden sein, in die das Monomer insertiert. Bei einem Polymerisationsschritt koordiniert das Monomer über die freie Koordinationsstelle an das Metallzentrum des Katalysators. Es bildet sich ein viergliedriger Übergangszustand zwischen der Doppelbindung des Monomers und der Metall-Alkyl/Hydrid-Bindung aus. Das Monomer insertiert in die Metall-Alkyl/Hydrid-Bindung, wodurch der viergliedrige Übergangszustand aufgehoben wird und wieder eine freie Koordinationsstelle erzeugt wird.⁶⁶ Dieser Mechanismus kann als Kettenwachstumszustand (KWZ) betrachtet werden und ist theoretisch beliebig oft wiederholbar. Für die KKTP ist zusätzlich ein Kettentransfermittel (KTA) notwendig. In der Literatur meist diskutierte KTA-Verbindungen sind Hauptgruppenmetallalkyle wie $MgEt_2$ oder $AlEt_3$ oder späte Übergangsmetallalkyle wie DEZ. Für einen Kettentransfer koordiniert das KTA an die freie Koordinationsstelle des aktiven Katalysators und tauscht eine Alkylkette mit denen des Katalysators aus. Das KTA koordiniert reversibel an den Katalysator, weshalb nach dem Kettentransfer die freie Koordinationsstelle wieder erzeugt werden kann. Dieser Prozess kann als Kettentransferzustand (KTZ) beschrieben werden. Sowohl für den KWZ als auch den KTZ ist die freie Koordinationsstelle notwendig, weshalb sich in den meisten Fällen das KKTP-System entweder im KTZ oder KWZ befinden kann, nicht aber in beiden Zuständen gleichzeitig.

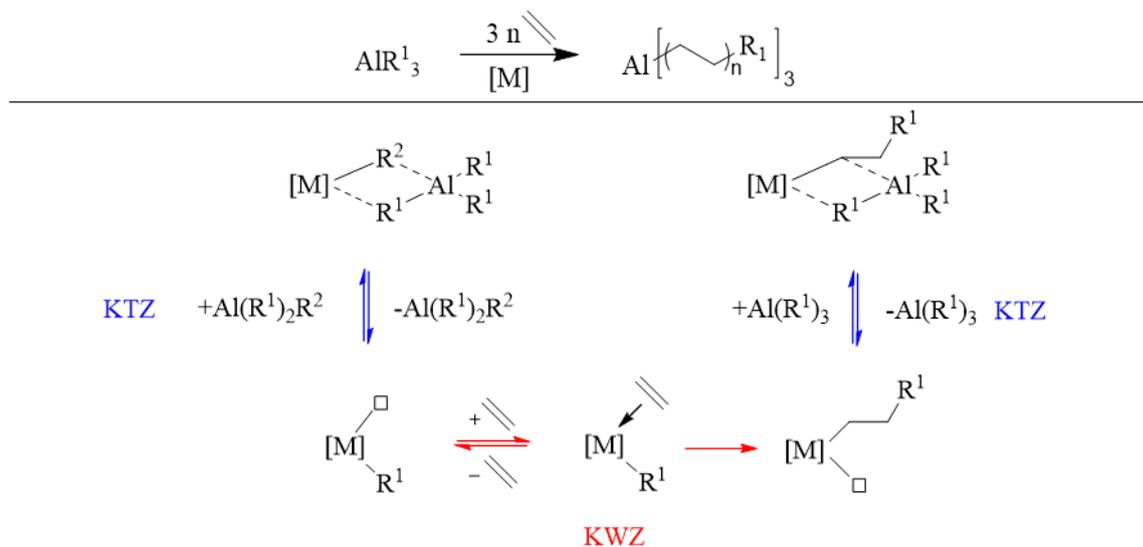


Abbildung 4: Konzept der KKTP, dargestellt anhand der KKTP von Ethylen mit AlEt₃ als KTA. Blau: Kettentransfer; Rot: Kettenwachstum.

In Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten des Kettenwachstums und des Kettentransfers kann die KKTP in die reversible und die irreversible KKTP eingeteilt werden. Ist der Kettentransfer deutlich schneller als das Kettenwachstum, findet im Idealfall nur eine Monomerinsertion statt, bevor die Alkylkette wieder auf das KTA übertragen wird. Dabei wird ein statistisches Wachstum der Polymerketten erreicht. Theoretisch existiert kein Abbruchmechanismus, weshalb die reversible KKTP als quasilebende Polymerisation betrachtet werden kann und Molekulargewichtsdispersitäten kleiner 2 möglich sind. Bei der reversiblen KKTP kann eine Kettenlängenabhängigkeit von der KTA-Konzentration festgestellt werden. Des Weiteren findet ein kontinuierliches Wachstum der Polymerketten über die Reaktionszeit und dem Monomerverbrauch statt. Die Polymerketten können funktionalisiert werden, durch z.B. Oxidation oder Halogenierung der KTA-terminierten Polymere. Bei der irreversiblen KKTP ist das Kettenwachstum deutlich schneller als der Kettentransfer. Am Katalysator findet eine Mehrfachinsertion des Monomers statt, bevor die Alkylketten wieder auf das KTA übertragen werden. Häufig durchläuft ein Alkyl nur einen Transfer-Wachstum-Transferzyklus. Der Übertrag der Polymerketten auf das KTA entspricht dem Kettenabbruch, wodurch Molekulargewichtsdispersitäten von 2 erhalten werden. Die Kettenlänge der Polymere in der irreversiblen KKTP ist abhängig von der KTA-Konzentration. Die Kettenlänge bleibt über die Reaktionszeit nahezu konstant und ist unabhängig vom Monomerumsatz. Als Abbruchmechanismus tritt ausschließlich der Übertrag auf das KTA auf. Die Polymerketten können funktionalisiert werden, durch z.B. Oxidation oder Halogenierung. In den letzten 20 Jahren wurden viele KKTP-Systeme auf Präkatalysator, KTA und Aktivator ausführlich untersucht und regelmäßig zusammengefasst.⁶⁷

4.4.1 Reversible koordinative Kettentransfer Polymerisation von Ethylen mit Aluminiumalkylen

1992 erschien die erste Pionierarbeit zur KKTP von Samsel. Er verwendete ein Hafniummetallocen, aktiviert mit $B(C_6F_5)_3$, als Polymerisationskatalysator. Als KTA setzte er $AlEt_3$ ein. Er polymerisierte Ethylen und konnte zeigen, dass eine überstöchiometrische Menge an PE-Oligomeren, bezogen auf die Katalysatormenge, erzeugt wurde. Durch die Oxidation der adressierten Aluminiumalkyle konnte er den Übertrag der Polymerketten auf das Aluminium bestätigen.⁶⁸ Im Jahr 2000 gelang Rogers und Bazan die KKTP mit einem Chromocen, aktiviert mit MAO. Als KTA setzten sie Trimethylaluminium (TMA) ein. Als Produkt wurde PE-Oligomere erhalten. Das System wies bei einem KTA/Katalysator-Verhältnis von 1000 eine Aktivität von $100 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ auf.⁶⁹ 2004 stellten Mani und Gabbai einen weiteren Chromkomplex ($[Cp^*Cr(C_6F_5)-\mu-Cl_2]_2$) vor, der in der Lage war einen Kettentransfer mit $AlEt_3$ durchzuführen. Der Katalysator benötigt keinen Aktivator und polymerisiert Ethylen zu Oligomeren mit einer Kettenlänge von bis zu 17 Wiederholeinheiten. Der Katalysator hatte eine Produktivität bis zu $211 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$.⁷⁰ 2006 konnte Kretschmer et al. den reversiblen Kettentransfer zwischen einen Organoyttriumkomplex, aktiviert mit Dimethylaniliniumtetrakis-(pentafluorophenyl)borat (DMAB), und Triisobutylaluminium (TIBA) oder Tetraisobutylaluminiumoxid (TIBAO) als KTA nachweisen. Die Kettenlänge ließ sich über die Menge des KTA einstellen und die transferierten Ketten konnten mit Sauerstoff zu Alkoholen oxidiert werden. Es wurden Kettenlänge bis 3900 g mol^{-1} bei einer Aktivität von $400 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ unter reversiblen Bedingungen erhalten.⁷¹ 2010 beschrieb die Gruppe um Chen die KKTP mit einem Zirkonocenkatalysator ($[Cp^*_2ZrCl_2]$), aktiviert mit MAO. Als KTA verwendeten sie TMA. Molekulargewichtsdispersitäten von 1,3 und eine Kettenlängenabhängigkeit von der TMA-Konzentration legten einen reversiblen KKTP nahe. Das System toleriert 50 Äquivalente TMA und mit einer Aktivität von $130 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$. Im reversiblen Bereich wurde Polyethylen mit einer Kettenlänge von 3000 g mol^{-1} erhalten.⁷² 2010 stellte die Gruppe um Kempe verschiedene NCN-Ligand stabilisierte Yttrium Präkatalysatoren her. Aktiviert mit DMAB, konnte der Katalysator Ethylen polymerisieren. In Anwesenheit von TIBA wurden Polymere mit einem Molekulargewicht bis zu $M_n = 4200 \text{ g mol}^{-1}$ und einer Molekulargewichtsdispersität kleiner 1,1 erhalten. Der Katalysator tolerierte bis zu 150 Äquivalente Aluminiumalkyle. Bei 100 Äquivalenten TIBA konnten Aktivitäten bis zu $960 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ bei der Polymerisation von Ethylen erreicht werden. Der Transfer der Polymerylketten auf das Aluminium wurde durch Oxidationsversuche bestätigt.⁷³ Die Gruppe um Norton veröffentlichten 2011 eine ausführliche

Studie, zum Kettenwachstum und Kettentransfer. Als Katalysator verwendeten sie unterschiedliche Zirkonocenkomplexe, aktiviert mit $B(C_6F_5)_3$ oder $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$. Als KTA für ihre Studien verwendeten sie hauptsächlich TMA, führten aber auch Studien mit sieben weiteren Aluminiumalkylderivaten durch. Sie stellten die Kinetik für die einzelnen Reaktionsschritte der KKTP auf, woraus sie eine Reaktionsgeschwindigkeitsabhängigkeit erster Ordnung für die Katalysator- und Olefin-Konzentration und eine inverse erste Ordnung für die KTA-Konzentration feststellten.⁷⁴ 2022 stellte die Gruppe um Kempe einen neuartigen Polymerisationskatalysator für die reversible KKTP von Ethylen vor. Der Katalysator besteht aus einem guanidinatostabilisierten Zirconiumkomplex, aktiviert mit DMAB. Der Katalysator zeigt außergewöhnlich hohe Aktivitäten und $AlEt_3$ -Toleranzen ($[M]:KTA = 40000$; Aktivität = $11500 \text{ kg}_{PE} \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$). Pro Katalysatormolekül können bis zu 60000 Ketten hergestellt werden. Die Polymerketten werden bis zu 99 % auf das KTA übertragen, wodurch die Polymerketten einfach weiter umgesetzt oder funktionalisiert werden können.⁷⁵

4.4.2 Reversible koordinative Kettentransfer Polymerisation von Propylen

Propylen reversibel zu polymerisieren, stellt sich aufgrund des sterisch anspruchsvolleren Monomers als schwierig heraus. Da die Eigenschaften von Polypropylen stark von der Stereoregularität der Wiederholeinheiten abhängig ist, ergeben sich weitere Herausforderungen für die KKTP. Im Jahr 2008 gelang es der Gruppe um Sita erstmals ataktisches Polypropylen mittels KKTP einer Molekulargewichtsdispersität kleiner 1,1 herzustellen. Sie verwendeten einen $Cp^*Hf(Me)_2-[N(Et)C(Me)N(Et)]$ aktiviert mit $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ als Katalysator. Als KTA verwendeten sie DEZ. Sie konnten sowohl zeigen, dass eine Kettenlängenveränderung in Abhängigkeit der DEZ-Konzentration auftritt, als auch eine Kettenlängenabhängigkeit von der Reaktionszeit vorhanden ist. Es wurde ataktisches Polypropylen mit einem mittleren Molekulargewicht von $M_n = 1450 - 111000 \text{ g mol}^{-1}$ mit Molekulargewichtsdispersitäten zwischen 1,0 und 1,2 erhalten.⁷⁶ Mit dem gleichen Katalysatorsystem gelang es der Gruppe um Sita 2013 durch KKTP Stereoblockcopolymeren des Propylens herzustellen. Sie modifizierten den Präkatalysator $Cp^*Hf(Me)_2-[N(Et)C(Me)N(Et)]$ zu einem dinuklearen Präkatalysator, der in der Lage ist, Propylen mit einer Stereoregularität von bis zu 70 % mmmm-Pentaden zu polymerisieren. Eine Mehrfachinsertion des Propylens nach jedem Transfer führte zur Ausbildung von *isotaktischen* Stereoblöcken. Es wurde Stereoblock Polypropylen mit einem mittleren Molekulargewicht von $M_n = 2900 - 32000 \text{ g mol}^{-1}$ und einer Molekulargewichtsdispersitäten von 1,1 - 2,5 erhalten. Die Polymere wiesen Schmelztemperaturen mit maximal 114 °C und sehr geringe Kristallinitäten auf, weshalb das

Polymer eine amorphe Erscheinung aufwies.⁷⁷ 2016 konnte die Gruppe um Sita den Transfer der Polypropylkette auf das DEZ durch eine Endgruppenfunktionalisierung durch Iod beweisen.⁷⁸ Aufgrund der fehlenden Kontrolle über die Stereoregularität des Polypropylens bei der reversiblen KKTP von Propen, ist sie aktuell ungeeignet für die Synthese von Phasenvermittlern.

4.4.3 Irreversible koordinative Kettentransfer Polymerisation von Ethylen mit Aluminiumalkylen

Die Anzahl der Katalysatoren, die in der Lage sind, einen irreversiblen Kettentransfer mit Aluminiumalkylen durchzuführen ist größer als die der Katalysatoren, die zu einem reversiblen Transfer im Stande sind. 1999 beschrieb Britovsek et al. 2,6-Bis(imino)pyridyleisen und Kobalt Polymerisationspräkatalysatoren [(2,6-(ArNCR¹)₂C₅H₃N)MX_n]; R¹ = Me, H; M = Co, Fe; X = Cl, Br; n = 2, 3. Die Präkatalysatoren wurden mit MAO aktiviert. Das erzeugte Polyethylen wies überwiegend bimodale Molekulargewichtsverteilungen auf. Sie zeigten, dass sie die Kettenlänge durch unterschiedliche Aluminiumkonzentrationen beeinflussen konnten, über die Reaktionszeit aber keine Veränderung der Kettenlänge auftritt. Die niedermolekulare Polymerfraktion wurde den transferierten Ketten zugeschrieben. Die hochmolekulare Polymerfraktion wurde überwiegend β -H-Eliminierungsprodukten zugeordnet.⁷⁹ Im Jahr 2000 beschrieb die Gruppe um Kim den Kettentransfer in einem Cp^{*}₂ZrCl₂/MAO-System. In der Regel findet die Terminierung in solchen Systemen überwiegend durch β -H-Eliminierung statt. Sie stellten fest, dass durch die Copolymerisation des Ethylens mit Allylbenzol, der Transfer zum Aluminiumalkyl zum bevorzugten Terminierungsschritt wird. Sie zeigten den Kettentransfer durch die Zunahme an hydroxy-funktionalisiertem Polymer in Anwesenheit von Allylbenzol.⁸⁰ 2002 beschrieb Kim erneut den Kettentransfer von Cp^{*}₂ZrCl₂/MAO. Zusätzlich zu MAO gaben sie TMA als KTA hinzu. Nach der oxidativen Aufarbeitung konnten sie zeigen, dass eine β -H-Eliminierung nicht mehr auftritt und eine Ausbeute des Oxidationsproduktes von 85 % erzielt wurde.⁸¹ 2004 beschrieb Wang einen 2,6-Bis(imino)pyridyleisenkomplex als Präkatalysator in der Polymerisation von Ethylen, ähnlich dem von Britovsek. Sie untersuchten den Einfluss von alternativen Aktivatoren und verwendeten Triethylalumoxan (TEAO), Ethylalumoxan (EAO) und Tetraisobutylalumoxan (TBAO) als Aktivatoren. Sie variierten die Aktivatorkonzentration zwischen 500 und 2000 Äquivalenten, bezogen auf den Katalysator. TEAO führte zu einer bimodalen Molekulargewichtsverteilung der Polymere, während EAO und TBAO zu monomodalen Verteilungen führten. Sie zeigten, dass die bimodale Molekulargewichtsverteilung auf der Kettentransferreaktion zwischen dem Katalysator und

dem freien AlEt_3 des TEAO stattfindet, was zu einer niedermolekularen Polymerfraktion führte.⁸² 2010 beschrieb Bialek verschiedene salenstabilisierte Komplexe des Titans, Zirkoniums und Vanadiums als Präkatalysatoren in der Polymerisation von Ethylen. Sie verwendeten MAO, Et_2AlCl und EtAlCl_2 als Aktivator. Sie untersuchten die Endgruppe der Polyethylene näher. Dabei stellten sie fest, dass sowohl bei den Titankomplexen als auch bei den Zirkonkomplexen, hydroxyterminierte Polyethylene nicht zu vermeiden waren. Neben den Oxidationsprodukten wurden vinylterminierte Polyethylene durch β -H-Eliminierung erzeugt. Der Vanadium Komplex zeigte eine Abhängigkeit des Kettentransfers vom verwendeten Aktivator. Mit Et_2AlCl wurden ausschließlich Vinylendgruppen beobachtet, während mit EtAlCl_2 ein Kettentransfer möglich war.⁸³ 2011 beschrieb die Gruppe um Kempe Titan Komplexe, welche durch sterisch anspruchsvollen elektronenreichen Aminopyridinatoliganden stabilisiert wurden. Der Komplex wurde als Präkatalysator in der Polymerisation von Ethylen und Styrol untersucht. Der Katalysator zeigte höhere Aktivitäten und eine bessere Affinität gegenüber zyklischen Olefinen, wenn anstelle von MAO, TMA freies MAO (d-MAO) verwendet wurde. Die Abwesenheit von olefinischen Nebenprodukten, eine überstöchiometrische Anzahl an Polymerketten gegenüber der Katalysatorkonzentration, sowie der Einfluss des freien TMA auf die Aktivität, legten einen Transfer der Polymerketten auf das Aluminium sehr nahe.⁸⁴ 2013 untersuchte die Gruppe um Kempe einen weiteren Titankatalysator. Sie verwendeten erneut das Titan als Metallzentrum und stabilisierten es mit unterschiedlichen N,N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)benzamidinen. Die Komplexe wurde mit MAO aktiviert und in der Polymerisation von Ethylen untersucht. Es wurden Studien mit d-MAO als Aktivator und AlEt_3 als KTA durchgeführt. Alle Katalysatoren waren aktiv und zeigten eine deutliche Abhängigkeit der Polyethylen Kettenlänge von der KTA-Konzentration. Die KTA-Konzentration wurde zwischen 0 und 10000 Äquivalenten, bezogen auf die Katalysatorkonzentration, variiert. Es wurden Aktivitäten zwischen 300 und 3500 $\text{kg}_{\text{Polymer}} \text{mol}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$ beobachtet und Polymere mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen $M_n = 780\text{-}141000 \text{ g mol}^{-1}$ erzeugt.⁸⁵ 2014 erweiterte die Gruppe um Kempe das Amidinsystem zu einem Guanidinsystem. Sie verwendeten weiterhin Titan als Metallzentrum und stabilisierten dieses mit unterschiedlichen Guanidinatliganden. Der Komplex wurde mit DMAB aktiviert und in der KKTP von Ethylen untersucht. Er wies Aktivitäten von bis zu 13000 $\text{kg}_{\text{Polymer}} \text{mol}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$ bei einer gleichzeitig sehr hohen AlEt_3 -Toleranz auf. Die Menge an AlEt_3 wurde zwischen 250 und 25000 Äquivalenten, bezogen auf die Katalysatorkonzentration, variiert. Es konnte eine deutlich überstöchiometrische Anzahl an Polymerketten bezogen auf die Katalysatorkonzentration hergestellt werden. Es wurden keine

Olefine in den Produkten beobachtet, was Abbruchreaktionen neben dem Kettentransfer ausschließt. Es konnte gezeigt werden, dass eine Abhängigkeit der Kettenlänge gegenüber der AlEt_3 -Konzentration vorliegt und kein Wachstum der Polymerketten über die Reaktionszeit stattfindet. Die Polymerkettenlänge konnte zwischen $M_n = 1800$ und 11700 g mol^{-1} eingestellt werden und wies überwiegend eine Molekulargewichtsdispersität von etwa 2,0 auf.⁸⁶ Die irreversible KKTP von Ethylen mit Aluminiumalkylen ist bereits häufig untersucht worden, doch gibt es nur wenige Systeme, die eine hohe Kontrolle über die Kettenlänge und die Molekulargewichtsverteilung der Produkte erlauben, bei gleichzeitig hoher Polymerisationsaktivität und Aluminiumtoleranz.

4.4.4 Stereoselektive irreversible koordinative Kettentransfer Polymerisation von Propylen

Bei der irreversiblen KKTP von Propylen wird die Polymerylkette im Idealfall am Katalysator auf die maximale Kettenlänge verlängert und wird nur einmal zwischen Katalysator und KTA übertragen. Die eingeschränkte Übertragungsreaktion ermöglicht Polypropylen mit einer einzigen Stereokonformation effizient zu erzeugen. 1997 untersuchte Leino et al. die Polymerisation von Ethylen und Propylen mit unterschiedlichen ethylenverbrückten *ansa*-Bis(2-(*tert*-butyldimethylsiloxy)1-indenyl) und *ansa*(2-(*tert*-butyldimethylsiloxy)-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)metallocendichloriden als Präkatalysatoren. Als Metallzentrum verwendete er Zirkonium und Hafnium. Als Aktivator setzte er MAO und Trityltetrakis(pentafluorphenyl)borat ein. Er untersuchte die Wirkung unterschiedlicher Mengen an Aktivator und stellte fest, dass der Übertrag auf Aluminium die primäre Übertragungs-/Abbruchreaktion ist. Er untersuchte Al:Zr Verhältnisse zwischen 50:1 bis 10000:1 und stellte eine deutlich Abhängigkeit der Kettenlänge von der Aluminiumkonzentration fest. Das Polypropylen wies einen mmmm-Pentadenanteil bis zu 94 % auf und eine Schmelztemperatur bis zu $155 \text{ }^\circ\text{C}$. Durch die Temperatur und die Aluminiummenge wurde Polypropylen mit einem mittleren Molekulargewicht von $M_n = 2000\text{-}59000 \text{ g mol}^{-1}$ und einer Molekulargewichtsdispersität zwischen 2,0 und 3,0 hergestellt. Es wurden Copolymerisationsversuche mit 1-Hexen und 1-Hexadecen durchgeführt. Die Copolymerisationen zeigten eine hohe Affinität gegenüber dem Einbau höherer α -Olefine. Es konnten Copolymere mit einem Comonomer-Anteil bis zu 5,4 mol-% 1-Hexen hergestellt werden.⁸⁷ 1997 beobachtete Shiono et al. einen Kettentransfer zwischen einem MgCl_2 unterstützten TiCl_4 Katalysator und AlEt_3 . Die Reaktion wurde mit reinem Sauerstoff gequenched und das Verhältnis zwischen Vinyl, Vinyliden und Hydroxymethylen Endgruppe analysiert. Es konnte eine starke Abhängigkeit der Endgruppenverteilung und der

Stereoregularität der Polymere von der Reaktionstemperatur festgestellt werden. Eine hohe Temperatur führt zu einem großen Anteil der Hydroxymethylenendgruppen. Es konnte ein höherer relativer Anteil der Hydroxymethylenendgruppen zu den Vinylidenendgruppen bei ataktischem Polypropylen festgestellt werden. Des Weiteren konnten sie die Aluminiumpolymere, in Anwesenheit von 1-Octen und bei 120 °C quantitativ zu Vinylidenen umsetzen.⁸⁸ 1998 untersuchten Naga und Mizunuma den Kettentransfer zwischen Zirkonium basierten *Ansa*-Metallocenendichloriden und Aluminiumtrialkylen. Als Aktivator verwendeten sie ein Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat. Sie setzten die KTAs AlEt₃ und TIBA in Al:Zr-Verhältnissen zwischen 150 und 1000 ein. Sie konnten die Abhängigkeit der Polypropylen Kettenlängen von AlEt₃ sowie von TIBA zeigen, sowie eine deutlich erhöhte Aktivität gegenüber MAO als Aluminiumquelle. Die Polypropylenketten wiesen bis zu 93 % mmmm-Pentaden und eine Schmelztemperatur bis zu 146 °C auf. Sie bestimmten den Anteil der Alkylendgruppe, welche aus dem Aluminiumalkyl stammt, zu den *n*Pr-Endgruppen. Es konnten sowohl für AlEt₃ als auch für TIBA der Kettentransfer bestätigt werden. AlEt₃ zeigte eine drei Mal höhere Neigung zum Kettentransfer mit dem Katalysator als TIBA.⁸⁹ Lieber und Brintzinger untersuchten das Kettentransferverhalten von vier unterschiedlichen Zirconocen Katalysatoren. Als KTA verwendeten sie MAO oder TMA. Sie zeigten, dass nur das hoch substituierte Me₂Si(2-Me-4-*t*-Bu-C₅H₂)₂ZrCl₂/MAO (*i*PP) System bevorzugt einen Kettentransfer mit Aluminium eingeht. Me₂Si(2-MeInd)₂ZrCl₂/MAO (*i*PP), H₄C₂(Flu)₂ZrCl₂/MAO (*a*PP) und Ph₂C(Cp)FluZrCl₂/MAO (*s*PP) waren nicht in der Lage die Ketten auf ein KTA zu transferieren. Sie untersuchten die Katalysatorsysteme parallel in einer Reaktion. Alle Systeme arbeiteten unabhängig von den anderen Systemen, außer Me₂Si(2-Me-4-*t*-Bu-C₅H₂)₂ZrCl₂/MAO und H₄C₂(Flu)₂ZrCl₂/MAO. Bei diesem System konnte ein Austausch der Ketten zwischen den Katalysatorsystemen beobachtet werden, was zu PP mit *iso*- und *ataktischen* Polymersegmenten führte.⁹⁰ 2022 konnte die Gruppe um Sita mit ihrem Gruppe 4 - Cyclopentadienylamidinat/Dimethylaniliniumborat-Katalysator zeigen, dass ein reversibler Austausch zwischen mit Zn, bei gleichzeitigen Erhalt von stereochemischen Informationen, möglich ist. Es wurde PP hergestellt mit Molekulargewichtsdispersitäten kleiner 1,3 bei 55 % mmmm-Pentaden. Die Polymere wurden funktionalisiert und zu Blockcopolymeren umgesetzt.⁹¹ Die stereospezifische irreversible koordinative Kettentransferpolymerisation von Propylen stellt eine einzigartige Methode zur Synthese von *i*PP dar, welche eine hohe Kontrolle über die Polymerarchitektur und die Polymermikrostruktur bei gleichzeitig hoher Effizienz zwischen der eingesetzten Katalysatormenge und Produktausbeute erlaubt. Durch die

Möglichkeit des Kettentransfers der Polymerketten, ergeben sich viele Möglichkeiten zur Endfunktionalisierung der Ketten.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Die Kompatibilisierung von HDPE/*i*PP Blends

HDPE und *i*PP besitzen viele einzigartige Eigenschaften und können bislang nicht durch andere Polymere ersetzt werden. Die Herstellung von HDPE und *i*PP beruht auf fossilen Rohstoffen, weshalb eine zirkulare Recyclingstrategie in Zukunft notwendig sein wird. Das Recycling der Polymere ist aber nicht trivial, da Polymermischungen aus HDPE und *i*PP nur schwer aufzureinigen sind. Der Einsatz eines Polymerblends führt in den meisten Fällen zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Blockcopolymere sind in der Lage diese Polymerblends zu kompatibilisieren, wodurch die Mechanik der Ursprungsmaterialien wiederhergestellt oder sogar verbessert werden kann. Die Polymerarchitektur der Blockcopolymere spielt dabei eine entscheidende Rolle. Blockcopolymere aus Polyethylen und *i*PP können unterschiedlich aufgebaut werden. Neben den sehr unwirksamen statistischen Copolymeren gibt es drei Haupttypen an Blockcopolymeren die über die metallkatalysierte Polymerisation hergestellt werden können. Diblockcopolymere bestehen aus zwei unterschiedlichen Polymerblöcken, welche chemisch miteinander verbunden sind und im Idealfall die beiden Einzelphasen eines Polymerblends widerspiegeln. Lineare Multiblockcopolymere bestehen aus alternierenden Polymerblöcken, welche chemisch miteinander verbunden sind und ebenfalls die Einzelphasen eines Polymerblends widerspiegeln. Der dritte Typ sind gepfropfte Copolymere. Das Rückgrat des Polymers besteht aus einer linearen Hauptkette, während definierte Verzweigungen eingebaut sind. Die Polymere des Rückgrats und der Verzweigungen sind nicht identisch und spiegeln auch hier im Idealfall die Polymerphasen eines Polymerblends wider. Die Blockcopolymere müssen für eine Phasenvermittlung mit beiden Polymerphasen des Polymerblends wechselwirken. In Abbildung 5 sind die drei Typen von Blockcopolymeren und ihre Art der Wechselwirkung an der Grenzfläche eines Polymerblend dargestellt.

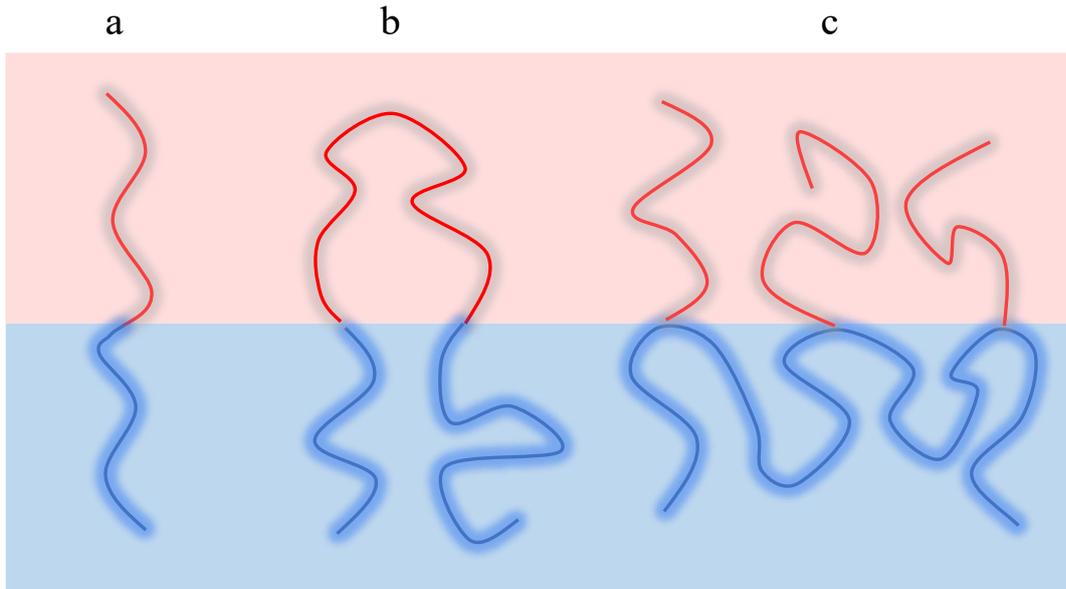


Abbildung 5: Typen von Blockcopolymeren der metallkatalysierten Polymerisation.
a) Diblockcopolymer b) Multiblockcopolymer c) Gefropftes Copolymer.

Eine präzise Abbildung der Polymerphasen, sowie eine hohe Kontrolle über Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen sind für einen effizienten Blockcopolymer-Phasenvermittler unersetzlich. Die reine Kontrolle über die Polymerarchitektur reicht aber nicht, wenn die Effizienz der Synthese die Herstellung der Blockcopolymeren in wirtschaftlichen Maßstäben nicht zulässt. Viel Aufmerksamkeit haben lineare Multiblockcopolymeren erzielt. Es sind sowohl hoch effiziente Synthesen⁴⁸ sowie hoch kontrollierte Synthesen bekannt.⁵⁴ Die Kombination von hoher Effizienz und Kontrolle stellt allerdings nach wie vor eine große Herausforderung dar. Über die Synthese und Phasenvermittlung von Diblock- und gefropften Copolymeren ist weitaus weniger bekannt. Abbildung 6 stellt schematisch den Vergleich zwischen einem Multiblockcopolymer, hergestellt über die „chain shuttling“ Polymerisation⁴⁸, und den optimierten Diblock- und gefropften Copolymer Varianten dieser Arbeit dar. Bei der „chain shuttling“ Polymerisation werden im Wechsel harte und weiche Polymerblöcke erzeugt. Weder werden die Polymerphasen von HDPE und *i*PP präzise im Multiblockcopolymer abgebildet, noch können scharfe Übergänge der Einzelblöcke generiert werden. Trotz der effizienten Syntheseroute in der „chain shuttling“ Polymerisation, mangelt es dem Multiblockcopolymer an Effizienz in der Phasenvermittlung. In dieser Arbeit werden Diblock- und gefropfte Copolymeren mit einer ähnlich effizienten Syntheseroute hergestellt. Dabei können die Molekulargewichte der Einzelblöcke präzise eingestellt werden, bei gleichzeitig niedrigen Molekulargewichtsverteilungen. Die Blöcke spiegeln exakt den Molekülaufbau von HDPE und

5.2 Die kontrollierte und effiziente Synthese von HDPE-*i*PP Diblockcopolymer als Phasenvermittler

Es wird angenommen, dass für die Phasenvermittlung eines Polymerblends die Verschlaufungen der amorphen Bereiche der Blockcopolymeren mit den Einzelphasen des Polymerblends eine wichtige Rolle in der Kraftübertragung zwischen den Phasen einnimmt. Dafür wurden Kettenlängen bestimmt, ab welchen ein leichtes Ausreisen der Ketten verhindert wird und eine Kraftübertragung möglich wird.⁹² Bei teilkristallinen Polymeren wird die Kraft aber primär durch die kristallinen Verankerungen des Blockcopolymeren mit den Einzelphasen des Blends übertragen.³⁴ Dabei können zusätzlich synergistische Wirkungen durch schmale Molekulargewichtsverteilungen auftreten.⁹³ Um ein Diblock Copolymer herzustellen, welches effizient in der Phasenvermittlung der teilkristallinen Polymere HDPE und *i*PP ist, muss eine hohe Kontrolle über die Kristallinität und die Molekulargewichtsverteilung gegeben sein. Die metallkatalysierte Polymerisation von Ethylen und Propylen kann hier zum Einsatz kommen. Allerdings kann in der metallkatalysierten Polymerisation nur eine begrenzte Menge Polymer hergestellt werden, da die Anzahl der Polymerketten der Anzahl an Katalysatormolekülen entspricht. Die Katalysatormoleküle sind dabei oft teuer und aufwendig in der Synthese. Die KKTP stellt eine elegante Lösung dar die Katalysatorökonomie zu verbessern. Dabei ist die Anzahl an Ketten, die hergestellt werden können, nicht länger abhängig von der Katalysatormenge, sondern von der KTA-Menge. Das KTA ist in der Regel deutlich günstiger und einfacher herzustellen.

Für die Synthese des HDPE-*i*PP Diblockcopolymeren wurde das Konzept der KKTP gewählt. Die Auswahl der richtigen Syntheseführung und der richtigen Katalysatorsysteme spielt dabei eine entscheidende Rolle. Abbildung 7 stellt schematisch die Synthese des HDPE-*i*PP Diblockcopolymeren dar.

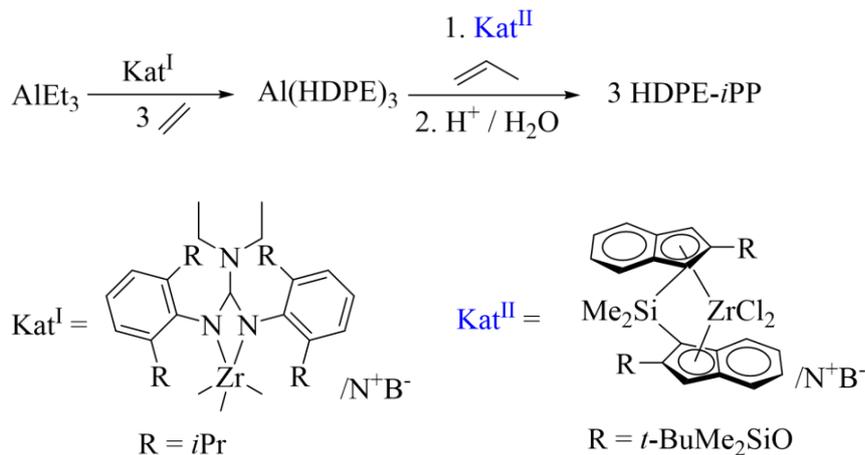


Abbildung 7: Synthese von HDPE-*i*PP Diblockcopolymeren.

Die Reaktion wird in einer zweistufigen Eintopfsynthese durchgeführt. Als KTA kommt AlEt_3 zum Einsatz. Im ersten Schritt wird Aluminium terminiertes HDPE ($\text{Al}(\text{HDPE})_3$) durch die Polymerisation von Ethylen und den Transfer auf das KTA hergestellt. Dabei wird ein guanidinatobasiertes Katalysatorsystem der Gruppe um Kempe verwendet (siehe Kat^{I}).⁷⁵ Der Katalysator zeigt eine außergewöhnlich hohe Aktivität in Anwesenheit von sehr hohen AlEt_3 -Konzentrationen. Das Molekulargewicht lässt sich gut über die Menge an KTA oder die Menge an zugeführten Ethylen steuern. $\text{Al}(\text{HDPE})_3$ kann ab einer Kettenlänge von 4000 g mol^{-1} und bei einer Reaktionstemperatur von $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ausfallen, wodurch der reversible Charakter des Kettentransfers verloren geht. Durch den reversiblen Transfer zwischen Katalysator und KTA, können Molekulargewichtsverteilungen bis $\text{Đ} = 1,3$ erreicht werden. Die Gruppe um Kempe konnte zeigen, dass eine vollständige Adressierung des KTA leicht möglich ist. Das Optimum der Polymerisationstemperatur liegt bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei höheren Temperaturen tritt eine rasche Zersetzung des Katalysators ein, wobei die Reaktion zügig stoppt. Das Katalysatorsystem eignet sich um effizient und kontrolliert $\text{Al}(\text{HDPE})_3$ mit einem Polymermolekulargewicht bis zu 4000 g mol^{-1} herzustellen. Das Katalysatorsystem zeigt aber einen sehr schlechten Einbau gegenüber Propylen und ist nicht in der Lage Stereoinformationen weiterzugeben. Deshalb wird im zweiten Schritt der HDPE-*i*PP Synthese ein anderes Katalysatorsystem verwendet. Um Nebenreaktionen von Kat^{I} auszuschließen, wird der Katalysator nach der $\text{Al}(\text{HDPE})_3$ Synthese durch Erhitzen der Reaktionslösung auf $90 \text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt.

Im zweiten Schritt der HDPE-*i*PP Synthese wird ein Bisindenylkatalysator verwendet (siehe Kat^{II}), der in der Lage ist hoch isotaktisches Polypropylen herzustellen.²⁸ Auch Kat^{II} muss definierte Eigenschaften besitzen. Die Polymerketten, die in Schritt 1 auf das Aluminium übertragen wurden, müssen nun vom Aluminium auf Kat^{II} übertragen werden. Dabei muss ein

irreversibler Kettentransfer zwischen dem Aluminium und Kat^{II} stattfinden, da sonst die Stereokontrolle über das Polypropylen verloren geht. Dadurch ergibt sich, dass die Molekulargewichtsdispersität des *i*PP-Blocks im Idealfall nur den Wert 2 annehmen kann, da ein erneuter Übertrag von Kat^{II} auf das KTA einen Kettenabbruch gleichkommen muss. Das aktive Zentrum von Kat^{II} darf auch bei hohen KTA-Konzentrationen nicht durch Aluminium blockiert werden, das sonst eine Polymerisation des Propylens nicht möglich ist. Die Reaktionstemperatur muss dabei so gewählt sein, dass eine stereokontrollierte Polymerisation möglich ist, damit $\text{Al}(\text{HDPE})_3$ weitestgehend gelöst vorliegt und Kat^{II} eine hohe Aktivität in der Polymerisation von Propylen aufweist. Über das Polymerisationsverhalten von Kat^{I} im Schritt 1 des beschriebenen Synthesekonzepts ist von der Gruppe um Kempe bereits viel Vorarbeit geleistet worden. Zu den Polymerisationseigenschaften von Kat^{II} in Anwesenheit von $\text{Al}(\text{HDPE})_3$ oder AlEt_3 und die optimale Reaktionsführung liegen keine Literaturwerte vor. In Abbildung 8 sind die notwendigen Polymerisationseigenschaften von Kat^{I} und Kat^{II} zusammengefasst.

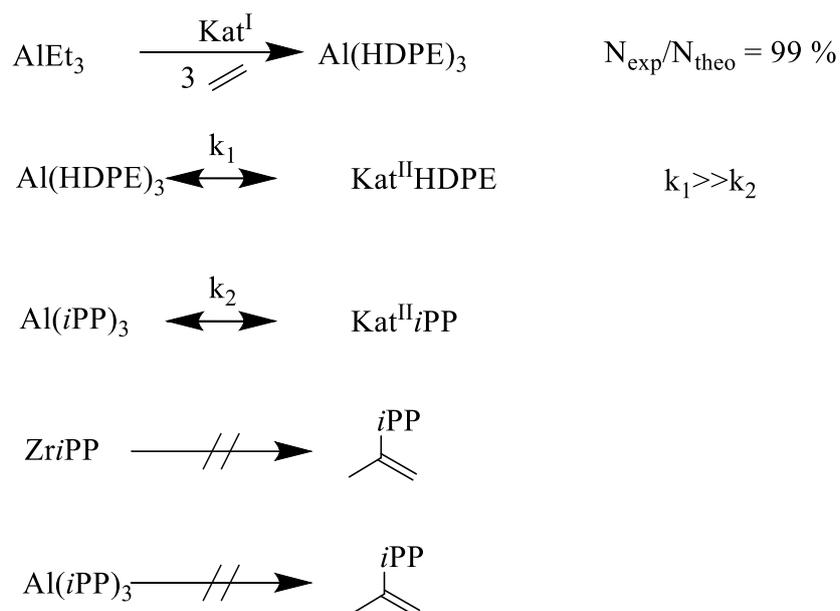


Abbildung 8: Notwendige Polymerisationseigenschaften von Kat_1 und Kat_2 für die Herstellung von HDPE-*i*PP.

5.2.1 Stereoselektive irreversible koordinative Kettentransfer Polymerisation von Propylen

$\text{Al}(\text{HDPE})_3$ kann zu HDPE-*i*PP Diblockcopolymeren umgesetzt werden, wenn in einer anschließende KKTP ein Katalysator verwendet wird, der in der Lage ist, einen Kettentransfer mit $(\text{Al}(\text{HDPE})_3)$ durchzuführen und hoch-isotaktisches Polypropylen (*i*PP) erzeugt.

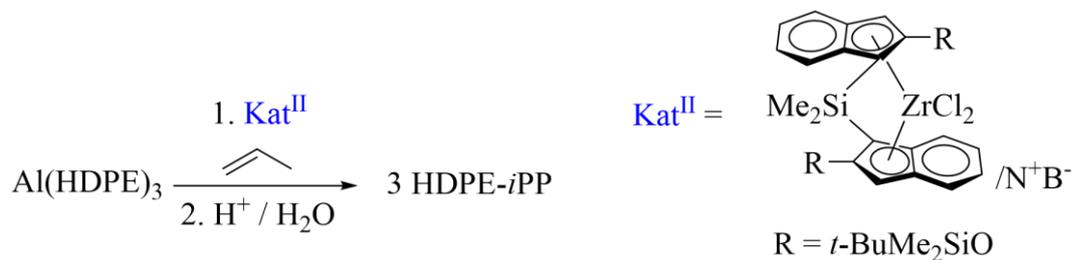


Abbildung 9: Synthesekonzept der konsekutiven Synthese von HDPE-*i*PP Diblockcopolymeren auf Basis der irreversiblen KKTP mit AlEt_3 .

Die Herstellung des Polypropylen Blocks wurde mit Kat^{II} (Abbildung 9) durchgeführt und erfolgte bei 50 °C, um eine β -H-Eliminierung zu vermeiden und eine hohe Stereoregularität sicherzustellen.⁹⁴ Um zu untersuchen, ob eine Kettenübertragung zwischen $\text{Al}(\text{HDPE})_3$ und Kat^{II} stattfindet und wie sich der Übertrag verhält, wurden Studien zur Polymerisation von Propylen mit Kat^{II} in Abhängigkeit der AlEt_3 Konzentration, des Propylen Umsatzes, der Oxidierbarkeit der Polymerylketten und Experimente mit Trioctylaluminium (AlOct_3) anstelle von AlEt_3 , durchgeführt.

Propylen wurde mit Kat^{II} in Anwesenheit unterschiedlicher Mengen an AlEt_3 polymerisiert (Tabelle 2, Exp. 1-3, Abbildung 10). Es wurden monomodale Molekulargewichtsverteilungen mit \bar{D} zwischen 2,2 und 2,1 erzeugt. Das mittlere Molekulargewicht zeigte eine Abhängigkeit von der Menge an AlEt_3 . Durch die Erhöhung der KTA-Menge wurden kürzere Polymere (11700 g mol^{-1}), durch eine Erniedrigung längere Polymere (21100 g mol^{-1}) erhalten. Eine höhere KTA-Menge führte zu einer Zunahme der Kettentransfergeschwindigkeit. Die Ketten wurden nach einer geringeren Anzahl an Propylen-Insertionen übertragen und sind somit kürzer.

Tabelle 2: Abhängigkeit der Eigenschaften von *i*PP₁ von der AlEt₃ Konzentration.

Exp.	n _{AlEt₃} [mmol]	M _n ^{a)} [g mol ⁻¹]	Đ	N _{exp} /N _{theo} [%]
1	1,3	21100	2,2	37
2	2,5	17600	2,1	23
3	5,0	11700	2,2	18

Reaktionsbedingungen: T = 50 °C; V_{Toluol} = 100 ml; n_{Kat^{II}} = 1,0 μmol; n_{DMAB} = 1,1 μmol; p_{Propylen} = 3 bara; V_{Propylen} = 16,4 l. a) Nach saurer Aufarbeitung.

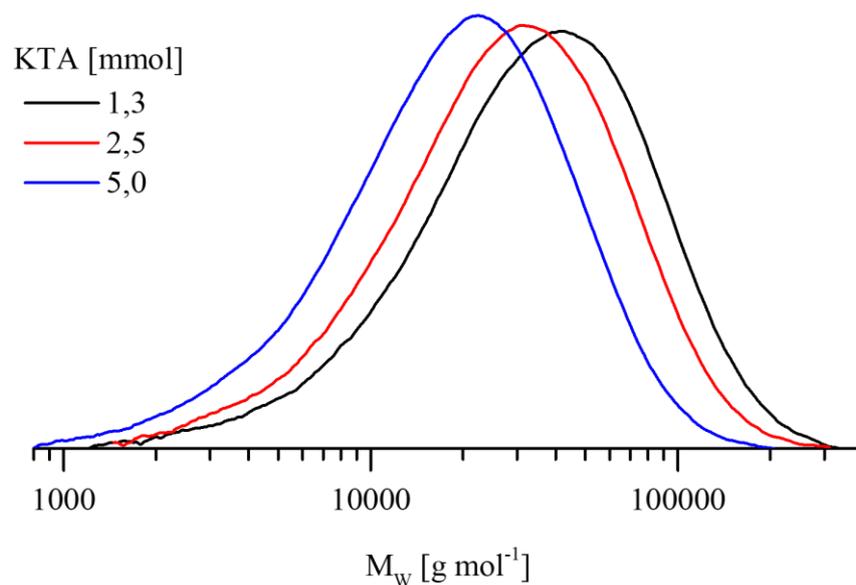


Abbildung 10: Abhängigkeit der Molekulargewichtsverteilung von *i*PP, hergestellt mit Kat^{II} in der KKTP von Propylen, von der AlEt₃ Konzentration.

Um zu bestimmen, ob eine reversible oder irreversible KKTP vorliegt, wurden Kettenwachstumsstudien in Abhängigkeit des verbrauchten Propylens durchgeführt (Tabelle 3, Exp. 4-9, Abbildung 11). Die Studie wurde in einem Eintopfexperiment durchgeführt, wobei alle 2 l Propylenverbrauch, beginnend bei 2 l, eine Probe entnommen wurde. Es wurden Polymere mit einem mittleren Molekulargewicht von 11700 (2 l) bis 14500 (12 l) mit einer Đ zwischen 2,0 und 2,2 gefunden. Eine Đ von etwa zwei und ein sehr geringes Kettenwachstum mit dem Propylen Umsatz lässt auf einen sehr langsamen bzw. irreversiblen Kettentransfer schließen.

Tabelle 3: Abhängigkeit der Eigenschaften von iPP_I von der Propylenaufnahme.

Exp.	V_{Propylen} [l]	$M_n^a)$ [g mol ⁻¹]	\bar{D}	$N_{\text{exp}}/N_{\text{theo}}$ [%]
4	2	11700	2,0	6
5	4	11600	2,2	11
6	6	12700	2,2	15
7	8	13100	2,2	20
8	10	13100	2,2	25
9	12	14500	2,1	27

Reaktionsbedingungen: $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$; $V_{\text{Toluol}} = 150 \text{ ml}$; $n_{\text{Kat}^{\text{II}}} = 2,0 \text{ } \mu\text{mol}$; $n_{\text{DMAB}} = 2,2 \text{ } \mu\text{mol}$; $n_{\text{TEAI}} = 1,95 \text{ mmol}$; $p_{\text{Propylen}} = 3 \text{ bara}$; 500 RpM (1000 ml Edelstahlautoklav). a) Nach saurer Aufarbeitung.

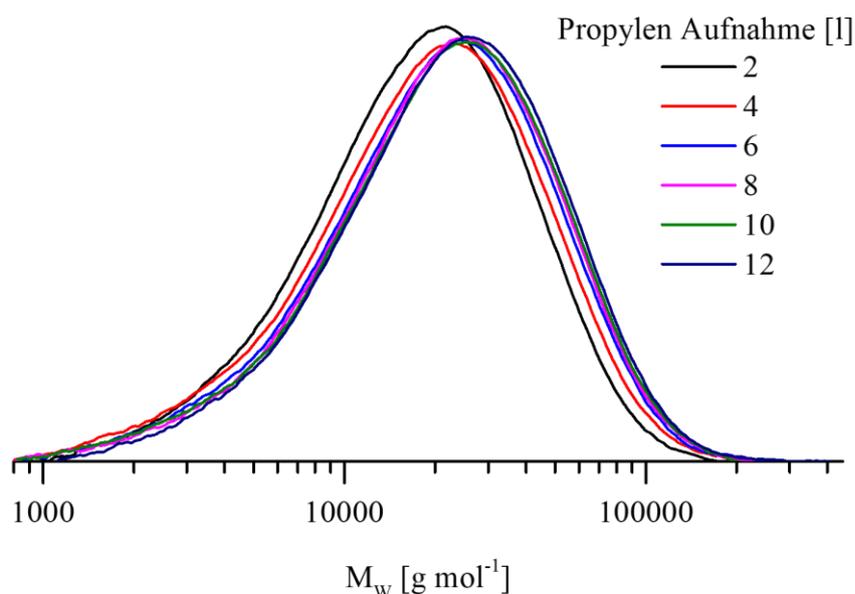


Abbildung 11: Molekulargewichtsverteilungen der kinetischen Wachstumsstudie der Polymerisation von Propylen mit Kat^{II} in der KKTP mit AlEt_3 .

Um einen zur Polymerisation fähigen Katalysator aus dem Präkatalysator von Kat^{II} zu erzeugen, ist eine Alkylierung durch das Aluminiumalkyl nötig. Damit $\text{Al}(\text{HDPE})_3$ verlängern werden kann, muss das $\text{Al}(\text{HDPE})_3$ in der Lage sein Kat^{II} zu alkylieren. Um zu zeigen, dass Kat^{II} durch höhere Aluminiumalkylen alkyliert werden kann, wurde AlEt_3 durch AlOct_3 ersetzt. Der Katalysator zeigte ähnliche Aktivitäten in der Polymerisation von Propylen und lieferte vergleichbare Produkte. Die gebildeten Polymere hatten ein mittleres Molekulargewicht von 21600 g mol^{-1} und eine \bar{D} von 2,8 (Tabelle 4, Exp. 11) und zeigten nur eine kleine Abweichung zur mit AlEt_3 hergestellten Referenz (Tabelle 4, Exp. 10, Abbildung 12) ($M_n = 21900$, $\bar{D} = 2,4$).

Tabelle 4: Abhängigkeit der Eigenschaften von *i*PP₁ vom aluminiumterminierten Alkyl.

Exp.	KTA	V _{Propylen}	M _n ^{a)}	Đ	N _{exp} /N _{theo}
		[l]	[g mol ⁻¹]		[%]
10	Al(Et) ₃	16	21900	2,4	36
11	Al(Oct) ₃	16	21600	2,8	36

Reaktionsbedingungen: T = 50 °C; V_{Toluol} = 150 ml n_{Kat}^{II} = 1,0 μmol; n_{DMAB} = 1,5 μmol; n_{KTA} = 1,3 mmol; p_{Propylen} = 3 bara; 1000 RpM (300 ml Glasautoklav) a) Nach saurer Aufarbeitung.

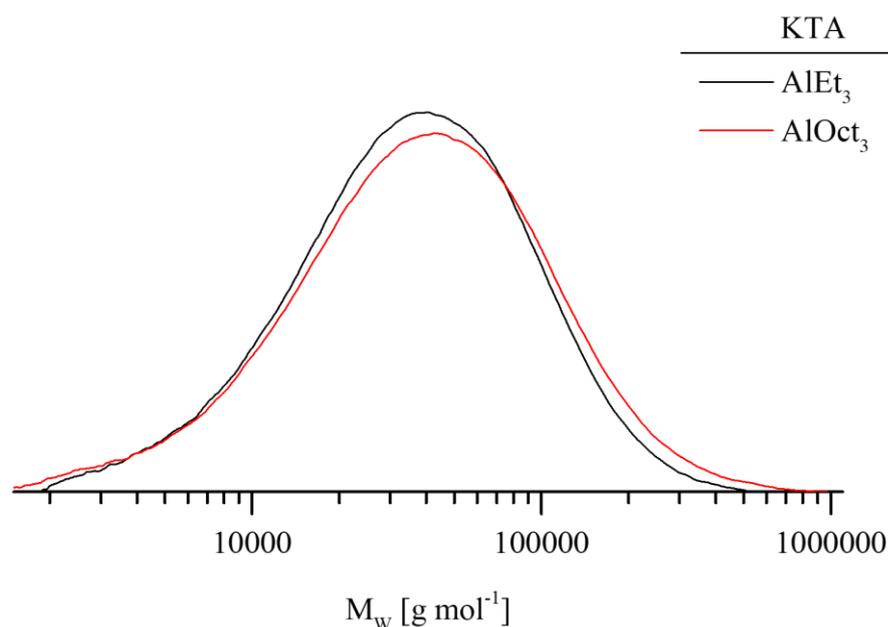


Abbildung 12: Molekulargewichtsverteilung von *i*PP hergestellt mit Kat^{II} und AlEt₃ bzw. AlOct₃ als KTA.

Das *i*PP aus Exp. 10 (*i*PP₁) wurde exemplarisch durch ¹H-NMR untersucht (Abbildung 13). Bei einer chemischen Verschiebung von 0,8-0,9 ppm ist ein Multiplett zu erkennen. Darunter lassen sich die Resonanzen der endständigen Methylprotonen, die Resonanzen der Methylprotonen des übrigen Polymers, sowie die Resonanzen eines der diastereotopen Methylenprotonen des Polymerrückgrats zusammenfassen (a-c). Zwischen 1,2 und 1,3 ppm ist ein Duplett von Triplets zu erkennen, welches den Resonanzen des anderen diastereotopen Methylen Protons zugeordnet werden kann (d). Das Sechstett zwischen 1,5 und 1,6 ppm kann eindeutig der Resonanz des Methinprotons des Polymerrückgrats zugeordnet werden (e). Die Integralen Verhältnisse der Signale stimmen mit der Zuordnung überein. Es konnten keine Olefinresonanzen gefunden werden, weshalb ein Abbruch durch ein β-H-Eliminierung ausgeschlossen werden kann.

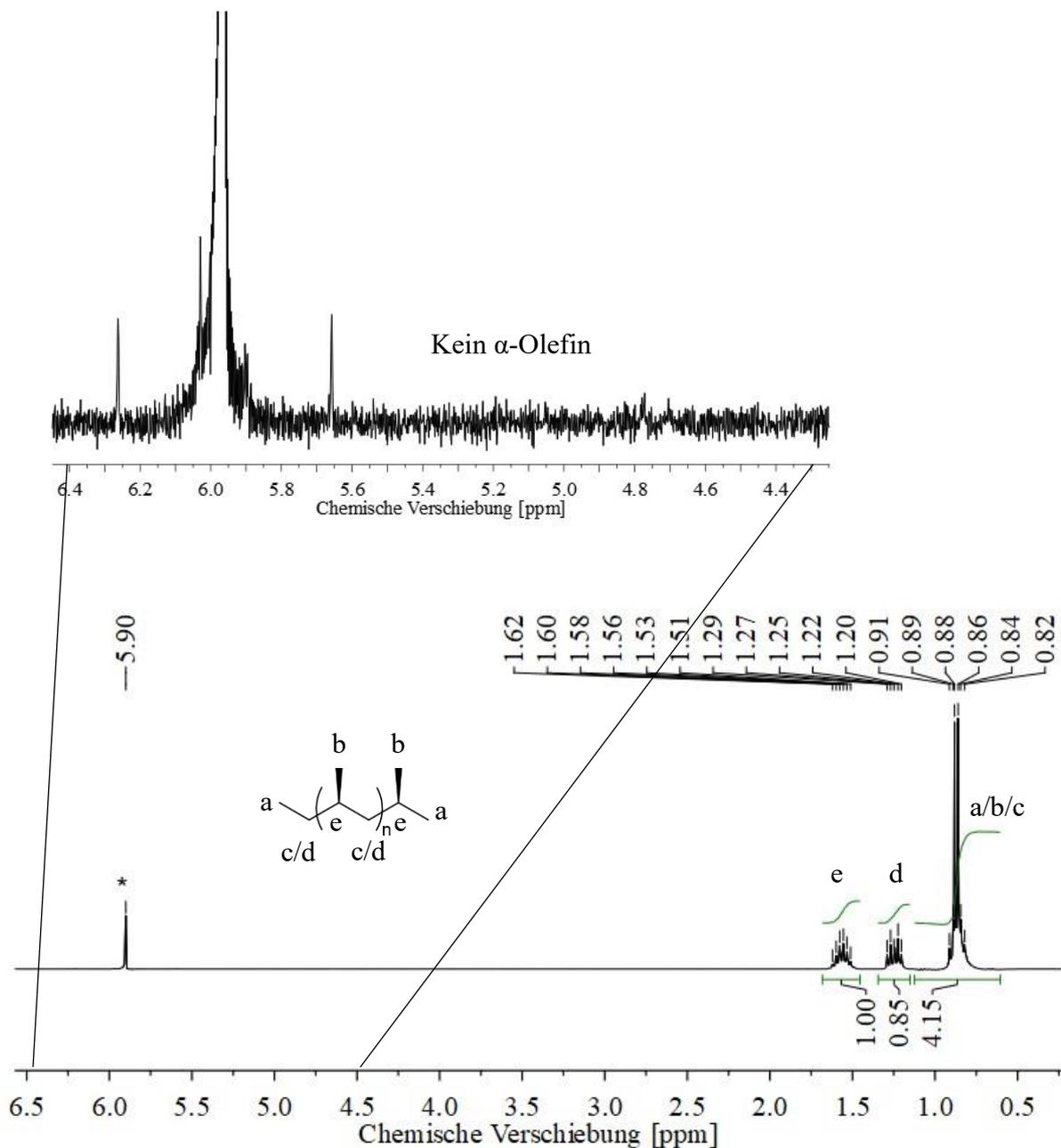


Abbildung 13: ^1H -NMR von $i\text{PP}_1$ (Exp. 10).

Um den Übertrag zwischen Kat^{II} und Aluminium zu beweisen, wurde die Reaktion nach abgeschlossener Polymerisation des Propylens mit reinem O_2 begast (Tabelle 5, Exp. 12). Durch ^1H -NMR Spektroskopie konnte die Anwesenheit von hydroxyterminierten $i\text{PP}$ gezeigt werden (Abbildung 14). Die Resonanzen konnten den Protonen des $i\text{PP}$ -Rückgrats eindeutig zugeordnet werden (a-e). Die Resonanzen der hydroxyständigen diastereotopen Protonen des $i\text{PP}$ konnten ebenfalls eindeutig aufgelöst werden (f-g). Bei der Reaktion sind keine Olefine aufgetreten. Dadurch lassen sich andere Abbruchmechanismen neben dem Übertrag auf das KTA ausschließen.

Tabelle 5: Oxidation von $Al(iPP)_x$ zu hydroxyterminierten isotaktischem Polypropylen.

Exp.	V_{Propylen} [l]	$M_n^{a)}$ [g mol ⁻¹]	\bar{D}	$N_{\text{exp}}/N_{\text{theo}}$ [%]
12	16	19400	2,8	42

Reaktionsbedingungen: $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$; $V_{\text{Toluol}} = 250\text{ ml}$; $n_{\text{Kat}}^{\text{II}} = 1,0\text{ }\mu\text{mol}$; $n_{\text{DMAB}} = 1,1\text{ }\mu\text{mol}$; $n_{\text{AlEt}_3} = 1,25\text{ mmol}$, $p_{\text{Propylen}} = 3\text{ bara}$; $p_{\text{O}_2} = 3\text{ bara}$; 500 RpM ; (1000 ml Edelstahllautoklav).

b) Nach saurer Aufarbeitung.

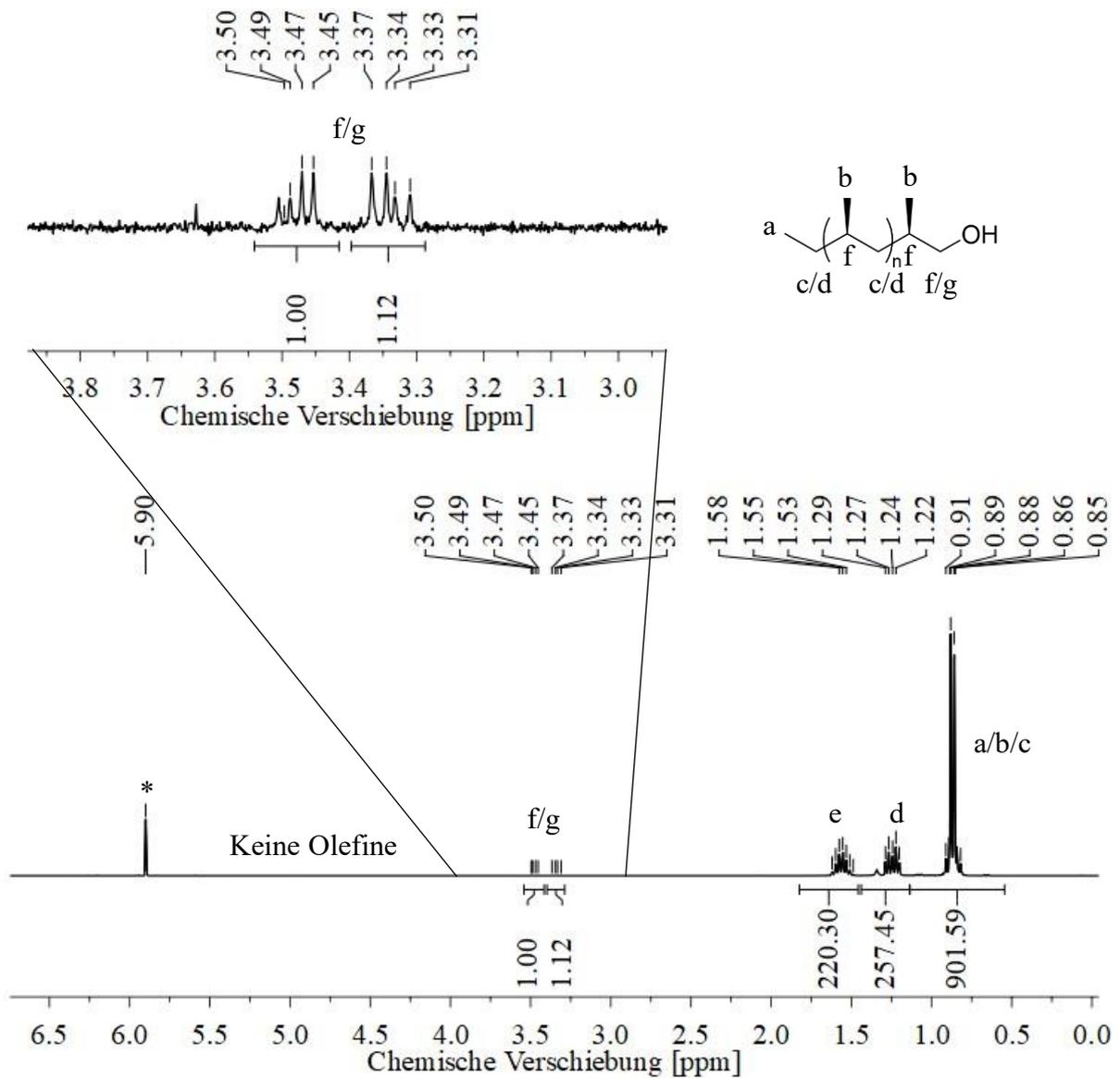


Abbildung 14: ¹H-NMR-Spektrum von hydroxyterminiertem *iPP*.

5.2.2 Synthese und Analyse von HDPE-*b*-iPP Diblockcopolymer

In der Synthese von HDPE-*i*PP wurde durch reversible KKTP von Ethylen mittels Kat^{I} $\text{Al}(\text{HDPE})_3$ erzeugt. Durch einen Heizschritt auf 90 °C wurde Kat^{I} zersetzt und das $\text{Al}(\text{HDPE})_3$ bei 50 °C über Kat^{II} durch Propylen verlängert (Abbildung 9). Zum Vergleich wurden Homopolymere der Einzelblöcke hergestellt. Des Weiteren wurde Referenzmaterial aus der Reaktionslösung entnommen. Die HDPE-*i*PP Blockcopolymer wurden durch HT-GPC, Mikro-DSC in Toluol, DSC, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Die Referenz-Homopolymere wurden ebenfalls mittels HT-GPC untersucht und unter identischen Reaktionsbedingungen der einzelschritte hergestellt. Die Reaktionsbedingungen und Eigenschaften der Homopolymere sind in Tabelle 4, Exp 10 für *i*PP_I und Tabelle 6, Exp 13 für HDPE_I zusammengefasst. Von HDPE_I wurde für den Vergleich ein ^1H -NMR-Spektrum erzeugt (Abbildung 15).

Tabelle 6: Homopolymerisation von Ethylen als Referenzpolymer zu HDPE-*i*PP, Exp. 13.

Experiment	V _{Ethylen} [l]	t [min]	M _n ^{a)} [g mol ⁻¹]	Đ	N _{exp} /N _{theo} [%]
13	6	10	2000	1,2	97

Reaktionsbedingungen: T = 70 °C; n_{Kat^I} = 1.0 μmol; n_{DMAB} = 1.5 μmol; n_{AlEt₃} = 1,3 mmol; p_{ethylene} = 1,5 bara; 1000 RpM (300 ml Glasautoklav) a) Nach saurer Aufarbeitung.

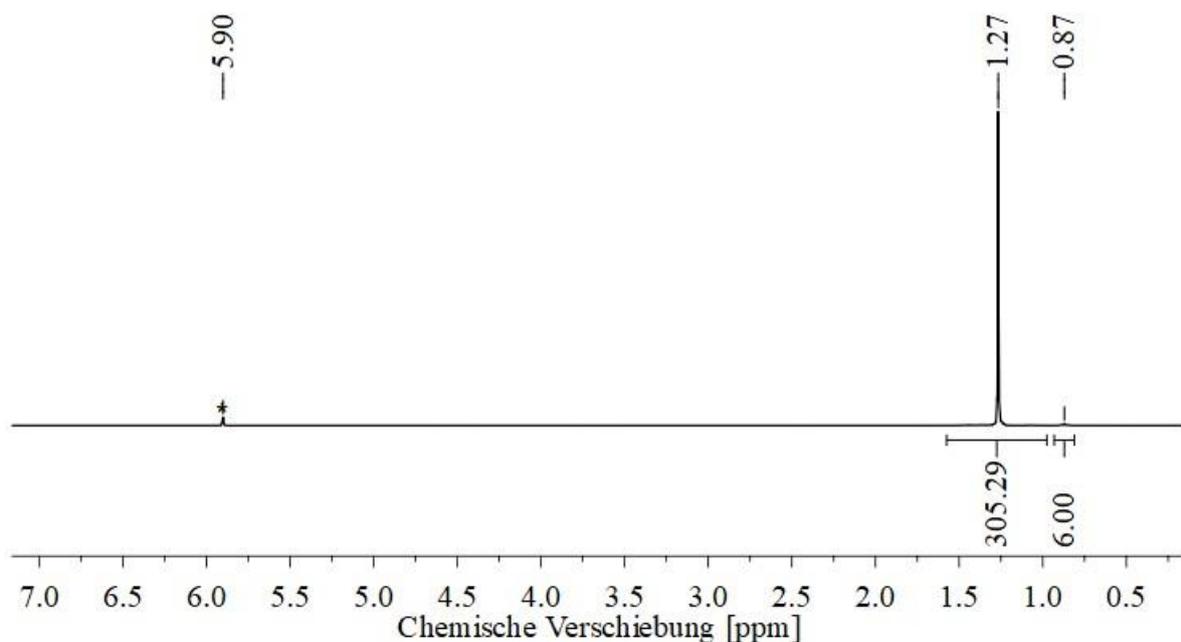


Abbildung 15: ^1H -NMR von HDPE_I (Exp. 13).

In Tabelle 7 sind die Reaktionsbedingungen des HDPE-*i*PP Diblockcopolymeren zusammengefasst. Das Produkt wurde mittels HT-GPC untersucht und weist eine Bimodale Molekulargewichtsverteilung auf. Insgesamt ergibt sich eine Molekulargewichtsdispersität von 5,1. Die niedermolekulare Phase umfasst 25 Gew.-%, die hochmolekulare Phase 75 Gew.-% der Polymermischung.

Tabelle 7: Reaktionsbedingungen und Eigenschaften von HDPE-*i*PP Diblockcopolymeren.

Exp.	Propylenaufnahme [l]	\bar{M}_n	M_p (HDPE- <i>i</i> PP) ^{a,b)} [g mol ⁻¹]	HDPE [Gew.-%]	HDPE- <i>i</i> PP [Gew.-%]
14 ^(c)	16,0	Bimodal (5,1)	29700	25	75
14 ^{a,d)}	13,2	Bimodal (7,4)	40500	15	85
14 ^{b,d)}	13,2	Bimodal (6,9)	42800	15	85

Reaktionsbedingungen: Ethylenpolymerisation: T = 70 °C; V_{Toluol} = 100 ml, n_{Kat^I} = 1,0 μmol; n_{DMAB} = 1,1 μmol; n_{AlEt₃} = 1,3 mmol; p_{Ethylen} = 1,5 bara; V_{Ethylen} = 6 l;
 Propylenpolymerisation: T = 50 °C; n_{Kat^{II}} = 1,0 μmol; n_{DMAB} = 1,1 μmol; p_{Propylen} = 2,5 bara. a)
 Reaktionsbedingungen: Ethylenpolymerisation: T = 70 °C; V_{Toluol} = 150 ml, n_{Kat^I} = 0,5 μmol; n_{DMAB} = 0,75 μmol; n_{AlEt₃} = 1,0 mmol; p_{Ethylen} = 1,5 bara; V_{Ethylen} = 2,24 l;
 Propylenpolymerisation: T = 50 °C; n_{Kat^{II}} = 2,0 μmol; n_{DMAB} = 3,0 μmol; p_{Propylen} = 4,0 bara. b)
 Reaktionsbedingungen: Ethylenpolymerisation: T = 70 °C; V_{Toluol} = 150 ml, n_{Kat^I} = 0,5 μmol; n_{d-MAO} = 0,5 mmol; n_{AlEt₃} = 1,0 mmol; p_{Ethylen} = 1,5 bara; V_{Ethylen} = 2,29 l;
 Propylenpolymerisation: T = 50 °C; n_{Kat^{II}} = 2,0 μmol; n_{d-MAO} = 0,5 mmol; p_{Propylen} = 4,0 bara.
 c) Verwendete Mark Houwink Parameter: K = 19,0 und α = 0,725. d) Verwendete Mark Houwink Parameter: K = 40,6 und α = 0,725.

Um die zwei Polymerphasen des HDPE-*i*PP Produktes zuordnen zu können, wird die Molekulargewichtsverteilung des HDPE_I, *i*PP_I und das HDPE-*i*PP miteinander verglichen. Durch den Vergleich kann die niedermolekulare Fraktion eindeutig dem unverlängerten HDPE_I zugewiesen werden. Aufgrund der vollständigen Adressierung der Aluminiumalkyle im ersten Schritt und des nachgewiesenen Kettentransfers des Systems Al/Kat^{II} ist die Bildung von reinem *i*PP sehr unwahrscheinlich. Die hochmolekulare Fraktion wird dem HDPE-*i*PP zugeordnet.

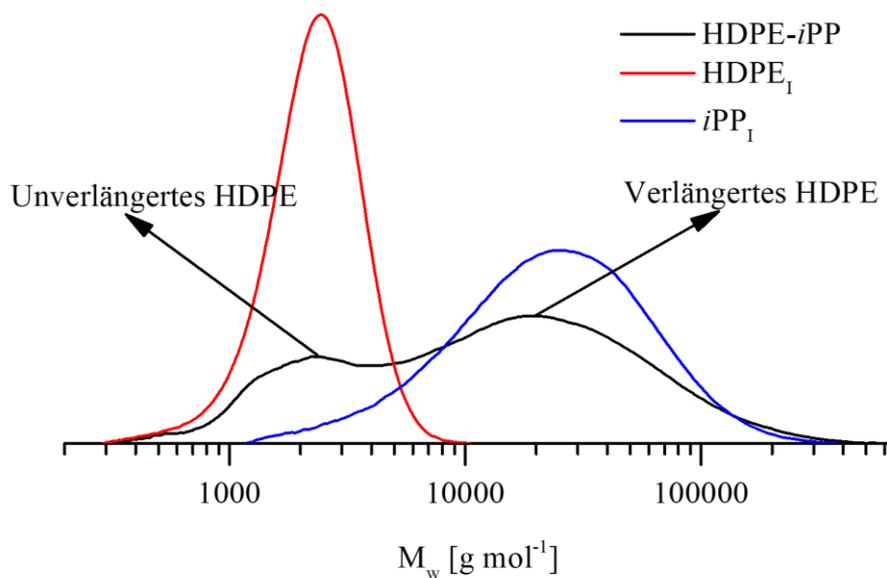


Abbildung 16: Molekulargewichtsverteilungen von HDPE-*i*PP, des unverlängerten linearen HDPE₁ und des Referenz *i*PP₁ Homopolymers.

Es wurden Kinetikexperimente des zweiten Schritts der HDPE-*i*PP Synthese durchgeführt. Aus der laufenden Polymerisation des Verlängerungsschrittes wurden alle 2,3 l Propylenverbrauch eine Probe entnommen. Um einen Vergleich zum reinen HDPE darzustellen, wurde vor dem Start des Verlängerungsschrittes eine Probe entnommen. Aufgrund der bimodalen Verteilung zeigt das M_p eine bessere Vergleichbarkeit der Molekulargewichtsverteilungen. Die Polymerdaten aus dem Kinetik Experiment sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Das M_p der HDPE-*i*PP weist hier zunächst eine Zunahme des Molekulargewichts von 71400 (2,3 l) auf 81400 g mol⁻¹ (4,6 l) auf, was einer Equilibrierungsphase entspricht. Danach pendelt sich das M_p zwischen 76000 und 78000 g mol⁻¹ konstant ein. In der Reaktion kann eine Massenzunahme des HDPE-*i*PP Anteiles von 57 Gew.-% der Gesamtproduktmasse beobachtet werden (Abbildung 17). Nach dem Prinzip der irreversiblen KKTP im zweiten Reaktionsschritt, ist ein gleichbleibendes Molekulargewicht für das HDPE-*i*PP mit der Menge an umgesetzttem Propylen und eine Zunahme der Masse des HDPE-*i*PP Produktes zu erwarten.

Tabelle 8: Kinetisches Verhalten der Synthese von HDPE-*i*PP Diblockcopolymeren.

Exp.	Propylenaufnahme [l]	\bar{D}	M_p (HDPE- <i>i</i> PP) ^{a,b)} [g mol ⁻¹]	HDPE [Gew.-%]	HDPE- <i>i</i> PP [Gew.-%]
15	0,0	1,42	-	100	0
16	2,3	Bimodal (2,2)	71400	93	7
17	4,6	Bimodal (5,9)	81400	71	29
18	6,9	Bimodal (6,8)	78400	59	41
19	9,2	Bimodal (7,2)	75500	50	50
20	11,5	Bimodal (6,8)	76900	43	57

Reaktionsbedingungen: Ethylenpolymerisation: $T = 70\text{ °C}$; $V_{\text{Toluol}} = 250\text{ ml}$, $n_{\text{Kat}}^{\text{I}} = 1,0\text{ }\mu\text{mol}$; $n_{\text{DMAB}} = 1,1\text{ }\mu\text{mol}$; $n_{\text{AlEt}_3} = 1,8\text{ mmol}$; $p_{\text{Ethylen}} = 3,0\text{ bara}$; $V_{\text{Ethylen}} = 9,3\text{ l}$; Propylenpolymerisation: $T = 50\text{ °C}$; $n_{\text{Kat}}^{\text{II}} = 1,0\text{ }\mu\text{mol}$; $n_{\text{DMAB}} = 1,1\text{ }\mu\text{mol}$; $p_{\text{Propylen}} = 3\text{ bara}$. a) Nach saurer Aufarbeitung. b) Verwendete Mark Houwink Parameter: $K = 19,0$ und $\alpha = 0,725$.

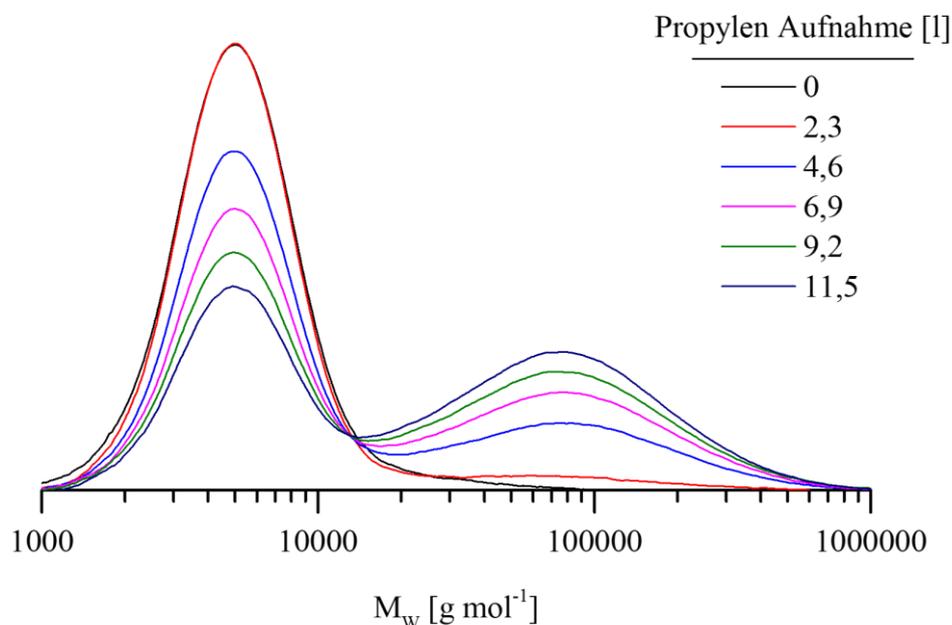


Abbildung 17: Molekulargewichtsverteilungen von HDPE-*i*PP Diblockcopolymeren nach unterschiedlicher Propylen-Aufnahme.

Das HDPE-*i*PP (Exp. 14) wurde mithilfe von ¹H-NMR untersucht. Abbildung 18 zeigt des ¹H-NMR-Spektrum von HDPE-*i*PP. Für die eindeutige Zuordnung der Resonanzen ist das

Spektrum von HDPE₁ und *i*PP₁ in Abbildung 19 im Vergleich zu dem Spektrum von HDPE-*i*PP dargestellt. Die Ethylen-Block und Propylen-Block Endgruppen des HDPE-*i*PP lassen sich nicht eindeutig identifizieren, da sie vermutlich durch die hohe Anzahl an Methylgruppen der Polypropylen Seitenketten überlagert werden. Die Zuordnung der Endgruppenresonanzen (a) fand anhand des Vergleichs der Homopolymere und dem Diblock Copolymer statt. Wie beim Polypropylen Homopolymere können die Resonanzen der Methyl Seitenketten des Polypropylen-Blocks (b) und einer diastereotopen Methylen Resonanz (c) im Bereich 0,87-0,96 ppm erkannt werden. Die andere diastereotopen Methylenresonanz (d) sowie die Resonanzen des Methylen Rückgrats des HDPE-Blocks/Homo-HDPE-Rückstandes (e) sind zwischen 1,25 und 1,34 ppm zu finden. Die Methin Resonanz des *i*PP-Block Rückgrats ist wie beim Homopolymer zwischen 1,56 und 1,67 ppm zu finden. Durch die hohe Intensität der Resonanzen des Polymer Rückgrats kann der Übergang zwischen dem HDPE-Block und dem *i*PP-Block nicht detektiert werden. Es waren keine olefinischen Signale zu finden, weshalb β -H-Eliminierungen ausgeschlossen werden können.

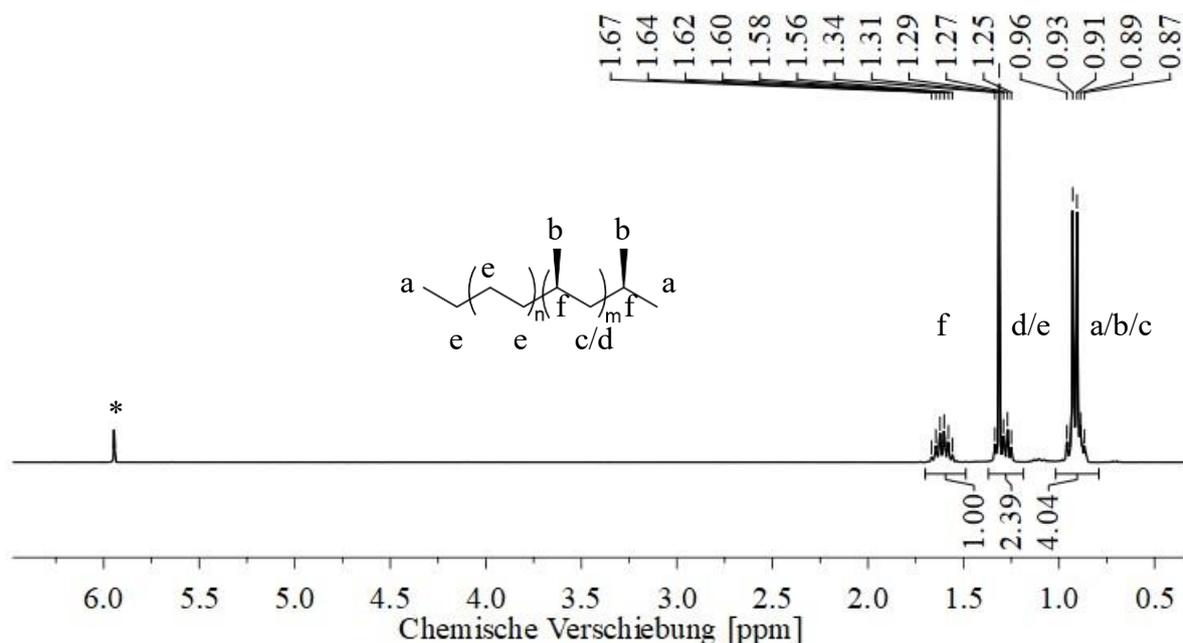


Abbildung 18: ¹H-NMR von HDPE-*i*PP (Exp. 14).

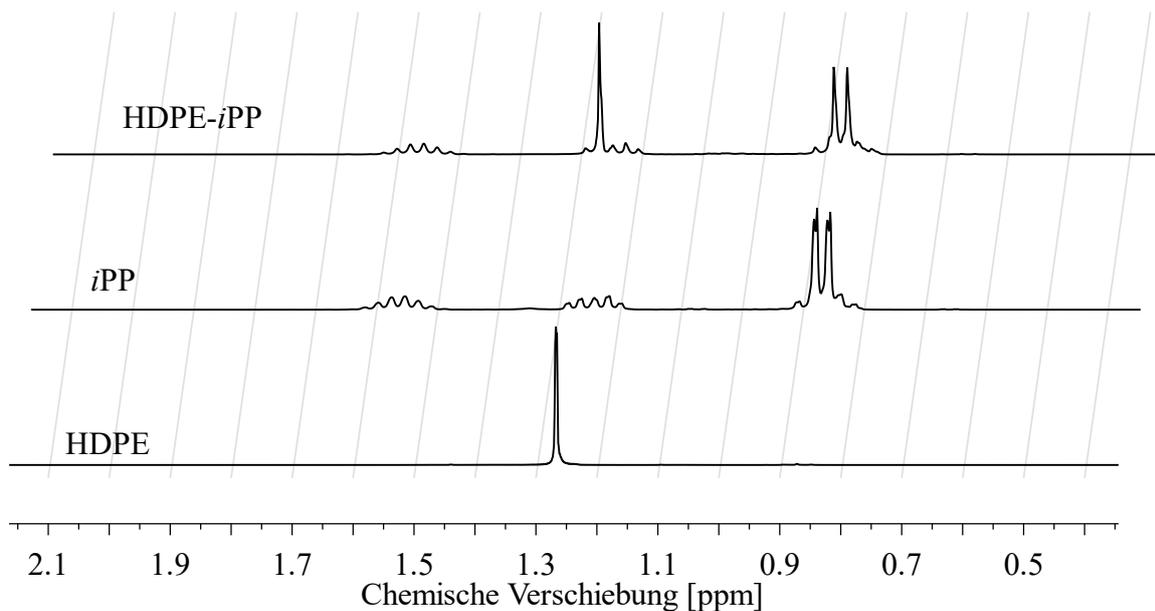


Abbildung 19: ^1H -NMR-Spektrum von HDPE_I (Exp. 13), $i\text{PP}_I$ (Exp. 10) und $\text{HDPE-}i\text{PP}$ (Exp. 14).

Abbildung 20 zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{HDPE-}i\text{PP}$. Es konnten alle Kohlenstoff Resonanzen eindeutig zugeordnet werden. Die Resonanzen der Methyl Kohlenstoffe der Endgruppen, sowie der Polypropylen Seitenketten sind zwischen 21,34 und 21,67 ppm zu finden. Die Resonanzen des Methin Kohlenstoffe des Polypropylen-Block Rückgrats sind bei 28,63 ppm angesiedelt (b). Die Resonanzen der Methylenkohlenstoffe des HDPE-Block Rückgrats (c) können dem Signal bei 29,71 ppm zugeordnet werden. Die Methylenkohlenstoffe des Polypropylen-Block Rückgrats können dem Signal bei 46,26 ppm eindeutig zugeordnet werden. Aus der Integral Analyse der Methylresonanz des Polypropylen-Blocks wurde die Taktizität des Polypropylen-Blocks auf 99 % mmmm-Pentaden bestimmt. Signale, die den Übergang zwischen dem HDPE- und $i\text{PP}$ -Block zeigen sind aufgrund der hohen Intensitäten der Rückgrat Resonanzen nicht zu finden.

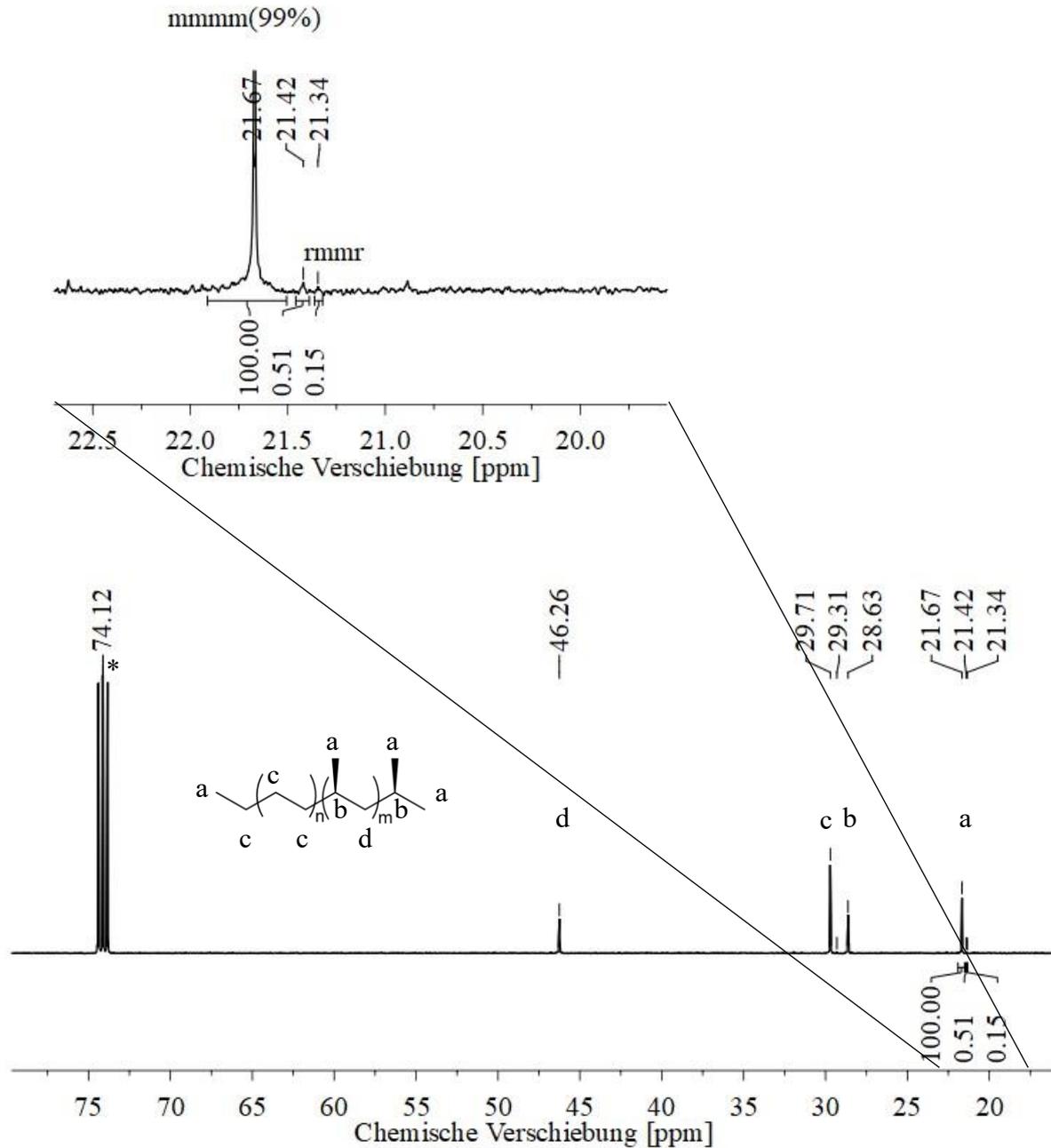


Abbildung 20: ^{13}C -NMR von HDPE-*i*PP (Exp. 14). Für die Messung wurden 10.000 Scans mit einer Relaxationsverzögerung von 7 s gewählt. Die Zuordnung der Resonanzen wurde, wie in der Literatur beschrieben, durchgeführt.⁹⁵

Um die Anwesenheit des Diblockcopolymers zu beweisen, werden zunächst Extraktionsexperimente mit Produktmischung des HDPE-*i*PP durchgeführt, um den unverlängerten Anteil des HDPE zu entfernen. Anschließend werden die Masseanteile aus den HT-GPC-Messungen der niedermolekularen Fraktion und die Stoffmengen-Anteile aus den ^1H -NMR Daten abgeglichen. Zeigt das ^1H -NMR Spektrum einen größeren Anteil an Ethylen Einheiten, als über die niedermolekulare Fraktion der GPC zu erwarten ist, kann von einem Blockcopolymer ausgegangen werden.

Für die Extraktion des HDPE-*i*PP wurden zunächst Micro-DSC Messungen des Diblockcopolymers und des unverlängerten HDPE durchgeführt. Mit der Produktzusammensetzung des HDPE-*i*PP aus Exp. 14 war eine effiziente Extraktion nicht möglich, da die Schmelztemperaturen des HDPE-*i*PP und des HDPE-Homopolymer in gängigen Lösungsmitteln zu nahe beieinander lagen. Deshalb wurde für die Extraktionsexperimente ein HDPE-*i*PP-e (Exp. 21) erzeugt, dessen PE-Block kürzer ist. Dadurch kann die Löslichkeit des HDPE-Blocks in Benzol erhöht werden und eine nahezu vollständige Extraktion wird möglich. Die Eigenschaften des HDPE-*i*PP-e sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Reaktionsbedingungen und Eigenschaften von HDPE-*i*PP Diblockcopolymeren.

Exp.	Propylenaufnahme [l]	M_p (HDPE- <i>i</i> PP) ^{a,b)} [g mol ⁻¹]	\bar{D}	HDPE [Gew.-%]	HDPE- <i>i</i> PP [Gew.-%]
21	13,2	38400	Bimodal (8,0)	16	84

Reaktionsbedingungen: Ethylenpolymerisation: $T = 70\text{ °C}$; $V_{\text{Toluol}} = 150\text{ ml}$, $n_{\text{Kat}}^{\text{I}} = 0,5\text{ }\mu\text{mol}$; $n_{\text{DMAB}} = 0,75\text{ }\mu\text{mol}$; $n_{\text{AlEt}_3} = 1,0\text{ mmol}$; $p_{\text{Ethylen}} = 1,5\text{ bara}$; $V_{\text{Ethylen}} = 2,2\text{ l}$; Propylenpolymerisation: $T = 50\text{ °C}$; $n_{\text{Kat}}^{\text{II}} = 2,0\text{ }\mu\text{mol}$; $n_{\text{DMAB}} = 3,0\text{ }\mu\text{mol}$; $p_{\text{Propylen}} = 4\text{ bara}$
a) Nach saurer Aufarbeitung. b) Verwendete Mark Houwink Parameter: $K = 19,0$ und $\alpha = 0,725$.

Die Ergebnisse der Mikro-DSC Messungen von HDPE-*i*PP-e und HDPE-e sind in Tabelle 10 zusammengefasst. In Abbildung 21 sind die Lösungskurven des HDPE-*i*PP-e und des HDPE-e in Benzol gegenübergestellt. HDPE-e weist einen Schmelzpeak bei $71,5\text{ °C}$ auf. HDPE-*i*PP-e weist zwei Schmelzpeaks auf. Der eine bei $77,2\text{ °C}$, welcher vermutlich dem unverlängerten HDPE entspricht und einer bei 87 °C , der vermutlich dem HDPE-*i*PP entspricht. Bei einer Temperaturdifferenz $9,8\text{ °C}$ zwischen dem HDPE-Rückstand und dem Diblockcopolymer ist eine Extraktion denkbar.

Tabelle 10: Kristallisationseigenschaften von HDPE-*i*PP-e und HDPE-e in Benzol.

Polymer	T_m^{PE} [°C]	$T_m^{\text{HDPE-}i\text{PP}}$ [°C]
HDPE- <i>i</i> PP-e	77,2	87,0
HDPE-e	71,5	-

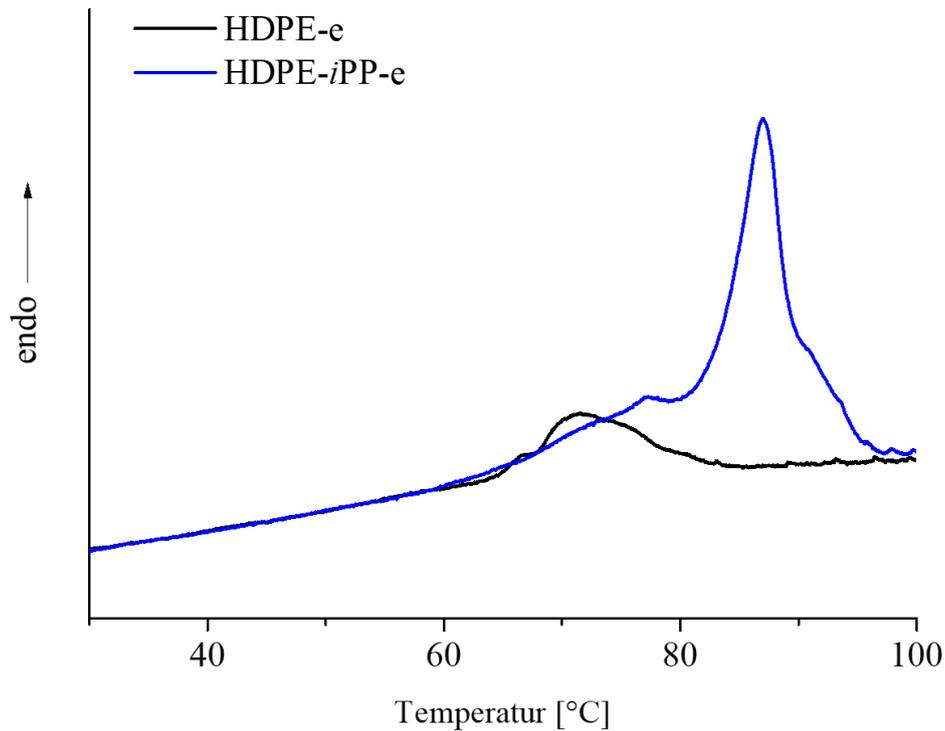


Abbildung 21: Mikro-DSC Schmelzkurve des HDPE-*i*PP-e und HDPE-e in Benzol.

Es wurde eine Soxhlet Extraktion des HDPE-*i*PP-e in siedendem Benzol durchgeführt. Die Polymermischung wurde zweifach extrahiert. Vor der Extraktion und nach jeder Extraktionsstufe wurde die Mischung durch HT-GPC vermessen und der Anteil des unverlängerten HDPE ermittelt. Abbildung 22 zeigt die Molekulargewichtsverteilungen der unterschiedlichen Extraktionsstufen. Vor der Extraktion war ein HDPE-e Anteil von 16 Gew.-% in der Polymermischung enthalten. Durch die erste Extraktionsstufe konnte der Anteil auf 6 Gew.-% gesenkt werden. Durch einen weiteren Extraktionsschritt wurde der Anteil auf 4 Gew.-% gesenkt.

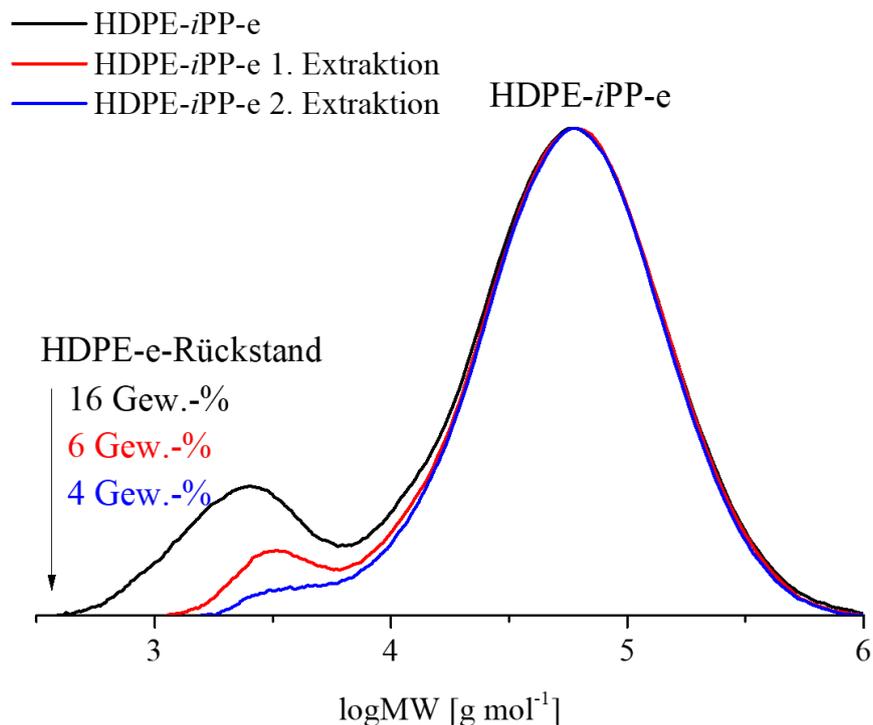


Abbildung 22: Vergleich der Molekulargewichtsverteilungen von HDPE-*i*PP-e vor der Extraktion und nach jeder Extraktionsstufe.

Nach der zweiten Extraktion wurde die extrahierte Polymermischung durch $^1\text{H-NMR}$ Messungen auf das Stoffmengenverhältnis zwischen den Ethylen und Propylen Wiederholeinheiten untersucht. Abbildung 23 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von HDPE-*i*PP-e nach dem zweiten Extraktionszyklus. Die Integrale wurde auf die Methinresonanz des Polypropylenblocks normiert. Nach dem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von *i*PP₁ (Exp. 10) ist für den *i*PP-Block ein Integralverhältnis von 1(Methin):1(Methylen):4(Methylen/Methyl) zu erwarten. Für das HDPE-*i*PP-e findet sich ein Verhältnis von 1(Methin):1,75(Methylen):4(Methylen/Methyl). Die Endgruppen sind nach den Erkenntnissen der NMR-Analyse des HDPE-*i*PP zu vernachlässigen. Das Integral der Methylenresonanzen zwischen 1,25 und 1,34 ppm sind somit 0,75 höher als für reines *i*PP zu erwarten. Die Signalerhöhung ist auf die eindeutig zu erkennende Methylenresonanz des HDPE/HDPE-Blocks zurückzuführen. Aus den Signalintensitäten können nun die Stoffmengenverhältnisse zwischen Ethylen und Propylen Wiederholeinheit des HDPE-*i*PP-e ermittelt werden. Daraus können anschließend die Massenverhältnisse bestimmt werden. Die Berechnungen sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Aus den GPC-Daten ergibt sich für HDPE-*i*PP-e nach dem zweiten Extraktionsschritt ein Anteil für die niedermolekulare Fraktion von 4 Gew.-%. Nach

den NMR-Daten ist aber ein Ethylen Anteil von 12,5 Gew.-% in der Polymermischung enthalten. Es ergibt sich ein Anteil an Ethylen von 8,5 Gew.-%, der in einem HDPE-*i*PP Diblockcopolymer gebunden ist.

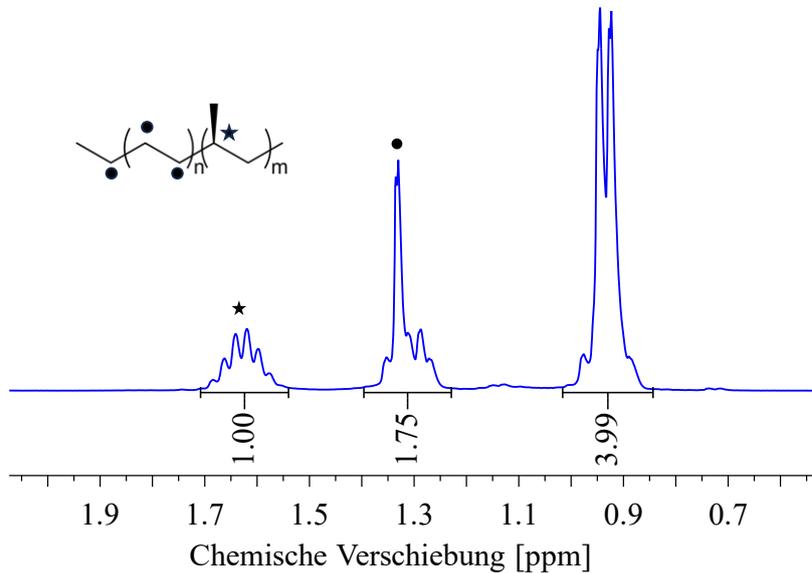


Abbildung 23: ¹H-NMR-Spektrum von HDPE-*i*PP-e nach dem zweiten Extraktionszyklus.

Tabelle 11: Berechnung des Masseanteils von HDPE-e an HDPE-*i*PP-e nach dem zweiten Extraktionszyklus durch die Kombination der Informationen aus dem Protonenresonanzintegral des ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 23) und der Molekulargewichtsverteilung (Abbildung 22).

NMR-Daten		
	Ethylen	Propylen
Integral	0,75 (CH ₂)	1,0 (CH)
Stoffmengenverhältnis	0,188	1,000
Molekulargewicht der Wiederholeinheit [g mol ⁻¹]	28	42
Massenanteil (NMR) [Gew.-%]	12,5	87,5
GPC-Daten		
	Niedermolekulare Fraktion	Hochmolekulare Fraktion
Masseanteil (GPC) [Gew.-%]	4	96

Anschließend wurde das Kristallisations- und Schmelzverhalten von HDPE-*i*PP (Exp. 14) untersucht. Um einen Vergleich zu nicht-Blockcopolymeren feststellen zu können, wurde ein vergleichbare Blend, welcher der Massenverteilung zwischen niedermolekularer und hochmolekularer Fraktion des HDPE-*i*PP entspricht, verwendet. Tabelle 12 zeigt die Molekulargewichte, die Molekulargewichts Dispersitäten und die Massenverteilungen des HDPE-*i*PP und des HDPE_I/*i*PP_I Blends. Abbildung 24 zeigt die zugehörige Molekulargewichtsverteilung. Der Blend zeigt etwas schmalere Molekulargewichtsverteilungen bei vergleichbaren Molekulargewichten. Der Blend hat einen leicht höheren Anteil an HDPE. Insgesamt konnte der Blend aber gut an die Polymerzusammensetzung des HDPE-*i*PP angeglichen werden.

Tabelle 12: Blend Zusammensetzung für den Blend HDPE_I/*i*PP_I

Polymer	M_n [g mol ⁻¹]	\bar{D}	Anteil HDPE [wt.-%]	Anteil <i>i</i> - PP/HDPE- <i>i</i> - PP [wt.-%]
HDPE- <i>i</i> PP ^{a)} (Exp. 14)	2400/18100	1,5/2,5	25	75
HDPE _I / <i>i</i> PP _I 30/70 (Exp. 13/10)	2000/22000	1,2/2,4	30	70

Die Werte für das HDPE-*i*PP Diblockcopolymer wurden durch den Fit der Molekulargewichtsverteilung (Abbildung A 1) ermittelt.

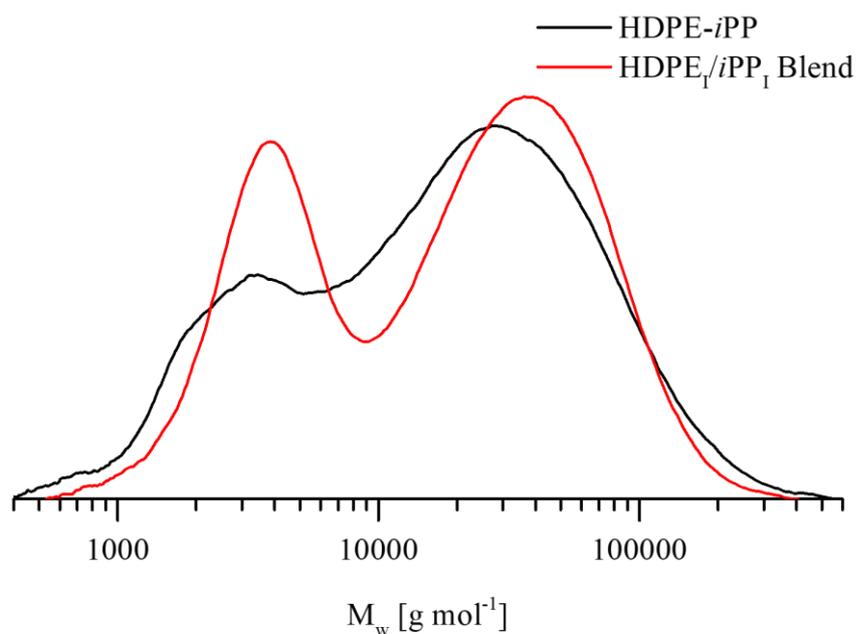


Abbildung 24: Vergleich der Molekulargewichtsverteilungen des HDPE-*i*PP (Exp. 14) und dem HDPE_I/*i*PP_I 30/70 (Exp. 13/10) Referenzblends.

Die Homopolymere HDPE_I und *i*PP_I sowie der Blend und das Diblockcopolymer wurden durch DSC-Messungen analysiert. In Tabelle 13 sind die Schmelz- und Kristallisationstemperaturen der Polymere im Vergleich dargestellt.

Tabelle 13: Schmelz und Kristallisationseigenschaften von HDPE_I (Exp. 13), *i*PP_I (Exp. 10), HDPE-*i*PP (Exp. 14) und des 30/70 HDPE_I/*i*PP_I Referenzblends.

Polymer	T _m ^{PE} [°C]	T _m ^{<i>i</i>PP} [°C]	T _c ^{PE} [°C]	T _c ^{<i>i</i>PP} [°C]
HDPE _I	123,2	-	114,5	-
<i>i</i> PP _I	-	150,2	-	110,7
HDPE- <i>i</i> PP	124,8	143,0	114,7	108,2/119,0
HDPE _I / <i>i</i> PP _I	123,5	147,6	114,5	112,2

In Abbildung 25 sind die Kristallisationskurven von HDPE_I, *i*PP_I, HDPE-*i*PP und HDPE_I/*i*PP_I dargestellt. HDPE_I kristallisiert bei 114,5 C. *i*PP_I kristallisiert mit 110,7 °C knapp darunter. Der Polymerblend HDPE_I/*i*PP_I kann aus der Kombination der beiden Homopolymere dargestellt werden. Er weist zwei überlagernde Kristallisationspeaks auf. Das Diblockcopolymeren hat drei Kristallisationspeaks. Der Peak bei 114,7 °C ist vermutlich dem unverlängerten HDPE zuzuordnen. Der Diblock hat einen weiteren Kristallisationspeak der mit 119,0 °C deutlich über dem der Homopolymere und des Blends liegt. Der dritte Kristallisationspeak befindet sich mit 108,2 °C deutlich darunter.

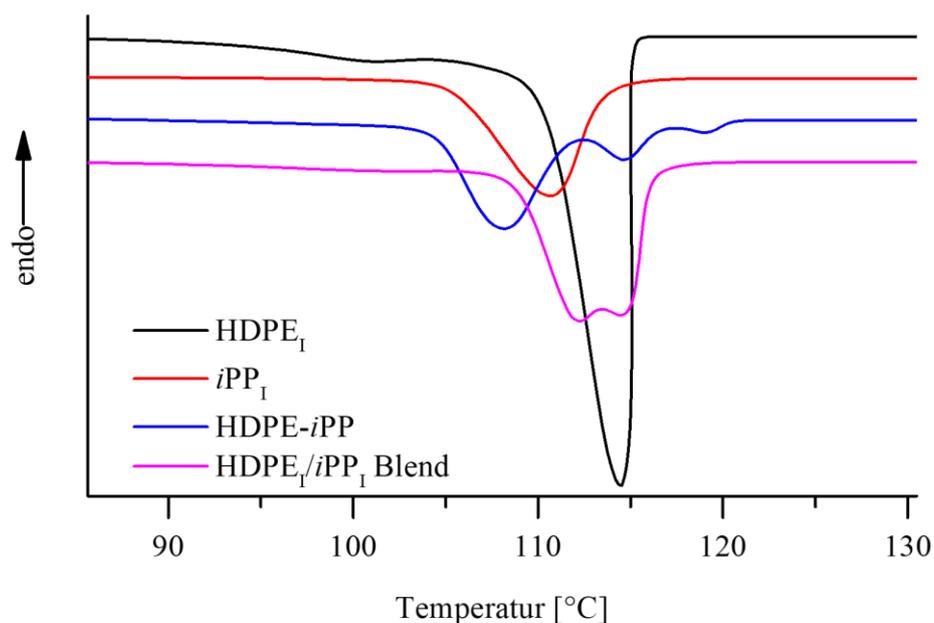


Abbildung 25: DSC-Kristallisationskurve von HDPE_I (Exp. 13), *i*PP_I (Exp. 10), HDPE-*i*PP (Exp. 14) und des 30/70 HDPE_I/*i*PP_I Referenzblends.

Abbildung 26 zeigt den Vergleich der Schmelzkurven von HDPE_I, *i*PP_I, HDPE-*i*PP und HDPE_I/*i*PP_I. HDPE_I und *i*PP_I haben einen Schmelzpeak. HDPE_I hat mit einer Schmelztemperatur von 123,2 °C einen deutlich niedrigeren Schmelzpunkt als *i*PP_I mit 150,2 °C. Der Blend weist zwei getrennte Peaks auf, die mit ähnlichen Temperaturen im Vergleich zu den Homopolymeren schmelzen. Der Diblock weist auch zwei Schmelztemperaturen auf. Die Peaks lassen sich aber nicht so sauber wie im Fall des Blends voneinander trennen. Die Kristallisationstemperatur des HDPE-Anteils liegt mit 124,8 °C über der des reinen HDPE_I und die des PP-Anteils mit 143,0 °C deutlich unter der des reinen *i*PP_I.

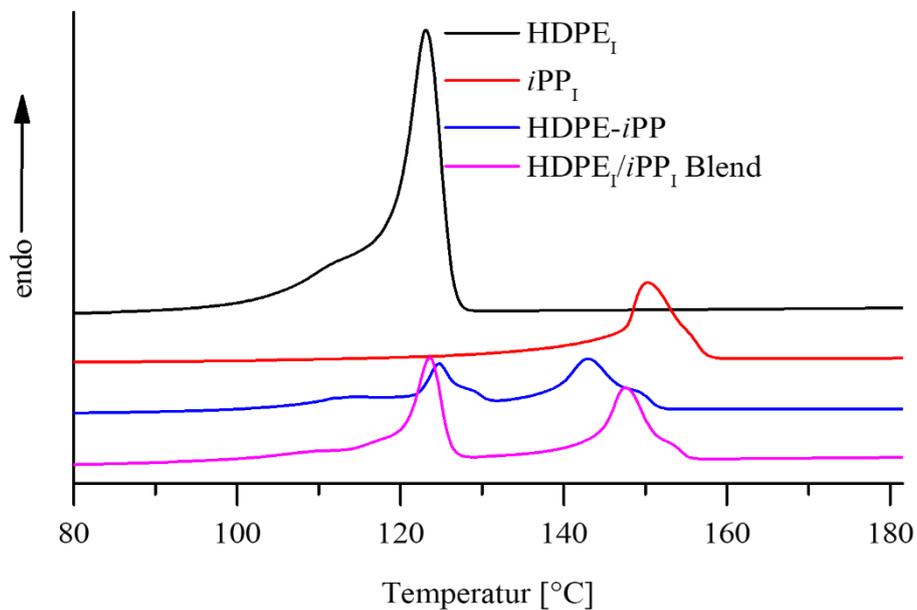


Abbildung 26: DSC-Schmelzkurve von HDPE_I (Exp. 13), *i*PP_I (Exp. 10), HDPE-*i*PP (Exp. 14) und des 30/70 HDPE_I/*i*PP_I Referenzblends (Tabelle 13).

5.3 Phasenvermittlung von HDPE/*i*PP Blends mit HDPE-*b*-*i*PP Diblockcopolymeren

5.3.1 Mechanische und thermische Analyse des Einflusses des HDPE-*b*-*i*PP Diblockcopolymeren auf durch HDPE verunreinigtes *i*PP

Die Wirkung des HDPE-*i*PP Diblockcopolymeren als Phasenvermittler für das Recycling von, durch HDPE kontaminiertes *i*PP, wurde mithilfe von Spannung-Dehnung-Tests untersucht. Dazu wurde aus kommerziellen HDPE (HDPE_{II}) und kommerziellen *i*PP (*i*PP_{II}) hergestellt und mit unterschiedlichen Mengen an HDPE-*i*PP Diblockcopolymer additiviert. Die verarbeitungsrelevanten Eigenschaften des HDPE_{II} und *i*PP_{II} sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14: Technische Daten von HDPE_{II} und *i*PP_{II}.

Polymer	M _n [g mol ⁻¹]	Đ	MFR [dg min ⁻¹]	Testmethode
SABIC® HDPE B5823 (HDPE _{II})	12551	54,03	0,16 (2,16 kg/190 °C)	ASTM D 1238
SABIC® PP 500P (<i>i</i> PP _{II})	83370	15,68	3,1 (2,16 kg/230 °C)	ISO 1133

Als Referenzwerte wurden die Spannungs-Dehnungskurven von HDPE_{II} (Abbildung A 8), *i*PP_{II} (Abbildung A 9) und HDPE_{II}/*i*PP_{II} Blends einer Zusammensetzung aus 10/90 (Abbildung A 10 - Abbildung A 12), 20/80 (Abbildung A 13 - Abbildung A 15) und 30/70 Gew.-% (Abbildung A 16 - Abbildung A 20) erstellt. Um die Effizienz in der Kompatibilisierung von HDPE-*i*PP in HDPE/*i*PP Blends zu untersuchen, wurden die Blends so lange mit zunehmender Menge des HDPE-*i*PP versetzt, bis eine signifikante Veränderung der Eigenschaften auftritt. Die Mittelwerte der maximalen Zugspannung, die Dehnung bis zum Materialversagen und das Elastizitätsmodul sind in Tabelle 15 aufgeführt.

Tabelle 15: Mechanische Eigenschaften von HDPE_{II}, iPP_{II}, HDPE_{II}/iPP_{II} unterschiedlicher Zusammensetzung unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit unterschiedlichen Mengen an HDPE-iPP.

Anteil Phasenvermittler ^{a)} [%]	Polymerverhältnis HDPE _{II} /iPP _{II} [Gew.-%/Gew.-%]	E-Modul [MPa]	Zugspannung ^{b)} [MPa]	Dehnung ^{c)} [%]
0	100/0	790 (161)	46,6 (0,8)	15 (0)
0	0/100	1266 (33)	35,0 (0,1)	458 (3)
0	10/90	1187 (26)	33,0 (0,4)	163 (29)
2,5	10/90	1186 (53)	32,8 (0,2)	390 (164)
5,0	10/90	1172 (43)	32,4 (0,2)	506 (10)
0	20/80	1127 (47)	33,4 (0,2)	153 (37)
2,5	20/80	1186 (36)	33,9 (0,3)	171 (112)
5,0	20/80	1216 (33)	32,0 (0,2)	417 (53)
0	30/70	1290 (6)	36,0 (0,5)	121 (10)
2,5	30/70	1168 (19)	33,3 (0,2)	104 (5)
5,0	30/70	1059 (35)	31,9 (0,3)	127 (17)
7,5	30/70	1094 (26)	32,4 (0,3)	137 (23)
10,0	30/70	1097 (16)	31,9 (0,2)	357 (115)

Alle Werte sind als Mittelwert der je sechs gemessenen Probenkörper angegeben. Die zugehörige Standardabweichung kann den Werten in den Klammern entnommen werden. a) Als Phasenvermittler wurde HDPE-iPP (Exp. 14) verwendet. b) die Zugspannung entspricht dem Wert der maximalen Zugspannung. c) Die Dehnung entspricht dem Wert der Dehnung, ab welchem ein Materialversagen (Abweichung zum Verlauf der reinen iPP_{II}-Probe). Für HDPE_{II} und iPP_{II} entspricht die Maximale Dehnung dem Dehnungswert bei einem Spannungsabfall auf null MPa.

Besonders in der Dehnung konnten eindeutige Effekte beobachtet werden. Abbildung 27 zeigt die mittlere Dehnung der reinen iPP_{II}, des HDPE_{II}/iPP_{II} 10/90 Blends unkompatibilisiert und mit 2,5 und 5,0 Gew.-% HDPE-iPP kompatibelisiert. Erste Effekte einer Dehnungserhöhung des Blends können bereits bei 2,5 Gew.-% HDPE-iPP erzielt werden. 5 Gew.-% Phasenvermittler führt zu einem Blend der gegenüber dem reinen iPP überlegene Dehnungseigenschaften aufweist.

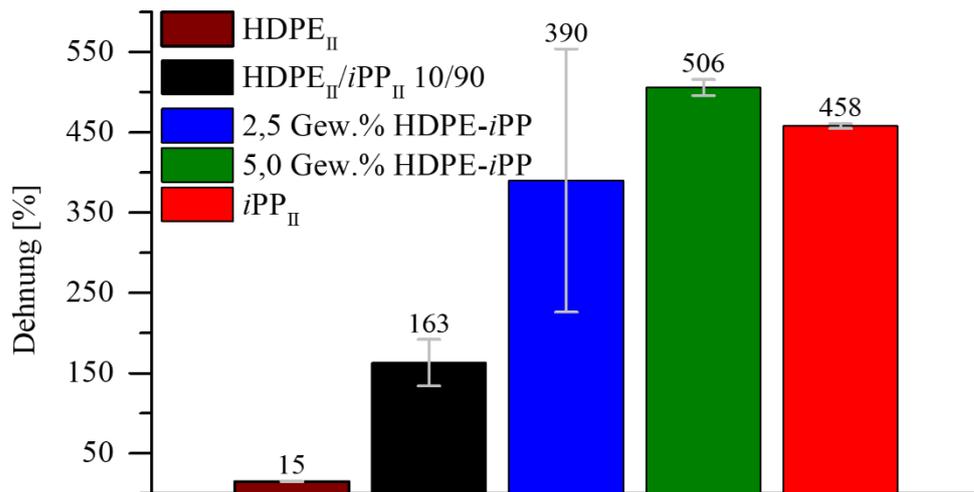


Abbildung 27: Histogramm der Dehnungseigenschaften von HDPE_{II}, iPP_{II} und HDPE_{II}/iPP_{II} 10/90 unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit 2,5 und 5,0 Gew.-% HDPE-iPP.

In Abbildung 28 ist der gleiche Versuch mit einem 20/80 HDPE_{II}/iPP_{II} Blend dargestellt. Es zeigt sich das für eine Verbesserung der Dehnungseigenschaften 5,0 Gew.-% HDPE-iPP notwendig sind. Die maximale Dehnung des reinen iPP_{II} wird nicht mehr erreicht.

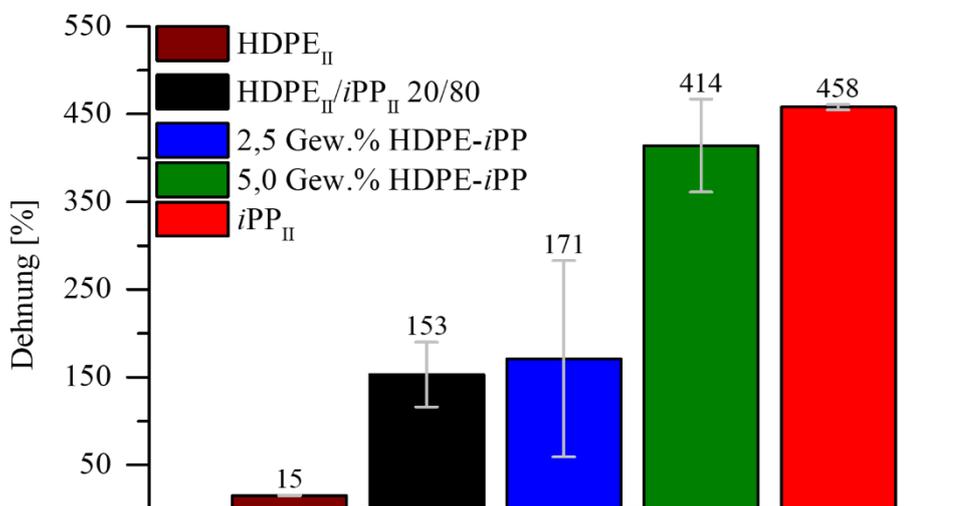


Abbildung 28: Histogramm der Dehnungseigenschaften von HDPE_{II}, iPP_{II} und HDPE_{II}/iPP_{II} 20/80 unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit 2,5 und 5,0 Gew.-% HDPE-iPP.

Die Kompatibilisierung und einer Verbesserung der Dehnungseigenschaften eines 30/70 Blends HDPE_{II}/iPP_{II} ist erfolgreich ab einer HDPE-iPP Menge von 10 Gew.-% (Abbildung 29).

Es konnte eine eindeutige Abhängigkeit zwischen der notwendigen Menge an HDPE-*i*PP Diblockcopolymer und des Verunreinigungsgrades des *i*PP durch HDPE festgestellt werden.

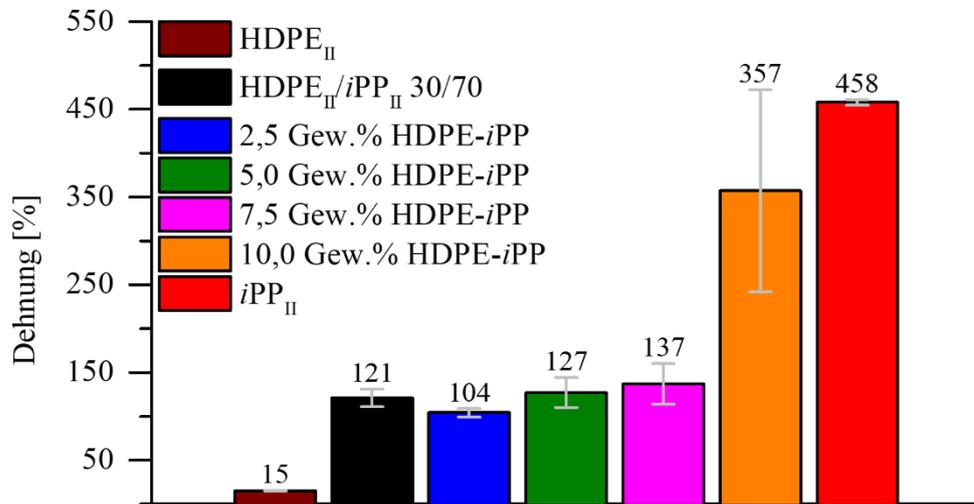


Abbildung 29: Histogramm der Dehnungseigenschaften von HDPE_{II}, *i*PP_{II} und HDPE_{II}/*i*PP_{II} 30/70 unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit 2,5, 5, 7,5 und 10 Gew.-% HDPE-*i*PP.

Abbildung 30 stellt ausgewählte Spannungs-Dehnungskurven des *i*PP_{II}, des HDPE_{II}/*i*PP_{II} 30/70 Blends unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit 10 Gew.-% HDPE-*i*PP dar. Es zeigt die Möglichkeit einer nahezu vollständigen Regenerierung der mechanischen Eigenschaften des *i*PP_{II} im Blend durch Zugabe von 10 Gew.-% HDPE-*i*PP.

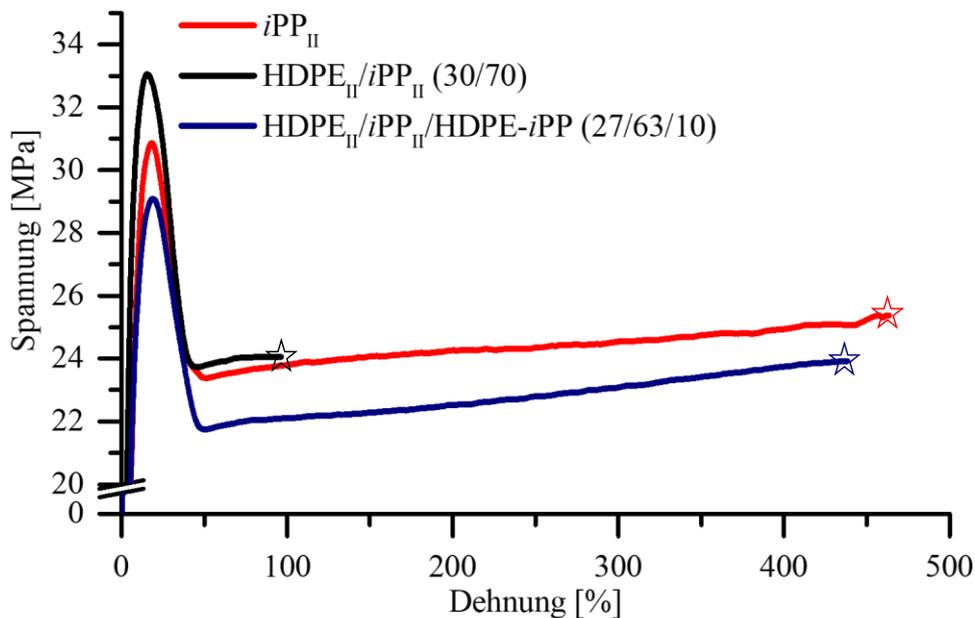


Abbildung 30: Spannung-Dehnung-Diagramm von iPP_{II} , einem Blend $HDPE_{II}/iPP_{II}$ 30/70 unkompatibilisiert und kompatibel mit 10 Gew.-% $HDPE-iPP$.

Der Kompatibilisierungseffekt wurde durch DSC-Messungen des $HDPE_{II}$, iPP_{II} , und des $HDPE_{II}/iPP_{II}$ 30/70 Blends unkompatibilisiert und kompatibel mit 2,5, 5,0, 7,5 und 10 Gew.-% $HDPE-iPP$ überprüft. Der Schmelz- und Kristallisationseigenschaften der Polymermischungen sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Tabelle 16: Schmelz und Kristallisationseigenschaften von $HDPE_{II}$, iPP_{II} , des Blends $HDPE_{II}/iPP_{II}$ unkompatibilisiert und kompatibel mit unterschiedlichen Mengen an $HDPE-iPP$.

Polymer	Zusammensetzung [Gew.-%]	T_m^{PE} [°C]	T_m^{iPP} [°C]	$T_c^{PE/iPP}$ [°C]	Enthalpie [J g ⁻¹]
$HDPE_{II}$	100,0/0/0	132,8	-	120,7	187
$HDPE_{II}/iPP_{II}/HDPE-iPP$	29,25/68,25/2,50	132,4	163,2	120,0	119
$HDPE_{II}/iPP_{II}/HDPE-iPP$	28,50/66,50/5,00	132,4	163,4	119,5	120
$HDPE_{II}/iPP_{II}/HDPE-iPP$	27,75/64,75/7,50	132,1	163,4	119,8	120
$HDPE_{II}/iPP_{II}/HDPE-iPP$	27,00/63,00/10,00	132,1	162,0	119,9	121
$HDPE_{II}/iPP_{II}$	30,00/70,00	133,1	164,5	119,7	119
$i-PP_{II}$	100,00	-	163,8	120,8	92

Die DSC-Kristallisationskurve ist in Abbildung 31 dargestellt. Im Kristallisationsverhalten zeigen alle Polymere und Mischungen nur einen Kristallisationspeak. Die Kristallisationstemperatur des Blends liegt mit 119,7 °C nur leicht unter denen des $HDPE_{II}$ (120,7 °C) und des iPP_{II} (120,8 °C). Durch Zugabe des $HDPE-iPP$ kann in keinem Mischungsverhältnis einer Veränderung der Kristallisationstemperatur festgestellt werden.

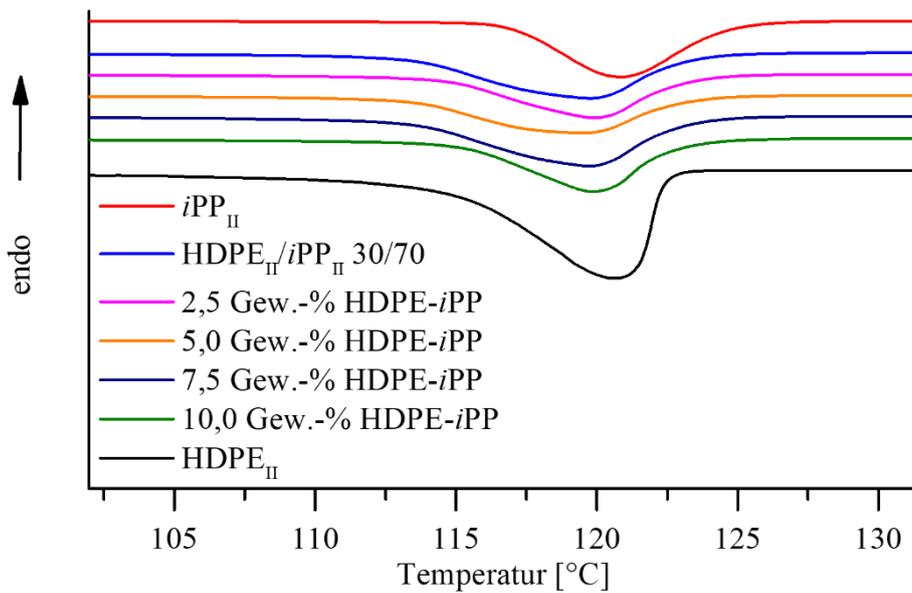


Abbildung 31: DSC-Kristallisationskurve von $HDPE_{II}$, iPP_{II} , des Blends $HDPE_{II}/iPP_{II}$ 30/70 unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit unterschiedlichen Mengen an HDPE- iPP .

Abbildung 32 zeigt die DSC-Schmelzkurve der Polymermischungen. Im Schmelzverhalten sind für die Homopolymere je ein Schmelzpeak, für die unterschiedlichen Blends zwei Schmelzpeaks zu erkennen. Die Zuordnung der Schmelzpeaks der Blends erfolgte über die Schmelztemperaturen der Homopolymere. Der unkompatibilisierte Blend zeigt hier leicht erhöhte Schmelztemperaturen (133,1/164,5 °C), sowohl gegenüber den Homopolymeren (132,8 °C/163,7 °C) als auch den kompatibelisierten Blends. Bei den kompatibelisierten Blends zeigte sich eine zunehmende Abweichung der Temperatur mit der Zunahme des HDPE- iPP . Für den Blend mit 10 Gew.-% HDPE- iPP ergibt sich eine Schmelztemperatur von 132,1/162,0 °C. Die gesamt Kristallinität der Blends ($\approx 120 \text{ J g}^{-1}$) befindet sich zwischen den Kristallinitäten der Homopolymere $HDPE_{II}$ (187 J g^{-1}) und iPP_{II} (92 J g^{-1}).

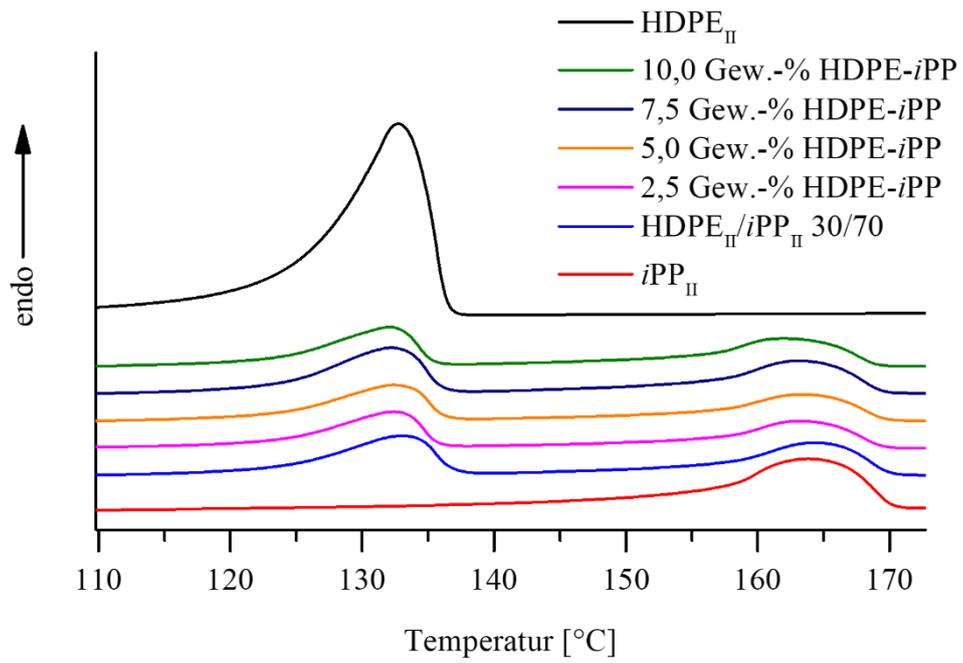


Abbildung 32: DSC-Schmelzkurve von HDPE_{II}, *i*PP_{II}, des Blends HDPE_{II}/*i*PP_{II} 30/70 unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit unterschiedlichen Mengen an HDPE-*i*PP.

5.3.2 Analyse des Kompatibilisierungsmechanismus des HDPE-*b*-*i*PP Diblockcopolymeres auf durch HDPE verunreinigtes *i*PP

Die Analyse von HDPE- und *i*PP-Mischungen ist nicht immer leicht, da eine Trennung der Polymere nicht mehr möglich ist. Durch die ähnlichen Molekülstrukturen sind viele Verfahren nicht in der Lage HDPE von *i*PP zu unterscheiden. Die Effekte eines Diblockcopolymeres darzustellen, stellt eine noch größere Herausforderung dar. Eine der gängigsten Methoden ist die Unterscheidung von HDPE und *i*PP auf Basis ihrer Kristallinität. Um die Unterschiede sichtbar zu machen, können auf Methoden wie Polarisationsmikroskopie, REM oder RKM zurückgegriffen werden.

Um einen Einblick in den Einfluss des HDPE-*i*PP-Diblockcopolymeres auf das Schmelz- und Kristallisationsverhalten von HDPE/*i*PP Blends zu erhalten, wurden Kristallisationsexperimente durchgeführt und mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie untersucht. Für die Kristallisationsexperimente wurde der Polymerblend HDPE_I/*i*PP_I 30/70 verwendet. Durch die geringere Schmelzviskosität des Blends im Vergleich zum kommerziellen Blend aus HDPE_{II} und *i*PP_{II} konnten Monolagen der 2D-Kristallite erzeugt werden. Für die Bestimmung der optimalen Kristallisationstemperatur wurden zunächst dynamische Kristallisationsexperimente der Homopolymere HDPE_I und *i*PP_I durchgeführt, wodurch die maximale Kristallisationstemperatur bestimmt werden kann. Die Aufnahmen der dynamischen Kristallisationsexperimente sind in Abbildung 33 dargestellt. Für *i*PP_I ergab sich eine Kristallisationstemperatur von 123 °C und für HDPE_I eine von 117 °C. Es zeigte sich, dass *i*PP_I in der Form von langsam wachsenden Sphärolithen kristallisiert, während HDPE_I ein schnelles lamellenartiges Kristallwachstum aufwies.

Anhand der bestimmten Kristallisationstemperaturen der Homopolymere wurden HDPE_I und *i*PP_I isotherm auskristallisiert. Das Temperaturprofil und die Aufnahmen der Kristallite sind in Abbildung 34 dargestellt.

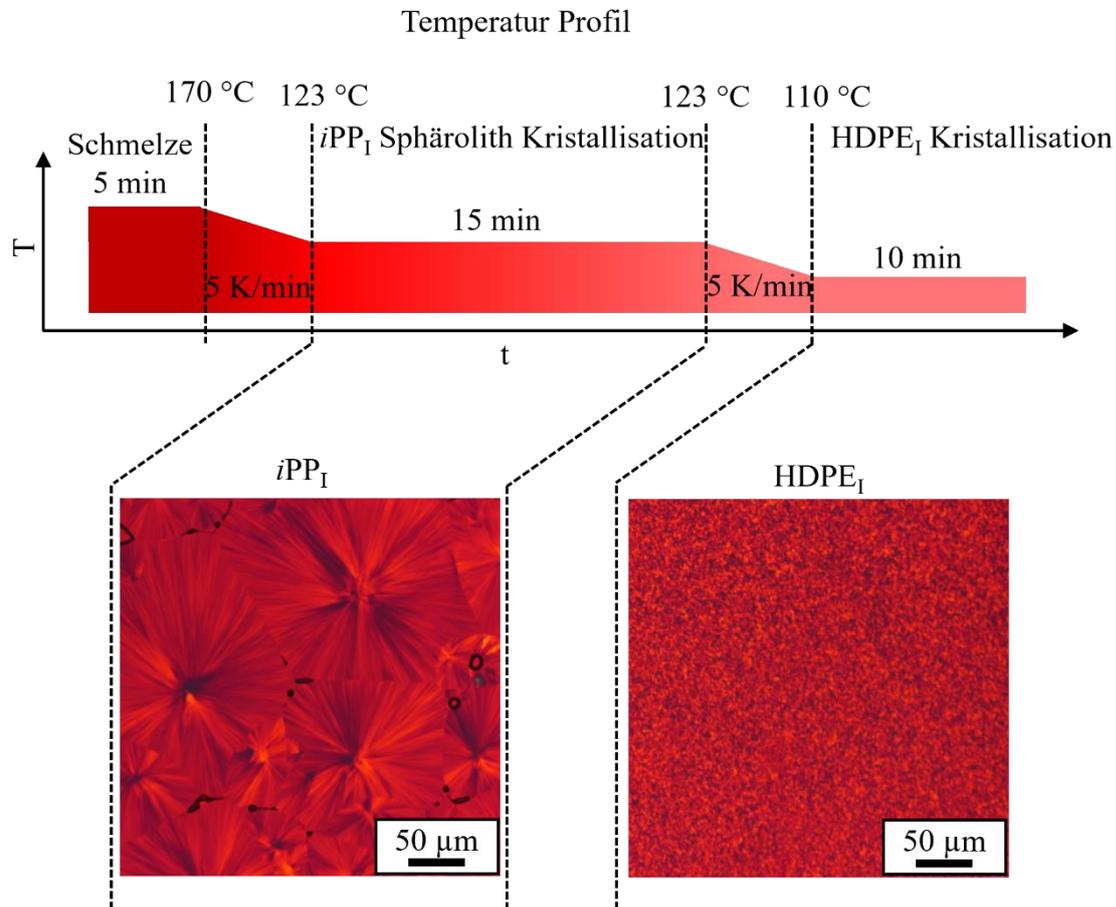


Abbildung 34: Polarisationsmikroskopie Aufnahmen von HDPE_I und *i*PP_I isotherm kristallisiert nach dem dargestellten Temperaturprofil.

Zusätzlich zu der isothermen Kristallisation der Homopolymere wurden Polarisationsmikroskopie Aufnahmen des HDPE_I/*i*PP_I 30/70 Blends (Abbildung 35) und des HDPE-*i*PP Diblockcopolymer (Exp. 14; Abbildung 36) erstellt. Die Aufnahmen und das Temperaturprofil sind in Abbildung 36 als Vergleich dargestellt. Für die Untersuchung des Blendsystems wurden zunächst das *i*PP isotherm kristallisiert. Erst nach vollständiger Kristallisation der Sphärolithe wurde die HDPE-Phase auskristallisiert. Durch das langsame und sukzessive Wachstum wurde die Untersuchung der beiden Polymerphasen durch Polarisationsmikroskopie ermöglicht. Im Blendsystem sind die Sphärolithe der *i*PP-Phase bei 123 °C Kristallisationstemperatur gut zu erkennen. Erst durch das Abkühlen unter 110 °C findet die Kristallisation der HDPE-Phase statt. Die HDPE-Phase kristallisiert dabei an den Grenzflächen zwischen den Sphärolithen des *i*PP.

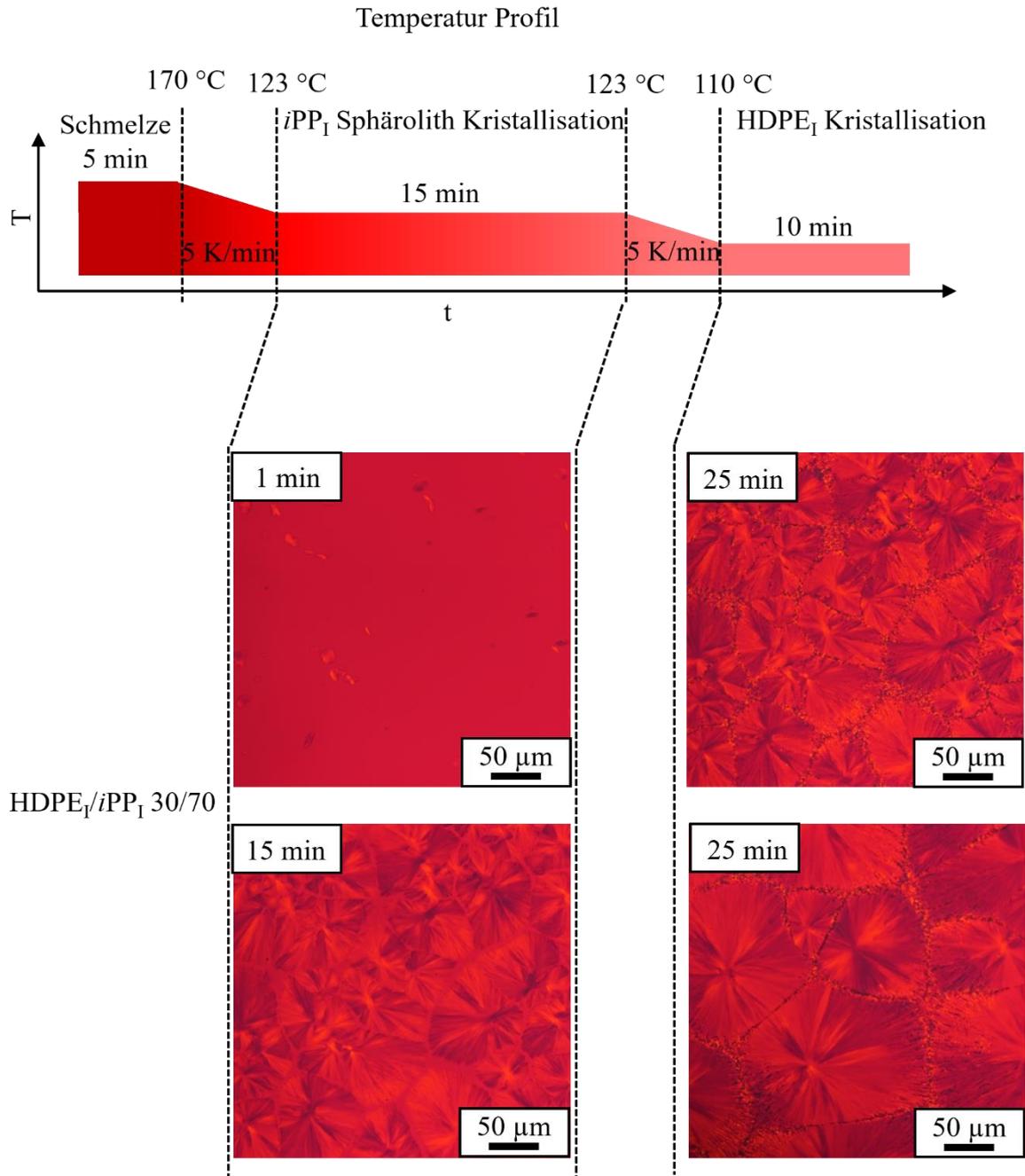


Abbildung 35: Polarisationsmikroskopie Aufnahmen des HDPE₁/iPP₁ 30/70 Blends stufenweise isotherm kristallisiert nach dem dargestellten Temperatur Profil.

Das reine HDPE-*i*PP Diblockcopolymer zeigt bei 123 °C eine sehr gestörte Kristallisationsfähigkeit. Es kann eine Keimbildung beobachtet werden, und kleine Kristallite werden gebildet. Eine vollständige Kristallisation des *i*PP-Blocks, sowie die Kristallisation in Form von Sphärolithen kann nicht beobachtet werden. Nach weiterem Abkühlen auf 110 °C findet eine vollständige Kristallisation statt. Weder Sphärolithe noch lamellare Kristallisationsstrukturen lassen sich erkennen. Das Kristallisationsverhalten des HDPE-*i*PP Diblock Copolymers unterscheidet sich stark von dem des Referenzblends, was sich mit den Beobachtungen der DSC-Messungen aus Abbildung 25 deckt.

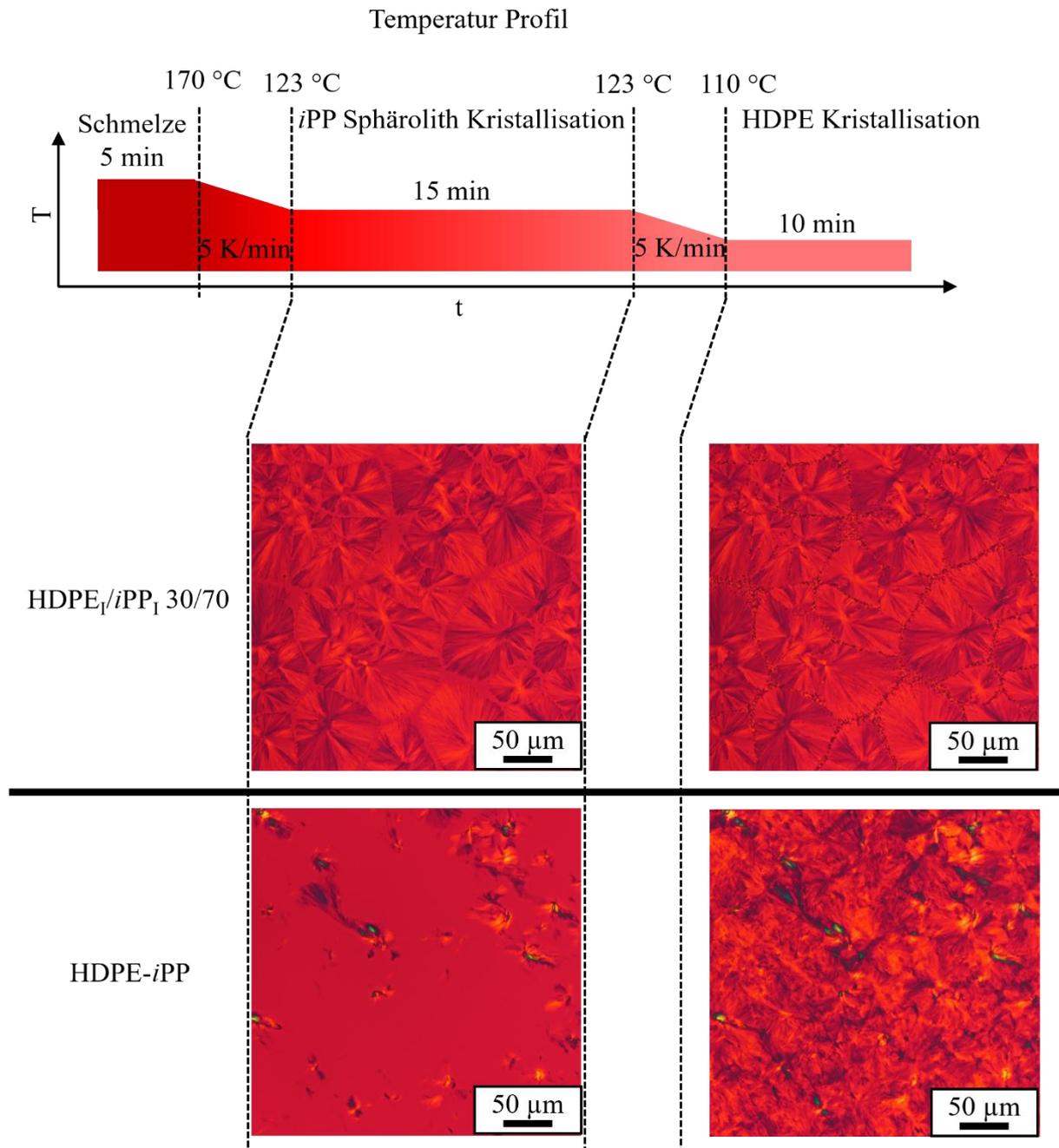


Abbildung 36 Polarisationsmikroskopie Aufnahmen des HDPE₁/iPP₁ 30/70 Blends und von HDPE-iPP (Exp. 14) stufenweise isotherm kristallisiert nach dem dargestellten Temperatur Profil.

Zur Untersuchung der phasenvermittelnden Eigenschaften des HDPE-iPP auf den HDPE₁/iPP₁ 30/70 Blend, wurde der Blend mit 10 Gew.-% HDPE-iPP Diblockcopolymer additiviert und analog zum reinen Blend auskristallisiert. Abbildung 37 zeigt die Polarisationsmikroskopie Aufnahmen und das Temperaturprofil der Kristallisation von HDPE₁/iPP₁ mit 10 Gew.-% HDPE-iPP. Analog zu den Kristallisationsergebnissen aus Abbildung 31 scheint keine signifikanten Veränderungen der Kristallisationstemperaturen des HDPE und iPP aufzutreten. Nachdem die Sphärolithe bei 123 °C vollständig auskristallisiert sind, wurde das System auf

110 °C zur Kristallisation der HDPE-Phase abgekühlt. Dabei zeigt sich, dass die HDPE-Phase nicht mehr an den Grenzflächen zwischen den *i*PP-Sphärolithen kristallisiert, sondern eine Inkorporation der HDPE-Phase in die amorphen Zwischenräume der epitaxial wachsenden *i*PP-Sphärolithe Kristallite stattfindet. Es ergibt sich eine homogene Verteilung der *i*PP-Phase und der HDPE-Phase über die gesamte Fläche.

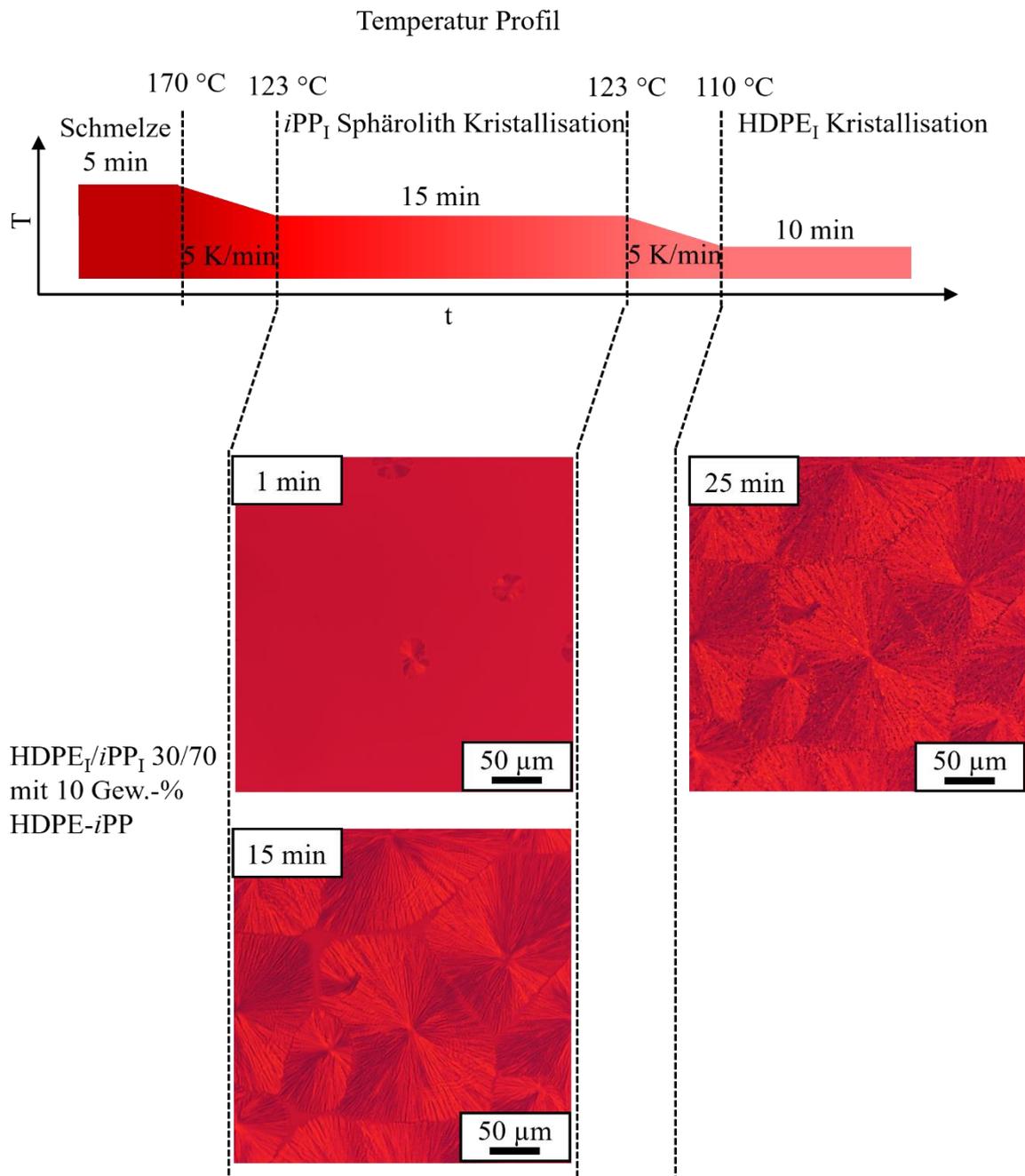


Abbildung 37: Polarisationsmikroskopie Aufnahmen des HDPE₁/*i*PP₁ 30/70 Blends mit 10 Gew.-% HDPE-*i*PP stufenweise isotherm kristallisiert nach dem dargestellten Temperatur Profil.

Abbildung 38 zeigt den direkten Vergleich der Polarisationsmikroskopie Aufnahmen von HDPE₁/*i*PP₁ 30/70 unkompatibilisiert (Links, unten) und kompatibelisiert (rechts, unten) mit

10 Gew.-% HDPE-*i*PP Diblockcopolymer. Über den Aufnahmen sind schematische Darstellungen der Polymerphasenverteilung der beiden Polymermischungen zu finden. In rot ist dabei die *i*PP kristalline Phase und in blau die HDPE kristalline Phase dargestellt. Zwischen der HDPE-Phase und der *i*PP-Phase im unkompatibilisierten Blend tritt eine eindeutige Phasenseparation der beiden Polymere auf. Durch die unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen und die unterschiedlichen Kristallisationsgeschwindigkeiten beginnt das *i*PP zuerst langsam zu kristallisieren. Durch das Wachstum der Sphärolithe und die Unmischbarkeit der Polymerphasen wird dabei das HDPE vom Wachstum der Sphärolithe verdrängt, bis es sich nur noch an den Grenzflächen zwischen den Sphärolithen ansammeln kann. Da die Polymere nicht mischbar sind, stellt die Grenzfläche eine mechanische Schwachstelle dar⁹⁶. Bei der Anwesenheit des Diblockcopolymer wird das HDPE durch das *i*PP-Sphärolithwachstum nicht verdrängt. Stattdessen kann sich das HDPE an die *i*PP Sphärolithkristalle anlagern, wodurch es in die Sphärolithstruktur integriert werden kann, und keine schwachen Grenzflächen entstehen.

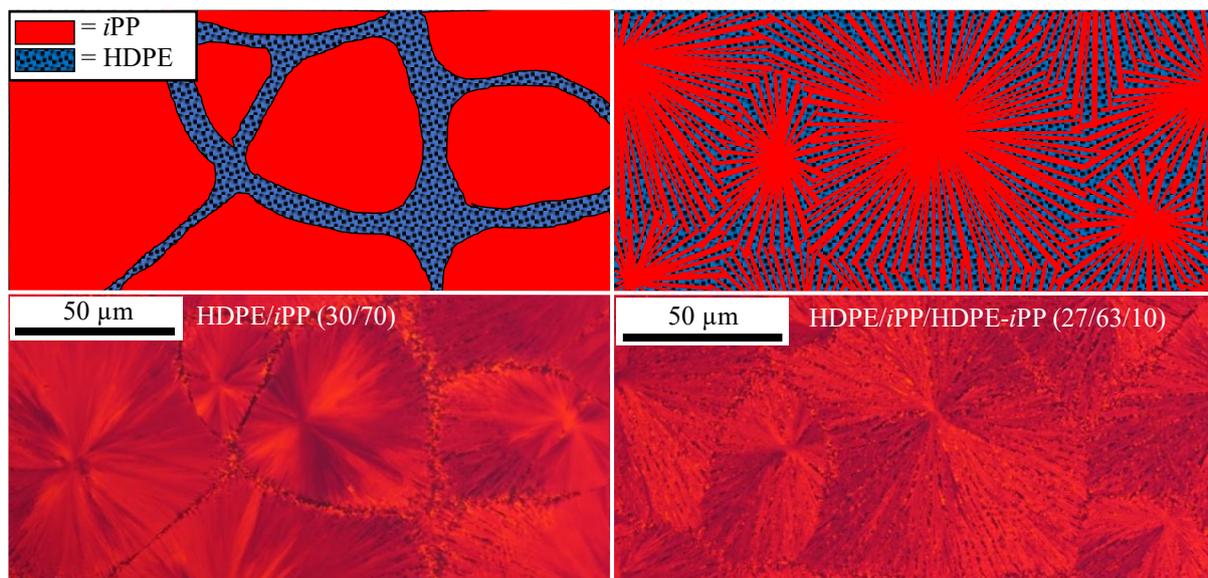


Abbildung 38: Schematische Repräsentation und Polarisationsmikroskopie Aufnahmen von unkompatibilisierten und mit 10 Gew.-% kompatibilisierten HDPE_I/*i*PP_I 30/70 Blends.

Das Kristallisationsexperiment wurde auch für den HDPE_{II}/*i*PP_{II} 30/70 unkompatibilisiert und kompatibilisiert mit 10 Gew.-% HDPE-*i*PP durchgeführt. Wie bei HDPE_I und *i*PP_I wurden bei den kommerziellen Polymeren die Kristallisationstemperaturen zunächst dynamisch bestimmt. Anschließend wurden analog zu HDPE_I/*i*PP_I die Polymere isotherm und sukzessiv auskristallisiert. Abbildung 39 zeigt die Polarisationsmikroskopie Aufnahmen des *i*PP_{II}, und des HDPE_{II}/*i*PP_{II} 30/70 Blends unkompatibilisiert und kompatibilisiert mit 10 Gew.-% HDPE-*i*PP. Auch beim kommerziellen Blend können die *i*PP-Sphärolithe des *i*PP identifiziert werden.

Beide Polymerphasen lassen sich sukzessiv auskristallisieren. Im unkompatibilisierten Blend konnten die HDPE-Grenzflächen zwischen den Sphärolithen auch beobachtet werden. Durch die Zugabe des HDPE-*i*PP Diblockcopolymer konnten die Grenzflächen zwischen HDPE und *i*PP ebenfalls aufgelöst werden und eine Inkorporation des HDPE hat vermutlich stattgefunden.

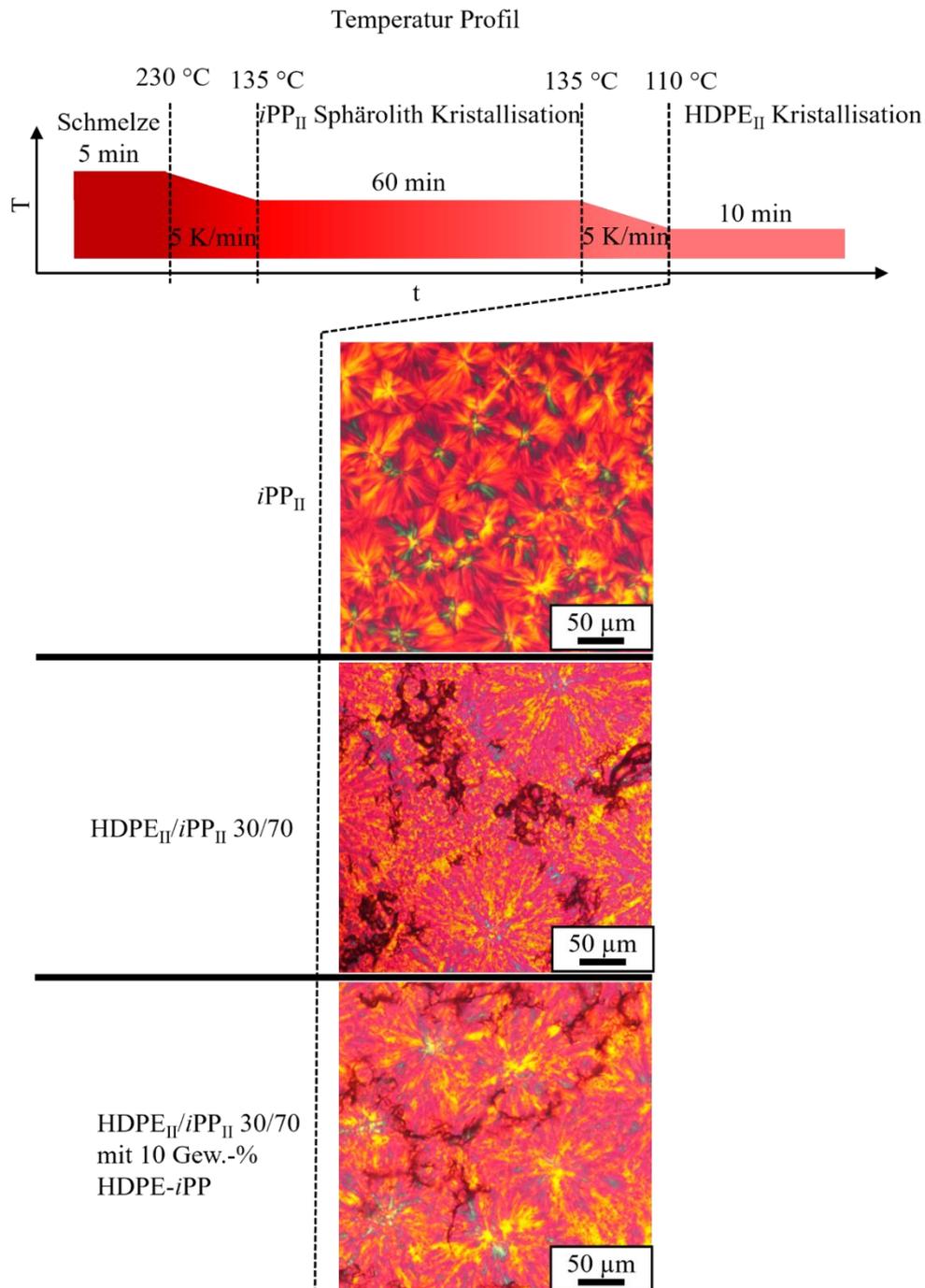


Abbildung 39: Polarisationsmikroskopie Aufnahmen von *i*PP_{II} und des HDPE_{II}/*i*PP_{II} 30/70 Blends unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit 10 Gew.-% HDPE-*i*PP isotherm kristallisiert nach dem dargestellten Temperatur Profil.

Die Wirkung des HDPE-*i*PP als Phasenvermittler in HDPE-*i*PP Blends wurde mit REM näher untersucht, um noch mehr über die Funktion der Diblockcopolymer in Erfahrung zu bringen.

Dazu wurde Blendproben aus den Zugversuchen für die REM-Aufnahmen vorbereitet. Untersucht wurde der HDPE_{II}/*i*PP_{II} 30/70 Blend unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit 5 und 10 Gew.-% HDPE-*i*PP Diblockcopolymer. Die Proben wurden analog zu der Herstellung der Zugstäbchen hergestellt. Dann wurden die Stäbchen mit flüssigem Stickstoff gekühlt und gefriergebrochen. Die Bruchkante wurde anschließend unter den REM-Mikroskop untersucht. Abbildung 40 zeigt die REM-Aufnahmen der gefriergebrochenen Bruchkanten der Blends. Alle Polymermischungen zeigen heterogene Bruchkanten. Es sind Domänen zu erkennen, die aufgrund des Flächenverhältnisses den HDPE-Domänen zugeordnet werden können. Der mittlere Domänendurchmesser der HDPE-Domänen liegt bei 3,31 µm. Durch die Zugabe von 5 Gew.-% HDPE-*i*PP Diblockcopolymer nimmt der mittlere Durchmesser der HDPE-Domänen auf 1,54 µm ab. Die Verringerung des Domänendurchmessers deutet auf eine Reduktion der Grenzflächenspannung zwischen HDPE und *i*PP hin. Bei 10 Gew.-% Diblockcopolymer nimmt die Rauigkeit der Oberfläche geringfügig zu, weshalb von einem duktileren Verhalten ausgegangen werden kann. Der Domänendurchmesser sinkt auf 1,1 µm. Mit 10 Gew.-% Diblockcopolymer ist eine weitere Reduktion der Grenzflächenspannung zwischen HDPE und *i*PP zu erwarten. Die Bruchkantenbilder, sowie die Domänen Durchmesser der Blends deuten auf eine anteilige Wirksamkeit des HDPE-*i*PP Diblockcopolymer durch Herabsetzen der Grenzflächenspannungen zwischen den Homopolymere hin.

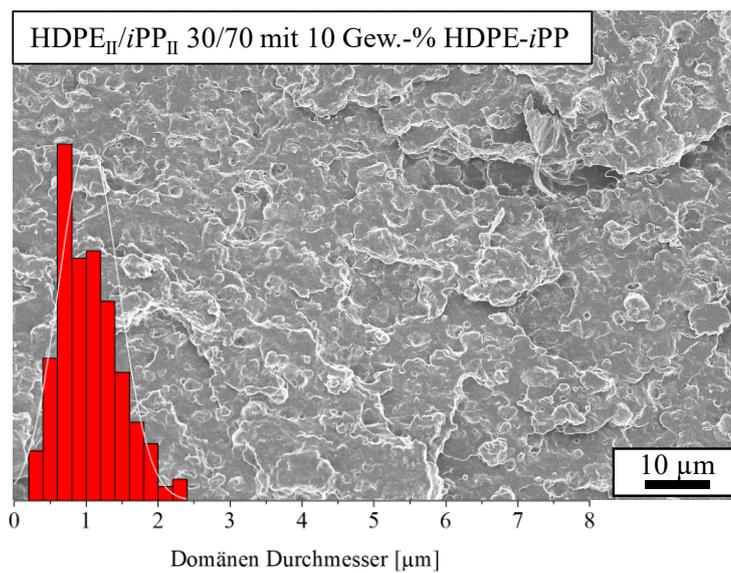
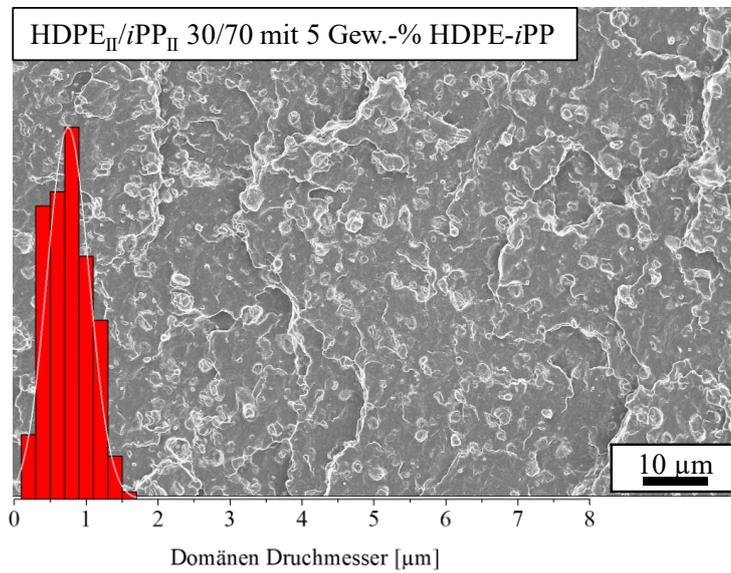
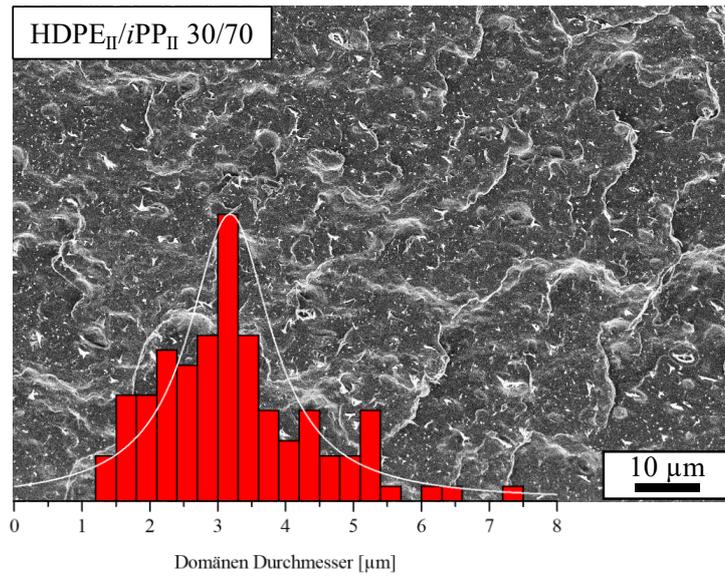


Abbildung 40: REM-Aufnahmen von HDPE_{II}-iPP_{II} 30/70 unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit 5 und 10 Gew.-% HDPE-*i*PP Diblockcopolymer. Aufnahmen der gefriergebrochenen Bruchfläche.

Abbildung 41 zeigt den HDPE_{II}/iPP_{II} 30/70 Blend mit 5 und 10 Gew.-% HDPE-*i*PP Diblockcopolymer. Abbildung 41; links zeigt den unbehandelten Blend. Abbildung 41; rechts zeigt den Blend nach einer mechanischen Zugbelastung. In den unbearbeiteten Blends können die Kreisförmigen Aggregate den HDPE-Domänen zugeordnet werden. Zwischen den HDPE-Domänen und der kontinuierlichen *i*PP-Phase sind faserförmige stränge zu erkennen, welche die beiden Phasen verbrücken. Da im unkompatibilisierten Blend solche Effekte nicht zu beobachten sind, wird die Verbrückung vermutlich durch die Wirkung des HDPE-*i*PP Diblock Copolymer erzeugt. Die Verbrückung kann für einen Kraftübertrag zwischen den beiden unmischbaren Polymerphasen sorgen, wodurch der Spröde Blend an Duktilität gewinnt. Nachdem die Proben um eine Dehnung von 10 % gezogen worden sind, konnte eine ellipsoide Verformung der HDPE-Domänen beobachtet werden (Abbildung 41; rechts). Die ellipsoide Verformung spricht für eine gute Anbindung der HDPE-Domänen an die *i*PP-Phase. Bei einem mechanisch schlechten Blend, wäre ein Abreisen der HDPE von der *i*PP-Phase zu erwarten. Dabei würde keine Verformung der HDPE-Domänen auftreten und ein sphärischer Zustand wäre zu beobachten.

Blend ohne mechanische Bearbeitung

Blend nach Zugbeanspruchung

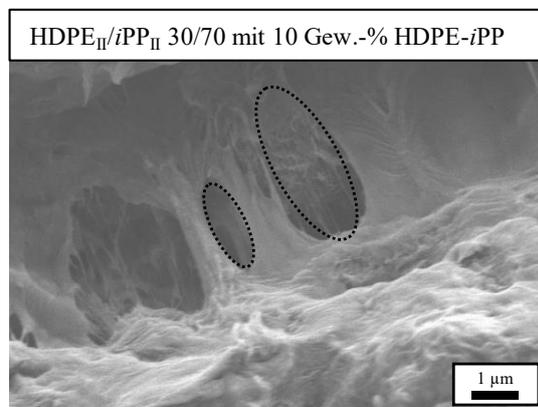
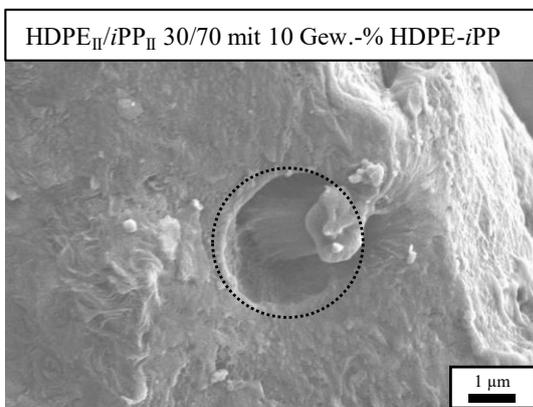
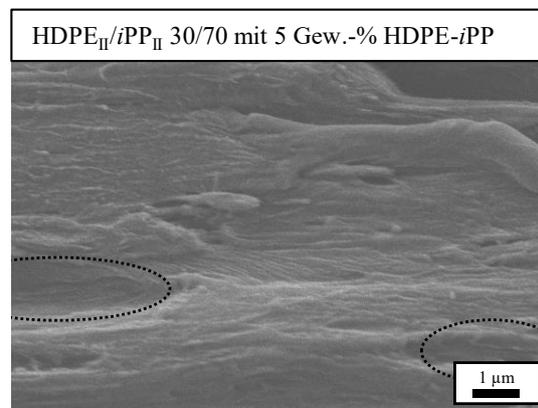
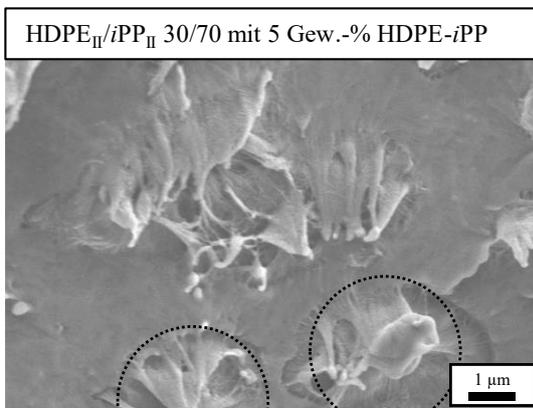


Abbildung 41: REM-Aufnahme von HDPE_{II}/iPP_{II} 30/70 mit 5 und 10 Gew.-% HDPE-*i*PP Diblockcopolymer. Links: Vor mechanischer Zugbelastung. Recht: Nach mechanischer Zugbelastung.

HDPE_{II}/iPP_{II} 30/70 unkompatibilisiert und kompatibel mit 10 Gew.-% HDPE-*i*PP Diblockcopolymer wurde durch RKM untersucht. Dazu wurden die Polymerblends gelöst und auf einen Objektträger aufgebracht. Die Polymere wurden nach vollständigem Abdampfen des Lösungsmittels untersucht. In Abbildung 42, oben, ist der unkompatibilisierte Blend zu sehen. Die Abbildung zeigt überwiegend lamellare Kristallstrukturen, die in Größe und Orientierung der inhomogen verteilt sind. Die Oberfläche des kompatibilisierten Blends ist deutlich homogener und weist nur sehr feine homogene lamellare kristalline Strukturen auf. Die nicht phasenseparierte Struktur deckt sich mit den Beobachtungen der Polarisationsmikroskopie. Die Kristallite des kompatibilisierten Blend liegen deutlich enger beieinander, was das Verhalten der Domänenverkleinerung der REM-Abbildungen sowie die optimierte Phasenanbindung widerspiegelt.

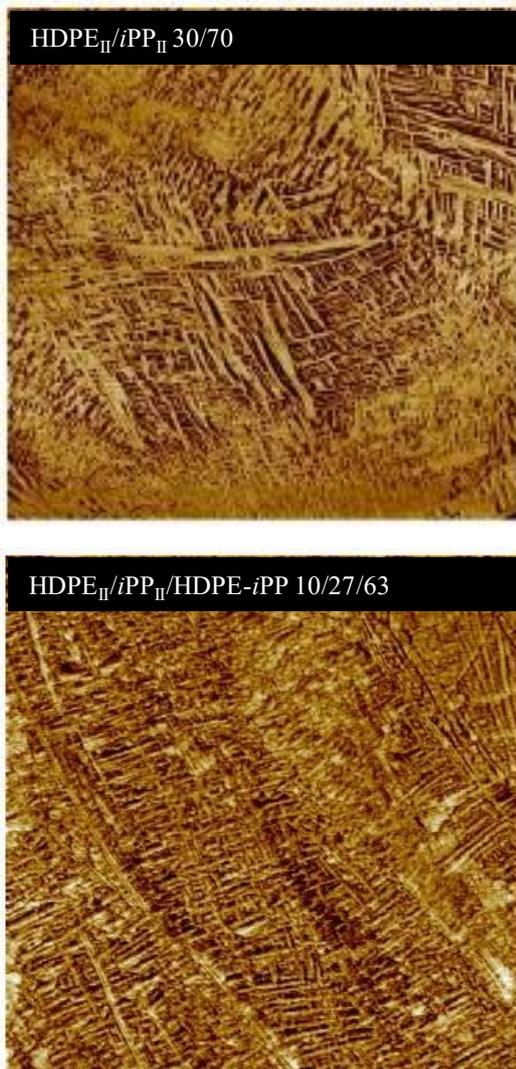
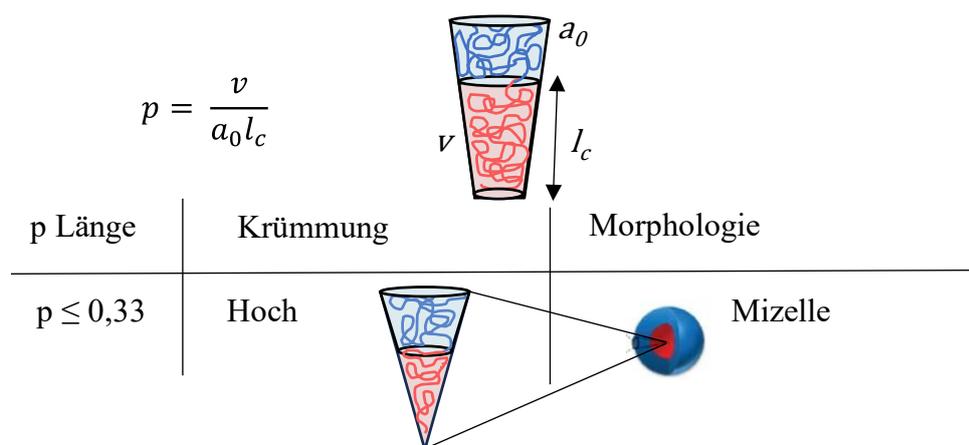


Abbildung 42: Rasterkraftmikroskopie (RKM, 3 x 3 μm) von HDPE_{II}/iPP_{II} 30/70 unkompatibilisiert (oben) und kompatibelisiert mit 10 Gew.-% HDPE-*i*PP Diblockcopolymer (unten).

Das HDPE-*i*PP Diblockcopolymer fungiert als Phasenvermittler in HDPE-*i*PP Blends und ermöglicht die duktilen Eigenschaften des Blends zu verbessern. Die Steigerung der duktilen Eigenschaften konnte durch Zugversuche und die Analyse der Blendbruchkanten gezeigt werden. Bei stufenweiser Kristallisation wird eine Inkorporation des HDPE in die *i*PP Sphärolith Struktur ermöglicht, wodurch die Mischbarkeit vermutlich verbessert wird. Durch die Analyse der HDPE-Domänen konnten Verbrückungen zwischen den HDPE und den *i*PP-Phasen festgestellt werden. Die HDPE-Domänen Durchmesser nehmen mit steigender Menge an HDPE-*i*PP ab, was auf ein Herabsetzen der Grenzflächenspannung deutet.

Mit der geringen Kettenlängen des HDPE-*i*PP Diblockcopolymeres sollte eine effektive Phasenvermittlung der Polymere auf der Basis von amorphen Verschlaufungen nicht möglich sein. Alle Fakten deuten aber auf einen funktionalen Phasenvermittler hin. Das Diblockcopolymer hat einen hohen Kristallinen Character. Dazu sind die Molekulargewichtsverteilungen sehr schmal, was die Phasenvermittlung nochmals begünstigt.³⁴ Besonders schmale Molekulargewichtsverteilungen und Kettenlängenverhältnisse von weniger als 1/3 HDPE/*i*PP begünstigen bei Diblockcopolymeren die Bildung von Mizellen oder Kern-Schale Nanoaggregaten in der Schmelze. Dieses Mizellen- oder Kern-Schale-Konzepte können die Minoritätsphase in der Schmelze in ein Kern-Schale Aggregat einschließen und ermöglicht damit ein Lösen der Minoritätsphase in der kontinuierlichen Phase des Polymerblends (Abbildung 43).⁹⁷ Die Experimente der Homopolymerisation von HDPE und *i*PP zeigen, dass die hergestellten Polymere die Bedingung des Kettenlängenverhältnisses $< 1/3$ HDPE/*i*PP erfüllen können.



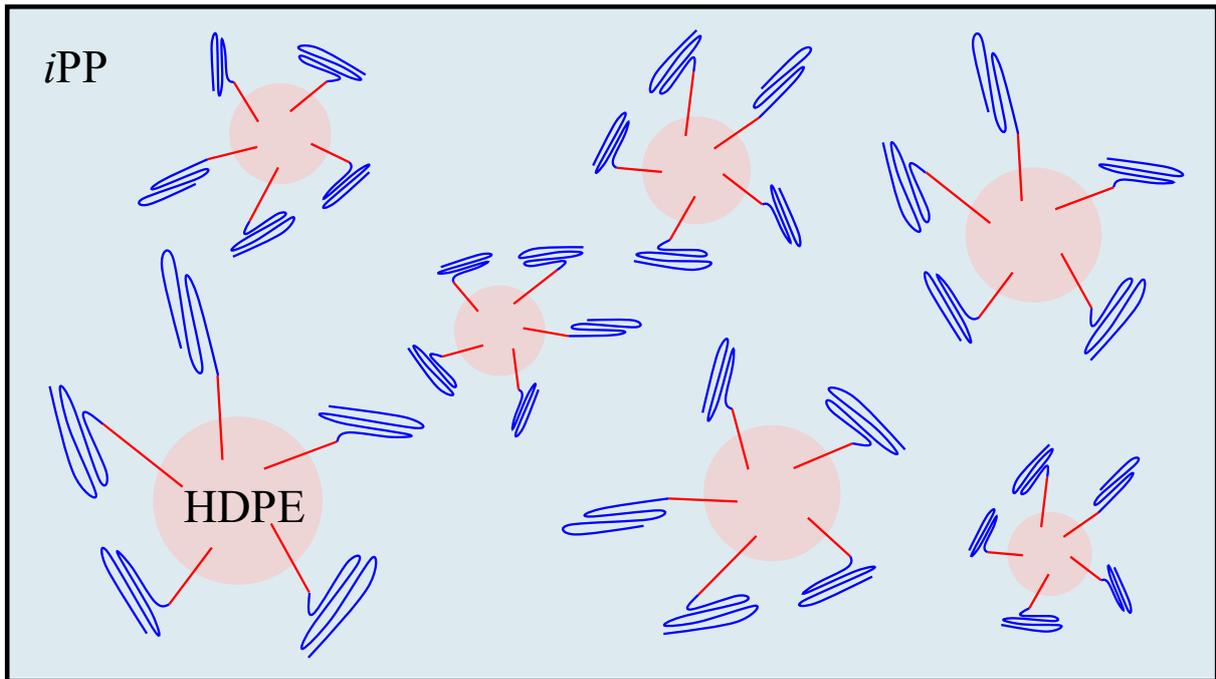


Abbildung 43: Konzept der Kompatibilisierung von unmischbaren Polymerblends durch Kern-Schale Aggregate.⁹⁷

Die Ausbildung solcher Aggregate kann erklären, warum eine Inkorporation der HDPE-Phase in die *i*PP Sphärolithe stattfinden kann und eine Homogenisierung der Polymermischung auftritt. Über das Diblockcopolymer kann das Aggregat in der kontinuierlichen Phase über die hohe Kristallinität verankert werden. Diese These deckt sich mit den Beobachtungen der HDPE-Domänen in den REM-Aufnahmen und den RKM-Aufnahmen.

5.4 Die effiziente Synthese von HDPE gepfropften *i*PP

Trotz der außergewöhnlichen Kombination des HDPE-*i*PP Diblockcopolymer in der Effizienz und der Kontrolle der Syntheseroute, könnte die Effizienz in der Phasenvermittlung zu niedrig sein, um wirtschaftlich eine Rolle zu spielen. Im Vergleich dazu haben sich besonders Multiblockcopolymer und gepfropfte Copolymer als hoch effiziente Phasenvermittler herausgestellt.^{54,55,57,65} Diese Multiblockcopolymer werden häufig durch eine lebende Polymerisation hergestellt, bei der aber ein teurer und aufwendig herzustellender Initiator für die Synthese der Blöcke notwendig ist.^{67a,98} Die KKTP^{67b} stellt auch hier eine ökonomische Alternative zur lebenden Polymerisation dar, da ein preiswertes Metallalkyl, z.B. AlEt₃, DEZ oder Dialkylmagnesium als Initiator fungiert^{67c,d} und ein Polymerisationskatalysator in Gegenwart von Monomeren, wie Ethylen^{68-74,79-86} oder Propylen^{76-78,87-90}, die Polymerketten aufbaut und überträgt. Ein teures Katalysatormolekül kann nun eine Vielzahl an Makromolekülen in einer kontrollierten Polymerisation erzeugen. Hier wird über die Synthese neuartiger gepfropfter Copolymer berichtet, die vollständig teilkristallin sind. Das Rückgrat des Makromoleküls besteht aus *i*PP mit flexibel einstellbaren Kettenlänge. Des Weiteren enthält das Polymer HDPE Seitenketten mit flexibel einstellbarer Anzahl und Kettenlänge. Die gepfropften Copolymer werden in einem Eintopf-Syntheseprotokoll hergestellt, bei dem zur Verbesserung der Effizienz ausschließlich die KKTP angewendet und das verwendete AlEt₃ mehrfach recycelt wird.^{99,100} Der Schlüssel dazu ist eine sorgfältig ausgewählte Mischung aus drei oder vier (Abbildung 44) verschiedenen Katalysatoren, die störungsfrei parallel und nacheinander arbeiten. Der erste Katalysator (Kat^{III}) muss in der Lage sein eine KKTP von Ethylen mit AlEt₃ durchzuführen, hohe Mengen an AlEt₃ zu tolerieren, um die Einstellbarkeit der Kettenlänge zu ermöglichen und in der Polymerisation reines Propylen diskriminieren. Durch Ni(cod)₂ werden die Aluminiumterminierten Polymeryketten zu α -Olefin Makromonomeren umgesetzt und AlEt₃ zurückgewonnen. Kat^{III} muss eine Vergiftungstoleranz gegenüber Ni(cod)₂ besitzen. Der zweite Katalysator (Kat^{II}) polymerisiert Propylen hoch aktiv und stereoselektiv mittels irreversibler KKTP und AlEt₃. Er besitzt eine hohe Toleranz gegenüber AlEt₃, wodurch eine Einstellbarkeit des Molekulargewichtes möglich wird, und weist einen hohen Einbau gegenüber α -Olefinen auf. Die Vergiftungseffekte des Ni(cod)₂ dürfen auch bei Kat^{II} keinen signifikanten Einfluss zeigen. Durch das Recycling des AlEt₃ können mehr α -Olefine erzeugt werden, als Aluminiumalkylketten vorgelegt werden. Die hohe Flexibilität des Syntheseprotokolls ermöglicht die Herstellung verschiedener gepfropfter Copolymer, wobei sich eines als besonders effizient in der Kompatibilisierung von *i*PP/HDPE Blends herausstellte und sogar den kommerziellen Phasenvermittlern überlegen ist.

Mechanistische Untersuchungen deuten auf eine Hemmung der kristallisationsinduzierten Rissbildung der Polymergrenzflächen hin.

5.4.1 Konzept der effizienten Synthese von HDPE gepfropften *i*PP

Das Konzept des HDPE gepfropften *i*PP (*i*PP-*g*-HDPE) Blockcopolymers ist in Abbildung 44 dargestellt. Das Polymer wird in einem Eintopfsyntheseprotokoll hergestellt, das aus zwei Stufen besteht und an den vier verschiedenen Katalysatoren beteiligt sind: Ein Ti-, ein Al-, ein Ni- und ein Zr-Katalysator. In Stufe I wird ein Ti-Al-Ni Katalysatorsystem verwendet, welches von der Gruppe um Kempe entwickelt wurde.¹⁰⁰ Das System ist in der Lage lineare α -Olefine mit flexiblen Kettenlängen herzustellen. Der Ti-Katalysator (Kat^{III}) polymerisiert Ethylen mittels irreversibler KKTP in Anwesenheit von AlEt₃ als KTA und bildet Al(HDPE)₃. Die Kettenlänge wird dabei durch die Anzahl an Ethyleninsertion bestimmt, die vor dem Kettentransfer stattfinden. Diese Anzahl kann flexibel über den Ethylen- und die Konzentration an AlEt₃ eingestellt werden. Der Ni-Katalysator recycelt [Al(HDPE)₃] über β -H-Eliminierung/Transfer zu AlEt₃ und bildet streng lineare α -Olefin-Makromonomere. Stufe II wird durch den Wechsel des Monomer Gases auf Propylen und die Zugabe eines Zr-Katalysators (Kat^{II}) eingeleitet. Kat^{II} kann die in Stufe I gebildeten α -Olefin-Makromonomere und Propylen mittels irreversible KKTP mit AlEt₃ als KTA stereoregular (isotaktisch) copolymerisieren. Die Kettenlänge der Copolymere kann über den Propylen- und die AlEt₃-Konzentration eingestellt werden. Die AlEt₃-Konzentration kann durch einfache Erhöhung des Lösungsmittelvolumens oder durch Zugabe von AlEt₃ eingestellt werden. Eine Aufarbeitung mit EtOH/HCl liefert *i*PP-*g*-HDPE. Kat^{II} und Kat^{III} müssen für die hohe Kontrolle über die *i*PP-*g*-HDPE Architektur in einer Eintopf-Syntheseprozedur verschiedene Eigenschaften aufweisen. Der Kettentransfer zwischen Kat^{III} und AlEt₃ muss langsam oder irreversibel sein, damit vor dem Kettentransfer mehrere Ethyleninsertionen stattfinden und langkettige α -Olefin-Makromonomere entstehen können. Kat^{III} muss hohe AlEt₃-Konzentrationen tolerieren, um eine breit einstellbare Synthese der α -Olefin-Makromonomere durch Änderung der AlEt₃-Konzentration zu gewährleisten. Darüber hinaus muss Kat^{III} eine hohe Toleranz gegenüber dem Ni-Katalysator aufweisen, um das Recycling des Al(HDPE)₃ gewährleisten zu können. In Stufe II darf Kat^{III} keine reinen α -Olefine polymerisieren, insbesondere Propylen, um die Bildung von *ataktischen* Polypropylen Nebenprodukten zu vermeiden. Man beachte, dass Kat^{III} in der Lage ist α -Olefine und Ethylen zu copolymerisieren, aber nur wenn Ethylen anwesend ist (Abbildung 73). Kat^{II} muss isotaktisches Polypropylen erzeugen und einen hohen Einbau langkettiger α -Olefinen aufweisen, um einen ausreichenden

Einbau der α -Olefin-Makromonomere zu gewährleisten. Kat^{II} muss ähnlich hohe AlEt_3 -Konzentrationen wie Kat^{III} tolerieren. Auch bei hohen AlEt_3 -Konzentrationen muss die Irreversibilität des Kettentransfers erhalten bleiben, um die Stereokontrolle über das Polymerrückgrat zu bewahren.

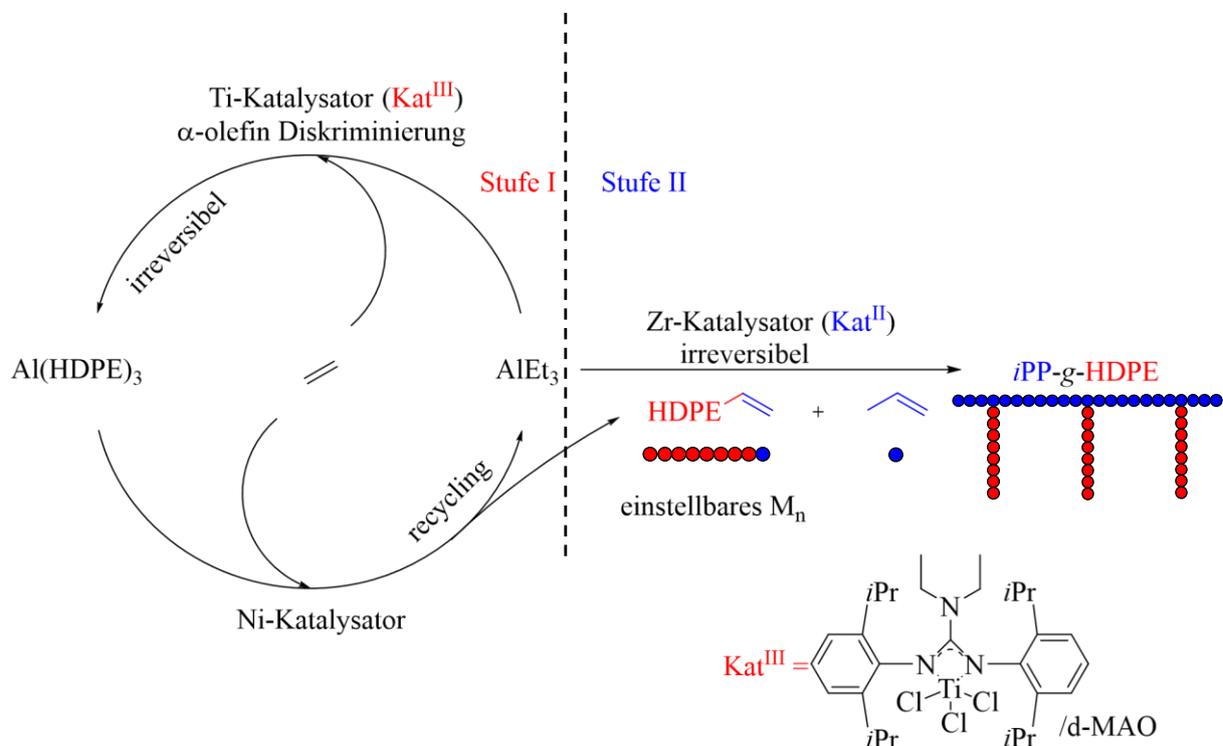


Abbildung 44: Sukzessive Eintopfsynthese von *i*PP-g-HDPE. Stufe I: Synthese von α -Olefinen mit einstellbarer Kettenlänge. Stufe II: Copolymerisation von α -Olefin-Makromonomeren und Propylen. Anforderungen an Kat^{III} : 1. Irreversible koordinative Kettentransferpolymerisation zur Vermeidung kurzketziger α -Olefine. 2. Hohe AlEt_3 -Toleranz für eine breit einstellbare Kettenlänge. 3. Toleranz gegenüber dem Ni-Katalysator um die α -Olefin Bildung und das Recycling von AlEt_3 zu ermöglichen. 4. Diskriminierung reiner α -Olefin, um die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden. Anforderungen an Kat^{II} : 1. Hohe α -Olefin Affinität für einen hohen Einbau der α -Olefin Makromonomere. 2. Die AlEt_3 -Toleranz muss im Vergleich zu Kat^{III} in einem ähnlichen Bereich liegen. 3. Irreversible KKTP, um kurzketziges *i*PP-g-HDPE in Gegenwart des Ni-Katalysators zu vermeiden und die Stereoregularität des *i*PP-Rückgrats zu erhalten.

5.4.2 Synthese und Charakterisierung von HDPE gefropften *i*PP

Zunächst wurden die Einzelreaktion Stufe I und Stufe II näher untersucht. Es wurden α -Olefin Makromonomere mit einem mittleren Molekulargewicht von $M_n = 600 \text{ g mol}^{-1}$ (α -HDPE₆₀₀, Exp 22) und $M_n = 1100 \text{ g mol}^{-1}$ (α -HDPE₁₁₀₀, Exp 23) synthetisiert. Zum Einstellen der Kettenlänge der Polymere wurde die Konzentration an AlEt₃ angepasst über die Menge an Lösungsmittel in den Autoklaven. Die Kettenlänge der Makromonomere ließ sich präzise einstellen. Die Polymere wurden mittels HT-GPC und ¹H-NMR untersucht. Die Reaktionsbedingungen und Polymerdaten sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17: Reaktionsbedingungen und Eigenschaften der Referenz α -Olefin HDPE-Makromonomere.

Exp.	c_{AlEt_3} [M]	V_{Toluol} [ml]	V_{Ethylen} [ln]	m_{Polymer} [g]	$M_n^{\text{a)}$ [g mol ⁻¹]	$M_p^{\text{a)}$ [g mol ⁻¹]	\bar{D}	α -olefin Anteil ^{b)} [%]
22	0,100	26	6,40	5,44	615	673	1,4	95
23	0,025	104	11,73	11,44	1086	1691	1,8	94

Reaktionsbedingungen: $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; $n_{\text{Kat}}^{\text{III}} = 3,0 \text{ } \mu\text{mol}$; $n_{\text{d-MAO}} = 1,5 \text{ mmol}$; $n_{\text{AlEt}_3} = 2,6 \text{ mmol}$; $p_{\text{Ethylen}} = 2,0 \text{ bara}$; $n(\text{Ni}(\text{cod})_2) = 4,0 \text{ } \mu\text{mol}$. a) Mark-Houwink Parameter: $K = 40,6$ und $\alpha = 0,725$ für lineares HDPE. b) Basierend auf den olefinischen Protonen Resonanzen des ¹H-NMR-Spektrums.

In Abbildung 47 und Abbildung 46 sind die GPC-Diagramme der Molekulargewichtverteilungen der Makromonomere dargestellt. Die Makromonomere zeigen monomodale Molekulargewichtverteilungen. α -Olefin₆₀₀ zeigt eine leichte Asymmetrie der Kurve was vermutlich durch Trocknungsverluste hervorgerufen wurde.

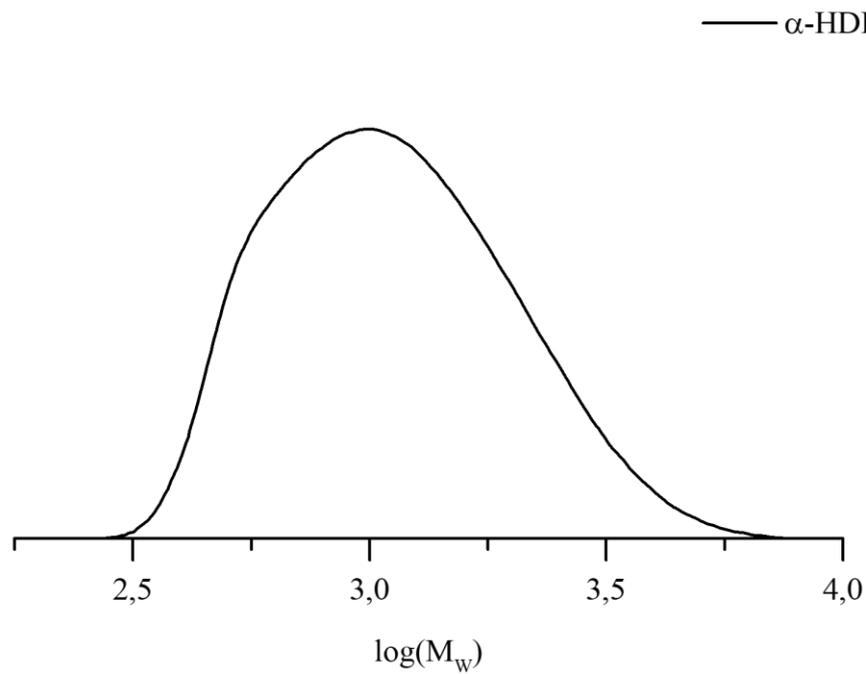


Abbildung 45: Molekulargewichtsverteilung des α -Olefin Makromonomers α -HDPE₆₀₀.

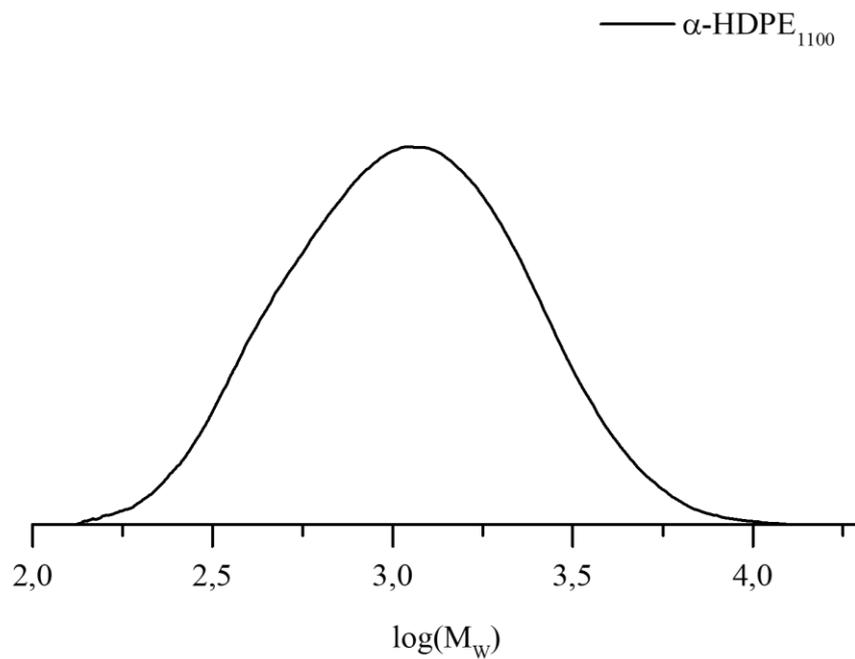


Abbildung 46: Molekulargewichtsverteilung des α -Olefin Makromonomers α -HDPE₁₁₀₀.

Durch ^1H -NMR Messungen wurde der α -Olefine Anteil bestimmt, sowie die Anwesenheit interner Olefine überprüft. Abbildung 47 und Abbildung 48 zeigt die ^1H -NMR Spektren von α -HDPE₆₀₀ und α -HDPE₁₁₀₀. Alle Resonanzen konnten den α -Olefinen eindeutig zugeordnet werden.

Für die Berechnung des α -Olefin-Anteils wurde das Protonenresonanz Integral der Methylen-Olefin-Gruppe auf 2 referenziert und die folgende Gleichung verwendet:

$$\alpha\text{-Olefin Anteil} = \left(\frac{\frac{\text{Integral (CH}_2\text{-Olefin)}}{2}}{\frac{\text{Integral (CH}_3\text{)-3}}{6} + \frac{\text{Integral (CH}_2\text{-Olefin)}}{2}} \right) \times 100$$

In den $^1\text{H-NMR}$ Spektren konnten keine internen Olefine festgestellt werden, was eine Isomerisierung der α -Olefine durch den Ni-Katalysator ausschließt.

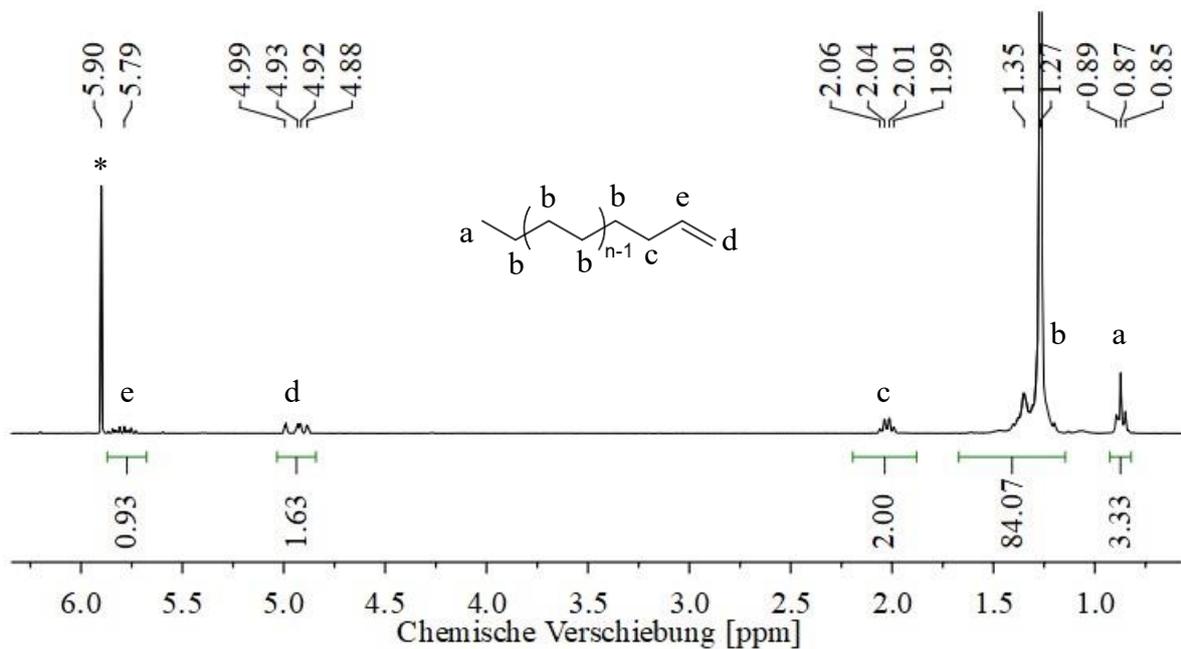


Abbildung 47: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von $\alpha\text{-HDPE}_{600}$ (Exp. 22).

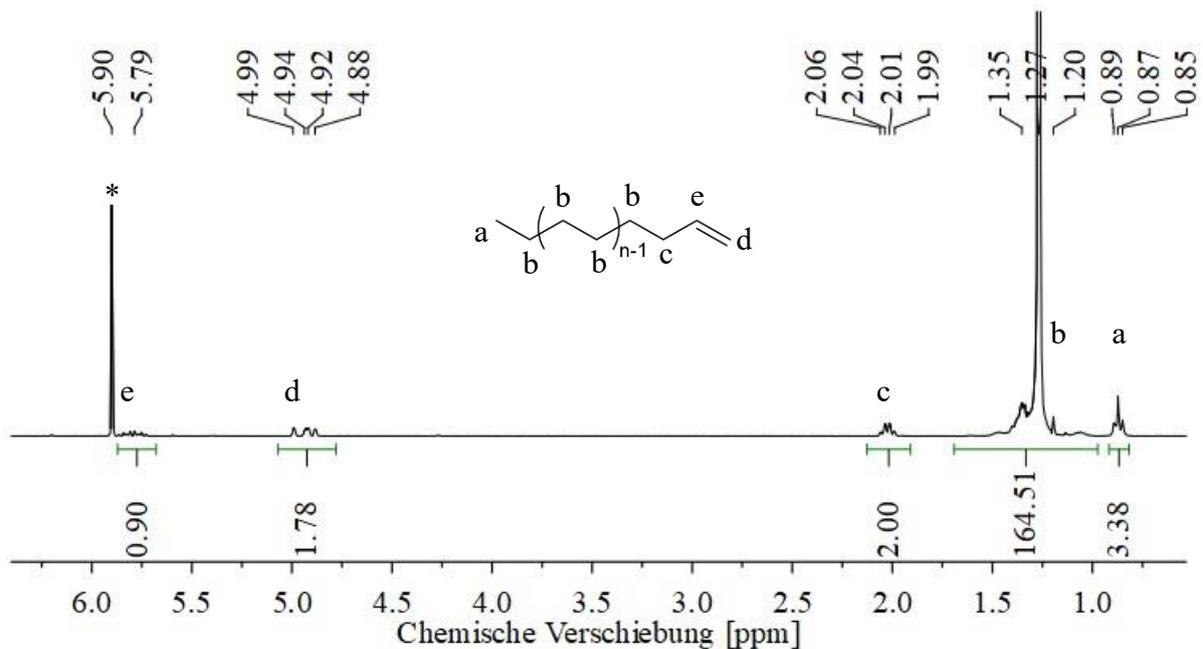


Abbildung 48: ^1H -NMR Spektrum von α -HDPE₁₁₀₀ (Exp. 23).

Es wurde ein reines *i*PP-Homopolymer (*i*PP_{III}) als Referenzpolymer hergestellt. Die Synthese wurde analog zu Stufe II durchgeführt. Zusätzlich wurde der Ni-Katalysator hinzugegeben, um mögliche Einflüsse des Ni-Katalysators auf die Polymerarchitektur ausschließen zu können. Die Reaktionsbedingungen und die Polymereigenschaften von *i*PP_{III} sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18: Reaktionsbedingungen und Eigenschaften der *i*PP_{III} Referenz.*

Exp.	C_{AlEt_3} [M]	$\text{V}_{\text{Propylen}}$ [ml]	$\text{m}_{\text{Polymer}}$ [g]	M_p [g mol ⁻¹]	M_n [g mol ⁻¹]	D
24	0,100	6,6	12,37	27140	11687	2,50

Reaktionsbedingungen: $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$; $n_{\text{Kat}}^{\text{II}} = 2,0\text{ }\mu\text{mol}$; $n_{\text{DMAB}} = 3,0\text{ }\mu\text{mol}$; $n_{\text{AlEt}_3} = 2,6\text{ mmol}$; $p_{\text{Propylen}} = 3,0\text{ bara}$; $n(\text{Ni}(\text{cod})_2) = 4,0\text{ }\mu\text{mol}$.

Abbildung 49 zeigt die Molekulargewichtsverteilung des *i*PP_{III}. *i*PP_{III} hat eine monomodale Molekulargewichtsverteilung mit einem M_n von 11687 g mol^{-1} und einer Molmassendispersität von 2,50. AlEt_3 und $\text{Ni}(\text{cod})_2$ führten zu keiner signifikanten Vergiftung des Katalysatorsystems.

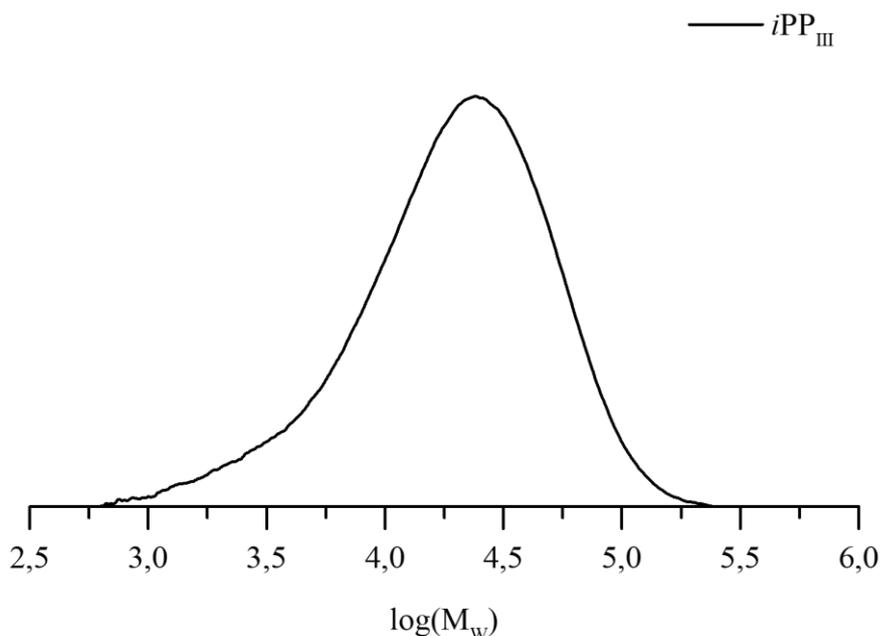


Abbildung 49: Molekulargewichtsverteilung von iPP_{III} .

iPP_{III} wurde mittels 1H - (Abbildung 50) und ^{13}C -NMR-Spektroskopie (Abbildung 51) untersucht. Die Protonenresonanzen des 1H -NMR-Spektrums konnten dem iPP_{III} eindeutig zugeordnet werden. Die Resonanzen der Methylengruppe (a), die Methylseitenketten (b) sowie die Resonanz des einen diastereotopen Methylenproton (c) sind zwischen 0,88 und 0,97 ppm zu finden. Zwischen 1,26-1,35 ppm ist die andere Duplett von Triplet Resonanz des diastereotopen Methylenprotons (d) zu finden. Die Sextett Resonanz des Methinprotons kann zwischen 1,57 und 1,68 ppm gefunden werden. Bei 4,70 und 4,78 ppm können Resonanzen der Vinylidenprotonen beobachtet werden, die vermutlich durch β -Eliminierungen durch das $Ni(cod)_2$ erzeugt werden. Durch den irreversiblen Kettentransfer im zweiten Schritt ist ein Abbruchmechanismus über β -H-Eliminierung für die Reaktion nicht schädlich. Die Integralverhältnisse der Integralbereiche zwischen Methin/Methylen/Methyl beträgt 1/1/4 und stimmt mit den Erwartungen für ein iPP überein.

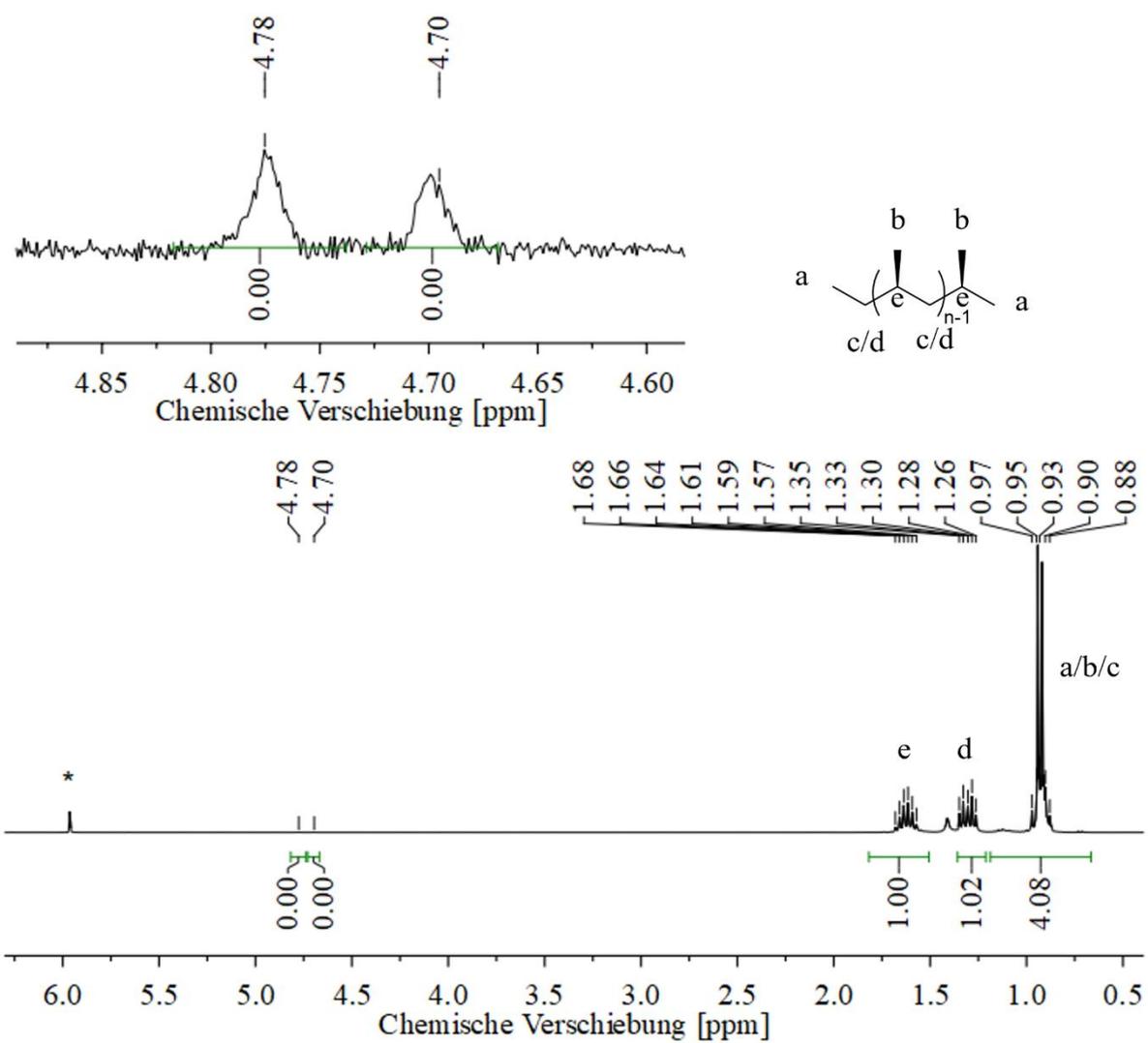


Abbildung 50: ^1H -NMR von $i\text{PP}_{\text{III}}$ (Exp. 24).

Abbildung 51 zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum von $i\text{PP}_{\text{III}}$. Die Kohlenstoffresonanzen können auch hier eindeutig zugeordnet werden. Zwischen 20,68 und 21,64 ppm sind die Resonanzen der Methylkohlenstoffe zu finden. Bei 28,63 ppm erscheinen die Resonanzen der Methinkohlenstoffe und bei 46,22 ppm kommen die Resonanzen der Methylenkohlenstoff.

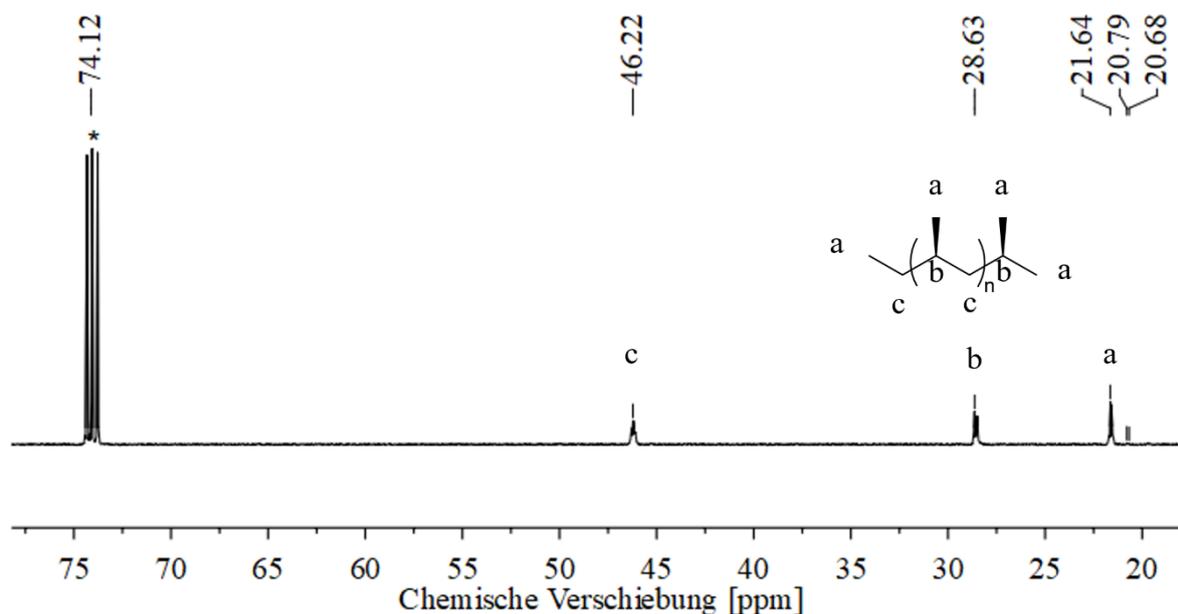


Abbildung 51: ^{13}C -NMR von $i\text{PP}_{\text{III}}$ (Exp. 24). Für die Messung wurden 10.000 Scans mit einer Relaxationsverzögerung von 7 s gewählt. Die Zuordnung der Resonanzen wurde, wie in der Literatur beschrieben, durchgeführt.⁹⁵

Sechs verschiedene *iPP-g*-HDPE Blockcopolymere wurden nach dem in Abbildung 44 dargestellten Syntheseprotokoll hergestellt. In der Makromonomersynthese (Stufe I), wurden Makromonomere analog zu α -HDPE₆₀₀ für *iPP-g*-HDPE₆₀₀ und α -HDPE₁₁₀₀ für *iPP-g*-HDPE₁₁₀₀ hergestellt. Diese Makromonomere wurden mit Propylen copolymerisiert. Die Stoffmenge der α -Olefin Makromonomere beider Kettenlängen wurde zwischen 4, 8 und 12 mmol variiert. Der Umsatz an α -HDPE wurde, durch das Quenchen der Reaktion nach einem Propylenverbrauch von 6,6 l unter 31 mol-% gehalten, wodurch ein gradueller Einbau der α -Olefin Makromonomere in Stufe II minimiert werden sollte. Die Polymere wurden mittels HT-GPC, DSC, Mikro-DSC, ¹H-NMR und ¹³C-NMR analysiert. Die Reaktionsbedingungen und Polymereigenschaften sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 19: Reaktionsbedingungen der Synthese von *iPP-g*-HDPE mit unterschiedlichen Verzweigungs-Dichten und -Längen.

Exp.	c _{AlEt₃} [M]	V _{Toluol} [ml]	V _{Ethylen} [ln]	n _{Makro.} ^{a)} [mol] 10 ⁻³	m _{Polymer} [g]	M _p ^{b)} [g mol ⁻¹]	D
25	0,100	26	2,13	4,1	14,17	24318	4,0
26	0,100	26	4,27	8,2	16,03	26259	6,4
27	0,100	26	6,40	12,4	17,26	32628	8,7
28	0,025	104	3,91	4,2	16,70	28517	4,9
29	0,025	104	7,82	8,5	20,28	30987	6,0
30	0,025	104	11,73	12,7	25,28	32040	6,0

Reaktionsbedingungen: Ethylenpolymerisation: T = 60 °C; n_{Kat}^{III} = 3,0 μmol; n_{d-MAO} = 1,5 mmol; n_{AlEt₃} = 2,6 mmol; p_{Ethylen} = 2,0 bara; n(Ni(cod)₂) = 4,0 μmol. Propylenpolymerisation: T = 50 °C; n_{Kat}^{II} = 2,0 μmol; n_{DMAB} = 3,0 μmol; p_{Propylen} = 3,0 bara; V_{Toluol} = 200 ml; c_{AlEt₃} = 0,013 M; V_{Propylen} = 6,6 ln. a) Die Berechnungen basieren auf der Menge an verbrauchten Ethylen, dem Molekulargewicht und der Menge an α -HDPE Makromonomers. b) Mark-Houwink Parameter: K = 19.0 und α = 0.725 für *iPP*.

HT-GPC gab Aufschluss über die Molekulargewichtsverteilungen des *iPP-g*-HDPE und den Umsatz der α -Olefin Makromonomere. Exemplarisch ist in Abbildung 52 die Molekulargewichtsverteilung von *iPP-g*-HDPE₆₀₀ Exp. 27 dargestellt. Für alle Proben wurde eine bimodale Molekulargewichtsverteilung beobachtet, die eine leichte Überlappung der Verteilungen zeigte. Aufgrund der Überlappung der Molekulargewichtsverteilungen wird M_p anstelle von M_n für die Charakterisierung des *iPP-g*-HDPE verwendet. Die niedermolekulare Fraktion konnte dem nicht umgesetzten α -Olefin Makromonomer Rückstand zugewiesen werden. Die hochmolekulare Fraktion stellt das entsprechende *iPP-g*-HDPE dar (vgl. Abbildung 52 und Abbildung A 2/Tabelle A 2 - Abbildung A 6/Tabelle A 7).

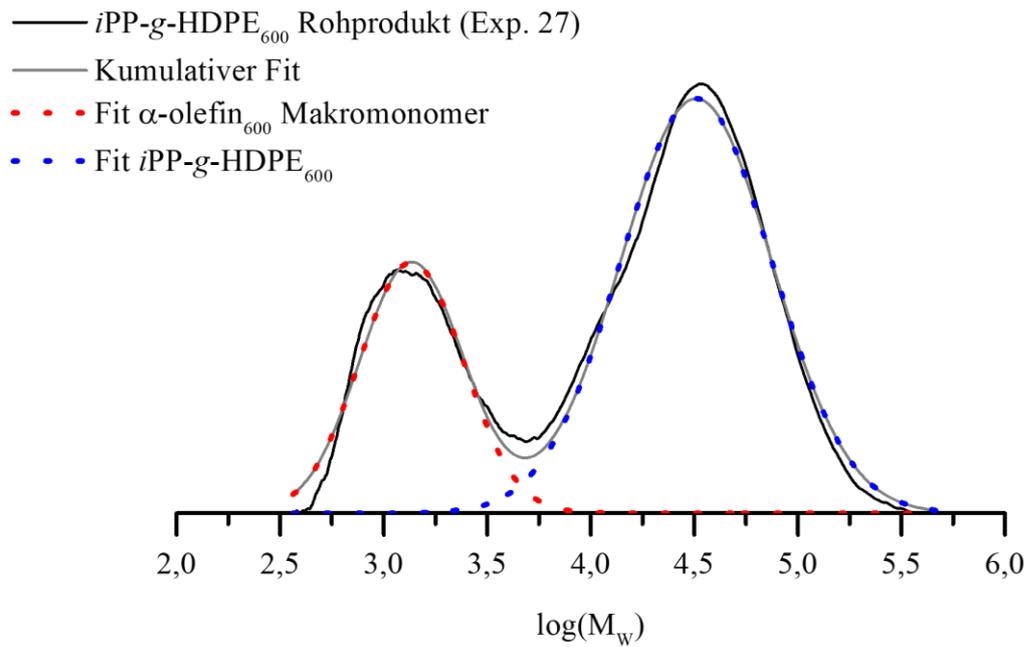


Abbildung 52: Molekulargewichtsverteilung von $iPP-g-HDPE_{600}$ (Exp. 27). (Mark-Houwink Parameter: $K = 19,0$ und $\alpha = 0,725$). Die rote Kurve stellt den Fit der Molekulargewichtsverteilung des α -HDPE Makromonomer Rückstandes, die blaue Kurve den Fit der Molekulargewichtsverteilung des $iPP-g-HDPE$, dar.

Der Umsatz und der Einbau des α -Olefin Makromonomers konnte durch Analyse der Menge des α -Olefin Makromonomer Rückstandes im Vergleich zur Menge des in Stufe I hergestellten α -Olefin Makromonomers bestimmt werden. Die Restmenge wird durch Fitten und Integrieren der Verteilungskurve der niedermolekularen Fraktion gemäß der Literatur⁶⁵ ermittelt. Die Menge des in Stufe I produzierten α -Olefins wird durch den Ethylenumsatz in Stufe I bestimmt, welcher kontinuierlich überwacht wird. Die Verzweigungsdichte kann aus der Stoffmenge des umgesetzten α -

Olefin Makromonomers berechnet werden. In

Exp.	Polymer	Ethylen- anteil ^{a)} [wt.-%]	α -Olefin Rückstand [wt.-%]	α -Olefin Umsatz [g] ([mmol])	Mp (Fit <i>i</i> PP- <i>g</i> -HDPE) ^{b)} [g mol ⁻¹]	\bar{D} (Fit <i>i</i> PP- <i>g</i> - HDPE)	Mp (Fit α - Olefin) ^{b)} [g mol ⁻¹]	n (<i>i</i> PP- <i>g</i> - HDPE) ^{c)} [mmol]	Verzweig. /Kette	Verzweig. /1000 C
25	<i>i</i> PP- <i>g</i> - HDPE ₆₀₀	18	15	2,0 (0,39)	27100	2,5	1045	0,47	0,8	0,4
26	<i>i</i> PP- <i>g</i> - HDPE ₆₀₀	30	20	2,3 (1,53)	29500	2,3	1045	0,47	3,2	1,8
27	<i>i</i> PP- <i>g</i> - HDPE ₆₀₀	39	29	2,5 (1,98)	33700	2,0	1045	0,42	4,6	2,2
28	<i>i</i> PP- <i>g</i> - HDPE ₁₁₀₀	28	27	1,9 (0,12)	27600	1,9	2626	0,46	0,3	0,1
29	<i>i</i> PP- <i>g</i> - HDPE ₁₁₀₀	44	39	1,9 (0,41)	29500	1,9	2626	0,46	0,9	0,5
30	<i>i</i> PP- <i>g</i> - HDPE ₁₁₀₀	54	48	1,9 (0,62)	30100	1,9	2626	0,45	1,4	0,7

a) Berechnet nach dem gemessenen Ethylen Verbrauch (Tabelle 19), Molekulargewicht und dem α -Olefin Anteil der α -HDPE Makromonomere (Tabelle 17). Die Masse der α -Olefin Makromonomere wurde über das verbrauchte Ethylen Volumen wie folgt berechnet: $\left(\frac{V_{\text{Ethylen}}}{V_m} \times MW_{\text{Ethylen}}\right)$.

b) Mark-Houwink Parameter: $K = 19,0$ and $\alpha = 0,725$. c) Berechnet über den Mp Fit des *i*PP-*g*-HDPE.

Tabelle 20 sind alle Daten zur Berechnung der Verzweigungsichte der unterschiedlichen *i*PP-*g*-HDPE zusammengefasst. Sowohl der M_p als auch die Verzweigungsichte werden durch eine

höhere Stoffmengen an α -Olefin Makromonomeren erhöht. Kürzere Kettenlängen der α -Olefin Makromonomere liefern *i*PP-*g*-HDPE mit einer höheren Verzweigungsdichte.

Exp.	Polymer	Ethylen-anteil ^{a)}		α -Olefin		Mp (Fit <i>iPP-g-HDPE</i>) ^{b)} [g mol ⁻¹]	D (Fit <i>iPP-g-HDPE</i>)	Mp (Fit α -Olefin) ^{b)} [g mol ⁻¹]	n (<i>iPP-g-HDPE</i>) ^{c)} [mmol]	Verzweig./Kette	Verzweig./1000 C
		[wt.-%]	Rückstand [wt.-%]	Umsatz [g] ([mmol])							
25	<i>iPP-g-HDPE</i> ₆₀₀	18	15	2,0 (0,39)	27100	2,5	1045	0,47	0,8	0,4	
26	<i>iPP-g-HDPE</i> ₆₀₀	30	20	2,3 (1,53)	29500	2,3	1045	0,47	3,2	1,8	
27	<i>iPP-g-HDPE</i> ₆₀₀	39	29	2,5 (1,98)	33700	2,0	1045	0,42	4,6	2,2	
28	<i>iPP-g-HDPE</i> ₁₁₀₀	28	27	1,9 (0,12)	27600	1,9	2626	0,46	0,3	0,1	
29	<i>iPP-g-HDPE</i> ₁₁₀₀	44	39	1,9 (0,41)	29500	1,9	2626	0,46	0,9	0,5	
30	<i>iPP-g-HDPE</i> ₁₁₀₀	54	48	1,9 (0,62)	30100	1,9	2626	0,45	1,4	0,7	

a) Berechnet nach dem gemessenen Ethylen Verbrauch (Tabelle 19), Molekulargewicht und dem α -Olefin Anteil der α -HDPE Makromonomere (Tabelle 17). Die Masse der α -Olefin Makromonomere wurde über das verbrauchte Ethylen Volumen wie folgt berechnet: $\left(\frac{V_{\text{Ethylen}}}{V_m} \times M_{\text{w,Ethylen}}\right)$.

b) Mark-Houwink Parameter: $K = 19,0$ and $\alpha = 0,725$. c) Berechnet über den Mp Fit des *iPP-g-HDPE*.

Tabelle 20: Daten für die Berechnung der Verzweigungsichte von *iPP-g-HDPE* unterschiedlicher Verzweigungsichten und -längen.

Vom Rohprodukt des *iPP-g-HDPE*₆₀₀ (Exp. 27) und *iPP-g-HDPE*₁₁₀₀ (Exp. 30) wurden exemplarisch ¹H-NMR-Spektren gemessen. Die ¹H-NMR-Spektren sind in Abbildung 53 und Abbildung 54 dargestellt. Alle Resonanzen konnten den Protonen des *iPP-g-HDPE* zugeordnet werden. Zwischen 0,86 und 1,27 ppm sind die Protonenresonanzen der Methylen­gruppen (a), der Methyl­seitenkettengruppen (a) der HDPE-Verzweigung und der Methyl Verzweigungen des *iPP* (b), sowie die Methylenprotonenresonanz eines diastereotopen Protons des *iPP*-Rückgrats (c) zu finden. Zwischen 1,20 und 1,27 ppm überlagern die Protonenresonanzen der Methylen Protonen des HDPE (e) und das andere Proton der diastereotopen Methylenprotonen des *iPP*-Rückgrats (d). Zwischen 1,49 und 1,62 ppm ist die Sextettresonanz der Methinprotonen des *iPP*-Rückgrats zu finden. Zwischen 2,00 und 2,06 ppm (olefinständige Protonen) und 4,88-4,99 ppm sind die Signale des nicht umgesetzten Olefin-Rückstandes zu finden.

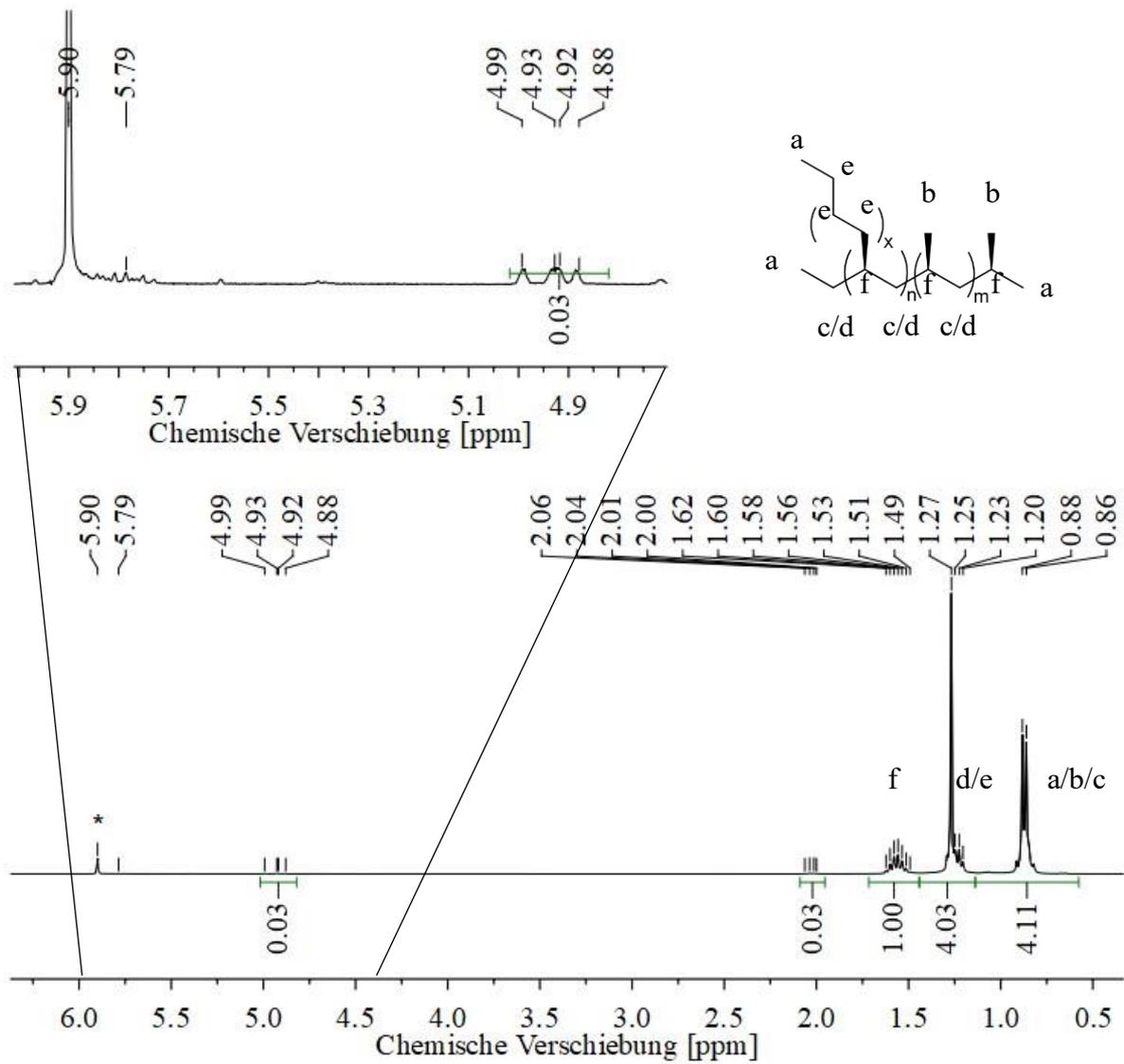


Abbildung 53: $^1\text{H-NMR}$ von *iPP-g-HDPE*₆₀₀ Rohprodukt (Exp. 27).

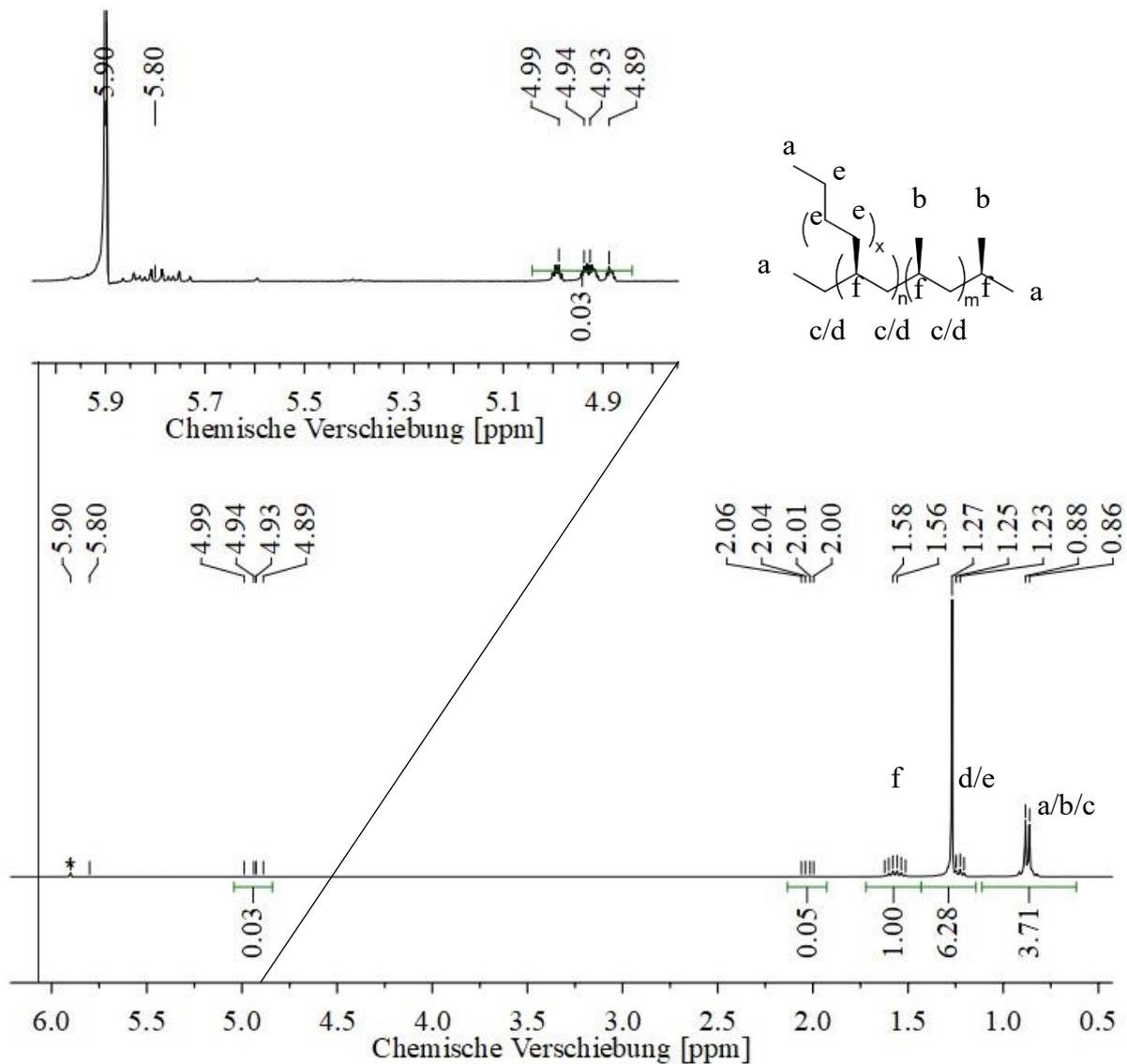


Abbildung 54: $^1\text{H-NMR}$ von *iPP-g-HDPE*₁₁₀₀ Rohprodukt (Exp. 30).

Abbildung 55 zeigt des $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum von *iPP-g-HDPE*₆₀₀ (Exp. 27). Alle Kohlenstoffresonanzen konnten dem *iPP-g-HDPE*₆₀₀ eindeutig zugeordnet werden. Bei 21,68 ppm ist die Kohlenstoffresonanz der Methylengruppen der Seitenketten, sowie des Rückgrats zu finden (a). Bei 28,48 ppm treten die Resonanzen der Methin Kohlenstoffe des Polymerrückgrats (b) auf. Die Resonanzen der Methylen Kohlenstoffe der Ethylen Wiederholeinheit sind bei 29,71 ppm zu finden. Die Resonanz bei 46,30 ppm beschreibt die Methylenkohlenstoffatome des *iPP*-Rückgrats. Zur Bestimmung der Taktizität des *iPP*-Rückgrats wurde eine Pentaden-Analyse nach der Literatur durchgeführt⁹⁵. Die Taktizität wurde auf 93 % mmmm-Pentaden bestimmt.

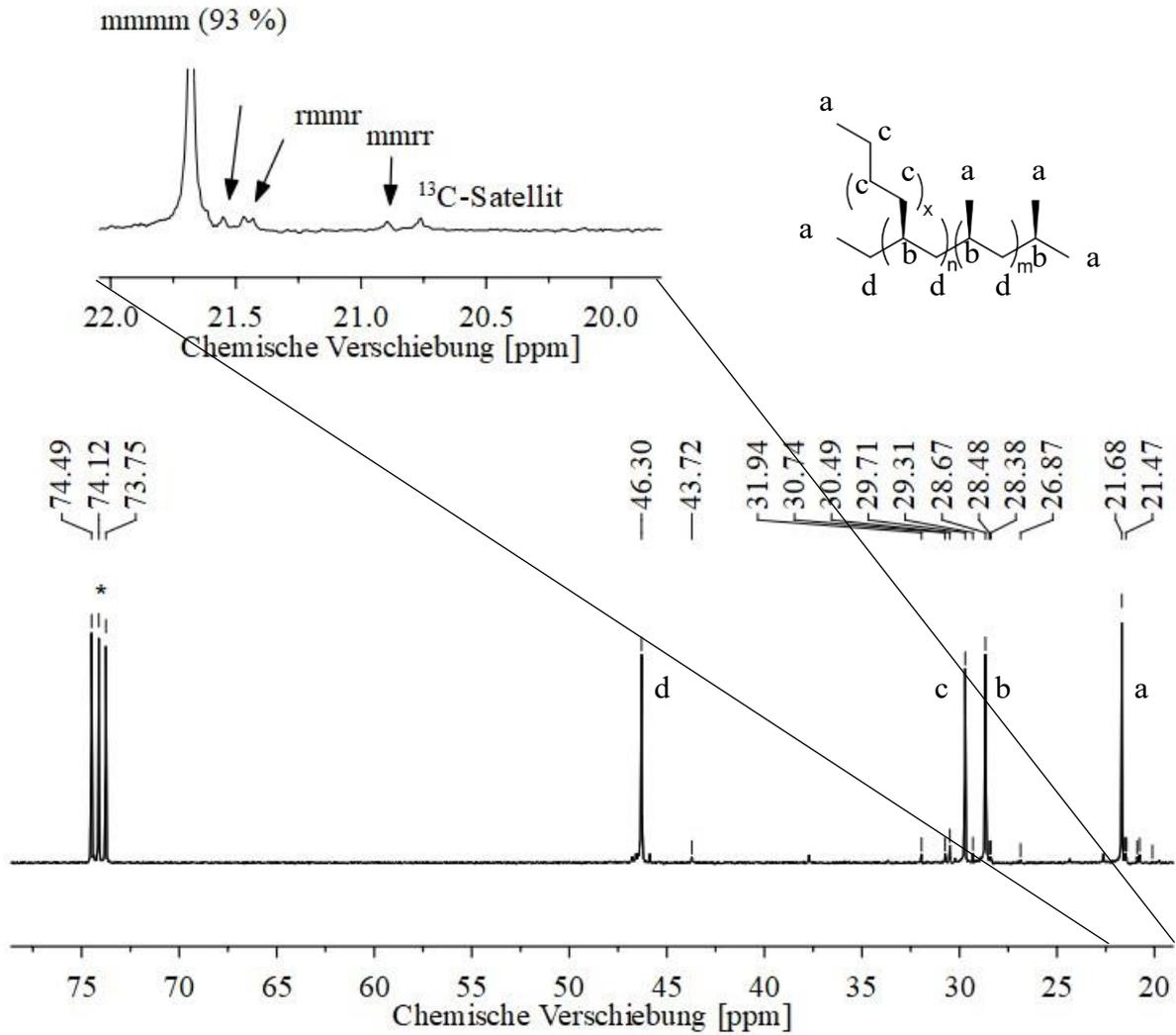


Abbildung 55: ^{13}C -NMR von *i*PP-g-HDPE₆₀₀ (Exp. 27). Für die Messung wurden 10.000 Scans mit einer Relaxationsverzögerung von 7 s gewählt. Die Zuordnung der Resonanzen wurde, wie in der Literatur beschrieben, durchgeführt.⁹⁵

Die Schmelz- und Kristallisationstemperaturen von *i*PP-g-HDPE wurden durch DSC-Messungen bestimmt. In Tabelle 21 sind die Schmelz- und Kristallisationstemperaturen der unterschiedlichen *i*PP-g-HDPE im Vergleich zu *i*PP_{III} und den α -Olefin Makromonomeren dargestellt.

Tabelle 21: Schmelz und Kristallisationseigenschaften von iPP_{III} , $HDPE_{600}$, $HDPE_{1100}$, sowie $iPP-g-HDPE_{600}$ und $iPP-g-HDPE_{1100}$ unterschiedlicher Verzweigungsdichten.

Exp.	Polymer	Verzw. /Kette	T_m^{PE} [°C]	T_m^{PE} [°C]	T_m^{iPP} [°C]	T_c^{iPP} [°C]	T_c^{iPP} [°C]
24	iPP_{III} (Referenz)	-	-	-	139,5	-	105,5
25	$iPP-g-HDPE_{600}$	0,8	-	-	128,5	-	93,1
26	$iPP-g-HDPE_{600}$	3,2	-	-	121,4	-	88,0
27	$iPP-g-HDPE_{600}$	4,6	-	109,6	117,8	97,9	87,8
28	$iPP-g-HDPE_{1100}$	0,3	-	118,2	131,3	106,7	105,0
29	$iPP-g-HDPE_{1100}$	0,9	107,4	118,8	126,2	109,1	103,5
30	$iPP-g-HDPE_{1100}$	1,4	107,7	119,7	124,9	109,8	98,0
22	$HDPE_{600}$ (Makrom.)	-	92,3	100,6	-	91,8	-
23	$HDPE_{1100}$ (Makrom.)	-	104,5	115,7	-	106,7	-

In Abbildung 56 - Abbildung 59 sind die DSC-Spektren von $iPP-g-HDPE_{600}$ und $iPP-g-HDPE_{1100}$ unterschiedlicher Verzweigungsdichten im Vergleich zu iPP_{III} und dem α -Olefin Makromonomere dargestellt. Die Zuordnung des Schmelz- und Kristallisationspeaks des α -Olefin Makromonomer Rückstandes erfolgt anhand von Referenzproben der reinen Makromonomere. Das α - $HDPE_{600}$ hat eine Schmelztemperatur von 100,8 °C und eine Kristallisationstemperatur von 91,8 °C. Das α - $HDPE_{1100}$ hat eine deutlich höhere Schmelz- und Kristallisationstemperatur (115,7/106,7 °C). $iPP-g-HDPE$ weist im Vergleich zu reinem iPP_{III} , selbst bei niedrigen Verzweigungsdichten eine geringere Schmelz- und Kristallisationstemperatur auf. Die Schmelz- und Kristallisationstemperatur des $iPP-g-HDPE$ sinkt mit zunehmender Verzweigungsdichte sowohl für die kürzeren als auch für die längeren Verzweigungen. Der Einfluss der Kettenlänge auf die Schmelz- und Kristallisationstemperatur wird durch den Vergleich von $iPP-g-HDPE_{600}$ und $iPP-g-HDPE_{1100}$ ähnlicher Verzweigungsdichte analysiert (Exp. 25 und 29). Der Einbau längerer Makromonomere führt analog zu den kurzen Makromeren zu einer Abnahme der Schmelztemperatur. Insgesamt liegt die Kristallisationstemperatur $iPP-g-HDPE_{600}$ mehr als 10 °C unter der von $iPP-g-HDPE_{1100}$. Der Vergleich der Schmelz- und Kristallisationstemperaturen in Abhängigkeit der Verzweigungsdichte und -länge ist in Tabelle 21 noch einmal tabellarisch dargestellt.

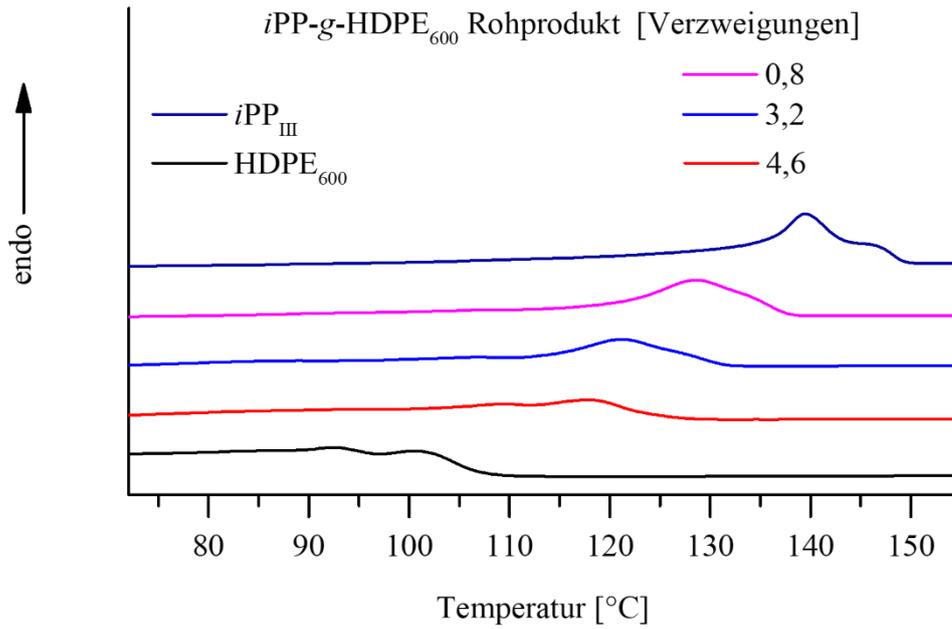


Abbildung 56: DSC-Schmelzkurve von iPP_{III} , $HDPE_{600}$ und $iPP-g-HDPE_{600}$ unterschiedlicher Verzweigungsdichten.

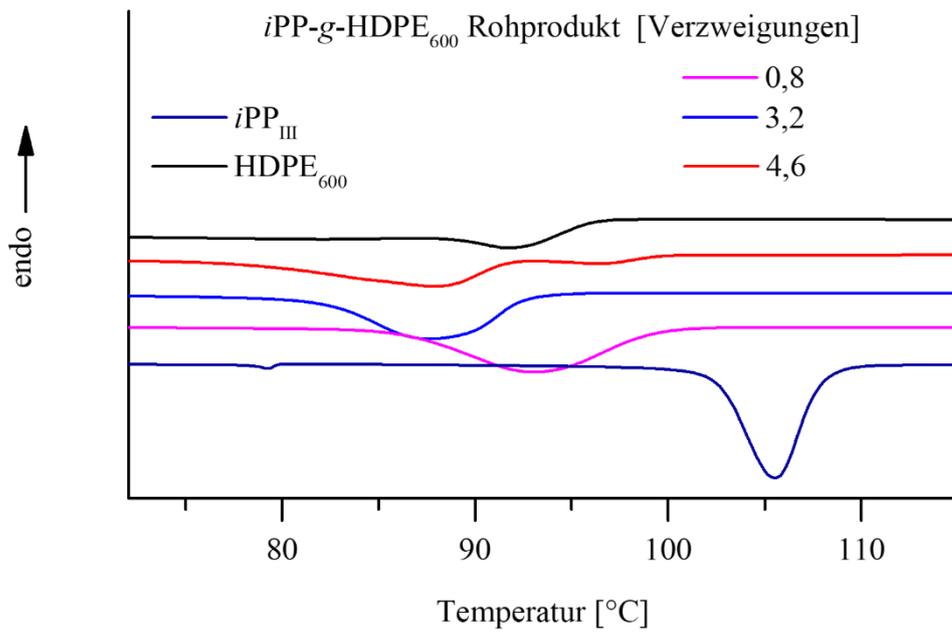


Abbildung 57: DSC-Kristallisationskurven von iPP_{III} , $HDPE_{600}$ und $iPP-g-HDPE_{600}$ unterschiedlicher Verzweigungsdichten.

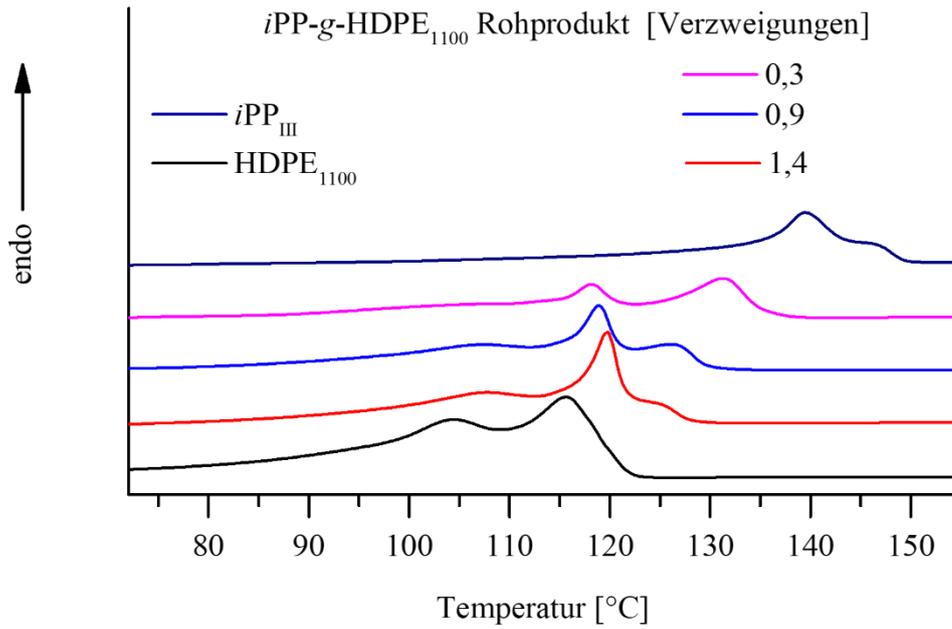


Abbildung 58: DSC-Schmelzkurve von iPP_{III} , $HDPE_{1100}$ und $iPP-g-HDPE_{1100}$ unterschiedlicher Verzweigungsdichten.

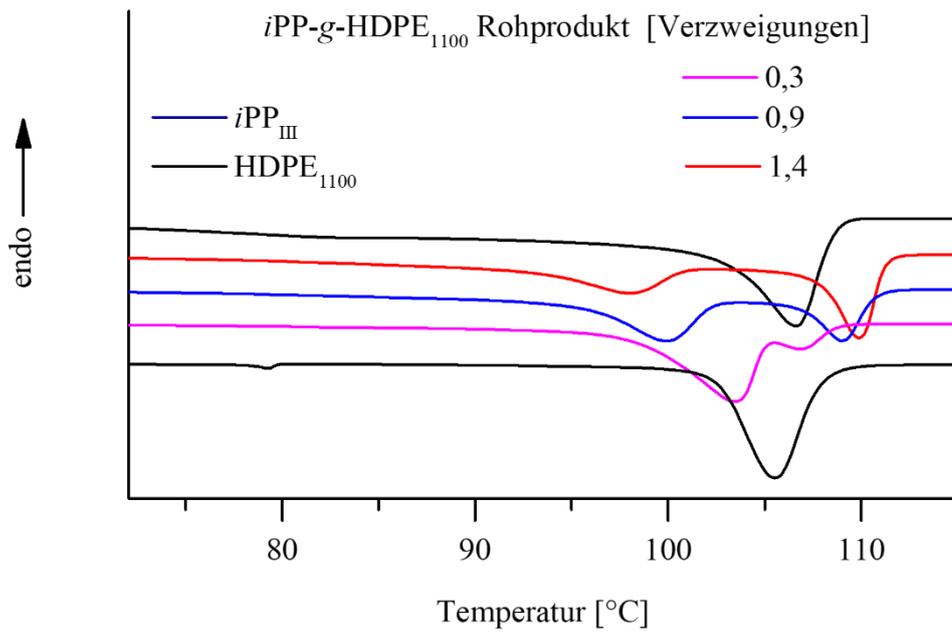


Abbildung 59: DSC-Kristallisationskurve von iPP_{III} , $HDPE_{1100}$ und $iPP-g-HDPE_{1100}$ unterschiedlicher Verzweigungsdichten.

Das *iPP-g-HDPE*₆₀₀ (Exp. 27) wurde näher untersucht, um die verzweigte Polymerarchitektur und die Berechnung der Verzweigungsdichte zu überprüfen. Die HT-GPC des Rohproduktes *iPP-g-HDPE*₆₀₀ zeigt eine bimodale Molekulargewichtsverteilung (Abbildung 62). Die niedermolekulare Fraktion stellt nicht umgesetzte α -Olefin Makromonomere dar, während die Verteilung der hochmolekularen Fraktion dem *iPP-g-HDPE*₆₀₀ Copolymer zugeordnet wurde. Um eine eindeutige Analyse des reinen *iPP-g-HDPE*₆₀₀ zu ermöglichen ist die Extraktion des α -Olefin Makromonomer Rückstandes notwendig. Die niedermolekularen Fraktionen des Makromonomers konnten durch Waschen mit siedendem Hexan entfernt werden. Das Polymer wurde zur weiteren Aufreinigung umkristallisiert. Die Polymermischung wurde durch Mikro-DSC charakterisiert, um die Kristallisationspunkte der Polymerfraktionen in Toluol exakt bestimmen zu können. Abbildung 60 zeigt die Kristallisationskurve der Mikro-DSC von *iPP-g-HDPE*₆₀₀ in Toluol. Es konnten zwei Kristallisationspeaks identifiziert werden. Der schmale Peak bei 44,3 °C entspricht dem α -Olefin. *iPP-g-HDPE*₆₀₀ erreicht sein Kristallisationsmaximum bei 25,0 °C. Die eindeutig getrennten Kristallisationspeaks ermöglichten eine Aufreinigung des *iPP-g-HDPE*₆₀₀ Rohprodukts durch Umkristallisation in Toluol.

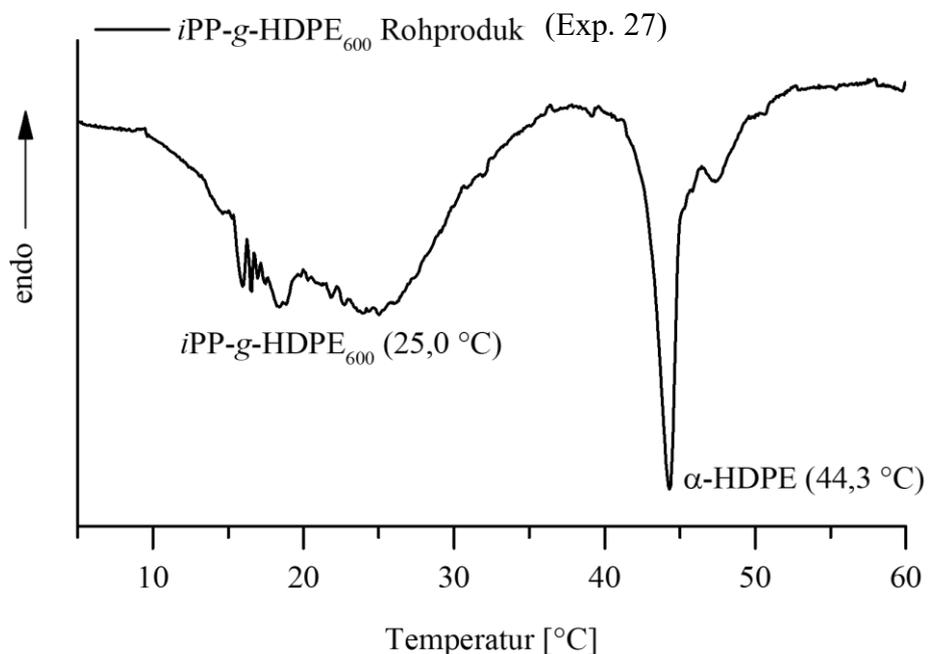


Abbildung 60: Mikro-DSC Abkühlkurve von *iPP-g-HDPE*₆₀₀ (Exp. 27) in Toluol.

Durch das Waschen und Umkristallisieren des *iPP-g-HDPE*₆₀₀ Rohprodukts, konnte der Anteil des nicht umgesetzten α -Olefin-Makromonomers von 29 auf 2 Gew.-% reduziert werden. Abbildung 62a zeigt die HT-GPC von *iPP-g-HDPE*₆₀₀ vor und nach der Aufreinigung. Die Menge des α -Olefin Makromonomer Rückstandes konnte durch Fitten der Verteilung der

niedermolekularen Fraktion und durch Integration der Fit-Kurve bestimmt werden (Abbildung A 7/Tabelle A 8). Nach der Extraktion verschiebt sich das Molekulargewicht von *i*PP-g-HDPE₆₀₀ leicht zu höheren Werten, was auf eine geringfügige Extraktion der niedermolekularen *i*PP-g-HDPE₆₀₀ Fraktion hinweist. Das gereinigte *i*PP-g-HDPE₆₀₀ wurde dann mittels ¹H- und ¹³C-NMR Spektroskopie untersucht. Das ¹H-NMR-Spektrum ist in Abbildung 61 dargestellt. Die Signale konnten analog zu Abbildung 53 zugeordnet werden.

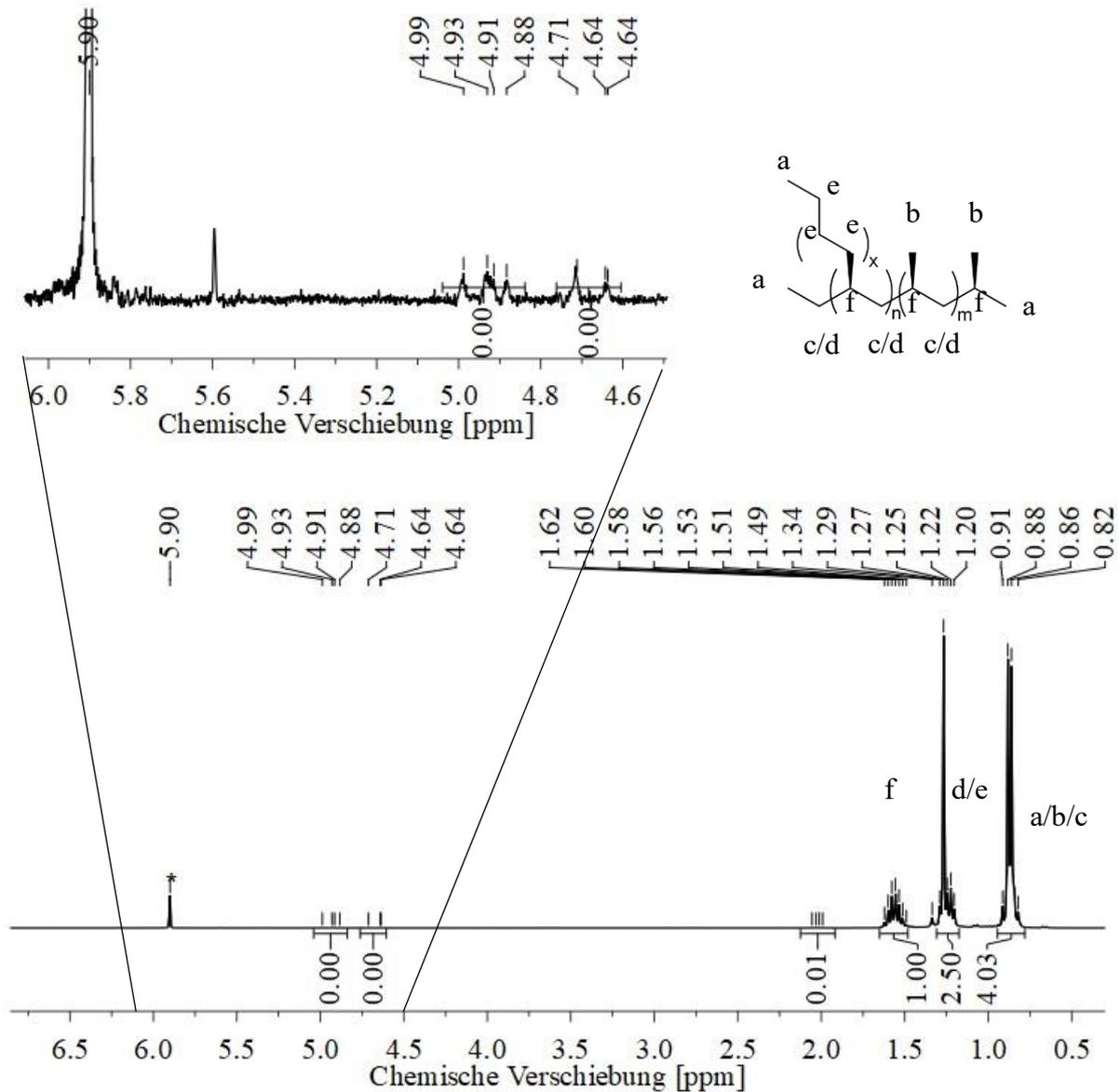


Abbildung 61: ¹H-NMR von *i*PP-g-HDPE₆₀₀ aufgereinigt (Exp. 27).

Werden die Integrale der Polyethylen- und Polypropylen Resonanzen verglichen, so lässt sich das Verhältnis zwischen der *i*PP- und HDPE-Wiederholungseinheiten bestimmen. Der HDPE-Anteil wird durch dieses Verhältnis auf 20 Gew.-% bestimmt. Der Anteil der HDPE-Verzweigungen beträgt 18 Gew.-%, wenn die 2 Gew.-% des nicht eingebauten α -HDPE

Makromonomer Rückstandes berücksichtigt werden (Abbildung 62b). Daraus ergibt sich eine Verzweigungsdichte von 5,8 Verzweigungen/Kette und stimmt gut mit den durch HT-GPC ermittelten 4,6 Verzweigungen/Kette überein. Die Berechnungen können in Tabelle 22 nachvollzogen werden.

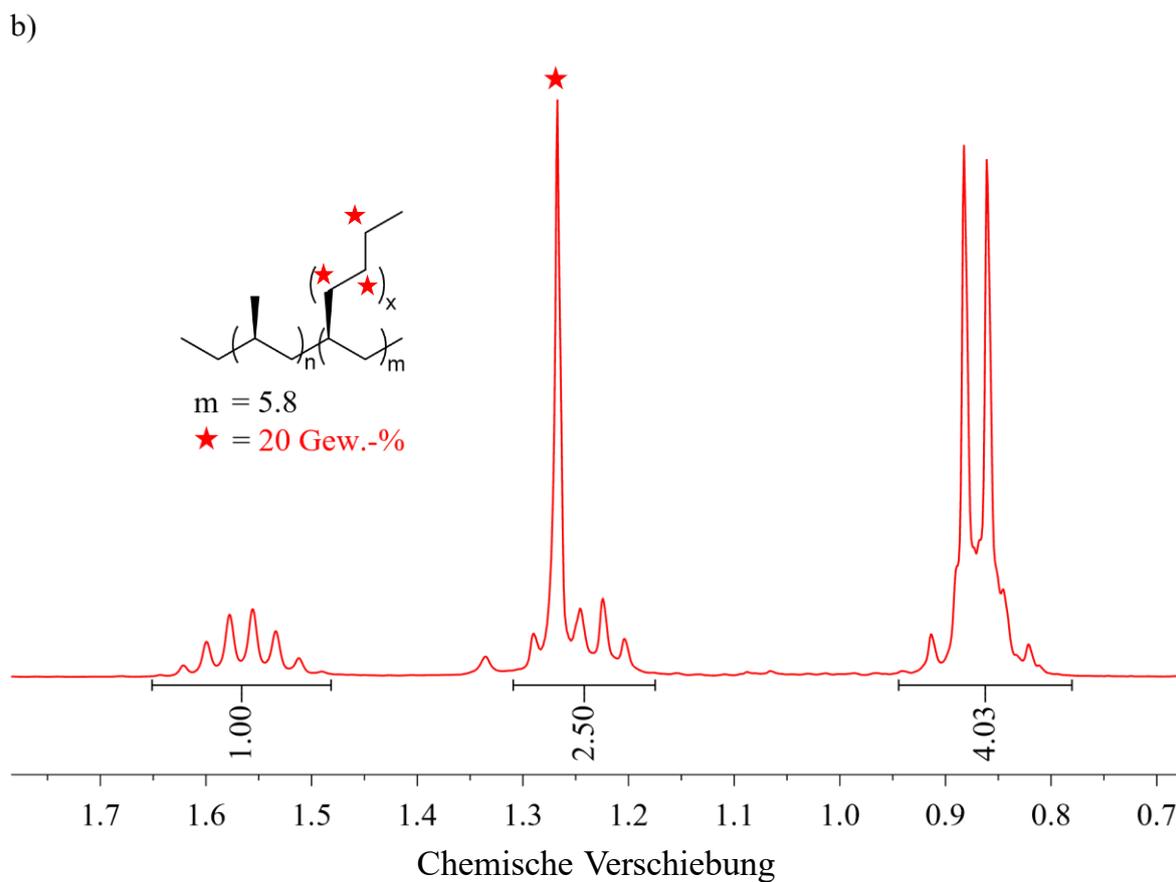
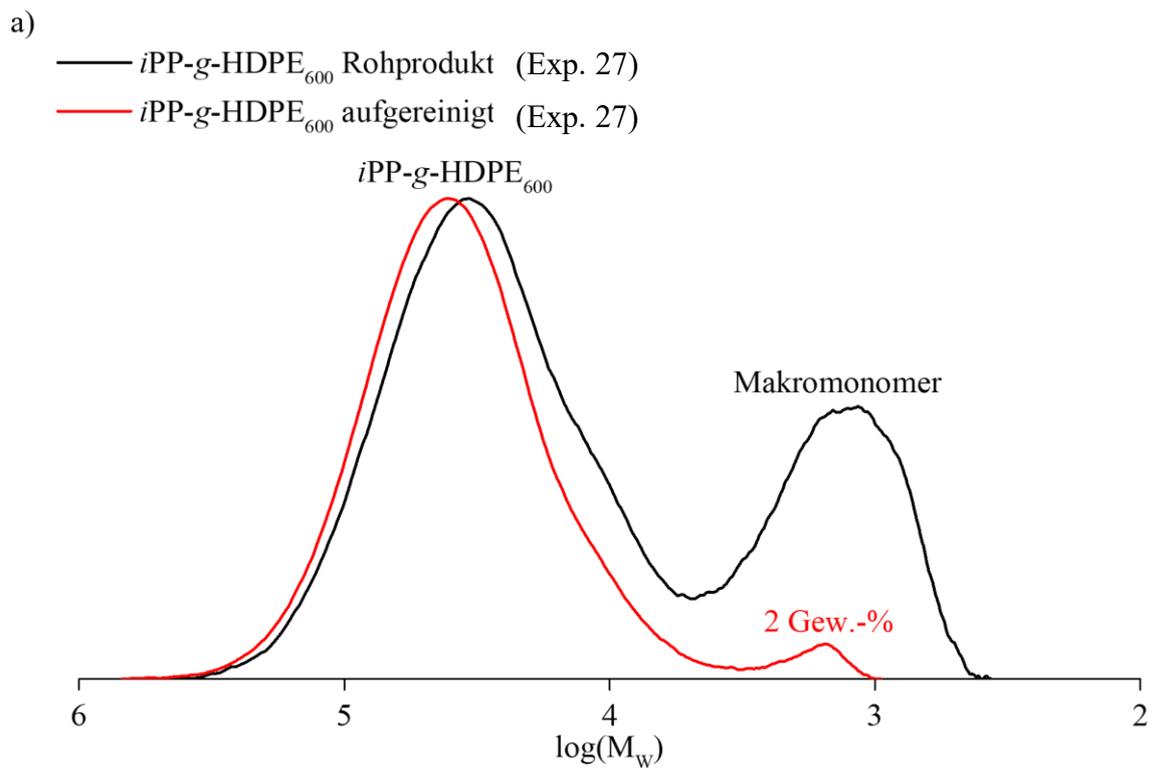


Abbildung 62: Nachweis der Bildung von *iPP-g-HDPE* (Exp. 27). a) HT-GPC von *iPP-g-HDPE*₆₀₀ vor (schwarz) und nach der Aufreinigung (rot). b) ¹H-NMR-Spektrum des aufgereinigten *iPP-g-HDPE*₆₀₀.

Tabelle 22: Berechnung der Verzweigungsdichte von *iPP-g-HDPE*₆₀₀ durch die Kombination der Informationen aus dem Protonenresonanzintegral des ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 61) und der Molekulargewichtsverteilung (Abbildung A 7).

¹H-NMR-Daten		
	Ethylen	Propylen
Integral	1,5 (CH ₂)	1,0 (CH)
Stoffmengenverhältnis	0,375	1,000
Molekulargewicht der Wiederholeinheit [g mol ⁻¹]	28	42
Massenanteil [Gew.-%]	20	80
HT-GPC-Daten		
	α-Olefin	<i>iPP-g-HDPE</i> ₆₀₀
Massenanteil [Gew.-%]	2	98
M _P (K 19,0, α = 0,725) [g mol ⁻¹]	1045	33700
Verzweigungen/Kette		
Ethylen Anteil in <i>iPP-g-HDPE</i> ₆₀₀ [g mol ⁻¹]	$\frac{(20 \text{ Gew.}\% - 2 \text{ Gew.}\%)}{100} * 33700 \text{ g mol}^{-1} = 6066 \text{ g mol}^{-1}$	
Verzweigungen/Kette	$\frac{6066 \text{ g mol}^{-1}}{1045 \text{ g mol}^{-1}} = 5,8 \text{ Verzweigungen/Kette}$	

5.5 Phasenvermittlung von HDPE/*i*PP Blends mit HDPE gepfropften *i*PP

5.5.1 Mechanische Analyse des Einflusses des HDPE gepfropften *i*PP auf durch HDPE verunreinigtes *i*PP

Für die Kompatibilitätsstudie wurden die Rohprodukte des *i*PP-*g*-HDPE verwendet. Die Zugstäbe wurden mit einem Mikro Compounder hergestellt, der mit einer Spritzgießeinheit gekoppelt ist. Die mechanischen Eigenschaften der Zugstäbe wurden durch Spannungs-Dehnungs-Messungen geprüft. Es wurden Proben des bereits beschriebenen HDPE_{II}/*i*PP_{II} 30/70 Blends (Tabelle 14) mit 5 Gew.-% *i*PP-*g*-HDPE₆₀₀ und *i*PP-*g*-HDPE₁₁₀₀ unterschiedlicher Verzweigungsdichte hergestellt und mit reinem *i*PP_{II} und dem unkompatibilisierten Blend verglichen. Anschließend wird der effizienteste Phasenvermittler mit den kommerziellen Phasenvermittler INTUNE und INFUSE verglichen. Die Ergebnisse der Zugprüfungen sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

Tabelle 23: HDPE_{II}/*i*PP_{II} 30/70 unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit 5 Gew.-% unterschiedlicher *i*PP-*g*-HDPE, sowie INTUNE™ und INFUSE™. Für die technischen Daten von HDPE_{II}, *i*PP_{II} und HDPE_{II}/*i*PP_{II} 30/70 siehe Tabelle 14.

Exp.	Phasenvermittler	Verzw. /Kette	Modul [MPa]	Zugspannung	Dehnung ^{b)} [%]
				^{a)} [MPa]	
52	<i>i</i> PP- <i>g</i> -HDPE ₆₀₀	0,8	1086 (90)	34,3 (0,2)	339 (140)
53	<i>i</i> PP- <i>g</i> -HDPE ₆₀₀	3,2	1156 (18)	33,8 (0,1)	350 (117)
54	<i>i</i> PP- <i>g</i> -HDPE ₆₀₀	4,6	1138 (18)	33,7 (0,2)	422 (3)
55	<i>i</i> PP- <i>g</i> -HDPE ₁₁₀₀	0,3	1318 (44)	35,7 (0,2)	136 (9)
56	<i>i</i> PP- <i>g</i> -HDPE ₁₁₀₀	0,9	1252 (19)	35,2 (0,3)	131 (14)
57	<i>i</i> PP- <i>g</i> -HDPE ₁₁₀₀	1,4	1144 (68)	35,3 (0,3)	193 (57)
-	INTUNE™		1269 (29)	35,4 (0,1)	259 (109)
-	INFUSE™		1206 (21)	33,8 (0,2)	179 (32)

Alle Werte sind als Mittelwert der je sechs gemessenen Probenkörper angegeben. Die zugehörige Standardabweichung kann den Werten in den Klammern entnommen werden. a) die Zugspannung entspricht dem Wert der Maximalen Zugspannung. b) Die Dehnung entspricht dem Wert der Dehnung, ab welchem ein Materialversagen (Abweichung zum Verlauf der reinen *i*PP_{II} Probe. Für HDPE_{II} und *i*PP_{II} Abfall der Spannung auf null) auftritt.

Abbildung 63 zeigt die maximale Dehnung der Proben mit 5 Gew.-% *i*PP-*g*-HDPE (Abbildung A 21 - Abbildung A 26) im Vergleich zu reinem *i*PP_{II} (Abbildung A 9) und dem unkompatibilisierten Blend (Abbildung A 16). Es ist ein Rückgang der Dehnung von 458 % auf 121 % durch die Mischung von *i*PP_{II} mit 30 Gew.-% HDPE_{II} zu beobachten. Durch die Zugabe von 5 Gew.-% *i*PP-*g*-HDPE₆₀₀ zum Blend tritt eine Zunahme der mittleren Dehnung in jeder Probe auf. Die höchste Dehnung und der geringste Fehler kann mit dem *i*PP-*g*-HDPE₆₀₀ mit einer Verzweigungsdichte von 4,6 Verzweigungen/Kette erreicht werden (Tabelle 19, Exp. 27). Die Zugabe von *i*PP-*g*-HDPE₁₁₀₀ zum Blend führte zu marginalen Änderungen der

Dehnung. Im Vergleich von iPP - g -HDPE₆₀₀ und iPP - g -HDPE₁₁₀₀ mit ähnlichen Verzweigungsdichten (Tabelle 19, Exp. 25 und 29) zeigte sich, dass kürzere Verzweigungen einen stärkeren Einfluss auf die Dehnungszunahme als längere Verzweigungen hatten.

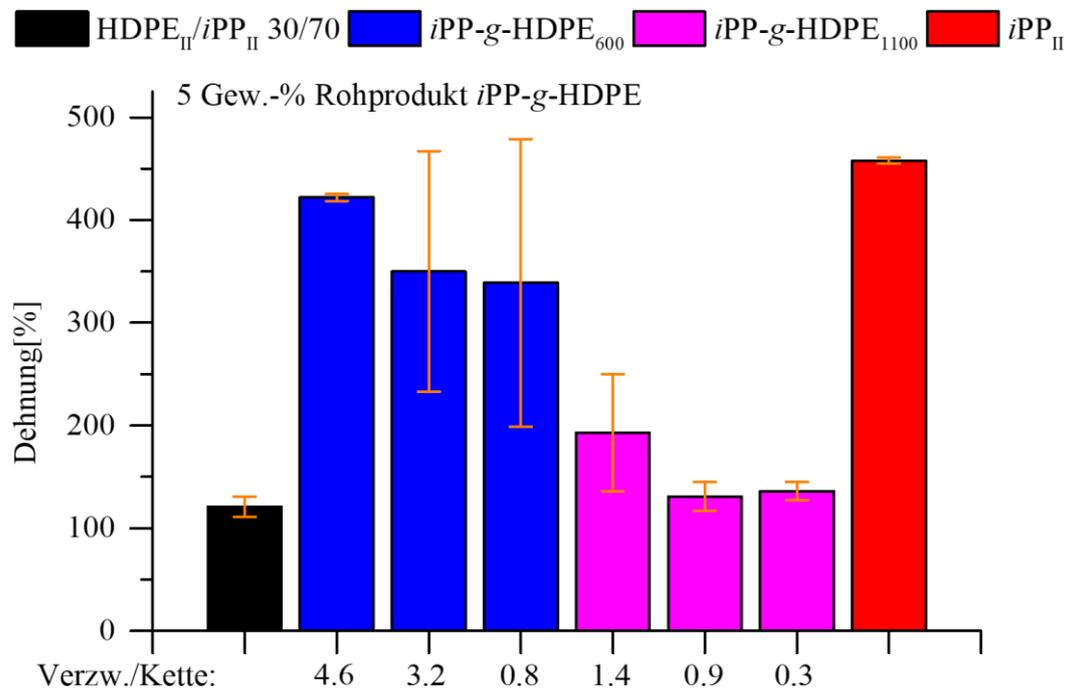


Abbildung 63: Histogramm der Dehnung von iPP _{II}, des HDPE_{II}/ iPP _{II} 30/70 Blends unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit 5 Gew.-% iPP - g -HDPE₆₀₀ und iPP - g -HDPE₁₁₀₀ unterschiedlicher Verzweigungsdichte. Mehr Details sind in Tabelle 23 zu finden.

Um die allgemeine Effizienz des besten iPP - g -HDPE Phasenvermittlers einordnen zu können wurde ein Vergleich mit kommerziell erhältlichen Phasenvermittlern durchgeführt, nämlich mit INFUSE^{TM,101}, einem E-*b*-(Ethylen-*co*-Propylen) Multiblockcopolymer (OCB), welches durch „Chain Shuttling“-Polymerisation hergestellt wird und mit INTUNE^{TM,102}, einem iPP -*b*-(P-*co*-E) Diblockcopolymer. In Abbildung 64 sind die Spannungs-Dehnungs-Diagramme des reinen iPP _{II}, des reinen HDPE_{II}/ iPP _{II} 30/70 Blends und des mit 5 Gew.-% INTUNETM (Abbildung A 27), INFUSETM (Abbildung A 28) und rohem iPP - g -HDPE₆₀₀ (Abbildung A 23, Exp. 27) kompatibelisierten Blends dargestellt. Alle drei Phasenvermittler zeigen eine Erhöhung der Dehnung im Vergleich zum reinen Blend, aber die Effizienz ist sehr unterschiedlich. Nur iPP - g -HDPE₆₀₀ kann unter diesen Bedingungen die mechanischen Eigenschaften von reinem iPP zuverlässig wiederherstellen.

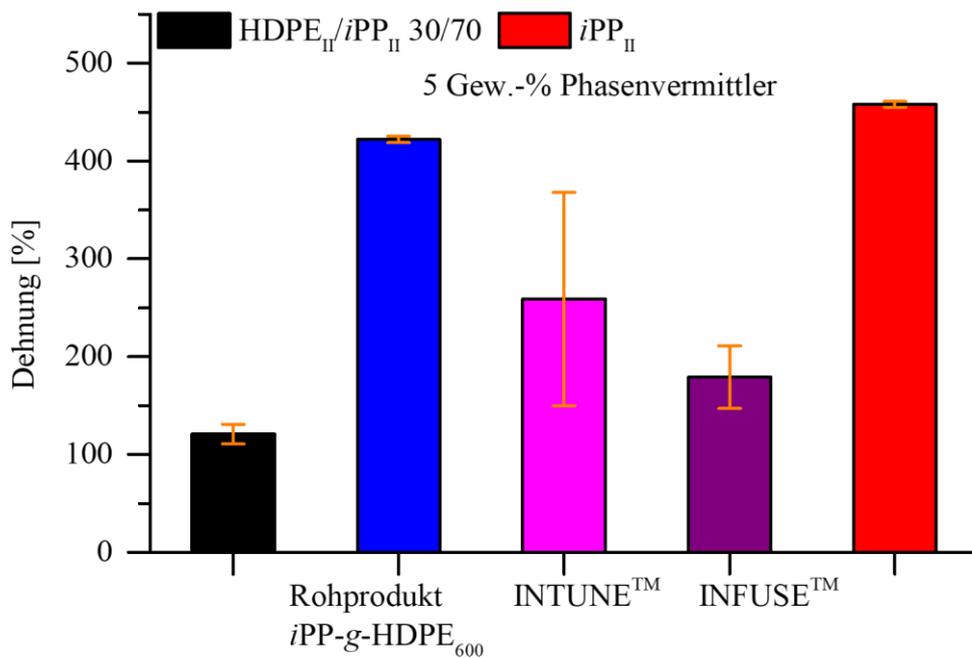
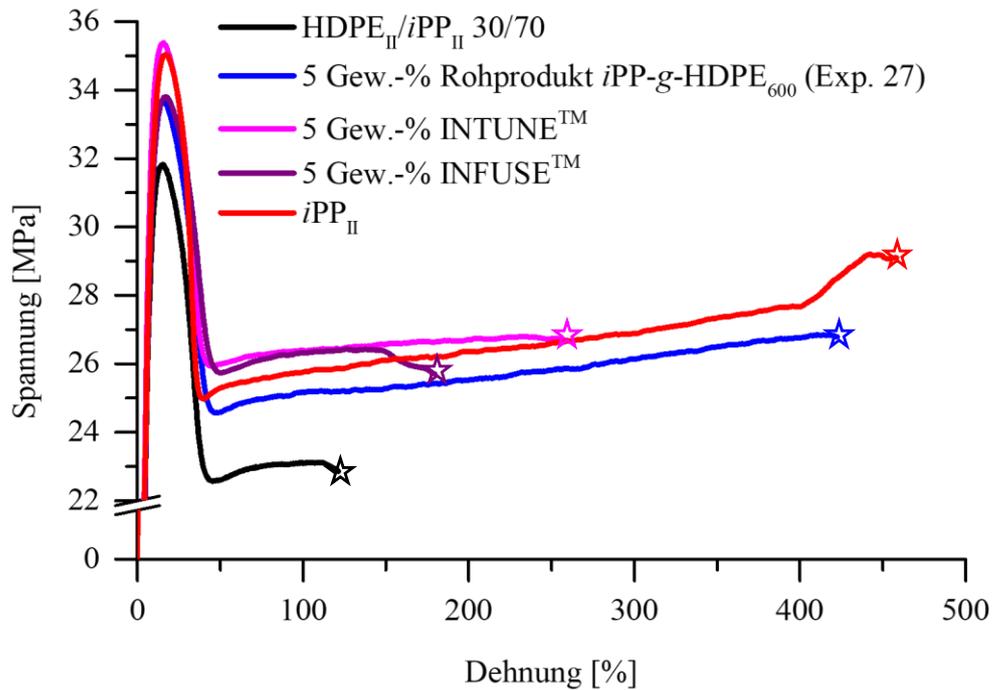


Abbildung 64: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von iPP_{II} , des $HDPE_{II}/iPP_{II}$ 30/70 Blends unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit 5 Gew.-% $iPP-g-HDPE_{600}$ (Exp. 27), INTUNETM und INFUSETM (oben). Histogramm der Dehnung von iPP_{II} , des $HDPE_{II}/iPP_{II}$ 30/70 Blends unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit 5 Gew.-% $iPP-g-HDPE_{600}$ (Exp. 27), INTUNETM und INFUSETM (unten). Mehr Details sind in Tabelle 23 zu finden.

5.5.2 Analyse des Kompatibilisierungsmechanismus des HDPE gefropften *i*PP in durch HDPE verunreinigtem *i*PP

Um die Wirkung des *i*PP-*g*-HDPE₆₀₀ in HDPE/*i*PP Blends besser zu verstehen, wurden Polarisationsmikroskopie, REM- und RKM-Untersuchungen durchgeführt. Für den Blend der Polarisationsmikroskopie wurde ein HDPE_I (Exp. 13) und *i*PP_I (Exp. 10) (siehe Tabelle 12 und Abbildung 24) mit einer niedrigeren Schmelzviskosität verwendet, wodurch eine zweidimensionale Kristallisation der Polymere sichergestellt wurde. Zur Identifizierung der Polymerphasen in den polarisationsmikroskopischen Aufnahmen wurden HDPE_I und *i*PP_I dynamisch kristallisiert. Die Proben wurden zwischen Objektträgern platziert und bei 170 °C für 10 min isotherm aufgeschmolzen und getempert. Vor der Kristallisation wird mit 10 K min⁻¹ auf 140 °C abgekühlt. Die Kristallisation erfolgt zwischen 140 °C und 110 °C, bei einer Abkühlrate von 1 K min⁻¹. Anschließend wurden die Proben mit einer Abkühlrate von 10 K min⁻¹ auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Aufnahmen der Homopolymere und das verwendete Temperaturprofil sind unter Abbildung 33 zu finden. Analog zu den Homopolymeren wurde ein HDPE_I/*i*PP_I 30/70 Blend, unkompatibilisiert und mit 5 Gew.-% *i*PP-*g*-HDPE₆₀₀ kompatibilisiert durch dynamisches Abkühlen des Blends aus der Schmelze kristallisiert. Abbildung 65 zeigt das verwendete Temperaturprofil und chronologische Aufnahmen der Kristallisation. Die Kristallisation der *i*PP_I-Phase in der reinen Mischung erfolgte bei 132 °C und kristallisierte in Form von langsam wachsenden Sphärolithen. Die Kristallisation der HDPE_I-Phase erfolgte bei 117 °C in Form von schnell wachsenden lamellaren Kristalliten. Die HDPE_I-Kristalle konnten an den Grenzflächen der *i*PP_I-Sphärolith Kristalle identifiziert werden. Bei 116 °C wurde eine deutliche Rissbildung zwischen den *i*PP_I-Sphärolithen des nicht kompatibilisierten Blends sichtbar. Abbildung 66, links, zeigt den Blend nach vollständiger Kristallisation bei 25 °C, welcher von Rissen an den Sphärolith Grenzflächen durchzogen ist. Das Verfahren wurde mit dem kompatibilisierten Blend wiederholt. Es war keine Änderung der Kristallisationstemperatur der reinen Polymerphasen im Vergleich zum nicht kompatibilisierten Blend zu beobachten. Die kristalline Struktur des Blends blieb aber Rissfrei.

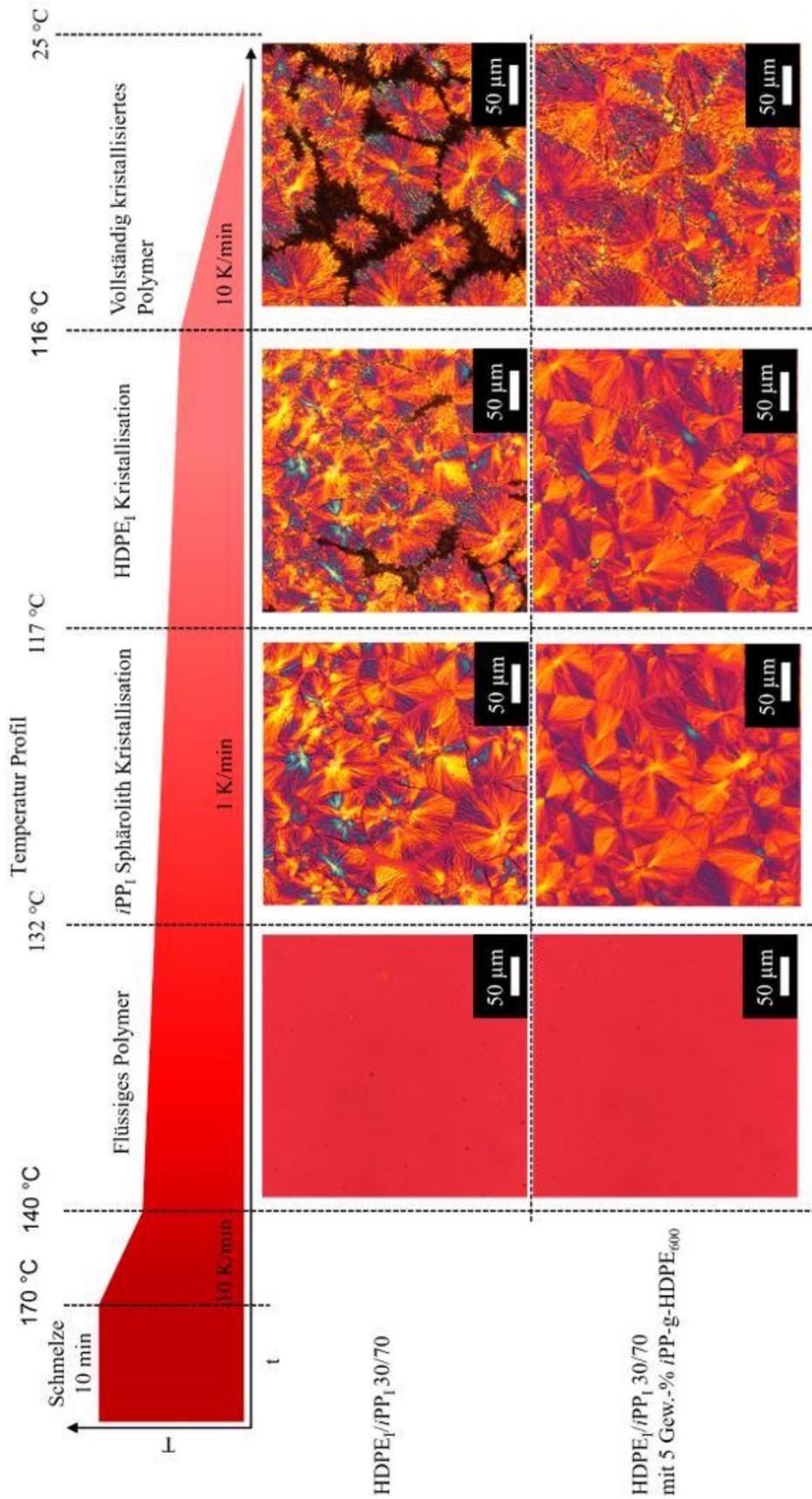


Abbildung 65: Polarisationsmikroskopie Aufnahmen von HDPE_i/iPP₁ 30/70 unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit 5 Gew.-% iPP-g-HDPE₆₀₀ (Exp. 27), dynamisch kristallisiert nach dem dargestellten Temperatur Profil.

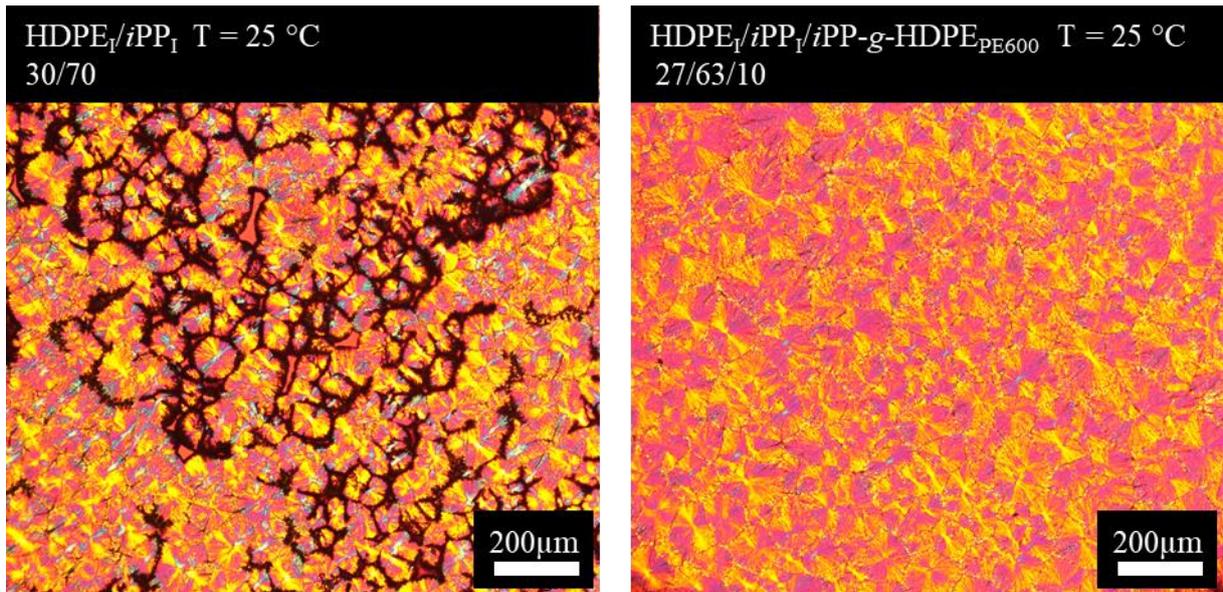


Abbildung 66: Polarisationsmikroskopie von HDPE_I/iPP_I 30/70 Blends unkompatibilisiert (links) und kompatibilisiert mit 5 Gew.-% *iPP-g-HDPE*₆₀₀ (Exp. 54; rechts).

Zur weiteren Untersuchung der Phasenvermittelnden Eigenschaften wurde der HDPE_{II}/iPP_{II} 30/70 kommerzielle Blend (Tabelle 14) unkompatibilisiert und kompatibilisiert mit 5 und 10 Gew.-% *iPP-g-HDPE*₆₀₀ (Exp. 27), nach dem Protokoll der Zugstabpräparation hergestellt, gefriergebrochen und die Bruchstellen mittels REM untersucht. Die Aufnahmen der Verschiedenen Blendsysteme, sowie die zugehörigen HDPE-Domänengrößenverteilungen sind in Abbildung 67 zusammengefasst. Der unkompatibilisierte Blend zeigt eine sehr heterogene Bruchstruktur mit einem mittleren HDPE-Domänendurchmesser von 3,31 μm. Mit zunehmender Menge an Phasenvermittler nimmt der Domänen Durchmesser ab. 5 Gew.-% *iPP-g-HDPE*₆₀₀ führen zu einem HDPE-Domänendurchmesser von 2,81 μm und 10 Gew.-% zu einem von 1,99 μm. Die Domänengrößenverteilung nimmt mit der Menge an *iPP-g-HDPE*₆₀₀ deutlich abnimmt. Die Abnahme der Domänendurchmesser deutet darauf hin, dass auch hier das Blockcopolymer eine Grenzflächenaktive Wirkung hat und an den Phasengrenzen für eine Absenkung der Grenzflächenspannungen sorgt.³⁰

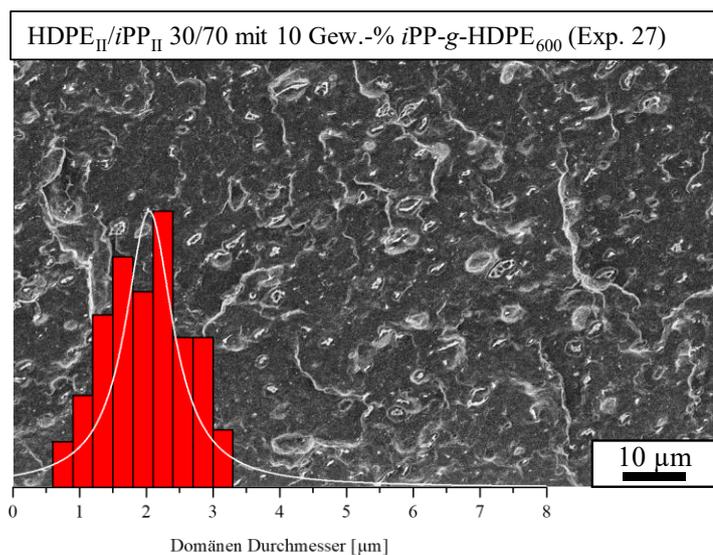
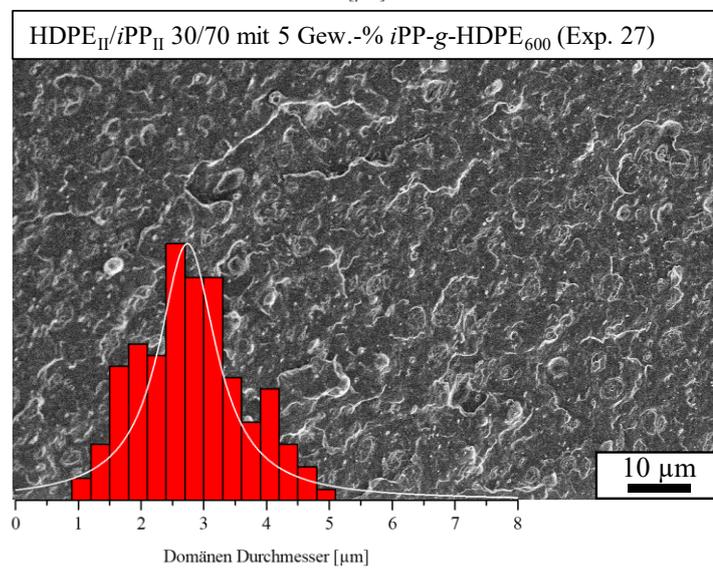
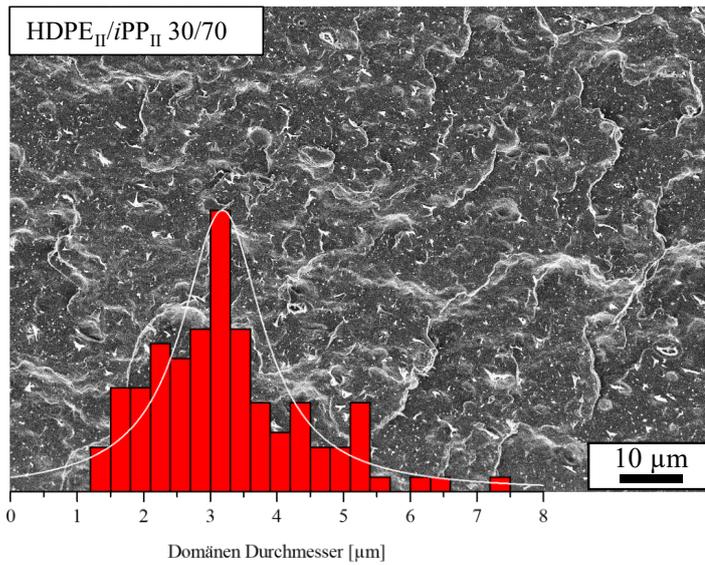


Abbildung 67: REM-Aufnahmen der Bruchstellen des gefriergebrochenen HDPE_{II}/iPP_{II} 30/70 Blends unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit 5 und 10 Gew.-% iPP-g-HDPE₆₀₀ (Exp 27)

Um die Domänen noch deutlicher herauszustellen, wurden die Proben des unkompatibilisierten und dem mit 5 Gew.-% *i*PP-g-HDPE₆₀₀ (Exp.27) kompatibilisierten HDPE_{II}/*i*PP_{II} 30/70 Blend aufgeschmolzen und anschließend isotherm bei 135 °C getempert, um die *i*PP-Phase getrennt von der HDPE-Phase zu kristallisieren (vgl. Abbildung 39). Zur Analyse der Kristallite wurde die Probe nach vollständiger Kristallisation gefriergebrochen und durch REM untersucht (Abbildung 68). Im Blend ohne Phasenvermittler sind weiße Aggregate zu sehen, welche den HDPE-Domänen entsprechen. Vermutlich hat hier in der Schmelze eine Phasenseparation zwischen *i*PP und HDPE stattgefunden. Die HDPE-Domänen sind nicht in der Struktur der kontinuierlichen Phasen integriert und stellen somit mechanische Schwachstellen dar. Der Blend mit Phasenvermittler zeigt die HDPE-Domänen nicht, was für eine Integration der HDPE-Phase in die kontinuierliche Phase spricht. Diese Beobachtungen decken sich mit den verbesserten duktilen Eigenschaften im Zugversuch und mit der Widerstandskraft gegenüber der Rissbildung, die unter dem Polarisationsmikroskop gezeigt werden konnte.

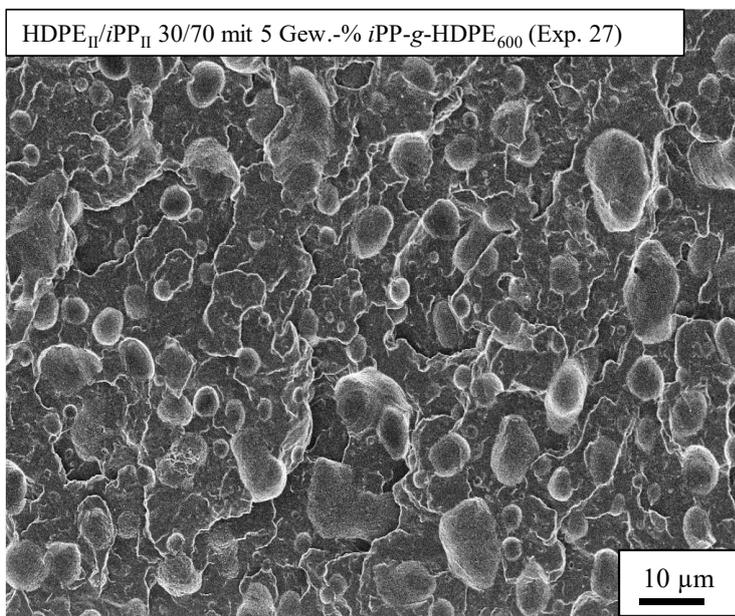
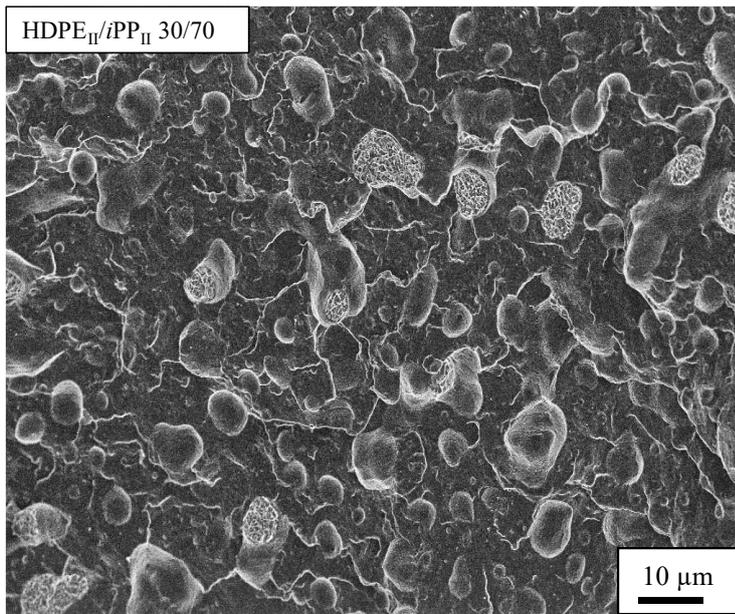


Abbildung 68: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen der Bruchkante von stufenweise auskristallisierten und gefriergebrochenen HDPE_{II}/iPP_{II} 30/70 Blends unkompatibilisiert und kompatibilisiert mit 10 Gew.-% HDPE-*i*PP.

In der RKM wurde der kommerzielle Blend HDPE_{II}/iPP_{II} 30/70 unkompatibilisiert und kompatibilisiert mit 5 Gew.-% *i*PP-*g*-HDPE₆₀₀ untersucht. Die Proben wurden bei 150 °C in 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst und ein Tropfen der Lösung bei 150 °C auf einem Objektträger verdampft. Abbildung 69 zeigt die RKM-Aufnahmen des unkompatibilisierten (oben) und kompatibilisierten (unten) Blends. Der unkompatibilisierte Blend zeigte eine schnelle Phasenseparation des unmischbaren HDPE_{II} und *i*PP_{II} auf, was zu großen schlecht gepackten Kristalliten führte. Durch die Zugabe des Phasenvermittlers konnte eine homogene, dicht gepackte Anordnung kleiner Kristallite beobachtet werden. Der Phasenvermittler scheint wie

eine Art Kleber zwischen den unmischbaren Polymeren zu wirken. Mit der Zunahme an Seitenketten nimmt die Löslichkeit in polaren und unpolaren Lösungsmitteln zu (Abbildung 60) und vermutlich auch in geschmolzenen Polymeren.

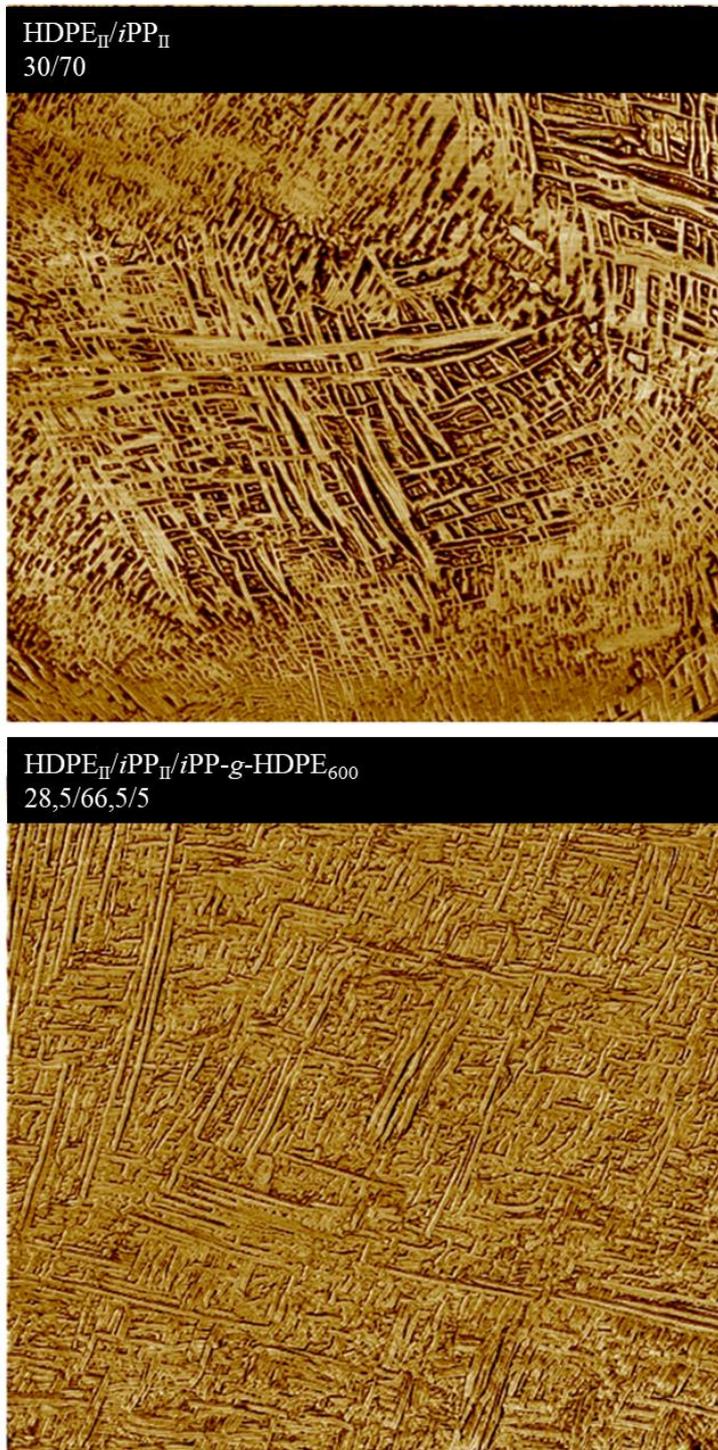


Abbildung 69: Rasterkraftmikroskopie (RKM, 3 x 3 μm) von HDPE/iPP 30/70 uncompatibilisiert (oben) und compatibilisiert mit 5 Gew.-% iPP-g-HDPE₆₀₀ (Exp. 27; unten).

Auf Basis dieser Annahme wurden weitere DSC-Messungen durchgeführt und das Kristallisationsverhalten des *i*PP-*g*-HDPE₆₀₀ (Exp. 27) in HDPE_{II} und *i*PP_{II} näher betrachtet. Wie bereits in Abbildung 31 und Abbildung 32 dargestellt, weist HDPE_{II} und *i*PP_{II} je einen Kristallisations- und Schmelzpunkt auf. Im HDPE/*i*PP 30/70 Blend sind in der Schmelzkurve beide Peaks eindeutig wieder zu finden, während in der Abkühlkurve nur ein Kristallisationspeak auftritt, da die Kristallisationspunkte sehr eng beieinander liegen. Es wurden Blends mit *i*PP-*g*-HDPE₆₀₀/HDPE_{II} und *i*PP-*g*-HDPE₆₀₀/*i*PP_{II} in einem Verhältnis von 10/90 Gew.-% hergestellt und das Schmelz- und Kristallisationsverhalten untersucht (Abbildung 70). Der Blend weist gegenüber den Homopolymeren eine reduzierte Schmelz- und Kristallisationstemperatur auf (vgl. Tabelle 24). Sowohl im HDPE_{II} als auch im *i*PP_{II} Blend konnte im Vergleich zum HDPE_{II}/*i*PP_{II} 30/70 Blends nur ein Schmelzpeak beobachtet werden, was für eine gute Löslichkeit und die Co-Kristallisation des *i*PP-*g*-HDPE in beiden teilkristallinen kommerziellen Polymeren spricht.

Tabelle 24: Einfluss von *i*PP-*g*-HDPE₆₀₀ auf das Schmelz- und Kristallisationsverhalten von HDPE_{II} und *i*PP_{II}.

Polymer	Zusammensetzung [Gew.-%]	T _m ^{PE} [°C]	T _m ^{<i>i</i>PP} [°C]	T _c ^{PE/<i>i</i>PP} [°C]	Enthalpie [J g ⁻¹]
HDPE _{II}	100,0/0/0	132,8	-	120,7	187
HDPE _{II} / <i>i</i> PP _{II}	30,00/70,00	133,1	164,5	119,7	119
<i>i</i> -PP _{II}	100,00	-	163,8	120,8	92
HDPE _{II} / <i>i</i> PP- <i>g</i> -HDPE ₆₀₀	90,00/10,00	114,2	-	106,2	-
<i>i</i> PP _{II} / <i>i</i> PP- <i>g</i> -HDPE ₆₀₀	90,00/10,00	-	149,5	111,6	-

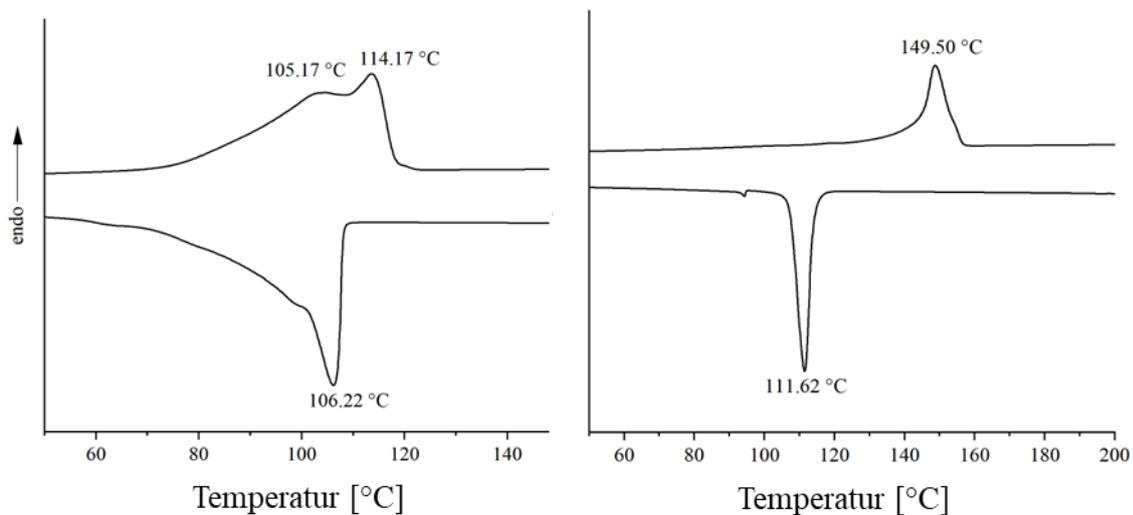
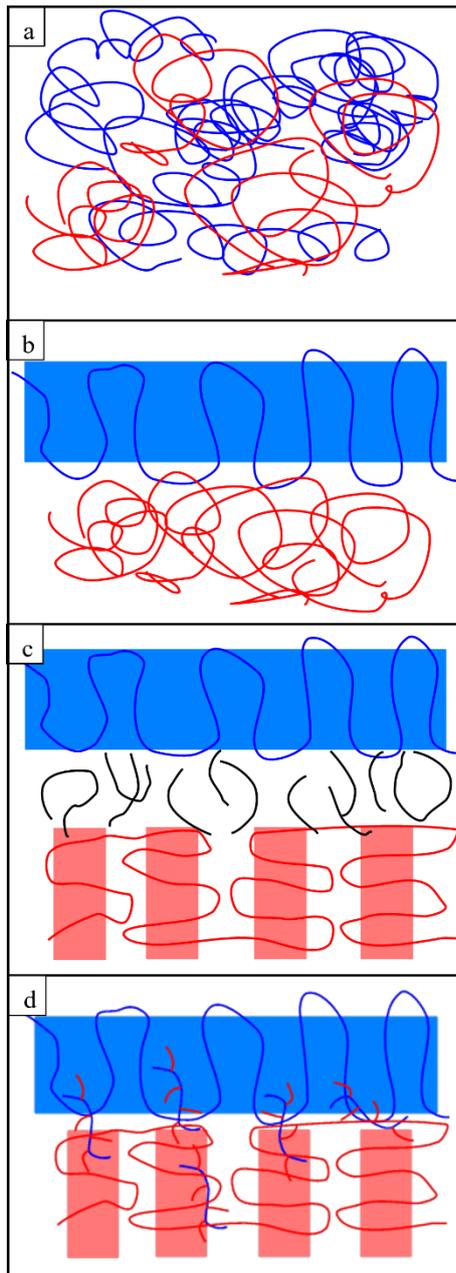


Abbildung 70: DSC Schmelz- und Kristallisationskurven von *i*PP-*g*-HDPE₆₀₀/HDPE_{II} 10/90 und *i*PP-*g*-HDPE₆₀₀/*i*PP_{II} 10/90 Blends.

Anhand der morphologischen Charakterisierung wurde folgender Kompatibilisierungsmechanismus entwickelt (Abbildung 71). In der Schmelze liegt der Blend aus HDPE und *i*PP amorph nebeneinander vor (a). Beim Abkühlen beginnt das *i*PP zu phasenseparieren und kristallisiert vor dem HDPE aus (b). Danach kristallisiert das HDPE phasensepariert vom *i*PP aus. Durch den Kristallisationsschrumpf des HDPE entstehen Risse, die unter dem Polarisationsmikroskop schwarz erscheinen (c). Das *i*PP-*g*-HDPE₆₀₀ ist sowohl in der *i*PP- als auch in der HDPE-Phase löslich. Beginnt das *i*PP zu kristallisieren co-kristallisiert dabei das *i*PP-*g*-HDPE₆₀₀. Der Phasenvermittler kristallisiert dabei bevorzugt an den Grenzflächen und in den amorphen Regionen der *i*PP Sphärolithe. Die HDPE-Seitenketten stehen dabei senkrecht nach außen, wodurch die HDPE-Phase dazu gezwungen wird, nahe an der *i*PP-Phase zu kristallisieren.²⁹ Der Phasenvermittler fungiert als eine Art Kleber zwischen den unmischbaren Polymerphasen und verhindert dadurch die Rissbildung und verbessert die Duktilen Eigenschaften des Blends. Der Einbau des Phasenvermittlers skaliert dabei mit der Anzahl an Seitenketten, wodurch die höhere Effizienz von einem Phasenvermittler mit vielen kleinen Seitenketten gegenüber einem mit nur einer langen Seitenkette erklärt werden kann.



Geschmolzenes HDPE und iPP.

iPP phasensepariert und kristallisiert.

HDPE separiert, kristallisiert und hinterlässt eine Lücke (schwarz).

iPP-g-HDPE löst sich in beiden Polymerphasen. Co-Kristallisation des HDPE auf der Oberfläche der iPP-Kristallite.

Abbildung 71: Vorgeschlagener Mechanismus für die Kompatibilisierung von nicht mischbaren HDPE(rot)/iPP(blau) Blends durch iPP-g-HDPE₆₀₀. a) Geschmolzener HDPE/iPP Blend. Die Polymere liegen amorph nebeneinander vor. b) Phasenseparation und Kristallisation des iPP. c) Phasenseparation und Kristallisation des HDPE. Dabei werden Risse zwischen den HDPE- und iPP-Kristalliten erzeugt. d) Auskristallisieren des HDPE/iPP Blends mit iPP-g-HDPE₆₀₀. Das iPP-g-HDPE₆₀₀ kann sich sowohl im HDPE als auch im iPP lösen. Bei der Kristallisation des iPP wird iPP-g-HDPE₆₀₀ in die Sphärolithstruktur mit integriert, wodurch dem HDPE die Co-Kristallisation auf der Oberfläche der iPP-Kristallite ermöglicht wird.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Methoden

Alle Vorgänge mit luftempfindlichen Verbindungen wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit mit Schlenk Techniken oder einem mit einem Argon/Stickstoff 5.0 gefüllten Handschuhkasten (mBraun) mit einem Hochleistungszirkulator ($< 0,1$ ppm O₂) durchgeführt. Deuterierte Lösungsmittel wurden von der Deutero GmbH bezogen. Alle luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Reaktionen wurden ausschließlich mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Sie wurden durch Destillation unter Argon Atmosphäre über Na/Benzophenon oder CaH₂ (halogenierte Lösungsmittel) gereinigt und über Molsieb gelagert.

6.2 Chemikalien

Triethylaluminium (AlEt₃) (SASOL Germany GmbH), (Ni(cod)₂), DMAB, Ethanol (VWR), HCl (Bernd Kraft) wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Toluol, (Sigma Aldrich, wasserfrei, 99,8 %), AlEt₃ (Sigma Aldrich, 25 Gew.-% in *n*-Hexan), Ethylen (3,5; Linde AG) und Propylen (3,5; Linde AG), die für Polymerisations-/Oligomerisationsexperimente verwendet wurden, wurden über Säulen, geträgert mit R3-11- Cu-Sauerstofffänger (BASF) und Al₂O₃ (Fischer Scientific), geleitet. d-MAO wurde durch Entfernen der flüchtigen Bestandteile aus einer Methylaluminioxanlösung in Toluol (Chemtura Europe Limited) gewonnen. Kommerzielle Polymere zum Mischen und Testen wurden von SABIC bezogen, B5823 (HDPE) und 500P (*i*PP). Kommerzielle Phasenvermittler wurden von DOW Chemicals, INFUSE 9077 (INFUSE™) und D5545.00 (INTUNE™), bezogen. 2,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,1-diethyl-guanidinatotrimethanidozirkonium(IV)⁷⁵ (Kat^I), Dimethylsilylen-bis(2-butyldimethylsiloxy-1-indenido)dichloridozirkonium(IV)²⁸ (Kat^{II}), und 2,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,1-diethyl-guanidinatotrichloridotitan(IV)¹⁰⁰ (Kat^{III}) wurden nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren synthetisiert.

6.3 Geräte

Hochtemperatur-Gelpermeationschromatographie (HT-GPC)

Die HT-GPC-Analysen wurden mit einem Agilent (Polymer Laboratories Ltd.) PL SEC 220 Hochtemperatur-Chromatographiegerät durchgeführt, das mit Brechungsindex- und Differenzdruckdetektoren, einer Schutz- und drei linearen Mischbettsäulen (Agilent Olexis) ausgestattet ist. Die HT-GPC-Analyse wurde bei 150 °C mit 1,2,4-Trichlorbenzol als mobiler Phase durchgeführt. Die Proben wurden durch Lösen des Polymers (0,1 Gew.-%) in der mobilen Phase in einem externen Ofen hergestellt und ohne Filtration vermessen. Die Molekulargewichte der Proben wurden auf lineare HDPE-Standards ($M_w = 110 - 430000 \text{ g mol}^{-1}$, $K = 40,6$ und $\alpha = 0,725$) mit einer schmalen Molekulargewichtsverteilung bezogen und mit $K = 19,0$ und $\alpha = 0,725$ für *i*PP-Proben korrigiert.

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die ^1H - und ^{13}C -Spektren wurden mit dem Varian INOVA 300 (^1H : 299,9 MHz, ^{13}C : 75,4 MHz) Spektrometer durchgeführt. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden bei 120 °C in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ gemessen und intern auf das Signal der Restprotonenresonanzen des Lösungsmittels referenziert. Der Lösungsmittelpeak ist in den Spektren mit * markiert. Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in ppm angegeben.

Differenzkalorimetrie (DSC)

Alle DSC-Messungen wurden mit einer Mettler DSC 3+ durchgeführt. Es wurden Aluminiumtiegel mit einem Volumen von 40 μl verwendet. Die Proben wurden in drei Zyklen von 20 bis 200 °C bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} und unter Stickstoffatmosphäre gemessen.

Mikro-Differenzkalorimetrie (Mikro-DSC)

Alle Mikro-DSC-Messungen wurden mit einer Micro DSC III (SETRAM Instruments) durchgeführt. Es wurden Lösungen von 10 mg ml^{-1} in Toluol hergestellt und heiß in Edelstahlzylinder überführt. Die Proben wurden in zwei Zyklen von 20 bis 100 °C unter einer Stickstoffatmosphäre und einer Heizrate von 0,5 K min^{-1} gemessen.

Mikrocompounder und Spritzgießeinheit

Die Polymermischungen wurden mit einem Micro 15 cc zwei Schnecken Compounder (RT bis 400 °C; Xplore Instruments) hergestellt. Für das Spritzgießen wurde eine Micro 12 cc

Spritzguss Einheit (RT bis 150 °C; 0 bis 16 bar; Xplore Instruments) verwendet. Das Werkzeug definiert die Geometrie von zwei Schulterstäben (Geometrie/Zugparameter: Länge: 25 mm; Dicke: 2,02 mm; Breite: 3,92 mm).

Zugversuch

Für die Zugversuche wurde eine Universalprüfmaschine 5565 von Instron verwendet, die mit einem Videoextensometer ausgestattet ist. Die Versuche wurden mit einer Zuggeschwindigkeit von 50 mm/min durchgeführt.

Polarisationsmikroskop

Die Polarisationsmikroskopie wurde mit einem Zeiss 1530 FESEM-Mikroskop durchgeführt. Fotos der Proben wurden mit einer am Mikroskop angebrachten Nikon Diaphot 300 aufgenommen. Jede Probe wurde mit einem $\lambda/4$ -Filter untersucht. Für die Temperaturkontrolle wurde ein Mettler Toledo FP82HT "Hot Stage" verwendet.

Rasterelektronenmikroskop (REM)

Zur Aufnahme der REM-Bilder wurde ein hochauflösendes Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop mit einer 80 mm Probenschleuse, einem Inlens-SE-Detektor, einem Kammer-SE-Detektor (Everhart Thornley), einem Inlens-EsB-Detektor (energiselektive rückgestreute Elektronen), einem AsB-Detektor (winkelselektive rückgestreute Elektronen) und einem STEM-Detektor sowie einem UltraDry-EDX-Detektor (30 mm²) (Thermo Fisher Scientific NS7) und einem Magna Ray WDX-Spektrometer (Thermo Fisher Scientific NS7) verwendet.

Rasterkraftmikroskopie (RKM)

Die Rast-Kraft Mikroskopie-Aufnahmen wurden in Luftatmosphäre mit einem Dimension Icon (Bruker Nano Inc.) aufgenommen, das mit einem NanoScope V Kontroller ausgestattet ist. Die Bilder wurden mit OMCL-AC160-TS Kantilever (Olympus) mit einer nominalen Federkonstante von 26 N/m und einer typischen Resonanzfrequenz von 300 kHz aufgenommen. Die verwendete Zielamplitude von 500 mV ergab eine Antriebsamplitude von 109,6 mV. Bilder mit einer Pixeldichte von 512 x 512 Pixeln wurden bei Scangrößen von 3 x 3 μm und 1 x 1 μm mit einer Messrate von 1 Hz aufgenommen. Die RKM-Bilder wurden mit NanoScope Analysis 1.80 (Bruker Nano Inc) verarbeitet. Für die Rasterkraftmikroskopie wurde das Polymer in 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst und ein Tropfen langsam bei 150 °C auf einem Objektträger verdampft.

6.4 Experimente

6.4.1 Polymerisation

Die Polymerisationsexperimente wurden in einem 300 ml Edelstahl- oder 300 ml Glasautoklaven (BüchiGlasUster) durchgeführt, der mit einem mechanischen Rührer (1000 RpM) und getrennten Toluol- und für Spritzeninjektion geeigneten Ventilen ausgestattet ist. Die Temperatur des Autoklavs wurde über ein externes Wasserbad gesteuert. Die Polymerisationen zur Untersuchung des kinetischen Kettenwachstums und die Polymerisationen mit anschließender Oxidation wurden in einem 1000 ml Stahl Autoklaven (Büchi) durchgeführt, der mit einem mechanischen Rührer (500 RpM), getrennten Toluol- und für Spritzeninjektion geeigneten Ventilen und einem am Boden befindlichen Probenentnahme-Ventil ausgestattet ist. Die Temperatur wird über eine Mantelheizung geregelt, die eine elektrische Heizung und eine Wasserkühlung besitzt. Während allen Polymerisationsexperimenten (Semi-Batch-Modus) wurden der Druck (Ethylen/Propylen wurde im kontinuierlichen Strom zugegeben) und die Reaktortemperatur konstant gehalten. Alle Präkatalysatoren, KTAs und Aktivatorverbindungen wurden als Stammlösungen in Toluol (d-MAO als Suspension in Toluol) eingesetzt. Der Ethylen-/Propylenfluss wurde kontinuierlich mit einem EI-Massendurchflussregler von Bronkhorst High-Tech überwacht.

Der Durchflussregler ist auf die Masse des Ethylens, $28 \text{ g} \cong 22,4 \text{ l mol}^{-1}$, kalibriert, während der Propylenverbrauch durch folgende Formel korrigiert, wurde:

$$V_{\text{Propylen}} = \frac{V_{\text{gemessen}}}{M_{\text{Propylen}}} \times M_{\text{Ethylen}}$$

Die Adressierung der Aluminiumalkylen wurde wie folgt bestimmt:

$$\frac{N_{\text{exp}}}{N_{\text{theo}}} = \frac{\frac{m_{\text{Monomer}}}{M_{\text{nPolymer}} - M_{\text{Ethylen}}}}{3 \times n(\text{AlEt}_3)}$$

Synthesis von iPP_I (Tabelle 2 - Tabelle 4)

In einer typischen Syntheseprozedur von iPP_I wurde der Autoklav evakuiert und vor der Verwendung 30 Minuten lang auf $50 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Der Reaktor wurde mit 100 ml Toluol befüllt und mit 1000 RpM gerührt. Der Autoklave wurde bis zum Erreichen eines Gesamtdrucks von 3,0 bara mit Propylen begast und weitere 10 min äquilibriert. 1,3 mmol AlEt_3 und 1,5 μmol DMAB wurden eingespritzt. Die Polymerisation von Propylen wurde durch die Injektion des Kat^{II} Präkatalysators (1 μmol) gestartet. Nach einem Propylenverbrauch von 16 l wurde der

Reaktor belüftet und mit 30 ml EtOH gequenchet. Die Polymersuspension wurde mit Eis gekühlt. Das ausgefallene Polymer wurde filtriert, mit EtOH/HCl (aq) gewaschen und bei 50 °C getrocknet.: Die Reaktionsbedingungen und Eigenschaften von *iPP*₁ sind in Tabelle 2 - Tabelle 3 zu finden.

Synthese von hydroxyterminierten iPP (iPP-OH) (Tabelle 5)

Das Syntheseprotokoll für *iPP*-OH folgte dem Protokoll der Synthese von *iPP*₁. Nach dem Stoppen des Propylenflusses wurde die Reaktion mit O₂ gequenchet. Dafür wurde schrittweise das Restpropylen mit trockenem O₂ ersetzt. Nach dem vollständigen Austausch der Gasphase wurde die Reaktionslösung auf 90 °C erhitzt und O₂ mit einem Gesamtdruck von 3 bara aufgepresst. Die Reaktionslösung wurde für eine weitere Stunde gerührt. Die Oxidation wurde durch die Injektion von 1 ml Ti(*i*-PrO)₄ Stammlösung vervollständigt und das Reaktionsgemisch noch für weiter 2 h gerührt. Der Autoklav wurde belüftet und die Reaktionslösung/-suspension mit 30 ml EtOH gequenchet. Die Polymersuspension wurde mit Eis gekühlt. Das ausgefallene Polymer wurde filtriert, mit EtOH/HCl(aq) gewaschen und bei 50 °C getrocknet. Die Reaktionsbedingungen und Eigenschaften von *iPP*-OH sind in Tabelle 5 zu finden.

Synthese von gesättigtem HDPE₁ (Tabelle 6)

In einer typischen Syntheseprozedur von HDPE₁ wurde der Autoklav evakuiert und vor der Verwendung 30 Minuten lang auf 70 °C erhitzt. Der Reaktor wurde mit 100 ml Toluol befüllt und mit 1000 RpM gerührt. Der Autoklave wurde bis zum Erreichen eines Gesamtdrucks von 1,5 bara mit Ethylen begast und weitere 10 min äquilibriert. Anschließend wurden 1,3 mmol AlEt₃ und 1,5 µmol DMAB eingespritzt. Die Ethylenpolymerisation wurde durch die Injektion von 1 µmol Kat^I Präkatalysator gestartet. Nach 6 l Ethylenverbrauch wurde der Autoklav belüftet und die Reaktionslösung/-suspension mit 30 ml EtOH gequenchet. Die Polymersuspension wurde mit Eis gekühlt. Das ausgefallene Polymer wurde filtriert, mit EtOH/HCl(aq) gewaschen und bei 50 °C getrocknet. Die Reaktionsbedingungen und Eigenschaften von gesättigtem HDPE₁ sind in Tabelle 6 zu finden.

*Synthese von HDPE-*iPP* Diblockcopolymeren (Tabelle 8 - Tabelle 9)*

In einer typischen Syntheseprozedur von HDPE-*iPP* Diblockcopolymeren wurde der Autoklav evakuiert und vor der Verwendung 30 Minuten lang auf 70 °C erhitzt. Der Reaktor wurde mit 100 ml Toluol befüllt und mit 1000 RpM gerührt. Der Autoklave wurde bis zum Erreichen eines

Gesamtdrucks von 1,5 bara mit Ethylen begast und weitere 10 min äquilibriert. Anschließend wurden 1,3 mmol AlEt₃ und 1,1 µmol DMAB eingespritzt. Die Ethylenpolymerisation wurde durch die Injektion von 1 µmol Kat^I Präkatalysator gestartet. Nach 6,0 l Ethylenverbrauch wurde die Ethylenzufuhr gestoppt und das Reaktionsgemisch äquilibriert, bis alles verbleibende Ethylen verbraucht war. Der Autoklav wurde für 30 Minuten auf 90 °C erhitzt und anschließend mit 3 bara Propylen kontinuierlich begast. Das Reaktionsgemisch wurde auf 50 °C abgekühlt und 1,1 µmol DMAB und 1,0 µmol Kat^{II} wurden hinzugegeben. Nach einem Umsatz von 16 l Propylen wurde die Monomerzufuhr gestoppt, der Autoklav belüftet und die Reaktionslösung/Suspension mit 30 ml EtOH gequenchet. Die Polymersuspension wurde mit Eis gekühlt. Das ausgefallene Polymer wurde filtriert, mit EtOH/HCl(aq) gewaschen und bei 50 °C getrocknet. Zum Nachvollziehen der Reaktionsführung ist in Abbildung 72 das Gasflussdiagramm über die Zeit von Exp. 14 exemplarisch dargestellt.

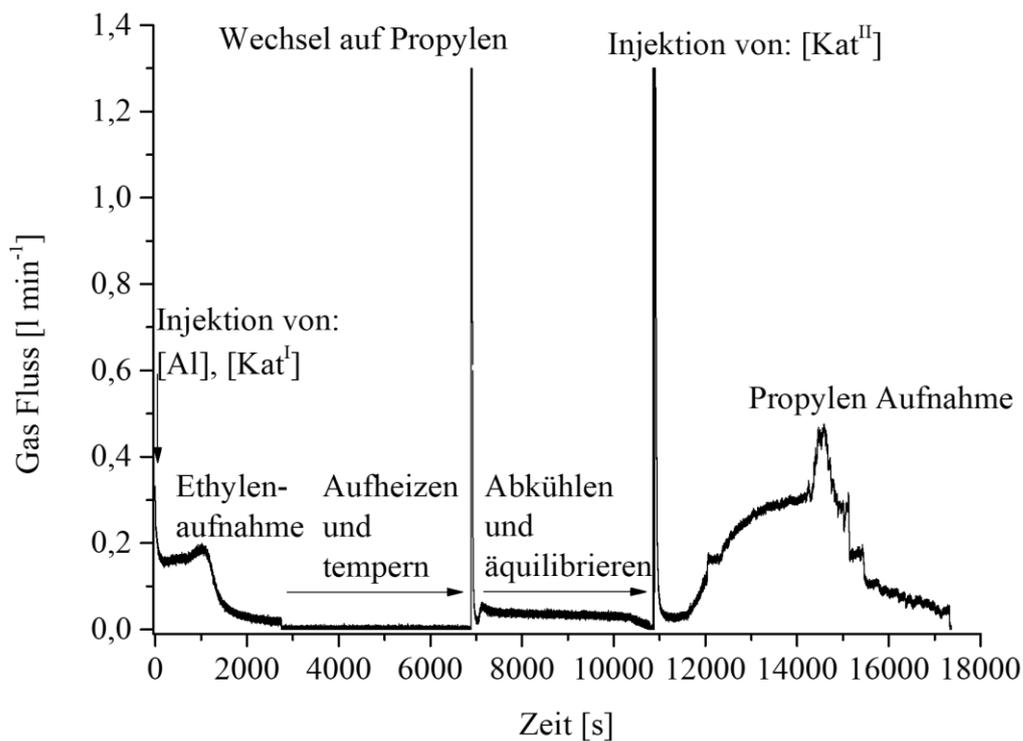


Abbildung 72: Gas Fluss Diagramm aufgenommen während der Synthese von HDPE-*i*PP (Tabelle 9; Exp. 14)

Extraktion von HDPE-*i*PP-e

Die Extraktion HDPE-*i*PP-e wurde mithilfe der Soxhlet Extraktion durchgeführt. HDPE-*i*PP-e wurde in einer Fritte vorgelegt. Pro Extraktionszyklus wurde das HDPE-*i*PP-e für 48 h in der

Siedehitze mit Benzol extrahiert. Die Polymermischungen der soliden und der gelösten Phasen wurden anschließend im Vakuum getrocknet und mittel HT-GPC und $^1\text{H-NMR}$ untersucht.

Synthese von $i\text{PP}_{\text{III}}$ in Gegenwart von $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (Tabelle 18)

Für die $i\text{PP}_{\text{II}}$ -Referenz Synthese wurde der Autoklav evakuiert und vor der Verwendung 30 min auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Der Reaktor wurde mit 200 ml Toluol befüllt und bei 1000 RpM gerührt. Der Autoklave wurde bis zum Erreichen eines Gesamtdrucks von 3 bara mit Propylen begast und weitere 10 min äquilibriert. 2,6 mmol AlEt_3 , 3,0 μmol DMAB und $\text{Ni}(\text{cod})_2$ wurden injiziert. Die Propylenpolymerisation wurde durch Einspritzen des Kat^{II} Präkatalysators (2 μmol) gestartet. Nach 6,6 l Propylenverbrauch wurde der Reaktor belüftet und die Polymerisation mit 30 ml EtOH gequenchet. Die Polymersuspension wurde mit Eis gekühlt. Das ausgefallene Polymer wurde filtriert, mit EtOH/HCl(aq) gewaschen und bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet.

Synthese von α -HDPE-Makromonomeren (Tabelle 17)

Die Synthese von α -HDPE-Makromonomeren erfolgte nach dem Protokoll, das von Gollwitzer et al. beschrieben wurde.¹⁰⁰ Bei einer typischen Prozedur wurde der Autoklav evakuiert und vor der Verwendung 30 Minuten lang auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Der Reaktor wurde mit der gewünschten Menge an Toluol befüllt und mit 1000 RpM gerührt. Der Autoklave wurde bis zum Erreichen eines Gesamtdrucks von 2 bara mit Ethylen begast und weitere 10 min äquilibriert. Anschließend wurden AlEt_3 , d-MAO und $\text{Ni}(\text{cod})_2$ eingespritzt. Die Ethylenpolymerisation wurde durch Einspritzen des Kat^{III} -Präkatalysators gestartet. Nach dem gewünschten Ethylenverbrauch wurde der Autoklav belüftet und mit 30 ml EtOH gequenchet. Die Polymersuspension wurde mit Eis gekühlt. Das ausgefallene Polymer wurde filtriert, mit EtOH/HCl(aq) gewaschen und bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet.

Synthese von $i\text{PP-g-HDPE}$ (Tabelle 19)

Die Synthese von $i\text{PP-g-HDPE}$ wurde in einem Ein-Topf-Zwei-Schritt-Semi-Batch-Protokoll durchgeführt. Bei einer typischen Prozedur wurde der Autoklav evakuiert und vor der Verwendung 30 Minuten lang auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Der Reaktor wurde mit der gewünschten Menge an Toluol befüllt und mit 1000 RpM gerührt. Der Autoklave wurde bis zum Erreichen eines Gesamtdrucks von 2 bara mit Ethylen begast und weitere 10 min äquilibriert. Anschließend wurden AlEt_3 , d-MAO und $\text{Ni}(\text{cod})_2$ eingespritzt. Die Ethylenpolymerisation wurde durch Einspritzen des Kat^{III} Präkatalysators gestartet. Nach dem gewünschten Ethylenverbrauch wurde die Ethylenzufuhr gestoppt und das Ethylen bis auf einen Druck von 1,1 bara abgelassen. Dann wurde der Autoklav mit Propylen unter Druck gesetzt, um einen

Gesamtdruck von 3 bara zu erreichen. Der Entlüftungs-/Begasungszyklus wurde dreimal wiederholt, um das restliche Ethylen zu entfernen. Das Reaktionsvolumen wurde auf 50 °C abgekühlt und mit Toluol auf 200 ml Gesamtvolumen erhöht, um die AlEt₃ Konzentration auf 0,013 M einzustellen. Nach einer 10-minütigen Äquilibrierung wurde die Makromonomer/Propylen-Copolymerisation durch anschließende Injektion von DMAB (3,0 µmol) und Kat^{II} Präkatalysator (2,0 µmol) gestartet. Nach 6,6 l Propylenverbrauch wurde der Reaktor belüftet und die Polymerisation mit 30 ml EtOH gequencht. Die Polymersuspension wurde mit Eis gekühlt. Das ausgefallene Polymer wurde filtriert, mit EtOH/HCl(aq) gewaschen und bei 50 °C getrocknet. Eine Aufreinigung des Produktes kann durch Waschen des Polymers mit n-Hexan unter Rückfluss und anschließendes Umkristallisieren bei 44 °C in Toluol (Abbildung 60) erreicht werden. Zum Nachvollziehen der Reaktionsführung ist in Abbildung 73 das Gasflussdiagramm über die Zeit von Exp. 27 exemplarisch dargestellt.

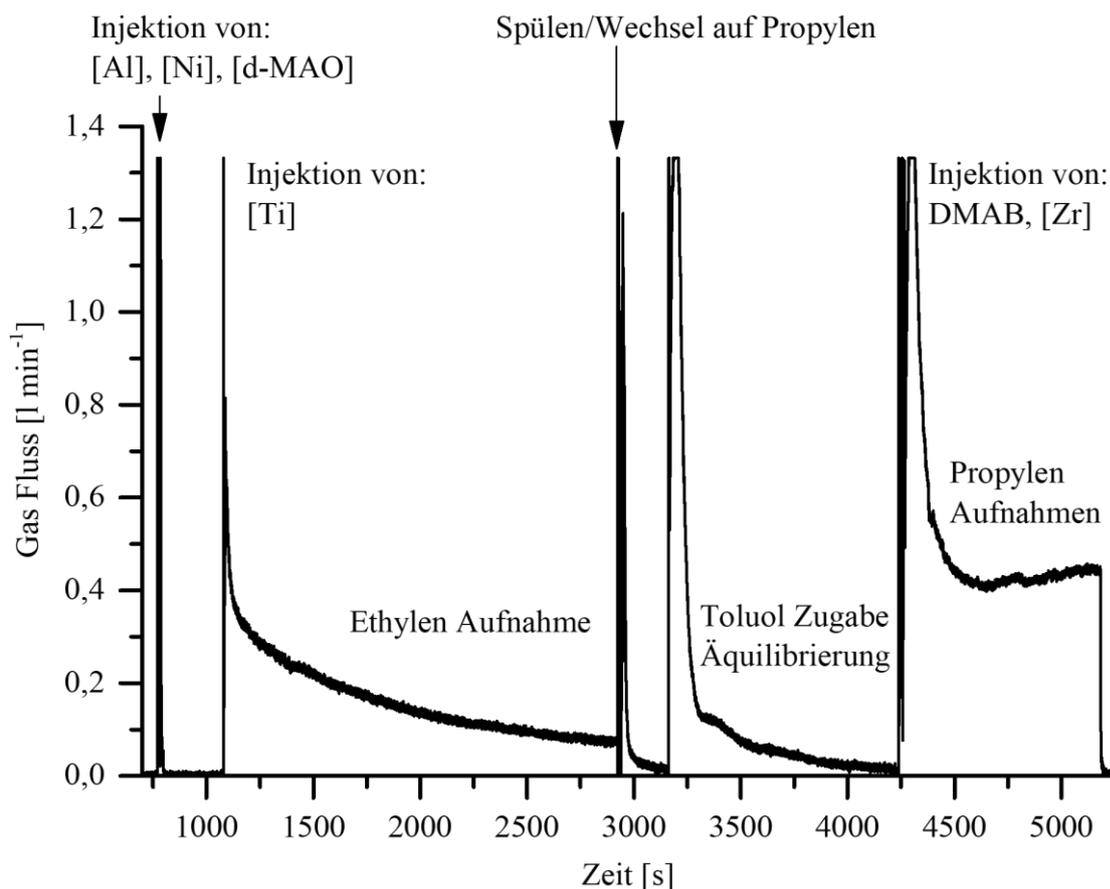


Abbildung 73: Gas Fluss Diagramm aufgenommen während der Synthese von *i*PP-*g*-HDPE₆₀₀ (Tabelle 19, Exp. 27).

6.4.2 Recycling von durch HDPE verunreinigtem *i*PP

*Blendpräparation von HDPE_I/*i*PP_I*

Der HDPE_I/*i*PP_I Blend wurde durch Mischen der Polymere HDPE_I und *i*PP_I mithilfe eines Mörsers hergestellt. Das erhaltene Pulver wurde ohne weitere Bearbeitung eingesetzt. Die Eigenschaften des HDPE_I/*i*PP_I sind in Tabelle 12 zu finden.

*Blendpräparation und Eigenschaften von HDPE_{II}/*i*PP_{II}*

Die für die HDPE_{II}/*i*PP_{II}-Blends verwendeten Polymere (Tabelle 14) wurden über Nacht bei 50 °C getrocknet. Als Phasenvermittler wurde das HDPE-*i*PP aus Exp. 14 und das *i*PP-*g*-HDPE aus Exp. 27 ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die Polymermischungen wurden vor dem Compoundieren vorgemischt. Alle Phasenvermittler wurden als Rohprodukt eingesetzt. Die Polymermischungen wurden bei 230 °C (Polymerschmelze = 215 °C) für 5 Minuten bei einer Schneckendrehzahl von 40 RpM compoundiert. Die Polymerschmelze wurde bei 235 °C in die Spritzgießeinheit überführt und mit einem Anfangsdruck von 10 bar für 2 Sekunden eingespritzt. Der Druck wurde über 3 Sekunden auf 12 bar erhöht und für weitere 10 Sekunden gehalten. Das Werkzeug wurde durch ein Wasserkühlsystem konstant auf 17 °C temperiert. Die Zugstäbe wurden nach einer Verweilzeit von 1 min entfernt.

Zugversuch

Die Zugversuche wurden mit Schulterstäben (Zugparameter: Länge: 25 mm; Dicke: 2,02 mm; Breite: 3,92 mm) nach DIN EN ISO 527-1 durchgeführt. Die Probekörper wurden bei 25 °C mit einer Zuggeschwindigkeit von 0,3 mm min⁻¹ bis 0,5 % Dehnung zur Bestimmung des E-Moduls gemessen. Anschließend wurde die Zuggeschwindigkeit auf 50 mm min⁻¹ erhöht. Angaben in Traversenweg [mm] wurden mit folgender Formel in die Dehnung umgerechnet:

$$\text{Dehnung [\%]} = \frac{\text{Traversenweg [mm]}}{\text{Länge Probekörper [mm]}} * 100$$

6.4.3 Analyse der Kristallisation von HDPE/*i*PP-Blends unter dem Einfluss von Phasenvermittlern

*Kristallisationsexperimente von HDPE/*i*PP Blends kompatibelisiert mit HDPE-*i*PP*

Polarisationsmikroskopie:

Zur Analyse des Kristallisationsverhaltens von HDPE_I/*i*PP_I-Blends, HDPE_{II}/*i*PP_{II} und des Einflusses des HDPE-*i*PP Diblockcopolymers wurde die Polarisationsmikroskopie verwendet.

Die Visualisierung der Effekte ist durch den Blend HDPE_I/*i*PP_I (Tabelle 12) 30/70 besser darzustellen, da er aufgrund seiner geringeren Schmelzviskosität zu einer optimalen 2-dimensionalen Kristallisation führt. Der HDPE_{II}/*i*PP_{II}-30/70-Blends liefert Aufnahmen, die eine direkte Vergleichbarkeit zu dem Blend des Zugversuches ermöglichen. In einem typischen Experiment wurden der Polymerblend zwischen zwei Objektträgern aufgebracht. Vor der Messung wurde mindestens ein Schmelz-/Kristallisationszyklus durchgeführt. Die optimale Temperatur für die isotherme Kristallisation wurde mittels dynamischer Kristallisation mit einer Abkühlrate von 5 K min⁻¹ ermittelt. Die Polymere wurden auf 170 °C für HDPE_I/*i*PP_I, auf 230 °C für HDPE_{II}/*i*PP_{II}, erhitzt, 5 Minuten getempert und mit 5 K min⁻¹ auf 123 °C für HDPE_I/*i*PP_I und auf 135 °C für HDPE_{II}/*i*PP_{II} abgekühlt. Die Sphärolithe der *i*PP-Phase des HDPE_I/*i*PP_I wurden 15 min lang vollständig auskristallisiert. Die Sphärolithe der *i*PP-Phase des HDPE_{II}/*i*PP_{II} wurden 60 min lang vollständig auskristallisiert. Anschließend folgte ein Abkühlschritt mit 5 K min⁻¹ und eine isotherme Kristallisation bei 110 °C für 10 min, wobei die HDPE-Phase vollständig auskristallisiert. Die beschriebenen Experimente wurden mit den Blends, kompatibelisiert mit 10°Gew.-% HDPE-*i*PP Diblockcopolymer, wiederholt (Abbildung 38 - Abbildung 39). Um die kristallinen Strukturen von HDPE_I und *i*PP_I, sowie HDPE_{II} und *i*PP_{II} in der Polarisationsmikroskopie zu identifizieren, wurden Referenzbilder der reinen Polymeren aufgenommen (Abbildung 34) und mit den Blends verglichen.

Rasterelektronenmikroskopie:

Die Proben des HDPE_{II}/*i*PP_{II} 30/70 Blends unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit 5 und 10 Gew.-% HDPE-*i*PP Diblockcopolymer wurden nach der Zugstab Präparation gefriergebrochen und mittels REM auf Phasenseparationen untersucht. (Abbildung 40- Abbildung 42)

Rasterkraftmikroskopie:

In einer typischen Prozedur wurde HDPE_{II}/*i*PP_{II} 30/70, nach der Zugstabpräparation, unkompatibilisiert und mit 5 oder 10 Gew.-% HDPE-*i*PP kompatibelisiert in bei 150 °C in 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst und ein Tropfen bei 150 °C auf einem Objektträger verdampft.

Kristallisationsexperimente von HDPE_I/iPP_I Blends kompatibelisiert mit iPP-g-HDPE

Polarisationsmikroskopie:

Zur Analyse des Kristallisationsverhaltens von HDPE_I/iPP_I-Blends und des Einflusses des iPP-g-HDPE₆₀₀ mit einer Verzweigungsdichte von 4,6 Verzweigungen/Kette wurde die Polarisationsmikroskopie verwendet. Für eine optimale 2-dimensionale Kristallisation wurden HDPE_I/iPP_I (Tabelle 12) mit niedrigen Schmelzviskositäten verwendet. In einem typischen Experiment wurde der Blend zwischen zwei Objektträgern aufgebracht. Vor der Messung wurde mindestens ein Schmelz-/Kristallisationszyklus durchgeführt. Die Polymere wurden auf 170 °C erhitzt, 5 Minuten getempert und mit 10 K min⁻¹ auf 140 °C abgekühlt. Die dynamische Kristallisation erfolgte zwischen 140 und 110 °C mit einer Abkühlungsrate von 1 K min⁻¹. Nach der Kristallisation wurde mit einer Rate von 10 K min⁻¹ weiter auf Raumtemperatur abgekühlt. Um die kristallinen Strukturen von HDPE_{II} und iPP_{II} in der Polarisationsmikroskopie zu identifizieren, wurden Referenzbilder der reinen Polymere aufgenommen und mit den HDPE_I/iPP_I 30/70 und HDPE_I/iPP_I/iPP-g-HDPE₆₀₀ 27/63/10-Mischungen verglichen.

Rasterelektronenmikroskopie:

Die Proben des HDPE_{II}/iPP_{II} 30/70 Blends unkompatibilisiert und kompatibelisiert mit 5 und 10 Gew.-% iPP-g-HDPE Diblockcopolymer wurden nach der Zugstab Präparation gefriergebrochen und mittels REM auf Phasenseparationen untersucht.

Die Prozedur der Kristallisation der Polarisationsmikroskopischen Versuche wurde für HDPE_{II}/iPP_{II} 30/70 und HDPE_{II}/iPP_{II}/iPP-g-HDPE 27/63/10 einer Bulkprobe wiederholt. Die Probe wurde anschließend gefriergebrochen und mittels REM untersucht. (Abbildung 68)

Rasterkraftmikroskopie:

In einer typischen Prozedur wurde HDPE_{II}/iPP_{II} 30/70, nach der Zugstabpräparation, unkompatibilisiert und mit 5 oder 10 Gew.-% iPP-g-HDPE kompatibelisiert in bei 150 °C in 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst und ein Tropfen bei 150 °C auf einem Objektträger verdampft.

7 Literatur

- ¹ Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. Das Mülheimer Normaldruck-Polyäthylen-Verfahren. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541–547.
- ² Wypych, G. *Handbook of polymers*, 2. Auflage; ChemTec Publishing, **2016**.
- ³ Peacock, A. J. *Handbook of polyethylene: Structures, properties, and applications*; Plastics engineering, Vol. 57; Marcel Dekker, **2000**.
- ⁴ Mark, H. F. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; John Wiley & Sons, Inc, **2002**.
- ⁵ Karger-Kocsis, J.; Bárány, T., Eds. *Polypropylene Handbook: Morphology, Blends and Composites*; Springer, **2019**.
- ⁶ Karian, H. G. *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*; Plastics engineering, Vol. 51; Marcel Dekker, **2003**.
- ⁷ Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1700782.
- ⁸ Smith, J.; Vignieri, S. A devil's bargain. *Science* **2021**, *373*, 34–35.
- ⁹ "A European Strategy. For Plastics in a Circular Economy", <http://ec.europa.eu/environment/circular-economy/pdf/plastics-strategy-brochure.pdf>, **2018**. (letzter Aufruf des Dokuments am 18.12.22)
- ¹⁰ a) Ignatyev, I. A.; Thielemans, W.; Vander Beke, B. Recycling of polymers: A review. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1579–1593. b) Garcia, J. M.; Robertson, M. L. The Future of plastics recycling: Chemical advances are increasing the proportion of polymer waste that can be recycled. *Science* **2017**, *358*, 770–772. c) Singh, N.; Hui, D.; Singh, R.; Ahuja, I.; Feo, L.; Fraternali, F. Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications. *Compos. Part B – eng.* **2017**, *115*, 409–422. d) Kaiser, K.; Schmid, M.; Schlummer, M. Recycling of Polymer-Based Multilayer Packaging: A Review. *Recycling* **2018**, *3*, 1–26. e) Chawla, K., Singh, R., Singh, J. Segregation and Recycling of Plastic Solid Waste: A Review. In: Prakash, C., Singh, S., Krolczyk, G., Pabla, B. (eds) *Advances in Materials Science and Engineering*. Springer, Singapore, **2020**. f) Schyns, Z. O. G.; Shaver, M. P. Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **2021**, *42*, e2000415.

-
- ¹¹ Tadmor, Z.; Costas, G. G., Eds. *Principles of Polymer Processing*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc., **2006**.
- ¹² Coates, G. W.; Getzler, Y. D. Y. L. Chemical recycling to monomer for an ideal, circular polymer economy. *Nat. Rev. Mater.* **2020**, *5*, 201-516.
- ¹³ a) Godiya, C. B.; Gabrielli, S.; Materazzi, S.; Pianesi, M. S.; Stefanini, N.; Marcantoni, E. Depolymerization of waste poly(methyl methacrylate) scraps and purification of depolymerized products. *J. Environ. Manage.* **2019**, *231*, 1012–1020. b) Häußler, M.; Eck, M.; Rothauer, D.; Mecking, S. Closed-loop recycling of polyethylene-like materials. *Nature* **2021**, *590*, 423–427.
- ¹⁴ a) Anuar Sharuddin, S. D.; Abnisa, F.; Wan Daud, W. M. A.; Aroua, M. K. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energ. Convers. Manage.* **2016**, *115*, 308–326. b) Ciuffi, B.; Chiaramonti, D.; Rizzo, A. M.; Frediani, M.; Rosi, L. A Critical Review of SCWG in the Context of Available Gasification Technologies for Plastic Waste. *Appl. Sci.* **2020**, *10*, 6307. c) Zhang, F.; Zeng, M.; Yappert, R. D.; Sun, J. Lee, Y.; Lapointe, A. M.; Paters, B.; Abu-Omar, M. M.; Scott, S. L. Polyethylen upcycling to long-chain alkylaromatics by tandem hydrogenolysis/aromatization. *Science* **2020**, *370*, 437-441.
- ¹⁵ Welle, F. Twenty years of PET bottle to bottle recycling—An overview. *Resour. Conserv. Recy.* **2011**, *55*, 865–875.
- ¹⁶ Jubinville, D.; Esmizadeh, E.; Saikrishnan, S.; Tzoganakis, C.; Mekonnen, T. A comprehensive review of global production and recycling methods of polyolefin (PO) based products and their post-recycling applications. *Sus. Mater. Tech.* **2020**, *25*, e00188.
- ¹⁷ Helfand, E.; Tagami, Y. Theory of the Interface between Immiscible Polymers. II. *J. Chem. Phy.* **1972**, *56*, 3592–3601.
- ¹⁸ Ajitha, A. R.; Sabu, T., Eds. *Compatibilization of polymer blends: Micro and nano scale phase morphologies, interphase characterization, and properties*; Elsevier, **2020**.
- ¹⁹ Astrup, T. *Waste incineration - recovery of energy and material resources*; Danish Ministry of Environment, **2017**.
- ²⁰ Hopewell, J.; Dvorak, R.; Kosior, E. Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philos. T. Roy. Soc. B*, **2009**, *364*, 2115–2126.
- ²¹ a) Bates, F. S. Polymer-Polymer Phase Behavior. *Science* **1991**, *251*, 898–905. b) Bates, F. S.; Frederickson, G. H. Conformational Asymmetry and Polymer-Polymer Thermodynamics.

Macromolecules **1994**, *27*, 1065–1067. c) Crist, B.; Hill, M. J. Recent developments in phase separation of polyolefin melt blends. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1997**, *35*, 2329–2353.

²² Wypych, G. *Handbook of polymers*, 2nd edition; ChemTec Publishing, **2016**.

²³ a) Fawcett, W. E.; Gibson, O. R.; Perrin, W. M. Polymerization of Olefins. ICI LTD, US2153553A, **1939**. b) Trossarelli, L.; Brunella, V. *Polethylene: discovery and growth*, **2003**.

²⁴ Ziegler, K. Die Polymerisation (von Äthylen) mit Metallalkylen der 1. bis 3. Gruppe. *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 623–625.

²⁵ Hogan, J. P.; Banks, R. L. Polymers and production thereof. Phillips Petroleum Co, US2825721A, **1958**.

²⁶ Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H.-J.; Woldt, R. "Lebende Polymere" bei Ziegler-Katalysatoren extremer Produktivität. *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 400–402.

²⁷ Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G. Montecatini, US3,112,300, **1963**.

²⁸ Leino, R.; Luttikhedde, H.; Wilén, C.-E.; Näsman, J. H. Isospecific Propylene Polymerization with a Novel 2-Substituted Bis(indenyl) ansa-Zirconocene. *Organometallics* **1996**, *15*, 2450–2453.

²⁹ Jordan, A. M.; Kim, K.; Soetrisno, D.; Hannah, J.; Bates, F. S.; Jaffer, S. A.; Lhost, O.; Macosko, C. W. Role of Crystallization on Polyolefin Interfaces: An Improved Outlook for Polyolefin Blends. *Macromolecules* **2018**, *51*, 2506–2516.

³⁰ a) Groeninckx, G.; Vanneste, M.; Everaert, V. *Crystallization, Morphological Structure, and Melting of Polymer Blends*; Kluwer Academic Publisher, **2003**. b) Martuscelli, E. Influence of composition, crystallization conditions and melt phase structure on solid morphology, kinetics of crystallization and thermal behavior of binary polymer/polymer blends. *Polym. Eng. Sci.* **1984**, *24*, 563–586.

³¹ a) Pötschke, P.; Paul, D. R. Formation of Co-continuous Structures in Melt-Mixed Immiscible Polymer Blends. *J. Macromol. Sci., Part C: Polymer Reviews* **2003**, *43*, 87–141. DOI: 10.1081/MC-120018022. b) Jose, S.; Aprem, A.; Francis, B.; Chandy, M.; Werner, P.; Alstaedt, V.; Thomas, S. Phase morphology, crystallisation behaviour and mechanical properties of isotactic polypropylene/high density polyethylene blends. *Europ. Polym. J.* **2004**, *9*, 2105–2115.

³² a) Allen, N.; Andersen, F. E.; Jorgensen, J. I. Polypropylene-polyethylene blends. *Rheol. Acta* **1981**, *20*, 222–230. b) Lacroix, C.; Grmela, M.; Carreau, P. J. Relationships between rheology and morphology for immiscible molten blends of polypropylene and ethylene copolymers under

shear flow. *J. Rheol.* **1998**, *42*, 41–62. c) Martuscelli, E. Influence of composition, crystallization conditions and melt phase structure on solid morphology, kinetics of crystallization and thermal behavior of binary polymer/polymer blends. *Polym. Eng. Sci.* **1984**, *24*, 563–586. d) Ahirwal, D.; Filipe, S.; Neuhaus, I.; Busch, M.; Schlatter, G.; Wilhelm, M. Large amplitude oscillatory shear and uniaxial extensional rheology of blends from linear and long-chain branched polyethylene and polypropylene. *J. Rheol.* **2014**, *58*, 635–658.

³³ Alex, M. J.; Kyungtae, K.; Soetrisno, D.; Hannah, J.; Bates, F. S.; Jaffer, S. A.; Lhost, O.; Macosko, C. W. Role of Crystallization on Polyolefin Interfaces: An Improved Outlook for Polyolefin Blends. *Macromolecules* **2018**, *51*, 2506-2516.

³⁴ Creton, C. Molecular stitches for enhanced recycling of packaging. *Science* **2017**, *355*, 797–798.

³⁵ a) Teh, J. W.; Rudin, A. A review of polyethylene-polypropylene blends and their compatibilization. *Adv. Polym. Technol.* **1994**, *13*, 1–23. b) Koning, C.; Duin, M. V.; Pagnoulle, C.; Jerome, R. Strategies For Compatibilization Of Polymer Blends. *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 707–757. c) Utracki, L. A. *Polymer Blends Handbook*, 2. Edition.; SpringerReference, **2014**. d) Utracki, L. A.; Wilkie, C. A. *Polymer Blends Handbook: Polyethylenes and Their Blends*, 2nd edition; Springer Science+Business Media Dordrecht, **2014**. e) Graziano, A.; Jaffer, S.; Sain, M. Review on modification strategies of polyethylene/polypropylene immiscible thermoplastic polymer blends for enhancing their mechanical behavior. *J. Elastom. Plast.* **2018**, *1*, 1-46. f) Karger-Kocsis, J.; Bárány, T., Eds. *Polypropylene Handbook: Morphology, Blends and Composites*; Springer, **2019**. g) Altstädt, V. *Polymer Blends and Compatibilization*; MDPI, **2017**.

³⁶ J. A. Brydson, *Plastic Materials*, Newnes-Butterworths, London, **1975**.

³⁷ Danesi, S.; Porter, S. P. Blends of isotactic polypropylene and ethylene-propylene rubbers: rheology, morphology and mechanics. *Polymer* **1978**, *19*, 448-457.

³⁸ Coran, A. Y. *Thermoplastic rubber-plastic blends*, Handbook of Elastomers, New York. **1988**

³⁹ a) Gupta, A. K.; Ratnam, B. K.; Srinivasan, K. R. Impact toughening of polypropylene by ethylene vinyl acetate copolymer. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *45*, 1303–1312. b) Xie, X.; Matsuoka, M.; Takemura, Kenji Formation of gradient phase structure during annealing of a polymer blend. *Polymer* **1992**, *33*, 1996-1998.

⁴⁰ Legge, N. R. Thermoplastic Elastomers, *Rubber. Chem. Technol.*, **1987**, *60*, 83-117.

⁴¹ a) Hodgkinson, J. M.; Savadori, A.; Williams, J. G. A fracture mechanics analysis of polypropylene/rubber blends. *J. Mater. Sci.* **1983**, *18*, 2319–2336. b) Bartlett, D. W.; Barlow, J. W.; Paul, D. R. Mechanical properties of blends containing HDPE and PP. *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, *27*, 1982. c) Choudhary, V.; Varma, H. S.; Varma, I. K. Effect of EPDM rubber on melt rheology, morphology and mechanical properties of polypropylene/HDPE (9010) blend. *Polymer*, **1991**; *32*, 2541-2545. d) Ha, C.-S.; Park, H.-D.; Kim, Y.; Kwon, S.-K.; Cho, W.-J. Compatibilizer in Polymer Blends for the Recycling of Plastics Waste I: Preliminary Studies on 50/50 wt% Virgin Polyblends. *Polym. Adv. Technol.* **1996**, *7*, 483–492.

⁴² Odian, G. *Principles of Polymerization*, 4th; Wiley-Interscience, 2004.

⁴³ a) Böhm, L. L. The ethylene polymerization with Ziegler catalysts: fifty years after the discovery. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5010–5030. b) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F. The Search for New-Generation Olefin Polymerization Catalysts: Life beyond Metallocenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428–447. c) Hemielec, A. E.; Soares, J. B. P. Polymerization Engineering - Metallocene Catalysts. *Prog. Polym. Sci.* **1996**, *21*, 651–706.

⁴⁴ Castonguay, L. A.; Rappe, A. K. Ziegler-Natta catalysis. A theoretical study of the isotactic polymerization of propylene. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5832–5842.

⁴⁵ Wang, B. Ansa-metallocene polymerization catalysts: Effects of the bridges on the catalytic activities. *Coordin. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 242–258.

⁴⁶ Braunschweig, H.; Breitling, F. M. Constrained geometry complexes—Synthesis and applications. *Coordin. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2691–2720.

⁴⁷ Busico, V.; Cipullo, R.; Friederichs, N.; Ronca, S.; Togrou, M. The First Molecularly Characterized Isotactic Polypropylene- block -polyethylene Obtained via “Quasi-Living” Insertion Polymerization. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3806–3808.

⁴⁸ Arriola, D. J.; Carnahan, E. M.; Hustad, P. D.; Kuhlman, R. L.; Wenzel, T. T. Catalytic Production of Olefin Block Copolymers via Chain Shuttling Polymerization. *Science* **2006**, *312*, 714–719.

⁴⁹ a) Lin, Y.; Marchand, G. R.; Hiltner, A.; Baer, E. Adhesion of olefin block copolymers to polypropylene and high density polyethylene and their effectiveness as compatibilizers in blends. *Polymer* **2011**, *52*, 1635–1644. b) Yang, F.; Pan, L.; Du, H.-Z.; Ma, Z.; Li, Y.-S. Effect of Olefin-based Compatibilizers on the Formation of Cocontinuous Structure in Immiscible HDPE/iPP Blends. *Chin J Polym Sci* **2020**, *38*, 1248–1257. c) Karaagac, E.; Koch, T.;

Archodoulaki, V.-M. The effect of PP contamination in recycled high-density polyethylene (rPE-HD) from post-consumer bottle waste and their compatibilization with olefin block copolymer (OBC). *Waste Manage.* **2021**, *119*, 285–294.

⁵⁰ Dow Chemical Company. *INFUSE™ Olefin Block Copolymers: Product Selection Guide* **2022**. 19.06.2022.

⁵¹ Hustad, P. D.; Kuhlman, R. L.; Arriola, D. J.; Carnahan, E. M.; Wenzel, T. T. Continuous Production of Ethylene-Based Diblock Copolymers Using Coordinative Chain Transfer Polymerization. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7061–7064.

⁵² Dow Chemical Company. *Intune™ Polypropylene-base OBC Compatibilizers: NEW Value for Post Consumer Recycle* **2016**. 19.06.2022.

⁵³ Munro, J.; Hu, Y.; Laakso, R.; Madenjian, L.; Werner, S.; Marchand, G., Eds. *Polypropylene-Rich Blends with Ethylene/ α -Olefin Copolymers Compatibilized with Intune™ Polypropylene-Based Olefin Block Copolymers*, **2017**.

⁵⁴ Eagan, J. M.; Xu, J.; Di Girolamo, R.; Thurber, C. M.; Macosko, C. W.; LaPointe, A. M.; Bates, F. S.; Coates, G. W. Combining polyethylene and polypropylene: Enhanced performance with PE/*i*PP multiblock polymers. *Science* **2017**, *355*, 814–816.

⁵⁵ a) Coates, G.; Eagan, J.; LaPointe, A. M. Polyethylene and Polypropylene Block Copolymers, US 20190300631A1, **2019**. b) Xu, J.; Eagan, J. M.; Kim, S.-S.; Pan, S.; Lee, B.; Klimovica, K.; Jin, K.; Lin, T.-W.; Howard, M. J.; Ellison, C. J.; LaPointe, A. M.; Coates, G. W.; Bates, F. S. Compatibilization of Isotactic Polypropylene (*i*PP) and High-Density Polyethylene (HDPE) with *i*PP–PE Multiblock Copolymers. *Macromolecules* **2018**, *51*, 8585–8596.

⁵⁶ Di Girolamo, R.; Santillo, C.; Malafrente, A.; Scoti, M.; De Stefano, F.; Talarico, G.; Coates, G. W.; De Rosa, C. Structure and morphology of isotactic polypropylene-polyethylene block copolymers prepared with living and stereoselective catalyst. *Polym. Chem.* **2022**, *13*, 2950–2963.

⁵⁷ Markel, E. J.; Weng, W.; Peacock, A. J.; Dekmezian, A. H. Metallocene-Based Branch–Block Thermoplastic Elastomers. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8541–8548.

⁵⁸ Kolodka, E.; Wang, W.-J.; Zhu, S.; Hamielec, A. E. Copolymerization of Propylene with Poly(ethylene- co -propylene) Macromonomer and Branch Chain-Length Dependence of Rheological Properties. *Macromolecules* **2002**, *35*, 10062–10070.

-
- ⁵⁹ Rulhoff, S.; Kaminsky, W. Direct Copolymerization of Propene and Ethene-based Macromers to Produce Long Chain Branched Syndiotactic Polypropene. *Macromol. Symp.* **2006**, *236*, 161–167.
- ⁶⁰ Cherian, A. E.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. Synthesis of Allyl-Terminated Syndiotactic Polypropylene: Macromonomers for the Synthesis of Branched Polyolefins. *Macromolecules* **2005**, *38*, 6259–6268.
- ⁶¹ Weng, W.; Markel, E. J.; Dekmezian, A. H. Synthesis of vinyl-terminated isotactic poly(propylene). *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 1103–1107.
- ⁶² Ohtaki, H.; Deplace, F.; Vo, G. D.; LaPointe, A. M.; Shimizu, F.; Sugano, T.; Kramer, E. J.; Fredrickson, G. H.; Coates, G. W. Allyl-Terminated Polypropylene Macromonomers: A Route to Polyolefin Elastomers with Excellent Elastic Behavior. *Macromolecules* **2015**, *48*, 7489–7494.
- ⁶³ Tsou, A. H.; López-Barrón, C. R.; Jiang, P.; Crowther, D. J.; Zeng, Y. Bimodal poly(ethylene-co-propylene) comb block copolymers from serial reactors: Synthesis and applications as processability additives and blend compatibilizers. *Polymer* **2016**, *104*, 72–82.
- ⁶⁴ Stockland, R. A.; Foley, S. R.; Jordan, R. F. Reaction of Vinyl Chloride with Group 4 Metal Olefin Polymerization Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 796–809.
- ⁶⁵ Klimovica, K.; Pan, S.; Lin, T.-W.; Peng, X.; Ellison, C. J.; LaPointe, A. M.; Bates, F. S.; Coates, G. W. Compatibilization of *i*PP/HDPE Blends with PE-*g*-*i*PP Graft Copolymers. *ACS Macro Lett.* **2020**, *9*, 1161–1166.
- ⁶⁶ Cossee, P. J. Ziegler-Natta catalysis I. Mechanism of polymerization of α -Olefins with Ziegler-Natta Catalysts. *J. Catal.* **1964**, *3*, 80–89.
- ⁶⁷ a) Domski, G. J.; Rose, J. M.; Coates, G. W.; Bolig, A. D.; Brookhart, M. Living alkene polymerization: New methods for the precision synthesis of polyolefins. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 30–92. b) Kempe, R. How to polymerize ethylene in a highly controlled fashion? *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2764–2773. c) Sita, L. R. Ex uno plures ("out of one, many"): New paradigms for expanding the range of polyolefins through reversible group transfers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2464–2472. d) Valente, A.; Mortreux, A.; Visseaux, M.; Zinck, P. Coordinative chain transfer polymerization. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3836–3857. e) Walsh, D. J.; Hyatt, M. G.; Miller, S. A.; Guironnet, D. Recent Trends in Catalytic Polymerizations. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 11153–11188.

-
- ⁶⁸ Samsel, E. G. Catalyzed chain growth process. (Ethyl Corporation) *EP0539876*, **1993**.
- ⁶⁹ Rogers, J. S.; Bazan, G. C. Oligomerization–transmetalation reactions of Cp*CrMe₂-(PMe₃)/methylaluminumoxane catalysts. *Chem. Commun.* **2000**, 1209–1210.
- ⁷⁰ Mani, G.; Gabbaï, F. P. A neutral chromium(III) catalyst for the living "Aufbaureaktion". *Angew. Chem.* **2004**, *43*, 2263–2266.
- ⁷¹ Kretschmer, W. P.; Meetsma, A.; Hessen, B.; Schmalz, T.; Qayyum, S.; Kempe, R. Reversible Chain Transfer between Organoyttrium Cations and Aluminum: Synthesis of Aluminum-terminated Polyethylene with Extremely Narrow Molecular-weight Distribution. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8969–8978.
- ⁷² Rouholahnejad, F.; Mathis, D.; Chen, P. Narrowly Distributed Polyethylene via Reversible Chain Transfer to Aluminum by a Sterically Hindered Zirconocene/MAO. *Organometallics* **2010**, *29*, 294–302.
- ⁷³ Kretschmer, W. P.; Bauer, T.; Hessen, B.; Kempe, R. An efficient yttrium catalysed version of the "Aufbaureaktion" for the synthesis of terminal functionalised polyethylene. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6576–6588.
- ⁷⁴ Camara, J. M.; Petros, R. A.; Norton, J. R. Zirconium-catalyzed carboalumination of α -olefins and chain growth of aluminum alkyls: Kinetics and mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5263–5273.
- ⁷⁵ Goller, A.; Obenauf, J.; Kretschmer, W. P.; Kempe, R. The highly controlled and efficient polymerization of ethylene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, e202216464.
- ⁷⁶ Zhang, W.; Sita, L. R. Highly Efficient, Living Coordinative Chain-transfer Polymerization of Propene with ZnEt₂: Practical Production of Ultrahigh to Very Low Molecular Weight Amorphous Atactic Polypropenes of Extremely Narrow Polydispersity. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 442–443.
- ⁷⁷ Wei, J.; Hwang, W.; Zhang, W.; Sita, L. R. Dinuclear Bis-propagators for the Stereoselective Living Coordinative Chain Transfer Polymerization of Propene. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2132–2135.
- ⁷⁸ Thomas, T. S.; Hwang, W.; Sita, L. R. End-Group-Functionalized Poly(α -olefinates) as Non-Polar Building Blocks: Self-Assembly of Sugar–Polyolefin Hybrid Conjugates. *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4761–4765.

-
- ⁷⁹ Britovsek, G. J. P.; Bruce, M.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; Mastroianni, S.; McTavish, S. J.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; Strömberg, S.; White, A. J. P.; Williams, D. J. Iron and Cobalt Ethylene Polymerization Catalysts Bearing 2,6-Bis(Imino)Pyridyl Ligands: Synthesis, Structures, and Polymerization Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728–8740.
- ⁸⁰ Byun, D.-J.; Kim, S. Y. Selective Chain Transfer Reactions in Metallocene Catalyzed Copolymerization of Ethylene with Allylbenzene. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1921–1923.
- ⁸¹ Han, C. J.; Lee, M. S.; Byun, D.-J.; Kim, S. Y. Synthesis of Hydroxy-Terminated Polyethylene via Controlled Chain Transfer Reaction and Poly(ethylene-*b*-caprolactone) Block Copolymer. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8923–8925.
- ⁸² Wang, Q.; Li, L.; Fan, Z. Effect of alkylaluminum on ethylene polymerization catalyzed by 2,6-bis(imino)pyridyl complexes of Fe(II). *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2005**, *43*, 1599–1606.
- ⁸³ Białek, M. Effect of catalyst composition on chain-end-group of polyethylene produced by salen-type complexes of titanium, zirconium, and vanadium. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2010**, *48*, 3209–3214.
- ⁸⁴ Hafeez, M.; Kretschmer, W. P.; Kempe, R. Titanium Complexes Stabilized by Bulky Electron-Rich Aminopyridinates and Their Application in Ethylene and Styrene Polymerization. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 5512–5522.
- ⁸⁵ Obenauf, J.; Kretschmer, W. P.; Bauer, T.; Kempe, R. An Efficient Titanium Amidinate Catalyzed Version of Ziegler's “Aufbaureaktion”. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 537–544.
- ⁸⁶ Obenauf, J.; Kretschmer, W. P.; Kempe, R. Efficient Synthesis of Aluminium-Terminated Polyethylene by Means of Irreversible Coordinative Chain-Transfer Polymerisation Using a Guanidinatotitanium Catalyst. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 1446–1453.
- ⁸⁷ Leino, R.; Luttikhedde, H. J. G.; Lehmus, P.; Wilén, C.-E.; Sjöholm, R.; Lehtonen, A.; Seppälä, J. V.; Näsman, J. H. Homogeneous α -Olefin Polymerizations over Racemic Ethylene-Bridged *ansa*-Bis(2-(*tert*-butyldimethylsiloxy)-1-indenyl) and *ansa*-Bis(2-(*tert*-butyldimethylsiloxy)-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl) Metallocene Dichlorides. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3477–3483.
- ⁸⁸ Shiono, T.; Kang, K. K.; Hagihara, Hideaki; Ikeda, T. Novelty of Vinylidene-Terminated Polypropylene Prepared by a MgCl₂-Supported TiCl₄ Catalyst Combined with AlEt₃ as Cocatalyst. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 5997–6000.

-
- ⁸⁹ Naga, N.; Mizunuma, K. Chain Transfer Reaction by Trialkylaluminum (AlR₃) in the Stereospecific Polymerization of Propylene with Metallocene — AlR₃/Ph₃CB(C₆F₅)₄. *Polymer* **1998**, *39*, 5059–5067.
- ⁹⁰ Lieber, S.; Brintzinger, H.-H. Propene Polymerization with Catalyst Mixtures Containing Different ansa-Zirconocenes: Chain Transfer to Alkylaluminum Cocatalysts and Formation of Stereoblock Polymers. *Macromolecules* **2000**, *33*, 9192–9199.
- ⁹¹ Burkey, A. A.; Fischbach, D. M.; Wentz, C. M.; Beers, K. L.; Sita, L. R. *ACS Macro Lett* **2022**, *11*, 402–409.
- ⁹² Creton, C.; Kramer, E. J.; Hadziioannou, G. Critical molecular weight for block copolymer reinforcement of interfaces in a two-phase polymer blend. *Macromolecules* **2002**, *24*, 1846–1853.
- ⁹³ Chaffin, K. A.; Knutsen, J. S.; Brant, P.; Bates, F. S. High-strength welds in metallocene Polypropylene/Polyethylene laminates. *Science* **2000**, *288*, 2187–2190.
- ⁹⁴ P. Wolff Synthese und Verwendung von Blockcopolymeren basierend auf hydroxy-terminierten Poly-Alpha-Olefinen. Masterarbeit, Universität Bayreuth, **2019**.
- ⁹⁵ Busico, V.; Cipullo, R.; Monaco, G.; Vacatello, M.; Segre, A. L. Full Assignment of the ¹³C NMR Spectra of Regioregular Polypropylenes: Methyl and Methylene Region. *Macromolecules* **1997**, *31*, 6251–6263.
- ⁹⁶ Robert, M.; Fulchiron, R.; Cassagnau, P. Rheology and crystallization behavior of polypropylene and high-density polyethylene in the presence of a low molar mass polyethylene. *Polym. Crystallization* **2019**, *2*, e10078.
- ⁹⁷ a) Qi, L.; Wu, L.; He, R.; Cheng, H.; Liu, B.; He, X. Synergistic toughening of polypropylene with ultra-high molecular weight polyethylene and elastomer-olefin block copolymers. *RSC Advances* **2019**, *9*, 23994–24002. b) Ramli, R. A.; Laftah, W. A.; Hashim, S. Core-shell polymers: a review. *RSC Advances* **2013**, *3*, 15543–15565.
- ⁹⁸ Coates, G. W.; Hustad, P. D.; Reinartz, S. Catalysts for the Living Insertion Polymerization of Alkenes: Access to New Polyolefin Architectures Using Ziegler–Natta Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2236–2257.
- ⁹⁹ Gollwitzer, A.; Dietel, T.; Kretschmer, W. P.; Kempe, R. A broadly tunable synthesis of linear alpha-olefins. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1226.
- ¹⁰⁰ Gollwitzer, A.; Kretschmer, W. P.; Kempe, R. Synthesis of Linear α -Olefin Distributions with Flexible Mean Molecular Weight by a Ti-Al-Ni Catalyst System. *Organometallics* **2018**, *37*, 2395–2398.

¹⁰¹ Zuo, F.; Mao, X.; Li, C.; Burger, B. S.; Hsiao, H.; Marchland, G. R. An *in Situ* X-ray Structural Study of Olefin Block and Random Copolymers under Uniaxial Deformation. *Macromolecules* **2011**, *44*, 3670–3673.

¹⁰² Vervoort, S.; den Doelder, J.; Tocha, E.; Genoyer, E.; Walton, K. L.; Hu, Y.; Munro, J.; Jeltsch, K. Compatibilization of Polypropylene–Polyethylene Blends. *Polym. Eng. Sci.* **2018**, *58*, 460-465.

8 Anhang

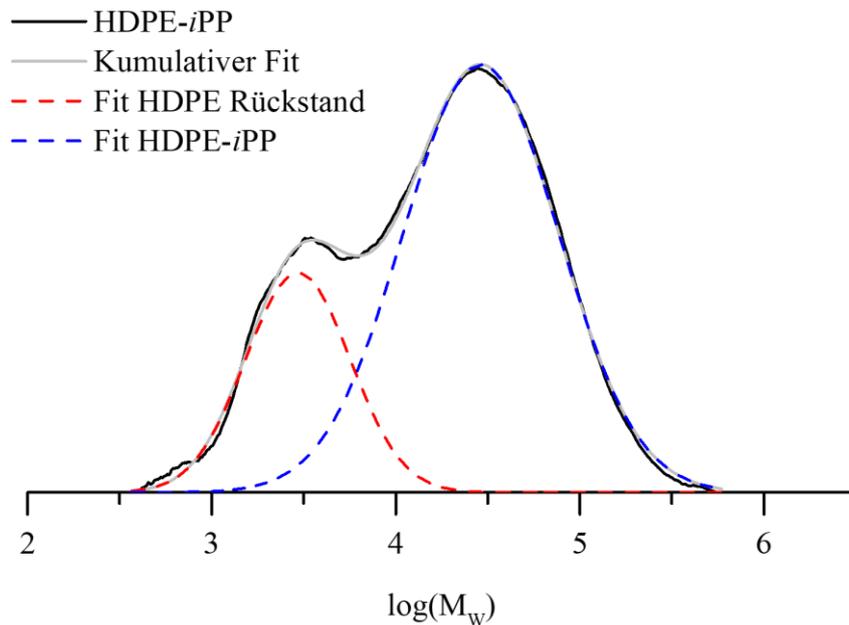


Abbildung A 1: Molekulargewichtsverteilung von HDPE-iPP (Exp. 14). (Mark-Houwink Parameter: $K = 19,0$ und $\alpha = 0,725$). Die rote Kurve stellt den Fit der Molekulargewichtsverteilung des unverlängerten HDPE Makromonomer Rückstandes, die blaue Kurve den Fit der Molekulargewichtsverteilung des HDPE-iPP, dar.

Tabelle A 1: Parameter des Fits der Molekulargewichtsverteilung von HDPE-iPP (Exp. 14)

Model	Gauss		
Gleichung	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{PI/2})) * \exp(-2*((x-xc)/w)^2)$		
Reduziertes Chi-Sqr	9,94214E-5		
Adj. R-Square	0,9981		
		Wert	Standardabweichung
Peak1(G)	y0	0	0
Peak1(G)	xc	3,4686	0,00203
Peak1(G)	w	0,56855	0,00342
Peak1(G)	A	0,25744	0,00195
Peak1(G)	sigma	0,28428	0,00171
Peak1(G)	FWHM	0,66942	0,00403
Peak1(G)	Height	0,36127	0,00157
Peak2(G)	y0	0	0
Peak2(G)	xc	4,46273	0,00139
Peak2(G)	w	0,84606	0,00282
Peak2(G)	A	0,74641	0,00221
Peak2(G)	sigma	0,42303	0,00141
Peak2(G)	FWHM	0,99616	0,00332
Peak2(G)	Height	0,70391	0,0012

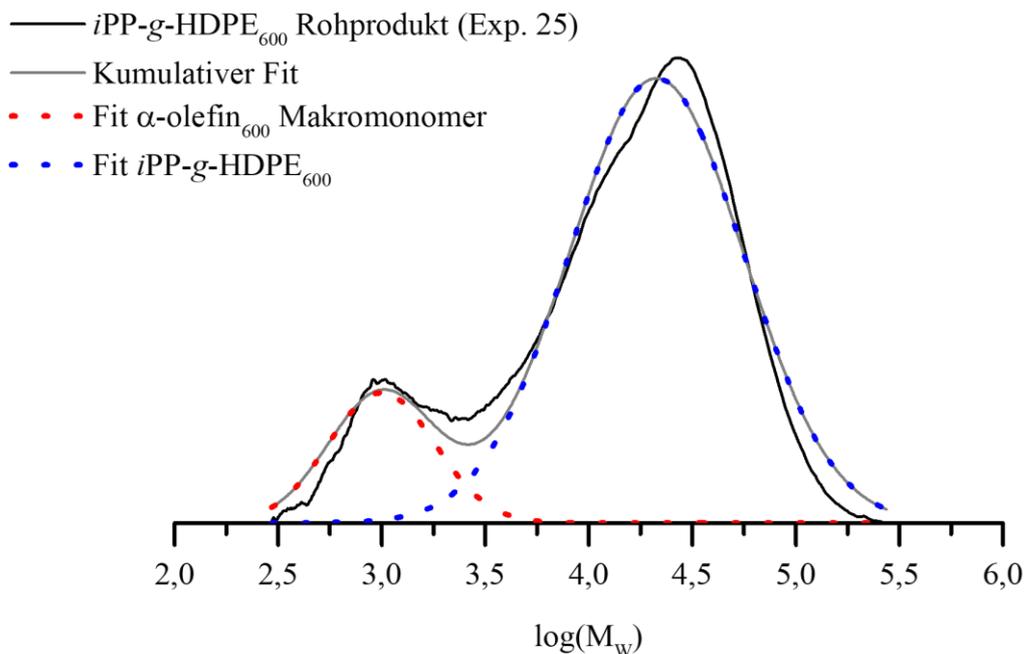


Abbildung A 2: Molekulargewichtsverteilung von *iPP-g-HDPE*₆₀₀ (Exp. 25). (Mark-Houwink Parameter: $K = 19,0$ und $\alpha = 0,725$). Die rote Kurve stellt den Fit der Molekulargewichtsverteilung des α -HDPE Makromonomer Rückstandes, die blaue Kurve den Fit der Molekulargewichtsverteilung des *iPP-g-HDPE*, dar.

Tabelle A 2: Parameter des Fits der Molekulargewichtsverteilung von *iPP-g-HDPE*₆₀₀ (Exp. 25), hergestellt in Anwesenheit von 4 mmol α -Olefin Makromonomer HDPE₆₀₀.

Model	Gauss		
Gleichung	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{PI/2})) * \exp(-2*((x-xc)/w)^2)$		
Reduziertes Chi-Sqr	0,00186		
Adj. R-Square	0,97077		
		Wert	Standardabweichung
Peak1(G)	y0	0	0
Peak1(G)	xc	3	0
Peak1(G)	w	0,51651	0,01472
Peak1(G)	A	0,15595	0,0038
Peak1(G)	sigma	0,25826	0,00736
Peak1(G)	FWHM	0,60815	0,01733
Peak1(G)	Height	0,2409	0,00537
Peak2(G)	y0	0	0
Peak2(G)	xc	4,32688	0,00308
Peak2(G)	w	0,84233	0,00642
Peak2(G)	A	0,86809	0,00559
Peak2(G)	sigma	0,42116	0,00321
Peak2(G)	FWHM	0,99176	0,00756

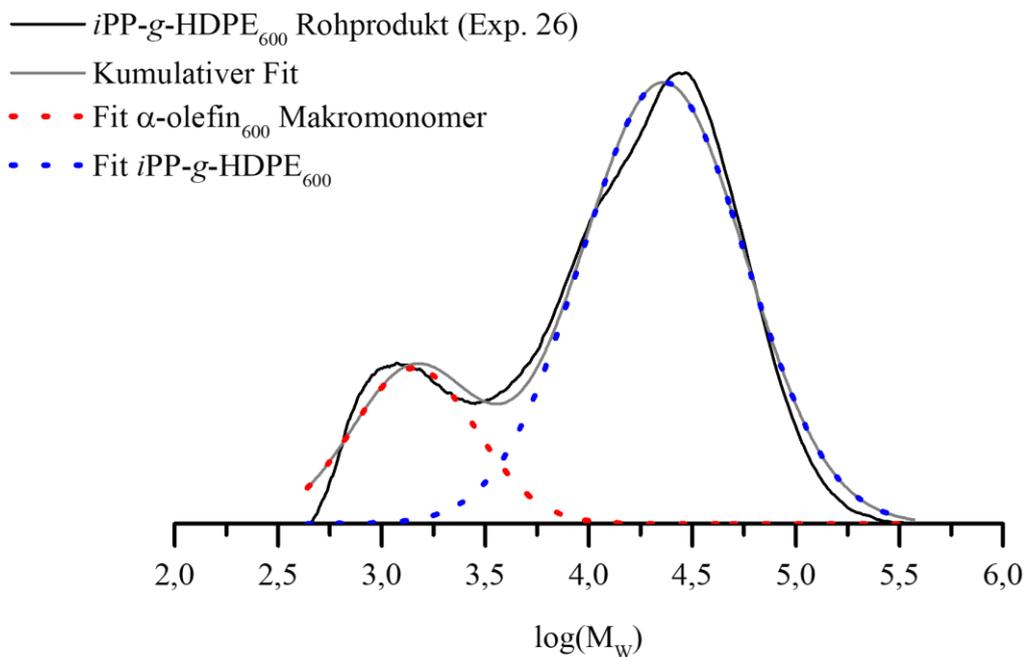


Abbildung A 3: Molekulargewichtsverteilung von *iPP-g-HDPE*₆₀₀ (Exp. 26). (Mark-Houwink Parameter: $K = 19,0$ und $\alpha = 0,725$). Die rote Kurve stellt den Fit der Molekulargewichtsverteilung des α -HDPE Makromonomer Rückstandes, die blaue Kurve den Fit der Molekulargewichtsverteilung des *iPP-g-HDPE*, dar.

Tabelle A 3: Parameter des Fits der Molekulargewichtsverteilung von *iPP-g-HDPE*₆₀₀ (Exp. 26), hergestellt in Anwesenheit von 8 mmol α -Olefin Makromonomer HDPE₆₀₀.

Model	Gauss		
Gleichung	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{PI/2})) * \exp(-2*((x-xc)/w)^2)$		
Reduziertes Chi-Sqr	0,00121		
Adj. R-Square	0,97889		
		Wert	Standardabweichung
Peak1(G)	y0	0	0
Peak1(G)	xc	3,15551	0,0061
Peak1(G)	w	0,60074	0,01382
Peak1(G)	A	0,21648	0,00431
Peak1(G)	sigma	0,30037	0,00691
Peak1(G)	FWHM	0,70732	0,01627
Peak1(G)	Height	0,28753	0,0042
Peak2(G)	y0	0	0
Peak2(G)	xc	4,36053	0,00274
Peak2(G)	w	0,7908	0,00619
Peak2(G)	A	0,8081	0,00515
Peak2(G)	sigma	0,3954	0,0031
Peak2(G)	FWHM	0,93109	0,00729

Tabelle A 4: Parameter des Fits der Molekulargewichtsverteilung von *i*PP-*g*-HDPE₆₀₀ (Exp. 27).

Model	Gauss		
Gleichung	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{PI/2})) * \exp(-2*((x-xc)/w)^2)$		
Reduziertes Chi-Sqr	8,90849E-4		
Adj. R-Square	0,98276		
		Wert	Standardabweichung
Peak1(G)	y0	0	0
Peak1(G)	xc	3,13408	0,00239
Peak1(G)	w	0,50165	0,00492
Peak1(G)	A	0,29673	0,00248
Peak1(G)	sigma	0,25083	0,00246
Peak1(G)	FWHM	0,59065	0,0058
Peak1(G)	Height	0,47195	0,00385
Peak2(G)	y0	0	0
Peak2(G)	xc	4,50902	0,00211
Peak2(G)	w	0,73199	0,00433
Peak2(G)	A	0,71504	0,00361
Peak2(G)	sigma	0,366	0,00216
Peak2(G)	FWHM	0,86185	0,0051

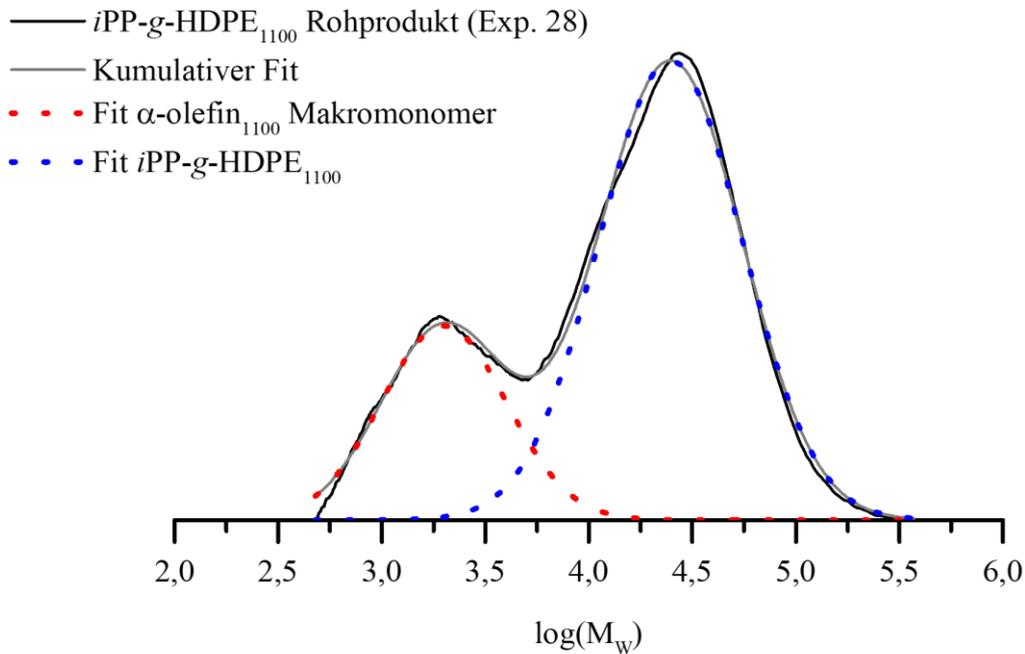


Abbildung A 4: Molekulargewichtverteilung von $iPP-g-HDPE_{1100}$ (Exp. 28). (Mark-Houwink Parameter: $K = 19,0$ und $\alpha = 0,725$). Die rote Kurve stellt den Fit der Molekulargewichtverteilung des α -HDPE Makromonomer Rückstandes, die blaue Kurve den Fit der Molekulargewichtverteilung des $iPP-g-HDPE$, dar.

Tabelle A 5: Parameter des Fits der Molekulargewichtverteilung von $iPP-g-HDPE_{1100}$ (Exp. 28), hergestellt in Anwesenheit von 4 mmol α -Olefin Makromonomer $HDPE_{1100}$.

Model	Gauss		
Gleichung	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{PI/2})) * \exp(-2*((x-xc)/w)^2)$		
Reduziertes Chi-Sqr	3,63321E-4		
Adj. R-Square	0,99385		
		Wert	Standardabweichung
Peak1(G)	y0	0	0
Peak1(G)	xc	3,30006	0,0029
Peak1(G)	w	0,60642	0,00611
Peak1(G)	A	0,27278	0,00243
Peak1(G)	sigma	0,30321	0,00305
Peak1(G)	FWHM	0,71401	0,00719
Peak1(G)	Height	0,3589	0,00233
Peak2(G)	y0	0	0
Peak2(G)	xc	4,39574	0,00143
Peak2(G)	w	0,69498	0,00316
Peak2(G)	A	0,73989	0,00279
Peak2(G)	sigma	0,34749	0,00158
Peak2(G)	FWHM	0,81828	0,00372

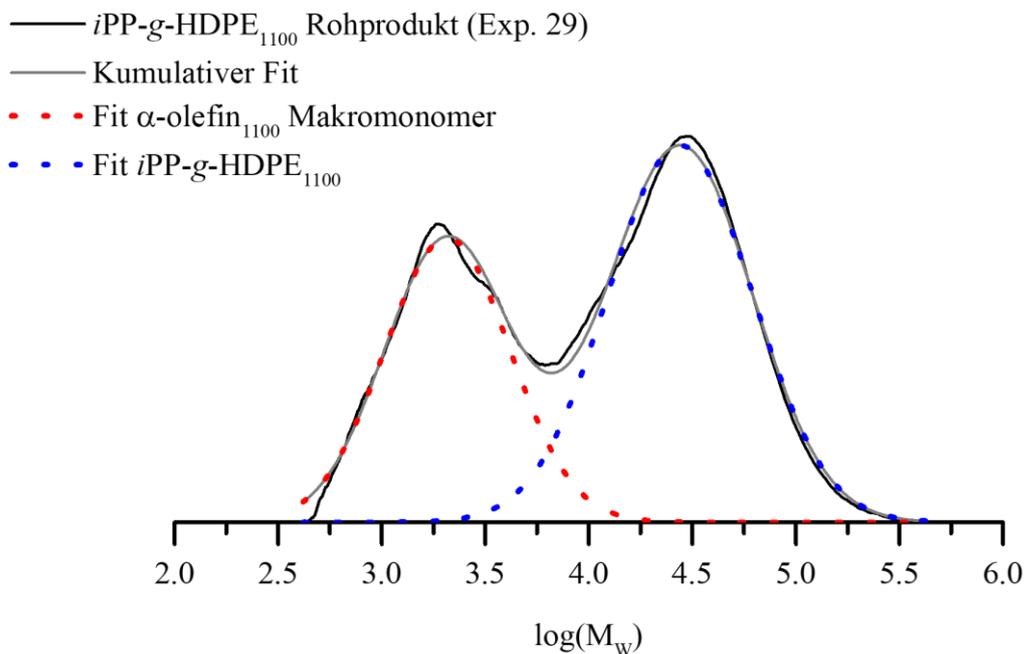


Abbildung A 5: Molekulargewichtverteilung von $iPP-g-HDPE_{1100}$ (Exp. 29). (Mark-Houwink Parameter: $K = 19,0$ und $\alpha = 0,725$). Die rote Kurve stellt den Fit der Molekulargewichtverteilung des α -HDPE Makromonomer Rückstandes, die blaue Kurve den Fit der Molekulargewichtverteilung des $iPP-g-HDPE$, dar.

Tabelle A 6: Parameter des Fits der Molekulargewichtverteilung von $iPP-g-HDPE_{1100}$ (Exp. 29), hergestellt in Anwesenheit von 8 mmol α -Olefin Makromonomer $HDPE_{1100}$.

Model	Gauss		
Gleichung	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{PI/2})) * \exp(-2*((x-xc)/w)^2)$		
Reduziertes Chi-Sqr	3,73085E-4		
Adj. R-Square	0,99139		
		Wert	Standardabweichung
Peak1(G)	y0	0	0
Peak1(G)	xc	3,31687	0,00193
Peak1(G)	w	0,60702	0,00398
Peak1(G)	A	0,40008	0,00231
Peak1(G)	sigma	0,30351	0,00199
Peak1(G)	FWHM	0,71471	0,00468
Peak1(G)	Height	0,52588	0,00234
Peak2(G)	y0	0	0
Peak2(G)	xc	4,44158	0,00171
Peak2(G)	w	0,69855	0,00379
Peak2(G)	A	0,61091	0,00273
Peak2(G)	sigma	0,34928	0,00189
Peak2(G)	FWHM	0,82248	0,00446

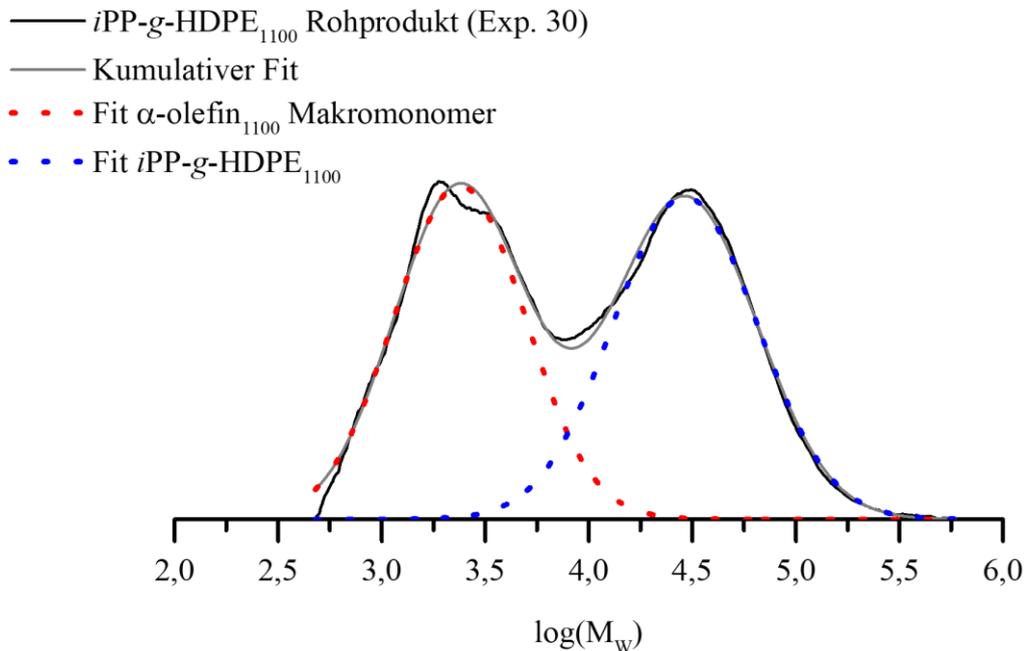


Abbildung A 6: Molekulargewichtsverteilung von $iPP-g-HDPE_{1100}$ (Exp. 30). (Mark-Houwink Parameter: $K = 19,0$ und $\alpha = 0,725$). Die rote Kurve stellt den Fit der Molekulargewichtsverteilung des α -HDPE Makromonomer Rückstandes, die blaue Kurve den Fit der Molekulargewichtsverteilung des $iPP-g-HDPE$, dar.

Tabelle A 7: Parameter des Fits der Molekulargewichtsverteilung von $iPP-g-HDPE_{1100}$ (Exp. 30), hergestellt in Anwesenheit von 12 mmol α -Olefin Makromonomer HDPE₁₁₀₀.

Model	Gauss		
Gleichung	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{PI/2}))^*$ $\exp(-2*((x-xc)/w)^2)$		
Reduziertes Chi-Sqr	3,4055E-4		
Adj. R-Square	0,99208		
		Wert	Standardabweichung
Peak1(G)	y0	0	0
Peak1(G)	xc	3,37685	0,00179
Peak1(G)	w	0,63363	0,00363
Peak1(G)	A	0,49053	0,00254
Peak1(G)	sigma	0,31682	0,00181
Peak1(G)	FWHM	0,74604	0,00427
Peak1(G)	Height	0,61769	0,00222
Peak2(G)	y0	0	0
Peak2(G)	xc	4,46515	0,00208
Peak2(G)	w	0,69513	0,00454
Peak2(G)	A	0,52024	0,00287
Peak2(G)	sigma	0,34757	0,00227
Peak2(G)	FWHM	0,81846	0,00535

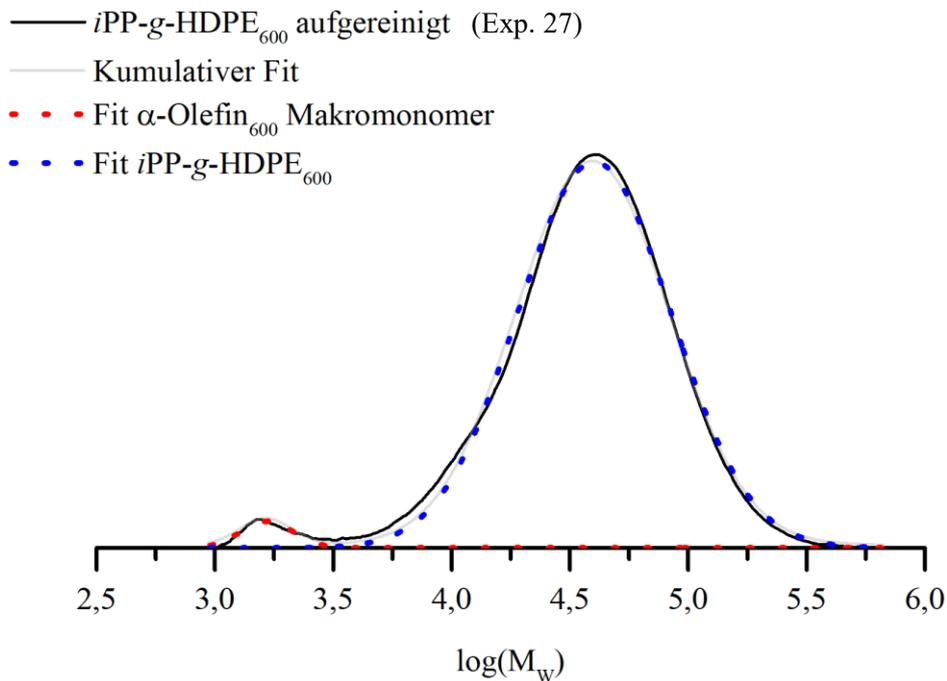


Abbildung A 7: Molekulargewichtsverteilung von *iPP-g-HDPE*₆₀₀ aufgereinigt (Exp. 27). (Mark-Houwink Parameter: $K = 19,0$ und $\alpha = 0,725$). Die rote Kurve stellt den Fit der Molekulargewichtsverteilung des α -HDPE Makromonomer Rückstandes, die blaue Kurve den Fit der Molekulargewichtsverteilung des *iPP-g-HDPE*, dar.

Tabelle A 8: Parameter des Fits der Molekulargewichtsverteilung des aufgereinigten *iPP-g-HDPE*₆₀₀ (Exp. 27).

Model	Gauss		
Gleichung	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{PI/2})) * \exp(-2*((x-xc)/w)^2)$		
Reduziertes Chi-Sqr	6,5477E-4		
Adj. R-Square	0,9958		
		Wert	Standardabweichung
Peak1(G)	y0	0	0
Peak1(G)	xc	3,22	0
Peak1(G)	w	0,22	0
Peak1(G)	A	0,02275	0,00113
Peak1(G)	sigma	0,11	0
Peak1(G)	FWHM	0,25903	0
Peak1(G)	Height	0,0825	0,0041
Peak2(G)	y0	0	0
Peak2(G)	xc	4,60351	0,00112
Peak2(G)	w	0,65	0
Peak2(G)	A	0,96913	0,00237
Peak2(G)	sigma	0,325	0
Peak2(G)	FWHM	0,76532	0

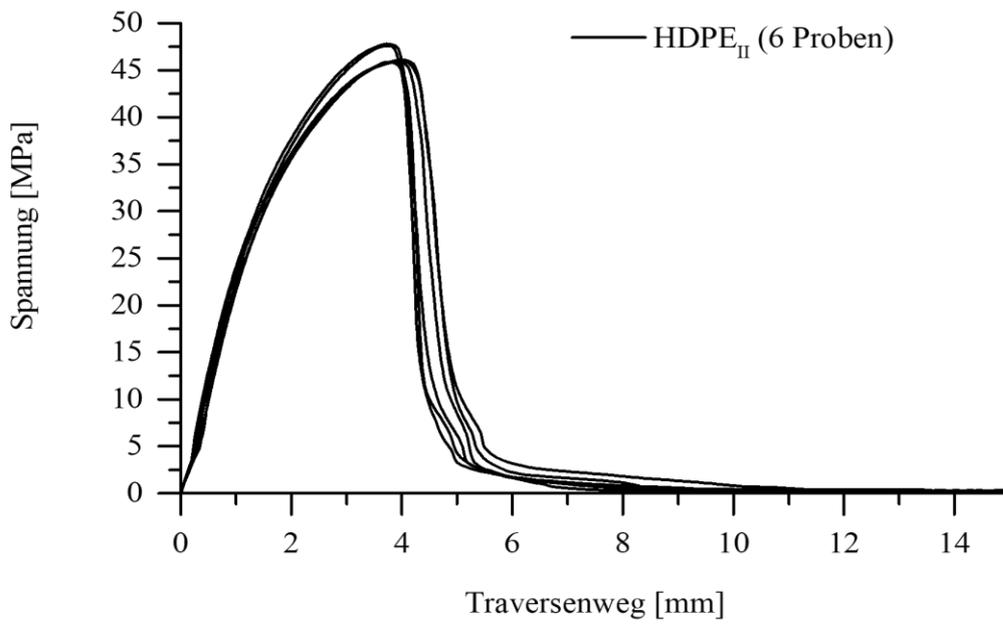


Abbildung A 8: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE_{II}.

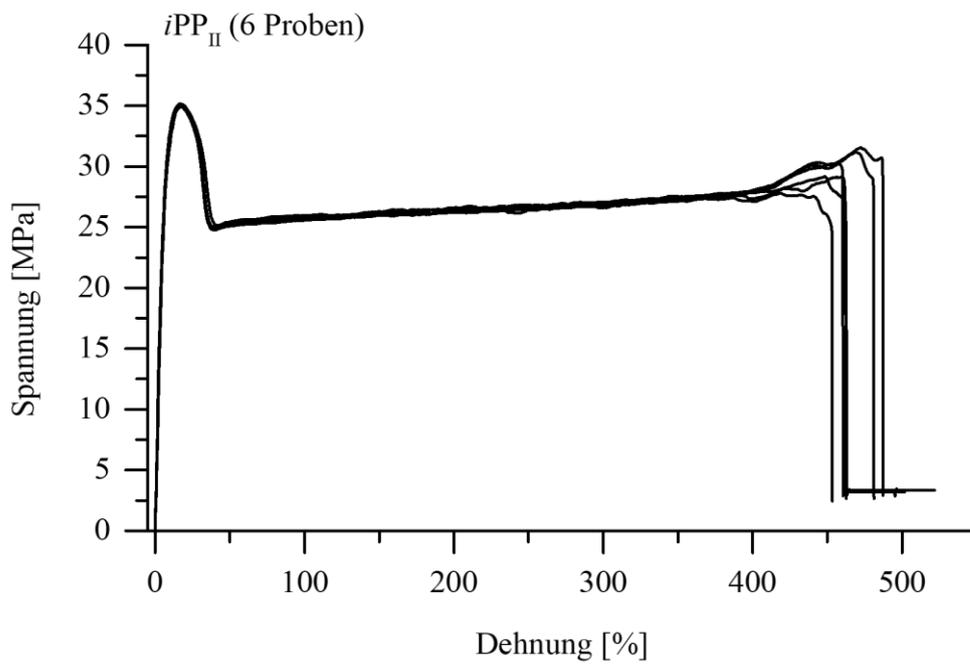


Abbildung A 9: Spannungs-Dehnungskurve von iPP_{II}.

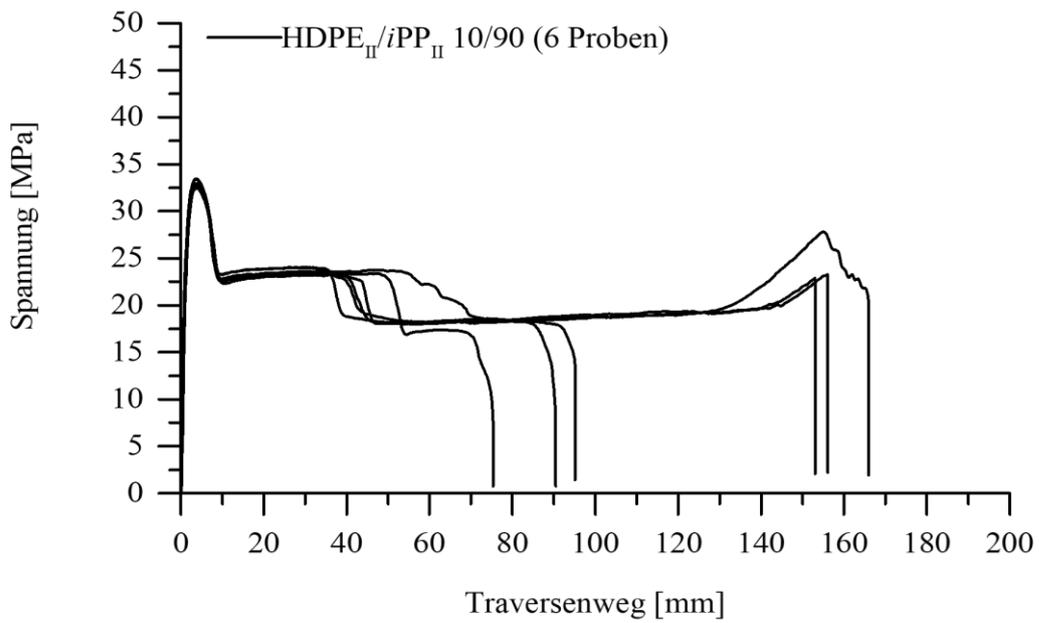


Abbildung A 10: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE_{II}/iPP_{II} 10/90.

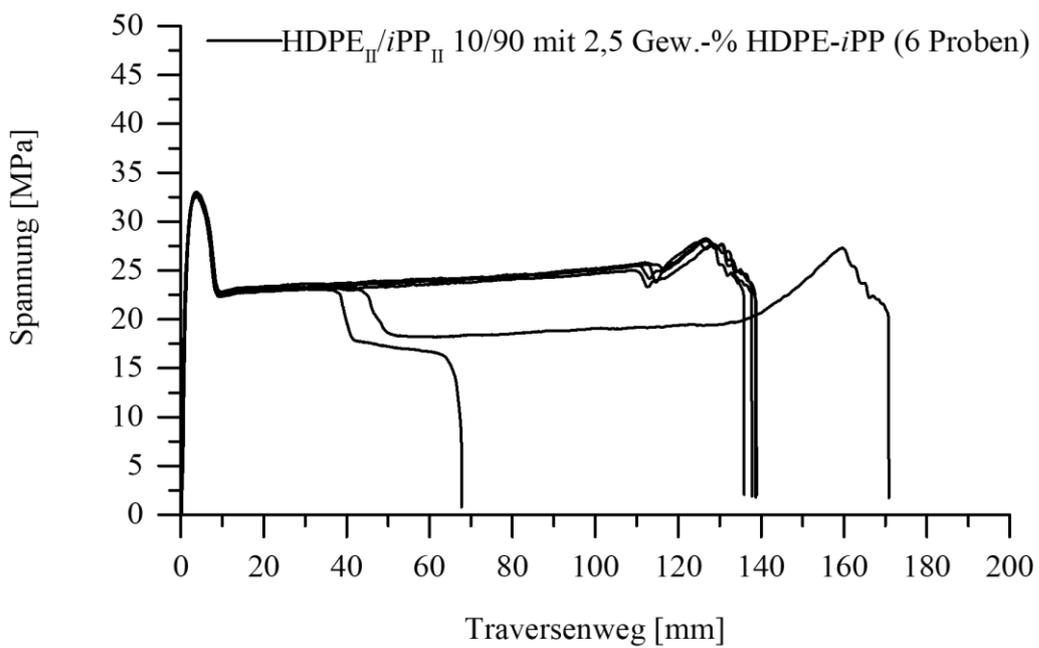


Abbildung A 11: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE_{II}/iPP_{II} 10/90 mit 2,5 Gew.-% HDPE-iPP.

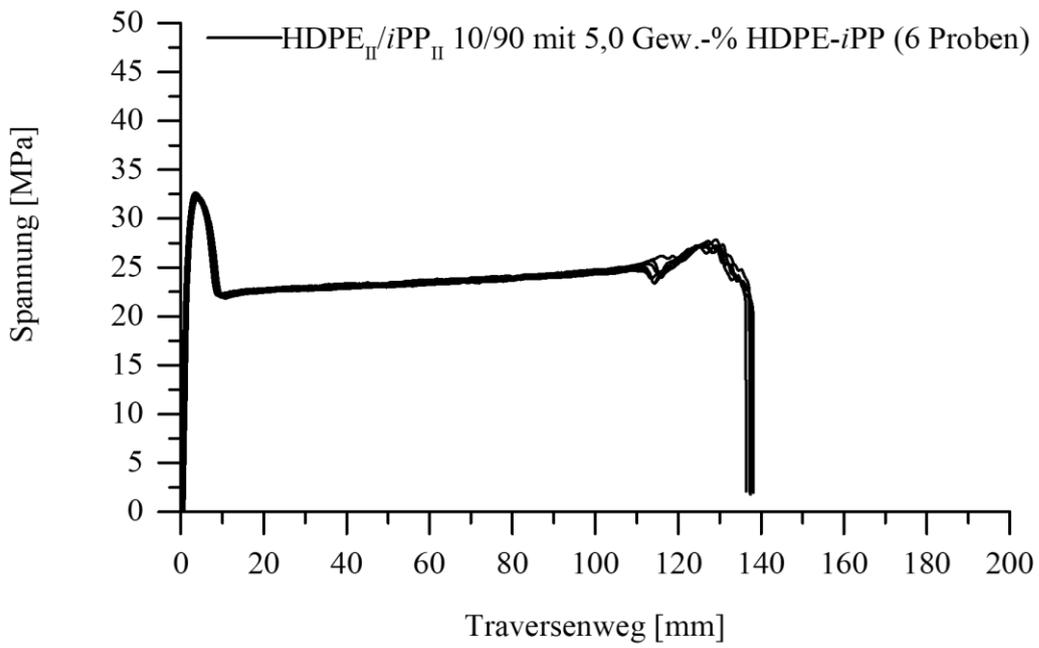


Abbildung A 12: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE_{II}/iPP_{II} 10/90 mit 5,0 Gew.-% HDPE-iPP.

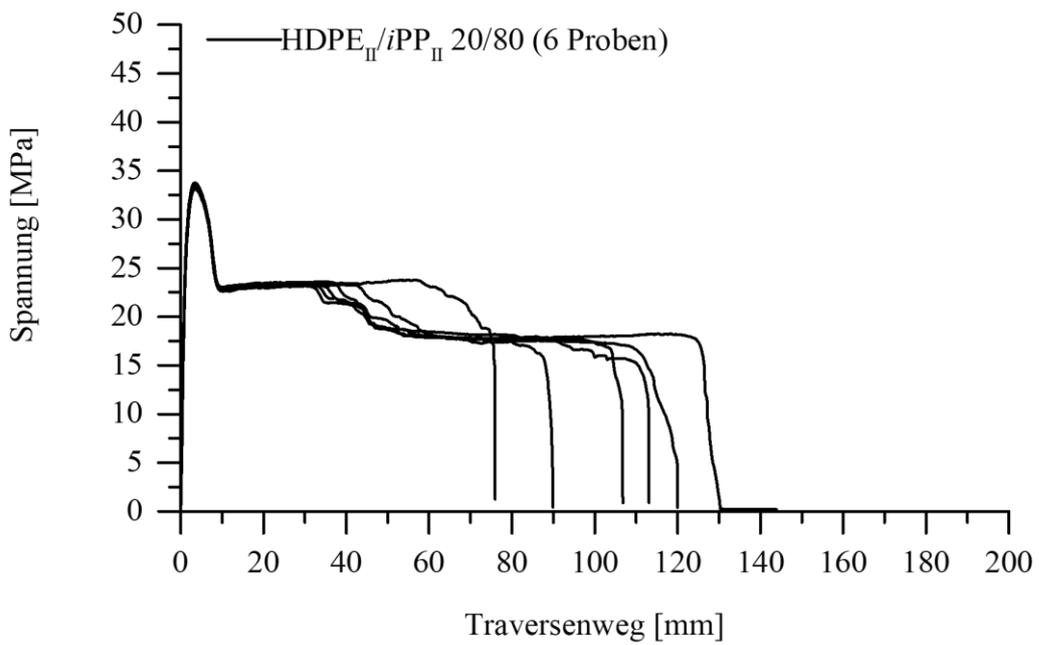


Abbildung A 13 Spannungs-Dehnungskurve von HDPE_{II}/iPP_{II} 20/80.

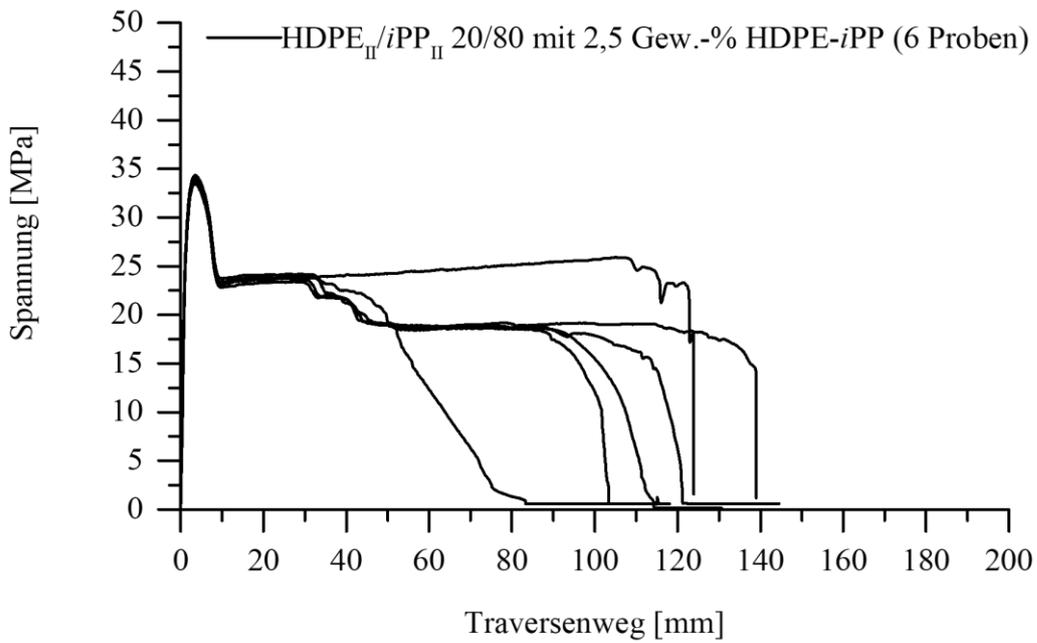


Abbildung A 14: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE_{II}/iPP_{II} 20/80 mit 2,5 Gew.-% HDPE-iPP.

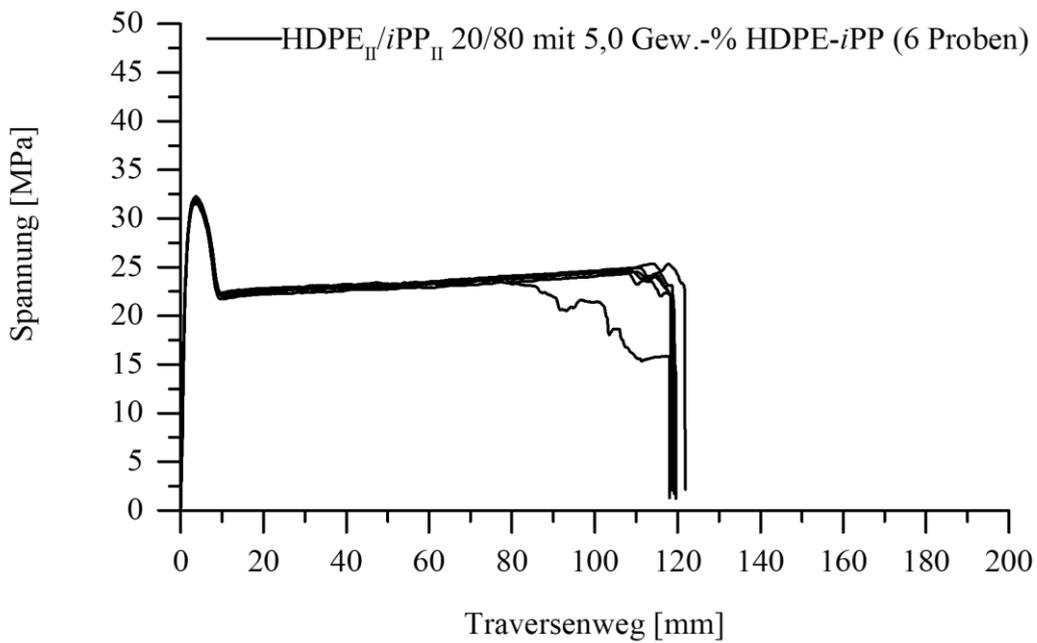


Abbildung A 15: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE_{II}/iPP_{II} 20/80 mit 5,0 Gew.-% HDPE-iPP.

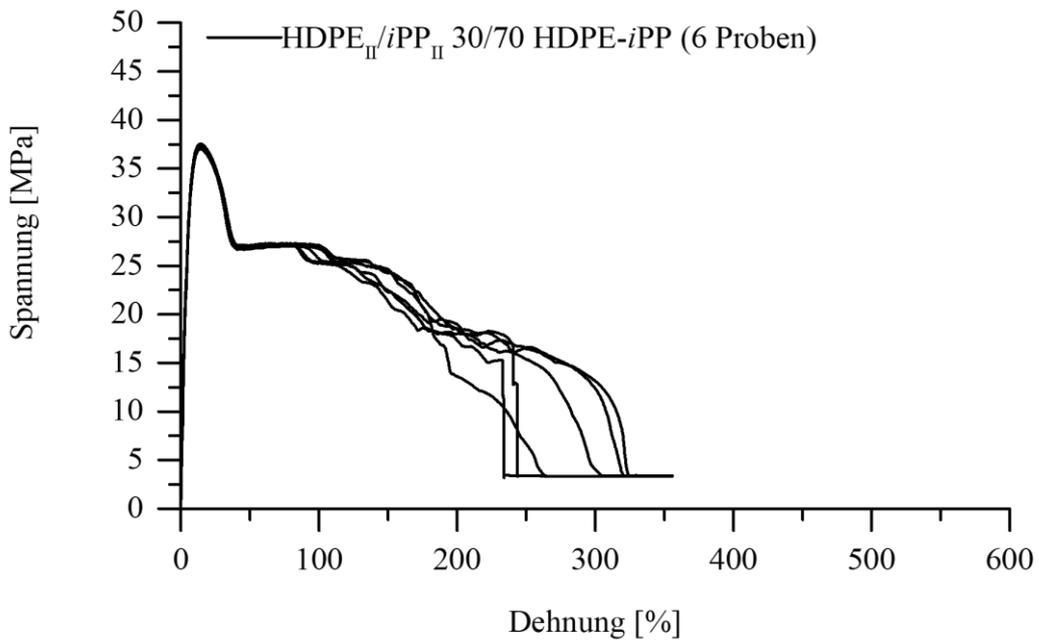


Abbildung A 16: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE_{II}/iPP_{II} 30/70.

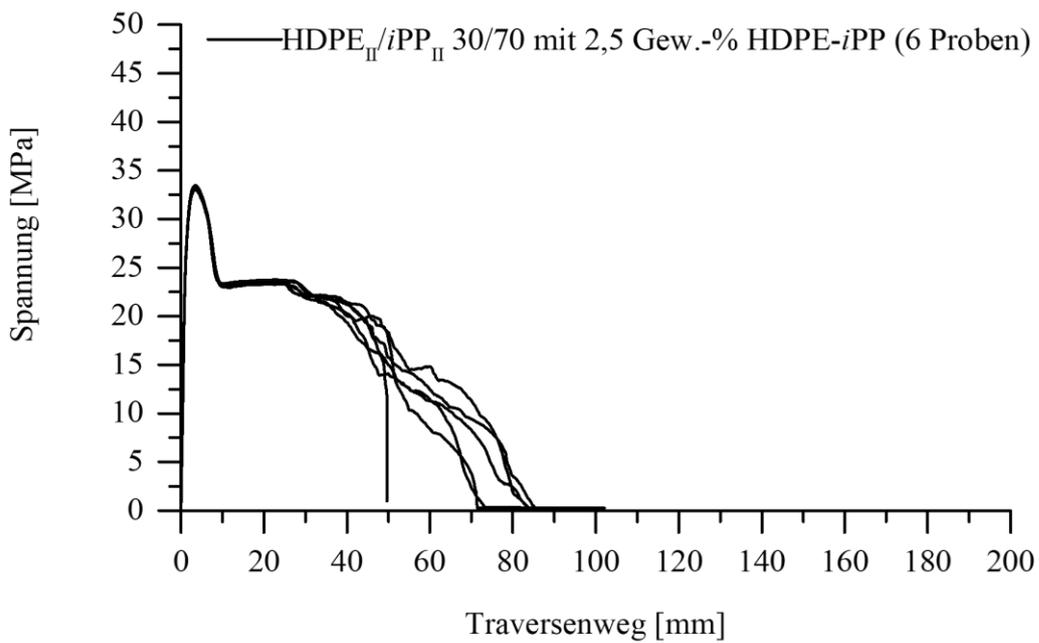


Abbildung A 17: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE_{II}/iPP_{II} 30/70 mit 2,5 Gew.-% HDPE-iPP.

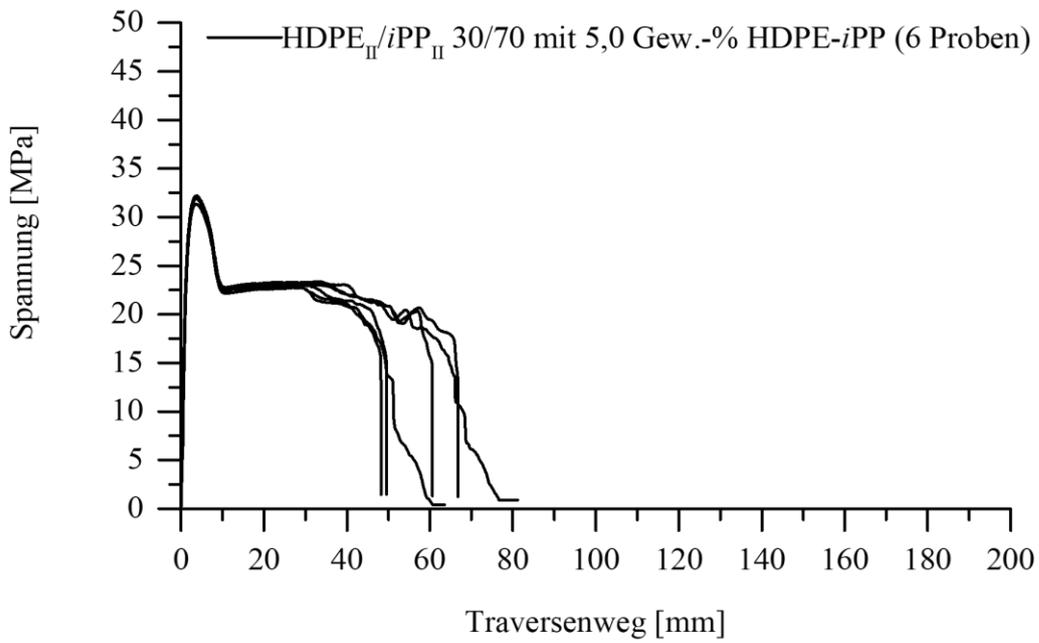


Abbildung A 18: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE_{II}/iPP_{II} 30/70 mit 5,0 Gew.-% HDPE-iPP.

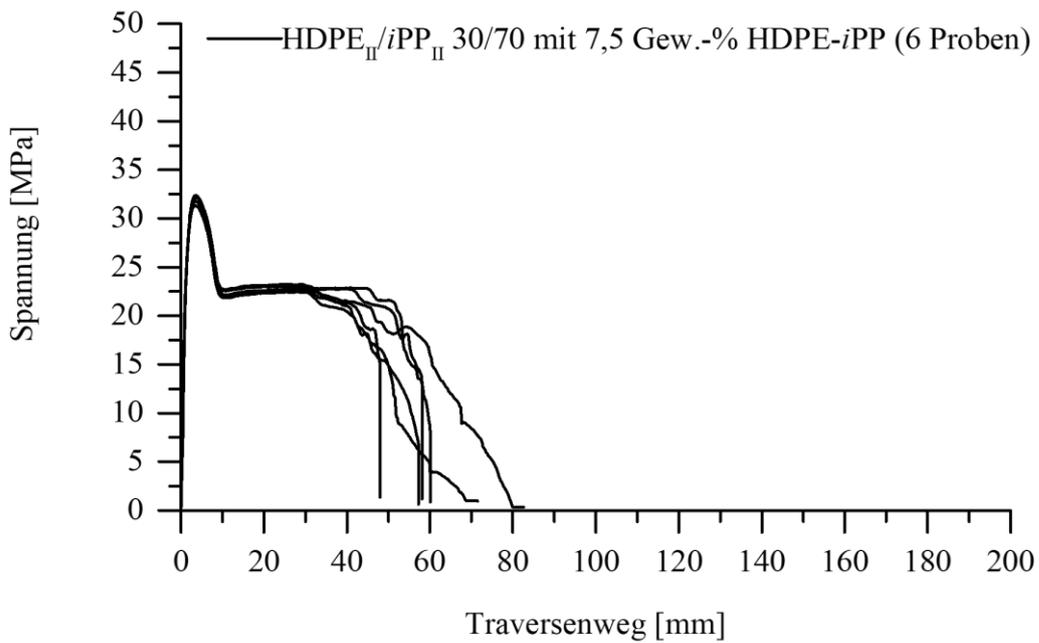


Abbildung A 19: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE_{II}/iPP_{II} 30/70 mit 7,5 Gew.-% HDPE-iPP.

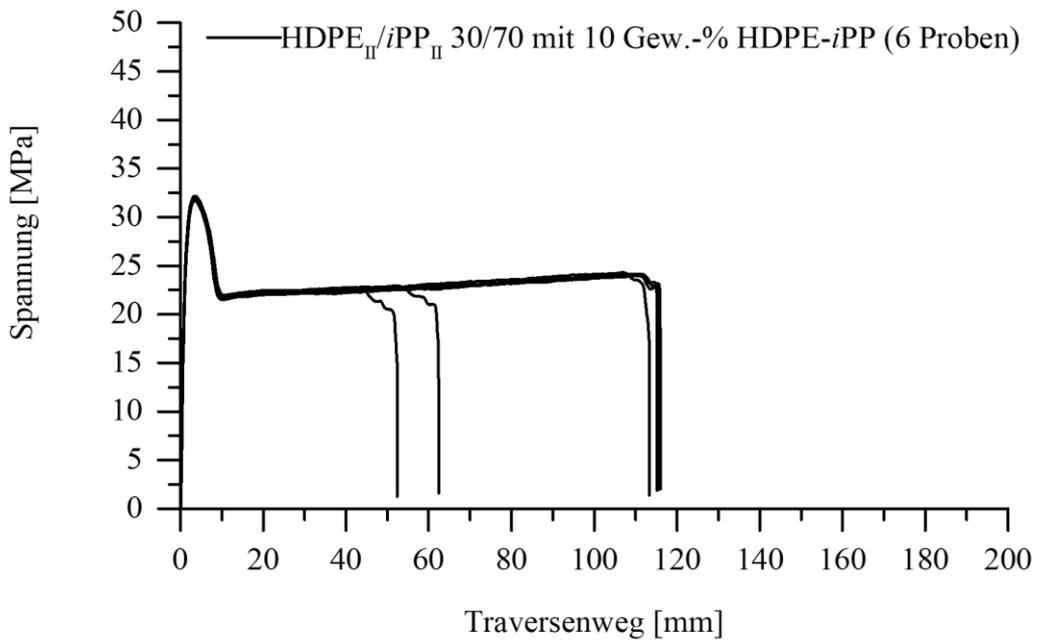


Abbildung A 20: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE_{II}/iPP_{II} 30/70 mit 10,0 Gew.-% HDPE-iPP.

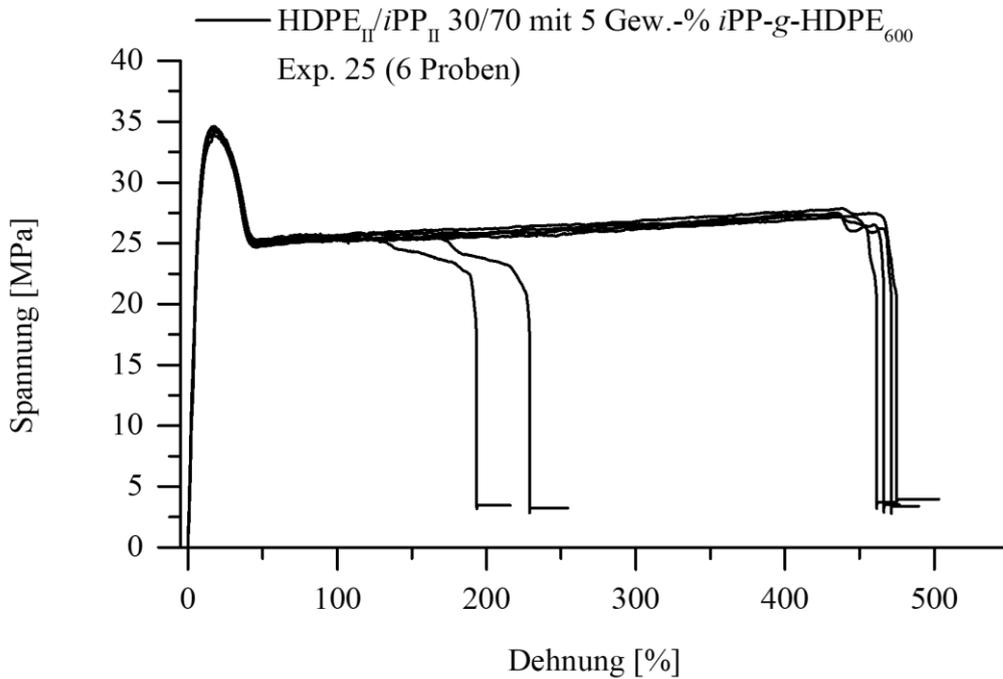


Abbildung A 21: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE_{II}/iPP_{II} 30/70 mit 5 Gew.-% iPP-g-HDPE₆₀₀ einer Verzweigungsdichte von 0,8 Verzweigungen pro Kette (Exp. 25).

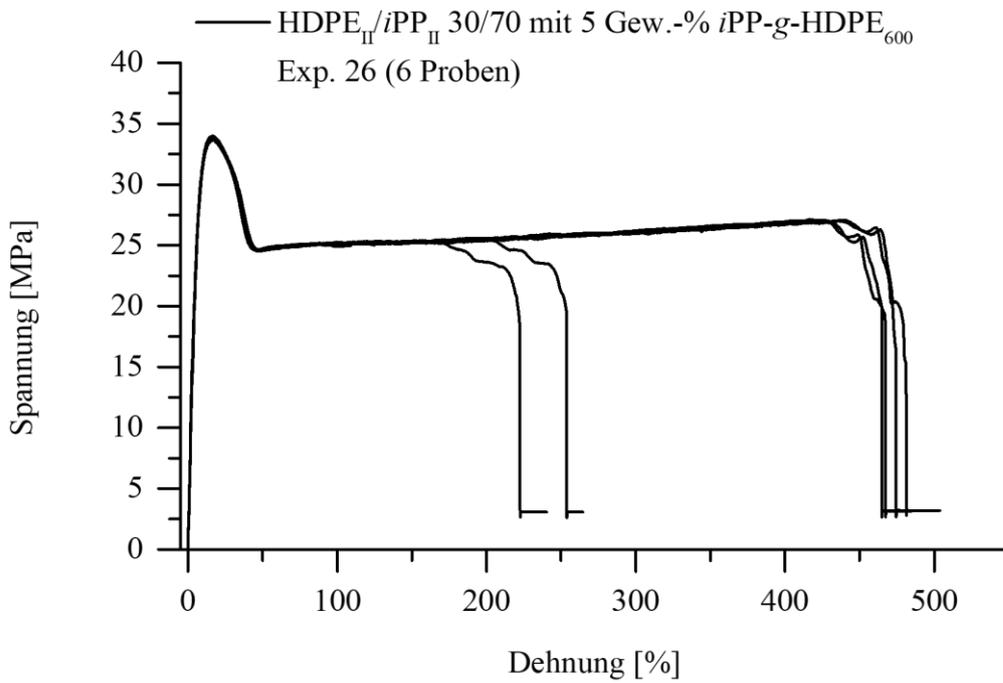


Abbildung A 22: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE_{II}/iPP_{II} 30/70 mit 5 Gew.-% iPP-g-HDPE₆₀₀ einer Verzweigungsdichte von 3,4 Verzweigungen pro Kette (Exp. 26).

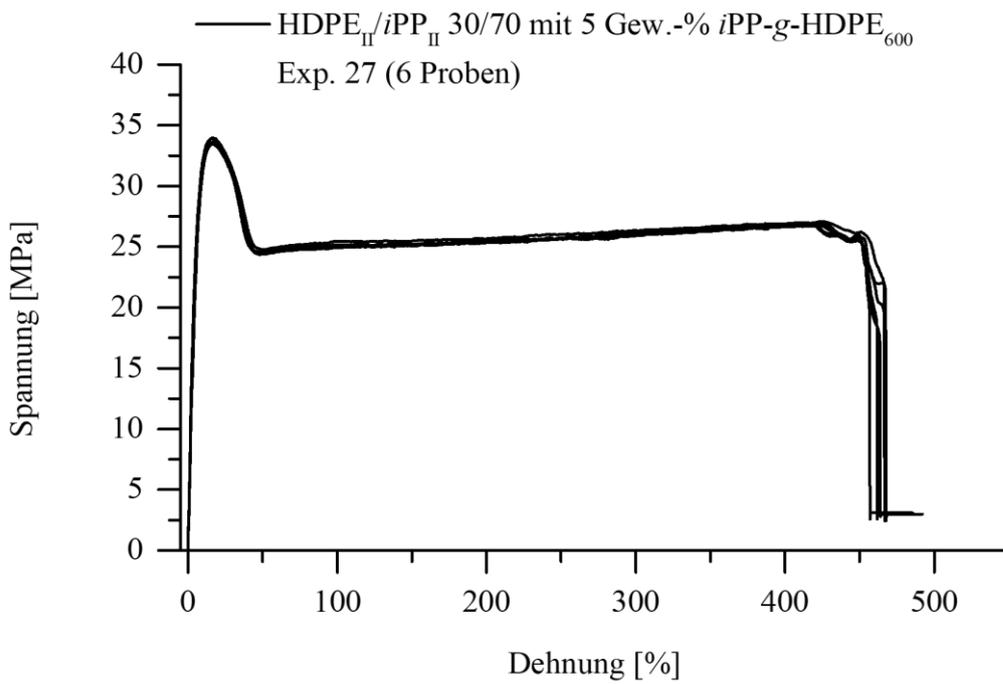


Abbildung A 23: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE_{II}/iPP_{II} 30/70 mit 5 Gew.-% iPP-g-HDPE₆₀₀ einer Verzweigungsdichte von 4,6 Verzweigungen pro Kette (Exp. 27).

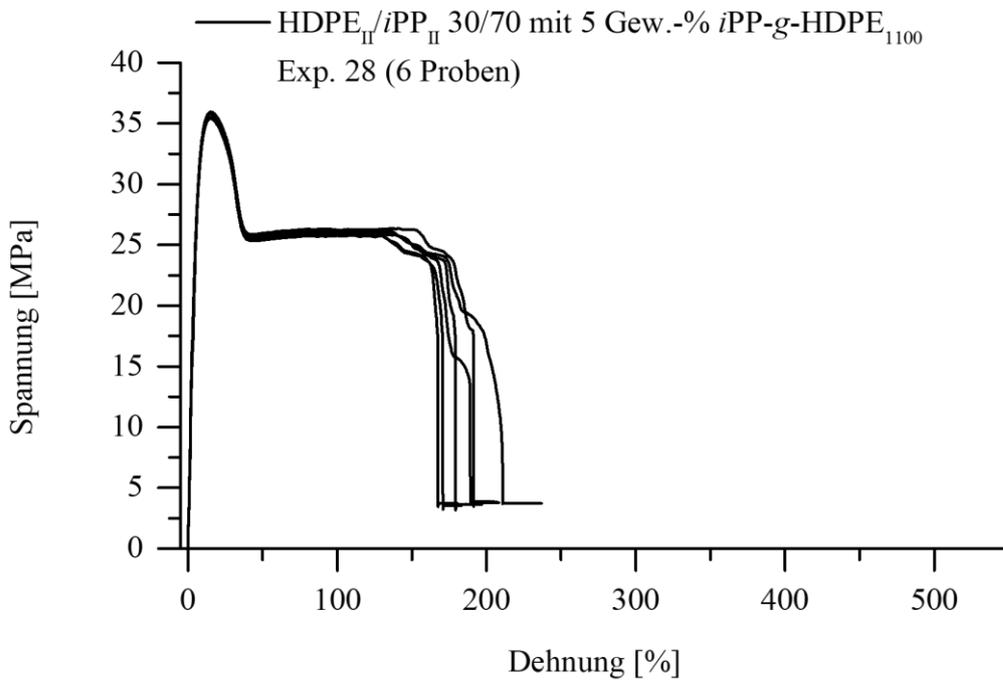


Abbildung A 24: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE_{II}/iPP_{II} 30/70 mit 5 Gew.-% iPP-g-HDPE₁₁₀₀ einer Verzweigungsdichte von 0,3 Verzweigungen pro Kette (Exp. 28).

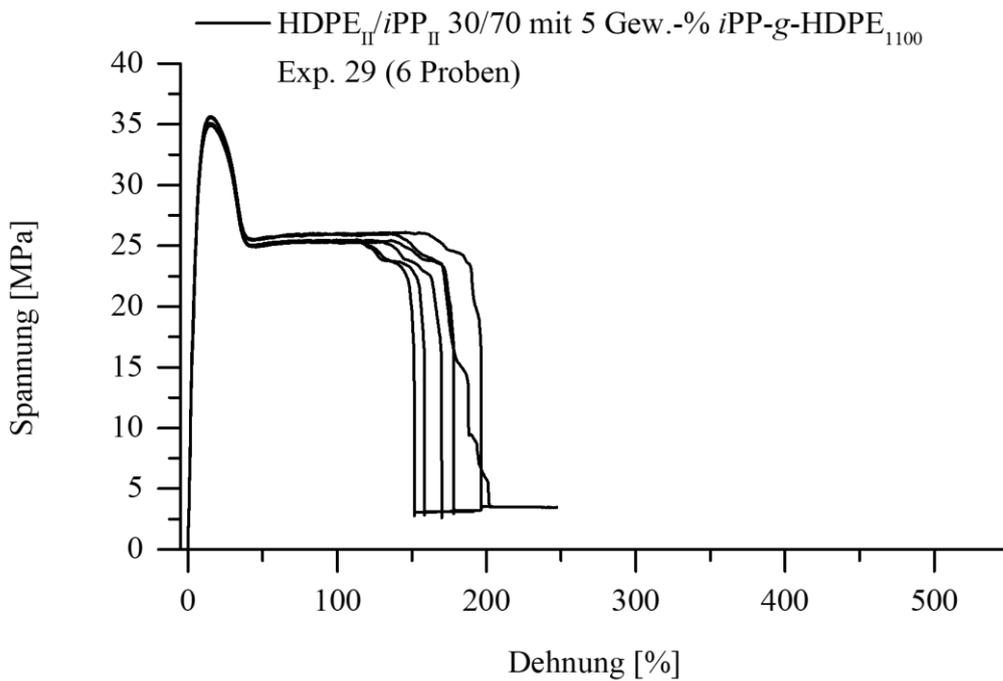


Abbildung A 25: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE_{II}/iPP_{II} 30/70 mit 5 Gew.-% iPP-g-HDPE₁₁₀₀ einer Verzweigungsdichte von 0,9 Verzweigungen pro Kette (Exp. 29).

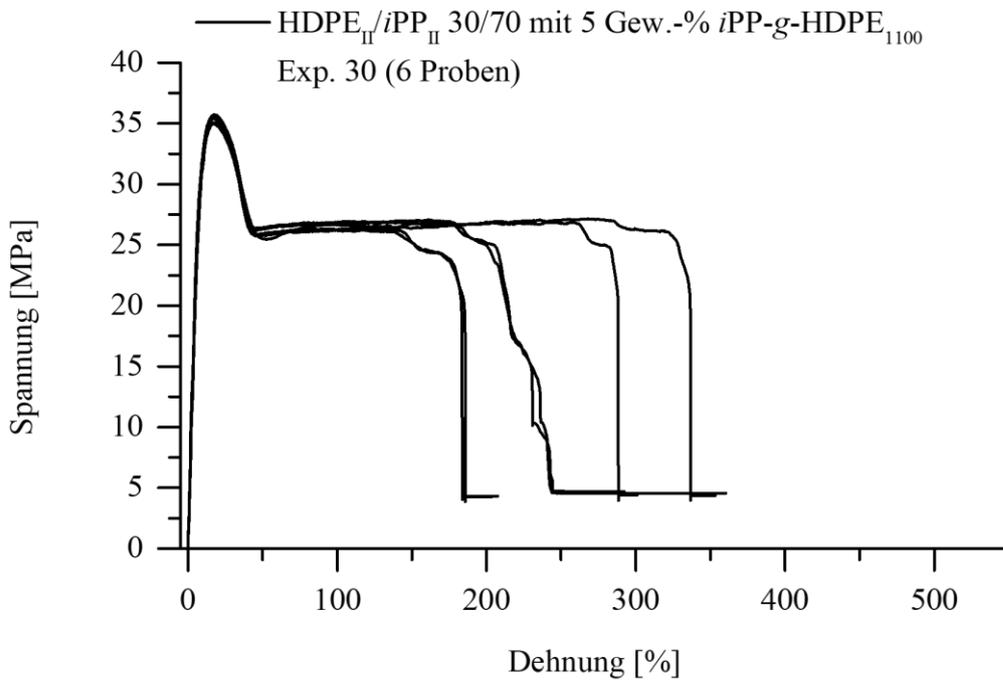


Abbildung A 26: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE_{II}/iPP_{II} 30/70 mit 5 Gew.-% iPP-g-HDPE₁₁₀₀ einer Verzweigungsdichte von 1,4 Verzweigungen pro Kette (Exp. 30).

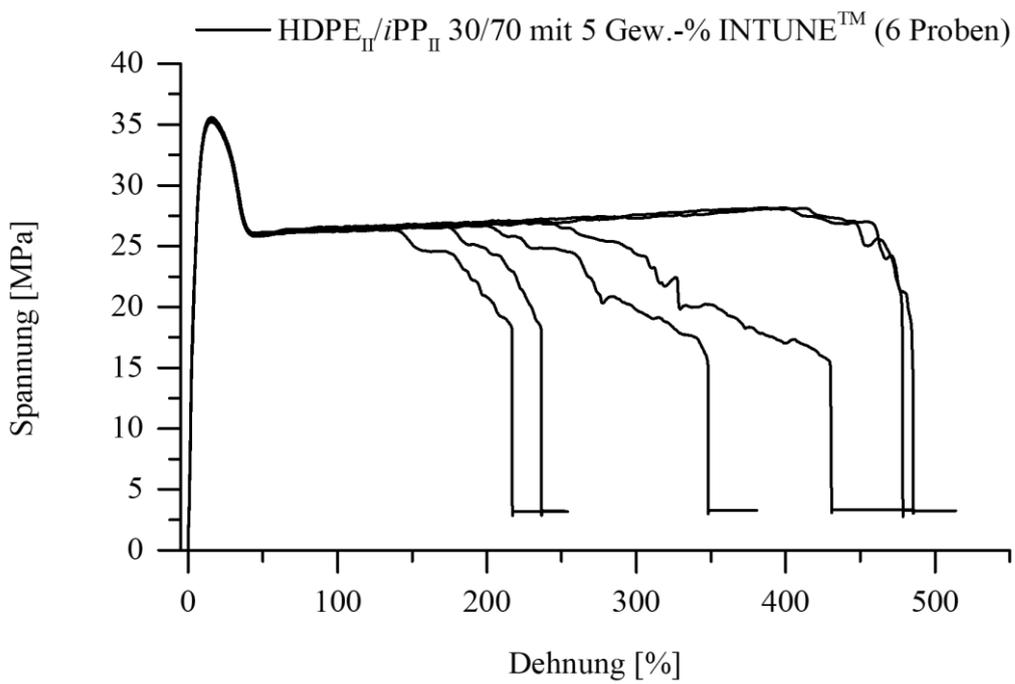


Abbildung A 27: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE_{II}/iPP_{II} 30/70 mit 5 Gew.-% INTUNE™.

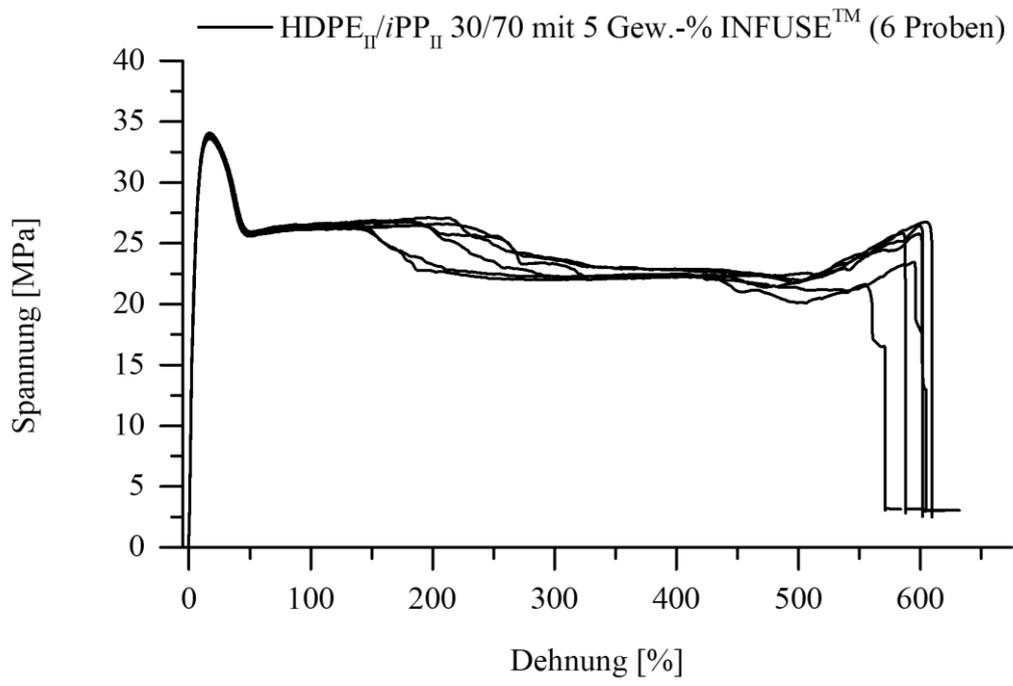


Abbildung A 28: Spannungs-Dehnungskurve von HDPE_{ii}/iPP_{ii} 30/70 mit 5 Gew.-% INFUSE™.

(Eidesstattliche) Versicherungen und Erklärungen

(§8 Satz 2 Nr. 3 PromO Fakultät)

Hiermit versichere ich eidesstattlich, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe (vgl. Art. 97 Abs. 1 Satz 8 BayHIG).

(§8 Satz 2 Nr. 3 PromO Fakultät)

Hiermit erkläre ich, dass ich die Dissertation nicht bereits zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht habe und dass ich nicht bereits diese oder eine gleichartige Doktorprüfung endgültig nicht bestanden habe.

(§8 Satz 2 Nr. 4 PromO Fakultät)

Hiermit erkläre ich, dass ich Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. –Vermittlern oder ähnlichen Dienstleistern weder bisher in Anspruch genommen habe noch künftig in Anspruch nehmen werde.

(§8 Satz 2 Nr. 7 PromO Fakultät)

Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass die elektronische Fassung der Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten Überprüfung unterzogen werden kann.

(§8 Satz 2 Nr. 8 PromO Fakultät)

Hiermit erkläre ich mein Einverständnis, dass bei Verdacht wissenschaftlichen Fehlverhaltens Ermittlungen durch universitätsinterne Organe der wissenschaftlichen Selbstkontrolle stattfinden können

Ort, Datum, Unterschrift