

Sparkling Science >  
Wissenschaft ruft Schule  
Schule ruft Wissenschaft

Max Saudino

**Oberflächenpfpfung von Polymeren  
und Photopfpfung von PP mit  
Glycidylmethacrylat**

Fachbereichsarbeit

betreut von

**Dr. Verena Schieder**  
GRG 17 Parhamerplatz, Wien

**Prof. DI Dr. Simone Knaus, DI Michael Kellner**  
**Dr. Lidija Spoljaric-Lukacic**  
Technische Universität Wien

**ao. Univ.Prof. DI Dr. Marko D. Mihovilovic**  
Projektleitung „Grüne Chemie“  
Technische Universität Wien

BMWF Schriftenreihe  
Abschlussarbeiten von Schüler/innen und  
Student/innen im Rahmen des Programms  
Sparkling Science  
Heft 10, Wien 2011

BM.W\_F<sup>a</sup>

[www.bmwf.gv.at](http://www.bmwf.gv.at)  
[www.sparklingsscience.at](http://www.sparklingsscience.at)

Bundesministerium für Wissenschaft  
und Forschung

Diese Arbeit wurde am 13. Februar 2009 eingereicht,  
verfasst im Rahmen des Forschungsprojektes  
**„Grüne Chemie“ – Nachhaltige Strategien  
in der Wissenschaft**

**PROJEKTLEITENDE EINRICHTUNG**

Technische Universität Wien, Institut  
für Angewandte Synthesechemie  
Projektleitung: ao. Univ.Prof. DI Dr. Marko D. Mihovilovic  
Kontakt: mmihovil@pop.tuwien.ac.at

**BETEILIGTE SCHULEN**

BG/BRG St. Veit an der Glan, Kärnten  
BRG Feldkirchen, Kärnten  
BG/BRG Villach, Kärnten  
BG/BRG Tulln a.d. Donau, Niederösterreich  
GRG Sachsenbrunn, Niederösterreich  
HTL Dornbirn, Vorarlberg  
BG/BRG 11 Geringergasse, Wien  
BG/BRG 13 Wenzgasse, Wien  
GRG 11 Gottschalkgasse, Wien  
GRG 17 Parhamergymnasium, Wien  
BG/BRG 13 Fichtnergasse, Wien  
BRG 7 Kandlgasse, Wien  
HTL Rosensteingasse, Wien  
Wiedner Gymnasium, Wien  
TGM - Technologisches Gewerbemuseum, Wien



„Jede Reise beginnt mit dem ersten Schritt“ - Dies gilt ganz besonders auch für erfolgreiche Karrieren in Wissenschaft und Forschung. Dabei ist der erste Schritt oft der herausforderndste. Daher hat das Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung (BMWF) im Jahr 2007 ein unkonventionelles und in Europa einzigartiges Programm der wissenschaftlichen Nachwuchsförderung aus der Taufe gehoben: „Sparkling Science“ ermöglicht jungen Menschen bereits sehr früh hautnah Einblicke in die Welt der Wissenschaft und Forschung.

In den von „Sparkling Science“ geförderten Projekten sind Schülerinnen und Schüler als Juniorpartner in erfahrene Forschungsteams eingebunden. Sie arbeiten aktiv im Forschungsprozess mit und bringen eigene Fragestellungen, Denkanstöße und inhaltliche Beiträge ein. Die Schülerinnen und Schüler wirken an der Konzeption und Durchführung von Untersuchungen mit, führen Befragungen durch, erheben Daten, interpretieren diese gemeinsam mit den Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftlern und stellen die Ergebnisse an Schulen, Universitäten und sogar bei wissenschaftlichen Tagungen vor.

Diese Zusammenarbeit von Forschung und Schule bringt für beide Seiten einen großen Mehrwert: Die Wissenschaft profitiert, weil die Jugendlichen innovative Ideen und erfrischende Beiträge einbringen, die dann in neue wissenschaftliche Erkenntnisse einfließen. Die Jugendlichen wiederum bekommen einen

einzigartigen Zugang zu neuen wissenschaftlichen Fragestellungen und erwerben Kompetenzen in den Bereichen Teamarbeit, Projektplanung und Projektpräsentation. Sorgfältig und eigenverantwortlich an komplexen Themenstellungen zu arbeiten und sich dabei auch mutig in Neuland vorzuwagen, sind dabei nicht nur entscheidende Basiskompetenzen für wissenschaftliches Arbeiten, sondern auch Schlüsselfertigkeiten in sämtlichen Berufsfeldern der modernen Arbeitswelt.

Eine der wichtigsten Grundregeln wissenschaftlichen Arbeitens besteht darin, Forschungsergebnisse zu publizieren und damit für andere Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler bzw. die Öffentlichkeit zugänglich zu machen. Mittlerweile liegen einige Publikationen in anerkannten wissenschaftlichen Fachzeitschriften vor, in denen an „Sparkling Science“-Projekten beteiligte Schülerinnen und Schüler als Co-Autorinnen und Co-Autoren vertreten sind.

Ein erster Schritt für das spätere erfolgreiche wissenschaftliche Publizieren sind mit Sicherheit die hier vorliegenden Abschlussarbeiten. Sie entstehen im Rahmen der Projekte von Schülerinnen, Schülern und Studierenden und bearbeiten eigenständig Teilbereiche des Forschungsprojektes. Und dies in beeindruckender Art und Weise. Das Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung gibt daher eine eigene Publikationsreihe für jene Forschungsergebnisse heraus, die im Rahmen von Maturaprojekten sowie Bakkalaureats- und Masterarbeiten aus „Sparkling Science“ erarbeitet werden.

Ich gratuliere allen jungen Nachwuchsforscherinnen und Nachwuchsforschern zu diesen ersten Schritten und wünsche viel Freude und Erfolg auf dem weiteren Weg in Wissenschaft und Forschung.

Herzlich,

Dr. Karlheinz Töchterle  
Bundesminister für Wissenschaft und  
Forschung





### **Chemie ist, wo es raucht und stinkt!**

Mit diesem Vorurteil ist leider nach wie vor die Wahrnehmung der Chemie in der breiten Öffentlichkeit verbunden. Und dies, obwohl wir uns die Annehmlichkeiten unserer modernen Gesellschaft ohne die massiven Beiträge der Chemie nicht mehr wirklich vorstellen können, denken wir doch nur an die Materialien unserer Smartphones und Laptops, die Kunstfasern unserer Funktionsportkleidung, die neue beschichtete Bratpfanne, die ganz leicht zu reinigen ist, oder auch an die Tablette, welche unlängst in kürzester Zeit den beginnenden Kopfschmerz vertrieben hat.

Das Projekt „Grüne Chemie“ ist angetreten, mit diesem Klischee über die umweltbelastende Chemie bereits bei Jugendlichen durch Aufklärung aufzuräumen. Moderne chemische Verfahren, insbesondere in den industrialisierten Nationen Europas, stehen heute im Einklang mit den ökologischen Anforderungen einer umweltbewussten Bevölkerung und laufende Forschungsarbeiten eröffnen stets weitere technologische Verbesserungen.

Im Rahmen von Sommerpraktika wird beim Projekt „Grüne Chemie“ bereits Schülerinnen und Schülern die Möglichkeit geboten, selbst in den Elfenbeinturm der Hochschulen und hinter die Vorhänge der universitären Forschung in diesem interdisziplinären Bereich zu blicken. Dabei können die Kandidatinnen und Kandidaten selbst Experimente durchführen und Teilbereiche von längerfristigen

Forschungsvorhaben gemeinsam mit und unter Anleitung von universitären Forscherinnen und Forschern bearbeiten. Die dabei gewonnen Erkenntnisse werden im nachfolgenden Schuljahr zu umfassenden Berichten und sogar Fachbereichsarbeiten ausgebaut.

Während der letzten drei Jahre konnten dabei über 60 Schülerinnen und Schüler von 17 Partnerschulen an derartigen Projekten innerhalb der Fakultät für Technische Chemie der TU Wien teilnehmen. Die Themenbereiche erstreckten sich dabei von erneuerbaren Rohstoffen und alternativer Energieerzeugung, über neue Materialien für Anwendungen in der Medizintechnik und Unterhaltungsindustrie, bis hin zu Studien zur Lebensmittelsicherheit. Eine Vielzahl von Würdigungspreisen dokumentiert die hohe Qualität der erbrachten Leistungen und als Betreuer konnte man sehr häufig den sprichwörtlichen Funken überspringen sehen.

Ich hoffe, dass wir mit unserer Initiative die Begeisterungsfähigkeit der nachfolgenden Jungforscherinnen- und Jungforschergeneration stimulieren konnten, vor allem um sich die jugendliche Neugierde zu erhalten und vermeintlich Bekanntes stets zu hinterfragen, um letztendlich zu Innovationen zu gelangen.

Es sind genau die Fragen unserer Schülerinnen und Schüler, die uns häufig am meisten herausgefordert haben, betrachteten sie doch viele Problemstellungen aus neuen Blickwinkeln und eröffneten damit unerwartete Perspektiven. Und was sie bereits jetzt erkannt haben, hoffen wir in Zukunft noch klarer der Allgemeinheit zu vermitteln: Die richtige Chemie stinkt nicht!

ao. Univ.Prof. DI Dr. Marko D. Mihovilovic  
Technische Universität Wien  
Institut für Angewandte Synthesechemie





Es freut mich besonders, dass die Arbeit von Max Saudino „Oberflächenpfropfung von Polymeren und Photopfropfung von PP mit Glycidylmethacrylat“ nun in der Schriftenreihe des BMWF veröffentlicht wird. Sie ist ein gutes Beispiel dafür, wozu Schüler/innen im Stande sind, wenn sie dazu nur ausreichend Möglichkeit bekommen. Es ist eines, Schüler/innen zu motivieren und sie für ein Fach zu interessieren, aber wenn es darum geht, Schüler/innen die Chance zu bieten, an dem Prozess der Erforschung von neuen wissenschaftlichen Inhalten mitwirken zu können, wird das Leistungsvermögen einer Schule rasch überschritten.

Durch die Kooperation im Rahmen des „Sparkling Science“-Projekts „Grüne Chemie“ wurde es für Max Saudino möglich, in einem Praktikum an der Technischen Universität Wien, Institut für Angewandte Synthesechemie, Abteilung Makromolekulare Chemie, aktiv an aktueller Forschung teilzunehmen und die Ergebnisse der Versuche im Kontext der Forschung der Arbeitsgruppe von Prof. DI Dr. Simone Knaus auszuwerten. Er fand dort nicht nur die nötige Infrastruktur vor, sondern auch eine Arbeitsgruppe die ihn bei seinen ersten Schritten auf universitärem Niveau begleitete und nach Kräften unterstützte. Dadurch gelang es Max Saudino, die wissenschaftlichen Grundlagen und die neuesten Forschungsergebnisse mit derzeitigen und in naher Zukunft möglichen Anwendungsgebieten der Oberflächenpfropfung von Polymeren zur vorliegenden Arbeit zu verbinden.

Als Lehrerin empfand ich es als eine besonders dankbare Aufgabe, Max Saudino auf seinem Weg zur vollständigen Arbeit zu begleiten. Einerseits ist es keineswegs selbstverständlich, dass sich ein Schüler die Arbeit macht, derartig tief in ein Gebiet einzutauchen, denn das Einsparen einer Teilprüfung der Matura steht in keinerlei Relation zu dem Aufwand, den das Verfassen einer qualitativ hochwertigen Fachbereichsarbeit verursacht. Man trifft nicht oft auf Schüler, die sich dermaßen konzentriert mit ihrer Arbeit auseinandersetzen, in großem Maß Eigenverantwortung übernehmen und bereit sind, sich strikt an einen doch recht engen Zeitplan zu halten. Andererseits war es mir eine Freude, mich wieder einmal mit universitärer Forschung auseinanderzusetzen und ich empfand es als sehr motivierend, über den schulchemischen Tellerrand hinausblicken zu dürfen.

Ich hoffe, dass das Lesen der vorliegenden Arbeit Lust auf mehr macht. Auf mehr Neugierde im schulischen und naturwissenschaftlichen Bereich. Darauf sich als Lehrer mit Gebieten auseinanderzusetzen, die außerhalb des Lehrplans liegen und sich als Schüler einmal während der Schullaufbahn mit einem Thema intensiv auseinandersetzen und weit mehr zu tun, als nur an der Oberfläche zu kratzen. Und last but not least – Lust auf ein bisschen mehr Chemie!

Dr. Verena Schieder  
GRG 17 Parhamerplatz, Wien



# Fachbereichsarbeit

## Oberflächenpfropfung von Polymeren und Photopfropfung von PP mit Glycidylmethacrylat

Im Rahmen des Projekts  
„Green Chemistry/  
Sparkling Science erstellt



Fach: Chemie

Betreuung: Dr. Verena Schieder

Abgegeben am 13.2.2009

Verfasst von Max Saudino

GRG 17 Parhamerplatz

# Index

<b>Einleitung</b> .....	<b>3</b>
<b>1 Kunststoffe Allgemein</b> .....	<b>5</b>
1.1 Geschichte der Kunststoffe: .....	5
1.2 Wichtige Kunststoffe im Überblick .....	7
1.3 Chemische Eigenschaften von Kunststoffen .....	9
1.4 Struktur von Polymeren .....	10
1.5 Stoffzustände und Thermisches Verhalten .....	12
1.6 Die Bildung von Polymeren .....	12
1.6.1 Additionsreaktionen .....	13
1.6.2 Additionspolymerisation mittels freier Radikale .....	14
1.6.3 Kondensationspolymerisation .....	15
<b>2 Polypropen</b> .....	<b>17</b>
2.1 Chemische Eigenschaften .....	17
2.2 Taktizität .....	18
2.3 Unerwünschte Eigenschaften .....	19
2.4 Herstellung von PP durch Ziegler-Natta-Polymerisation .....	20
<b>3 Einflussnahme auf Eigenschaften von Polymeren</b> .....	<b>22</b>
3.1 Oberflächenmodifikation .....	23
3.2 Arten der Oberflächenmodifikation im Überblick .....	23
3.2.1 Beflammen .....	23
3.2.2 Coronabehandlung .....	24
3.2.3 Plasmamodifizierung .....	24
3.2.4 Chemische Verfahren/Beizen .....	25
3.2.5 Ionenstrahlmodifikation .....	26
3.2.6 Polymerlegierungen und Blockcopolymere .....	26
3.2.7 Metallisierung .....	27
<b>4 Oberflächenpfpfropfung</b> .....	<b>28</b>
4.1 Oberflächenpfpfropfung mittels elektromagnetischer Strahlung .....	29
4.2 Photonenenergien .....	29
4.3 Der Mechanismus der Photopfpfropfung .....	30
4.3.1 UV-Lampen .....	32
4.4 Bestimmende Faktoren bei der Photopfpfropfung .....	32
4.4.1 Einfluss des Polymersubstrates .....	32
4.4.2 Einfluss des Lösungsmittels .....	33
4.4.3 Einfluss von Sauerstoff .....	34
4.5 Beispiele für Photopfpfropfungsversuche .....	34
4.5.1 Oberflächenmodifikation von PE in flüssiger Phase mittels Photopfpfropfung .....	34
4.5.2 Oberflächenpfpfropfung von PE mit Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat und weitere Reaktion mit Aminen .....	36
4.5.3 Oberflächenpfpfropfung mit Vinylacetat, Maleinsäureanhydrid und ihr charge transfer-Komplex .....	38
4.5.4 Einfluss der Lösungsmittel Aceton, Dichlormethan und Tetrahydrofuran auf die Pfpfropfung von HDPE mit Glycidylmethacrylat .....	39
4.5.5 Biomaterielle Applikationen gepfpfropfter Kunststofffolien .....	40

<b>5 Oberflächenpfropfung von PP mit Glycidylmethacrylat und N-(2-Aminoethyl)gluconamid mit Photoinitiator Benzophenon.....</b>	<b>42</b>
5.1 Synthese von N-(2-Aminoethyl)gluconamid .....	42
5.2 Reaktionsmechanik der Oberflächenpfropfung .....	43
5.3 Durchführung der Pfropfversuche.....	45
5.4 ATR-Spektroskopie.....	49
5.5 Einfluss des Lösungsmittels und der Konzentration .....	50
5.6 Reaktion von N-(2-Aminoethyl)gluconamid mit PP-g-GMA .....	52
5.7 Charakterisierung der gepfropften Folien durch Randwinkelmessung.....	54
5.8 Oberflächenmodifizierung von Polypropen mit N-(2-Aminoethyl)gluconamid – Experimenteller Teil.....	55
 <b>Literaturverzeichnis.....</b>	 <b>58</b>
 <b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	 <b>60</b>

# Einleitung

Polypropen (PP) ist als einer der wichtigsten Kunststoffe unserer Zeit - und damit auch einer der wichtigsten Werkstoffe überhaupt - neben Polyethylen (PE), Polystyrol (PS) und Polyvinylchlorid (PVC) nicht mehr aus dem Alltag wegzudenken.

PP findet mittlerweile Anwendung in fast jedem Lebensbereich. Die Haushaltsarbeit erleichtert es uns durch seine Pflegeleichtigkeit und sein geringes Gewicht. Zahllose Bereiche des Lebens und der Technik können nicht mehr auf PP verzichten. Vor allem aber im Automobilbau und in der Medizin ist es unersetzlich.

Trotz der großen Anzahl an wünschenswerten Eigenschaften, die Polypropen aufweist, kommt es vor allem aufgrund von Nachteilen in Bedruck- und Beschichtbarkeit allgemein nicht in Reinform in den Handel. Stattdessen werden seine Eigenschaften auf verschiedene Arten modifiziert.

Eine Art der Modifikation der Eigenschaften von PP habe ich im Zuge des Projekts „Glycoengineering“ der Initiative „Sparkling Science/Green Chemistry“ an der TU Wien am Institut für angewandte Synthesechemie durchgeführt. Das Ziel des einmonatigen Praktikums war es eine Basis für die anschließende Verarbeitung der gewonnenen Erkenntnisse in Form einer Fachbereichsarbeit zu legen.

Durch dieses Projekt, das freundlicherweise von Ao. Univ. Prof. Dr. Simone Knaus initiiert und geleitet wurde, habe ich einen guten Einblick in die Chemie allgemein und vor allem das wissenschaftliche Arbeiten bekommen. Diese Fachbereichsarbeit ist eine Ausarbeitung sowohl von vor Ort gemachten Notizen, als auch von einer langen Recherche, die sich in Arbeitsprotokoll und Literaturverzeichnis zurückverfolgen lässt.

Das erste Kapitel ist Kunststoffen im Allgemeinen gewidmet, um Begriffe zu klären und einen ersten Einblick in die Welt der makromolekularen Chemie zu ermöglichen. Danach wird Polypropen genauer beschrieben. Das dritte

Kapitel befasst sich mit Oberflächenmodifikation allgemein und Kapitel 4 speziell mit der Oberflächenpfropfung von Polymeren. In Kapitel 5 folgt die genaue Beschreibung des Experiments, das ich an der TU durchgeführt habe mit Hintergrundinformationen und Erläuterungen.

Ich hoffe es ist mir gelungen, meine Erfahrungen in einer interessanten Form zu verarbeiten und möchte sowohl der Betreuerin meines Projekts, Frau Dr. Lidija Spoljaric-Lukacic, als auch meiner Chemielehrerin und Fachbereichs-arbeitsbetreuerin Frau Dr. Verena Schieder meinen herzlichsten Dank für ihre Unterstützung bei der Entstehung dieser Arbeit ausdrücken.

Max Saudino, Wien am 19.01.2009

## Kunststoffe Allgemein

Kunststoffe zeichnen sich durch ihre hervorragenden Materialeigenschaften und die geringen Kosten in ihrer Herstellung aus. In der Elektrotechnik werden sie für ihren hohen elektrischen Widerstand geschätzt und als Isolatoren verwendet.<sup>1</sup> Ihre leichte Verformbarkeit und Aromadichte machen sie zum idealen Werkstoff in der Verpackungsindustrie. Hier liegt auch ihr größter Anwendungsbereich: Etwa ein Drittel aller Kunststoffe werden zu Verpackungsmaterial verarbeitet.<sup>2</sup>

Den Rohstoff für die Herstellung von Massenkunststoffen liefert das Erdöl. Von der gesamten Erdölproduktion fließt jedoch nur ein geringer Anteil von 6% in die Kunststoffindustrie.<sup>3</sup> Des Weiteren behalten Kunststoffe weiterhin den hohen Heizwert der Ausgangsstoffe aus denen produziert werden und können sich daher in Müllverbrennungsanlagen neben ihrer eigentlichen Bestimmung auch zum Zweck der Wärmeproduktion als nützlich erweisen.<sup>4</sup>

Nachteile des Materials Kunststoff sind seine vergleichsweise geringe Hitze- und Kältebeständigkeit, seine Anfälligkeit für Witterung und Abnutzung und seine mangelnde Biokompatibilität.

### 1.1 Geschichte der Kunststoffe:<sup>5</sup>

Als einer der Entdecker von Makromolekülen gilt Thomas Graham, der 1861 Unterschiede in der Diffusionsgeschwindigkeit zwischen Zucker und nicht-kristallinen Substanzen in einer Lösung untersuchte. Diese Substanzen, die nur sehr langsam in Lösungen diffundierten und nicht durch Pergamentpapier drangen, bezeichnete Graham als Kolloide, weil er dachte, dass die einzelnen

---

<sup>1</sup> Österr. Kunststoffinstitut, 1985, S. 3

<sup>2</sup> Österr. Kunststoffinstitut, 1985, S. 18

<sup>3</sup> Fachverband der Chemischen Industrie Österreichs, Kunststoffe Werkstoffe unserer Zeit, 1990, S. 39

<sup>4</sup> Österr. Kunststoffinstitut, 1985, S. 19

<sup>5</sup> Bovey, 1979, S. 14-18

Moleküle durch seltsame Wechselwirkungskräfte zusammengehalten wurden (Kolla = griech. „Kleber“).

Ungefähr zeitgleich pyrolysierte Greville Williams natürlichen Kautschuk und erhielt dadurch eine Verbindung, die er als „Isopren“ bezeichnete. Obwohl er erkannte, dass Isopren der Grundbaustein von Kautschuk sein musste, hatte er nur eine bruchstückhafte Vorstellung davon, was ein Makromolekül wirklich war.

In den nächsten 60 Jahren erhoben sich immer größere Zweifel über die kolloidale Theorie, bis schließlich Wallace Carothers 1931 den vorläufigen Beweis für die makromolekulare Theorie durch das intensive Studium der Synthetisierung von Polyestern, Polyamiden und Vinylpolymeren erbrachte. Aus seinem Werk stammt auch die Entdeckung der Verwendungsmöglichkeit von 2-Chlorobutadien als Monomer zur Herstellung von Neopren.

In den darauf folgenden Jahren wurden unter Anderem aufgrund des zweiten Weltkrieges große Fortschritte in der Polymerwissenschaft gemacht. Schnell wurde das wirtschaftliche und technische Potential von Polymeren klar, wodurch das Interesse an diesem Material stark anstieg.

Die meisten wirklich bedeutenden Entdeckungen auf dem Gebiet der Polymerchemie wurden in den 50er Jahren unter Anderem durch Karl Ziegler, Giulio Natta und Andrew Keller getätigt. Zu diesen zählen: die Entdeckung eines neuen Katalysatoren für die Herstellung von linearem Polyethylen durch Karl Ziegler, die es ermöglichte PE auch bei Raumtemperatur und Normaldruck herzustellen und der Beweis, dass Polymerketten wie ein Gartenschlauch aufeinander gefaltet sind und unter einem optischen Mikroskop sichtbar gemacht werden können, der durch Andrew Keller erbracht wurde.

Bis heute hat die Polymerwissenschaft einen immensen Status und gilt als zukunftsbestimmender Faktor. Ihr derzeitiger Fokus liegt auf Umweltverträglichkeit. Vollkommen neue Polymere werden kaum mehr entwickelt,

vielmehr widmen sich prominente Chemiker auf diesem Gebiet der Kunst der Polymerlegierung, um ideale Eigenschaften für jeden Anwendungsbereich zu erreichen. In Zukunft werden so wohl viele Bereiche, die bisher anderen Materialien vorbehalten waren, von Polymeren erobert werden, wie es im Automobilbau seit Jahren der Fall ist.<sup>6</sup>

## 1.2 Wichtige Kunststoffe im Überblick

**Polyethen** ist der im täglichen Gebrauch am häufigsten verwendete Kunststoff und wird in zwei Typen eingeteilt:

„High Density Polyethylene“= **HDPE**

„Low Density Polyethylene“= **LDPE**

**HDPE** ist durch seine höhere Dichte wesentlich härter, widerstandsfähiger und langlebiger als sein weniger dichter Verwandter und verträgt kurzzeitig Temperaturen von bis zu +100°C, ist somit also sterilisierbar.

Einige Anwendungen für HDPE sind:

- Benzintanks in Autos
- Sportskier
- Mülltonnen
- Fässer
- Transport – und Lagerbehälter
- Abfluss – und Kanalrohre



**LDPE** ist flexibel, durchscheinend, resistent gegen diverse Chemikalien und verträgt Temperaturen von durchschnittlich -70 bis +80°C.

<sup>6</sup> url: <http://portal.acs.org/>; Stand 10.12.2008

Einige Anwendungen für LDPE sind:

- Tragtaschen
- Kabelisolierungen
- Dichtungen
- Dosen
- Bedienungsknöpfe



**Polystyrol** in seiner Grundform ist durchsichtig und besitzt einen charakteristischen Oberflächenglanz. Es hat wie PE zwei verschiedene Erscheinungsformen: Einerseits als ein harter, glasartiger Kunststoff (**PS**), andererseits als der allseits bekannte und beliebte Schaumstoff (**EPS**).

Einige Anwendungen für PS sind:

- Einmalbesteck
- Gehäuse von Telefonapparaten, Radio – und Fernsehgeräten
- Joghurtbecher
- Kugelschreiber
- Wäscheklammern



mobuero.de



Die hauptsächlichsten Anwendungen für EPS sind:

- Wärmeisolierplatten
- Im Verpackungssektor
- Schalldämmende Platten
- Trittschalldämmplatten



**Polyvinylchlorid** ist vor allem durch seine hohe Licht- und Witterungsbeständigkeit sehr gut für Außenanwendungen geeignet. Seine weite Verbreitung verdankt PVC der Tatsache, dass sich seine Eigenschaften sehr gut durch bestimmte Modifikationsmethoden variieren lassen. Das ist auch der Grund, wieso dieser durch die Medien verunglimpft Kunststoff nur

unter Inkaufnahme großer wirtschaftlicher Verluste ausgedeutert werden könnte.

Die Diskussion über die Umweltverträglichkeit von PVC geht darauf zurück, dass bei seiner Verbrennung Salzsäure - (HCl) Gase entstehen. Tatsächlich verursachen einfache Kochsalzabfälle den Großteil des HCl – Ausstoßes. Deshalb wäre es wesentlich effektiver Geld in die Ausstattung von Müllverbrennungsanlagen mit angemessenen Filterungssystemen zu investieren, als zu versuchen PVC aus dem Alltag auszusondern.<sup>7</sup>

Einige Anwendungen von PVC sind:

- Klebebänder
- Rohrverbindungen
- Blutkonserven
- Regenjacken
- Bodenbeläge



**Polyethylenterephthalat (PET)** gehört zu der Gruppe der so genannten Polyester, Polymere also, die aus esterhaltigen Verbindungen hergestellt werden und durch Polykondensation entstehen. Aus PET werden unter anderem Getränkeflaschen und Sportbekleidung hergestellt.<sup>8</sup>

**Polypropen** werde ich in Kap. 2. näher beschreiben.

### 1.3 Chemische Eigenschaften von Kunststoffen

Der Begriff Polymer kommt aus dem Altgriechischen und bedeutet übersetzt „viele Teile“. Diese Teile, die so genannten Monomere bilden die Bausteine für das Gerüst des jeweiligen Makromoleküls und werden durch den Vorgang der Polymerisation chemisch verbunden.

---

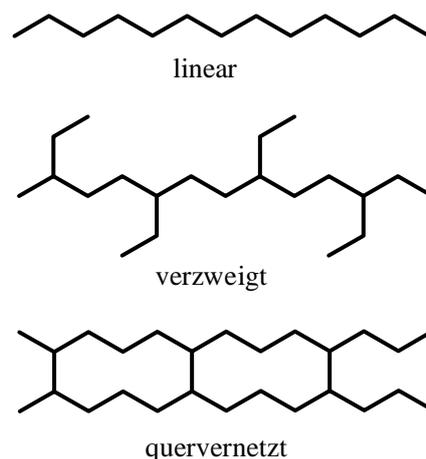
<sup>7</sup> Fachverband der Chemischen Industrie Österreichs, Fakten zum Thema PVC, 1985, S.5

<sup>8</sup> Österr. Kunststoffinstitut, 1985, S. 6-16

Ein Monomer kann entweder, wie in Schwefelmolekülen, aus einzelnen Atomen oder aus Gruppen von Atomen, wie Methyl oder Propen, bestehen. Die Gesamtzahl der sich wiederholenden Einheiten wird als Polymerisationsgrad ( $n$ ) bezeichnet. Homopolymere bestehen nur aus einer Art der sich wiederholenden Einheit, im Gegensatz zu Copolymeren, die aus mindestens zwei unterschiedlichen Monomeren aufgebaut sind, die wiederum in abwechselnder oder zufälliger Reihenfolge angeordnet sein können.<sup>9</sup>

#### **1.4 Struktur von Polymeren**

Künstlich hergestellte Polymere oder Kunststoffe bestehen aus Ketten, die entweder lineare, verzweigte oder quervernetzte Strukturen aufweisen.



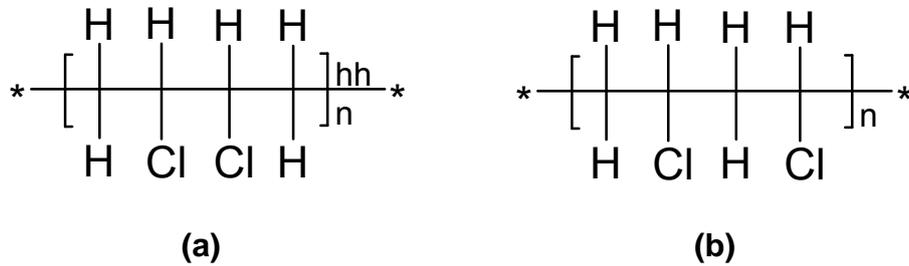
**Abbildung 1**

Letztere können weit verzweigte dreidimensionale Netzwerke bilden. Flexible lineare oder verzweigte Polymere sind thermoplastisch, was bedeutet, dass sie auch bei hohen Temperaturen hergestellt und verarbeitet werden können. Quervernetzte Polymere hingegen zerfallen, statt zu schmelzen, da ihre theoretische Schmelztemperatur über ihrer Zerfallstemperatur liegt.

---

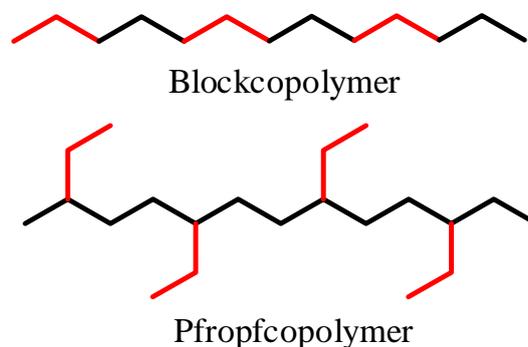
<sup>9</sup> Bovey, 1979, S. 2-4

Durch die asymmetrische Form vieler Monomere ist es diesen möglich unterschiedliche Anordnungen anzunehmen. Ein Beispiel dafür wäre PVC:



**Abbildung 2 (a)** zeigt die head-to-head, **(b)** die head-to-tail Anordnung.<sup>10</sup>

Als Copolymere werden Polymere bezeichnet, die aus zwei oder mehreren unterschiedlichen Monomereinheiten bestehen (in Abbildung 3 in rot und schwarz dargestellt). Ein Spezialfall hierbei sind die so genannten Pfropfcopolymere.



**Abbildung 3**

Dieses Prinzip beruht auf einer Hauptkette, an die durch Pfropfung Seitenketten angebracht werden, die die Eigenschaften des Polymers verändern können, und wird häufig zur Oberflächenmodifikation verwendet. Die Oberflächenmodifikation von PP, die ich im Zuge dieser Arbeit besprechen werde basiert unter Anderem auf Pfropfcopolymerisation.

<sup>10</sup> Bovey, 1979, S. 4,5

## **1.5 Stoffzustände und Thermisches Verhalten**

In fester Phase treten Polymere entweder kristallin, amorph oder, wie in den meisten Fällen, in einem Zustand auf, in dem beide diese Strukturen koexistieren. Ist letzteres der Fall so bezeichnet man das Polymer als teilkristallin.

Bei Polymeren sind prinzipiell keine klaren Übergangstemperaturen zwischen dem festen und flüssigen Aggregatzustand festzustellen, wie dies mit niedermolekularen Stoffen der Fall ist, wobei hier der Übergang wiederum fließend ist. Vielmehr unterscheidet man zwischen den Umwandlungstemperaturen der amorphen und der kristallinen Bereiche, wodurch sich ein relativ weiter Bereich ergibt, in dem das Polymer temperaturabhängig seinen Zustand ändert.

Allgemein spricht man von der Glasübergangstemperatur  $T_g$ , bei der die amorphen Bereiche erweichen. Die kristallinen Bereiche gehen bei der sogenannten Schmelztemperatur  $T_m$  in eine isotrope Schmelze über. Dabei handelt es sich in der Regel nicht um einen scharfen Schmelzpunkt, sondern eher um einen Schmelzbereich, da Kristallite unterschiedlicher Größe unterschiedlich schnell aufschmelzen.

Als Zersetzungspunkt  $T_z$  wird der Temperaturbereich bezeichnet, in dem die einzelnen Makromoleküle in ihre Bestandteile zerfallen. Dieser kann unter der theoretischen Schmelztemperatur liegen, was bedeutet, dass das vorliegende Polymer nicht in die flüssige Phase gebracht werden kann.<sup>11</sup>

## **1.6 Die Bildung von Polymeren**

Als Monomere klassifizierte Moleküle müssen mindestens zwei Bindungen mit anderen Molekülen eingehen können. Ihre Funktionalität beträgt daher zwei oder mehr. Grundsätzlich gibt es drei verschiedene Wege eine solche Bifunktionalität zu erreichen:

---

<sup>11</sup> Gruber, Seite 79

1. Eine Doppelbindung zu öffnen,
2. Einen Ring zu öffnen
3. Moleküle zu verwenden, die zwei reaktive funktionelle Gruppen besitzen

Die Bildung von Polymeren erfolgt entweder in einer Additionsreaktion oder einer Kondensationsreaktion.

Der Vorgang der Polymerisation unterliegt den Regeln der Thermodynamik und kann daher nur stattfinden, wenn die freie Energie  $\Delta G$  für die Reaktion des Monomers zum Polymer negativ ist. Obwohl die Zwischenprodukte keinen Einfluss auf die Energiedifferenz haben, spielen sie dennoch eine entscheidende Rolle bei der Wahl des Monomers, weil von ihnen die kinetische Machbarkeit abhängt.

Trotz der Tatsache, dass von einem thermodynamischen Standpunkt aus eine sehr große Bandbreite an Monomeren denkbar wäre, werden daher viele potentielle Polymerbausteine nicht eingesetzt. So hat man bei vielen Substanzen, wie Aceton zum Beispiel, erst relativ spät erkannt, dass sie zwar auch, aber nur unter Verwendung ganz bestimmter Initiatoren und Katalysatoren als Monomerbausteine verwendet werden können.<sup>12</sup>

### **1.6.1 Additionsreaktionen:**

Additionsreaktionen werden zumeist durch Zugabe eines Initiators ( $R^*$ ) angeregt. Dieser bildet entweder ein Radikal  $R^\cdot$ , ein Elektrophil  $R^+$  oder ein Nukleophil  $R^-$ . Je nach Art des Initiators entsteht am sich verlängernden Ende der Kette ein Radikal, ein Carbeniumion oder ein Carbanion.

Sobald eine Additionsreaktion initiiert worden ist, bilden sich Polymerketten, die immer weiter wachsen bis sie gesättigt und somit unreaktiv werden. Im

---

<sup>12</sup> Bovey, 1979, S. 24-25

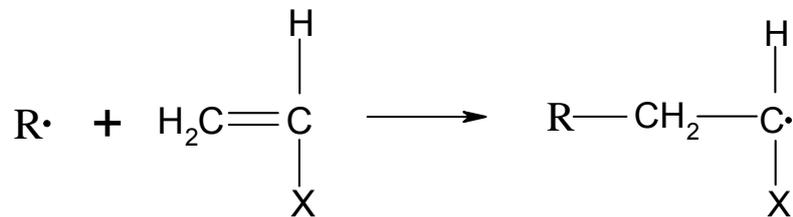
Zuge dieser Reaktion fügen sich in einem Zeitraum von unter einer Sekunde bis zu mehrere tausend Monomerbausteine zu Ketten zusammen.

Der genaue Ablauf der Polymerisation hängt immer von den Substituenten der Doppelbindung ab, von ihren Eigenschaften, ihrer Anzahl und räumlicher Anordnung.<sup>12</sup>

Im folgenden Unterkapitel werde ich die am weitesten verbreitete Methode der Additionspolymerisation, die Additionspolymerisation mittels freier Radikale, besprechen.

### 1.6.2 Additionspolymerisation mittels freier Radikale

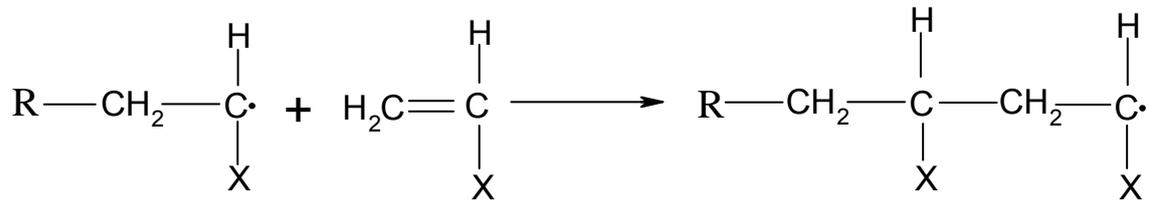
Die allgemeine Form des Starts einer Additionspolymerisation mittels freier Radikale lautet:



**Abbildung 4**

Die zur Initiation notwendigen freien Radikale können auf unterschiedliche Weise generiert werden. Unter thermischer Polymerisation versteht man die Herstellung freier Radikale aus dem Monomer selbst durch Erhitzen. Andere Möglichkeiten wären die Behandlung mit hochenergetischer Strahlung oder ultraviolettem Licht, welche in Kap. 4 näher beleuchtet werden.

Die Verlängerung der Kette beinhaltet die sukzessive Addition der Monomereinheiten an die aktiven Radikale, die in der Initiationsphase hergestellt wurden, wie hier allgemein dargestellt ist.



**Abbildung 5**

In der Praxis erweist sich die head-to-tail Anordnung der Monomere als die am häufigsten auftretende, da sie dem Radikal das geringste Hindernis bietet.<sup>13</sup>

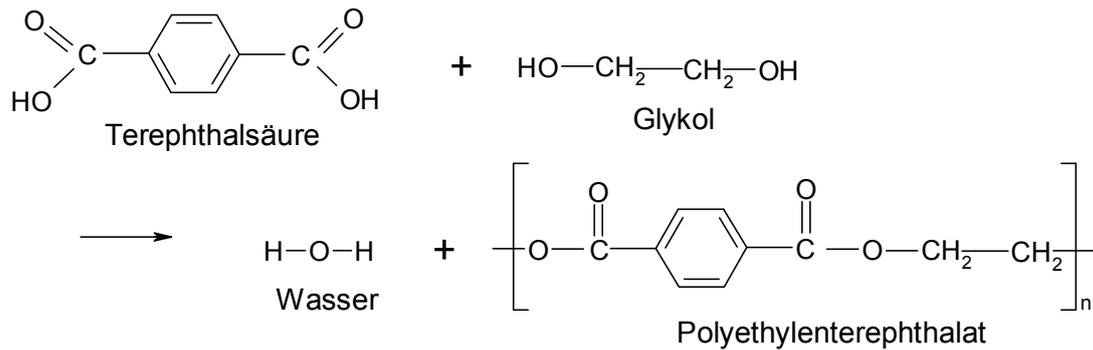
### 1.6.3 Kondensationspolymerisation

In Kondensationsreaktionen reagieren jeweils zwei Moleküle miteinander, wobei oft ein Nebenprodukt, meistens Wasser, entsteht. Unter solchen Bedingungen bleibt kein Monomer übrig und die Polymere wachsen stetig, jedoch vergleichsweise langsam.

---

<sup>13</sup> Bovey, 1979, S. 28, 29

Neben Olefinen und Ringen können auch bifunktionelle Monomere mit reaktiven Endgruppen zu Polymeren reagieren. Ist ein Monomer bifunktionell, ist es auch das entstehende Polymer, wodurch die Reaktion über einen langen Zeitraum hinweg stattfinden kann. Ein Beispiel dafür wäre die Reaktion von Terephthalsäure mit Glykol zu Polyethylenterephthalat (PET), wie in Abbildung 6 schematisch dargestellt ist.<sup>14</sup>



**Abbildung 6**

<sup>14</sup> url: <http://www.chemie.fu-berlin.de>; Stand 9.11.2008

## 2

# Polypropen

Polypropen (das meistens Polypropylen genannt wird) ist ein Polymer, das durch Polymerisation von Propen synthetisiert wird. Diese verläuft auf Basis der so genannten Ziegler-Natta-Polymerisation (siehe Kap. 2.4). Die Entdeckung von Polypropen wird sowohl Hogan & Banks<sup>15</sup>, Dr. Karl Rehn<sup>16</sup> und dem Italiener Giulio Natta<sup>17</sup> zugeschrieben.



### 2.1 Chemische Eigenschaften



Die Dichte von PP liegt zwischen  $0,895 \text{ g/cm}^3$  und  $0,92 \text{ g/cm}^3$ , was es zum leichtesten der bekannten Kunststoffe macht. Seine Dichte ist auch ein gutes Erkennungsmittel für dieses Polyalken, denn sie bewirkt, dass PP auf der Wasseroberfläche schwimmt.

In Steifigkeit, Härte und Festigkeit übertrifft es PE, nicht jedoch viele andere Kunststoffe wie zum Beispiel Polyamid. PP ist längerfristig in einem Temperaturbereich von  $0^\circ$  bis maximal  $110^\circ\text{C}$  einsetzbar. Darunter wird es spröde, darüber zerfällt es. Seine Glasübergangstemperatur (siehe Thermisches Verhalten von Polymeren, Kap. 1.5) kann jedoch durch Copolymerisation mit Ethen gesenkt werden.



PP ist ein Thermoplast und für seine hohe Chemikalienbeständigkeit bekannt, so widersteht PP den meisten Lösungsmitteln, Fetten, Säuren und Laugen. Außerdem ist es geruchlos, hautverträglich und physiologisch unbedenklich, kann also problemlos im Lebensmittelbereich und der Pharmazie eingesetzt werden.

<sup>15</sup> Emsley, 1999, S. 147, 148

<sup>16</sup> url: <http://de.wikipedia.org/wiki/Polypropylen>; Stand 03.10.2008

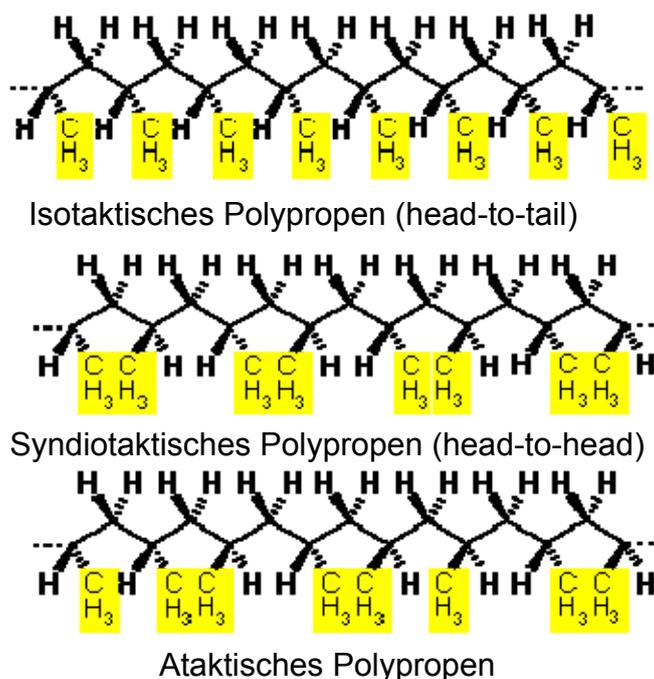
<sup>17</sup> url: <http://www.chemie.fu-berlin.de>; Stand 04.11.2008

Aufgrund dieser Eigenschaften wird PP zu sehr leichten Textilfasern, zu Seilen oder zu Kunstrasen für intensiv genutzte Sportplätze verarbeitet. Die übrigen Anwendungsgebiete ähneln weitestgehend denen von HDPE<sup>18</sup> (siehe Kap 1.2).



## 2.2 Taktizität

Man unterscheidet drei verschiedene Arten von PP, die sich aufgrund der Anordnung ihrer Methyl-Reste unterscheiden. Die Art der Reihenfolge wird als Taktizität bezeichnet. Die in der Technik wichtigste Variante ist die Isotaktische, die der head-to-tail Anordnung entspricht.



**Abbildung 7**

Die Taktizität von PP hat einen entscheidenden Einfluss auf seine mechanischen Eigenschaften. So sind sowohl isotaktisches, als auch ataktisches PP teilkristallin, ataktisches jedoch aufgrund seiner amorphen Anteile zu einem weitaus geringeren Ausmaß. Ataktisches PP galt lange als

<sup>18</sup> url: <http://de.wikipedia.org/wiki/Polypropylen>; Stand 04.11.2008

lästiges Nebenprodukt, bis man herausfand, dass es sich sehr sinnvoll in Bitumengemischen verwenden lässt.<sup>19</sup>

Die jährlich produzierte Menge an PP wird oft als Barometer der wirtschaftlichen Leistung eines Staates betrachtet. Sie beläuft sich weltweit auf mehrere Dutzende Millionen Tonnen.<sup>20</sup> Wie jeder andere Werkstoff hat aber auch Polypropylen einige unerwünschte Eigenschaften:

### **2.3 Unerwünschte Eigenschaften**

Sein geringes Gewicht ist in vielen Anwendungsbereichen eher ein Hindernis, als ein Vorteil. Aufgrund der Tatsache, dass unbehandeltes PP entflammbar ist, erfüllt es in sehr heiklen Bereichen manche Sicherheitsbestimmungen nicht.

Der gravierendste Nachteil ist aber eindeutig seine geringe Witterungsbeständigkeit. *Die tropische Sonne lässt ungeschütztes Polypropylen innerhalb eines Jahres zu Pulver zerfallen*, heißt es in einem Buch von John Emsley, einem für seinen guten Wissenschaftsjournalismus ausgezeichneten Chemiker der Universität Cambridge.<sup>21</sup>

Unbehandeltes PP weist außerdem eine sehr geringe Oberflächenspannung auf. Dies ist vor allem dann ein Nachteil, wenn man versucht PP zu beschichten, zu lackieren, zu bedrucken oder zu metallisieren. Hier setzt die Forschung zur Oberflächenmodifikation von PP an (siehe Kap. 5).

Aufgrund der genannten Makel wird PP sehr oft gestreckt, modifiziert und legiert. Vor UV-Strahlung kann es durch UV-Stabilisatoren geschützt werden, Flammschutzmittel verhindern seine Entzündung. Zur Erhöhung der mechanischen und thermischen Belastbarkeit werden ihm anorganische Füllstoffe wie Kreide, Glimmer- oder Glaspulver zugesetzt. Diese ermöglichen die Herstellung von Bügeleisengehäusen und Wasserkochern aus PP.

---

<sup>19</sup> Emsley, 1999, S. 149

<sup>20</sup> Emsley, 1999, S. 148

<sup>21</sup> Emsley, 1999, S. 150

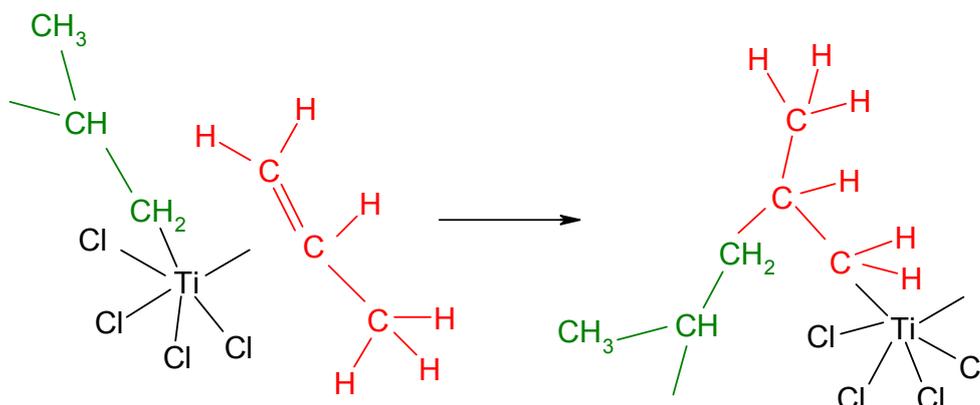
## 2.4 Herstellung von PP durch Ziegler-Natta-Polymerisation

Die Ziegler-Natta-Polymerisation wurde im Jahre 1963 von Karl Ziegler und Giulio Natta entwickelt und ist hervorragend dazu geeignet Polymere unterschiedlicher Taktizität herzustellen, und zwar vor allem isotaktisches Polypropylen. Als Form der Additionspolymerisation gilt für sie alles in Kapitel 1.6.1 beschriebene.

Bei dieser Art der Polymerisation kommen bestimmte Ziegler-Natta-Katalysatoren zum Einsatz. Sie haben die Eigenschaft, dass sie Komplexverbindungen mit den reagierenden Teilchen eingehen können, die diese zwingen nur auf eine Art und Weise zu reagieren.

Ziegler-Natta-Katalysatoren bestehen aus zwei Teilen: dem Katalysator einerseits (meist Übergangsmetallverbindungen von Vanadium und Titan) und dem Co-Katalysator andererseits (meist aluminiumhaltige organische Verbindungen).

Bei der Reaktion bildet sich ein Komplex aus Katalysator und Co-Katalysator, bei dem eine Bindungsstelle frei bleibt, an die sich ein Monomer anlagert. Dieses verdrängt seinen Vorgänger durch eine so genannte Einschiebungsreaktion, woraufhin es selbst verdrängt wird, usw. In Abbildung 8 sieht man eine vereinfachte Darstellung:



**Abbildung 8**

Die Taktizität kann man durch die Wahl des Katalysators bestimmen:  
Vanadium bewirkt eine syndiotaktische, Titan eine isotaktische Anordnung.<sup>22</sup>

---

<sup>22</sup> url: <http://www.chemie.fu-berlin.de>; Stand 04.11.2008

### 3

## Einflussnahme auf Eigenschaften von Polymeren

Die Eigenschaften der meisten Kunststoffe, denen wir im Alltag begegnen, sind in irgendeiner Art und Weise modifiziert worden. Von Kontaktlinsen über Verpackungen von Kartoffelchips hin zu Wasserkochern.

In der Polymerwissenschaft unterscheidet man zwischen den so genannten Bulkeigenschaften (eng. „bulk“= Hauptmasse) und Oberflächeneigenschaften, wobei sich diese Begriffe in der Praxis als unklar herausstellen. Das liegt daran, dass die angenommene „Dicke“ der Oberfläche in jedem einzelnen Fall den Gegebenheiten angepasst werden muss.

Modifikation der Bulkeigenschaften ist ein sehr wichtiger Vorgang, da viele Kunststoffe vor allem in der Witterungsbeständigkeit gravierende Nachteile aufweisen. Auch geringe Hitze- und Kältebeständigkeit und leichte Entflammbarkeit zählen zu unerwünschten Bulkeigenschaften, die durch Modifikation kompensiert werden können.

Methoden zur Veränderung von Bulkeigenschaften sind unter Anderem: Veränderung der Molekülstruktur, Beimengung von Füllstoffen, UV-Stabilisatoren, Flammschutzmitteln, Farbpigmenten; Polymerlegierungen; Erhöhung beziehungsweise Verminderung amorpher, beziehungsweise kristalliner Anteile.

Oft stellt es sich aber als weitaus effektiver heraus nur Oberflächeneigenschaften zu verändern, da man nicht riskieren will ohnehin günstige Bulkeigenschaften zu beeinträchtigen. Außerdem ist es weitaus preisgünstiger sich auf eine Modifikation der Oberfläche zu beschränken, als diese am gesamten Polymer vorzunehmen.<sup>23</sup>

---

<sup>23</sup> Gespräche mit Dr. Lidija Spoljaric-Lukacic, Institut für Makromolekulare Chemie, TU Wien am 5.8.2008

### **3.1 Oberflächenmodifikation**

Polymere werden mittlerweile in sehr vielen Spezialgebieten, wie in der Mikroelektronik, der Dünnschicht- und Biotechnologie, angewendet, die dem jeweiligen Polymer eben so spezielle Leistungen abverlangen. Viele Erfolge in diesen Bereichen wären ohne die spezifische Oberflächenmodifikation ohne Veränderung der Materialeigenschaften nicht möglich gewesen.

Zu den Eigenschaften der Oberfläche von Polymeren, die Anlass zur Modifikation geben können zählen: Hydrophilie, Rauigkeit, Leitfähigkeit, Adhäsion und Kristallinität. Durch Veränderung dieser Eigenschaften kann man aus einem vergleichsweise billigen Material einen hochwertigen Spezialkunststoff nach Maß herstellen.<sup>24</sup>

Im Laufe der Zeit haben sich verschiedene Methoden der Oberflächenmodifikation entwickelt, die ich im folgenden Kapitel erläutern werde.

### **3.2 Arten der Oberflächenmodifikation im Überblick**

#### **3.2.1 Beflammen**

Der Vorgang der Beflammung ist im Prinzip vergleichsweise simpel, erfordert jedoch ein hohes Maß an technischem Können, um eine konsistente Beschichtung zu erreichen. Das Ziel dieser Modifikation ist es eine raue Polymeroberfläche herzustellen, die eine höhere Benetzbarkeit und Bedruckbarkeit ermöglicht.

In dem Vorgang wird eine im Sauerstoffüberschuss brennende Flamme verwendet, um die Oberfläche des Polymers dermaßen zu oxidieren, dass diese hydrophiliert wird. Die Beflammung selbst ist jedoch äußerst risikoreich, da es passieren kann, dass das Polymer aufschmilzt, verbrennt oder mit

---

<sup>24</sup> Chi-Ming Chan, 1994, S. 1

Nebenprodukten der Verbrennung des verwendeten Propan/Luft-Gemisches kontaminiert wird.<sup>25</sup>

### **3.2.2 Coronabehandlung**

Coronabehandlung ist eine beliebte und relativ billige Technik, die ähnlich der Beflammung, zur Erhöhung der Benetz- und Beschichtbarkeit von Polymeroberflächen verwendet wird.

Unter Verwendung eines Hochfrequenzfeldes wird die Luft zwischen einer Elektrode und dem Polymer ionisiert. Das resultiert in einem Beschuss der Oberfläche mit Ionen, wodurch sich Radikale bilden, die sofort mit dem Sauerstoff der umgebenden Luft reagieren.

In weiterer Folge entstehen Hydroxyl, Carbonyl- und Carboxyl Gruppen, die insgesamt die Oberflächenenergie (und somit auch Benetz- und Bedruckbarkeit) deutlich erhöhen. Unglücklicherweise tun sie dies nur in einem bestimmten Abstand zur Elektrode, also nicht in eventuell vorhandenen Einbuchtungen, Spalten oder sonstigen Unregelmäßigkeiten der Oberflächenstruktur.

Die Schwierigkeit bei der Verwendung dieser Technik ist die Berücksichtigung und Abstimmung der folgenden Faktoren: Luftfeuchtigkeit, Behandlungstemperatur, zugeführte Energiemenge, Behandlungsdauer und der Abstand zwischen Elektrode und Polymer.<sup>26</sup>

### **3.2.3 Plasmamodifizierung**

Diese Technik ist vermutlich die variabelste der Methoden zur Oberflächenmodifikation, da man durch Auswahl des Gases spezifische Eigenschaften der Polymeroberfläche hervorrufen kann: Durch sauerstoffhaltiges Plasma verursacht man zum Beispiel eine Hydrophilierung, durch Fluorhaltiges eine Verbesserung der hydrophoben Eigenschaften.

---

<sup>25</sup> Chi-Ming Chan, 1994, S. 18, 19

<sup>26</sup> Chi-Ming Chan, 1994, S. 19

Weitere Gase, die bei der Plasmamodifizierung zum Einsatz kommen können sind Kohlenstoffdioxid, Argon und Stickstoff. Die Vorteile dieser Technik sind die relativ gleichmäßige Verteilung der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche, die große Bandbreite an Möglichkeiten und die Vermeidung der bei nasschemischen Prozessen üblichen Nachteile, wie zum Beispiel Restlösungsmittel oder das Anquellen des Substrates.

Die Plasmamodifizierung basiert auf dem Einführen von funktionellen Gruppen bei der so genannten Niederdruck-Plasmabehandlung, bei der sich Fragmente oder Atome des Plasmagases an der Polymeroberfläche anlagern. Darin liegt auch der größte Nachteil, denn die Verwendung eines Vakuums erhöht die Anlagenkosten.

#### **3.2.4 Chemische Verfahren/Beizen**

Chemische Verfahren kommen vor allem dann zum Einsatz, wenn es darum geht große Objekte zu modifizieren, die durch andere Techniken nur schwierig zu behandeln wären. Beizmittel werden eingesetzt, um durch oberflächliche Oxidation und Auflösung von amorphen Anteilen des Polymers eine höhere Rauigkeit und so eine Hydrophilierung zu erreichen.

Diese Behandlung ist in der Industrie ein wichtiger Zwischenschritt zur Vorbereitung eines Polymers auf eine nachfolgende Beschichtung mit Metall. Die am weitesten verbreitete Säure, die zum Beizen verwendet wird, ist Chromsäure.

Auf unbehandeltem Polypropen würde diese jedoch sowohl amorphe, als auch kristalline Bereiche auflösen, was die Beschichtbarkeit in keiner Weise verbessern würde. Deswegen wird beim Beizen von PP zuerst ein organisches Lösungsmittel aufgebracht, das amorphe Anteile aufquellen lässt, wodurch sie angreifbarer werden und in weiterer Folge früher in Lösung gehen.<sup>27</sup>

---

<sup>27</sup> Chi-Ming Chan, 1994, S. 19, 20

### **3.2.5 Ionenstrahlmodifikation**

Diese Methode wird dazu verwendet die Rauigkeit von Polymeroberflächen zu erhöhen und kommt vor allem bei Fluorpolymeren zum Einsatz, da sich diese durch ihre starken wasserabweisenden Eigenschaften und ihre starken intermolekularen Kräfte auszeichnen, die eine weitere Modifizierung erschweren können.

Die genaue Wirkung der Ionenstrahlbehandlung wird durch verschiedene Faktoren bestimmt. Dazu zählen in erster Linie die Art des Polymers, Energie und Dosierung des Strahls. So verursacht der Strahl ab einer gewissen kritischen Dosierung eine plötzliche Veränderung der Oberfläche, auf der sich plötzlich kleine Zapfen bilden.<sup>28</sup>

### **3.2.6 Polymerlegierungen und Blockcopolymere**

Sehr auffällig bei Mehrphasenpolymeren ist, dass sich immer der Partner mit der geringeren Oberflächenenergie an der Oberfläche anreichert. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, dass sich durch diese Abscheidung die freie Energie des Systems auf ein Minimum reduziert.

Polymeren, die auf unpolaren Molekülen aufgebaut sind, werden oft stärker polare Moleküle zugesetzt, um ihre Kohäsion und somit ihre Lösungsmittel- und Hitzebeständigkeit zu erhöhen. So ist zum Beispiel die Copolymerisation von Styrol und dem polaren Molekül Acrylnitril mittlerweile ein Standardverfahren.

Ein bekanntes Beispiel für ein Blockcopolymer besteht aus abwechselnden Blöcken von Styrol und Butadien. Durch die geblockte Anordnung der Monomere behält das entstehende Polymer die Steifigkeit von PS bei, seine Zähigkeit wird jedoch stark erhöht. Des Weiteren ist es möglich durch Zugabe

---

<sup>28</sup> Chi-Ming Chan, 1994, S. 21-23

von aromatischen Gruppen die Festigkeit einzelner Molekülketten zu erhöhen, wodurch sich das gesamte Polymer versteift.<sup>29</sup>

### **3.2.7 Metallisierung**

Dieser Prozess ist sehr verbreitet, da er wünschenswerte Oberflächeneigenschaften hervorrufen kann. Es existieren grundsätzlich zwei Typen von Metallisierung: so genannte trockene und nasse Verfahren.

Ein Beispiel für ein nasses Verfahren ist das stromlose Überziehen. Im Zuge dieser Methode wird eine Metallsalzlösung mit einem Reduktionsmittel versetzt und auf der Polymeroberfläche aufgebracht, wodurch eine kontinuierliche Metallbeschichtung erreicht wird. Der Unterschied zwischen stromloser Überziehung und der weitaus bekannteren Galvanisierung liegt lediglich in der Elektronenquelle, die bei ersterem aus dem jeweiligen Reduktionsmittel, bei letzterem aus einer externen Stromquelle besteht.

Theoretisch kann jedes Metall an einer Polymeroberfläche abgeschieden werden, in der Praxis werden aber am häufigsten Nickel, Kobalt, Gold, Silber, Palladium und Platin verwendet.

Vor der Metallisierung werden Polymere oft einer Vorbehandlung in Form einer Erhöhung der Oberflächenenergie unterzogen, um die Bindung zwischen dem Polymer und dem Metall zu erleichtern.<sup>30</sup> Im Alltag trifft man oft auf metallisierte Polymere, sei es in Form von Abdeckungen von Joghurtbechern oder auf der Innenseite von Verpackungen von Kartoffelchips.

### **Oberflächenpfropfung**

Da diese Methode der Oberflächenmodifikation das zentrale Thema dieser Arbeit ist, ist ihr das gesamte nächste Kapitel gewidmet.

---

<sup>29</sup> Baer, 1997, S. 85-86

<sup>30</sup> Chi-Ming Chan, 1994, S. 29

## 4

# Oberflächenpfropfung

Die Methode der Oberflächenpfropfung gilt als sehr effizient, kostengünstig und variabel, da bei diesem Vorgang grundsätzlich nur ein Schritt notwendig ist und man durch die Auswahl des jeweiligen Monomers sehr gut die erwünschten, mitunter sehr speziellen Eigenschaften herbeiführen kann.

Meistens wird die Pfropfung durch Bestrahlung des Polymers in der Umgebung einer Monomer enthaltenden Lösung durchgeführt, woraufhin sich die Monomere durch Bildung von freien Radikalen an die Polymeroberfläche binden. Die Dicke der gepfropften Schicht hängt zum Großteil vom verwendeten Lösungsmittel ab und kann von einigen Nanometern bis zu einer durchgehenden, homogenen Pfropfung des gesamten Polymers variieren.

Leider entstehen nach der Bestrahlung nicht nur gepfropfte Polymere, sondern auch unerwünschte Homopolymere, deren Bildung man zu verhindern versucht. Dies kann unter Anderem durch eine Zwei-Schritt-Technik näherungsweise erreicht werden. Im ersten Schritt wird das Polymer an der Luft vorbestrahlt, wodurch sich Peroxidgruppen bilden, um anschließend an diesen eine thermal angeregte Pfropfung durchzuführen.

Die am häufigsten verwendeten Arten der Strahlung sind hochenergetische Elektronenbestrahlung, Deltastrahlung, Röntgenstrahlung, UV und sichtbares Licht, wobei die ersten drei als ionisierende Strahlung klassifiziert werden und somit eine große Bandbreite unbestimmter ionisierter und angeregter Moleküle erzeugen.<sup>31</sup>

---

<sup>31</sup> Chi-Ming Chan, 1994, S. 193

## **4.1 Oberflächenpfropfung mittels elektromagnetischer Strahlung**

Der große Vorteil dieser Methode gegenüber der Verwendung von ionisierender Strahlung, ist die Tatsache, dass der Bereich der Oberfläche, in dem modifiziert werden soll fast beliebig groß oder klein gewählt werden kann.

Oberflächenpfropfung mittels elektromagnetischer Strahlung wird intensiv dafür genutzt, Adhäsion, Bedruckbarkeit, Antistatik, Biokompatibilität, Antihaftung, chemische- und UV-Beständigkeit zu verbessern.<sup>32</sup> (siehe Kap. 4.5)

## **4.2 Photonenenergien**

Die am häufigsten verwendeten Photonenquellen sind UV- und Röntgenstrahlung. Beide sind Formen der elektromagnetischen Strahlung mit Wellenlängen von 100 bis 400 nm bei UV-Strahlung, beziehungsweise einigen Zehnteln eines Nanometers bei Röntgenstrahlung.

Da man die Energie von UV-Licht mit der chemischen Bindungsenergie vergleichen kann, besteht bei einer UV-Bestrahlung die Möglichkeit für das Polymer seine ursprünglichen Eigenschaften beizubehalten, da die Energie niedrig genug ist, um noch absorbiert werden zu können und somit vorhandene Bindungen bestehen bleiben. Das Monomer wird bei Methoden, die auf ionisierender Strahlung basieren, hingegen einer starken Fragmentierung ausgesetzt.

Weiters ist zu beachten, dass bei UV-Strahlung nur Wellenlängen von 200 - 400 nm eingesetzt werden, da Wellenlängen unter 200 nm von der umgebenden Luft absorbiert werden und in weiterer Folge zur Entstehung von Ozon beitragen.

Grundsätzlich basiert jede Form der Photochemie auf dem Prinzip der Absorption von Strahlungsenergie durch die Moleküle. Diese werden durch

---

<sup>32</sup> Chi-Ming Chan, 1994, S. 194-196

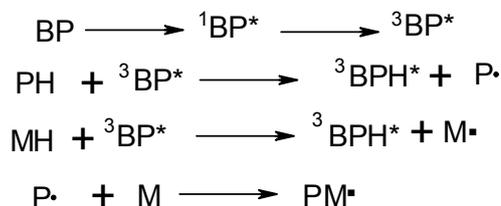
die zugeführte Energie in einen angeregten Zustand versetzt. Es gibt vier Wege, wie sie diese Energie umsetzen können.<sup>33</sup>

1. Emission von Strahlung
2. Abgabe von Hitze
3. Energietransfer
4. Chemische Reaktion

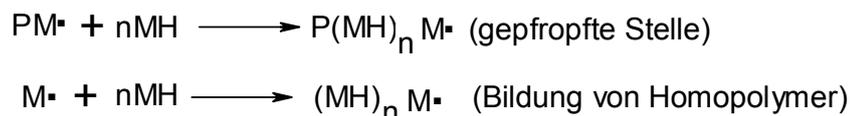
### 4.3 Der Mechanismus der Photopfropfung

Einen Initiator, der durch Licht angeregt wird, nennt man Photoinitiator. Die am häufigsten verwendete Verbindung aus dieser Gruppe ist Benzophenon (BP). Sie wird durch UV-Strahlung in den kurzlebigen Singulettzustand gebracht und geht anschließend in den stabileren Triplettzustand über, in dem sie Wasserstoffatome abstrahieren kann. Durch die entstehenden Radikalstellen kann das Polymer (PH) nun Monomereinheiten (MH) an sich binden. Die allgemeine Form dieses Vorgangs lautet wie folgt:<sup>34</sup>

1. Initiation:



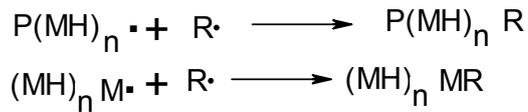
2. Kettenwachstum:



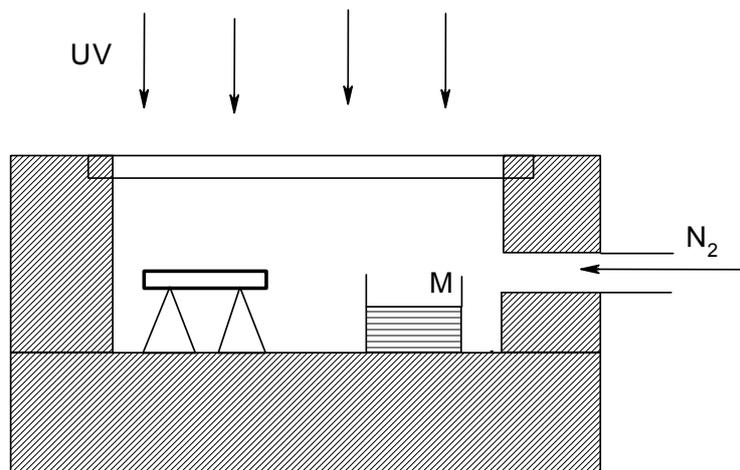
<sup>33</sup> Chi-Ming Chan, 1994, S. 197, 198

<sup>34</sup> Chi-Ming Chan, 1994, S. 199, 200

### 3. Kettenabbruch mit einem Radikal:



Diese Art der Pfropfung kann sowohl in flüssiger, als auch in Gasphase durchgeführt werden. Beide Varianten basieren auf einem einfachen Prinzip. Unter Verwendung der Gasphasenmethode<sup>35</sup> wird das Monomer mit einem volatilen Lösungsmittel erhitzt und so verdampft. Durch anschließende UV-Bestrahlung kommt es zur Pfropfung. Üblicherweise wird unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet, um einen Sauerstoffausschluss zu erreichen. (siehe Kap. 4.4.3, Einfluss von Sauerstoff)



**Abbildung 9**

Bringt man das Monomer in flüssiger Phase zur Reaktion, muss man nach einem ähnlichen Muster arbeiten. Das Polymer wird in die Monomer/Photoinitiator-Lösung eingetaucht, nachdem diese mittels Stickstoffspülung von gelöstem Sauerstoff befreit worden ist. Um den Grad der Pfropfung zu ermitteln, misst man die Menge an Homopolymer, das sich während der Reaktion gebildet hat.<sup>36</sup>

<sup>35</sup> Allmér, K., 1989, S. 1644

<sup>36</sup> Chi-Ming Chan, 1994, S. 201

Die beiden soeben beschriebenen Methoden sind auf einen kleinen Maßstab zugeschnitten und demnach nur für Laborstudien geeignet. Daher musste man für die industrielle Massenproduktion nach anderen Lösungen suchen. Eine solche Methode wurde von Zhang und Rånby<sup>37</sup> entwickelt. Sie dient in erster Linie dazu, kontinuierliche Folien und Fasern herzustellen:

Das entscheidend Innovative an dieser Methode ist der erste Schritt, in dem sich die Folie in einer Kammer mit einer Monomer/Initiator-Lösung vollsaugt, und demnach „presoaking step“ (eng. soak = tränken) genannt wird. Nach dieser Vorbehandlung wird die Folie in eine Kammer eingespeist, wo sie in Zeiträumen von teilweise 5-10 Sekunden (vergleiche: Bestrahlungsdauer im Labor bis zu ~ 10 min) mit UV-Licht bestrahlt wird. Diese kurze Bestrahlungsdauer und die daraus resultierende Zeit- und Geldersparnis ist nur durch den vorbereitenden Schritt des „presoaking“ möglich.<sup>37</sup>

#### **4.3.1 UV-Lampen**

Die am häufigsten verwendeten UV-Lampen sind Mitteldruckquecksilberdampflampen. Das Glasrohr beinhaltet metallisches Quecksilber und hat an beiden Enden Elektroden. Durch Zufuhr von Strom entsteht zwischen den Elektroden ein Strahl, der das Quecksilber in den Plasmazustand versetzt, in dem es UV, Infrarot- und sichtbares Licht abgibt. In der Industrie werden meistens Lampen verwendet, die nicht durch Strom, sondern durch Mikro- oder Radiowellen betrieben werden. Diese leben bis zu zehn Mal länger als herkömmliche Quecksilberlampen.<sup>38</sup>

### **4.4 Bestimmende Faktoren bei der Photopropfung**

#### **4.4.1 Einfluss des Polymersubstrates**

Die Art des Polymersubstrates spielt bei der Photopropfung eine entscheidende Rolle. Das wirkt sich vor allem auf die Bestrahlungsdauer aus. Da nur amorphe Teile von Polymeren gepropft werden können, erreichen

---

<sup>37</sup> Rånby, 1998, S. 339, 338

<sup>38</sup> Chi-Ming Chan, 1994, S. 201

folglich Polymere mit einer höheren Konzentration an amorphen Anteilen einen höheren Pfropfungsgrad. Obwohl zum Beispiel bei der Pfropfung von Polystyrol (komplett amorph) und LDPE (teilkristallin) beide Polymere anfangs mit der gleichen Geschwindigkeit gepfropft werden, hört die Pfropfung von LDPE nach einer Weile mangels verfügbarer amorpher Bereiche auf, während die von PS weitergeht.

Des Weiteren wirkt sich die Art des Polymersubstrates auf die Stabilität der gepfropften Schicht aus, die vor allem durch die Beweglichkeit der Polymerketten und die Temperatur bestimmt ist. Zum Beispiel ist eine gepfropfte Acrylsäureschicht auf quervernetztem PE wesentlich beständiger als auf linearem.<sup>39</sup>

#### **4.4.2 Einfluss des Lösungsmittels**

Die Wahl des Lösungsmittels ist ebenfalls ein entscheidender Faktor bei dem Vorgang der Oberflächenpfropfung. Dabei ist es wichtig folgende Faktoren zu beachten:

Bei manchen Lösungsmitteln ist eine Interaktion mit dem Substrat selbst oder den übrigen Reaktionspartnern nicht auszuschließen. Methanol kann zum Beispiel bei einer Pfropfung von PVC, nicht aber von PP verwendet werden, da es in letzterem Fall mit dem im Triplettzustand befindlichen Photoinitiator Benzophenon reagiert und es in der Folge ausschließlich zu Homopolymerisation des Monomers kommt.

Manche Lösungsmittel können unter Bestrahlung in Radikale zerfallen, die für die Reaktion hinderlich sind, da sie mit Radikalstellen an Monomer und Photoinitiator reagieren können und dadurch einen Kettenabbruch verursachen.

Die Eindringtiefe des Lösungsmittels ist ebenfalls ein entscheidender Faktor, da diese zu einem Großteil die Dicke der gepfropften Schicht bestimmt und

---

<sup>39</sup> Chi-Ming Chan, 1994, S. 203, 204

so großen Einfluss auf das Endresultat hat.<sup>40</sup> Auf die Wirkung einzelner Lösungsmittel auf Photopfropfungsreaktionen werde ich in Kap. 4.5.4 näher eingehen.

#### **4.4.3 Einfluss von Sauerstoff**

Wie in Kap. 4.3 angedeutet, ist es sehr wichtig Sauerstoff von der Pfropfungsreaktion auszuschließen. Das liegt daran, dass Sauerstoff mit dem angeregten Initiator reagiert und so eine weitere Reaktion verhindert. Um den Sauerstoff zu entfernen greift man in den meisten Fällen auf eine gründliche Durchspülung aller beteiligten Komponenten mit Stickstoff zurück. Eine weitere Methode ist das Beimengen von  $\text{NaIO}_4$ , das aus manchen Polymerlösungen Sauerstoff entfernen kann.<sup>41</sup>

#### **4.5 Beispiele für Photopfropfungsversuche**

##### **4.5.1 Oberflächenmodifikation von Polyethen in flüssiger Phase mittels Photopfropfung**

Oberflächenmodifikation von Polyethen (für PE siehe Kap. 1.2) ist in den letzten Jahren zu einem sehr populären Feld der Polymertechnologie geworden. Das liegt an der leichten Verfügbarkeit, guten Eigenschaften und der weiten Verbreitung, durch die sich PE auszeichnet. Von den genannten Arten der Modifikation hat sich die Photopfropfung unter anderem aufgrund niedriger Kosten und einer guten Kontrollierbarkeit der Reaktion am stärksten durchgesetzt.

In einer von Gongjian Bai und Qing Yan<sup>42</sup> durchgeführten Versuchsreihe wurden PE-Filme mit Acrylsäure(AA), Acrylamid(AM) und Glycidylmethacrylat (GMA) gepfropft. Im Falle der Pfropfung mit GMA wurden anschließend Heparin und Protamin zusätzlich kovalent an die Oberfläche gebunden. Als Initiator wurde Benzophenon verwendet.

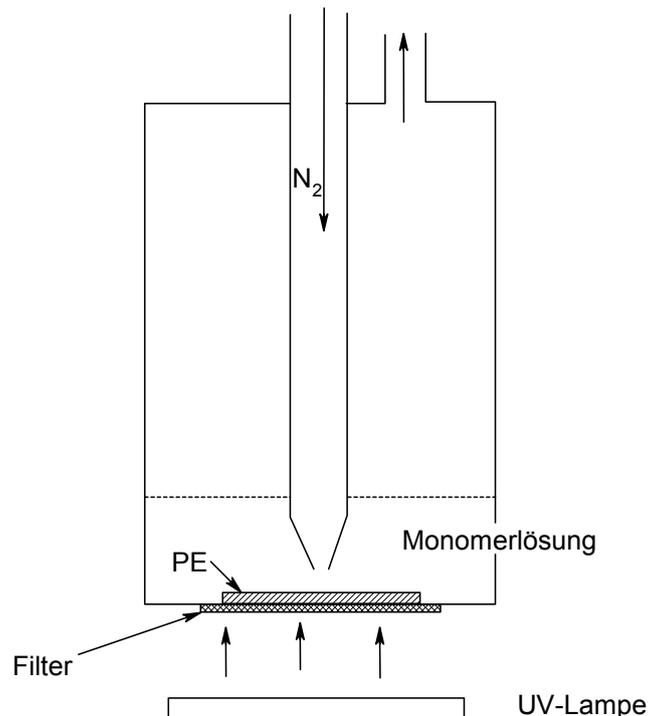
---

<sup>40</sup> Chi-Ming Chan, 1994, S. 204, 205

<sup>41</sup> Chi-Ming Chan, 1994, S. 206

**Aufbau des Experiments:** In eine Kammer wurden PE-Folien in ein Bad aus Monomerlösung, 0,2 mol BP in Aceton, gelegt. Die Kammer wurde luftdicht abgedeckt und anschließend mit Stickstoff durchgespült. Nach kurzer Erwärmung wurde sie mit einer 500 Watt Hochdrucklampe bestrahlt. Ein spezieller UV-Filter verhinderte das Durchdringen von UV-Strahlung mit einer Wellenlänge von unter 310nm.

Die Folien wurden mittels Soxhlet-Extraktion von Restedukten und Homopolymeren befreit. Anschließend wurden die PE-g-AA und PE-g-AM Proben in einem Zeitraum von drei Stunden in heißem Wasser gewaschen und schließlich wurden alle Proben mit destilliertem Wasser abgespült und trocknen gelassen. Daraufhin wurden die mit GMA gepfropften Folien in einem Reaktionsgefäß mit 50 ml H<sub>2</sub>O und mit 2g Heparin beziehungsweise 0,1g Protamin 24 Stunden lang gerührt, wodurch das jeweilige Monomer mit dem GMA der Oberfläche zur Reaktion gebracht wurde. Abbildung 10 zeigt eine Darstellung der Reaktionskammer.



**Abbildung 10**

**Auswertung und Ergebnisse:** Nach der Pfropfung wurden die Ergebnisse mittels ESCA (eng: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis,

beziehungsweise ATR (eng.: attenuated total reflection)-Spektrometrie und Kontaktwinkelmessung ausgewertet. Man kam zu dem Ergebnis, dass die Folien erfolgreich gepfropft wurden und dass bei den mit AA und AM gepfropften Folien eine starke Hydrophilierung stattgefunden hatte. Im Falle der Pfropfung mit AM sank der Kontaktwinkel zu Wasser von 78° auf 10° in dem kurzen Zeitraum von 2-5 Minuten.

GMA wurde ebenfalls erfolgreich gepfropft. Dadurch wurde Heparin beziehungsweise Protamin durch Reaktion mit den Epoxygruppen von GMA an die Oberfläche gebunden.

Heparin ist ein Antigerinnungsmittel. Dieser Effekt ist der Grund, wieso derart gepfropfte Kunststofffolien häufig in der Medizin eingesetzt werden. Dasselbe gilt für Protamin, das jedoch gerinnungsfördernd wirkt (siehe Kap. 4.5.5).<sup>42</sup>

#### **4.5.2 Oberflächenpfropfung von PE mit Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat und weitere Reaktion mit Aminen**

Dieses Experiment wurde in der Gasphase durchgeführt (siehe Abbildung 9). Als Photoinitiator wurde Benzophenon eingesetzt. Als Lösungsmittel wurden Aceton und Ethanol gewählt. Ersteres bewirkt, dass sich die Pfropfung auf die obersten Schichten konzentriert, letzteres führt zu einer tiefer gehenden Beschichtung.

Durch Verwendung von Glycidylacrylat (GA) und GMA wurde versucht das Problem zu überwinden, dass bei radikalischer Pfropfung nur ungesättigte Monomere eingesetzt werden können. GA besitzt nämlich eine funktionelle Epoxygruppe, die die Bindung zusätzlicher Monomere ermöglicht.

**Aufbau des Experiments:** In eine Kammer wurde die PE-Folie neben eine Petrischale mit einer Lösung aus 2 mol Monomer und 0,2 mol BP platziert. Nach 5-minütiger Stickstoffspülung wurde die Kammer mit einer Quarzglasplatte abgedeckt, zum Siedepunkt des Lösungsmittels erhitzt und mit

---

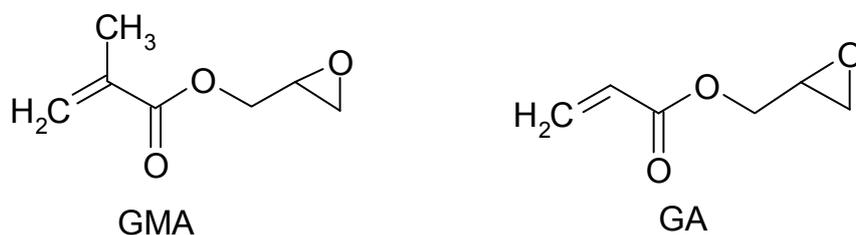
<sup>42</sup> Gongjian Bai, 1995, S. 503-509

einer 300 W UV-Lampe bestrahlt. Öffnung der Epoxygruppen führte man durch Rühren in einer Ethanollösung mit 2 mol des Amins herbei.

**Auswertung und Ergebnisse:** Die erfolgreiche Pfropfung von GA und GMA wurde durch Infrarotmessung bestätigt. So konnte auch festgestellt werden, dass GA zu einem wesentlich höheren Ausmaß gepfropft wurde. Es konnte auch gezeigt werden, dass der Pfropfungsgrad von GA mit der Zeit immer weiter zunahm, während der von GMA relativ konstant gering blieb.

Diese Tatsachen erklären sich durch die unterschiedlichen Strukturen von GA und GMA: Durch die disubstituierte Vinylgruppe ist GMA einer Polymerisation gegenüber sterisch verhindert. Seine Methylgruppe stabilisiert gebildete Radikale und verringert die Aktivierungsenergie für die Radikalbildung. Dadurch wird GMA schneller als GA in den Radikalzustand versetzt, ist aber danach nicht so reaktiv.

In weiterer Folge entstehen unter Verwendung von GMA kürzere Pfropfketten, da die Konzentration an Radikalen an der Oberfläche sehr groß ist und es somit häufiger zu Kettenabschlussreaktionen kommt. GA-Radikale tendieren aufgrund ihrer längeren Initiationsphase dazu, tiefer in die Hauptmasse zu diffundieren, wodurch sich die Konzentration verringert und längere Ketten gebildet werden.



**Abbildung 11**

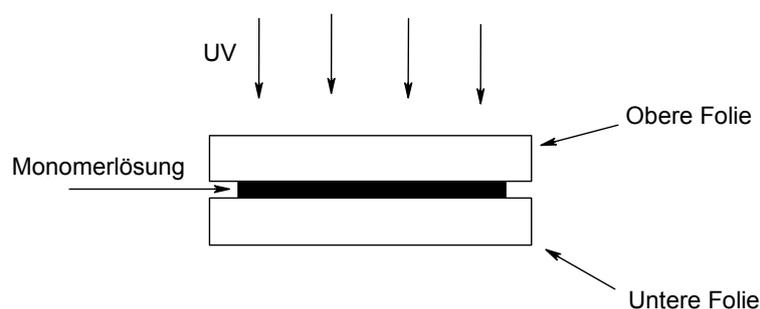
**Reaktion mit Aminen:** Es wurden zwei verschiedene Amine eingesetzt. Einerseits das aliphatische, reaktive Amin Propylamin und andererseits das aromatische, weniger reaktive Amin Anilin. Als Lösungsmittel wurde Ethanol eingesetzt, das gleichzeitig als Katalysator fungierte.

Die Amine reagierten zu einem hohen Ausmaß, aber eher langsam (etwa 4 Stunden) mit den Epoxyringen der gepfropften Oberfläche. Durch ESCA Spektrometrie wurde gezeigt, dass nach einer Stunde 78% der Epoxygruppen der mit GA gepfropften Oberfläche mit Propylamin reagiert hatten und nach vier Stunden 96%. Die Reaktion mit Anilin brachte nach vier Stunden 50% Öffnung der Epoxyringe.

Durch diese Studie konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, GA unter Verwendung der Gasphasenmethode und anschließend Amine durch Reaktion mit Epoxygruppen von GA kovalent an Polymeroberflächen zu binden. Benzophenon zeigte sich außerdem als äußerst gut geeigneter Photoinitiator.<sup>43</sup>

#### **4.5.3 Oberflächenpfropfung mit Vinylacetat (VAc), Maleinsäureanhydrid und ihr charge transfer-Komplex**

In einer Studie, die von Deng, Young und Rånby<sup>44</sup> durchgeführt wurde, versuchte man als Alternative zu herkömmlichen, teilweise umweltbelastenden oder toxischen Monomeren VAc, Methylmethacrylat (MMA), Acrylnitril (AN) und Styrol (St) als Monomere für Photopfropfungsversuche zu verwenden. Als Photoinitiator wurde Benzophenon verwendet. Die verwendete Methode ist in Abbildung 12 schematisch dargestellt.



**Abbildung 12**

Wie man sieht wurde die Monomerlösung, die zuvor mit Stickstoff durchgespült wurde, zwischen den zwei zu behandelnden Folien eingespeist,

<sup>43</sup> Allmér, 1989, S. 1641-1652

um so das Eindringen von Sauerstoff zu verhindern. Durch Variation der Bestrahlungsdauer wurde der Pfropfungsgrad bestimmt. Nach der UV-Bestrahlung wurden die Folien getrennt, getrocknet und mittels Soxhlet-Extraktion von Homopolymeren befreit.

**Auswertung und Ergebnisse:** Durch wiederholte Durchführung des Experiments mit unterschiedlichen Monomeren, Reaktionsbedingungen und unterschiedlicher Bestrahlungsdauer kam man zu dem Ergebnis, dass VAc aufgrund höherer Reaktivität, stärkerem modifizierenden Effekt und höherer Löslichkeit im Polymersubstrat für Photopfropfung geeigneter ist, als die übrigen Monomere.

Der Pfropfungsversuch mit Methylmethacrylat schlug fehl, da es ausschließlich zu Homopolymerisation kam. Auch bei St und Acrylamid kam es zu einem hohen Grad an Homopolymerisation. Das liegt wahrscheinlich an der Tatsache, dass MMA und St Quenchreaktionen mit BP eingehen, das dadurch in den Ausgangszustand zurückversetzt wird und so keine Radikalbildung an der Polymeroberfläche stattfindet.<sup>44</sup>

#### **4.5.4 Einfluss der Lösungsmittel Aceton, Dichlormethan und Tetrahydrofuran (THF) auf die Pfropfung von HDPE mit Glycidylmethacrylat (GMA)**

In einer Studie von Wang und Brown<sup>45</sup> wurde die Oberflächenpfropfung von HDPE mit GMA unter besonderer Berücksichtigung der Wirkung des jeweiligen Lösungsmittels untersucht. Es wurden die Lösungsmittel Aceton, Dichlormethan und Tetrahydrofuran (THF) verwendet. Als Photoinitiator diente Benzophenon (BP). Die Reaktionskammer wurde nicht wie sonst üblich einer Stickstoffspülung unterzogen.

Nach der Bestrahlung bildeten sich auf der Polymeroberfläche Körnchen, die, wie angenommen wurde, aus gepfropftem GMA bestanden. Die Größe dieser Körnchen variierte je nach verwendetem Lösungsmittel zwischen durch-

---

<sup>44</sup> Jian Ping Deng, 1999, S. 1513-1520

<sup>45</sup> Wang, 2006, S. 477-486

schnittlichen 18 und 22,7 nm. Unter Verwendung von THF kamen die größten Körnchen zustande, von Aceton die kleinsten. Das liegt wahrscheinlich an der Tatsache, dass THF die Bildung von Verzweigungen an schon gebildeten Ketten begünstigt und sich so immer größere, immer weiter verzweigte Ketten an der Oberfläche bilden.

In einem weiteren Durchgang wurde die Polymeroberfläche nach Behandlung mit reinem Monomer untersucht. Die Pflopfungsrate war scheinbar erstaunlich hoch, da nach nur 30 Sekunden Bestrahlungsdauer eine vollkommene Beschichtung mit GMA erreicht werden konnte. Dies konnte unter Anderem durch Kontaktwinkelmessung bestätigt werden, die einen Kontaktwinkel von nahezu  $59^\circ$  ergab ( $59^\circ$  = der Kontaktwinkel von reinem p-GMA).

Mögliche Gründe dafür sind die apolare Struktur von GMA, die eine Bindung an die Polymeroberfläche statt an die Ketten begünstigt und die höhere Konzentration von BP, da diese mit der Konzentration von GMA in linearer Proportionalität stand. Durch höhere Photoinitiatorkonzentration wird nämlich allgemein eine höhere Pflopfungsrate erreicht.

#### **4.5.5 Biomaterielle Applikationen gepfropfter Kunststoffolien**

**Heparin:** In einer von Allmér et al.<sup>46</sup> durchgeführten Versuchsreihe wurde das Polysaccharid Heparin an eine vorher mit GMA gepfropfte PE-Folie gebunden. Da die gerinnungshemmenden Eigenschaften von Heparin stärker zum Ausdruck kommen, je mobiler es ist, muss es ein gewisses Maß an Flexibilität beibehalten. Außerdem muss es unter milden Umständen zur Reaktion gebracht werden, da sonst einige Eigenschaften verloren gehen können.

Durch Reaktion mit Heparin sank der Kontaktwinkel auf  $42^\circ$ . Durch ESCA Spektrometrie wurde gezeigt, dass aus ungeklärten Gründen nur eine Pflpfung von 20-30% zustande gebracht werden konnte. Mögliche Ursachen

---

<sup>46</sup> Allmer, K., 1990, S. 173-183

des geringen Pfropfungsgrades sind eventuell vorhandene Verunreinigungen durch Amine oder die geringe Eindringtiefe der Monomereinheiten.

Die Blutgerinnselbildung konnte nicht komplett verhindert, jedoch deutlich verringert werden (ca.-50% im Vergleich zu reinem PE). Man glaubt jedoch stark an eine mögliche Verbesserung der bisher erzielten Ergebnisse.

**Reaktion mit Antikörpern:** Die Bindung von Antikörpern oder Antigenen an Polymersubstrate kommt im immunologischen Nachweisverfahren ELISA (enzyme-linked immunosorbent assay) zum Einsatz. Die direkte Reaktion von Antikörpern mit GMA ist dafür nicht geeignet, da die Epoxygruppen eine starke Denaturierung auslösen können. GMA kann jedoch als Zwischenglied fungieren, während andere Substanzen, wie zum Beispiel Carbohydrazin, die Verbindung zum jeweiligen Antikörper oder Antigen herstellen.<sup>47</sup>

---

<sup>47</sup> Allmér, 1990, S.178-182

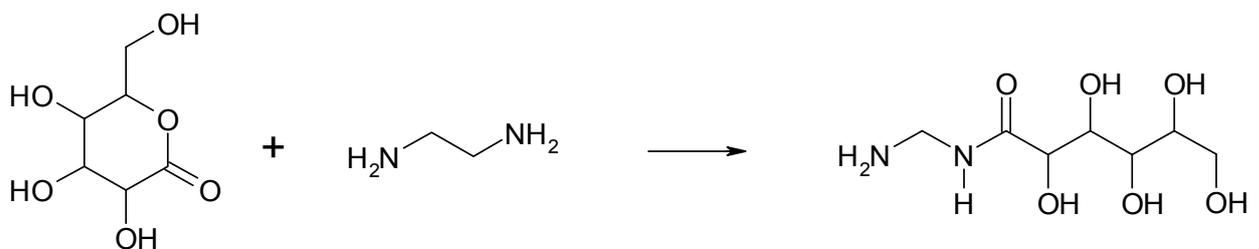
## 5

# Oberflächenpfpfung von PP mit Glycidylmethacrylat und N-(2- Aminoethyl)gluconamid mit Photoinitiator Benzophenon

Im Zuge dieser Modifikation wurden PP-Folien mit GMA gepfpft. Anschließend wurden die Epoxyringe von GMA mit N-(2-Aminoethyl)gluconamid zur Reaktion gebracht. Ziel war es eine Hydrophilierung zu erreichen. Die Ergebnisse wurden mittels ATR-Spektroskopie überprüft.

### 5.1 Synthese von N-(2-Aminoethyl)gluconamid

N-(2-Aminoethyl)gluconamid wurde gewählt, weil es der einfachste Vertreter der Gruppe der Aminozucker und gleichzeitig leicht zu synthetisieren ist. Die in dieser Substanz vorhandene Aminogruppe wurde dazu verwendet, die Epoxygruppe von Glycidylmethacrylat (GMA) zu öffnen und so die kovalente Bindung an die Oberfläche zu ermöglichen. Die Ausgangsstoffe zur Synthese von N-(2-Aminoethyl)gluconamid sind: Gluconolacton, ein in der Lebensmittelindustrie häufig verwendeter Zucker, und Ethandiamin, die zusammen in Methanol gerührt wurden.

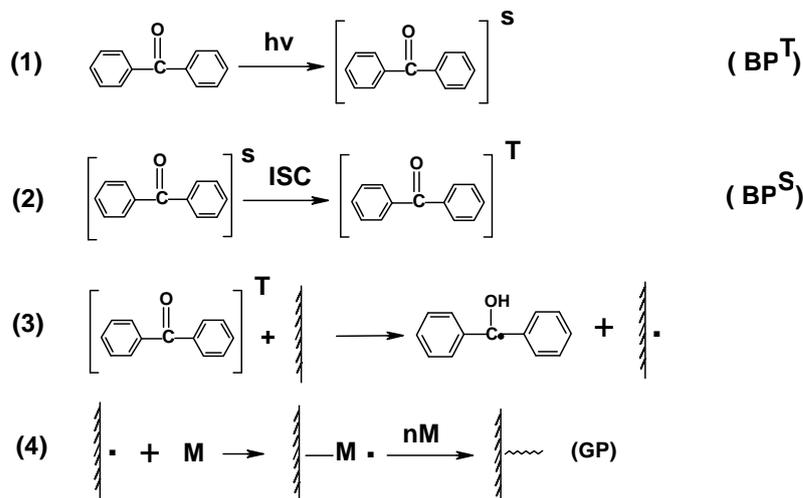


**Abbildung 13:** Reaktion von Gluconolacton und Ethan-1,2-diamin zu N-(2-Aminoethyl)gluconamid

Nachdem diese Lösung gründlich vermischt und eingedampft wurde, wurde sie für 7 Tage in den Tiefkühlschrank bei  $-20^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt. Laut Literatur<sup>48</sup> wird für die Kristallisation eine Dauer von 7 Tagen vorausgesagt, hier jedoch war sie erst nach weiteren 7 Tagen abgelaufen.

## 5.2 Reaktionsmechanik der Oberflächenpfpfung

Das Monomer, Glycidylmethacrylat (GMA), wurde durch Photopfpfung kovalent an die Oberflächen von Polypropylen-Folien gebunden. Als Initiator wurde Benzophenon (BP) verwendet. Abbildung 14<sup>49</sup> zeigt schematisch die grundsätzlichen Reaktionen (1-9) des photochemischen Pfpfens mit Benzophenon als Initiator.



In Reaktion 1 absorbiert Benzophenon die Energie<sup>50</sup> der UV-Strahlung und geht dadurch in den kurzlebigen Singulettzustand ( $\text{BP}^{\text{S}}$ ) über. Kurz darauf relaxiert es durch „Intersystem Crossing“(ISC) in den Triplettzustand ( $\text{BP}^{\text{T}}$ ).  $\text{BP}^{\text{T}}$  kann Wasserstoff von anderen Substanzen mit aktiven H's, zum Beispiel jenen des tertiären Kohlenstoffs von PP, abstrahieren (Reaktion 3).

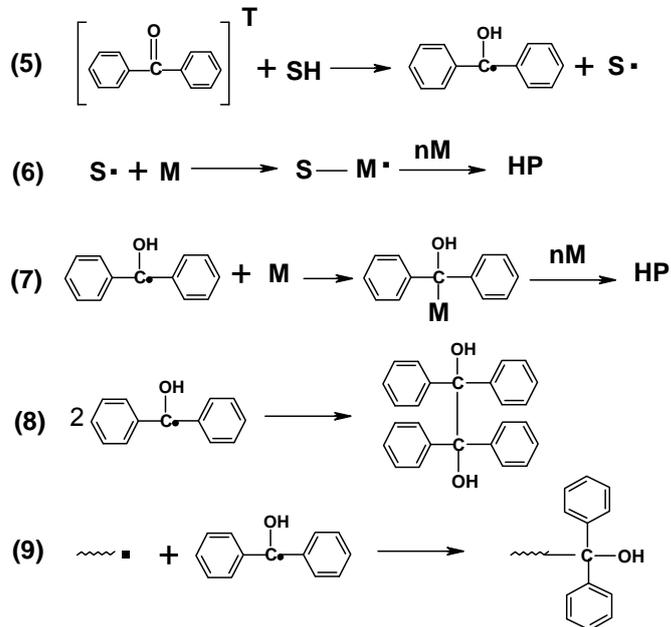
In der Folge entstehen am Makromolekül Radikalstellen, wodurch die Polymerisation initiiert wird. Die Polymerketten wachsen und Pfpf-

<sup>48</sup> Liska, A., 2005, S. 108

<sup>49</sup> Ranby, B., 1999, S. 337-343

<sup>50</sup> Deng, 2000, S. 1513-1521

copolymere (GP) werden gebildet (Reaktion 4). Im Idealfall entstehen hauptsächlich Pfcopolymere und möglichst wenige Homo-polymere.



**Abbildung 14:** Reaktionen beim photochemischen Pfcopfen mit BP als Initiator

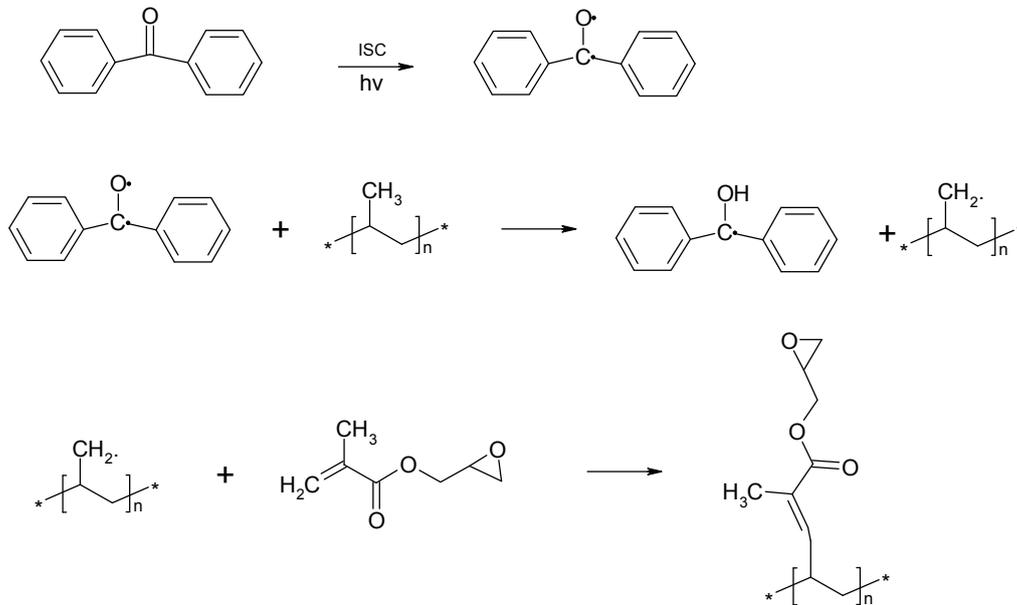
Verfügen jedoch auch zum Beispiel das Lösungsmittel oder die Monomere über aktive H's (SH), so kann auch dort Wasserstoff abstrahiert werden und Homopolymere (HP) werden gebildet, was nachteilig für die Pfcopolymerisation ist (Reaktion 5 und 6).

Das gebildete freie Radikal des Semibenzopinakols kann trotz seiner Sperrigkeit die Polymerbildung initiieren und Homopolymere (HP) bilden (Reaktion 7) oder, was häufiger vorkommt, an Terminationsreaktionen durch Radikalrekombination teilhaben (Reaktion 8 und 9).<sup>51</sup>

BP abstrahiert im Triplettzustand H-Atome von der Oberfläche und erzeugt Radikalstellen, wodurch in Anwesenheit von monomeren Pfcopolymeren gebildet werden.

<sup>51</sup> Ranby, B., 1999, S. 337-343

Da die Monomerstruktur acide H's enthält, kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei fortschreitender Reaktion die H-Abstraktion auch an der wachsenden Polymerkette stattfindet, wodurch auch verzweigte Strukturen entstehen könnten.



**Abbildung 15:** Reaktion von Benzophenon mit Polypropylen und anschließende kovalente Bindung an Glycidylmethacrylat

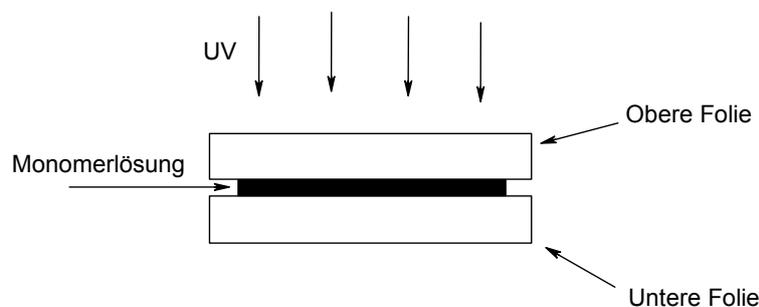
### 5.3 Durchführung der Pfropfversuche

Vor dem Pfropfen wurden die runden PP-Folien (Durchmesser: 5 cm) durch zwölfstündige Soxhlett-Extraktion mit Aceton gereinigt, um störende Additive und Verunreinigungen zu entfernen und anschließend getrocknet.

Die Pfropfversuche an Polypropylen wurden zuerst mittels einer einfachen Technik durchgeführt, weil vorhergehende Untersuchungen am Institut für Makromolekulare Chemie<sup>52</sup> mittels dieser Technik zu guten Ergebnissen gekommen waren. Abbildung 16 zeigt die schematische Darstellung.

<sup>52</sup> Esfandiari, P., 2007

Eine bestimmte Menge einer Lösung aus Photoinitiator (1 mol% BP bezogen auf Monomer), und Monomer wurde gut mit N<sub>2</sub> gespült, um einen Sauerstoffausschluss aus der Monomerlösung zu erreichen. Während des Vorgangs der UV-Bestrahlung war keine weitere Stickstoffspülung notwendig, da durch die Anordnung der Folien Luftausschluss bewirkt wird.



**Abbildung 16:** Schematische Anordnung zum Photopfropfen von PP-Folien

Die Monomerlösung wurde mittels Mikroliter-Pipette entnommen und auf die als „untere“ gekennzeichnete Folie aufgetragen. Die als „obere“ markierte Folie wurde über die untere Folie gelegt und die Monomerlösung möglichst gut verteilt, wodurch eine möglichst dünne Reaktionslösungsschicht und ein größtmöglicher Luftausschluss erreicht wurden.

Eine UV-durchlässige Quarzplatte wurde über die Doppelfolien gelegt und die Polymerisation im UV-Licht gestartet (Abstand Lampe-Folie 10 cm). Eine gleichmäßige Verteilung der Lösung wurde durch einen leichten Druck beim Auflegen der Quarzplatte auf die Doppelfolien gewährleistet.

Die Folien wurden mit einer 500 Watt Hg-Hochdruck Lampe (200-600 nm) bestrahlt. Zum Kühlen wurden zwei kleine Ventilatoren eingesetzt. Der Abstand zwischen der Lampe und der Polymeroberfläche bestimmte die Bestrahlungsintensität (bei 10 cm 7 mW/cm<sup>2</sup>).

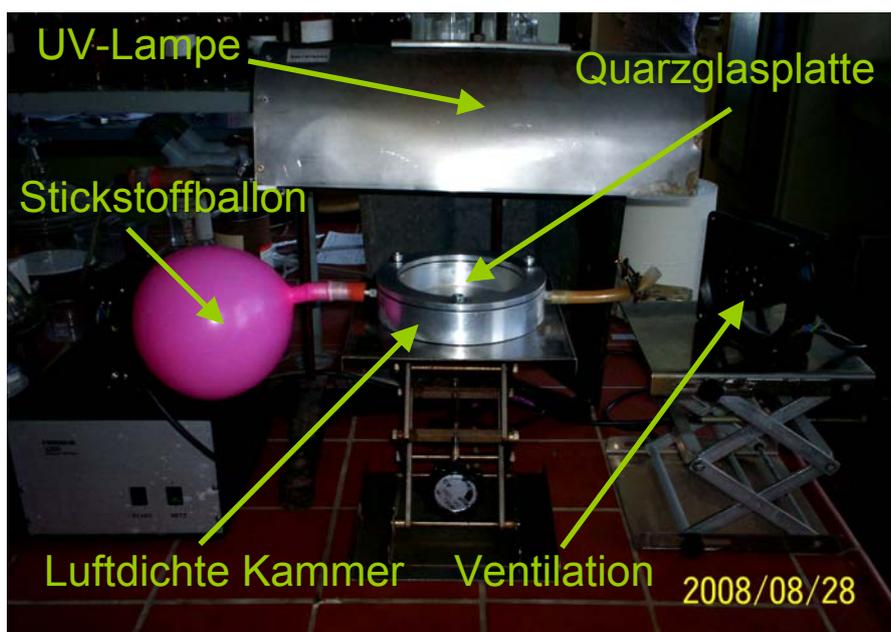
Danach wurden die Folienpaare getrennt und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Anschließend wurden die Folien mit Aceton extrahiert und der Erfolg des Experiments mit ATR gemessen.

Leider führte diese Methode in unserer Testreihe zu eher unzufriedenstellenden Ergebnissen: Durch die hohe Hydrophobizität von PP konnten die Oberflächen der Folien nicht gleichmäßig benetzt werden und es ergaben sich somit große Unregelmäßigkeiten in der Oberflächenbeschichtung, wie in Abbildung 17 leicht zu erkennen ist.



**Abbildung 17**

Aus diesem Grund wurde der Vorgang bei den folgenden Versuchen verändert, und zwar wurden die Folien einzeln in die Lösung eingetaucht und mittels einer Stickstoffkammer vor den vorher genannten Effekten von Sauerstoff bewahrt. In Kapitel 5.8 ist der Versuchshergang genau beschrieben



**Abbildung 18:** Photographische Darstellung des Versuchsaufbaus

Die runden Folien werden mit 5 ml gründlich mit Stickstoff durchgespülter Lösung in eine Kristallisierschale mit einem Durchmesser von 13,5 cm platziert.

Diese wurde in eine Stickstoffkammer gelegt, mit einer Quarzglasplatte luftdicht verschlossen und mit N<sub>2</sub> durchgespült. Die Kammer wurde wiederum unter einer 500 Watt Hg-Hochdruck Lampe (200-600 nm) in einem Abstand von 10 cm aufgestellt und 10 Minuten lang bestrahlt, danach mit Aceton extrahiert und getrocknet.



**Abbildung 19**

Das Ergebnis dieses Versuchs fiel nicht zufriedenstellend aus, da sich, durch die relative Größe der Folien bedingt, scheinbar Probleme bei der gleichmäßigen Benetzung der Oberfläche ergaben, was dazu führte, dass die Beschichtung ein inselartiges Muster annahm. (Siehe Abbildung 19)

Deswegen wurden zu weiteren Versuchszwecken quadratische Folien zu je 2x2 cm ausgeschnitten und wie beschrieben behandelt.

Auf diese Art und Weise konnte eine fast vollkommene Regelmäßigkeit der Schichtdicke erreicht werden. (Siehe Abbildung 20)



**Abbildung 20**

#### **5.4 ATR-Spektroskopie**

ATR(attenuated total reflection)-Spektroskopie ist ein Analyseverfahren, das der Bestimmung von Oberflächen dient. Im Zuge dieser Methode wird Infrarotlicht durch einen Kristall geleitet, der eine hohe Innenreflektion aufweist und meist aus Zinkselenid oder Germanium besteht. Dadurch wird die Strahlung mehrmals von der Oberfläche reflektiert. Durch Auswertung des Strahls, der am anderen Ende des Kristalls schlussendlich emittiert wird, kann man auf die Zusammensetzung der Oberfläche schließen.<sup>53</sup>

Die gepfropften PP-Folien (PP-g-GMA) wurden durch ATR-Spektroskopie charakterisiert. Typische Spektren sind in Abbildung 21 dargestellt. Gegenübergestellt sind jeweils Spektren von reinem Polypropylen (PP), des Homopolymers (p-GMA) und Spektren der gepfropften PP-Folien (PP-g-GMA) nach Extraktion der Restmonomere und Homopolymere.

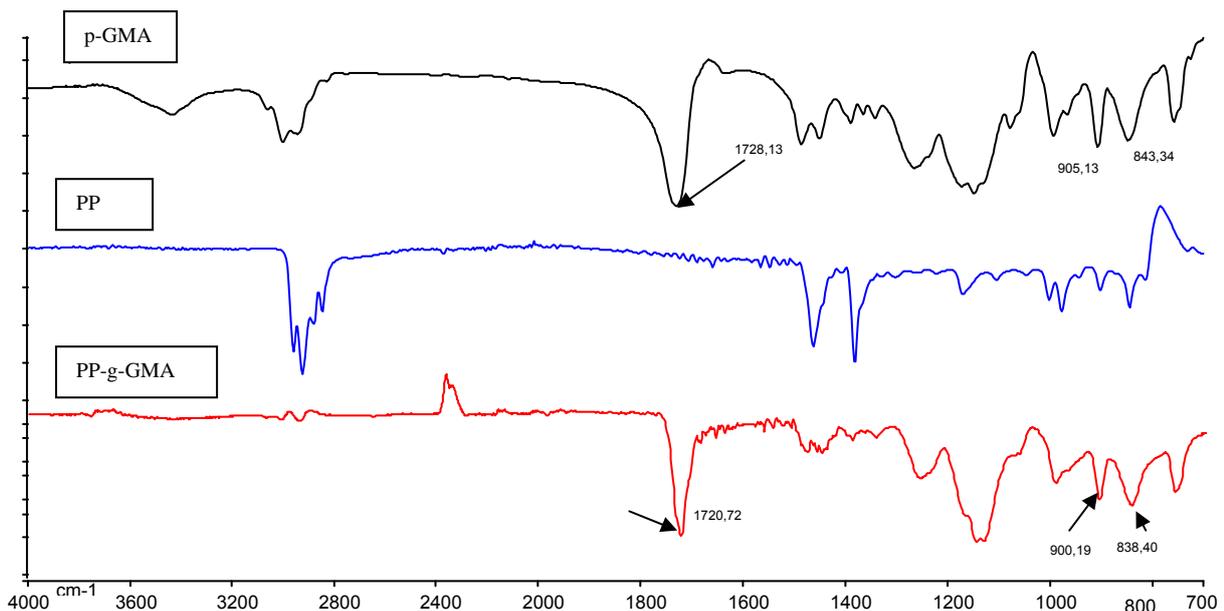
---

<sup>53</sup> url : <http://www.chemie.de/lexikon/d/ATR-Spektroskopie/>, Stand 5.2.2009

In Tabelle 1 sind die theoretisch zu erwartenden charakteristischen Banden von Epoxy-Gruppen und Estern zusammengefasst.

Frequenzbereich [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Schwingungsart
1720	C=O Ester
900 u. 838	Epoxy- Gruppe

**Tabelle 1:** Charakteristische Banden von Epoxy-Gruppen und Estern



**Abbildung 21:** IR-Spektren von PP, p-GMA und PP-g-GMA

Die ATR-Spektren der gepfropften Folien im Vergleich zum Blindwert zeigen starke C=O Peaks im Bereich  $1698 - 1740 \text{ cm}^{-1}$ , welche den Estergruppen zugeordnet werden können, was bedeutet, dass die Pfropfversuche erfolgreich durchgeführt wurden.

### **5.5 Einfluss des Lösungsmittels und der Konzentration**

Da das Lösungsmittel eine große Rolle bei den Pfropfversuchen spielt, wurde versucht, herauszufinden, welche Lösungsmittel sich für die verwendeten Monomere am besten eignen. Die Lösungsmittel sollten folgende Anforderungen erfüllen:

- Das Polymersubstrat darf nicht gelöst werden, soll jedoch oberflächlich leicht angequollen werden, um eine ausreichende Pfropfdichte zu gewährleisten.
- Die wachsende Polymerkette sollte löslich sein, um den Propagations-schritt zu erleichtern.
- Das Lösungsmittel muss gegenüber dem Triplettzustand des Photo-initiators inert sein, darf also keine Reaktion mit dem angeregten Photoinitiator eingehen.

Die Pfropfversuche wurden neben einer konzentrierten Monomerlösung auch in unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt und nach UV-Bestrahlung und Extraktion von Homopolymeren wurden IR-Spektren der gepropften Folien mittels ATR aufgenommen.

Der erste Versuch wurde bei zwei verschiedenen Konzentrationen an GMA/BP in Aceton durchgeführt, da das Monomer und die Homopolymere (und damit auch die wachsenden Pfropfketten) eine gute Löslichkeit darin zeigen. Dazu wurden die Folien gemäß ihrer Konzentrationen mittels eines Einschnitts markiert und der gleichen Behandlung unterzogen, wie diejenigen aus der konzentrierten Lösung.

Alles deutet darauf hin, dass ein direkter Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Schichtdicke besteht. Dies zeigt sich darin, dass die Folien, die mit einer 1-molaren Lösung behandelt wurden eine geringere Schichtdicke aufweisen, als diejenigen aus der 2-molaren Lösung.

Bei beiden Konzentrationen zeigte sich jedoch eine gleichermaßen inhomogene Verteilung an beschichteten und unbeschichteten Stellen, wie in Abbildung 22 gezeigt wird.



**Abbildung 22**

#### **Tetrahydrofuran und Dichlormethan:**

Aufgrund ungeklärter Probleme bei der Beschichtung der PP-Folien konnte der Einfluss dieser beiden Lösungsmittel auf den chemischen Vorgang nicht näher beleuchtet werden.

#### **5.6 Reaktion von N-(2-Aminoethyl)gluconamid mit PP-g-GMA**

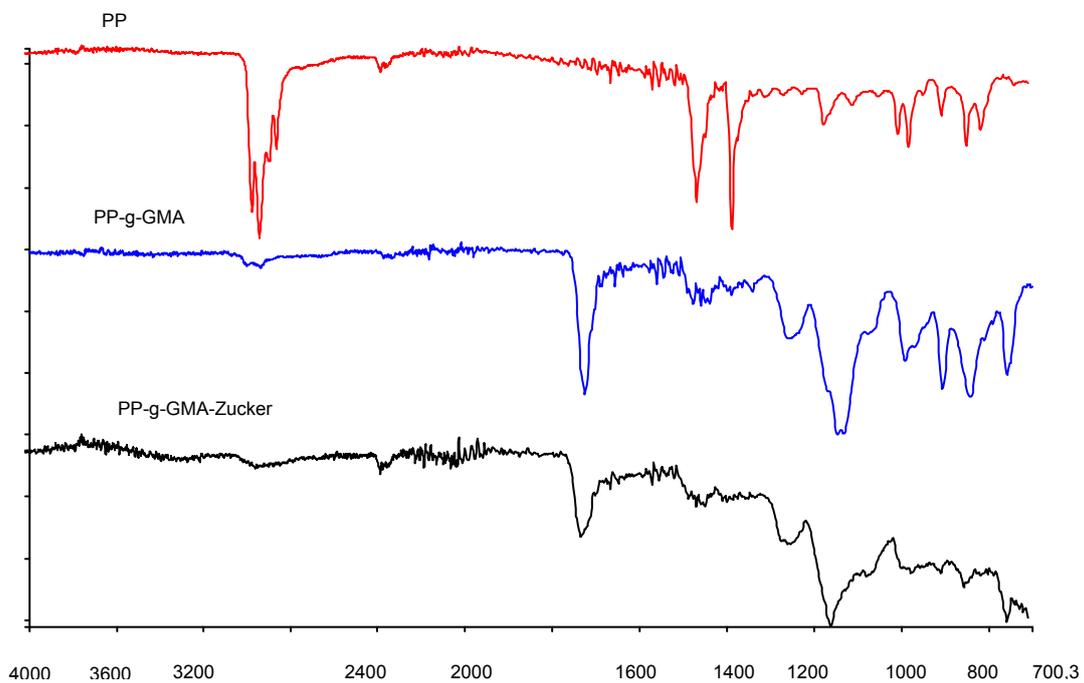
In einem ersten Versuch wurden die gepropften Folien 24 Stunden lang in einer Lösung aus 0,5 g N-(2-Aminoethyl)gluconamid und 12,5 ml Wasser bei 40°C gerührt, anschließend mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Durch eine anschließende ATR-Messung wurde festgestellt, dass sich die Epoxy-Ringe nicht geöffnet hatten.

Derselbe Vorgang wurde mit der doppelten Menge an N-(2-Aminoethyl)gluconamid und bei 65-stündigem Rühren mit genauso wenig Erfolg durchgeführt.

Da aus der Literatur bekannt ist, dass die Epoxy-Gruppen von PP-g-GMA mit Propylamin in Ethanol auf 60°C geöffnet worden sind, wurde eine Lösung aus 1g N-(2-Aminoethyl)gluconamid in 6,5ml Wasser und 6,5 ml Ethanol hergestellt und 1 Tag beziehungsweise 2 Tage lang mit den Folien bei 60°C gerührt.

Durch die Untersuchung der anschließend gemessenen IR-Spektren wurde klar, dass die Epoxy-Ringe schon nach einem Tag geöffnet wurden, weil Signale bei 900 und 838 cm<sup>-1</sup> verschwunden waren.



**Abbildung 23:** IR-Spektren von PP, PP-g-GMA und PP-g-GMA-Zucker  
Optisch konnte man die Veränderung jedoch nicht wahrnehmen.

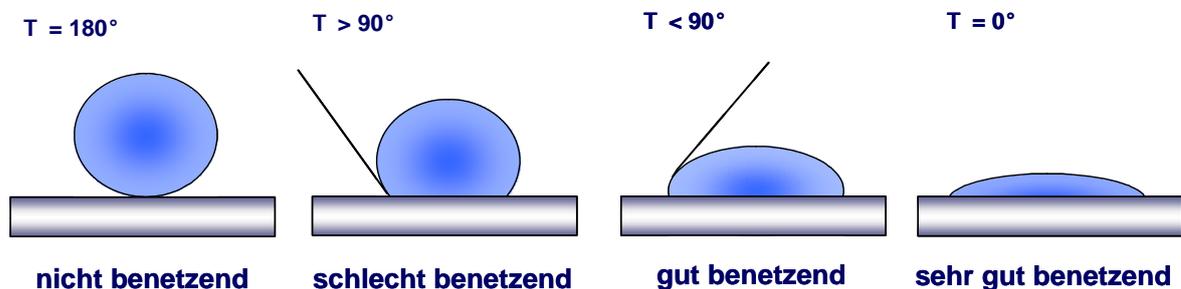


**Abbildung 24**

## 5.7 Charakterisierung der gefropften Folien durch Randwinkelmessung

Die Messung des Rand- beziehungsweise Kontaktwinkels ist sehr oberflächensensitiv und daher gut geeignet zur Charakterisierung von Polymeroberflächen. Aufgrund der Polarität einer Oberfläche kann man auf die an der Oberfläche befindlichen funktionellen Gruppen schließen.

Als Kontaktwinkel wird der Winkel bezeichnet, den ein Flüssigkeitstropfen – in den meisten Fällen Wasser – auf der Oberfläche eines Feststoffes zu dieser Oberfläche bildet. Die Größe des Kontaktwinkels zwischen Flüssigkeit und Feststoff hängt von der Wechselwirkung zwischen den Stoffen an der Berührungsfläche ab. Je geringer diese Wechselwirkung ist, desto größer wird der Kontaktwinkel. Aus der Bestimmung des Kontaktwinkels kann man bestimmte Eigenschaften der Oberfläche eines Feststoffes – wie zum Beispiel die Oberflächenenergie – bestimmen.



**Abbildung 25:** Kontaktwinkelmessung

Im Fall der Verwendung von Wasser als Flüssigkeit bezeichnet man bei geringem Kontaktwinkel (ca.  $0^\circ$ , siehe Abbildung 25) die Oberfläche als hydrophil, bei Winkeln um  $90^\circ$  als hydrophob und bei noch größeren Winkeln als superhydrophob. Letzteres wird bei sehr hohen Winkeln (ca.  $160^\circ$ ) auch als Lotuseffekt bezeichnet, welcher bei so genannten selbstreinigenden Oberflächen eingesetzt wird, und entspricht einer extrem geringen Benetzbarkeit.

Der H<sub>2</sub>O-Kontaktwinkel wurde vor und nach der Behandlung der Polypropylenfolien gemessen, um die Veränderung der Benetzbarkeit der Folien zu bestimmen. Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Messungen. Um Heterogenitäten zu erfassen, wurde an mindestens 8 Punkten jeder Oberfläche der Kontaktwinkel bestimmt.

<b>Probe</b>	<b>Kontaktwinkel</b>
<b>PP</b>	90°-95°
<b>PP-g-GMA</b>	75°-85°
<b>PP-g-GMA-Zucker</b>	52°-56°

**Tabelle 2:** Kontaktwinkel der Folien

Die Kontaktwinkelmessungen zeigten bei GMA Folien eine leichte Hydrophilierung. Der Kontaktwinkel der unbehandelten Folie (~92°) sank auf 75-85°, was auf die Erhöhung der Polarität der Oberfläche durch die Ester-Gruppen zurückzuführen ist.

Die starke Streuung der Werte für PP-g-GMA ist auf die inhomogene Verteilung der Pfropfschicht auf der Oberfläche zurückzuführen. Wie erwartet sank der Kontaktwinkel nach Behandlung mit N-(2-Aminoethyl)gluconamid um mehr als 20°.

### **5.8 Oberflächenmodifizierung von Polypropylen mit N-(2-Aminoethyl)gluconamid – Experimenteller Teil**

Aus kommerziell erhältlichen PP-Folien wurden Quadrate zu je 2x2 cm ausgeschnitten und über Nacht durch Soxhlet Extraktion mit Aceton von störenden Additiven und Verunreinigungen befreit.

5 ml einer konzentrierten Lösung aus 0,114g Benzophenon und 8,64g Glycidil Metacrylat wurden hergestellt und mit Stickstoff durchgespült.



Am nächsten Tag wurde die Lösung eingedampft. Der Rückstand wurde mit Methanol verdünnt und 7 Tage lang im Tiefkühlschrank bei -20°C zum Kristallisieren aufbewahrt.

Schließlich wurden die gefropften PP-Folien mit einer Lösung aus 6,5 ml Ethanol, 6,5 ml Wasser und 1g N-(2-Aminoethyl)gluconamid bei 60°C gerührt, anschließend mit Aceton gewaschen und in einem Vakuum-Trockenschrank getrocknet.

Abschließend wurden IR-Spektren der mit Zucker behandelten PP-Folien mittels ATR aufgenommen und die Randwinkel der verschiedenen Folien zu Vergleichszwecken gemessen.

## Literaturverzeichnis

- Allmér K, Hilborn J, Larsson PH, Hult A., Surface modification of polymers. V. Biomaterial applications In: Journal of Polymer Science, 1990; 28: S.173-183
- Allmér, K.: Hult, A.: Rånby, B: Surface Modification of Polymers II. Grafting with Glycidyl Acrylates and the Reactions of the Grafted Surfaces with Amines In: Journal of Polymer Science 27, 1989, Seite 1641 – John Wiley and Sons, Inc.
- Baer, Eric: Hochentwickelte Polymere In: Spektrum der Wissenschaft Digest: Moderne Chemie, 1997, Seite 85
- Bovey, F. A: Winslow, F.H.: Macromolecules, an introduction to polymer science – New York: Academic Press, Inc., 1979
- Chi-Ming Chan: Polymer Surface Modification and Characterisation – München, Wien, New York: Carl Hanser Verlag, 1994
- Deng, Jian Ping, Yang, Wan Tai, Ranby, B.; Surface Photografting Polymerization of Vinyl Acetate, Maleic Anhydride and their Charge Transfer Complex. I. Vac(1) In: Journal of Applied Polymer Science, 2000, Seiten 1513-1520
- Deng, Jian Ping: Surface Photografting Polymerisation of Vinyl Acetate (VAc), Maleic Anhydride, and their Charge Transfer Complex. I. Vac(1) In: Journal of Applied Polymer Science 77, 2000, Seite 1513 – John Wiley and Sons, Inc.
- Ecker, Andrea: Kunststoffe, unsere Lebensbegleiter – Wien: Österreichisches Kunststoffinstitut, 1985
- Emsley, John: Sonne, Sex und Schokolade, Chemie im Alltag II – 1. Auflage – Weinheim: Wiley-VCH, 1999
- Esfandiari, P., Diplomarbeit: Oberflächenmodifizierung und Stromlose Metallisierung von Polypropylen; Institut für angewandte Synthesechemie, TU Wien, 2007
- Fachverband der Chemischen Industrie Österreichs: Fakten zum Thema PVC-Verpackung basierend auf den Ergebnissen der PVC-Studie des österreichischen Institutes für Verpackungswesen an der Wirtschaftsuniversität Wien – Wien: Fachverband der Chemischen Industrie und Bundesinnung der Kunststoffverarbeiter, 1985
- Gruber, H.: Chemische Technologie Organischer Stoffe I – Wien: Technische Universität Wien, Institut für Technologie Organischer Stoffe
- Henssler, E.: Kunststoffe, Werkstoffe unserer Zeit – Frankfurt a. M.: Fachverband der Chemischen Industrie Österreichs, 1990
- Liska, Alexander; Dissertation: Synthesis and properties of novel rheological modifiers for high solid coating – Wien: Institut für angewandte Synthesechemie, TU Wien, 2005

Rånby, Bengt: Surface modification and lamination of polymers by photografting In: International Journal of Adhesion and Adhesives 19, 1999, Seite 338 – Stockholm: Department of Polymer Technology, Royal Institute of Technology

Gongjian Bai: Xingzhou Hu: Qing Yan: Surface modification of polyethylene film by liquid phase photograft polymerisation In: Polymer Bulletin 36, 1996, Seite 503 – Springer Verlag

<http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/pkond.htm>

<http://de.wikipedia.org/wiki/Polypropylen>

[http://portal.acs.org/portal/acs/corg/content?\\_nfpb=true&\\_pageLabel=PP\\_ARTICLEMAIN&node\\_id=1188&content\\_id=CTP\\_003399&use\\_sec=true&sec\\_url\\_var=region1](http://portal.acs.org/portal/acs/corg/content?_nfpb=true&_pageLabel=PP_ARTICLEMAIN&node_id=1188&content_id=CTP_003399&use_sec=true&sec_url_var=region1)

# Abbildungsverzeichnis

Seite 6 (Stand: 13.1.2009)

HDPE-Recycling Symbol:

<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/en/thumb/c/c0/Resin-identification-code-2-HDPE.svg/491px-Resin-identification-code-2-HDPE.svg.png>

HDPE-Müllcontainer:

<http://news.thomasnet.com/images/large/465/465734.jpg>

HDPE-Transportbehälter:

[http://www.handwerker-versand.de/images/product\\_images/popup\\_images/lag107279.jpg](http://www.handwerker-versand.de/images/product_images/popup_images/lag107279.jpg)

LDPE-Laborflaschen:

[http://www.airseacontainers.com/images/IPs\\_03\\_LDPE-bottles\\_01.jpg](http://www.airseacontainers.com/images/IPs_03_LDPE-bottles_01.jpg)

LDPE-Taschen:

[http://www.germes-online.com/direct/dbimage/50310913/HDPE\\_LDPE\\_Rope\\_Handle\\_Bags.jpg](http://www.germes-online.com/direct/dbimage/50310913/HDPE_LDPE_Rope_Handle_Bags.jpg)

LDPE-Recycling Symbol:

[http://www.tabelle.info/gif/recycling\\_04.gif](http://www.tabelle.info/gif/recycling_04.gif)

PS-Recycling Symbol:

<http://www.topperplastics.com/images/rcylogodark6.gif>

PS-Büroladen

<http://mcbuero.shopstudio.de/images/items/804238.gif>

Seite 6 (Stand: 14.1.2009)

EPS-Becher

<http://myzerowaste.com/wp-content/uploads/2008/08/polystyrene-cup.jpg>

EPS-Platten

<http://www.overjoyed.com.sg/images/products/styrofoam.jpg>

PVC-Rohre

<http://www.ostendorf-kunststoffe.com/images/produkte/uebersicht/kg.jpg>

PVC-Stiefel

[http://www.fagum-stomil.com.pl/img\\_prod/13164.jpg](http://www.fagum-stomil.com.pl/img_prod/13164.jpg)

-----  
Abbildung 1, 2 & 3:

Erstellt am 2.10.2008 mit Gratissoftware ISIS Draw 2.3 der Firma MDL Information Systems, Inc.

Abbildung 4, 5 & 6

Erstellt am 13.10.2008 mit Gratissoftware ISIS Draw 2.3 der Firma MDL Information Systems, Inc.

---

Seite 15 & 16 (Stand: 14.1.2009)

PP-Recycling Symbol

[http://o.b5z.net/i/u/10023362/i/recycle\\_logo\\_PP\\_5\\_\\_Small\\_\\_ezr.jpg](http://o.b5z.net/i/u/10023362/i/recycle_logo_PP_5__Small__ezr.jpg)

PP-Kübel

<http://www.martellssolutions.co.uk/ProductImages/580275.jpg>

PP-Seile

[http://www.englishbraids.com/products/marine/images/8-plait-pp-1\\_full.jpg](http://www.englishbraids.com/products/marine/images/8-plait-pp-1_full.jpg)

PP-Kleidung

<http://www.wiggle.co.uk/images/hh%20dynamic%20crew%20block.jpg>

---

Abbildung 7

Esfandiari, P., 2007, S. 3 (siehe Literaturverzeichnis)

Abbildung 8

Erstellt am 18.10.2008 mit Gratissoftware ISIS Draw 2.3 der Firma MDL Information Systems, Inc.

Abbildung 9

Erstellt am 4.11.2008 mit Gratissoftware ISIS Draw 2.3 der Firma MDL Information Systems, Inc., nach Vorbild von Allmér, K., 1989, S. 1644

Abbildung 10

Erstellt am 4.11.2008 mit Gratissoftware ISIS Draw 2.3 der Firma MDL Information Systems, Inc., nach Vorbild von Gongjian Bai, 1995, S. 504

Abbildung 11

Erstellt am 15.11.2008 mit Gratissoftware ISIS Draw 2.3 der Firma MDL Information Systems, Inc.

Abbildung 12

Esfandiari, P., 2007, S. 30

Abbildung 13

Erstellt am 6.11.2008 mit Gratissoftware ISIS Draw 2.3 der Firma MDL Information Systems, Inc.

Abbildung 14

Esfandiari, P.; 2007, S. S.26

Abbildung 15

Erstellt am 23.11.2008 mit Gratissoftware ISIS Draw 2.3 der Firma MDL Information Systems, Inc.

Abbildung 16

→ Siehe Abbildung 12

Abbildungen 17-20

Mit Photokamera aufgenommen am Institut für Makromolekulare Chemie, TU Wien am 27.9.2008

Abbildung 21 & 23

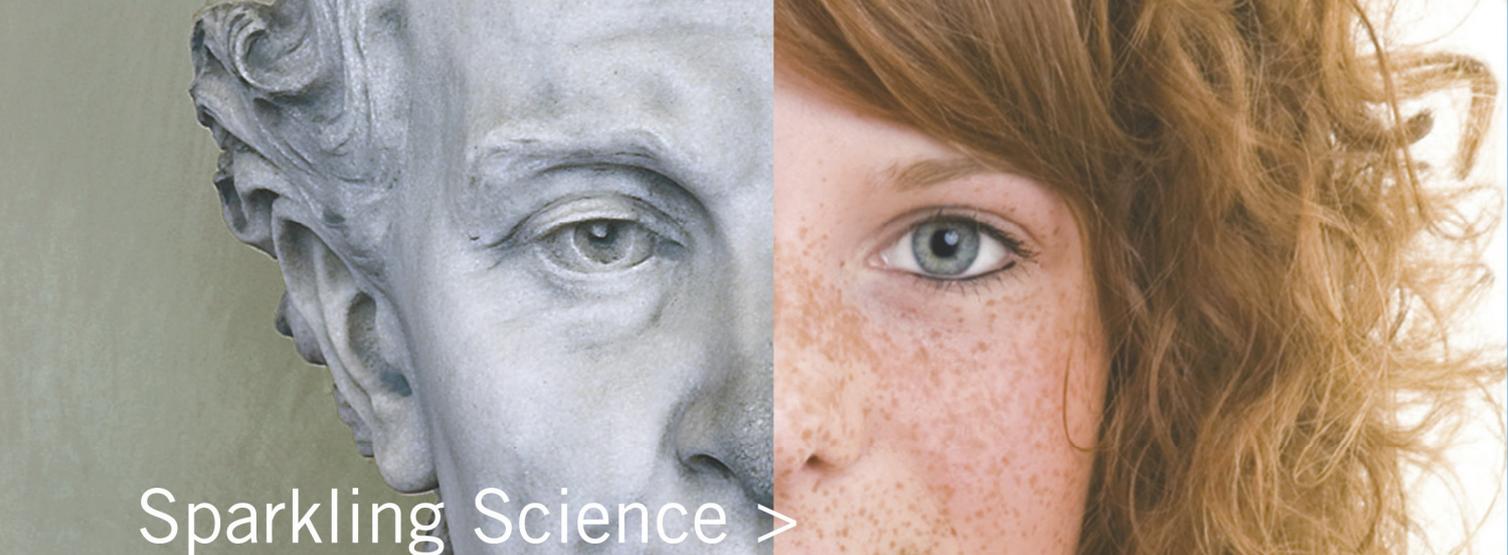
Mit Photokamera aufgenommen am Institut für Makromolekulare Chemie, TU Wien am 16.9.2008

Abbildung 22 & 24

Mit Photokamera aufgenommen am Institut für Makromolekulare Chemie, TU Wien am 27.9.2008

Abbildung 25

Esfandiari, P.; 2007, S. S.44



Sparkling Science >  
Wissenschaft ruft Schule  
Schule ruft Wissenschaft

oead 

[www.bmwf.gv.at](http://www.bmwf.gv.at)  
[www.sparklingscience.at](http://www.sparklingscience.at)

BMWF<sup>a</sup>

Bundesministerium für Wissenschaft  
und Forschung