

Die Entwicklung vernetzbarer Polyolefinblends und deren Verarbeitung zu schmelzgesponnenen Elastomerfasern

Von der Fakultät Maschinenbau der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

von
Runsheng Lü
aus VR China

Hauptberichter:	Prof. Dr.-Ing. H.-G. Fritz
Mitberichter:	Prof. Dr.-Ing. H. Planck
Mitberichter:	Prof. Dr.-Ing. habil. R. Beyreuther
Tag der mündlichen Prüfung:	28.04.2003

Institut für Kunststofftechnologie der Universität Stuttgart

2003

Berichte aus der Kunststofftechnik

Runsheng Lü

**Die Entwicklung vernetzbarer Polyolefinblends und deren
Verarbeitung zu schmelzgesponnenen Elastomerfasern**

D 93 (Diss. Universität Stuttgart)

Shaker Verlag
Aachen 2002

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Forschungs- und Entwicklungstätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Kunststofftechnologie (IKT) der Universität Stuttgart in der Zeit von 1997 bis 2001.

An erster Stelle danke ich meinem verehrten wissenschaftlichen Lehrer, Herrn Prof. Dr.-Ing. H.-G. Fritz, für die interessante Aufgabenstellung und die fachkundige Betreuung, sowie für seine stete Förderung und Unterstützung meiner Forschungstätigkeit an dem von ihm geleiteten Institut.

Den Herren Prof. Dr.-Ing. H. Planck und Prof. Dr.-Ing. habil. R. Beyreuther danke ich für ihr Interesse an der Arbeit und für die Übernahme der Mitberichte.

Herrn Dipl.-Ing. Hoffmann vom Institut für Polymerforschung Dresden (IPF)/Simona AG danke ich für die angenehme Zusammenarbeit sowie für viele anregende Fachdiskussionen.

Mein Dank gilt ferner allen Kolleginnen und Kollegen am IKT für die gute Zusammenarbeit und die Unterstützung bei zahlreichen experimentellen Untersuchungen. Nachdrücklich möchte ich mich bei Herrn Dr.-Ing. Geiger für viele offene Diskussionen bedanken.

Finanziell wurde die Arbeit von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert, der ich für die Ermöglichung meiner Forschungstätigkeit gleichfalls zu Dank verpflichtet bin.

Nicht zuletzt danke ich meiner Frau Liya Chen für ihre Unterstützung während der Promotionszeit

Stuttgart, im September 2002

Runsheng LÜ

Inhaltsverzeichnis

Liste der wichtigsten Symbole	VII
Kurzfassung	XI
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Grundlagen und Stand der Technik	7
2.1 Schmelzspinnprozess	7
2.2 Elastomere auf der Basis von Ethylen/Octen-Copolymeren	8
3 Funktionalisierung und Vernetzung von EO-Copolymeren	11
3.1 Grundlagen der Organosilan-Pfropfung und -Vernetzung von Ethylen/Octen-Copolymeren	11
3.2 Prozessführung	14
3.2.1 Eingesetzte Grundpolymere und Chemikalien	14
3.2.2 Verfahrensschema	15
3.3 Eigenschaften der silangepfropften Ethylen/Octen-Copolymere	19
3.3.1 Analyse der Silanpfropfung von Ethylen/Octen-Copolymeren.	19
3.3.1.1 Untersuchungsmethoden	19
3.3.1.2 Charakterisierung der silangepfropften EO-Copo- lymere	23
3.3.2 Rheologische Eigenschaften gepfropfter Ethylen/Octen-Copolymere	30
3.4 Eigenschaften der vernetzten EO-Copolymere	35
3.4.1 Gelgehalt und Vernetzungsdichte	35
3.4.2 Mechanische Eigenschaften der vernetzten EO-Copolymere	40
3.4.3 Zugelastisches Verhalten der vernetzten EO-Copolymere	42

3.4.4	Einfluss der Vernetzung auf die Glasübergangstemperatur	44
3.4.5	Einfluss der Vernetzung auf den Kristallinitätsgrad	48
4	Rezepturoptimierung	51
4.1	Auswahl der Ethylen/Octen-Copolymertypen für den Schmelzspinnprozess	52
4.2	Optimierung der rheologischen Eigenschaften	54
4.2.1	Optimierung der rheologischen Eigenschaften durch Blenden zweier EO-Typen	54
4.2.2	Vorteilhafte rheologische Blendeigenschaften durch Rezepturoptimierung	56
4.3	Beurteilung des Verstreckverhaltens der gepfropften EO-Copolymere mittels Rheotensversuch	64
4.4	Einfluss des Organosilan/Peroxid-Verhältnisses auf Gelgehalt und Vernetzungsdichte	67
4.5	Mechanische Eigenschaften	69
4.5.1	Mechanische Eigenschaften der eingesetzten Basismaterialien. .	69
4.5.2	Einfluss der Vernetzungsdichte auf die mechanischen Eigenschaften	70
4.6	Einfluss der Vernetzungsdichte auf die Wärmeformbeständigkeit	71
4.7	Einfluss monomeren Styrols als ternäre Komponente auf die Spinnbarkeit und die Blendeigenschaften	72
5	Generierung von EO-Copolymer/PBT-und EO-Copolymer/-PEE-Blends	77
5.1	Zielsetzung	77
5.2	Reaktionen zwischen Haftvermittler und Polymerkomponenten	79
5.3	Prozessführung	82
5.3.1	Eingesetzte Polymere und Chemikalien	82
5.3.2	Verfahrenschema	83
5.4	Die rheologischen Eigenschaften von EO-Copolymer/Polyester-Blends. .	85

5.5	Morphologieausbildung bei der Generierung von Polymermischungen . . .	87
5.5.1	Grundlagen der Morphologieausbildung	87
5.5.2	Einfluss des Viskositätsverhältnisses auf die Morphologieausbildung	90
5.5.3	Einfluss des Haftvermittlers auf die Morphologieausbildung . . .	93
5.6	Eigenschaften der EO-Copolymer/Polyester-Blends	94
5.6.1	Mechanische Eigenschaften	94
5.6.2	Wärmeformbeständigkeit und Ölquellung	97
6	Modifizierung der Eigenschaften von EO-Copolymeren durch den Einsatz von pyrogener Kieselsäure als Füllstoff	103
6.1	Reaktionen zwischen Aerosil [®] und dem organosilangefropften EO-Copolymer	103
6.2	Verfahrensschema zur Herstellung von kieselsäuregefüllten, silangefropften EO-Copolymeren	107
6.3	Eigenschaften der mit Aerosil [®] gefüllten EO-Copolymere	108
6.3.1	Rheologische Eigenschaften	108
6.3.2	Mechanische Eigenschaften und Öl-Quellung	112
7	Die Eigenschaften der Elastomerkfäden aus EO-Copolymeren und deren Blends	117
7.1	Der Schmelzspinnprozess	117
7.2	Im Zugversuch ermittelte Produkteigenschaften	119
7.3	Thermisches Verhalten	123
8	Optimierung der Spindüsen auf numerischer Grundlage	125
8.1	Strömungsmechanische Grundlagen	125
8.1.1	Erhaltungssätze	125
8.1.2	Konstitutive Gleichung	127
8.2	Modellierung der Plastifikat-Strömung in konventionellen Spindüsen	129

8.3	Optimierung der Geometrie der Spindüsenbohrung	134
8.4	Experimentelle Verifikation	139
8.4.1	Versuchsdurchführung	139
8.4.2	Qualitätsunterschiede der Filamente in Abhängigkeit von der Spindüsengeometrie	141
9	Zusammenfassung	145
	Literaturverzeichnis	148

Liste der wichtigsten Symbole

A	Fläche	[m ²]
a	Carreau-Parameter	[Pa.s]
B ₀	Magnetfeldstärke	[A/m]
a _T	Temperaturverschiebungsfaktor	[-]
b	Carreau-Parameter	[s]
c	Carreau-Parameter	[-]
c	Konzentration	[mol/ml]
c ₀	Anfangskonzentration	[mol/ml]
c ₁ , c ₂	Stoffparameter in der WLF-Gleichung	[-, K]
c _v	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen	[kJ/kg K]
Ca	Kapillarzahl	[-]
Ca _{krit}	Kritische Kapillarzahl	[-]
\bar{d}	Mittlere Durchmesser der Partikel	[m]
$\underline{2D}$	Deformationsgeschwindigkeitstensor	[s ⁻¹]
\underline{E}	Einheitstensor	[-]
E ₀	Aktivierungsenergie	[kJ/kmol]
ΔE	Anregungsenergie des Protons	[kJ/kmol]
G'	Speichermodul	[Pa]
G''	Verlustmodul	[Pa]
\bar{g}	Gravitationskonstante	[cm/s ²]
h	Planck'sche Konstante	[kJ.s]
h _{rep}	repräsentative maximale Gangtiefe der Schnecke	[m]
I ₂	zweite Invariante des Deformationsgeschwindigkeitstensors	[s ⁻²]
K	Konsistenzfaktor im Potenzansatz	[Pa.s ⁿ]
k	Spannungsüberhöhungsfaktor	[-]
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	[s ⁻¹]
k _∞	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei T = ∞	[s ⁻¹]
m	Masse	[kg]
n	Fließexponent im Potenzansatz	[-]
M	Molmasse	[g/mol]
M _w	Massenmittlere Molmasse	[g/mol]

n	Schneckendrehzahl	$[\text{min}^{-1}]$
p	Druck	$[\text{bar}]$
\bar{q}	Wärmestromdichte	$[\text{W}/\text{cm}^2]$
R	Universelle Gaskonstante	$[\text{kJ}/\text{kmol K}]$
R	Partikelradius	$[\text{m}]$
T	Temperatur	$[\text{K}]$
T_0	Bezugstemperatur	$[\text{K}]$
t	Zeit	$[\text{s}]$
T_g	Glasübergangstemperatur	$[\text{K}]$
T_m	Kristallitschmelztemperatur	$[\text{K}]$
V	Volumen	$[\text{m}^3]$
\dot{V}	Volumendurchsatz	$[\text{cm}^3/\text{s}]$
v	Geschwindigkeit	$[\text{m}/\text{s}]$
v_x, v_y, v_z	Geschwindigkeitskomponenten	$[\text{m}/\text{s}]$
\bar{v}	mittlere Geschwindigkeit	$[\text{m}/\text{s}]$

Griechische Symbole

ε	Dehnung	$[\%]$
Φ	Volumenkonzentration	$[-]$
γ	Magnetogyrisches Verhältnis	$[\text{rad}/\text{Ts}]$
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit	$[\text{s}^{-1}]$
$\bar{\dot{\gamma}}$	mittlere Schergeschwindigkeit	$[\text{s}^{-1}]$
$\dot{\gamma}_{\text{rep}}$	repräsentative Schergeschwindigkeit	$[\text{s}^{-1}]$
$\tan \delta$	Phasenverschiebung	$[-]$
η	Viskosität	$[\text{Pa}\cdot\text{s}]$
η^*	komplexe Viskosität	$[\text{Pa}\cdot\text{s}]$
ν	Resonanzfrequenz	$[\text{MHz}]$
λ_1	Viskositätsverhältnis	$[-]$
λ_2	Verhältnis der Normalspannungskoeffizienten	$[-]$
λ_3	Volumenkonzentrationsverhältnis	$[-]$
ρ	Dichte	$[\text{kg}/\text{m}^3]$
σ_R	Reißfestigkeit	$[\text{MPa}]$
σ_{12}	Grenzflächenspannung	$[\text{Pa}\cdot\text{cm}]$

$\underline{\sigma}$	Spannungstensor	[MPa]
σ_B	Bruchspannung	[MPa]
$\sigma_{\text{phys.}}$	physikalische Bruchspannung	[MPa]
τ	Schubspannung	[MPa]
$\underline{\tau}$	Extraspaltungstensor	[MPa]
τ_w	Wandschubspannung	[MPa]
ω	Kreisfrequenz	[rad/s]

Abkürzung

DBTL	Dibutylzinndilaurat
DBTO	Dibutylzinnoxide
DEA	Diethanolamin
DHBP	2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.buthylperoxy)hexan
DMA	Dynamisch-Mechanischen Analyse
DMAC	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EO-Copolymer	Ethylen-Octen-Copolymer
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
EPM	Ethylen-Propylen-Kautschuk
FEM	Finite-Elemente-Methode
FTIR	Fourier Transformierte Infrarotspektrometrie
GLYMO	3-Glycidylxypropyl-trimethoxysilan
GMA	Glycidyl methacrylat
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
MAH	Maleinsäureanhydrid
MDI	Diphenylmethan-4,4-Diisocyanat
MFI	Melt Flow Index
RMS	Rheometrics Mechanical Spectrometer
MVI	Melt Volume Index
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PBT	Polybuthylenterephthalat
PEE	Polyesterelastomer
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenerephthalat

PP	Polypropylen
PTMEG	Polytetramethylenetherglycol
EVA	Ethylenvinylacetate
PCL	Poyl- ϵ - caprolacton
REM	Raster Elektronenmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TMA	Thermomechanische Analyse
TPU	Thermoplastisches Polyurethan

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wird ein neues Verfahren zur Generierung innovativer Polymerlegierungen vorgestellt, die aus silanvernetzbaaren Ethylen/Octen-Copolymeren als kontinuierliche Matrix, und einem Polyester oder Polyesterelastomer sowie dem nanoskaligen Füllstoff pyrogene Kieselsäure (Aerosil) als sekundäre Komponente bestehen. Diese neu entwickelten Materialien werden zur Herstellung innovativer elastischer Fasern und Fäden eingesetzt. Durch die Silanvernetzung entsteht ein dreidimensionales Netzwerk in der Polymermatrix, wobei unter Zugabe eines Haftvermittlers die disperse und die kontinuierliche Phase kovalent miteinander verknüpft werden. Daraus resultiert eine bemerkenswerte Verbesserung der Eigenschaften der Elastomere bzw. der daraus hergestellten Elastomerefasern.

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Silanfunktionalisierungsverfahren zur Pfropfung von Organosilanen auf die Molekülketten des EO-Copolymers. In Bezug auf die rheologischen Eigenschaften und die damit verbundene Schmelzspinnbarkeit der gepfropften E/O-Copolymere sowie hinsichtlich der Elastizität, Wärmeformbeständigkeit und mechanischen Eigenschaften der vernetzten E/O-Copolymeren werden die Pfropfungs- und Vernetzungsrezeptur entwickelt und optimiert. Die Optimierung der Pfropfungsrezeptur führt gleichzeitig zu hinreichenden Gelgehalten und Vernetzungsdichten, die sich vorteilhaft auf die Wärmeformbeständigkeit und den irreversiblen Dehndeformationsanteil auswirken, weil die generierten Polymerkettenradikale primär mit dem Organosilan und kaum mit sich selbst reagieren.

Unter Zugrundelegung des zum Schmelzspinnen geeigneten, silangepfropften Stoffsystems wird die Generierung der neuartigen Blends unter Einbeziehung sekundärer Blendkomponenten im Rahmen eines Einstufenprozesses durchgeführt. Als Aufbereitungsaggregat kommt ein gleichsinnig drehender, dichtkämmender Zweischnellenextruder zum Einsatz. Um die Wechselwirkung zwischen dem silanvernetzbaaren EO-Copolymer und der sekundären Komponente zu verbessern, wird dem Blendsystem im Rahmen des Compoundierschritts ein Haftvermittler zuaddiert. Die generierten Polymerlegierungen werden bezüglich ihrer mechanischen, rheologischen und thermischen Eigenschaften sowie hinsichtlich der generierten Morphologie umfassend charakterisiert. Im Vergleich zu reinen EO-Copolymeren weisen die modifizierten Polymerlegierungen als wesentliche Vorteile

höhere Einsatztemperaturen, verbesserte mechanische Eigenschaften, eine geringere Ölquellung sowie reduzierte Schrumpfwerte auf.

Im weiteren werden die Strömungsvorgänge der Polymerschmelze in den Spindüsenbohrungen mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode beschrieben. Auf der Grundlage numerischer Simulationsergebnisse wird die Spindüsengeometrie hinsichtlich fahrbarem Massedurchsatz und der erzeugten Filamentqualität optimiert.

Abstract

This thesis describes a new processing technique for the generation of innovative polymer alloys consisting of silane-grafted ethylene/octene copolymers as continuous matrix and a polyester or a polyester elastomer or a nano-scaled filler pyrogenic silicon dioxide (Aerosil) as secondary component. These compounds are used for the production of innovative elastomer fibers. By silane crosslinking a three-dimensional network in the polymer matrix is developed. The disperse phase and the continuous phase are covalently connected by addition of coupling agent. The compound and the elastomer fiber properties are improved by silane crosslinking.

The first part of this thesis deals with silane functionalization of EO-copolymers. With regard to the rheological properties and the melt spin ability of the EO-copolymer grafted with silane as well as elasticity, heat resistance and mechanical properties of the crosslinked EO-copolymers the silane grafting formulation is developed and optimized. The optimized grafting formulation leads to an adequate crosslinking degree, that has an improving effect on the elasticity and the heat resistance.

The silane grafting of EO-copolymers and the generation of the new crosslinkable polymer alloys from silane grafted EO-copolymers and secondary components were carried out using a co-rotating twin-screw extruder in a single-stage process. In order to reinforce interaction of continuous and disperse phases a coupling agent can be used. The properties of the generated polymer alloys were characterized by mechanical, rheological and thermal testing procedures as well as morphology analysis. The modified polymer alloys show higher operating temperature ranges, improved mechanical properties, low oil swelling values as well as reduced shrinkage values in comparison with the EO-copolymers crosslinked by silane.

In addition flow processes of the polymer melt in the spin die bores are simulated by means of finite element methods. On the basis of this numerical simulation the spin die geometry is optimized regarding the melt spin output and the produced filament quality.

Kapitel 1

Einleitung und Aufgabenstellung

Fasern mit elastomeren Eigenschaften aus Polyurethanen, auch als Elastangarne bezeichnet, sind seit langem bekannt. Ihre Herstellung und Eigenschaften wurden in einer neueren Zusammenstellung ausführlich von FABRICIUS et al. [1] beschrieben. Diese hochelastischen Garne haben eine Reißdehnung von vorzugsweise mehr als 400%, zeichnen sich durch eine hohe elastische Dehnung aus und kehren, nach Wegnahme der Zugbeanspruchung, augenblicklich und nahezu vollständig in ihre Ausgangskonfiguration zurück. Sie bestehen zum überwiegenden Teil ($\geq 85\%$) aus segmentiertem Polyurethan. Sie werden vorwiegend in Mischung mit Polyamid-, Polyester- und Cellulosefasern zur Herstellung bestimmter Bekleidungsstücke, wie z.B. Strümpfe und Badekleidung, bei denen ein körpernahes, elastisch anliegendes Trageverhalten erwartet wird, eingesetzt und sichern durch ihre hohe elastische Dehnbarkeit die gewünschte Bekleidungsfunktion. Der Elastananteil ist meist relativ gering und erreicht nur bei wenigen Artikeln einen Massenanteil von max. 30%. In der Regel genügt es, wenn ein Bruchteil der Gesamtmasse des Bekleidungsstückes - etwa 3 bis 15% - aus diesen Garnen besteht [6]. Bei einer Weltproduktion von derzeit 60.000 t/a mit noch jährlich steigenden Produktionsraten (Zuwachsquote $\approx 8,3\%$) haben diese, auf der Basis von Polyurethanverbindungen hergestellten Garne, die vormals verwendeten, in mehrfacher Hinsicht unzulänglichen Gummifäden nahezu abgelöst.

Die für solche Elastangarne eingesetzten Polyurethane entstehen als Blockcopolymere nach dem Diisocyanat-Polyadditionsverfahren und weisen, je nach Faserhersteller, geringfügig unterschiedliche chemische Zusammensetzungen auf [1 - 3]. Charakteristisch für alle diese TPU-Typen ist der die Gebrauchseigenschaften prägende strukturelle Faseraufbau eines physikalisch verknüpften Netzwerks aus relativ frei beweglichen Weichsegmenten und starren Hartsegmenten. Der Aufbau des fertig segmentierten Polyurethans ist schematisch in Bild 1.1 dargestellt [4 - 6]: Kurzkettige, kristalline Bereiche mit einer Segmentlänge von 2,5 bis 3,5 nm und Molmassen von 500 bis 1000 g/mol werden durch "weiche" Ketten mit Segmentlänge von 15 bis 30 nm und Molmassen von 2000 bis 4000 g/mol zusammengehalten. Die kurzkettigen Hartsegmente können quasi-kristalline Strukturen ausbilden. Die physikalischen Wechselwirkungen zwischen den Hartsegmenten geben dem

Polyurethan mechanischen Halt als Voraussetzung für die speziellen Festkörpereigenschaften. Die Weichsegmente liegen bei Raumtemperatur in quasi-flüssigem Zustand vor. Der "flüssige" Zustand gewährleistet ihre hohe Beweglichkeit und begründet die hohe Dehnbarkeit dieser Materialien. Dieser Aufbau ermöglicht es, die Fasern um 400 bis 800% bei gleichzeitig gutem Rückstellvermögen zu dehnen. Die Festigkeit solcher TPU-Fasern, bezogen auf den Querschnitt im gedehnten Zustand beim Bruch, entspricht mit 520 bis 800 MPa in etwa den Eigenschaftswerten anderer Chemiefaserarten.

Als wichtigste Ausgangsmaterialien zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen für Elastan-Garne sind zu nennen:

- Langkettige Polyether- oder Polyesterdihydroxid-Komponenten, wie z.B. Polytetramethylenetherglycol (PTMEG);
- Aromatische Diisocyanat-Komponenten, wie z.B. Diphenylmethan-4,4-Diisocyanat (MDI);
- Kettenverlängerer, wie z.B. 1,2-Propylendiamin (1,2-PDA), 1,4-Butandiol;
- Kettenstopper, wie z.B. Diethanolamin (DEA);
- Lösemittel, wie z.B. Dimethylacetamid (DMAC), Dimethylformamid (DMF);
- Stabilisatoren und weitere Additive, wie z.B. phenolische Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Titandioxid, Polydimethyl-Siloxane und Metallseifen.

Nachteilig ist bei diesen kommerziellen Fasern, die meist mittels Lösungsmittelspinnverfahren hergestellt werden [7], dass sie u.U. noch Rückstände des Lösungsmittels enthalten. Zudem müssen toxische Kettenverlängerer zur gewünschten Strukturausbildung eingesetzt werden. Darüber hinaus erfordert die Nassspinntechnologie einen hohen anlagentechnischen und energetischen Aufwand für die Lösungsmittelrückgewinnung, die Behandlung der entstehenden Dämpfe, die Aufarbeitung der verbrauchten Spinnlösungen sowie für die Entsorgung der Abfallprodukte. Falls, wie in Ausnahmefällen auch praktiziert, ein Schmelzspinnverfahren praktiziert wird, erweist es sich als besonders nachteilig, dass die thermoplastischen Polyurethanfäden zur vollen Strukturentwicklung nach dem Spinnen einer vielstündigen thermischen Nachbehandlung auf der Spule unterzogen werden müssen. Schließlich liegt der Preis von Polyurethan deutlich über dem der Polyolefine.

Das TPU-Faserspinnen selbst lässt sich auf verschiedene Weise praktizieren. Meist wird das Polymer in eine Lösung überführt, aus der in einem Trockenspinnverfahren durch Verdampfen des Lösungsmittels (z.B. Dimethylformamid DMF oder Dimethylacetamid DMAC) die Faser entsteht. Das Lösungsmittel muss anschließend rückgewonnen werden. Alternativ können auch Nassspinn- und Schmelzspinnverfahren, letzteres ohne Lösemittel, praktiziert werden, doch erreichen diese Produkte nicht ganz die Qualitätsmerkmale der trockengesponnenen Fasern. Eine aus den genannten Gründen angestrebte Ablösung der Polyurethane, z.B. durch ein Elastomer auf der Basis von Polypropylen, scheiterte bislang an den ungenügenden elastischen Eigenschaften der daraus hergestellten Fasern [3, 7].

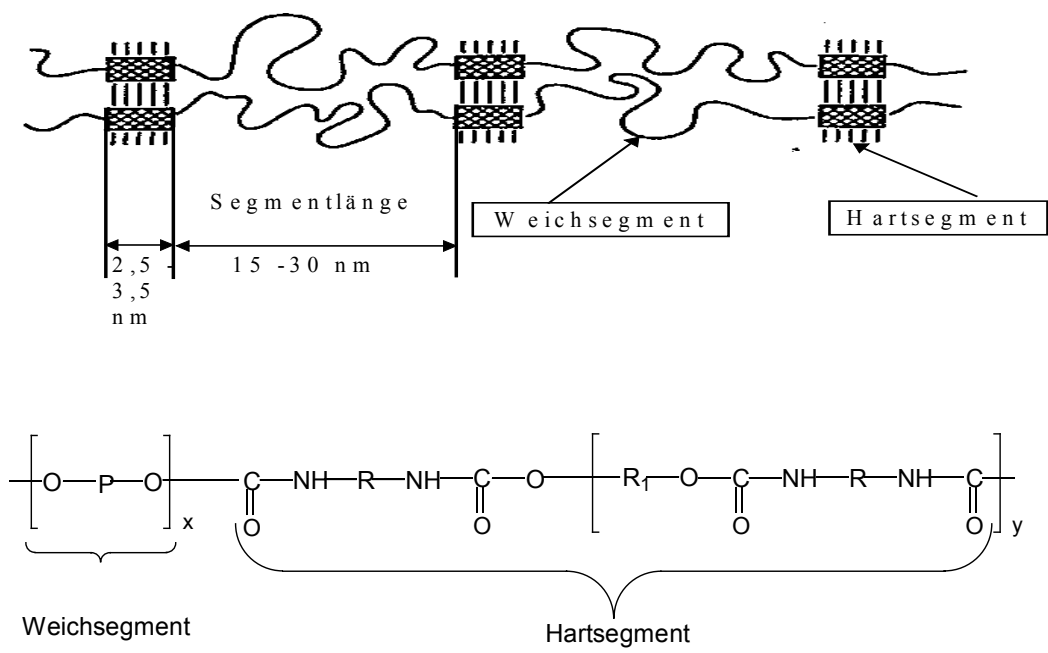


Bild 1.1: Aufbau des fertig segmentierten Polyurethans für Elastomerfilamente

Die neueren Forschungen zur Metallocenkatalyse haben die Möglichkeit der Synthese von Poly(ethylen-co-1-octen)en eröffnet, die aufgrund ihrer definierten Seitenkettenstruktur und ihres sehr niedrigen Kristallinitätsgrades elastomere Eigenschaften zeigen. In zwei Patentschriften der Fa. DOW CHEMICAL [8, 9] werden Daten zur Herstellung derartiger zum Schmelzspinnen geeigneten Polymere, zu den elastischen Eigenschaften daraus hergestellter Fasern sowie zu deren Applikationsmöglichkeiten mitgeteilt. Man erkennt daraus, dass diese Polymerart zu interessanten Fasereigenschaften führt, diese jedoch noch keine Elastanfasersubstitution in den verschiedenen textilen Einsatzgebieten ermöglicht. Diese EO-Copolymere sind jedoch, wie auch in Vorversuchen nachgewiesen werden konnte, prinzipiell für Schmelzspinnprozesse geeignet [10 -12]. Ihr Nachteil besteht jedoch in der

niedrigen Kristallitschmelztemperatur von nur ca. 60°C, die einen Einsatz auf textilen Anwendungsfeldern unzulässig stark einschränken würde.

Bei der Generierung medizinischer Komponenten (Infusionsbestecke, Magensonden, Trachealtuben etc.) aus Ethylen/Octen-Copolymeren hat sich nun gezeigt, dass derartige Produkte trotz ihrer niedrigen Kristallitschmelztemperatur ohne Veränderungen der Geometrie und der elastischen Eigenschaften problemlos dampfsterilisierbar ($T_s = 121^\circ\text{C}$, $t_s = 20 \text{ min}$) sind, wenn sie zuvor chemisch vernetzt wurden [13]. Eine Vernetzung von schlauchförmigen Halbzeugen und konfektionierten Instrumenten, ja sogar ein "Formvernetzen" ist unter Verwendung von Organosilanen im Festzustand des EO-Copolymeren möglich [14]. Auf der Grundlage dieser Erfahrungen soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit versucht werden, metallocenkatalysierte Ethylen/Octen-Copolymere mit Organosilanen zu pfropfen und in einem Schmelzspinnprozess in Faserstrukturen zu überführen, welche anschließend im Festzustand über Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen unter Bildung von Si-O-Brücken chemisch vernetzt werden.

Hauptzielsetzung dabei ist die Erarbeitung aller werkstoff-, anlagen- und verfahrenstechnischen Grundlagen für die Generierung innovativer elastischer Fasern aus neuartigen Polyolefinen. Derartige Faserstrukturen können unter technologischen, ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten eine Alternative zu den aus Polyurethan mittels Lösungsmittelspinnverfahren hergestellten Elastangarnen darstellen.

Als Grundpolymere sollen metallocenkatalysierte Ethylen/Octen-Copolymere herangezogen werden. Aufgrund der niedrigen Kristallitschmelztemperaturen müssen die subtilen Faserextrudate zur dauerhaften Geometrie- und Eigenschaftsfixierung einem anschließenden Vernetzungsprozess unterworfen werden. Hieraus leitet sich ein erster, werkstofforientierter Forschungsschwerpunkt innerhalb dieser Arbeit ab: Ausgehend von speziell selektierten EO-Copolymeren sollen die Grundlagen für eine peroxidradikalinitiierte Aufpfropfung von Organosilanmolekülen auf die EO-Makromoleküle erarbeitet werden. Derartige Molekülgruppen ermöglichen im Anschluss an den Fadenbildungs- und Verstreckprozess aufgrund von Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen eine Polyolefinvernetzung über Si-O-Si-Brücken. Plastifikataufbereitung, Organosilanpfropfung, Plastifikathomogenisierung und Schmelzspinnvorgang sollen unter Verwendung eines gleichsinnig drehenden, dichtkämmenden Zweischnellenextruders, wie vom IPF Dresden vorgeschlagen, als Einstufenprozess konzipiert werden.

Der Schmelzspinnprozess erfordert für eine optimale Fadenbildung das Vorliegen bestimmter viskoser und elastischer Polymereigenschaften. Durch die Silanpfropfung werden die Kettentopologie des EO-Copolymers und die damit verbundenen rheologische Eigenschaften verändert. Deshalb soll in einem ersten Arbeitsschritt der Einfluss der Silanpfropfung auf die makromolekulare Struktur der EO-Copolymere und deren rheologischen Eigenschaften erforscht werden. Daneben ist zu untersuchen, wie die rheologischen Eigenschaften der silangefropften EO-Copolymere durch einen zusätzlichen Blendprozess, ausgehend von unterschiedlichen Grundtypen von EO-Copolymeren, beeinflusst werden. Weiterhin werden die Eigenschaften der silanvernetzten EO-Copolymere untersucht. Anschließend wird die Silanpfropfungsrezeptur in Bezug auf die Spinnbarkeit der silangefropften EO-Copolymere und die Eigenschaften der silanvernetzten EO-Copolymere optimiert. Die optimierte Rezeptur soll gewährleisten, dass durch die Silanvernetzung verbesserte polymertechnische Eigenschaften erreicht werden, während die für das Schmelzspinnen adäquaten rheologischen Eigenschaften erhalten bleiben.

Um die Gebrauchseigenschaften der Elastomerfasern weiter zu verbessern, sollen die EO-Copolymere durch die reaktive Compoundierung von sekundären Komponenten weiter modifiziert werden. Die daraus resultierenden Blends bestehen aus einer EO-Copolymermatrix, in welche die als Sekundärkomponenten herangezogenen Thermoplaste Polybutylenterephthalat (PBT) und Polyesterelastomer (PEE) in mikrodisperser Verteilung eingebettet sind. Weiterführend sind auch aktive anorganische nanoskalige Füllstoffe, wie z.B. die hochdisperse pyrogene Kieselsäure (Aerosil[®]), in silangefropfte Ethylen/Octen-Copolymere zu inkorporieren, wobei ihre kovalente Ankopplung an die Polymermatrix anzustreben ist. Die resultierenden Polymerlegierungen und die mit den Füllstoff Aerosil[®] modifizierten EO-Copolymere sind sowohl im unvernetzten Zustand als auch nach dem Vernetzen des Matrixpolymers in Bezug auf ihre mechanischen, rheologischen, physikalischen und spinntechnischen Eigenschaften sowie hinsichtlich ihrer Morphologie detailliert zu untersuchen. Daneben soll der Einfluss eines Haftvermittlers auf die Morphologie und das Eigenschaftsprofil der resultierenden Polymerlegierungen erforscht werden.

Die Analyse des Fadenbildungsprozesses unter Einsatz von organosilangefropften EO-Copolymeren stellt einen zweiten Arbeitsschwerpunkt dar. Durch die Pfropfungsreaktion bedingt, steigen rezepturabhängig die Scher- und Dehnviskositäten der Polymermatrizes signifikant an. Sie beeinflussen sowohl die Strömungsvorgänge im Spinnbalken als auch die Verstreckvorgänge in der Kühlstrecke, haben also unmittelbar Rückwirkungen auf den gesamten Fadenbildungsprozess. Die rheologischen Eigenschaften der aufbereiteten Pfropfpolymerisate und Polymerblends beeinflussen die Strömungsvorgänge in den Spinn-

düsen. Deshalb soll zunächst unter Zugrundelegung strukturviskosen Fließverhaltens eine Analyse der Strömungsvorgänge im Düseneinlauf- und Kapillarbereich durchgeführt werden. Die Berechnung der resultierenden Geschwindigkeitsfelder, der Wandschubspannungen und der Druckgradienten soll mit Hilfe des am IKT entwickelten, FEM-basierten Softwarepakts SIMFLOW[®] erfolgen. Auf der Grundlage so gewonnener Geschwindigkeits- und Wandschubspannungsverteilungen lässt sich die Spinddüsengeometrie derart optimieren, dass erhöhte bohrungsbezogene Durchsatzraten gefahren und Elastomorfäden mit verbesserter Qualität produziert werden können.

Kapitel 2

Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Schmelzspinnprozess

Beim herkömmlichen Schmelzspinnprozess [15 - 17] wird thermoplastisches Kunststoffgranulat mittels eines Einschneckenextruders plastifiziert und mischtechnisch homogenisiert. Dabei wird auch der für die Speisung der Zahnradspinnpumpe erforderliche Druck aufgebaut. Die homogene Polymerschmelze wird von der Zahnradpumpe als zeitlich absolut konstanter Volumenstrom durch die Filter- und Spinnöse extrudiert, welche eine Vielzahl von Bohrungen aufweist. Die simultan austretenden Multifilamente werden von einem Galettenpaar als Filamentbündel abgezogen, wobei sie zwischen Spinnöse und Abzugseinheit in hohem Maße verstreckt und anschließend aufgewickelt werden. Die Abkühlung der subtilen Filamente erfolgt im Verstreckbereich durch einen gerichteten Kühlluftstrom (Bild 2.1).

Das Eigenschaftsprofil derartiger Filamente wird geprägt durch Geometrieparameter, Reißfestigkeit, Reißdehnung und Elastizität sowie durch ihre Wärmeformbeständigkeit. Dieses Eigenschaftsspektrum hängt außer von den realisierten Prozessparametern [18, 19] in hohem Maße von den polymeren Stoffeigenschaften ab. Um einen derartigen Schmelzspinnprozess langzeitkonstant und störungsfrei fahren zu können, muss die eingesetzte Polymerschmelze eng umgrenzte rheologische Stoffparameter, welche das viskose und elastische Stoffverhalten charakterisieren, aufweisen. Diese Aussage verdeutlicht, dass nicht jede Polymerschmelze zu Mono- oder Multifilamenten ausgeformt werden kann. Aufgrund dieser Zusammenhänge galt es, im ersten Arbeitsabschnitt geeignete EO-Copolymere ausfindig zu machen, welche zum einen die genannten rheologischen Voraussetzungen für den Spinnprozess erfüllen, zum anderen aber in hinreichendem Maße durch eine Organosilanpfropfung zu modifizieren sind. Organosilangefropfte EO-Copolymere lassen sich im Zuge einer Hydrolyse- und Kondensationsreaktion vernetzen, wodurch die Dauergebrauchstemperatur und die Wärmeformbeständigkeit in erheblichem Maße gesteigert und gleichzeitig die elastischen Eigenschaften verbessert werden.

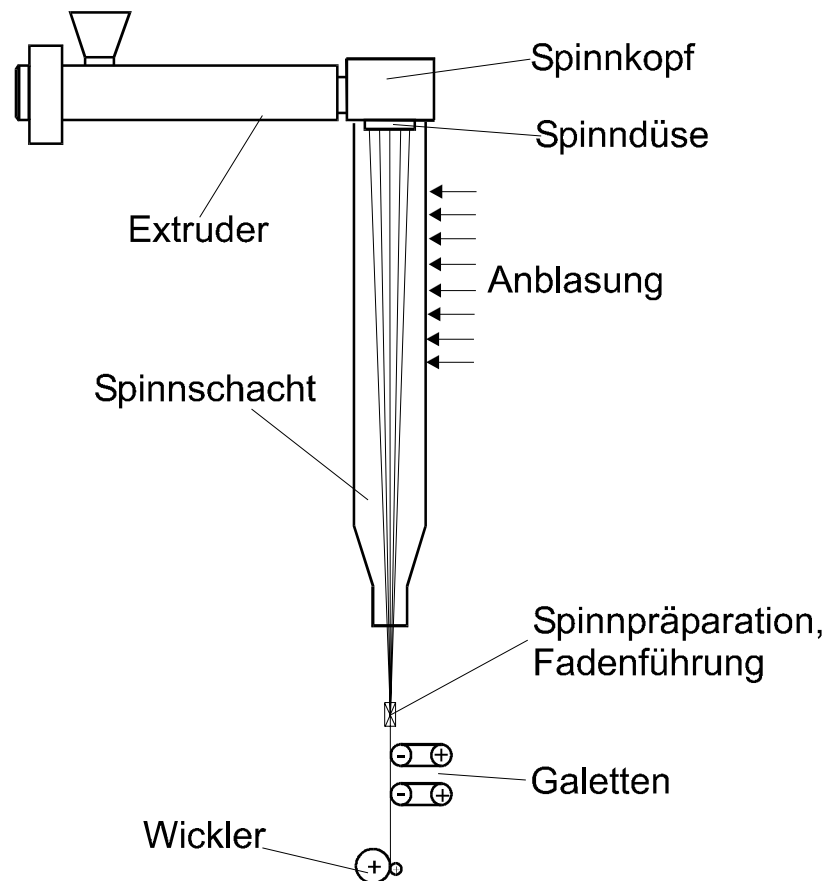


Bild 2.1: Skizze zum Aufbau der Schmelzspinnanlage

2.2 Elastomere auf der Basis von Ethylen/Octen-Copolymeren

Ethylen/Octen-Copolymere, hergestellt von der Firma DuPont Dow Elastomers S.A. und unter der Markenbezeichnung ENGAGE in den Handel gebracht, weisen in Bezug auf das anvisierte Einsatzgebiet ein äußerst interessantes Eigenschaftsprofil auf [20, 21, 24]. Sie lassen sich spritzgießen, extrudieren, schäumen, blasformen, kalandrieren, tiefziehen, schweißen und vernetzen. Die mit einer neuen Technologie [22] polymerisierten EO-Copolymere zeichnen sich durch hervorragende Verarbeitungseigenschaften, hohe Geruchs- und Geschmacksneutralität sowie durch eine hohe Alterungsstabilität aus. Die wichtigsten Eigenschaftsparameter dieser neuen Werkstofffamilie sind in Tabelle 1 zusammengestellt [23].

Die zur Polymerisation eingesetzten Metallocen-Katalysatoren bewirken eine Molekülstruktur, die sich wie folgt beschreiben lässt: Das Octen-Comonomer ist in sehr homogener Vertei-

lung in Form von kurzen Seitenketten in die EO-Makromoleküle inkorporiert. Mit steigendem Octen-Gehalt (20 - 35 %) nehmen die Seitenkettenabstände ab. Werden sie kleiner als 80Å, so kann keine Kettenfaltung zu einem dünnstmöglichen lamellaren Kristallit mehr erfolgen. Es entstehen vielmehr Domänen von Kettenbündeln (→ “fringed micelles”) mit Abmessungen $80 \text{ \AA} \leq d_D \leq 130 \text{ \AA}$, welche keine Lichtstreuung bewirken. Durch eine Steigerung des Octen-Anteils und die damit verbundene Reduktion des Kristallinitätsgrades werden Flexibilität, Elastizität und Transparenz der Ethylen/Octen-Copolymere verbessert.

Ethylen/Octen-Copolymere			
$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C} - \text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C} - \text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{(CH}_2)_5 \end{array} \right]_m$			
Eigenschaft	Einheit	Werte	Bemerkung
Dichte	g/cm ³	0,85 - 0,89	Sonderprod: 0,795
Okten-Anteil	Gew. %	20 - 35	-
n:m	-	4:1 - 2:1	-
Molmassenverteilung	-	1,9 - 2,1	i.a. $M_w/M_n \approx 2,0$
Zahl langer Seitenketten	z/1000C _{Eth}	0, - 0,5	-
Schmelzindex	g/10 min	0,5 - 30	MFI _{190°C/2,16 kg}
Kristallitschmelztemperatur	°C	45 - 70	-
Härte (Shore A)	SHE	66 - 72	-
Zugfestigkeit	MPa	4,1 - 20,0	-
100%-Modul	MPa	1 - >5	Ausgangswerte
Bruchdehnung	%	700 - 1000	-
Glasübergangstemperatur	°C	< - 76	-

Tab. 1: Eigenschaftsspektrum elastomerer EO-Copolymere

Metalloccenkatalysierte Ethylen/Octen-Copolymere zeichnen sich katalysatorbedingt durch eine sehr enge Molmassenverteilung von $\overline{M}_w / \overline{M}_n \approx 2$ aus. Da der niedermolekulare “Schwanz” in der Molmassen-Verteilungskurve fehlt, lassen sich im Zug des Vernetzungsschrittes sehr hohe Gelgehalte und Vernetzungsdichten erzeugen. Eine enge Molmassenverteilung (MWD ≈ 2) bewirkt zudem eine Verbesserung der mechanischen und physikalischen Stoffeigenschaften und führt zudem zu einer Einengung des Kristallitschmelzbereichs. Die mit kleinen MWD-Werten verknüpfte Verschlechterung der Verarbeitungseigenschaften kann durch die Integration von Langkettenverzweigung, welche die Strukturviskosität verstärken, teilweise kompensiert werden.

Aus verschiedenen am Institut für Polymerforschung (IPF) Dresden durchgeführten spinn-technischen Voruntersuchungen geht hervor, dass ein problemloses Schmelzspinnen mit EO-Copolymeren eine hinreichend niedrige Schmelzeviskosität erfordert. Werden Engage-Typen mit Schmelzindexwerten $MFI_{190^{\circ}C/2,16\text{ kg}} < 5\text{ g/10 min}$ eingesetzt, so zeigen sich schnell spinntechnische Instabilitäten in Form von Fadenabrissen an der Düse oder im Spinn-schacht. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse sind solche Copolymere auszuwählen, welche das vorstehende Kriterium erfüllen. Vier marktgängige ENGAGE-Typen, deren rheologische Eigenschaften für einen Fadenbildungsprozess geeignet erscheinen, wurden in die engere Wahl genommen. Es handelt sich dabei um die Engage-Typen EG 8200, EG 8400, EG 8401 und EG 8411. Die Auswahl wurde dabei auch unter den Gesichtspunkten “mechanische Eigenschaften” und “Elastizität” getroffen.

Kapitel 3

Funktionalisierung und Vernetzung von EO-Copolymeren

3.1 Grundlagen der Organosilan-Pfropfung und -Vernetzung von Ethylen/Octen-Copolymeren

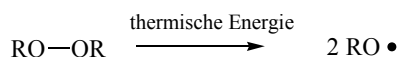
Das Silanvernetzungsverfahren findet bislang vorzugsweise bei der Vernetzung von Polyolefinen Anwendung [25]. Durch die chemische Vernetzung werden die Materialeigenschaften erheblich verbessert, wodurch die Zahl der Anwendungsmöglichkeiten für diese kostengünstige Polymerwerkstoffgruppe deutlich vergrößert wird. Silanmodifizierte Polyolefine finden zur Herstellung von Kabelummantelungen, Heißwasserrohren, Haftschichten zwischen unverträglichen Polymeren und Metallen, Spritzgießformteilen und geschäumten Bauteilen Verwendung [26 - 33]. In jüngster Zeit wird das Silanvernetzungsverfahren auch bei der Herstellung von thermoplastischen Vulkanisaten (TPV) eingesetzt [34 – 39].

Das Ziel dieser Arbeit ist, wie erwähnt, in der Entwicklung und Herstellung von innovativen Elastomorfäden bzw. Elastomerfilamenten zu sehen, welche durch eine hohe Elastizität und eine gute Wärmeformbeständigkeit gekennzeichnet sein sollen. Diese Eigenschaftskriterien können durch den Aufbau eines dreidimensionalen, makromolekularen Netzwerks erfüllt werden. Das kovalente Verknüpfungspunkte enthaltende, dreidimensionale Molekülnetzwerk soll durch das Aufpfropfen von Organosilanmolekülen in Verbindung mit einer nach dem Spinnprozess einsetzenden Hydrolyse- und Kondensationsreaktion generiert werden.

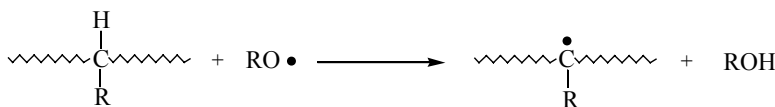
Die Silanvernetzung von EO-Copolymeren besteht aus zwei Reaktionssequenzen, nämlich aus der peroxidradikalinitiierten Silanpfropfungsreaktion und aus der Koppelung der gepfropften Kettenmoleküle über Siloxanbrücken, welche im Zuge der besagten Hydrolyse- und Kondensationsreaktion gebildet werden. Im Zuge des Silanpfropfungsschritts erfolgt, wie aus Bild 3.1 hervorgeht, eine EO-Copolymer-Kettenaktivierung durch Einwirken von Radikalen organischer Peroxide, welche eine Wasserstoffabstraktion initiieren. Durch Aufbrechen der in den Organosilanen enthaltenen Vinylgruppen-Doppelbindungen erfolgt eine kovalente Ankopplung der Organosilanmoleküle, vorzugsweise von Vinyltrimethoxysilan

(VTMOS) an die EO-Copolymerketten. Eine Vernetzung dieses zunächst noch thermoplastischen, silangefropften Materials erfolgt durch eine Hydrolyse- und Kondensationsreaktion (vgl. Bild 3.2), die beide mittels Dibutylzinndilaurat (DBTL) katalysiert werden. Untersuchungen zum Mechanismus der katalytischen Wirkung von Zinnverbindungen sind von van der Weij beschrieben [45]. Der Hydrolyseschritt erfordert das Vorhandensein von Wassermolekülen. Mit Hilfe eindiffundierender Wassermoleküle werden die Silyl-ethergruppen (Si-O-R) des gefropften Silans zu Silanolgruppen (Si-OH) hydrolysiert. Durch anschließende Kondensation benachbarter Silanolgruppen können sich zwischen den EO-Copolymermolekülen unter Abspaltung eines Wassermoleküls Si-O-Si-Brücken bilden und so zum Aufbau von Raumnetzwerken führen. Außerdem lässt sich diese Hydrolyse- und Kondensationsreaktion von Silyl-ethergruppen auch mittels Brönsted-Säure [46, 47] katalysieren. Es existieren allerdings kaum Untersuchungen zur Charakterisierung der Kinetik dieser beiden Reaktionen.

Thermischer Zerfall des Peroxids:



Kettenaktivierung:



Pfropfungsreaktion:

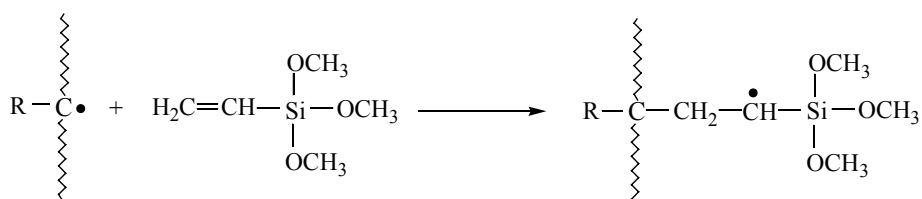
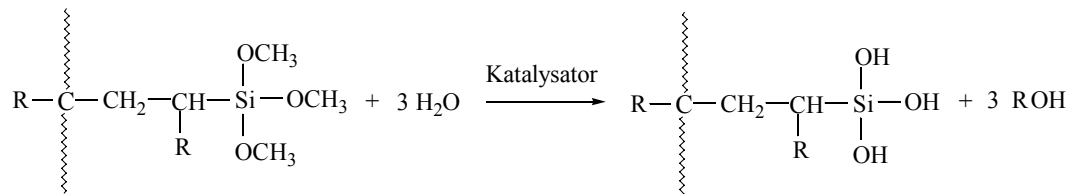


Bild 3.1: Schema der Organosilan-Pfropfungsreaktion von EO-Copolymeren

Im Vergleich zu Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) zeichnet sich das EO-Copolymer durch eine für die Silanpfropfung und –vernetzung günstige makromolekulare Struktur aus. Die Wasserstoffatome lassen sich durch Peroxidradikale leichter von den tertiären Kohlenstoffatomen des EO-Copolymers als von den sekundären Kohlenstoffatomen des Polyethylens abstrahieren (Bild 3.3). Unter den gleichen Silanpfropfungsbedingungen

werden mehr Polymerkettenradikale im EO-Copolymer als im PE erzeugt. Dadurch ist die Silanpfropfrate beim EO-Copolymer höher als beim PE. Bei der Silanpfropfung von PP werden die PP-Moleküle aufgrund unerwünschter Nebenreaktionen und der damit verbundenen Kettenspaltung an Propyleneinheiten (β -Spaltung) stark abgebaut [32, 40]. Das Reaktionsschema der β -Spaltung ist in Bild 3.4 schematisch dargestellt. Im Gegensatz zu PP sind die Octeneinheiten in EO-Copolymeren nicht blockartig miteinander verknüpft. Der Abstand zwischen den tertiären Kohlenstoffatomen in den Molekülketten der EO-Copolymere ist wesentlich größer als beim PP. Deshalb tritt bei der Silanpfropfung von EO-Copolymeren keine Beta-Spaltung auf. Allerdings kann eine zu hohe Peroxidzugabe ein Auslöser für eine peroxidinitiierte An- bzw. Vorvernetzung der EO-Copolymere sein, die einen störungsfreien Schmelzspinnprozess unmöglich macht.

Hydrolyse:



Kondensation:

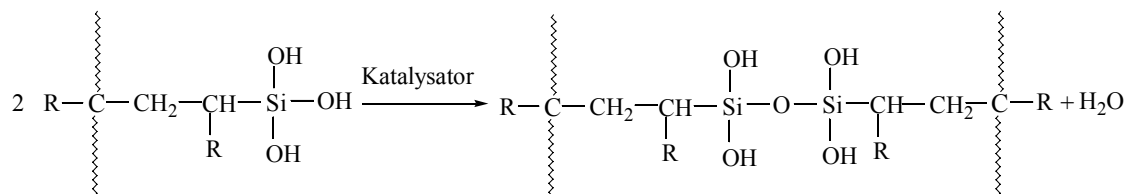


Bild 3.2: Schema der Organosilanvernetzungsreaktion von EO-Copolymer

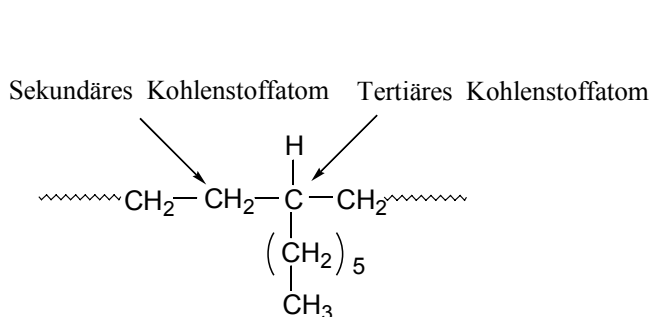


Bild 3.3: Struktur des EO-Copolymers.

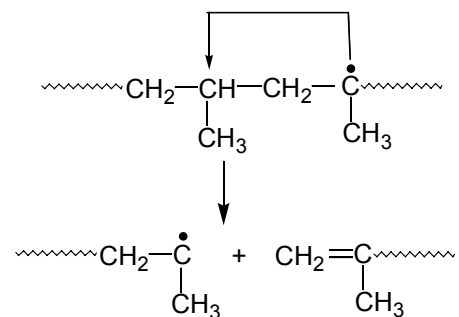


Bild 3.4: Beta-Spaltung von Polypropylen

3.2 Prozessführung

3.2.1 Eingesetzte Grundpolymere und Chemikalien

Bei den experimentellen Studien zur Silanpfpfung und –vernetzung von EO-Copolymeren wurde das von der Firma Du Pont Dow Elastomer S.A. hergestellte granuläre EO-Copolymer, Typ ENGAGE EG 8200, als Basiswerkstoff verwendet. Das Eigenschaftsprofil von EG 8200 ist in Tabelle 3.1 verdeutlicht. Es zeichnet sich durch eine relativ niedrige Schmelzviskosität aus. Somit eignet sich das EG 8200 grundsätzlich für das Schmelzspinnen.

Es existieren zahlreiche Organosilanverbindungen, die für die Vernetzung von Polyolefinen geeignet sind [41, 42]. In zahlreichen technischen Anwendungen wird heute bevorzugt Vinyltrimethoxysilan (VTMOS) zur

Kennwert		3 Engage 8200
Mittlere Molmasse (M _w)	[g/mol]	82450
Dichte	[g/cm ³]	0,870
Schmelzindex MFI _{190°C/2,16 kg}	[g/10 min]	5
DSC-Schmelzpunkt	[°C]	66
Shore-Härte A	[-]	75
Zugfestigkeit	[N/mm ²]	8,3
Reißdehnung	[%]	489

Tab. 3.1: Eigenschaftsprofil von Engage 8200

Durchführung der Vernetzungsreaktion eingesetzt. Im Vergleich zu anderen Organosilantypen zeigt VTMOS ein sehr gutes Pfpfungsverhalten. Ein mit VTMOS vernetztes Polyolefin kann einen hohen Gelgehalt und eine hohe Vernetzungsdichte erreichen [43]. Die chemische Strukturformel von VTMOS ist in Bild 3.5 gezeigt. Für die Versuche wurde technisch reines Vinyltrimethoxysilan des Typs DYNASYLAN MTMS von der Sivento Chemie GmbH, Düsseldorf eingesetzt.

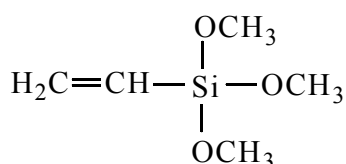


Bild 3.5: Vinyltrimethoxysilan (VTMOS)

Als Radikalspender wurde ein organisches Peroxid, nämlich 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.buthylperoxy)-hexan (DHP) der Firma Peroxid Chemie, München, verwendet. Dieses bifunktionelle Dialkylperoxid, dessen Strukturformel in Bild 3.6 wiedergegeben ist, eignet sich besonders für die Ver-

netzung von Elastomeren und Thermoplasten. Sein Zerfalltemperaturbereich liegt oberhalb von 170 °C (Scorch bei ca. 140 °C), die Halbwertszeit beträgt bei 190 °C eine Minute [44]. DHBP hat mit 9,9% einen relativ hohen Aktivsauerstoffgehalt. Es ist bei Raumtemperatur flüssig und gering flüchtig, was die genaue Dosierung und die Herstellung von Polymerformulierungen mit VTMOs erleichtert.

Die Vernetzungsreaktion wird durch Dibutylzinndilaurat (DBTL) katalysiert. Die Strukturformel des DBTL ist in Bild 3.7 gezeigt. In den experimentellen Untersuchungen wurde DBTL der Firma Merck, Schuchardt verwendet. Die Kenndaten der in die experimentellen Untersuchungen einbezogenen Chemikalien sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt.

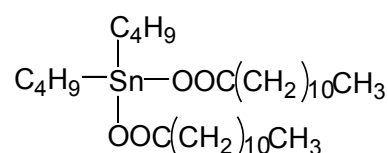
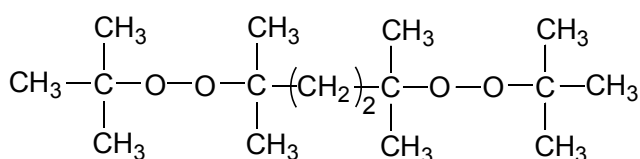


Bild 3.6: 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.buthylperoxy)hexan (DHBP)

Bild 3.7: Dibutylzinndilaurat (DBTL)

Kennwert	Chemikalien		
	VTMOs	DHBP	DBTL
Dichte [g/cm ³]	0,97	0,87	1,07
Zustand bei Raumtemperatur	flüssig	flüssig	flüssig
Siedepunkt [C°]	122	-	200
Chemische Reinheit [%]	95	90	99

Tab. 3.2: Kenndaten der in den experimentellen Untersuchungen eingesetzten Chemikalien

3.2.2 Verfahrensschema

Die Funktionalisierung der EO-Copolymere wurde auf einem gleichsinnig drehenden, dichtkämmenden Zweischneckenextruder realisiert. Die hierbei eingesetzte Maschine war der am IKT installierte Zweischneckenextruder, Typ ZSK 25 der Firma Werner & Pfleiderer, Stuttgart. Die Mischwirkung des Extruderes, die wesentlich für die Qualität der chemischen Modifizierung verantwortlich zeichnet, kann aufgrund des modularen Aufbaus der

Schnecke gezielt eingestellt werden. Den Verfahrensparametern wie Verweilzeit, Verweilzeitenspektrum, Temperaturführung und Gangfüllung kommt dabei besondere Bedeutung zu. Das im vorliegenden Fall verwendete Schneckenkonzept hat sich am IKT für die reaktive Aufbereitung von PE, PP und deren Copolymeren schon mehrfach bewährt [32, 43, 48]. Der zeitliche Verlauf des Funktionalisierungsschrittes wird im wesentlichen durch die Zerfallskinetik des eingesetzten Peroxids bestimmt [49]. Ein entscheidendes und letztlich unabdingbares Kriterium für die Silanpfpfung von EO-Copolymeren besteht darin, dass der Peroxidzerfall, die Kettenaktivierung und die Aufpfpfung der Organosilanmoleküle innerhalb des Zweischnckenextruders vollständig abgeschlossen werden. Erst dadurch wird gewährleistet, dass dem Spinnbalken ein unter rheologischen Aspekten langzeitkonstantes Plastifikat zugeführt wird.

Der thermisch induzierte Zerfall der organischen Peroxide lässt sich durch folgenden Ansatz beschreiben [43]:

$$\ln\left(\frac{c(t)}{c_0}\right) = -k \cdot t, \quad (3.1)$$

mit
$$k = k_\infty \cdot \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right). \quad (3.2)$$

Hierin bedeuten:

$c(t)$	[mol/ml]	die Peroxidkonzentration zum Zeitpunkt t ,
c_0	[mol/ml]	die Peroxid-Anfangskonzentration,
k	[s ⁻¹]	die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante,
t	[s]	die Reaktionszeit,
k_∞	[s ⁻¹]	die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei $T = \infty$,
E_A	[J/mol]	die Aktivierungsenergie,
R	[J/mol • K]	die universelle Gaskonstante und
T	[K]	die absolute Temperatur.

Die Größen E_A und k_∞ können nach DIN 53 529 ermittelt werden. Anhand der Gln. 3.1 und 3.2 kann berechnet werden, wieviel Prozent des zugeführten Peroxids nach einer gewissen Reaktionszeit unter Vorgabe eines (Masse-) Temperaturprofils bereits zerfallen sind. Im allgemeinen kann nach Ablauf von zehn Halbwertszeiten eine vollständige Per-

oxiddegradation erwartet werden. Die Verweilzeit des Polymers im Zweisechneckenextruder lässt sich durch eine Anpassung von Schneckengeometrie, L/D-Verhältnis, Schnecken-drehzahl und Massedurchsatz-Vorgabe einstellen. Sie kann sowohl auf rechnerischem Weg als auch experimentell bestimmt werden [43].

Wie aus Bild 3.8 hervorgeht, weist das verwendete Schneckenpaar eine Länge von $L = 40D$ auf. Das Verfahrenskonzept stellt sich wie folgt dar: Eine Pflöpfungslösung, bestehend aus Organosilan, Peroxid und einem Vinylmonomer, wird in einem dichtschießenden Behälter auf das Kunststoffgranulat aufgezogen, welches aufgrund seines sehr niedrigen Kristallinitätsgrades das Flüssigkeitsgemisch spontan absorbiert. Das gecoatete Granulat kann anschließend mittels einer gravimetrischen Dosierung dem Zweisechneckenextruder zugeführt werden. Die Polymerschmelze wird im Anschluss an die Pflöpfungslösung entgast. Die Strangextrudate werden mittels Luftkühlung verfestigt und anschließend granuliert.

Bei der Durchführung der Silanpflöpfungslösung im Zweisechneckenextruder ist eine Reihe von Anforderungen an die Schneckenkonfiguration und die Verfahrensparameter zu stellen. Nach der Zugabe des Polymers in den Extruder wird das mit Pflöpfungslösung gecoatete EO-Copolymer im Schneckenbereich B aufgeschmolzen und intensiv gemischt. Erreicht wird dies durch die Kombination eines breiten, förderwirksamen Knetblocks, eines distributiv arbeitenden Zahnscheibenmischelements und eines abstauenden, schmalen Linkknetblocks, die im Zusammenspiel für einen ausreichend hohen mechanisch/thermischen Energieumsatz zur Elastomerplastifizierung und eine hinreichende Durchmischung von Polymerschmelze und Chemikalien sorgen. Die Massentemperatur in diesem Extruderbereich soll noch so niedrig sein, dass ein homogenes Einmischen der Chemikalien unterhalb der Siedetemperatur des VTMOs und der Zerfalltemperatur des Peroxids möglich ist. Dadurch wird im Schneckenbereich B ein spontanes Verdampfen und ein Entweichen des Organosilans durch den Einfülltrichter vermieden und eine homogene Pflöpfung des Vinyltrimethoxysilans auf die Polymerketten gewährleistet. In der Reaktionszone, Schneckenbereich C, wechseln sich teilgefüllte Schmelzeförderzonen und vollgefüllte Mischzonen ab. Die Vollfüllung der Zahnscheibenelemente und der förderwirksamen Knetblöcke wird entweder durch ein abstauendes Schneckenelement, eine Blisterscheibe oder durch einen abstauenden Knetblock erreicht. Auf diese Weise wird ein großer Teil des Schneckengangvolumens mit Schmelze gefüllt, wodurch sich bei einem konstant vorgegebenen Massedurchsatz die Polymerschmelzeverweilzeit im Extruder erhöht. In der Entgasungszone, Schneckenbereich D, kommen Fördererlemente mit großer Gangsteigung zum Einsatz, die aufgrund ihres erhöhten Eigenfördervermögens aus Konti-

nuitätsgründen nur eine Kanalteilfüllung aufweisen. Dadurch wird ein hoher Entgasungsgrad der mit Reaktions- oder Spaltprodukten beladenen Schmelze gewährleistet. In der anschließenden Zone E erfolgt der Druckaufbau in der Polymerschmelze zur Überwindung des Werkzeugwiderstandes. Der Druckaufbau über einen kurzen Schneckenabschnitt kann mittels Förderelementen mit kleiner Gangsteigung realisiert werden.

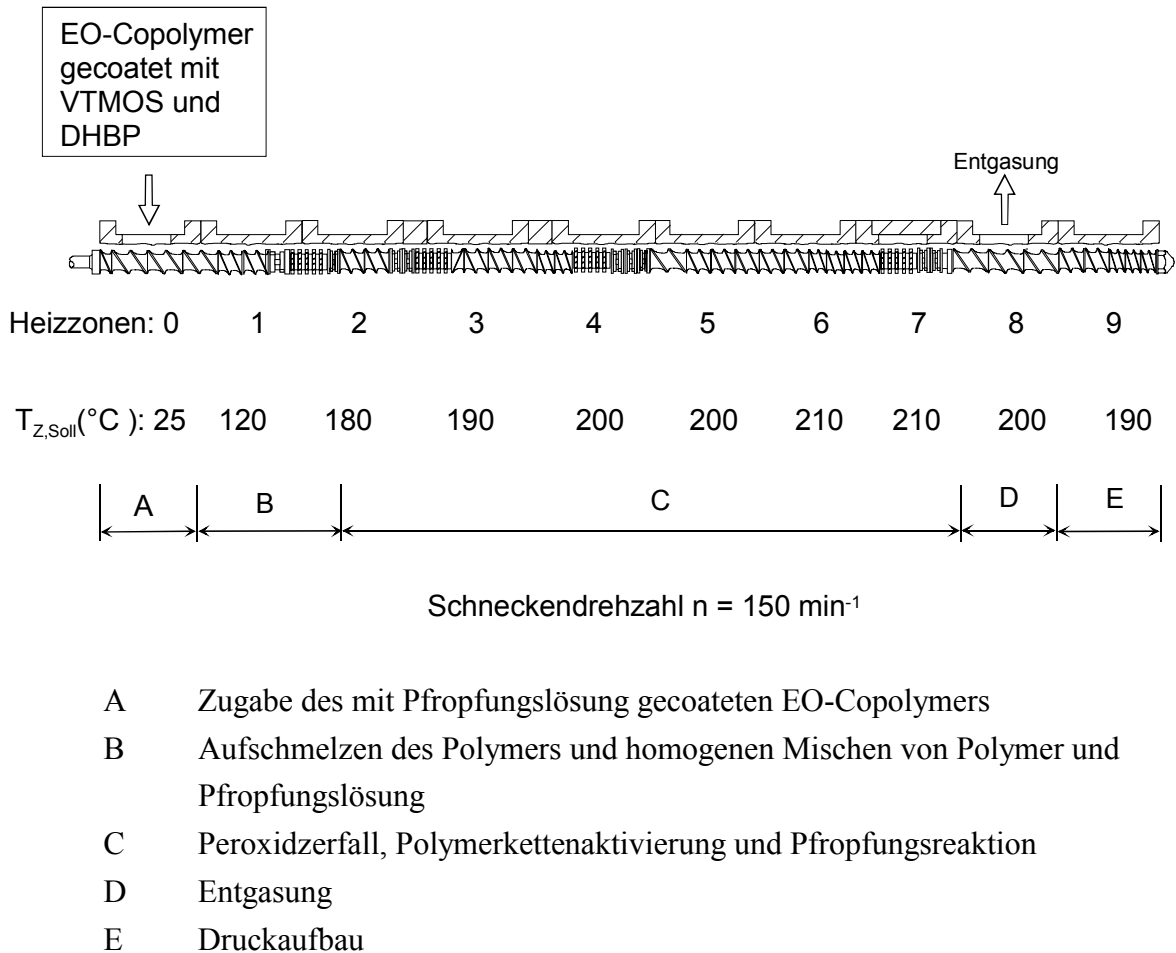


Bild 3.8: Anlagen- und Prozessparameter für die Herstellung des silangepfropften EO-Copolymers

Die Vernetzung des gepfropften EO-Copolymers erfolgte im Zuge der Rezepturentwicklung durch eine 72-stündige Lagerung der Proben in einer auf 50 bis 60°C temperierten wässrigen Präparation, welcher 2 Gew. % Dibutylzinndilaurat (DBTL) als Katalysator zugegeben wurden. Der Vernetzungsvorgang ist von folgenden Einflussgrößen abhängig:

- von der Katalysatorkonzentration,
- von der Vernetzungstemperatur,

- von der Produktwanddicke und
- von der Kristallinität des gepfropften Polymers.

Diese Einflüsse wurden bereits in vorangegangenen Arbeiten eingehend untersucht [43, 50, 51]. Die Vernetzungsgeschwindigkeit kann durch Zugabe des Katalysators in die wässrige Präparation deutlich erhöht werden. Darüber hinaus lassen sich die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen auch durch eine Anhebung der Vernetzungstemperatur beschleunigen. Die Vernetzungstemperatur darf jedoch nicht die Kristallitschmelztemperatur des gepfropften EO-Copolymers ($T_m = 60 \text{ °C}$ für EG 8200) erreichen, da sonst ein ausgeprägter Schrumpfungsvorgang bei dem zu vernetzenden Prüfling bzw. den zu vernetzenden Fasern einsetzt. Eine zunehmende Wanddicke und eine hohe Kristallinität erschweren die Diffusion der für die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion notwendigen Wassermoleküle im Kunststoff. Dadurch wird die Vernetzungszeit verlängert und der Gelgehalt sowie die Vernetzungsdichte reduziert.

3.3 Eigenschaften der silangepfropften Ethylen/Octen-Copolymere

Durch die Pfropfung der Organosilanmoleküle auf die Ketten des EO-Copolymers werden dessen molekulare Struktur und die damit verbundenen Eigenschaften verändert. Der Schmelzspinnprozess und die Eigenschaften des vernetzten Polymers lassen sich unmittelbar über das Silanpfropfungsergebnis beeinflussen. Im folgenden werden die Eigenschaften des silangepfropften EO-Copolymers charakterisiert und das Silanpfropfungsergebnis analysiert.

3.3.1 Analyse der Silanpfropfung von Ethylen/Octen-Copolymeren

3.3.1.1 Untersuchungsmethoden

Die durch die Silanpfropfung und –vernetzung verursachte makromolekulare Strukturänderung lässt sich durch verschiedene Analysemethoden, wie z. B. Fourier Transform Infrarotspektroskopie (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Gel Permeation Chromatography (GPC), Rheometrie (RMS) und Gelgehalt- und Vernetzungsdichte-Messung, sowie durch Prüfung der mechanischen Eigenschaften umfassend detektieren. Anderlik und Fritz [52, 53] verfolgten mit Hilfe der On-line FTIR-Spektroskopie die Intensitätsverände-

rung sowie die Verbreiterung des δ (Si-O₃)-Absorptionsbandes im Zuge des Silanpfpfungsprozesses. Damit wurde der Einfluss der Temperaturführung im Extruder und des Peroxidanteils in der Pfpfungslösung auf das Silanpfpfungsergebnis analysiert. Lü und Fritz [54, 55] untersuchten mit Hilfe der GPC und des RMS die Molmasseveränderung des Polymers und die damit verbundene Modifikation der rheologischen Eigenschaften durch den Silanpfpfungsprozess. Dabei wurden die Nebenreaktionen, die Vorvernetzung sowie deren Einfluss auf die Silanpfpfungsreaktion detailliert analysiert. Auf dieser Grundlage konnte die Silanpfpfungsrezeptur in Bezug auf die rheologischen Eigenschaften des gepfpften Polymers optimiert werden. Die vorgenannten Arbeiten beschränkten sich allerdings nur auf die qualitative Analyse des Silanpfpfungsgrads oder auf die Charakterisierung der Eigenschaften der silangepfpften Polymere. Bedingt durch eine zunehmende Anwendung des Silanpfpfungs Konzeptes zur Modifizierung von Polymeren wächst das Bemühen um eine quantitative Analyse des Silanpfpfungsvorgangs. Deshalb wurde im Rahmen der zu diskutierenden Versuche nicht nur eine qualitative Charakterisierung des Silanpfpfungsergebnisses mittels FTIR, sondern auch eine quantitative Analyse mittels Kernresonanz-Spektren (NMR) durchgeführt.

Infrarot-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie ist ein wichtiges Hilfsmittel zur Bestimmung chemischer und physikalischer Eigenschaften von Polymeren. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie lassen sich chemische Zusammensetzung, funktionale Gruppen, Verunreinigung sowie Additive von makromolekularen Substanzen qualitativ und quantitativ charakterisieren [56, 57].

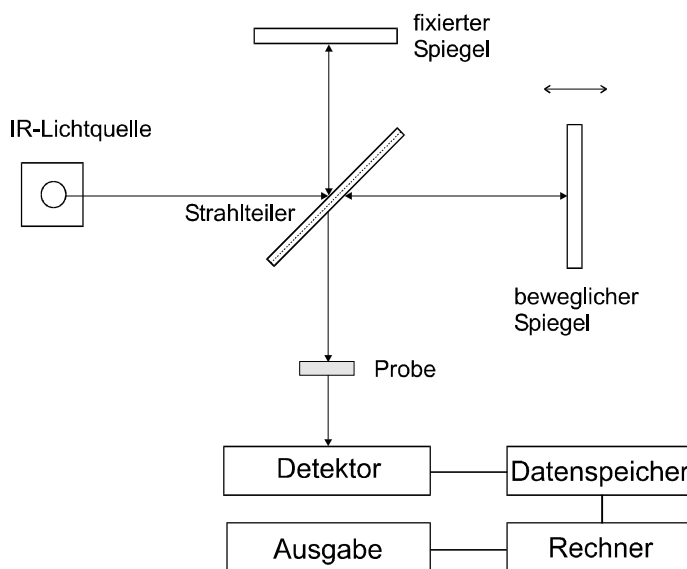


Bild 3.9: Schematischer Aufbau eines Fourier-Transform-IR-Spektrometers

Molekülschwingungen werden durch die Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums angeregt. Solche Molekülschwingungen können direkt in Form von Absorptionsbanden im IR-Spektrum gemessen werden. Viele funktionelle Gruppen von Makromolekülen zeigen nun charakteristische Schwingungen, denen Absorptionsbanden in definierten Bereichen des IR-Spektrums entsprechen. Diese Molekülschwingungen sind weitgehend auf die funktionellen Gruppen lokalisiert und erfassen nicht den Rest des Moleküls. Dadurch können solche funktionellen Gruppen durch ihre Absorptionsbanden identifiziert werden. Für derartige Analysen wird im Wellenlängenbereich zwischen 2,5 und 25 μm bzw. bei Wellenzahlen von 400 bis 4000 cm^{-1} gemessen. Die Wellenzahl γ hat die Einheit cm^{-1} und ergibt sich als Reziprokwert der Wellenlänge λ .

Die Fourier-Transform-Technik ist eine Weiterentwicklung der IR-Spektroskopie. Im Bild 3.9 ist der schematische Aufbau eines FTIR-Spektrometers dargestellt. Die von der IR-Lichtquelle kommende IR-Strahlung trifft eine halbdurchlässige Platte, die als Strahlteiler fungiert. Eine Hälfte des Lichtes wird auf einen fest angebrachten Spiegel abgelenkt, die andere Hälfte trifft auf einen beweglichen Spiegel. Beide Spiegel reflektieren die Strahlung zur Platte, an der Interferenz eintritt. Anschließend wird die modulierte Strahlung durch die Probe geführt, wobei sie entsprechend den angeregten Molekülbewegungen selektiv absorbiert wird. Der Detektor registriert das ankommende IR-Licht als Interferogramm, wandelt die optischen Signale in elektrische Signale um und leitet sie an den Datenspeicher weiter. Ein Computer zerlegt mit Hilfe der Fourier-Transformation die in den Interferogrammen aufsummierte Frequenzinformation wieder in Einzelfrequenzen und erzeugt so das gewohnte, interpretierbare Banden-Spektrum.

Kernresonanz-Spektroskopie (NMR-Messung)

Die physikalische Grundlage der NMR-Spektroskopie ist der Kernmagnetismus [57, 58]. Die Wechselwirkung der magnetischen Kernkomponente (z. B.: ^1H und ^{13}C) einer Substanz mit einem äußeren Magnetfeld B_0 führt nach den Gesetzen der Quantenmechanik zu einem Kern-Energieniveauschema, da die Kerne bezüglich ihrer magnetischen Energie nur in diskreten Energiezuständen E_i , den sogenannten Eigenzuständen, existieren können. Durch einen Hochfrequenzsender können in diesem Energieniveauschema Übergänge einzelner Kerne angeregt werden. Die Absorption von Energie wird als sogenanntes Resonanzsignal registriert (Bild 3.10).

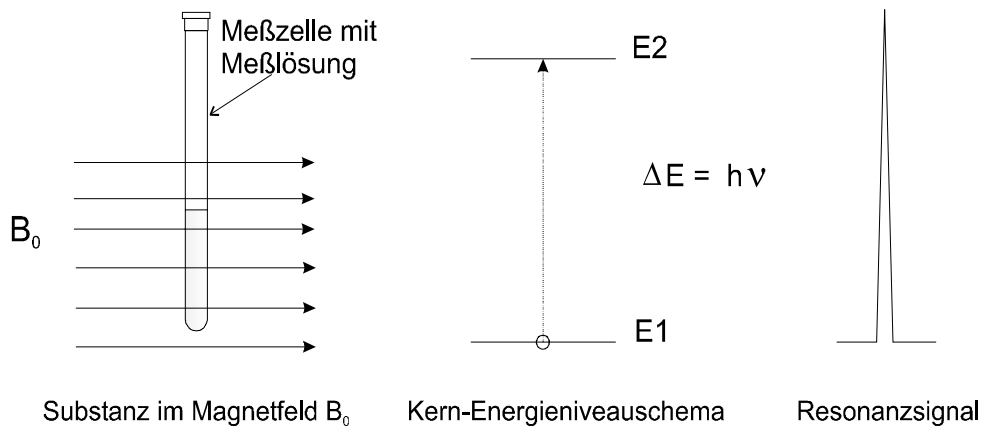


Bild 3.10: Schematische Darstellung einer NMR-Messung

Die Kernresonanzbedingung lässt sich wie folgt formulieren:

$$h\nu = \Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} \cdot B_0. \quad (3.3)$$

Darin bedeuten:

h	Planck'sche Konstante,
ν	Resonanzfrequenz,
ΔE	Anregungsenergie des Protons,
γ	magnetisches Verhältnis,
B_0	Magnetfeldstärke.

Ist das von einem Hochfrequenzsender ausstrahlende Energiequant gerade gleich der Atomkern-Energiedifferenz zwischen einem energieärmeren und einem energiereicheren Zustand, so entsteht eine Kernresonanz.

Die Fläche unter der Absorptionskurve eines Kernresonanz-Signals ist ein Maß für die Intensität des Übergangs. Die Integration wird von dem NMR-Spektrometer in Form einer Stufenkurve geliefert. Bei den ^1H -Spektren ist die durch die Höhe der Stufen gemessene Intensität proportional zu der Anzahl der an dieser Stelle des Spektrums absorbierenden ^1H -Kerne des Moleküls. Bei der quantitativen Analyse von Polymeren muss die jeweilige Anzahl chemisch äquivalenter Protonen berücksichtigt werden. Gehört die Integration I_A (Fläche F_A) zu Protonen der Komponente A bzw. des Segmentes A und die Integration I_B

(Fläche F_B) analog zu Protonen der Komponente B bzw. des Segmentes B, dann gilt für die molekulare Konzentration c in der Messlösung:

$$\frac{F_A}{F_B} = \frac{c_A \cdot n_A}{c_B \cdot n_B} \quad (3.4)$$

Darin bedeuten:

n_A	Zahl der Protonen des Moleküls A oder des Segmentes A,
n_B	Zahl der Protonen des Moleküls B oder des Segmentes B,
c_A	molekulare Konzentration des Moleküls A oder des Segmentes A,
c_B	molekulare Konzentration des Moleküls B oder des Segmentes B.

3.3.1.2 Charakterisierung der silangefropften EO-Copolymere

FTIR-Analyse der Silanpfropfungsreaktion

Um etwas über die Konstitution der Makromoleküle (z. B. die Anwesenheit bestimmter funktioneller Gruppen) bei der Organosilanpfropfungsreaktion von EO-Copolymeren aussagen zu können, werden bestimmte funktionelle Gruppen des verwendeten Organosilans sowie deren Veränderung bei der Pfropfungsreaktion mit Hilfe der Infrarotspektroskopie qualitativ charakterisiert.

In Bild 3.11 sind die IR-Spektren des EO-Copolymers Engage 8200, von VTMOs, von dem mit 3 phr VTMOs physikalisch gemischten Engage 8200 sowie von silangefropftem Engage 8200 (3 phr VTMOs und 0,1 phr DHBP) dargestellt. Das VTMOs-Spektrum zeigt einige charakteristische Absorptionsbanden. Es handelt sich dabei um die (δ Si-O₃)-Schwingungsbanden bei 770 cm⁻¹ und 820 cm⁻¹, um die aus der Doppelbindung des VTMOs resultierenden (ν CH₂=CH-)-Schwingungsbanden bei 965 und 1009 cm⁻¹, um die besonders stark ausgeprägte (ν (Si)-O-C)-Schwingungsbande bei 1080 cm⁻¹ und die benachbarte (δ (O)-CH₃)-Schwingungsbande bei 1190 cm⁻¹. Durch die physikalische Einmischung des VTMOs in Engage 8200 werden die aus den Silanmolekülen resultierenden Absorptionsbanden unverändert erkennbar. Im IR-Spektrum des gefropften Engage 8200 werden dagegen zwar die beiden deutlich erkennbaren (ν (Si)-O-C)- und (δ (O)-CH₃)-Schwingungsbanden gezeigt, die (ν CH₂=CH-)-Schwingungsbanden bei 965 und 1009 cm⁻¹ fehlen hingegen. Das bedeutet, dass Silanmoleküle nach dem Aufbrechen der Vinylgruppen-Doppelbindung an die Kettenradikale des Polymers angebunden wurden. Wegen

der Ankopplung der VTMO-S-Moleküle an die Polymerkette wird die freie Beweglichkeit der schwingungsfähigen Atomgruppen des VTMO eingeschränkt. Die (δ Si-O₃)-Schwingungsbanden bei 770 und 820 cm⁻¹ werden breiter, ihre Intensität wird deutlich reduziert.

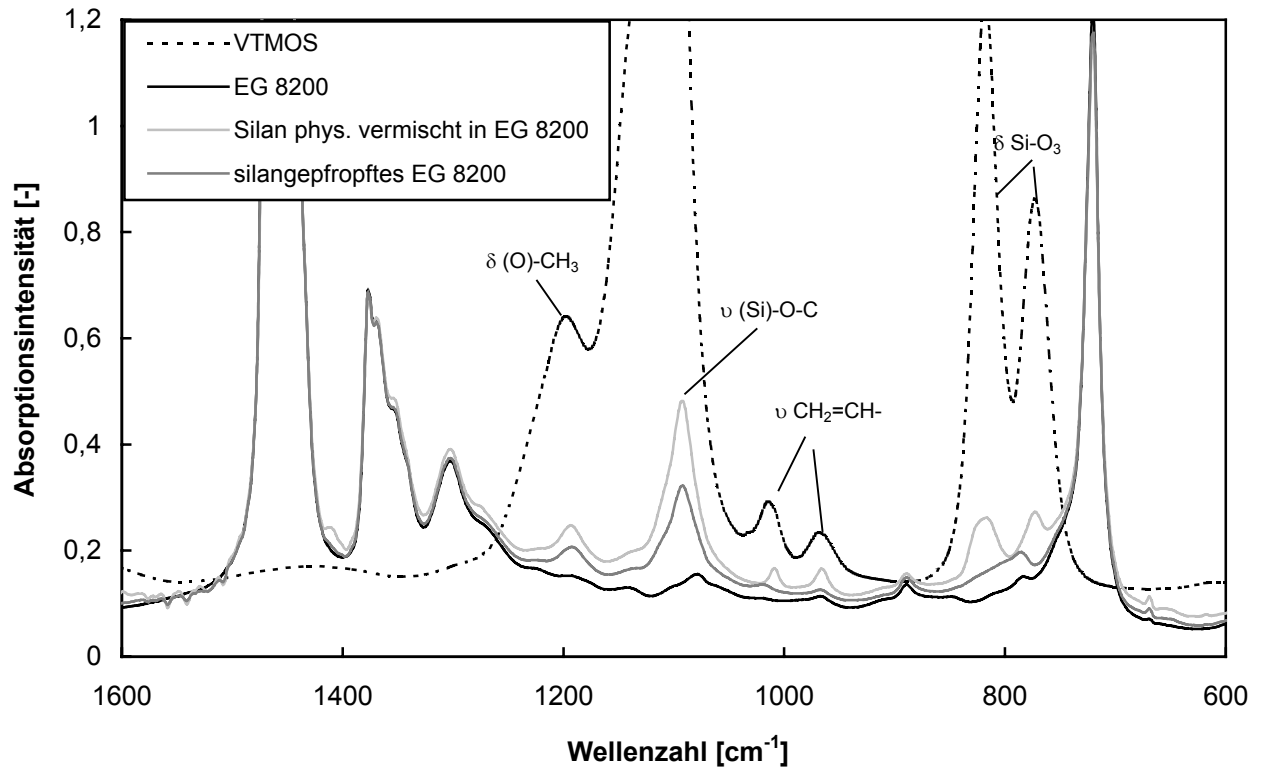


Bild 3.11: IR-Spektren unterschiedlich modifizierter EO-Copolymere und von VTMO

Mit Hilfe der FTIR-Analyse kann unmittelbar geklärt werden, ob die Silanmoleküle auf die Kettenradikale des EO-Copolymers aufgepfropft wurden. Damit lässt sich die Molekülstrukturänderung bei dem Silanpfropfungsprozess qualitativ charakterisieren. Man erhält aber keine Antwort auf die Frage, wie viel Prozent des zugegebenen VTMO an welche Kettenstelle aufgepfropft wurden. Um diese Frage beantworten zu können, wurde die Silanpfropfungsreaktion mit Hilfe der Kernresonanz-Spektrum-Analyse (NMR-Messung) quantitativ analysiert.

Kernresonanz-Spektrum-Analyse der Silanpfropfungsreaktion

In Bild 3.12 ist das ¹H-NMR-Spektrum des Engage 8200 dargestellt. Drei ¹H-Kennzeichenpeaks des Engage 8200 sind deutlich erkennbar. Es handelt sich dabei um das

^1H -Kernresonanz-Signal des sekundären Kohlenstoffatoms ($-\text{CH}_2-$), das ^1H -Kernresonanz-Signal des tertiären Kohlenstoffatoms ($-\text{CH}-$) und das ^1H -Kernresonanz-Signal der Methylgruppe ($-\text{CH}_3$). Durch die Integration der Absorptionskurve des Kernresonanz-Signals lässt sich das Verhältnis der Anzahl der Wasserstoffatome auf den verschiedenen Kohlenstoffatomtypen berechnen. Damit kann man wiederum das Verhältnis von Ethylen- zu Octen-Gruppen im EO-Copolymer bestimmen. Für Engage 8200 wurden die Intensitäten dieser drei ^1H -Kernresonanz-Signale ermittelt:

$$F_B = 134, \quad F_G = 3, \quad F_C = 10.$$

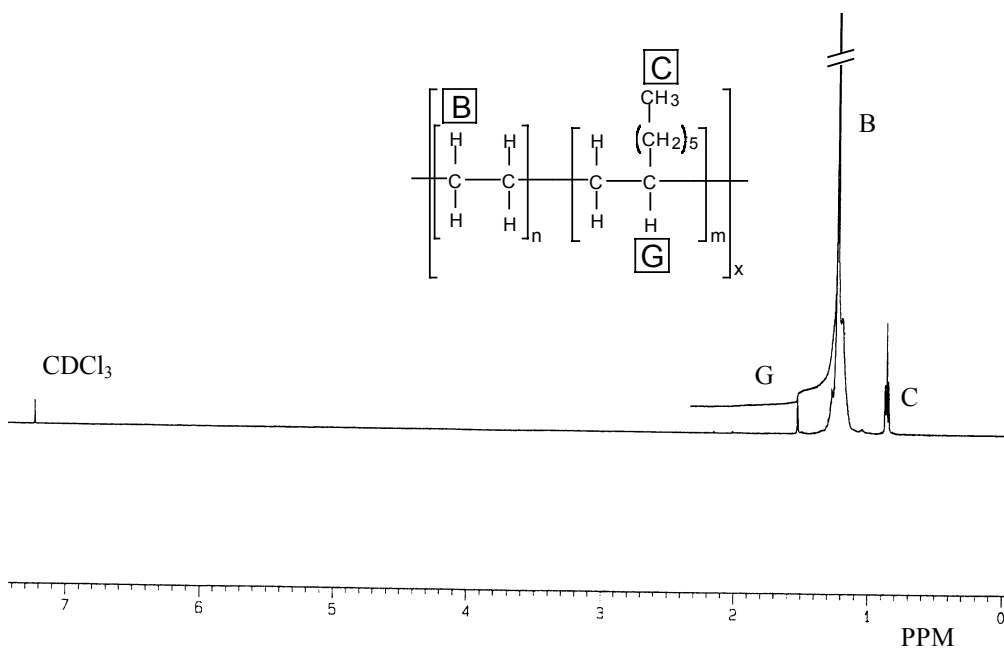


Bild 3.12: 500 MHz- ^1H -NMR-Spektrum des Ethylen/Octen-Copolymers EG 8200

Der Anteil des Octens in dem EO-Copolymer Engage 8200 lässt sich unter Einbeziehung dieser Intensitäten mit Hilfe der folgenden Formel berechnen:

$$W_{\text{Octen}}(\text{Gew.}\%) = \frac{F_G \cdot M_{\text{Octen}}}{F_G \cdot M_{\text{Octen}} + \left(\frac{F_B - 12F_G}{4}\right) M_{\text{Ethylen}}} \quad (3.5)$$

Darin bedeuten:

- F_G ^1H -Kernresonanz-Signal-Intensität des tertiären Kohlenstoffatoms,
- F_B ^1H -Kernresonanz-Signal-Intensität des sekundären Kohlenstoffatoms,
- M_{Octen} Molmasse des Octens,

M_{Ethylen} Molmasse des Ethylens.

Der Anteil des Octens in dem EO-Copolymer Engage 8200 berechnet sich mit der Gl. 3.5 zu 33 Gew.%. Dieses Ergebnis stimmt mit der Angabe des Materialherstellers Du Pont Dow überein.

In Bild 3.13 ist das ^1H -NMR-Spektrum des VT MOS dargestellt. VT MOS zeigt drei stark ausgeprägte ^1H -Kernresonanz-Signale. Es handelt sich um das ^1H -Kernresonanzband der Methoxygruppe ($\text{CH}_3\text{-O-}$) und die ^1H -Kernresonanzbanden der Vinylgruppe ($\text{CH}_2=\text{CH-}$).

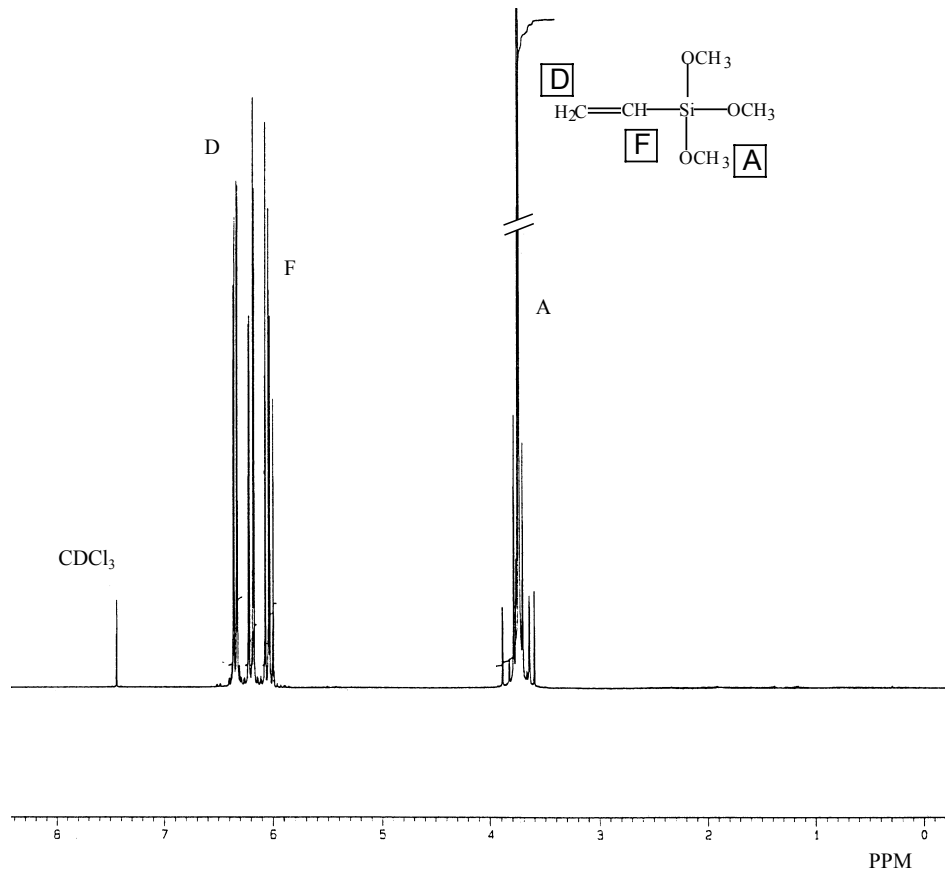


Bild 3.13: ^1H -NMR-Spektrum von Vinyltrimethoxysilan (VTMOS)

In Bild 3.14 ist das ^1H -NMR-Spektrum des silangepfropften Engage 8200 gezeigt. In diesem ^1H -NMR-Spektrum sind die drei ^1H -Kernresonanz-Signale (Methoxygruppe $\text{CH}_3\text{-O-}$, Methylengruppe $-\text{CH}_2-$ und Methylgruppe CH_3-) deutlich erkennbar. Durch die Aufpfropfung der Silanmoleküle auf die Kettenradikale werden die Doppelbindungen im VT MOS aufgelöst. Dadurch sind die ^1H -Kernresonanz-Signale der Vinylgruppe in dem ^1H -NMR-Spektrum verschwunden. Darüber hinaus ist das ^1H -Kernresonanz-Signal der Methingruppe ($-\text{CH-}$) auch nicht mehr erkennbar. Das bedeutet, dass sich bei der Si-

lanpfropfungsreaktion die Wasserstoffatome durch Peroxidradikale leichter von den tertiären Kohlenstoffatomen des EO-Copolymers als von den sekundären Kohlenstoffatomen abstrahieren lassen. Deshalb werden die VTMO-S-Moleküle vorzugsweise an die tertiären Kohlenstoffatomen angekoppelt.

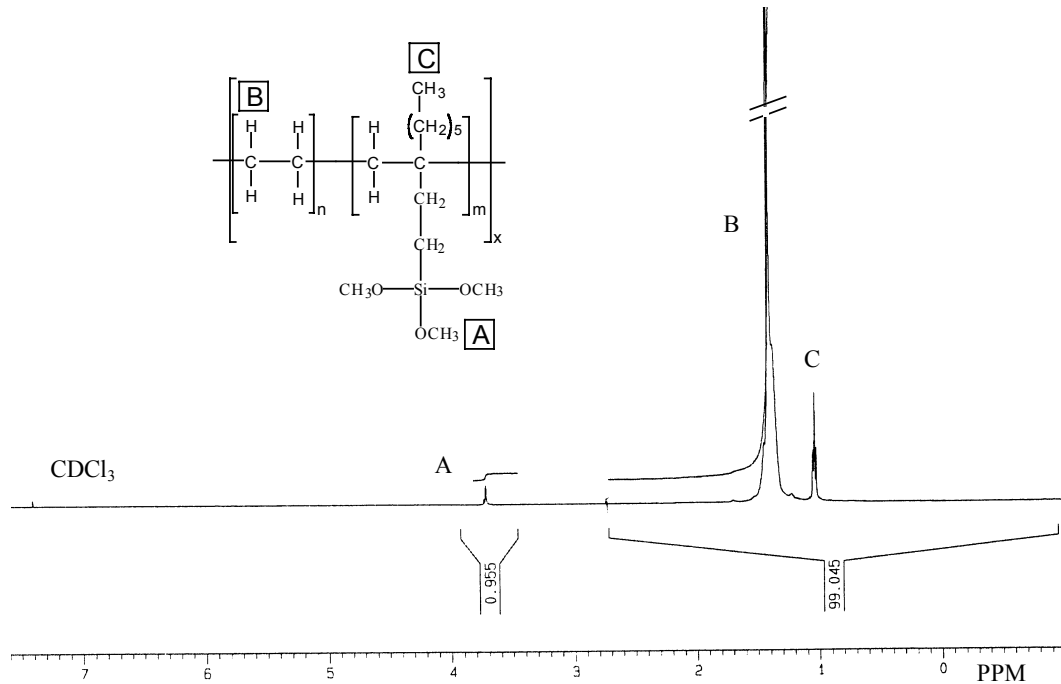


Bild 3.14: ^1H -NMR-Spektrum des mit Organosilan (VTMO) gepfropften Ethylen/Octen-Copolymers EG 8200

Wie zuvor erläutert, lässt sich durch die Integration der Absorptionskurven der Kernresonanz-Signale das Verhältnis der verschiedenen funktionellen Gruppen im Polymer berechnen. So kann man durch die Integration der Kernresonanz-Absorptionskurven der Methylen- und Methoxygruppen nach folgender Formel den Gehalt des an die Polymerketten gekoppelten Organosilans berechnen:

$$\text{Gepfropfter VTMO - Gehalt} = \frac{\frac{F_A}{9} M_{\text{VTMO}}}{\frac{F_B}{4} M_{\text{CH}_2-\text{CH}_2} - \frac{F_A}{9} M_{\text{CH}_2-\text{CH}_1} + \frac{F_C}{3} M_{\text{CH}_3-\text{C}}} \quad (3.6)$$

Darin bedeuten:

- F_A ^1H -Kernresonanz-Signal-Intensität der Methoxygruppe,
- F_B ^1H -Kernresonanz-Signal-Intensität der Methylengruppe,

F_C	^1H -Kernresonanz-Signal-Intensität der Methylgruppe,
M_{VTMOS}	Molmasse des VT MOS ($M = 148 \text{ g/Mol}$),
$M_{\text{CH}_2\text{-CH}_2}$	Molmasse der Methylengruppe ($M = 28 \text{ g/Mol}$),
$M_{\text{CH}_2\text{-CH}_1}$	Molmasse der $\text{CH}_2\text{-CH}_1$ Gruppe ($M = 27 \text{ g/Mol}$),
$M_{\text{CH}_3\text{-C}}$	Molmasse der $\text{CH}_3\text{-C}$ Gruppe ($M = 27 \text{ g/Mol}$).

Silanpfropfungsversuche unter Einsatz des EO-Copolymers Engage 8200 wurden mit vier verschiedenen Mischungsverhältnissen von VT MOS und DHBP durchgeführt. Dabei wurden die Pfropflösungen aus jeweils 3 phr VT MOS und den aus den VT MOS/DHBP-Mischungsverhältnissen von 20:1, 35:1, 50:1 und 70:1 resultierenden Peroxidmengen präpariert. Bei den Compoundierversuchen wurden die Schneckendrehzahl mit $n = 150 \text{ min}^{-1}$ sowie der Massedurchsatz des mit der Pfropflösung gecoateten EO-Copolymers mit $\dot{m} = 3,0 \text{ kg/h}$ konstant gehalten.

Das eingestellte Zylindertemperaturprofil ist in Tabelle 3.3 wiedergegeben. Mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektrum-Analyse wurden die Silanpfropfraten der unterschiedlichen Rezepturansätze berechnet. Aus Bild 3.15 geht der Einfluss des Silan/Peroxid-Verhältnisses auf die gepfropfte Silanrate hervor. Man erkennt, dass im Bereich niedriger Peroxidkonzentrationen der gepfropfte Silananteil mit steigender Peroxidkonzentration nahezu linear anwächst. Wenn der DHBP-Anteil einen bestimmten Wert (0,09 phr) überschreitet, wird der Anstieg der prozentualen Silanpfropfrate deutlich geringer. Bei der Rezepturformulierung muss deshalb der Bemessung des Peroxid-Anteils besondere Beachtung geschenkt werden: Eine zu hohe Peroxidkonzentration kann Grund für eine peroxidinitiierte An- bzw. Vorvernetzung sein, welche einen störungsfreien Schmelzspinnprozess unmöglich macht. Wird hingegen das Peroxid unterdosiert, so können daraus ein zu niedriger Silanpfropfungsgrad und, damit verbunden, ein reduzierter Gelgehalt und eine geringe Vernetzungsdichte resultieren. Als Folge dieses Effekts verschlechtern sich die Fasereigenschaften.

Heizzonen	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temperatur [°C]	25	120	180	190	200	210	210	200	190	180

Tab. 3.3: Temperaturführung bei der Silanpfropfung im Zweischnckenextruder ZSK 25

In Tabelle 3.4 sind der zudosierte VT MOS-Anteil und die Silanpfropfungsausbeute unter Variation des VT MOS/DHBP-Verhältnisses aufgelistet. Durch Erhöhen des Peroxid-

Anteils wächst der gepfropfte VTMO-S-Gehalt an. Bei einem VTMO-S/DHBP-Verhältnis von 20:1 (ein relativ hoher Peroxidanteil) erreicht der VTMO-S-Pfropfungsgrad 73,7%. Das bedeutet, dass trotz einem optimierten Silanpfropfungsverfahren das in die Pfropfungslösung eingebrachte Organosilan nicht vollständig auf die Polymerketten aufgepfropft werden kann. Bei diesen ermittelten Werten bleibt allerdings zu berücksichtigen, dass sich zum einen beim Mischen von Polymergranulaten mit der Pfropfungslösung ein minimaler Anteil an der Wand des Rühradmixers abschlagen, zum anderen sich aber auch ein weiterer Anteil im Zuge des Dosiervorgangs verflüchtigen kann.

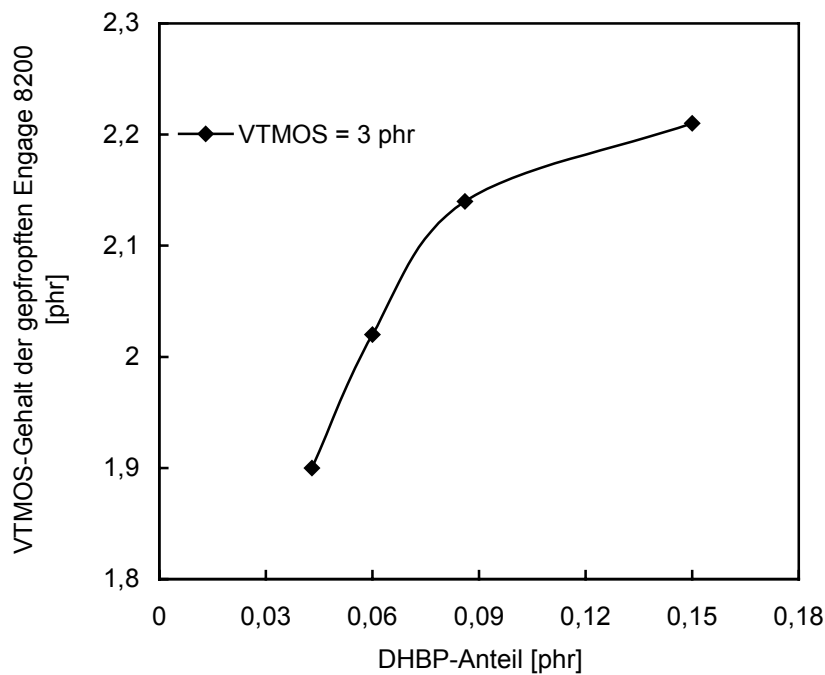


Bild 3.15: Einfluss des Organosilan/Peroxid-Verhältnisses auf den Silanpfropfungsgrad

Rezeptur	VTMO-S [phr]	VTMO-S/Peroxid Verhältnis	VTMO-S-Gehalt (berechnet aus $^1\text{H-NMR-Spektrum}$) [phr]	VTMO-S-Pfropfrate [%]
1	3	70	1,90	63,3
2	3	50	2,02	67,3
3	3	35	2,14	71,3
4	3	20	2,21	73,7

Tab. 3.4: VTMO-S-Gehalt des mit unterschiedlichen Organosilan/Peroxid-Verhältnissen gepfropften EG 8200

3.3.2 Rheologische Eigenschaften gepfropfter Ethylen/Octen-Copolymere

Die Ermittlung rheologischer Stoffwertfunktionen der organosilanfunktionalisierten EO-Copolymere erfolgte mittels eines Rotations- und eines Kapillarrheometers. Mit dem Kapillarrheometer lässt sich die Scherviskositätsfunktion in einem breiten, für den Schmelzspinnprozess relevanten Schergeschwindigkeitsbereich ($10^0 \text{ s}^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 10^4 \text{ s}^{-1}$) ermitteln. Damit kann man die Scherströmungen der Polymerschmelze in der Spinndüse beschreiben und Auslegungskriterien für die Spinndüse schaffen. Mit Hilfe des dynamisch arbeitenden Rotationsrheometers kann die Materialcharakterisierung hinsichtlich der molekularen Struktur bei sehr niedrigen Deformationsgeschwindigkeiten und damit im Bereich des linearviskoelastischen Stoffverhaltens erfolgen.

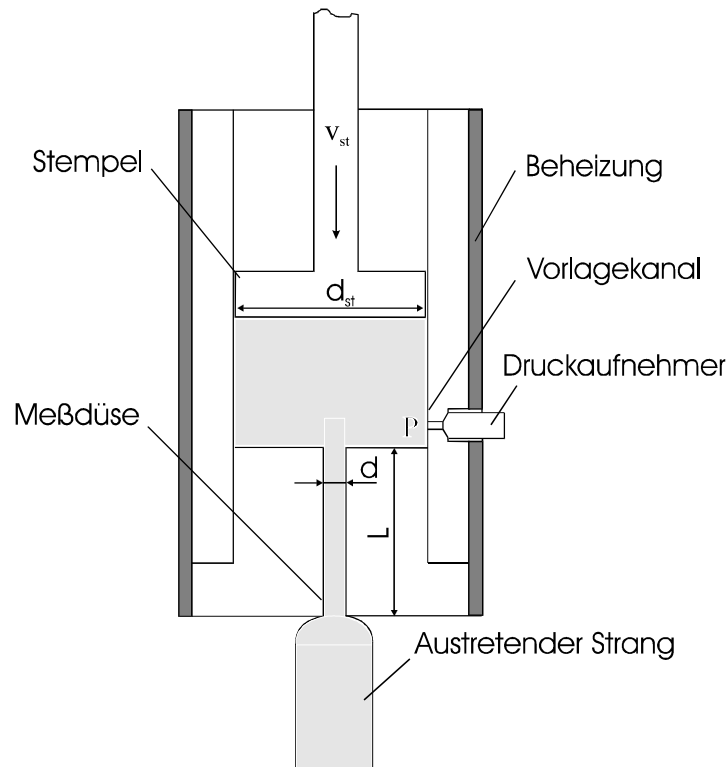


Bild 3.16: Prinzipieller Aufbau eines Kapillarrheometers

Der prinzipielle Aufbau eines Kapillarrheometers ist in Bild 3.16 dargestellt. Aus einem beheizbaren Vorlagekanal wird die exakt temperierte Polymerschmelze mittels eines mit der einstellbaren Geschwindigkeit v_{st} bewegten Stempels durch die Messdüse gepresst. Gemessen wird der Druck p vor dem Düsenanlauf. Aus der Stempelgeschwindigkeit v_{st} und dem Druck p lassen sich die zur Ermittlung der Viskosität benötigten, in der Messka-

pillare vorliegenden Zustandsgrößen Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_w$ und Schubspannung τ_w berechnen.

Bild 3.17 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Rotationsrheometers mit Kegel-Platte-Geometrie. Es besteht aus einer ebenen Platte mit dem Radius R und einem koaxial dazu angeordneten, sehr stumpfen Kegel. Die Spaltgeometrie wird durch den Radius R und den Öffnungswinkel β ($\beta < 5^\circ$) festgelegt. Im Messspalt zwischen Kegel und Platte befindet sich die zu charakterisierende Substanz. Bei der Messung wird der angetriebene Teil der Messzelle mit einer definierten Winkelgeschwindigkeit ω in Rotation versetzt. Am stationären Teil des Systems werden dann das durch die Probe übertragene Drehmoment M und die Axialkraft gemessen, die üblicherweise als Normalkraft F_z bezeichnet wird. Aus diesen messbaren physikalischen Größen (M , F_z , ω) und der Analyse des Strömungsfeldes lassen sich die Zustandsgrößen Spannung, Scherdeformation und Schergeschwindigkeit und mit diesen wiederum die rheologischen Stoffwertfunktionen Viskosität, sowie Speicher- und Verlustmodul berechnen.

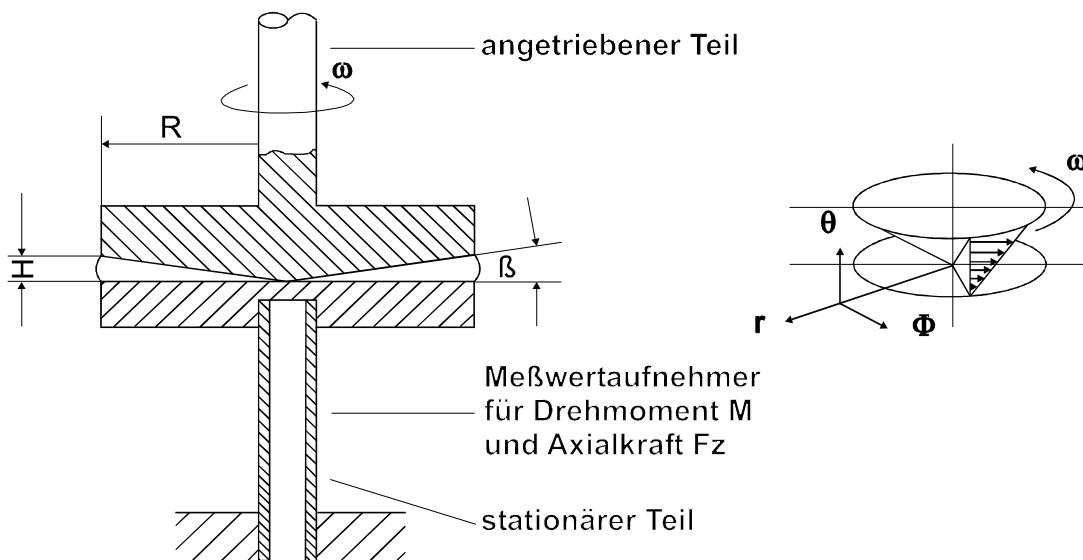


Bild 3.17: Prinzipieller Aufbau eines Rotationsrheometers mit Kegel-Platte-Geometrie

Bei der Auswahl der Engage-Typen sowie bei deren Silanpfropfung für die Herstellung von Elastomern muss darauf geachtet werden, dass die resultierenden Pfropfcopolymere für das Schmelzspinnen geeignete rheologische Eigenschaften besitzen. Deshalb sollen in erster Linie die rheologischen Eigenschaften der silangepfropften EO-Copolymere ermittelt werden. Für die Strömungsvorgänge in Werkzeugkanälen, Spinnbalken und Spinndüsen ist die Scher-
viskosität die wichtigste Stoffwertfunktion. Zwischen Spinndüse und dem ersten Galettenpaar

ist eine stationäre, inhomogene, uniaxiale Dehnströmung verwirklicht. Für diesen Deformationsvorgang ist die Dehn- bzw. Trouton-Viskosität η_T maßgebend, die im Falle Newtonscher Substanzen durch die Beziehung [59]

$$\eta_T = 3 \eta_s \quad (3.7)$$

beschrieben wird, worin η_s für die Scherviskosität steht. Für Polymerschmelzen mit strukturviskosen Eigenschaften nimmt die Null-Dehnviskosität $\eta_{T,0}$ den dreifachen Wert der Nullviskosität in Scherung an:

$$\eta_{T,0} = 3 \eta_{s,0} \quad (3.8)$$

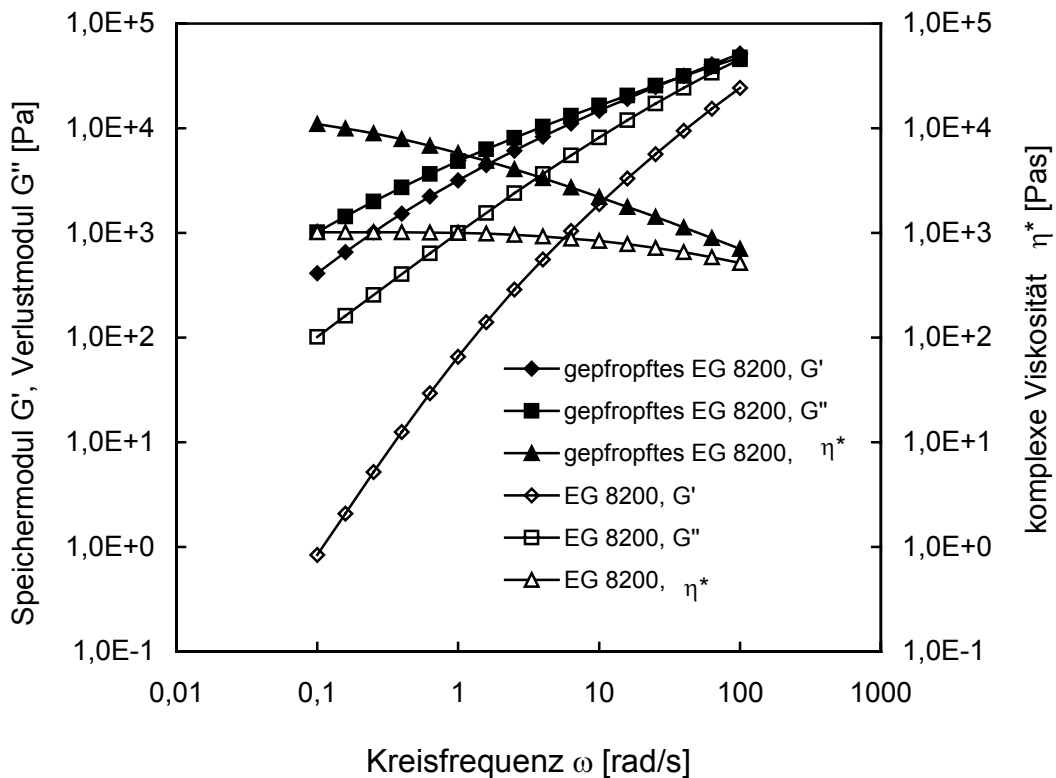


Bild 3.18: Rheologische Stoffwertfunktionen von Engage 8200 und dem silangefropften Engage 8200

Das Bild 3.18, das die im Oszillationsversuch ermittelten Stoffwertfunktionen $G'(\omega)$, $G''(\omega)$ und $\eta^*(\omega)$ des EO-Copolymers Engage 8200 und des silangefropften Engage 8200 (3 phr VTMOs, VTMOs:DHBP = 15:1) zeigt, liefert eine eindeutige Aussage über die

strukturellen Unterschiede zwischen den beiden genannten Engage-Typen. Die Kurvenverläufe lassen eine deutliche Steigerung der viskosen und elastischen Eigenschaften des gepfropften Engage 8200 gegenüber dem Ausgangsmaterial erkennen. Bei dem Engage 8200 überwiegt der Anteil des viskosen Fließens, repräsentiert durch den Verlustmodul G'' , der den Speichermodul G' im gesamten durchgemessenen Frequenzbereich deutlich übertrifft. Im Gegensatz zu dem Engage 8200 nähern sich die Kurvenverläufe von G' und G'' bei dem silangepfropften EO-Copolymer an. Ab einer Messenfrequenz von $\omega = 26$ rad/s übersteigt der Speichermodul G' den Verlustmodul G'' . Der daraus resultierende niedrige Wert des Verlustfaktors $\tan \delta = G''/G'$ kennzeichnet die angehobenen elastischen Eigenschaften der gepfropften EO-Copolymerschmelze. Ebenso deutlich fallen die Unterschiede im Verlauf der komplexen Viskositätsfunktion $\eta^*(\omega)$ der beiden Materialien aus. Im Vergleich zum Engage 8200 ist die Steigung der Funktion $\eta^*(\omega)$ und der damit verbundene strukturviskose Bereich beim silangepfropften Engage 8200 deutlich stärker ausgeprägt.

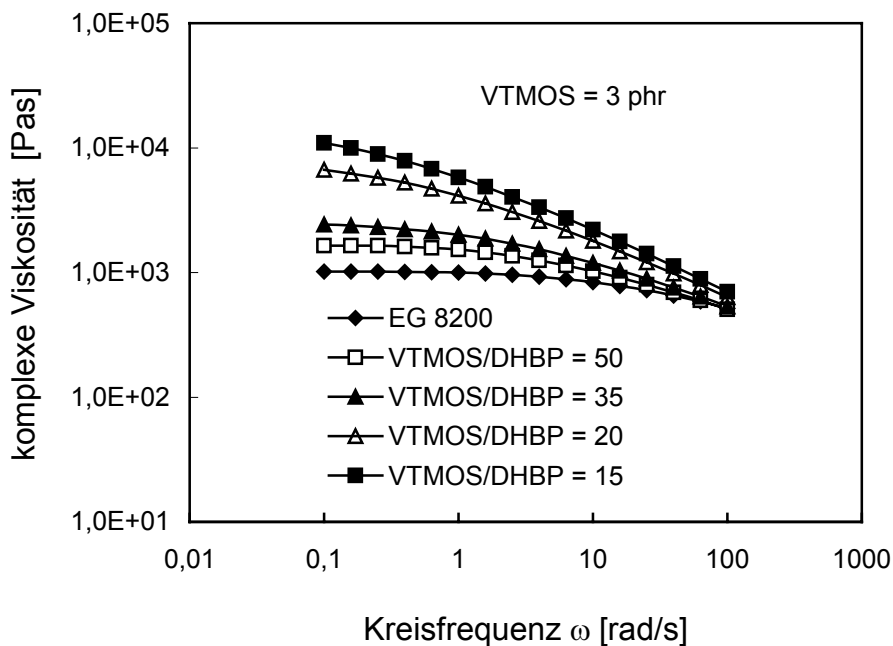


Bild 3.19: Die Stoffwertfunktion $\eta^*(\omega)$ für das Basismaterial EG8200, welches mit unterschiedlichen Organosilan/Peroxid-Rezepturen gepfropft wurde

Durch die Silanpfropfung werden die Kettentopologie des EO-Copolymers und die damit verbundenen rheologischen Eigenschaften verändert. In Bild 3.19 sind die komplexen Viskositätsfunktionen $\eta^*(\omega)$ des Engage-Typs EG8200 dargestellt, der unter Zugabe einer konstanten VTMO-Menge von 3,0 phr, aber mit unterschiedlichen VTMO/DHBP-Verhältnissen, funktionalisiert wurde. Der mit größer werdendem Peroxidanteil zuneh-

mende VT MOS-Pfropfungsgrad und eine wahrscheinlicher werdende peroxidinitiierte Anvernetzung des Basiswerkstoffs führen zu einer signifikanten Anhebung der komplexen Viskosität im Bereich kleiner Messfrequenzen ($10^{-1} < \omega < 10$ rad/s). Für Messfrequenzen > 100 rad/s laufen die Funktionen $\eta^*(\omega)$ in einem engen Werteband zusammen. Einige dieser Modifikanten lassen sich unter stationären Bedingungen nicht schmelzspinnen. Deshalb wurde im Zuge dieser Arbeit sowohl die Möglichkeit eines Abmischens unterschiedlicher Engage-Typen untersucht als auch die Entwicklung optimaler Funktionalisierungsrezepturen für das jeweilige Polymerblend angestrebt.

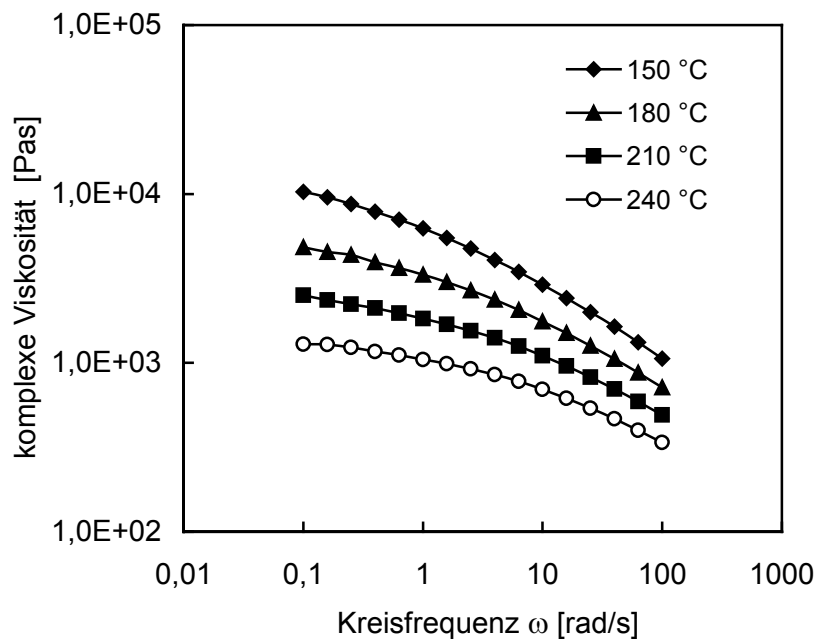


Bild 3.20: Die Stoffwertfunktion $\eta^*(\omega)$ für das silangepfropfte EG8200 bei unterschiedlichen Prüftemperaturen

Die rheologischen Eigenschaften der silangepfropften EO-Copolymere sind auch in hohem Maße von der Temperatur abhängig. Bild 3.20 zeigt die bei unterschiedlichen Prüftemperaturen ermittelten komplexen Viskositätskurven $\eta^*(\omega)$ des EG 8200, das unter Zugabe einer VT MOS-Menge von 3,0 phr und einem VT MOS/DHBP-Verhältnis von 35 funktionalisiert wurde. Die Schmelzeviskosität nimmt mit steigender Temperatur nach einer Exponentialfunktion ab. Die Viskositätsfunktionen weisen bei niedrigen Massetemperaturen betragsmäßig deutlich größere Gradienten als im Falle hoher Massetemperaturen auf, was sich zwanglos aus der Temperaturshiftungsfunktion ergibt. Das bedeutet, dass sich auch durch eine Variation der Verarbeitungstemperatur die rheologischen Eigenschaften des silan-

gepfropften EO-Copolymers innerhalb gewisser Grenzen prozessspezifisch anpassen lassen.

3.4 Eigenschaften der vernetzten EO-Copolymere

Durch den Aufbau eines dreidimensionalen Raumnetzwerks mit chemischen Haftstellen weisen die vernetzten EO-Copolymere ausgeprägte elastische Eigenschaften und eine gute Wärmeformbeständigkeit auf. Die physikalisch/thermischen Eigenschaften werden geprägt durch die Parameter Gelgehalt und Vernetzungsdichte.

3.4.1 Gelgehalt und Vernetzungsdichte

Die Heißextraktion ist ein Verfahren zur Bestimmung des Gelgehaltes von vernetzten Polymeren. Der Gelgehalt beschreibt den an ein polymeres Raumnetzwerk gebundenen Anteil von Makromolekülen. Der Gelgehalt wird nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Gelgehalt} = \frac{\text{unlöslicher Rückstand}}{\text{Probemasse vor Extraktion}} \quad (3.9)$$

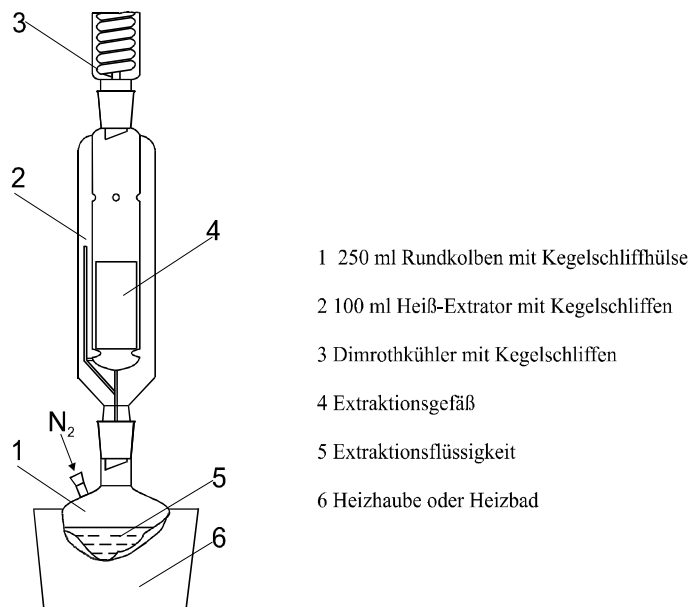


Bild 3.21: Heißextraktionskolonne zur Ermittlung des Gelgehaltes von vernetzten EO-Copolymer-Proben

Durch Heißextraktion lassen sich die nicht durch kovalente Bindungen in das Raumnetzwerk eingebundenen Polymermoleküle mittels eines siedenden Lösungsmittels herauslösen. Die Bestimmung des Gelgehaltes von vernetzten EO-Copolymeren wurde durch die Heißextraktion in siedendem Xylol (Siedepunkt = 138°C) nach DIN 53553 durchgeführt. Die Proben werden dazu in ein feines Messingdrahtnetz eingewickelt und 16 Stunden in siedendem Xylol extrahiert. Zum Schutz der Proben vor thermischem Abbau, der über daraus resultierende Kettenbrüche einen niedrigeren Gelgehalt verursachen könnte, wurde ein Stabilisator zugegeben. Um die Proben vor thermooxidativem Angriff durch Luftsauerstoff zu schützen, erfolgte die Heißextraktion unter Stickstoffatmosphäre. In Bild 3.21 ist der Aufbau der Heißextraktionskolonne dargestellt.

Die Vernetzungsdichte beschreibt die Molzahl der vernetzten Kette zwischen zwei benachbarten Vernetzungsstellen pro Volumeneinheit. Eine häufig verwendete Methode zur Messung der Vernetzungsdichte und der Molmasse M_c zwischen Vernetzungspunkten, die insbesondere in der Industrie angewendet wird, ist die Quellungsmessung. Die zu vermessende Probe wird in einem geeigneten Quellmittel bei einer bestimmten Temperatur bis zum Quellungsgleichgewicht gelagert. Danach lässt sich die maximale Quellung Q nach Gl. 3.10 bestimmen. Die Vernetzungsdichte und die Molmasse M_c zwischen Vernetzungspunkten können nach der Flory-Rehner-Gleichung [60, 61] berechnet werden:

$$Q = \frac{W_d/\rho_2 + (W_s - W_d)/\rho_1}{W_d/\rho_2}, \quad (3.10)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{Q}, \quad (3.11)$$

$$v = - \frac{[\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi\varphi_2^2]}{\bar{V}_1 \left(\varphi_2^{\frac{1}{3}} - \frac{\varphi_2}{2} \right)}, \quad (3.12)$$

$$M_c = -\rho_2 \bar{V}_1 \frac{\left(\varphi_2^{\frac{1}{3}} - \frac{\varphi_2}{2} \right)}{[\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi\varphi_2^2]}. \quad (3.13)$$

Darin bedeuten:

Q	Quellungsverhältnis
W_d	Gewicht der getrockneten Probe
W_s	Gewicht der gequollenen Probe
ν	Vernetzungsdichte (mol/ml)
ϕ_2	Volumenanteil des Polymers im gequollenen Netzwerk
χ	Flory-Huggins'scher Wechselwirkungskoeffizient
\bar{V}_1	Molvolumen des Quellmittels bei der Prüftemperatur
ρ_1	Dichte des Quellmittels bei der Prüftemperatur
ρ_2	Dichte des Polymers bei der Prüftemperatur.

Die Bestimmung des Quellungsverhältnisses Q der vernetzten EO-Copolymere wurde mit p-Xylol als Quellmittel bei einer Temperatur von 81°C nach DIN 53521 durchgeführt. Die Proben wurden 24 Stunden lang so in das Quellmittel im Prüfgefäß eingetaucht, dass sie spannungsfrei und für das Quellmittel von allen Seiten zugänglich waren und sich dabei weder gegenseitig noch die Gefäßwand berührten.

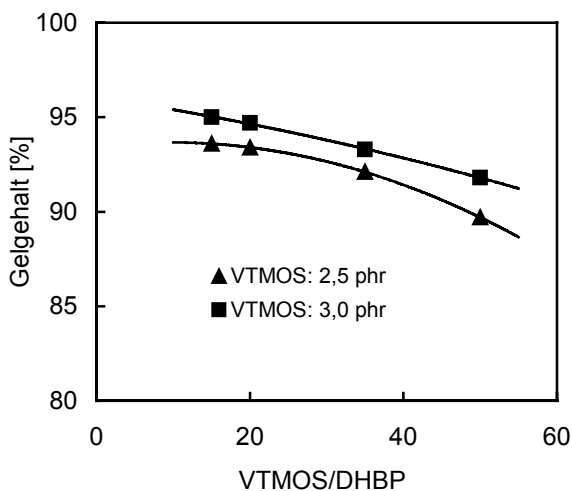


Bild 3.22: Gelgehalt des vernetzten EG 8200 in Abhängigkeit vom VTMO- und DHBP-Anteil

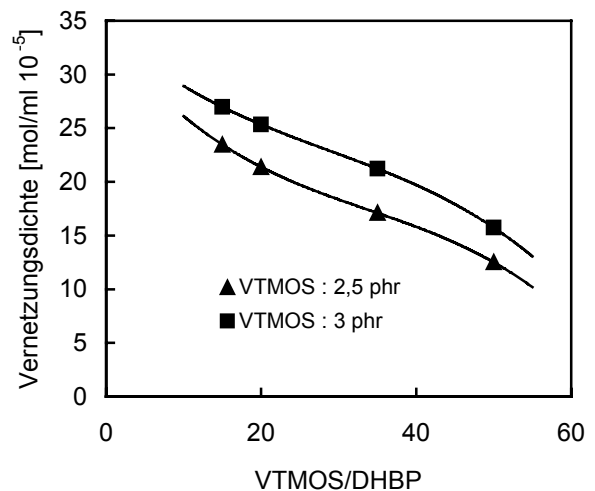


Bild 3.23: Vernetzungsdichte des vernetzten EG 8200 in Abhängigkeit vom VTMO- und DHBP-Anteil

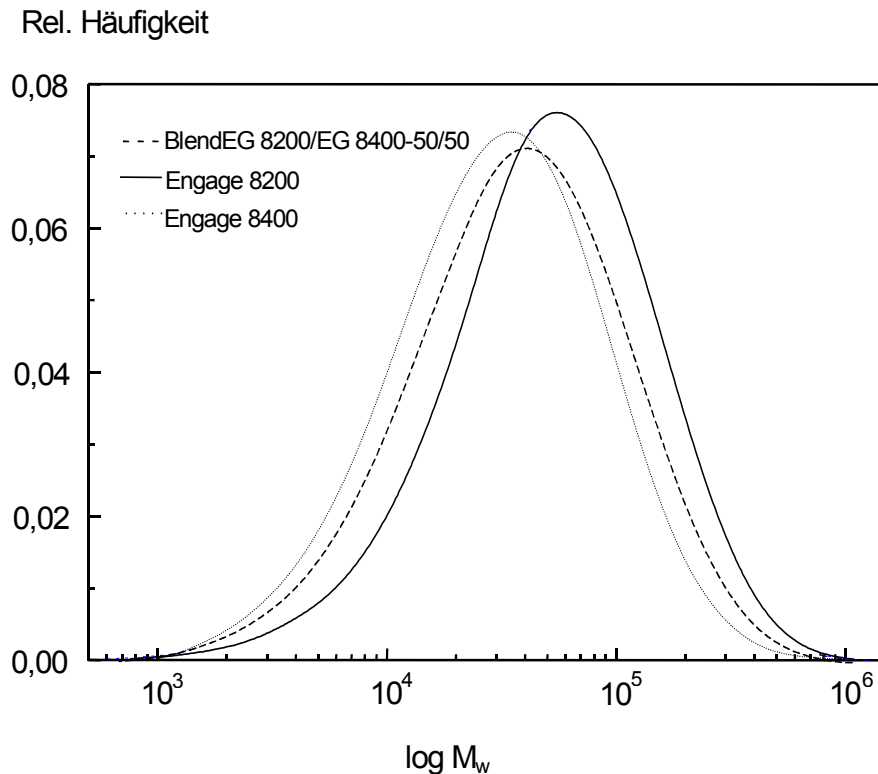


Bild 3.24: Molmassenverteilung von Engage 8200, EG 8400 und deren Blend-50/50

Gelgehalt und Vernetzungsdichte sind zwei wichtige Parameter zur Charakterisierung von Vernetzungsgrad und Netzwerkstruktur eines Elastomers. Beide Parameter sind für das reversible elastische Deformationsverhalten des vernetzten Materials von entscheidender Bedeutung. Theoretisch könnte bereits eine sehr niedrige Vernetzungsdichte ausreichen, um alle Ketten in das Raumnetzwerk einzubinden und damit einen hohen Gelgehalt zu erreichen. Ein solches weitmaschiges Netzwerk kann zwar relativ große Deformationen ertragen, die elastischen Rückstellkräfte sind aber eher gering ausgebildet. Sie wachsen mit zunehmender Vernetzungsdichte an. Da bei den EO-Copolymeren aufgrund ihrer engen Molmassenverteilung $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ ein niedermolekularer "Schwanz" nur schwach ausgebildet ist, fallen die Gelgehalte, wie die durchgeführten Messungen belegen, vergleichsweise hoch aus. Eine 100 %-Vernetzung (Vollvernetzung) kann jedoch nicht erwartet werden. Bei gleicher Vernetzungsdichte ergeben sich je nach Molmassenverteilung unterschiedliche Gelgehalte [62]. Gelgehalt und Vernetzungsdichte werden darüber hinaus in entscheidendem Maß durch die Pfropfungsrezeptur (VTMOS-Anteil, VTMOS/DHBP-Verhältnis) festgelegt (Bilder 3.22, 3.23). Unter Zugrundelegung einer VTMOS-Zugabe von 3,0 phr und einem VTMOS/DHBP-Verhältnis von 15:1 konnte mit dem ENGAGE-Typ EG 8200 eine maximale Vernetzungsdichte von $\nu = 27 \times 10^{-5}$ mol/ml und ein maximaler Gelgehalt

von 95% erzielt werden. Neben der Silanpfropfungsrezeptur beeinflusst auch noch die Molekülstruktur und Kettentopologie des Polymers den Gelgehalt und die Vernetzungsdichte.

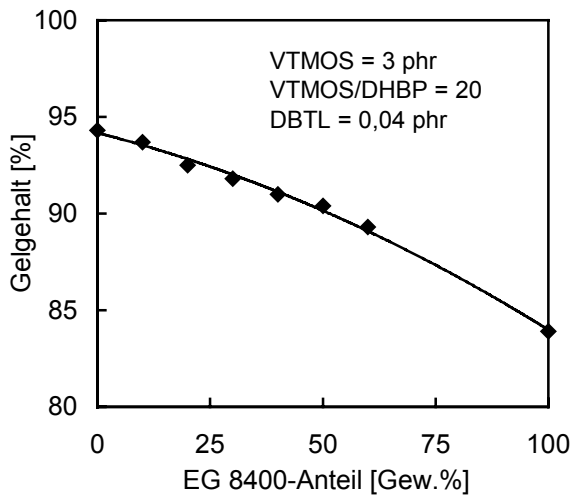


Bild 3.25: Gelgehalt der vernetzten EG 8200 /EG 8400-Blends in Abhängigkeit vom EG 8400-Anteil

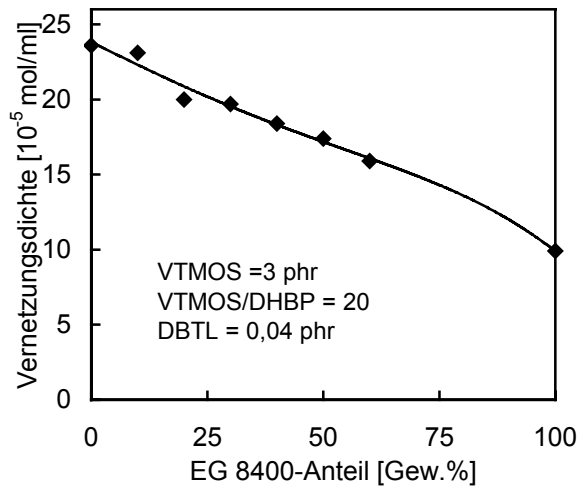


Bild 3.26: Vernetzungsdichte der vernetzten EG 8200/EG 8400-Blends in Abhängigkeit vom EG 8400-Anteil

Wie bereits erwähnt, wächst durch das Pfropfen der EG 8200-Matrix mit Organosilan die Schmelzeviskosität insbesondere im Bereich kleiner Deformationsgeschwindigkeiten so stark an, dass es im Zuge der Fadenbildung häufig zu Fadenabrissen kommt [63]. Durch Blenden des EG 8200 mit dem niedriger viskosen EG 8400 lassen sich die Grundviskositäten der resultierenden Abmischungen auch im gepfropften Zustand deutlich absenken. Damit lässt sich dann ein stabiler Schmelzspinnprozess erreichen. Die Abstimmung der rheologischen Eigenschaften des EO-Copolymers durch Blenden mit EG 8400 wird weiter unten im Zusammenhang mit der Optimierung der Silanpfropfungsrezeptur noch näher diskutiert. Die Molmassenverteilung des EG 8200/EG8400-Blends ist breiter als die des EG 8200, wobei insbesondere der Anteil kurzkettiger Makromoleküle im Vergleich zum reinen EG 8200 erhöht ist (Bild 3.24). Dadurch werden Gelgehalt und Vernetzungsdichte herabgesetzt. Aus den Bildern 3.25 und 3.26 erkennt man, dass mit der Steigerung des EG 8400-Anteils unter gleichzeitiger Konstanthaltung der einschlägigen Rezepturparameter sowohl der erreichbare Gelgehalt als auch die korrespondierende Vernetzungsdichte merklich abfallen, was, wie erläutert, aus den makromolekularen Strukturparametern resultiert. Eine zu starke Reduktion von Gelgehalt und Vernetzungsdichte bedingt Einbußen in Bezug auf Elastizität, Rückstellvermögen und Wärmeformbeständigkeit. Deshalb sollte kein

zu hoher EG 8400-Anteil zur Absenkung der Blendviskosität in die Formulierung eingebracht werden. Die rheologischen Eigenschaften des gepfropften Blends müssen deshalb gleichzeitig durch eine parallel laufende Optimierung der Pfropfungs- und Vernetzungsrezeptur abgestimmt werden.

3.4.2 Mechanische Eigenschaften der vernetzten EO-Copolymere

Zur weiteren Charakterisierung der silanvernetzten EO-Copolymere wurden die mechanischen Eigenschaften dieser Stoffe mit einer Universalprüfmaschine vom Typ Zwick UPM 1455 nach DIN 53504 untersucht. Die für dieses Prüfverfahren benötigten Probekörper, S2-Zugstäben nach DIN 53504, wurden durch Spritzgießen hergestellt. In den Bildern 3.27 und 3.28 sind die Reißfestigkeit und die Reißdehnung des Basisblends (EG8200:EG8400 = 50:50), des gepfropften sowie des stark vernetzten Blends dargestellt.

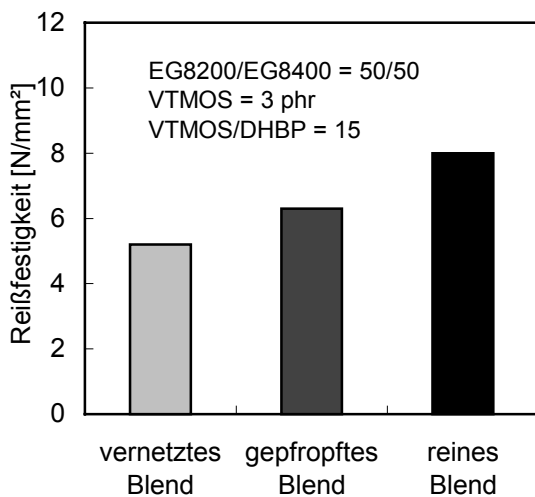


Bild 3.27: Reißfestigkeit des Basisblends, des gepfropften sowie des vernetzten Blends

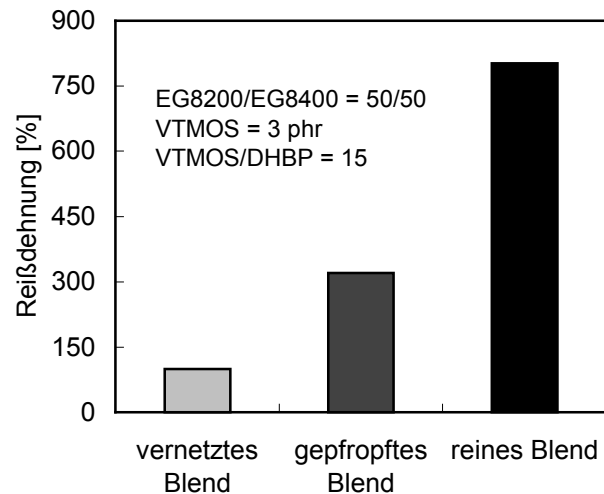


Bild 3.28: Reißdehnung des Basisblends, des gepfropften sowie des vernetzten Blends

Man erkennt, dass die Reißfestigkeit σ_R und die Reißdehnung ε_R des vernetzten Blends im Vergleich zu den unvernetzten Materialien klein ausfällt. Der Grund liegt darin, dass durch den Aufbau des dreidimensionalen polymeren Raumnetzwerks die Beweglichkeit der Makromoleküle bzw. der molekularen Segmente bei einer Dehndeformation begrenzt ist. Die molekulare Orientierungsfähigkeit wird schlechter. Je höher die Vernetzungsdichte des Blends, desto geringer ist die Beweglichkeit der Molekülsegmente im Zuge von Dehnde-

formationen. Bei den unvernetzten Blends sind aufgrund der niedrigen Glasübergangstemperatur ($T_g = -50^\circ\text{C}$) die Molekülsegmente zwischen den physikalischen Haftstellen bei Raumtemperatur außerordentlich beweglich. Die Makromoleküle der unvernetzten Blends lassen sich demnach bei einem Dehndeformationsvorgang problemlos orientieren. Deshalb weisen die Reißfestigkeit und Reißdehnung der unvernetzten Blends höhere Werte auf als die hoch vernetzte Struktur. Das Prinzip der makromolekularen Orientierung von vernetzten und unvernetzten EO-Copolymeren unter Beanspruchung ist in Bild 3.29 schematisch dargestellt. Man erkennt, dass bei vernetztem EO-Copolymer wegen der Begrenzung der molekularen Beweglichkeit durch Vernetzungspunkte einige Molekülketten aufgebrochen werden, bevor die Makromoleküle eine vollständige molekulare Orientierung erreichen.

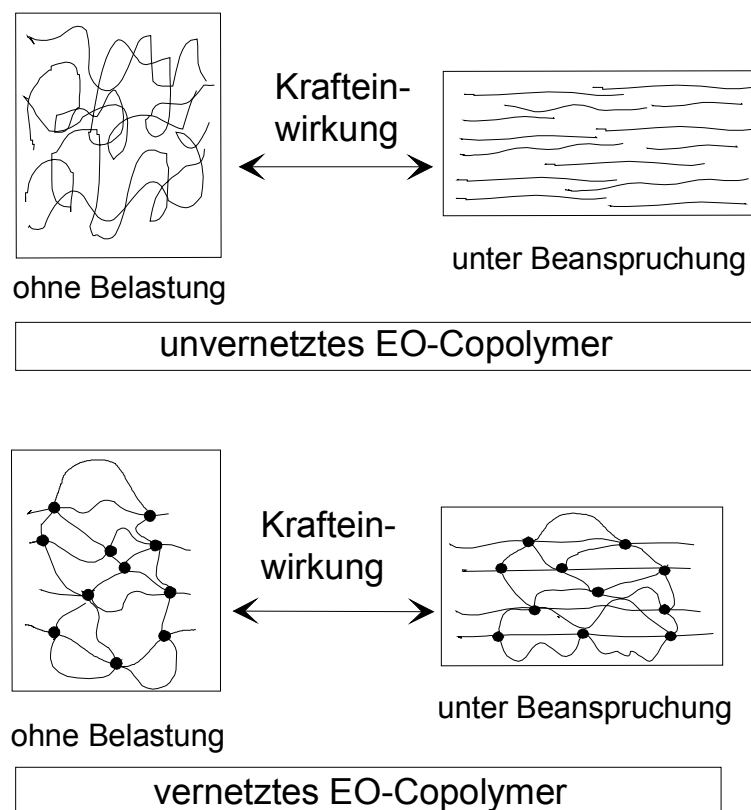


Bild 3.29: Prinzip der makromolekularen Orientierung von vernetzten und unvernetzten EO-Copolymeren unter Dehnbeanspruchung

Hieraus ergeben sich Konsequenzen für die Abfolge des Verstreck- und Vernetzungsprozesses. Bei der Optimierung der Pfropfungs- und Vernetzungsrezeptur ist diesen Zusammenhängen besondere Beachtung zu schenken, um sicherzustellen, dass die Reißfestigkeit und die Reißdehnung der Elastomerfäden nicht zu stark abfallen. Beim silangepfropften Blend wird wegen der durch die Peroxide verursachten Anvernetzung beim Si-

lanpfropfungsprozess die Beweglichkeit der Makromoleküle bis zu einem gewissen Grad eingeschränkt. Deshalb weist das gepfropfte Blend eine niedrigere Reißfestigkeit und eine geringere Reißdehnung als das Basisblend auf.

In Bild 3.30 sind die Spannungs-/Dehnungsdiagramme eines vollvernetzten Blends sowie des Basisblends (EG 8200/EG 8400-50/50) einander gegenübergestellt. Das vernetzte Blend weist gegenüber dem unvernetzten bereits im Bereich kleiner Dehndeformationen einen hohen Zugspannungswert auf. Die Steigung $\partial\sigma/\partial\varepsilon$ bleibt bis zum Reißen der Probe annähernd konstant. Bedingt durch den hohen Vernetzungsgrad zeigt die Probe einerseits ein rein elastisches Deformationsverhalten, zum anderen geht damit eine signifikante Reduktion der Reißdehnung und der Reißfestigkeit einher.

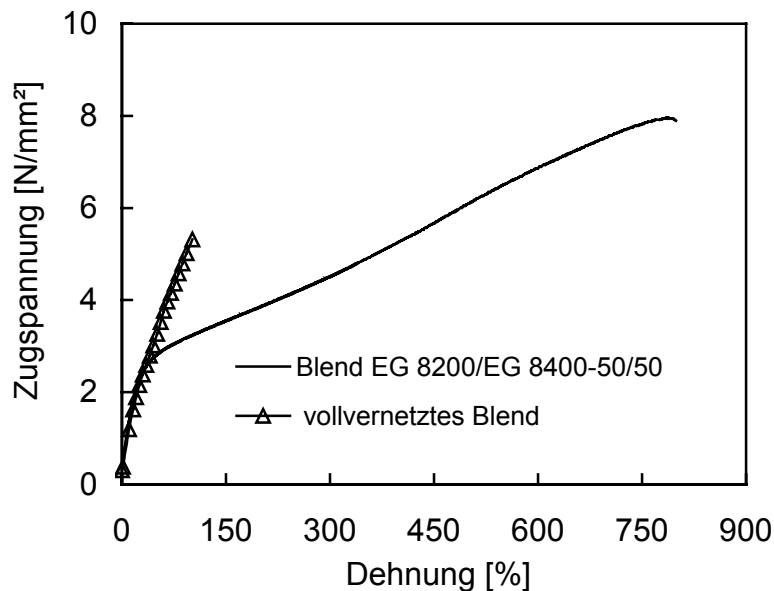


Bild 3.30: Spannungs-/Dehnungsverläufe von Basisblend und vernetztem Blend

3.4.3 Zugelastisches Verhalten der vernetzten EO-Copolymere

Das zugelastische Verhalten des Elastomerkörpers und der Elastomerketten lassen sich mit Hilfe des Hystereseversuchs charakterisieren. Bei diesem werden die Prüfkörper mit einer zyklischen Zugbeanspruchung zwischen konstant vorgegebenen Dehngrenzen beaufschlagt. Als Prüfkörper dienen spritzgegossene Normkleinstäbe nach DIN 53504, welche durch einen Rechteckquerschnitt von 4 mm x 10 mm gekennzeichnet sind. Diese wurden mittels einer Zugprüfmaschine sechsmal zwischen den beiden Dehngrenzwerten 0 und

300% zügig und ohne Unterbrechung der Klemmenbewegung in den Umkehrpunkten beansprucht. Die Klemmengeschwindigkeit betrug dabei 500 mm/min. Dabei wurden die Zugspannungs-/Dehnungskurven aufgezeichnet. Aus diesen Graphen lassen sich für das erste und fünfte Dehnungsspiel die Rest-Längenänderungen Δl_{rest} und die Spannungen $\sigma_{300, 1}$ und $\sigma_{300, 5}$ entnehmen. Die Restdehnung und die elastische Dehnung lassen sich damit berechnen. Die Rest-Längenänderung Δl_{rest} ist die Differenz zwischen der Probenlänge $l_{\text{Fv, r}}$, die nach einem völligen Durchlaufen des Dehnungsspiels zu Beginn der Kraftaufnahme im anschließenden Dehnungsspiel gemessen wird, und der ursprünglichen Messlänge l_{Fv} :

$$\Delta l_{\text{rest}} = l_{\text{Fv, r}} - l_{\text{Fv}} . \quad (3.14)$$

Die Restdehnung $\varepsilon_{\text{rest, n}}$ ist das Verhältnis von Rest-Längenänderung zu ursprünglicher Messlänge der Probe im n-ten Dehnungsspiel:

$$\varepsilon_{\text{rest, n}} = \frac{l_{\text{Fv, r}} - l_{\text{Fv}}}{l_{\text{Fv}}} . \quad (3.15)$$

Die elastische Dehnung $\varepsilon_{\text{el, n}}$ ist die Differenz aus der Gesamtdehnung $\varepsilon_{\text{ges, n}}$ an der oberen Dehngrenze und der Restdehnung $\varepsilon_{\text{rest, n}}$ im n-ten Dehnungsspiel:

$$\varepsilon_{\text{el, n}} = \varepsilon_{\text{ges, n}} - \varepsilon_{\text{rest, n}} . \quad (3.16)$$

Das zugelastische Verhalten des vernetzten sowie des anvernetzten Blends ist durch die Entropieelastizität geprägt [64]. Beim Aufbringen einer uniaxialen Dehndeformation werden die Molekülsegmente zwischen den chemischen Haftstellen (kovalente Bindungen) bzw. zwischen den physikalischen Haftstellen (Verhakungen, Verschlaufungen) orientiert, was mit einer Speicherung elastischer Energie verbunden ist. Nach der Materialentlastung kehren die Molekülsegmente, bedingt durch die Mikrobrown'sche Bewegung, wieder in ihre Ausgangskonfiguration zurück, d.h. sie nehmen wieder Knäuelstruktur an, was mit einer Entropiezunahme verbunden ist. Bei der Deformation eines thermoplastischen Werkstoffes treten neben elastischen Formänderungen, abhängig von der momentanen Temperatur, auch irreversible Fließvorgänge auf, was aufgrund der chemischen Haftstellen bei vernetzten Elastomeren nicht möglich ist. Die Folge ist eine nur partielle Rückdeformation

des thermoplastischen Werkstoffs. Ob die Rückverformung bei Elastomeren perfekt ist oder nicht, hängt letztlich vom Gelgehalt und von der Vernetzungsdichte ab.

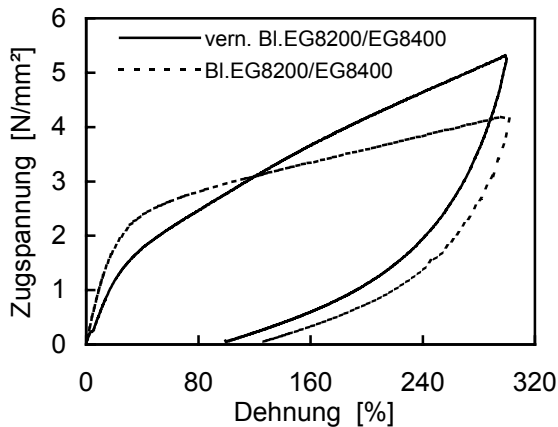


Bild 3.31: Zugspannung in Abhängigkeit von der Dehnung beim ersten Dehnungsspiel

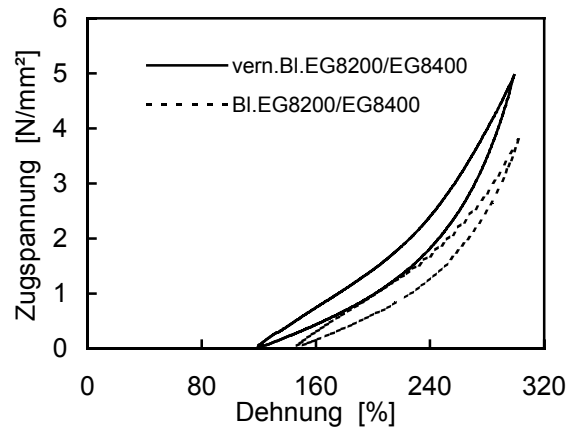


Bild 3.32: Zugspannung in Abhängigkeit von der Dehnung beim fünften Dehnungsspiel

In den Bildern 3.31 und 3.32 sind die Ergebnisse von Hystereseversuchen nach DIN 53 835 mit dem Basisblend und einem vernetzten Blend dargestellt. Man erkennt, dass die Zugspannung des vernetzten Blends bei 300% Dehnung wesentlich höher als die des Basisblends ausfällt. Zum anderen ist die bleibende Dehnung des vernetzten Blends nach der Entlastung kleiner als die des Basisblends. Dies bedeutet, dass die Elastizität durch die Vernetzung des Polymers merklich angehoben wurde.

3.4.4 Einfluss der Vernetzung auf die Glasübergangstemperatur

Die Glasübergangstemperatur T_g stellt eine der wichtigsten Kenngrößen der Polymere dar. Sie vermittelt einen Anhaltspunkt über das physikalische Verhalten des Kunststoffes. Oberhalb T_g zeigen die amorphen Polymere ein thermoelastisches oder ein thermoplastisches Stoffverhalten, unterhalb T_g sind sie glasartig hart und spröde. Auch bei teilkristallinen Polymeren ändern sich die Materialeigenschaften beim Einfrieren der amorphen Bereiche: Der Elastizitätsmodul nimmt zu, während sich die Duktilität verringert.

Die Glasübergangstemperatur lässt sich mittels der Methode der Dynamisch- Mechanischen Analyse (DMA) ermitteln. Mit der DMA werden mechanische Eigenschaften quantitativ in Abhängigkeit von Temperatur, Zeit, und Frequenz durch Aufbringen einer oszillierenden, meist sinusförmigen Probenbelastung bestimmt. Die strukturellen Umwandlungen

der Polymere (z. B. Glasübergang, Nebenrelaxation, Vernetzung) äußern sich in ausgeprägten thermischen und mechanischen Eigenschaftsänderungen, die sich mittels der DMA aufzeigen lassen. Insbesondere bei der Erfassung von Relaxationsvorgängen ist die DMA im Vergleich zur DSC empfindlicher.

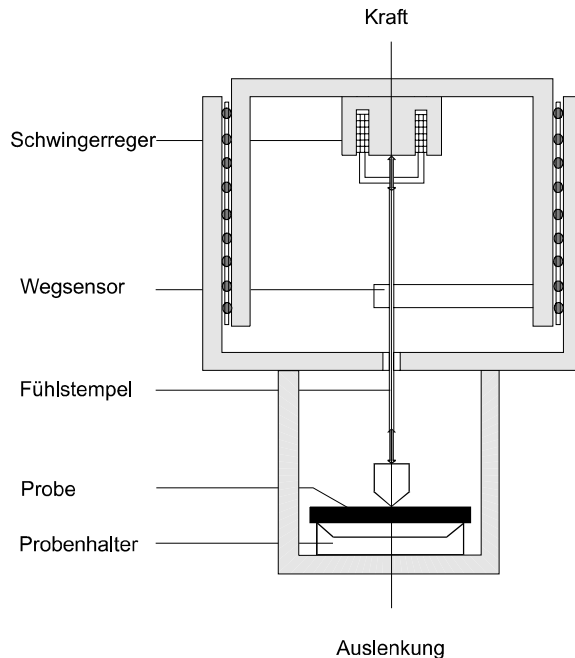


Bild 3.33: Funktionsschema eines Messgerätes zur Durchführung der Dynamisch-Mechanischen Analyse (DMA)

Bild 3.33 zeigt das Funktionsschema eines dynamisch-mechanischen Analysators. Die viskoelastischen Eigenschaften von Polymerwerkstoffen lassen sich mit diesem Gerät in einem breiten Temperaturbereich von -170°C bis 600°C ermitteln. Der Probe wird eine definierte erzwungene Schwingung aufgeprägt. Eine Kraft mit zeitlich sinusförmigem Verlauf wirkt auf einen Probekörper mit definierter Geometrie ein und bewirkt eine Probenauslenkung. Diese wird messtechnisch erfasst. Die Probenauslenkung verläuft ebenfalls sinusförmig mit der gleichen Frequenz, weist aber gegenüber der aufgeprägten Kraft eine Phasenverschiebung δ auf.

Zur Ermittlung der Glasübergangstemperatur von vernetzten und unvernetzten EO-Copolymeren wurden der Speicher- (G') und der Verlustmodul (G'') dieser Materialien sowie der dynamische Verlustfaktor ($\tan \delta$) in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Die Messgrößen bei dynamischen Versuchen sind die Amplituden der Verformung und der Spannung sowie die Zeitverschiebung (δ/ω) zwischen Verformung und Spannung, mit Hilfe derer die Kenngrößen ermittelt werden können [65]. Die DMA wurde im Rahmen

dieser Arbeit zwischen -90°C und 150°C im Frequenzmodus (2 Hz) bei einer Heizrate von 3 K/min mit dem im Dreipunktbiegeversuch untersuchten Probekörper (25mm x 4mm x 2mm) durchgeführt. Die besagten Kenngrößen sind wie folgt definiert:

$$|G^*| = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A}, \quad (3.17)$$

$$G'(\omega) = |G^*| \cdot \cos \delta, \quad (3.18)$$

$$G''(\omega) = |G^*| \cdot \sin \delta, \quad (3.19)$$

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)}. \quad (3.20)$$

Darin bedeutet:

σ_A	Spannungsamplitude der Probe,
ε_A	Verformungsamplitude der Probe,
G^*	komplexer Modul,
G'	Speichermodul,
G''	Verlustmodul,
ω	Spannungsfrequenz,
δ	Phasenwinkel,
$\tan \delta$	Verlustfaktor.

Die Verknüpfung von Polymerketten und -segmenten über Hauptvalenzbindungen führt zu einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur. Die dabei entstehenden chemischen "Knotenpunkte" bzw. Haftstellen reduzieren die Beweglichkeit der Fadenmoleküle. Für einige vernetzte Polymere wurde gefunden [66, 67], dass die Glasübergangstemperatur T_g mit zunehmender Vernetzungsdichte (Anzahl N der chemischen Haftstellen pro Volumeneinheit) ansteigt, ein Effekt, der durch folgende Beziehung beschrieben werden kann:

$$T_{gx} = T_{g0} + K_c N^* \quad (3.21)$$

Darin bedeuten:

T_{gx}	Glasübergangstemperatur des vernetzten Polymers,
T_{g0}	Glasübergangstemperatur des unvernetzten Polymers,
K_c	eine Konstante mit dem Wert $3,9 \times 10^4$ (g • K/mol) [68],

N^* Vernetzungsdichte.

In erster Näherung ist damit die durch eine Polymernetzung bedingte Erhöhung der Glasübergangstemperatur umgekehrt proportional zur mittleren Molmasse \bar{M}_c der Kettensegmente zwischen den chemischen Haftstellen:

$$T_{gx} = T_{g0} + \frac{3,9 \cdot 10^4}{\bar{M}_c}. \quad (3.22)$$

Unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g sind die Elastomere hart und kaum deformierbar, für $T > T_g$ fallen Härte und Relaxationsmodul signifikant ab und erreichen bei $T \approx T_g + 50 \text{ K}$ die für die Elastomereigenschaften charakteristischen Werte. Im Falle einer sehr weitmaschigen Vernetzung, wie sie bei Elastomeren häufig realisiert ist, wird demnach T_{gx} nur geringfügig über T_{g0} liegen.

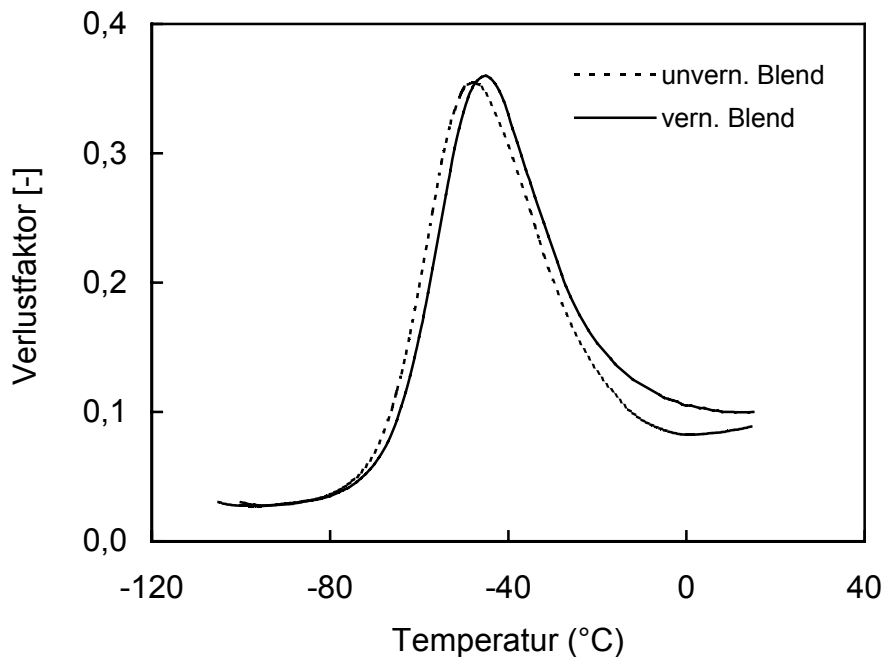


Bild 3.34: Verlustfaktor-Funktion $\tan \delta (T)$ für das vernetzte und unernetzte Basisblend

Durch eine Organosilanvernetzung des EO-Blends EG 8200/EG 8400-50/50 kann, wie die Untersuchungen zeigten, eine maximale Vernetzungsdichte von $\nu = 18 \times 10^{-5} \text{ mol/ml}$ mit einer mittleren Molmasse zwischen den Knotenpunkten von $\bar{M}_c = 4500 \text{ g/mol}$ erreicht werden. Hierbei interessiert die Frage, wie sich durch einen derartigen Vernetzungsprozess

die Glasübergangstemperatur verschiebt. In Bild 3.34 sind zur Klärung dieser Frage Verlustfaktor-Daten aus einer DMA-Analyse als Funktion der Temperatur aufgetragen. Während für das unvernetzte Basisblend ein T_{g0} -Wert von $-47,8\text{ °C}$ ($225,2\text{ K}$) ermittelt wurde, detektierte man für die vernetzte Struktur einen T_{gx} -Wert von $-45,2\text{ °C}$ ($227,8\text{ K}$). Um die Wärmeformbeständigkeit und das elastische Rückstellvermögen des Basisblends zu verbessern, reicht, wie später noch gezeigt wird, eine Vernetzungsdichte von $\nu = 18 \times 10^{-5}\text{ g/mol}$ völlig aus. Anhand der Gl. 3.21 errechnet man für das vernetzte Blend einen T_{gx} -Wert von $-39,1\text{ °C}$ ($233,9\text{ K}$), der deutlich über dem mittels DMA bestimmten Wert liegt.

3.4.5 Einfluss der Vernetzung auf den Kristallinitätsgrad

Die Dynamische Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) wird häufig in der Polymerforschung zur Ermittlung von endothermen (Schmelzen, Glasübergänge) und exothermen Wärmetönungen (Kristallisationen, Reaktionen) von Stoffen verwendet. Der schematische Aufbau des eingesetzten DSC-Gerätes ist in Bild 3.35 dargestellt. Der von einem Ofen ausgehende Wärmestrom wird am Messfühler entlang einer definierten Wärmeleitstrecke dem Probe- und Referenzmaterial-Behälter zugeführt. Die Wärmeströme vom Ofen in die Probe Q_{OP} und in den Referenztiegel Q_{OR} sind gleich. Bei einem unterschiedlichen thermischen Verhalten der beiden Materialien (Physikalische Umwandlungen, chemische Reaktionen, Änderung der spezifischen Wärme) entstehen an den vorgegebenen Wärmewiderständen Temperaturgradienten, die mit thermisch gut angekoppelten Thermoelementen erfasst werden können. Die Messgröße ist die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenzsubstanz. Aus der Differenz der beiden Temperaturen (ΔT) resultiert die Wärmestromänderung $\Delta \dot{Q}$.

Um die durch eine Kettentopologieänderung der EO-Copolymere bei Pfropfungs- und Vernetzungsreaktionen verursachte Kristallisationszustandsänderung der Materialien zu bestimmen, wurden die Kristallisationskurven von nativem, silangepfropftem und silanvernetztem EO-Copolymer mittels DSC (Gerätetype: DSC-200 der Firma Netzsch-Gerätebau GmbH) ermittelt. Die zu messenden Proben wurden zunächst bis zum Aufschmelzen des kristallinen Anteils aufgeheizt und anschließend mit einer konstanten Abkühlgeschwindigkeit von 5 K/min wieder abgekühlt. In Bild 3.36 sind die Abkühlkurven von vernetztem und gepfropftem EO-Copolymer sowie von dem Basispolymer EG 8200 aufgetragen. Hieraus wird ersichtlich, dass das Basispolymer EG 8200 gegenüber dem vernetzten und gepfropften Copolymer den frühesten Kristallisationsbeginn und die höchste exotherme Kristallisationswärme zeigt. Das gepfropfte EG 8200 weist wiederum

einen früheren Kristallisationsbeginn und eine höhere Kristallisationswärme als das vernetzte EG 8200 auf. Der Grund für das unterschiedliche Kristallisationsverhalten der genannten Proben muss in der unterschiedlichen Beweglichkeit und Anordnungsfähigkeit der EO-Makromoleküle gesehen werden. Aufgrund des hochprozentigen Octenanteils, der seitenkettenartig auf die PE-Kette aufgepfropft ist, bleibt der Kristallinitätsgrad des Basismaterials ohnehin niedrig ($6 \leq \alpha_K \leq 12\%$). Mit zunehmender Vernetzungsdichte fällt der Kristallinitätsgrad noch weiter ab. Die aufgepfropften VTMO-S-Moleküle reduzieren aufgrund sterischer Hinderung den α_K -Wert zwar auch minimal, aufgrund der verbliebenen Kettenbeweglichkeit bleibt der Abfall des Kristallinitätsgrades aber eng limitiert.

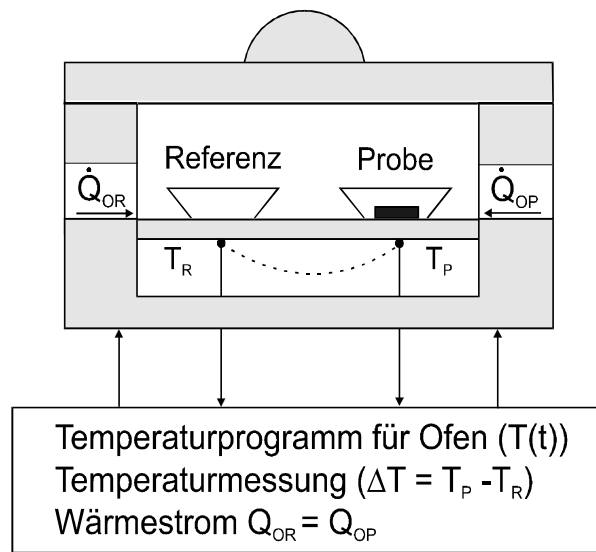


Bild 3.35: Schematischer Aufbau eines Wärmestrom-Differenzkalorimeters (DSC)

Um die bleibende Deformation nach einem Beanspruchungszyklus klein zu halten, dürfen die Makromoleküle nicht aneinander abgleiten. Dies kann durch eine chemische Vernetzung realisiert werden. Zum anderen soll der Kristallinitätsgrad der vernetzten Elastomerefasern niedrig sein, um eine geringe Härte und hohe Flexibilität derartiger Produkte sicherzustellen.

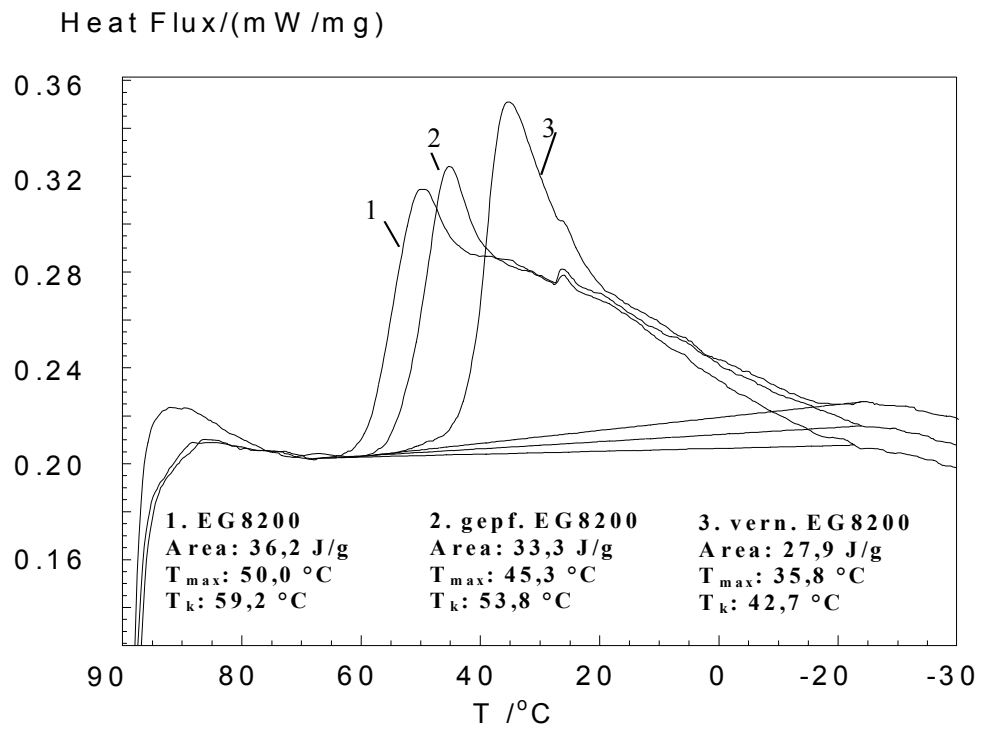


Bild 3.36: DSC-Abkühlkurven von vernetztem (3), gefropftem (2) und nichtfunktionalisiertem (1) Basispolymer Engage 8200

Kapitel 4

Rezepturoptimierung

Ziel dieser Arbeit ist, wie bereits erwähnt, durch den Aufbau eines dreidimensionalen Netzwerks Elastomerkfäden aus EO-Copolymeren zu generieren, welche sich durch eine erhöhte Elastizität, eine verbesserte Wärmeformbeständigkeit und herausragende mechanische Eigenschaften auszeichnen. Deshalb müssen bei der Formulierung der Pffropfungs- und Vernetzungsrezepturen nicht nur die Spinnbarkeit der gepffropften Materialien, sondern auch die elastischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften der Endprodukte als Optimierungsziele gesehen werden. Die optimierte Rezeptur soll gewährleisten, dass durch die Silanvernetzung verbesserte polymerspezifische Eigenschaften erzielt werden, während das Zwischenprodukt (→ Pffropfpolymerisat) die für den Fadenbildungsprozess adäquaten rheologischen Eigenschaften aufweist.

In Bild 4.1 ist die Vorgehensweise bei der Optimierung der Eigenschaften von schmelzgesponnenen Elastomerkfasern skizziert. In einem ersten Teilschritt wurde die Organosilanpffropfung von EO-Copolymeren durchgeführt. Die rheologischen Eigenschaften der resultierenden silangepffropften EO-Copolymere wurden mittels rheometrischer Analyse und Rheotens-Test ermittelt. Die Abstimmung der **rheologischen Eigenschaften** der silangepffropften EO-Copolymere auf den Schmelzspinnprozess lässt sich sowohl durch eine Optimierung der Pffropfungsrezeptur als auch durch einen Blendprozess mit unterschiedlichen Engage-Typen realisieren. Nach der Vernetzung der silangepffropften EO-Copolymere wurden die **mechanischen und polymerphysikalischen** Eigenschaften bestimmt. Eine Modifikation der polymerphysikalischen Eigenschaften der vernetzten Polymeren lässt sich gleichfalls durch eine Pffropfungsrezepturoptimierung sowie durch einen Blendprozess erzielen. Das optimierte silangepffropfte EO-Copolymer wurde mittels einer konventionellen Schmelzspinnanlage versponnen. Die Eigenschaften der Elastomerkfasern können in dieser Phase durch eine Spinnprozess- und Pffropfungsrezepturoptimierung weiter verbessert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl die Abstimmung der rheologischen Eigenschaften der gepffropften EO-Copolymere auf den Spinnprozess als auch die Anhebung der Eigenschaften der vernetzten Polymere und Zwischenprodukte eingehend studiert.

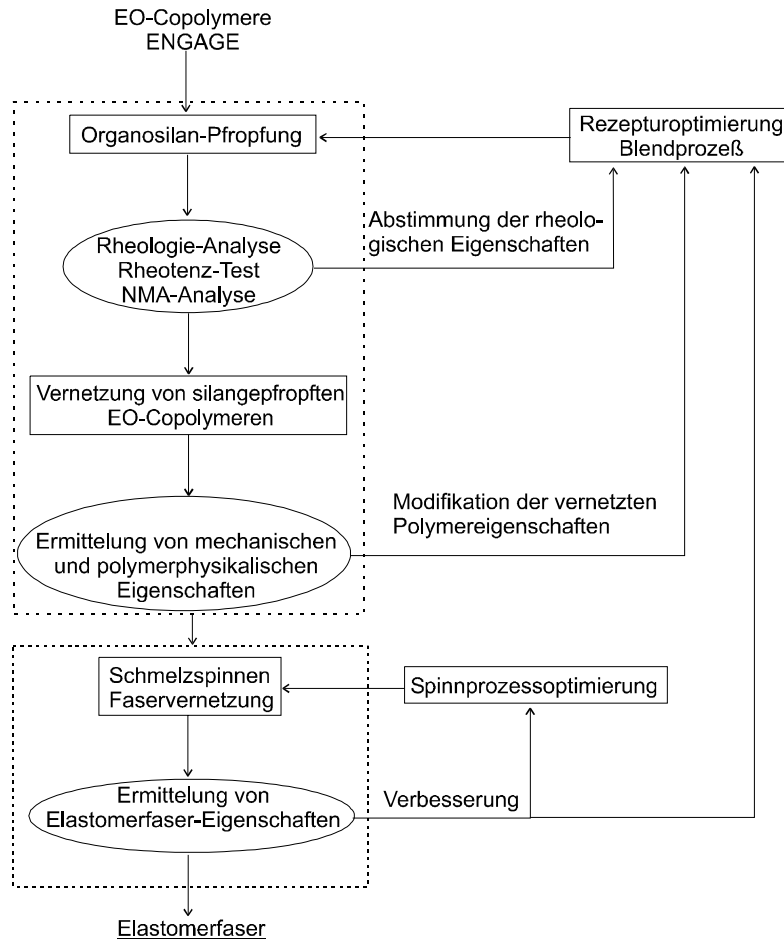


Bild 4.1: Strategie zur Optimierung der Eigenschaften schmelzgesponnener Elastomereigenschaften aus EO-Copolymeren

4.1 Auswahl der Ethylen/Octen-Copolymerarten für den Schmelzspinnprozess

Die vorselektierten Engage-Typen EG 8200, EG 8400, EG 8401 und EG 8411 wurden umfassend charakterisiert: Die Reißfestigkeit σ_r und die Reißdehnung ε_r ermittelte man nach DIN 53 504. Die rheologischen Eigenschaften und die Kristallitschmelztemperaturen wurden mittels Schmelzindex-Messung und DSC-Analyse bestimmt. Die wichtigsten Materialkennwerten der später eingesetzten EO-Copolymere sind in Tab. 4.1 zusammengestellt. Man erkennt hieraus, dass sich prinzipiell alle vier Engage-Typen für den Schmelzspinnprozess eignen, da ihre $MFI_{190^\circ C/2,16kg}$ -Werte allesamt $\geq 5g/10 \text{ min}$ sind. Die Typen EG 8411 und EG 8401 weisen gegenüber den Werkstoffen EG 8200 und EG 8400 erhöhte Festigkeits- und Reißdehnungswerte auf.

Bei der Auswahl der Engage-Typen stellt die Werkstoffelastizität ein weiteres wichtiges Kriterium. Anwendungsbedingt soll sie möglichst groß sein. Das zugelastische Verhalten der vier erwähnten Engage-Typen wurde mittels mechanischem Hystereseversuch nach DIN 53835 charakterisiert (vgl. hierzu Tab. 4.2). Charakterisierende Kenngrößen des Hystereseversuchs sind die Restdehnung beim ersten und fünften Dehnungsspiel und der relative Kraftabfall bei wiederholter Dehnung, der nach dem fünften Dehnungsspiel bestimmt wird. Aus der Tab. 4.2 entnimmt man, dass der relative Kraftverlust bei allen vier Engage-Typen relativ gering ist.

ENGAGE-Type	Dichte [g/cm ³]	MFI [g/10 min]	Härte Shore A/D	DSC Schmelzpunkt [°C]	Reißfestigkeit [MPa]	Reißdehnung [%]
8200	0,870	5	75/21	66	8,3	489
8400	0,870	34	72/20	65	5,1	691
8401	0,885	29	85/32	78	11,3	691
8411	0,880	15	81/28	72	13,9	857

Tab. 4.1: Die Eigenschaftsparameter vorselektierter EO-Copolymere

Engage-Typ	1. Dehnungsspiel			5. Dehnungsspiel			Kraftverlust $b_{w.5} = \frac{F_{300.1} - F_{300.5}}{F_{300.1}}$
	300% F _{300.1} [N/mm ²]	Restdehnung [%]	elastische Dehnung [%]	300% F _{300.5} [N/mm ²]	Restdehnung [%]	elastische Dehnung [%]	
8200	5,5	119,1	180,9	5,2	141,7	158,3	0,05
8400	3,3	139,4	160,6	3,0	160,3	139,7	0,09
8401	5,8	193,4	106,6	5,4	210,6	89,4	0,07
8411	5,7	168,0	132,0	5,3	191,0	109	0,07

Tab. 4.2: Das zugelastische Verhalten der vier vorselektierten Engage-Typen

Im Vergleich zu den Engage-Typen EG 8401 und EG 8411 besitzen die Typen EG 8200 und EG 8400 eine bemerkenswert geringe Restdehnung. Um eine gute Elastizität der Elastomerefäden aus EO-Copolymere (Engage-Typen) zu gewährleisten, wurden deshalb für die experimentellen Studien die Typen EG 8200 und EG 8400 herangezogen.

Die niedrige Molmasse des Typs EG 8400 verbietet allerdings den Einsatz dieses Copolymeres als Reinstoff, so dass in der ersten Untersuchungsphase lediglich der Typ EG 8200 sowie Blends der Art EG 8200/EG 8400 mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen in Bezug auf ihre rheologischen, mechanischen und physikalischen Eigenschaften untersucht wurden.

Bei der Auswahl des Grundpolymers ist ferner zu berücksichtigen, dass das Eigenschaftsprofil des vernetzten Polymers, gekennzeichnet durch Gelgehalt und Vernetzungsdichte, in hohem Maße von seiner Molmasse und Molmassenverteilung abhängt. Im allgemeinen fallen Gelgehalt und Vernetzungsdichte mit kleiner werdender Molmasse des Ausgangspolymers merklich ab.

4.2 Optimierung der rheologischen Eigenschaften

Wie bereits erläutert, steigt die Viskosität des Ethylen/Octen-Copolymers Engage 8200 im Zuge der VTMOs-Pfropfungsreaktion an. Gleichzeitig fallen die $MFI_{190^{\circ}C/2,16\text{ kg}}$ -Werte merklich ab. Bedingt durch diesen Viskositätsanstieg ist der Engage-Typ 8200 nicht mehr verspinnbar. Zur Anpassung der rheologischen Eigenschaften der silangepfropften EO-Copolymere an den Spinnprozess wurden folgende Maßnahmen ergriffen:

- Zum ersten wurde die Viskosität des Basismaterials EG 8200 durch Blenden mit dem sehr niederviskosen EG-Typ 8400 deutlich abgesenkt,
- zum zweiten wurde durch Feinabstimmung der Pfropfungsrezeptur die partielle, peroxidradikalinitiierte Vorvernetzung drastisch reduziert bzw. vollkommen vermieden.

4.2.1 Optimierung der rheologischen Eigenschaften durch Blenden zweier EO-Typen

Bild 4.2 belegt eindrucksvoll, dass durch eine Variation des Blendkomponentenverhältnisses die Grundviskositäten in weiten Grenzen variierbar sind. Durch die Einstellung des Mischungsverhältnisses von EG 8200 und EG 8400 sind die Viskositätsfunktionen präzise auf den Spinnprozess abstimmbare.

Wie Bild 4.3 belegt, wächst der MVI-Wert mit steigendem EG 8400-Anteil überproportional an. Pfropft man EG 8200/EG 8400-Blends, welche unter Variation des EG 8400-Anteils mit der gleichen Organosilan/Peroxidrezeptur funktionalisiert wurden, so wächst mit steigendem EG 8400-Anteil der Volumenfließindex gleichfalls überproportional an (Bild 4.4), d.h. auch bei gepfropften Blends kann eine Abstimmung der Fließeigenschaften über das Mischungsverhältnis der Basiskomponenten vorgenommen werden. Man erkennt

auch, dass für ein und dasselbe Mischungsverhältnis der MVI-Wert durch die Aufpfropfung der voluminösen VTMO-S-Moleküle merklich abfällt.

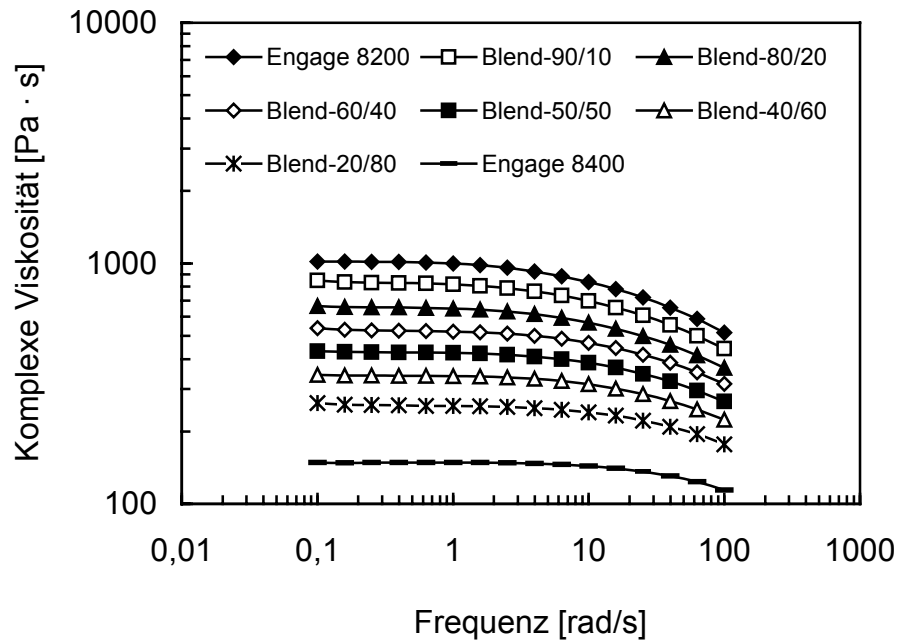


Bild 4.2: Die komplexe Viskosität als Funktion der Messfrequenz für unterschiedliche Blendrezepturen der Basisstoffe EG8200 und EG 8400

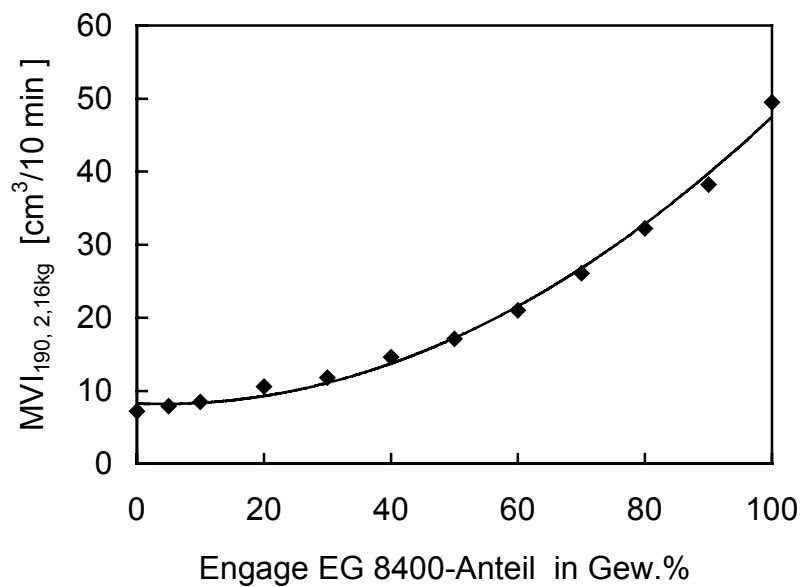


Bild 4.3: Volumenfließindizes von EG 8200/EG 8400-Blends

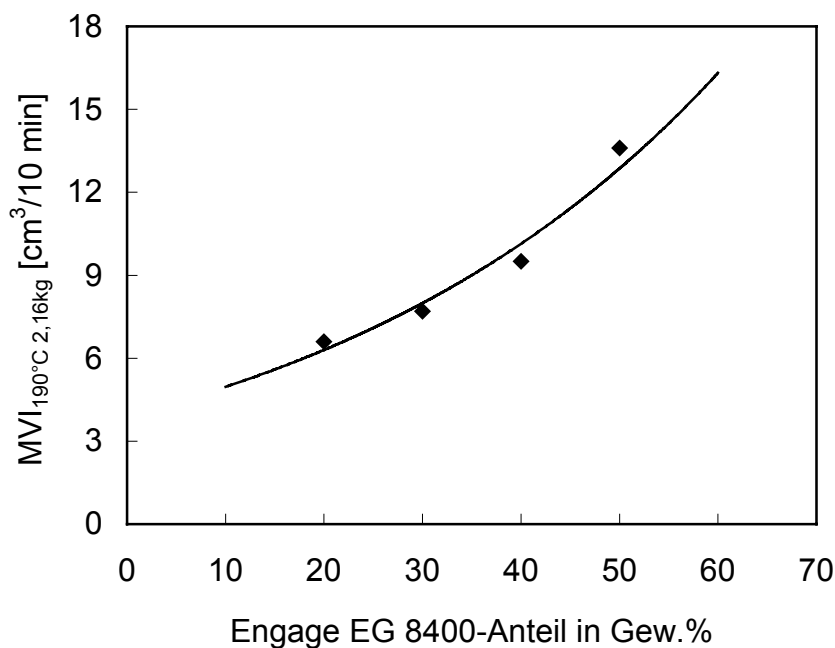


Bild 4.4: Volumenfließindizes von funktionalisierten EG 8200/EG 8400-Blends als Funktion des Mischungsverhältnisses (VTMOS = 3,0 phr, VTMOS/DHBP = 35)

4.2.2 Vorteilhaftere rheologische Blendeigenschaften durch Rezepturoptimierung

Die rheologischen Eigenschaften von gepfropften EG 8200/EG 8400-Blends lassen sich sowohl über das Mischungsverhältnis als auch über die Pfropfungsrezeptur einstellen. Letztere wirkt wiederum auf den erzielbaren Gelgehalt und die erzielbare Vernetzungsdichte zurück. Zunächst soll analysiert werden, weshalb die Viskosität der EO-Blends mit wachsenden Peroxid- und Organosilan-Anteilen in erheblichem Maße ansteigt. Im Vergleich zum Basismaterial ergeben sich folgende Molekülstrukturveränderungen: Zum einen werden die Organosilanmoleküle im Zuge der Pfropfungsreaktion kovalent an die Polymerkette gebunden, zum anderen kann die Molmasse durch eine potentielle Vorvernetzung des Polymers ansteigen, welche peroxidradikalisch initiiert ist. Durch die nachstehend beschriebenen Untersuchungen wurde der Beweis erbracht, dass eine Viskositätssteigerung bei den gepfropften EO-Blends überwiegend durch eine Anvernetzung ausgelöst wird. Die Analyse des Pfropfungsprozesses wurde zunächst mit den in Tabelle 4.3 aufgelisteten Rezepturen durchgeführt. Nach der Pfropfungsreaktion wurden die Viskositätsfunktionen der resultierenden EG 8200-Proben mit Hilfe des Rheometrics Mechanical Spectrometers RMS 800 gemessen.

Rezeptur-Nr.	Engage 8200 [phr]	VTMOS [phr]	VTMOS/DHBP
1	100	2	50
2	100	2	35
3	100	2	20
4	100	2	15
5	100	2,5	50
6	100	2,5	35
7	100	2,5	20
8	100	2,5	15
9	100	3	50
10	100	3	35
11	100	3	20
12	100	3	15

Tab. 4.3: Rezepturen für die Optimierung der Pfropfungsreaktion

In Bild 4.5 sind die für die in Tab. 4.3 spezifizierten Pfropfungsrezepturen gemessenen Nullviskositäten in Abhängigkeit vom Peroxid-Anteil aufgetragen. Man erkennt, dass die Nullviskosität η_0 dieser Pfropfpolymerisate in hohem Maße vom Peroxidanteil geprägt wird. Die Nullviskosität η_0 wächst mit dem Peroxid-Gehalt überproportional an. Für die Makromoleküle mit gleicher Molekülstruktur besteht zwischen der Nullviskosität η_0 und der massenmittleren Molmasse \overline{M}_w folgende Beziehung [59]:

$$\eta_0 = K(T) \cdot \overline{M}_w^{3,4} . \quad (4.1)$$

Bei dem beschriebenen Silanpfropfungsprozess wurden Polymerkettenradikale durch Peroxidradikale initiiert und eine geringe Menge (< 3 phr) Organosilan auf die Makromoleküle aufgefropft. Deshalb ist die Molekülstruktur nach der Pfropfungsreaktion als nahezu unverändert zu betrachten. Anhand der Beziehung (4.1) lässt sich diese Schlussfolgerung ziehen: Der Anstieg der Nullviskosität des gefropften EO-Copolymers wird primär durch eine zunehmende Molmasse verursacht. Wird ein zu hoher Peroxidanteil zuaddiert, so entstehen sehr viele Polymerkettenradikale, so dass die Wahrscheinlichkeit einer kovalenten Kopplung über C-C-Brückenbindungen zwischen den Polymerkettenradikalen größer wird. Eine derartige peroxidische An- bzw. Vorvernetzung führt beim Fadenbildungsprozess zu erheblichen Problemen.

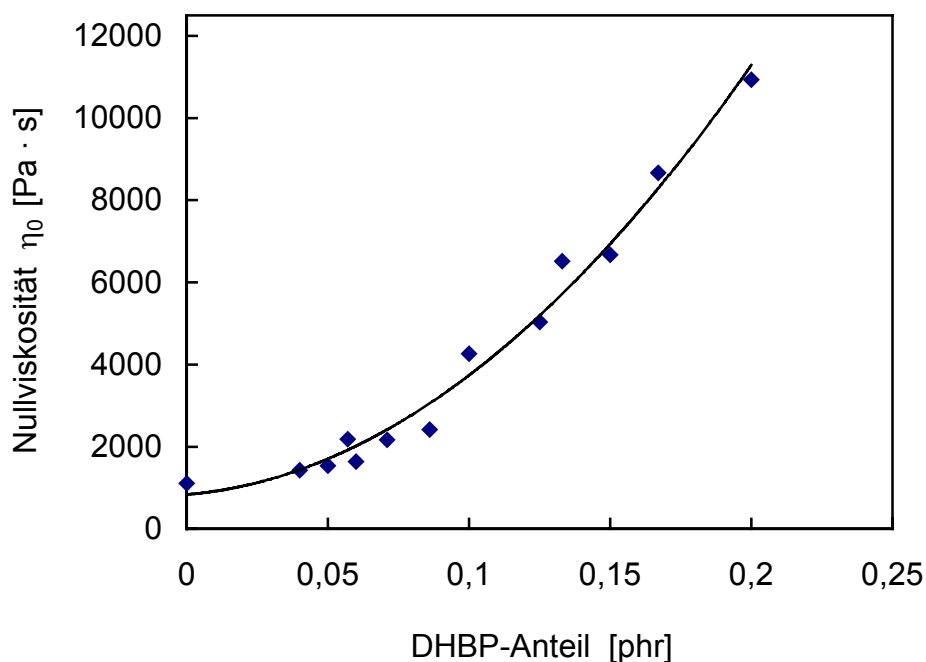


Bild 4.5: Die Nullviskosität des VTMOs-gepfropften EG 8200 in Abhängigkeit vom DHBP-Anteil

Wie Bild 4.5 belegt, wird der Nullviskositätsanstieg primär durch die Peroxidmenge (DHBP-Anteil) und kaum durch den Organosilananteil beeinflusst. Dieses für Engage 8200 ermittelte rheometrische Ergebnis wird durch GPC-Messungen in vollem Umfang bestätigt. In Bild 4.6 sind die Molmassenverteilungen des Blends EG 8200/EG 8400-50/50 ohne und mit Organosilan-Pfropfung dargestellt. Man erkennt, dass sich die Molmassenverteilung des gepfropften Blends im Vergleich zum Basisblend deutlich verändert, wobei insbesondere der Anteil sehr langkettiger Makromoleküle anwächst. Die massenmittlere Molmasse \bar{M}_w des gepfropften Blends fällt mit 78.200 g/mol deutlich größer aus als die des ungepfropften Systems, für das ein Wert von 63.050 g/mol ermittelt wurde. Dies bedeutet, dass bei dem unter den genannten Bedingungen praktizierten Pfropfungsprozess eine unerwünschte Kopplungsreaktion zwischen Polymerkettenradikalen, d.h. eine partielle Vernetzung, eintritt.

Durch eine Reduktion des Peroxidanteils lässt sich die An- bzw. Vorvernetzung zumindest reduzieren, wenn nicht gar eliminieren. Ist die Peroxidzugabemenge jedoch zu gering, so wird eine zu kleine Zahl von Wasserstoffatomen abstrahiert. Die Folge ist eine zu geringe Organosilan-Pfropfrate. Die Pfropfungsrezeptur ist deshalb in Bezug auf die Organosilan-Zugabemenge und das Organosilan/Peroxid-Verhältnis zu optimieren.

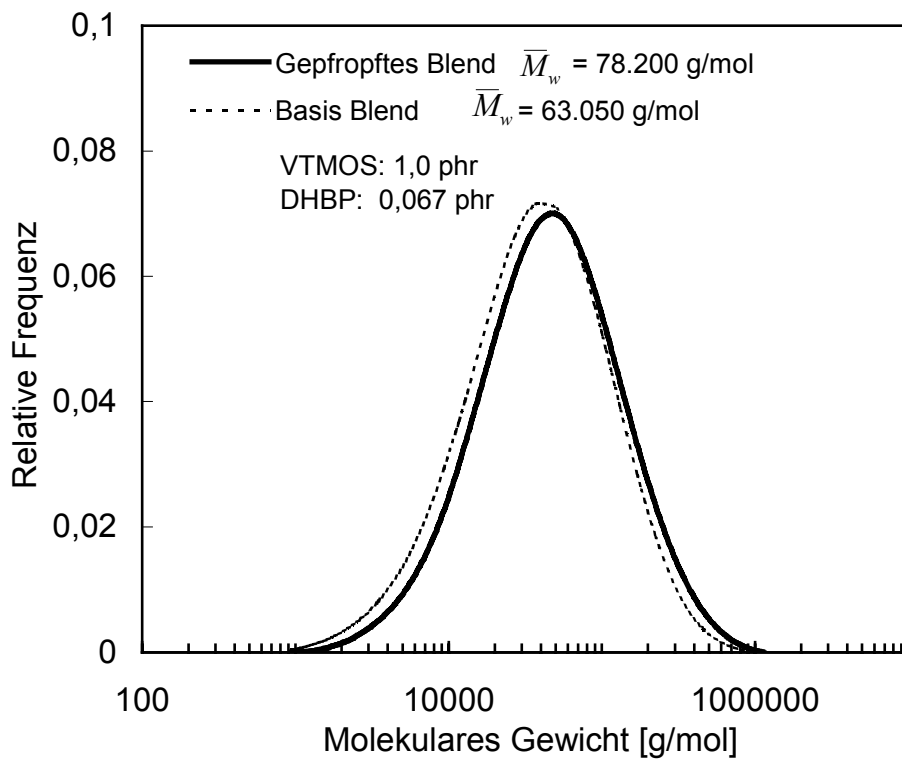


Bild 4.6: GPC-Messung: Molmassenverteilung eines gepfropften Blends und des Basisblends (EG 8200/EG 8400-50/50)

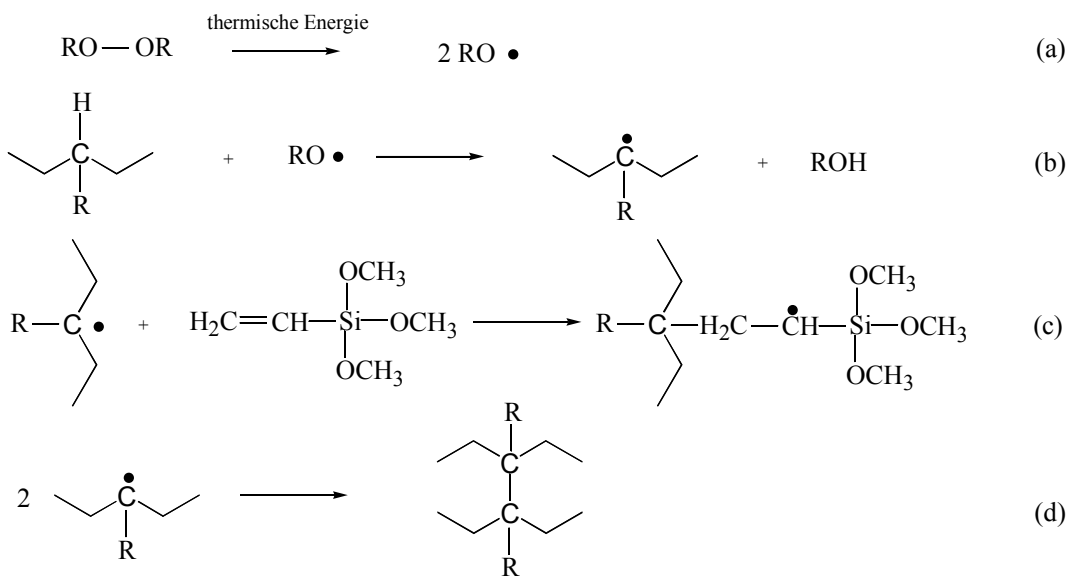


Bild 4.7: Reaktionsschritte beim Aufpfropfen von VTMOs auf Polyolefinketten

Im Zuge des Organosilanpfpfungsprozesses laufen die folgenden, im Bild 4.7 veranschaulichten chemischen Reaktionen ab (vgl. hierzu auch Abs. 3.1.2). Sie lassen sich stichwortartig wie folgt umreißen:

- Peroxidzerfall durch thermische Aktivierung (a) und Entstehung von Peroxidradikalen;
- Wasserstoffabstraktion von den EO-Copolymermolekülen (b), Generierung von Kettenradikalen;
- Absättigung der Kettenradikale durch Ankopplung der Organosilanmoleküle unter Auflösung der Vinylgruppendiffelbindungen (c);
- Partielle Vorvernetzung durch direkte C-C-Kopplung von Kettenradikalen (d).

Aus Bild 4.7 erkennt man, dass die Polymerkettenradikale sowohl mit den Organosilanmolekülen als auch mit sich selbst reagieren können. Die Reaktionsschritte (c) und (d) sind als Konkurrenzreaktionen zu betrachten. Wird eine große Zahl von Organosilanmolekülen auf die Kettenradikale aufgefropft, so nimmt die Zahl der direkten Makromolekülkopplungen drastisch ab, die Reaktion (d) wird inhibiert. Das bedeutet, dass durch eine Vergrößerung des Organosilan/Peroxid-Verhältnisses sowohl die Zahl der gefropften Organosilanmoleküle zunimmt als auch die unerwünschte Vorvernetzung bei der Pfpfungsreaktion reduziert oder verhindert wird. Diese Schlussfolgerung lässt sich durch die nachstehend beschriebenen Untersuchungen eindeutig belegen.

Trägt man die bezogene Viskosität η/η_0 gegen die Bezugsschubspannung $\eta_0 \cdot \dot{\gamma}$ in doppelt-logarithmischer Skalierung auf, so charakterisiert das frühere oder spätere Abweichen der entsprechenden Graphen von dem Viskositätsverhältnis $\eta/\eta_0 = 1$ die realisierte Molmassenverteilung. Je größer die Schubspannungen sind, bei denen die Graphen vom Wert $\eta/\eta_0 = 1$ abweichen, desto enger ist die Molmassenverteilung [69, 70]. In Bild 4.8 sind entsprechende Funktionen $\eta/\eta_0 = f(\eta_0 \cdot \dot{\gamma})$ für das Basismaterial EG 8200 sowie für einige ausgewählte Pfpfungsrezepturen mit einem konstanten VT MOS-Gehalt von 2,5 phr und VT MOS/DHBP-Verhältnissen von 50, 35, 20 und 15 aufgetragen. Aufgrund der mit wachsendem Peroxidanteil zunehmenden partiellen Vorvernetzung nimmt die Breite der Molmassenverteilung erheblich zu.

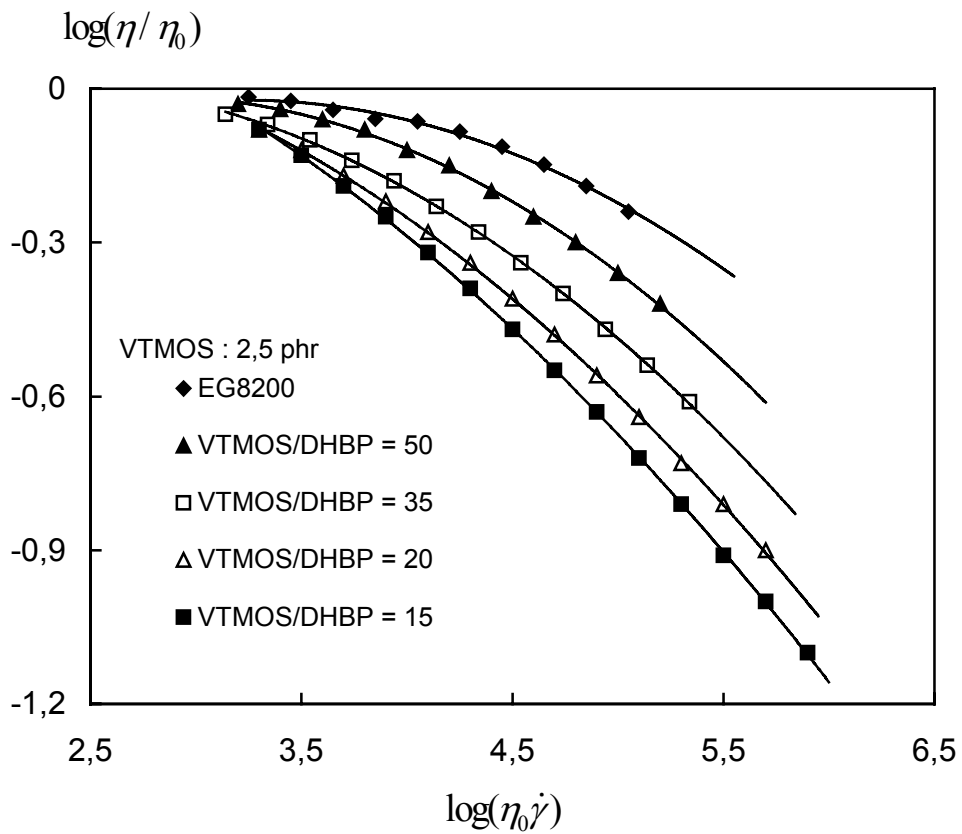


Bild 4.8: Die Funktion $\eta/\eta_0 = f(\eta_0 \cdot \dot{\gamma})$ des Grundpolymers EG 8200 sowie von unterschiedlichen Pflöpfungsrezepturen

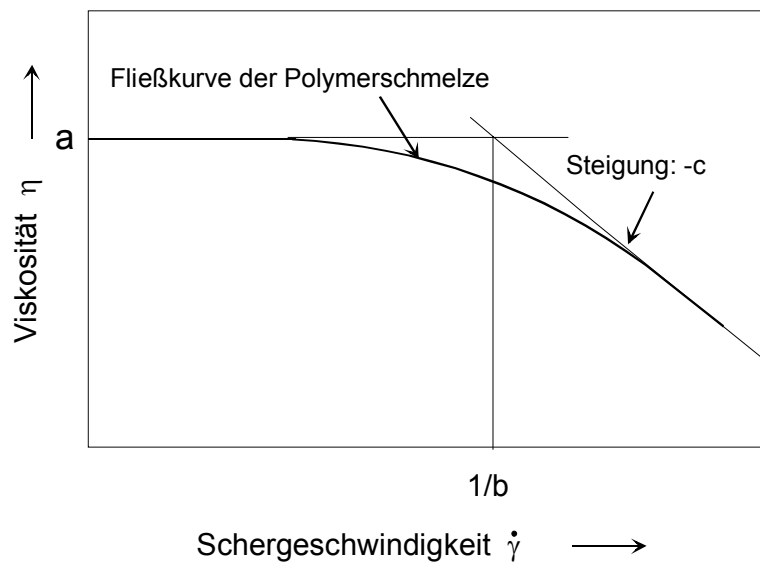


Bild 4.9: Ermittlung der Carreau-Parameter a, b und c aus einer Viskositätsfunktion [72]

Das strukturviskose Fließverhalten der Polymerschmelze kann durch den Carreau-Ansatz [71] beschrieben werden:

$$\eta = \frac{a}{(1 + b \cdot |\dot{\gamma}|)^c} \quad (4.2)$$

Die Koeffizienten a, b und c, die physikalisch korrekte, fließgesetzeinvariante Dimensionen besitzen ($a = [\text{Pa} \cdot \text{s}]$; $b = [\text{s}]$; $c = [1]$), können direkt aus der rheometrisch ermittelten Funktion $\eta(\dot{\gamma})$ gemäß Bild 4.9 bestimmt werden. Sie lassen sich mit molekularen Strukturparametern korrelieren. Der Koeffizient a ist dann mit der Nullviskosität η_0 identisch ($a = \eta_0$), wenn die rheologischen Messungen bis hin zum Nullviskositätsbereich der Viskositätskurve fortgeführt wurden. Der Koeffizient b kann als Übergang der Viskositätsfunktion von dem Nullviskositätsbereich in den strukturviskosen Fließbereich interpretiert werden.

Dieser Übergang wird erheblich von der Molmassenverteilung beeinflusst. Von dem ermittelten Koeffizient b kann man einen Anhaltswert für die Uneinheitlichkeit der Polymermolekülstruktur ableiten. Der Koeffizient c stellt ein Maß für die Strukturviskosität der Polymerschmelze dar. Er ist für hohe Schergeschwindigkeiten mit dem Fließexponenten m des Potenzansatzes nach Ostwald und de Waele korrelierbar [83].

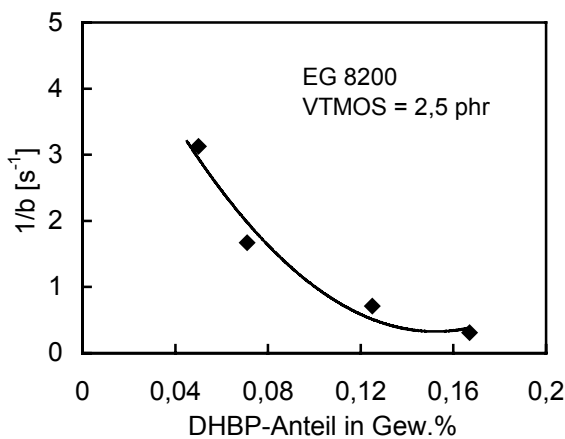


Bild 4.10: Carreau-Parameter 1/b des silangepropften EG 8200 in Abhängigkeit vom Peroxid-Anteil

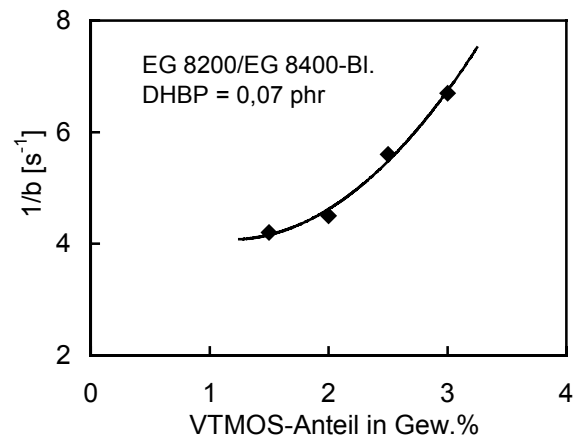


Bild 4.11: Carreau-Parameter 1/b des silangepropften EG 8200/EG 8400-Blends in Abhängigkeit vom VTMO-Anteil

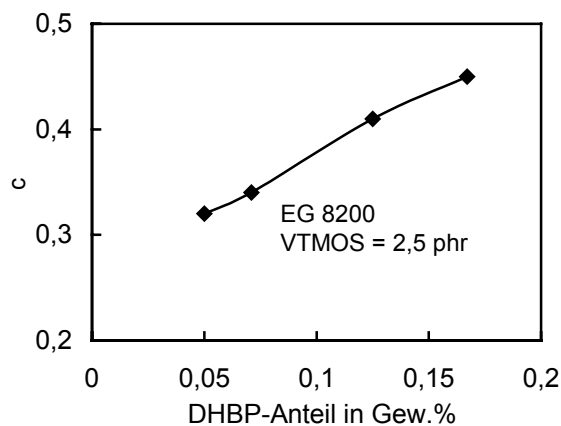


Bild 4.12: Carreau-Parameter c des silangepfropften EG 8200 in Abhängigkeit vom Peroxid-Anteil

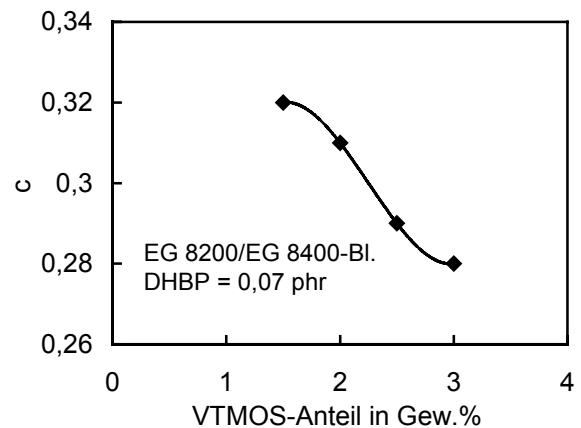


Bild 4.13: Carreau-Parameter c des silangepfropften EG 8200/EG 8400-Blends in Abhängigkeit vom VTMO-Anteil

Aus den rheometrisch ermittelten Fließkurven der mit unterschiedlichen Silanpfropfungsrezepturen gepfropften EG 8200-Schmelze wurden die Carreau-Koeffizienten b und c bestimmt. In den Bildern 4.10 bis 4.13 sind die Parameter $1/b$ und c von dem silangepfropften EG 8200 und EG 8200/EG 8400-Blend-50/50 in Abhängigkeit von Peroxid- und Organosilan-Anteil dargestellt. Für das silangepfropfte EG 8200 lässt sich der Übergangsverlauf des Fließverhaltens vom Nullviskositäts- in den strukturviskose Fließbereich mit Hilfe des Parameters $1/b$ charakterisieren. Je kleiner der Wert des Parameters $1/b$ ist, desto bereiter ist die Molmassenverteilung. Der Viskositätsverlauf der Polymerschmelze hängt unmittelbar mit der Molekülstruktur zusammen. Das strukturviskose Fließverhalten des gepfropften Polymers kann mit Hilfe des Carreau-Koeffizientes c gekennzeichnet werden. Je größer der Koeffizient c ist, desto stärker ist das strukturviskose Fließverhalten der Polymerschmelze ausgeprägt. Aus den Bildern 4.10 bis 4.13 geht es hervor, dass mit zunehmendem Peroxid-Anteil der Parameter $1/b$ abnimmt und der Koeffizient c steigt. Durch eine Erhöhung des Organosilan-Anteils wird c verkleinert und der Parameter $1/b$ erhöht. Offensichtlich kann über die Wahl des Organosilan/Peroxid-Verhältnisses die partielle Vorvernetzung unmittelbar beeinflusst werden. Diese Feststellung wird auch durch Viskositäts- und Volumenfließindexmessungen mit gepfropften Blends bestätigt.

In den Bildern 4.14 und 4.15 sind die Nullviskosität und der Volumenfließindex $MVI_{190^{\circ}C/2,16 \text{ kg}}$ von gepfropften EG 8200/EG 8400-Blends unter Zugrundelegung eines konstanten Peroxid-Anteils von 0,067 phr in Abhängigkeit vom Organosilananteil darge-

stellt. Man erkennt, dass mit steigender Organosilan-Zugabemenge die Nullviskosität der gefropften Blends deutlich abnimmt. Der Volumenfließindex MVI (Bild 4.15) wächst hingegen mit größer werdendem Organosilananteil progressiv an, was mit der Darstellung in Bild 4.14 korrespondiert. Die rheologischen Eigenschaften der gefropften Blends lassen sich demnach auch über das Organosilan/Peroxid-Verhältnis auf den Spinnprozess abstimmen. Ein Überdosieren von Organosilan bewirkt jedoch, dass ein Teil der Organosilan-Moleküle lediglich physikalisch untergemischt im EO-Blend vorliegt. Diese Silanmoleküle müssen extrahiert werden, was letztlich die Wirtschaftlichkeit des Prozesses schmälert. Deshalb lohnt sich eine genauere Bestimmung der optimalen Organosilan-Zugabemenge und des zugehörigen adäquaten Organosilan/Peroxid-Verhältnisses.

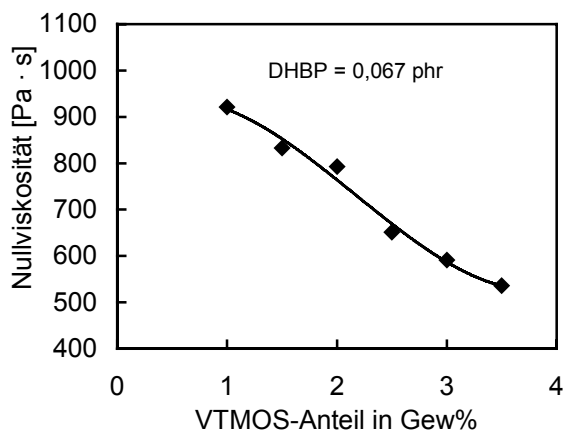


Bild 4.14: Nullviskosität η_0 gefropfter EG 8200/EG 8400-Blends in Abhängigkeit vom Organosilananteil

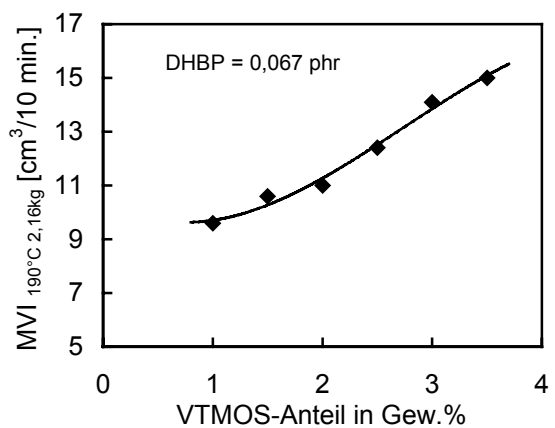


Bild 4.15: Volumenfließindex $MVI_{190^\circ\text{C}/2,16\text{kg}}$ gefropfter EG 8200/EG 8400-Blends in Abhängigkeit vom Organosilananteil

4.3 Beurteilung des Verstreckverhaltens der gefropften EO-Copolymere mittels Rheotensversuch

Das Verstreckverhalten von Polymerschmelzen lässt sich in der Praxis auch durch den von Meissner (1971) entwickelten Rheotens-Versuch beurteilen [73 - 76]. Die Spinnbarkeit der Polymerschmelzen ist von deren Verstreckverhalten beeinflusst. Bei diesem Test wird die Abzugskraft F eines extrudierten Stranges als Funktion der Abzugsgeschwindigkeit v gemessen. Im Rahmen unserer Untersuchungen wurde der Rheotens-Versuch mit einem konstanten Extrusionsdruck p durchgeführt. Durch Darstellung der temperaturinvarianten Rheotens-Masterkurven [77] kann man unmittelbar das Dehnverhalten unterschiedlicher

Polymerschmelzen unter uniaxialer Dehnbeanspruchung quantitativ miteinander vergleichen.

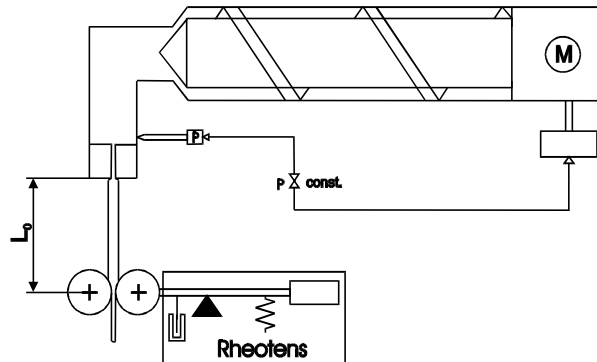


Bild 4.16: Versuchsaufbau für Rheotens-Messungen

Aufbau und Durchführung des Rheotens-Versuchs lassen sich wie folgt beschreiben: Ein Einschneckenextruder ($D = 25 \text{ mm}$, $L/D = 25$), bestückt mit einem 90° -Umlenkkopf fand als Schmelzgenerator Verwendung. Vor der Extrusionsdüse ($d_0 = 2 \text{ mm}$, $L/d_0 = 15$, Einlaufwinkel 50°) wurde der Druck gemessen. Bei druck geregelter Fahrweise erfolgte eine Extruderdrehzahlregelung derart, dass am Düseninlauf stets ein konstanter Massedruck vorlag (vgl. Bild 4.16). Die Abzugslänge L_0 (Reckstrecke) wurde konstant belassen und betrug 100 mm . Die Masseaustrittsgeschwindigkeit v_0 bestimmt sich zu $\bar{v}_0 = \dot{V} / A = 4\dot{V} / \pi \cdot d_0^2$, wobei $20 \leq v_0 \leq 100 \text{ mm/s}$ den üblichen Fahrbereich abdeckt. Ferner wird angenommen dass die Abkühlung des extrudierten Fadens gering ist, d.h. die uniaxiale Verstreckung des Filaments findet unter quasi-isothermen Bedingungen statt. Die gemessene Abzugskraft F hängt generell von den Polymereigenschaften, von Einlauf-, Düsen- und Reckstrecken-Bemessung sowie von den Prozessbedingungen ab, zu denen die Massetemperatur T , der Durchsatz \dot{V} , der Extrusionsdruck p und die Fadenabzugsgeschwindigkeit v zählen:

$$F = F(\text{Polymer, Geometrie, Prozessbedingungen}).$$

Für quasi-isothermes Schmelzspinnen bei fester Geometrie sowie konstantem Extrusionsdruck p erwartet man für thermorheologisch einfache Polymere eine temperaturinvariante Masterkurve der Form [77]

$$F = F(De_j(p), V).$$

Darin bedeuten:

De_j : Deborah-Zahl als Verhältnis einer charakteristischen Materialzeit t_j (z. B. Relaxationszeit) zu einer charakteristischen Prozesszeit t_{pz}

V : Verstreckrate des Polymerschmelzestranges ($V = \frac{v}{v_0}$).

Zunächst wurden die temperaturinvarianten Masterkurven von EG8200, EG8400 und einer 50:50-Mischung dieser Medien unter Vorgabe von $p = 90$ bar gemessen. In Bild 4.17 sind die gemessenen Abzugskräfte F als Funktion der Verstreckrate V dargestellt. Die Abzugskraft steigt zuerst linear mit der Verstreckrate an, um dann im Zuge der weiteren Verstreckung ein nahezu konstantes Abzugskraftniveau zu erreichen. Die beobachteten Oszillationen der Abzugskraft bei großen Verstreckraten sind auf das bekannte Phänomen der sogenannten "Draw-Resonance" zurückzuführen. Wie Bild 4.17 zeigt, weisen die drei Materialien eine nahezu identische Verstreckbarkeit auf. Das bedeutet, dass trotz größerer Polydispersität durch den Blendprozess das Verstreckverhalten des Engage-Blends im Vergleich zum reinen Engage kaum verändert ist. Die Verstreckbarkeit des EG 8200-Types wird demnach durch ein Abmischen mit EG 8400 nicht negativ beeinflusst. Diese Feststellung wurde auch im Rahmen von Schmelzspinnversuchen am IPF Dresden belegt.

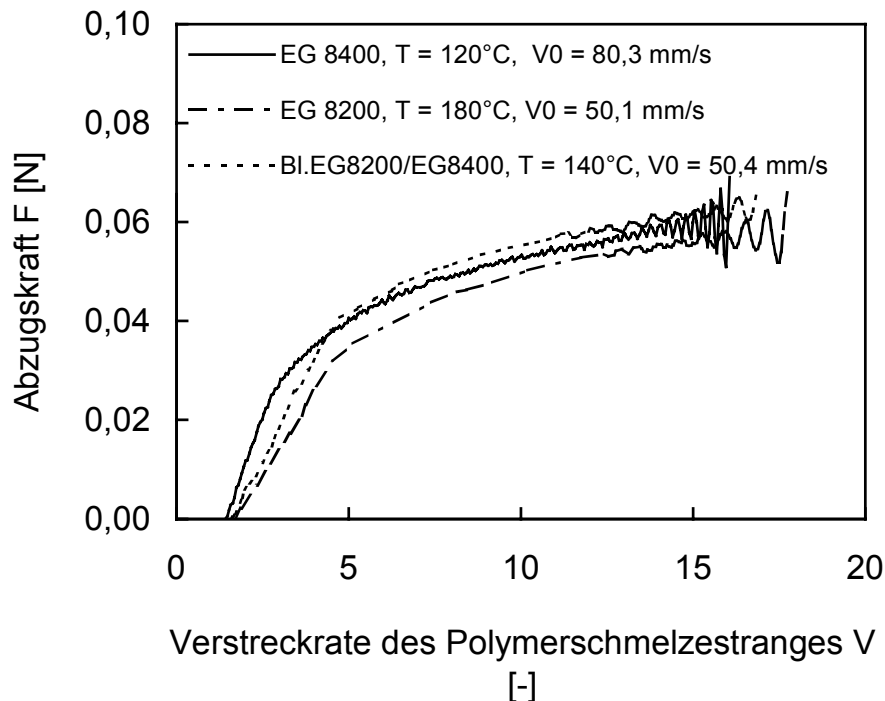


Bild 4.17: Rheotens-Masterkurven von EG 8200, EG 8400 und deren 50:50-Blend bei einem konstanten Extrusionsdruck von $p = 90$ bar.

Um die Verstreckbarkeit des mit der optimierten Rezeptur (VTMOS = 2 phr, VTMOS/DHBP = 50) gefropften Blends EG 8200/EG 8400-50/50 mit der des ungefropften Blends zu vergleichen, wurden Rheotens-Masterkurven von den beiden Materialien bei einem konstanten Extrusionsdruck von $p = 90$ bar aufgenommen. Aus Bild 4.18 ist ersichtlich, dass das gefropfte Blend EG 8200/EG 8400-50/50 gegenüber dem ungefropften die höhere Schmelzfestigkeit aufweist. Die beiden Materialien besitzen trotzdem eine gleich gute Verstreckbarkeit.

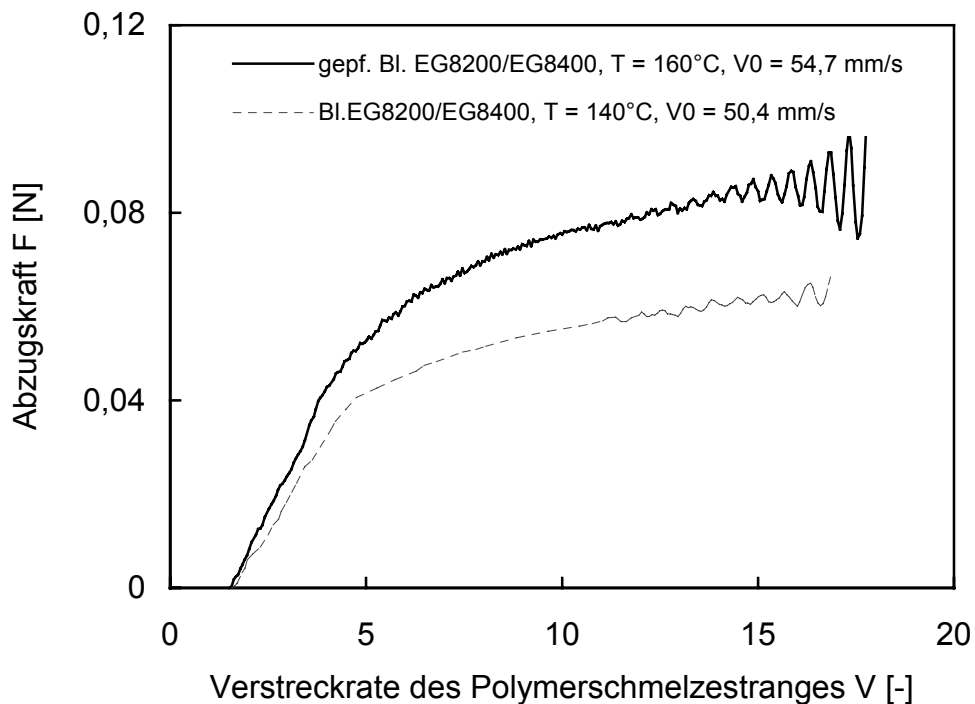


Bild 4.18: Rheotens-Masterkurven von gefropftem und ungefropftem Blend EG 8200-/EG 8400-50/50 bei einem konstanten Extrusionsdruck von $p = 90$ bar.

4.4 Einfluss des Organosilan/Peroxid-Verhältnisses auf Gelgehalt und Vernetzungsdichte

Wie gezeigt, lassen sich über die Organosilanzugabemenge und das Organosilan/Peroxid-Verhältnis die rheologischen Eigenschaften der Blends sensitiv abstimmen. Dabei erhebt sich aber die Frage, wie sich bei einer Variation dieser Formulierungsparameter der Gelgehalt und die Vernetzungsdichte des resultierenden Elastomers ändern.

In Bild 4.19 ist der Gelgehalt des vernetzten Blends EG 8200/EG 8400-50/50 als Funktion des Organosilananteils aufgetragen. Man erkennt, dass der Gelgehalt mit Zunahme des Organosilananteils stark anwächst. Wird der Organosilananteil $> 2,5$ phr gewählt, so ändert sich der Gelgehalt kaum noch. In Bild 4.20 ist korrespondierend die Vernetzungsdichte als Funktion des Organosilananteils aufgetragen. Die Vernetzungsdichte steigt mit wachsendem Organosilananteil lediglich degressiv an. Wird der Organosilananteil > 3 phr, so zeigt sich kaum noch eine Änderung der Vernetzungsdichte. Dies bedeutet, dass bei einem kleinen Organosilan/Peroxid-Verhältnis und bei einem niedrigen Organosilananteil nur wenige Organosilanmoleküle auf die Copolymerketten aufgepfropft werden. Parallel dazu ergibt sich eine nennenswerte, durch die Kopplungsreaktion zwischen Polymerkettenradikalen ausgelöste Vorvernetzung. Damit stellt sich im vernetzten Polymer ein geringer Gelgehalt und eine geringe Vernetzungsdichte ein. Gleichzeitig weisen derartige Formulierungen, durch die Anvernetzung bedingt, hohe Nullviskositäts- und kleine MVI-Werte auf (vgl. die Bilder 4.17 und 4.18). Werden andererseits das Organosilan/Peroxid-Verhältnis bzw. der Organosilananteil so groß gewählt, dass die Anzahl der resultierenden Kettenradikale im Verhältnis zu den zuaddierten Silanmolekülen gering ausfällt, so können nicht alle eingebrachten VTMO-S-Moleküle aufgepfropft werden. Ein Teil des Organosilans liegt dann nur physikalisch untergemischt im System vor. Deshalb hat eine Silanüberdosierung keinen Einfluss mehr auf den erzielten Gelgehalt und die sich einstellende Vernetzungsdichte.

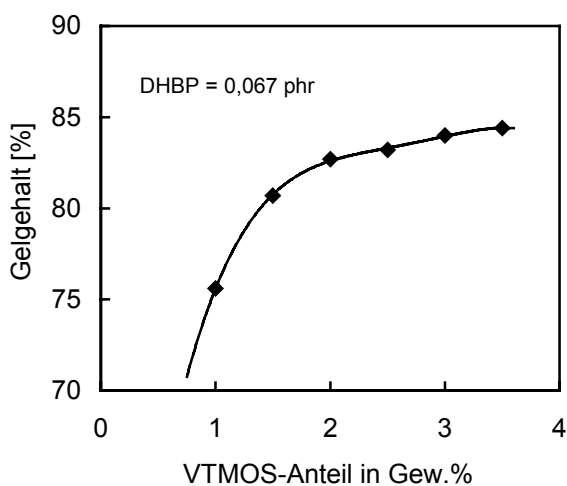


Bild 4.19: Gelgehalte der vernetzten Blends EG 8200/EG 8400-50/50 in Abhängigkeit vom VTMO-S-Anteil

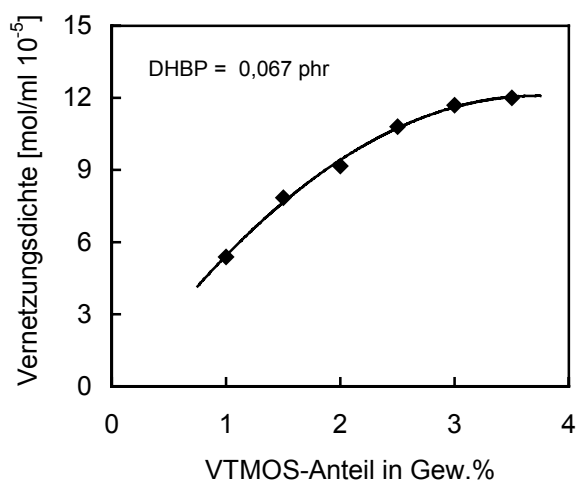


Bild 4.20: Vernetzungsdichte der vernetzten Blends EG 8200/EG 8400-50/50 in Abhängigkeit vom VTMO-S-Anteil

4.5 Mechanische Eigenschaften

4.5.1 Mechanische Eigenschaften der eingesetzten Basismaterialien

Wie bereits vorstehend erläutert, muss in einem ersten Schritt die Materialelektierung für den Schmelzspinnprozess zunächst unter den Aspekten der Spinnbarkeit und Fadenbildung sowie der Elastizität vorgenommen werden. In einem Folgeschritt sind die mechanischen Eigenschaften der Basismaterialien wie z. B. die Reißfestigkeit und die Reißdehnung zu beleuchten. Dabei muss berücksichtigt werden, dass Wechselwirkungen zwischen den beiden Zielsetzungen existieren. Vor diesem Hintergrund wurden in einem separaten Untersuchungsschritt die mechanischen Eigenschaften der generierten EO-Copolymerblends ermittelt und beurteilt.

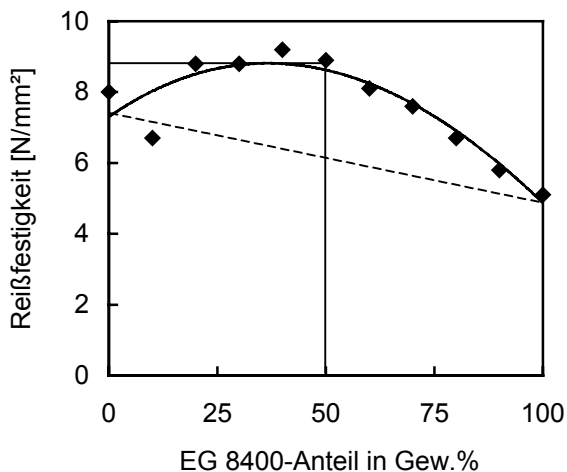


Bild 4.21: Reißfestigkeit in Abhängigkeit vom EG 8400-Anteil im Blend

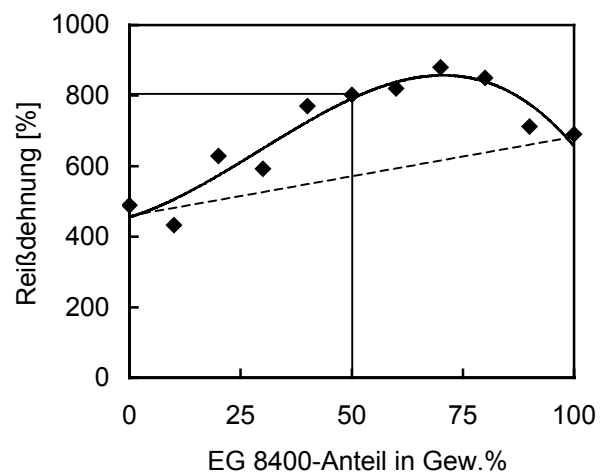


Bild 4.22: Reißdehnung in Abhängigkeit vom EG 8400-Anteil im Blend

Wie die Bilder 4.21 und 4.22 erkennen lassen, beeinflusst das realisierte Mischungsverhältnis von EG 8200 zu EG 8400 die mechanischen Eigenschaften der resultierenden Blends in erheblichem Maße. Die erreichbare Reißfestigkeit σ_R und Reißdehnung ε_R können über die Einstellung des Mischungsverhältnisses optimiert werden. Bei einem Mischungsverhältnis der Basiskomponenten von etwa 50:50 erreichen σ_R und ε_R attraktive Kompromisswerte. Die für derartige Mischungen gemessenen rheologischen Kenndaten ergeben sich zu $MVI_{190^\circ C/2,16kg} = 17 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ und $\eta_{s,0/210^\circ} = 432 \text{ Pa.s}$. Derartige Blends eignen sich aus rheologischer Sicht durchaus für die Organosilanpfropfung im Zuge eines

Schmelzspinnprozesses. Anzumerken bleibt, dass die σ_R - und ϵ_R -Werte für 50:50-Abmischungen deutlich über der Verbindungsgeraden zwischen den Kennwerten der Reinstoffe liegen, d.h. derartige Blends weisen jeweils höhere σ_R - und ϵ_R -Werte auf als die einzelnen Basispolymere.

4.5.2 Einfluss der Vernetzungsdichte auf die mechanischen Eigenschaften

In Bild 4.23 ist die Zugspannung des vernetzten Blends EG 8200/EG 8400-50/50 bei 100% Dehnung nach DIN 53504 in Abhängigkeit von der Vernetzungsdichte aufgetragen. Die Zugspannung steigt mit zunehmender Vernetzungsdichte nichtlinear an, was bedeutet, dass die Rückstellkraft nach momentaner Verformung des vernetzten Blends durch eine Erhöhung der Vernetzungsdichte angehoben werden kann. Je größer die relative Molmasse M_c zwischen den kovalenten Knotenpunkten bzw. je schwächer die Vernetzung ausgeprägt ist, desto geringer ist die elastische Rückstellkraft nach längerer Belastungszeit [78].

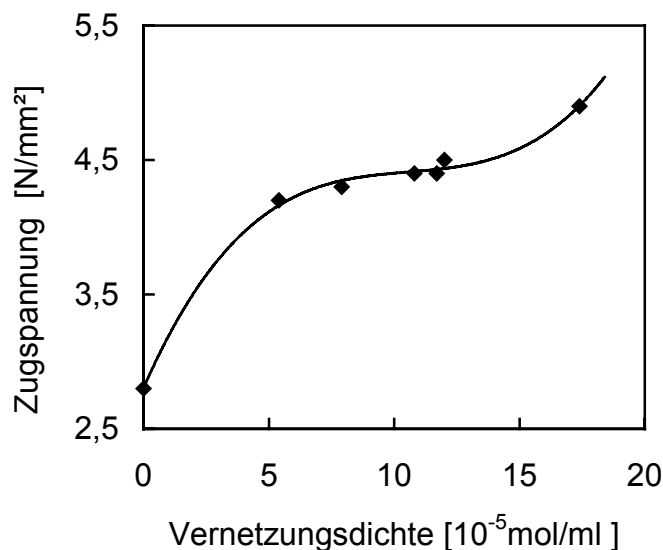


Bild 4.23: Zugspannung des vernetzten Blends EG 8200/EG 8400-50/50 bei 100% Dehnung in Abhängigkeit von der Vernetzungsdichte

In den Bildern 4.24 und 4.25 sind die Reißfestigkeit und die Reißdehnung der vernetzten Blends als Funktion der Vernetzungsdichte dargestellt. Man erkennt, dass die Reißfestigkeit des vernetzten Blends mit Zunahme der Vernetzungsdichte zunächst ansteigt. Wird eine Vernetzungsdichte von 2×10^{-5} mol/ml überschritten, so fällt die Reißfestigkeit wieder ab. Oberhalb einer Vernetzungsdichte von 10×10^{-5} mol/ml zeigt sich ein Steilabfall der Reißfestigkeit. Die Reißdehnung des vernetzten Blends sinkt mit Zunahme der Vernet-

zungsdichte ab. Die Wärmeformbeständigkeit des vernetzten EO-Copolymers wird hingegen durch die Erhöhung der Vernetzungsdichte effektiv verbessert. Um aber die mechanischen Stoffkennwerte σ_R und ϵ_R der modifizierten Elastomerväden nicht zu stark herabzusetzen, sollte die anvisierte Vernetzungsdichte den Wert von 10×10^{-5} mol/ml nicht überschreiten.

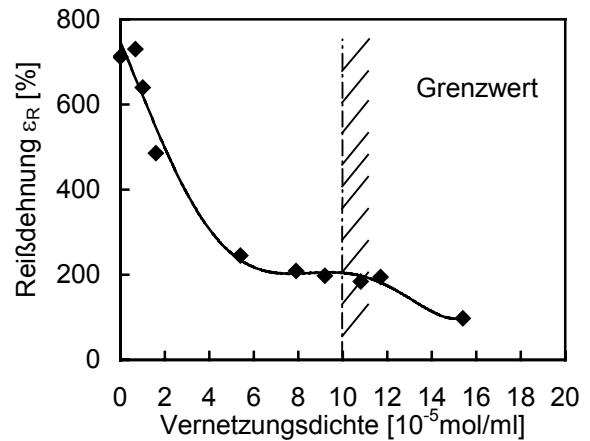
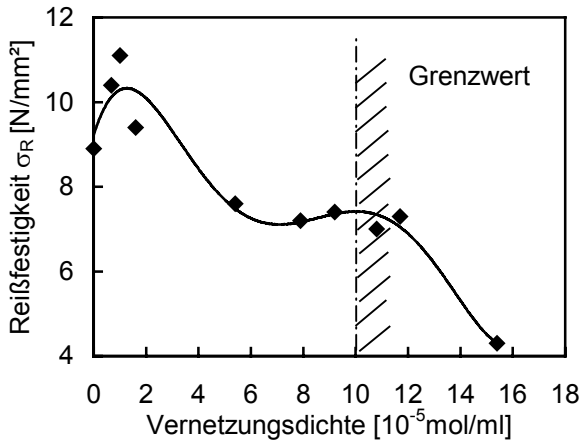


Bild 4.24: Reißfestigkeit des vernetzten Blends EG 8200/EG 8400-50/50 in Abhängigkeit von der Vernetzungsdichte

Bild 4.25: Reißdehnung des vernetzten Blends EG 8200/EG 8400-50/50 in Abhängigkeit von Vernetzungsdichte

4.6 Einfluss der Vernetzungsdichte auf die Wärmeformbeständigkeit

Um die vernetzungsbedingten Verbesserungen der Temperaturformbeständigkeit zu ermitteln, wurden Messungen des Schub-Speichermoduls (G_s') der vernetzten und unernetzten EO-Copolymerblends in Abhängigkeit von der Temperatur mittels einem Rotationsrheometer (Rheometric Mechanical Spektrometer RMS 800) durchgeführt. Diese Torsions-schwingversuche erfolgten nach DIN 53445.

Es zeigte sich, dass der Schub-Speichermodul G_s' , der ein Maß für die elastischen Eigenschaften eines Werkstoffes darstellt und der näherungsweise mit dem in freier Schwingung ermittelten Schubmodul G' gleichgesetzt werden kann, durch den Aufbau eines dreidimensionalen, makromolekularen Raumnetzwerks beeinflusst wird. Während das Basismaterial bei Überschreiten des Kristallitschmelzbereiches in einen schmelzflüssigen Zustand übergeht, zeigen die vernetzten Proben mit höheren Vernetzungsdichten oberhalb der Kristallitschmelztemperatur T_s ein gummielastisches Werkstoffverhalten. Dabei bleibt der Schubspeichermodul G_s' bis zur Messgrenze von 200°C annähernd konstant. Hingegen zeigt die

Probe mit niedriger Vernetzungsdichte eine ausgeprägte Absenkung des G_s' -Plateauwertes. Bei Temperaturen $T < T_m$ sind die Speichermoduln von allen Proben nahezu identisch. Der Grund liegt darin, dass das unvernetzte EO-Copolymerblend einen etwas höheren Kristallinitätsgrad besitzt (vgl. 3.4.5). Die Makromoleküle in der amorphen Phase werden durch die kristallisierenden Segmente reversibel d.h. physikalisch vernetzt [79]. Dadurch zeigt das unvernetzte Material für $T < T_m$ eine nahezu gleich gute Elastizität wie die vernetzten Blends. Bei einer Temperatur $T > 60^\circ\text{C}$ weist dann das vernetzte Material mit seinen kovalenten Verknüpfungspunkten und mit seiner größeren Vernetzungsdichte einen höheren Schub-Speichermodul G_s' und die damit verbundene bessere Wärmformbeständigkeit auf.

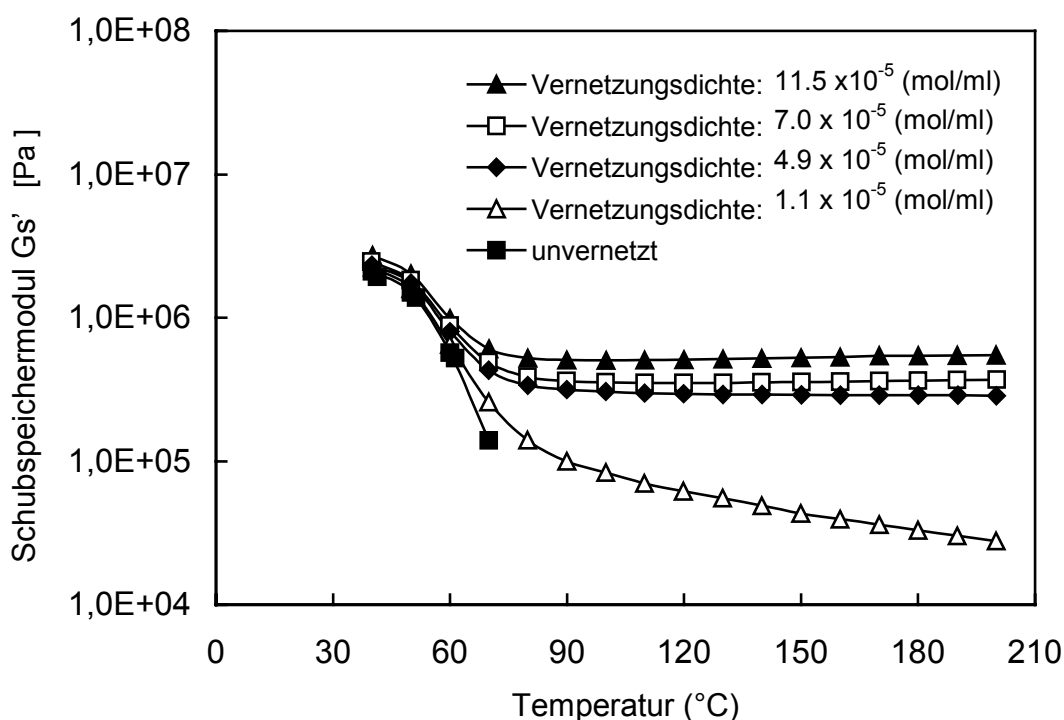


Bild 4.26: Vernetzungsbedingte Veränderungen des Schub-Speichermoduls als Funktion der Temperatur für das Blend EG8200/EG8400-50/50.

4.7 Einfluss monomeren Styrols als ternäre Komponente auf die Spinnbarkeit und die Blendeigenschaften

Um die Spinnbarkeit und die mechanischen Eigenschaften der EO-Copolymerblends weiter zu verbessern, wurde als ternäre Komponente eine geringe Menge monomeren Styrols versuchsweise in die Rezepturoptimierung einbezogen. Als Kettenradikalstabilisator wurde

monomeres Styrol bereits mehrfach bei der Organosilanpfropfung von Polypropylen und bei der Pfropfung von Maleinsäureanhydrid (MAH) und Glycidyl Methacrylate (GMA) auf die Ketten von Polypropylen erfolgreich eingesetzt [32, 80 - 82]. Fritz et al. [32] untersuchten Styrol als Kettenradikalstabilisator bei der radikalinitiierten Silanpfropfung von PP. Sie wiesen nach, dass bei der Zugabe minimaler Mengen monomeren Styrols der Abbau von PP (\rightarrow β -Scission) im Pfropfungsprozess durch die Anlagerung des Styrols an die bei der Kettenaktivierung entstandenen Kettenradikalstellen deutlich verringert werden kann. Wenn die Anzahl der Styrolmonomerbausteine jedoch zu groß ist, kann das Styrol aufgrund seiner relativ hohen Reaktivität direkt mit den Peroxidradikalen reagieren. Durch diese Nebenreaktion werden die Radikalspender zum Teil verbraucht. Fritz et al. [80] demonstrierten auch, dass bei der radikalinitiierten Pfropfung von MAH auf die PP-Ketten das Styrol als Elektronendonator zuerst mit dem MAH Charge-Transfer-Complexe (CTC) zu bilden vermag, wodurch die Initiatorwirkung des Peroxids verstärkt wird. Durch Zugabe von Styrol lässt sich demnach die MAH-Pfropfrate deutlich erhöht. Hu et al. [81, 82] versuchten, durch Zugabe von Styrol die GMA-Pfropfungsrate bei der radikalischen Pfropfungsreaktion zu erhöhen. Das Styrol sollte dabei zuerst mit den tertiären Polymerkettenradikalen reagieren, ehe anschließend das GMA mit den entstehenden Styrolradikalen eine kovalent Bindung eingeht.

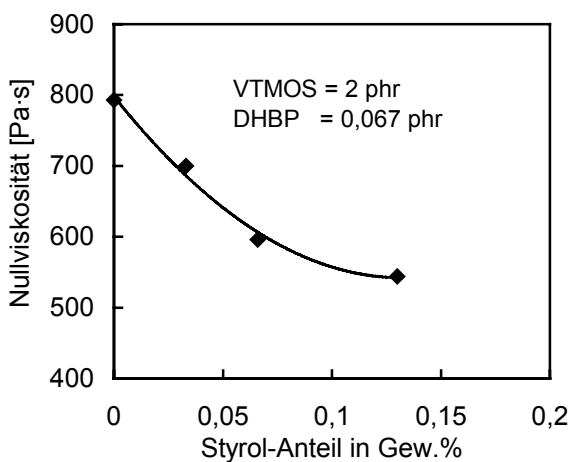


Bild 4.27: Einfluss des Styrolanteils auf die Nullviskosität gepfropfter EO-Copolymerblends (EG 8200/-EG 8400-50/50)

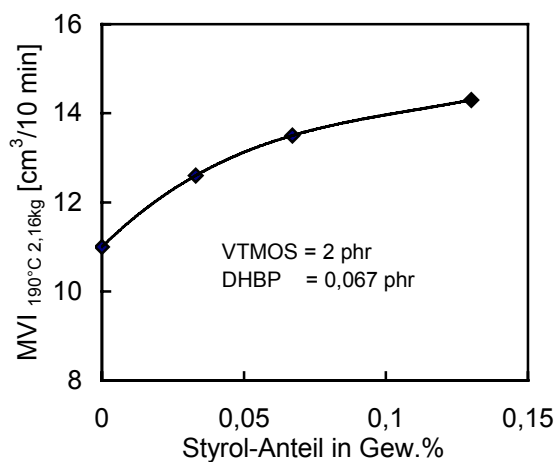


Bild 4.28: Einfluss des Styrolanteils auf den MVI-Wert gepfropfter EO-Copolymerblends (EG 8200/-EG 8400-50/50)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb auch der Einfluss einer Styrolzugabe auf die Eigenschaften von silangepfropften und silanvernetzten EO-Copolymeren untersucht. Bild

4.27 zeigt die Auswirkung der zuaddierten Styrolmenge auf die Nullviskosität der gepfropften EO-Copolymerblends. Durch Zugabe dieses Monomerbausteins wird die Viskosität der entstehenden Pfropfpolymerisate im Vergleich zum styrolfrei gepfropften EO-Copolymerblend deutlich abgesenkt. Dieses Ergebnis korrespondiert auch mit den MVI-Messwerten, die in Bild 4.28 dargestellt sind. Dies bedeutet, dass durch die Zugabe einer geringen Menge Styrols bei der Organosilanpfropfungsreaktion die rheologischen Eigenschaften des funktionalisierten EO-Copolymerblends für das Schmelzspinnen geeigneter erscheinen.

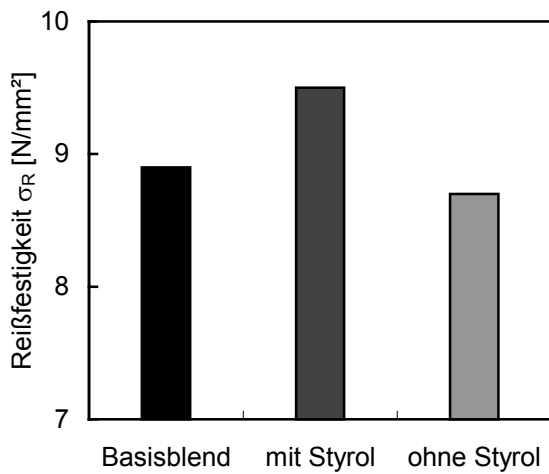


Bild 4.29: Reißfestigkeit unterschiedlich gepfropfter EO-Copolymere

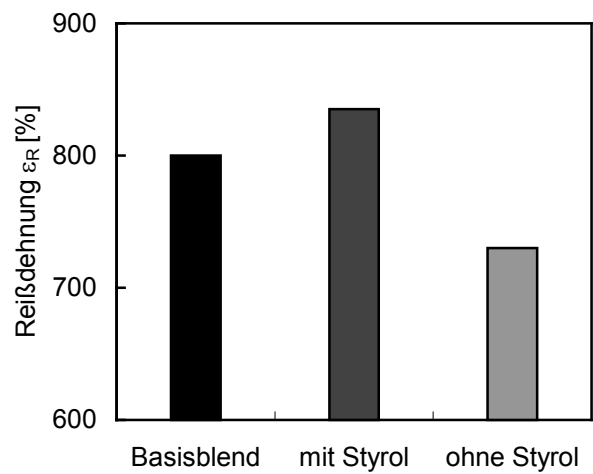


Bild 4.30: Reißdehnung unterschiedlich gepfropfter EO-Copolymere

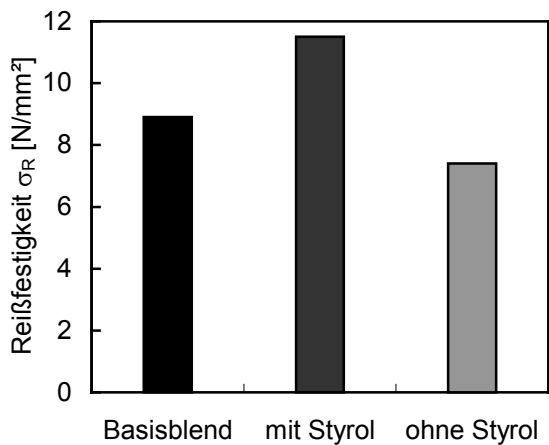


Bild 4.31: Vergleich der Reißfestigkeit unterschiedlich vernetzter EO-Copolymerblends

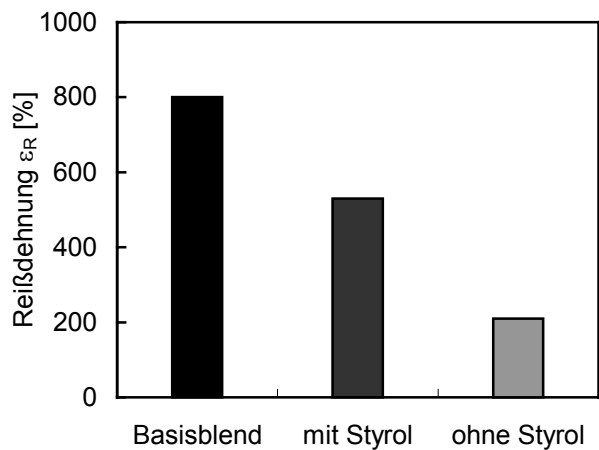


Bild 4.32: Vergleich der Reißdehnung unterschiedlich vernetzter EO-Copolymerblends

Um die mechanischen Eigenschaften der EO-Copolymerblends weiter zu verbessern, wurden Pfropfstudien unter Einbeziehung von Styrol als ternäre Komponente durchgeführt. Bild 4.29 zeigt die Reißfestigkeit von drei verschiedenen EO-Copolymerblends. Das Basisblend ist ungepfropft, während die beiden anderen Blends mit und ohne Styrol VTMOs-gepfropft wurden. Interessanterweise zeigt das mit Styrol als ternäre Komponente gepfropfte Material die höchste Festigkeit. Bild 4.30 zeigt ergänzend hierzu, dass das mit Styrol gepfropfte Blend auch die höchste Reißdehnung aufweist.

Durch die Zugabe des monomeren Styrols wird nicht nur die Reißfestigkeit σ_R der gepfropften, sondern auch die der vernetzten Blends im Vergleich zum Basismaterial erhöht (VTMOS: 2 phr, DHBP: 0,067 phr und Styrol: 0,067 phr). Die Reißdehnung ϵ_R des mit Styrol vernetzten Blends ist zwar kleiner als die des Basismaterials, jedoch noch deutlich höher als die des ohne Styrol vernetzten Blends (vgl. Bilder 4.31 und 4.32). Offenbar kann durch die Einbindung des monomeren Styrols eine Festigkeitssteigerung bei den vernetzten Strukturen erreicht werden.

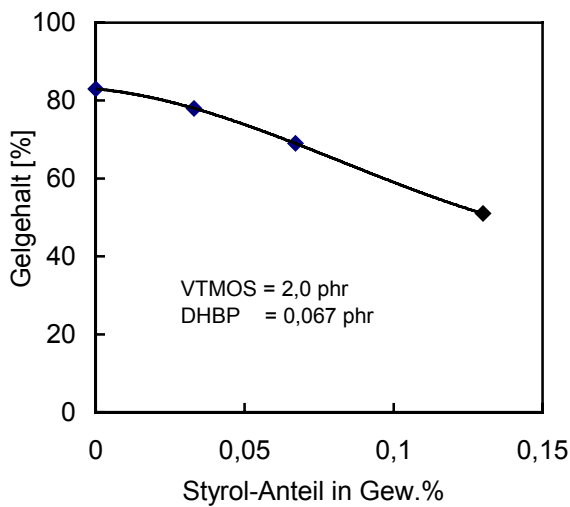


Bild 4.33: Einfluss des Styrolanteils auf den erzielten Gelgehalt der vernetzten Blends

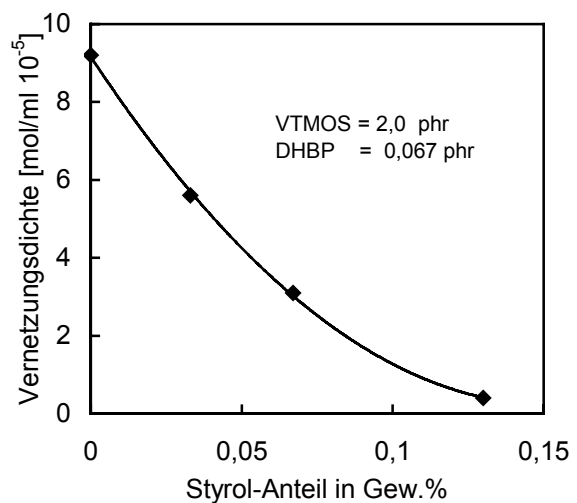


Bild 4.34: Einfluss des Styrolanteils auf die erzielte Vernetzungsdichte der vernetzten Blends

Aus den Bildern 4.33 und 4.34 geht vor, dass sowohl der Gelgehalt als auch die Vernetzungsdichte mit wachsendem Styrolanteil deutlich abfallen. Insbesondere die Vernetzungsdichte fällt um rund eine Zehnerpotenz ab. Als Ursache dafür kann gesehen werden, dass das Styrol im Zuge von Nebenreaktionen entweder mit Peroxidradikalen oder mit Organosilanmolekülen reagiert. Beide Vorgänge sind Ursache dafür, dass weniger Organo-

silanmoleküle auf die EO-Copolymerketten aufgepfropft werden. Deshalb sollte der Styrolanteil gering ($< 0,07$ phr) bleiben. Ein Molverhältnis von DHBP/Styrol ≈ 1 hat sich bewährt.

Kapitel 5

Generierung von EO-Copolymer/PBT- und EO-Copolymer/-PEE-Blends

5.1 Zielsetzung

Durch die Organosilanvernetzung lassen sich die Wärmeformbeständigkeit und Elastizität von EO-Copolymeren sowie daraus hergestellten Elastomerfasern [84, 85] verbessern. Für manche Anwendungsfälle haben die organosilanvernetzten EO-Copolymere jedoch auch spezifische Nachteile. Hierzu können zählen:

- Relativ große Schrumpfwerte,
- eine hohe Öl-Quellung sowie
- niedrige Reißfestigkeiten.

Eine weitere Teilaufgabe bestand deshalb darin, die Ethylen/Octen-Copolymer-Elastomere mittels reaktivem Compoundieren unter Einbeziehung einer polymeren Zweitkomponente und/oder eines aktiven, d.h. konvalent koppelbaren, feinstdispersen Füllstoffs derart zu modifizieren, dass das EO-Copolymer die Matrix und die Zweitkomponente die kugeldisperse Phase bildet. Dadurch werden die Eigenschaften der vernetzbaren Elastomere bzw. der daraus hergestellten Produkte aufgrund komponentenspezifischer Werkstoffeigenschaften verbessert. Im Vergleich zu den vorstehend beschriebenen, vernetzten EO-Copolymer-Elastomeren sollen die modifizierten (geblendeten und/oder gefüllten) Elastomertypen folgende Vorteile aufweisen [86]:

- Höhere Einsatztemperaturen,
- verbesserte mechanische Eigenschaften,
- eine geringere Ölquellung, sowie
- reduzierte Schrumpfwerte.

Im Vergleich zu EO-Copolymeren weisen Polyester, z. B. Polybutylterephthalat (PBT), Polyethylterephthalat (PET) und Polyesterelastomere (PEE) deutlich verbesserte mechanische Eigenschaften sowie eine hohe Wärmformbeständigkeit auf. Als sekundäre Blendkomponenten werden deshalb verschiedene Polyester-Polymere in Betracht gezogen. Die Polarität des EO-Copolymers ist deutlich niedriger als die der Polyester. Aufgrund der geringeren Polarität des PBTs und PEEs im Vergleich zum PET ist die Kompatibilität zwischen PBT oder PEE und dem EO-Copolymer besser als jene zwischen PET und EO-Copolymer. Die mittels Schmelzspinnen zu verarbeitenden Blends sollen aus silanvernetzbaaren EO-Copolymeren, welche die kontinuierliche Phase bilden, und aus einer sekundären Blendkomponente (PBT oder PEE) generiert werden. Die Compoundierung der Blendkomponenten wird mittels eines gleichsinnig drehenden Zweischneckenextruders mit und ohne Zugabe eines Haftvermittlers praktiziert. Ein anderer Innovationsschritt zur Modifikation der silanvernetzbaaren EO-Copolymere und den daraus hergestellten Elastomerfasern besteht in der Zugabe eines aktiven, nanoskaligen Füllstoffs. Bevorzugt zum Einsatz kommt hier pyrogene Kieselsäure (Aerosil®). Diese Konzeptvariante wird in Kapitel 6 detailliert beschrieben.

In den letzten Jahren haben sich zahlreiche Autoren mit dem reaktiven Compoundieren von Polyester/Polyolefin-Blends auseinandergesetzt [87 – 94]. In den US-Patenten [87 – 89] wird offenbart, dass ein durch reaktives Compoundieren mit EPDM modifiziertes Polybutylterephthalat (PBT) eine hohe Schlagzähigkeit aufweist. Die Verträglichkeit zwischen der Polyester- und Polyolefinphase lässt sich durch die Zugabe eines Haftvermittlers, z.B. von Glycidyl Methacrylat (GMA), Maleinsäureanhydrid (MAH), einem GMA-gepfropften Polyolefin oder einem Butylterephthalat/Ethylvinylacetat-Copolymer (PBT/EVA-Copolymer) [90 – 94], effizient verbessern. Champagne et al. [90, 91] untersuchten die Verbesserung der Kompatibilität zwischen PP- und PET-Phasen bei der Generierung von PP/PET-Blends. Durch Zugabe von GMA-gepfropftem PP als Haftvermittler konnten die Zugfestigkeit und die Reißdehnung derartiger Blends um ca. 10% gesteigert und die Teilchengröße der dispersen Phase deutlich reduziert werden. Hu et al. [92] untersuchten als erste die radikalinitiierte Aufpfropfung von GMA-Molekülen auf das PP und das anschließende Compoundieren dieses Pfropfpolymers mit PBT. Die Teilchengröße der dispersen PBT-Phase lag bei deutlich kleineren Werten als bei dem ohne GMA erzeugten Compound. Pesneau et al. [93] versuchten, durch eine redistributive Transesterifikation zwischen PBT und EVA unter Zugabe des Zinn-Katalysators Dibutylzinnoxid (DBTO) ein gepfropftes PBT/EVA-Copolymer zu generieren, um dies anschließend mit PE zu blenden. Der resultierende Zweiphasenwerkstoff wies eine deutlich reduzierte Partikelgröße der dispersen Phase auf und zeigte zudem eine verbesserte Phasenwechselwirkung verglichen

mit dem originären PE/PBT-Blend. Sambaru et al. [94] berichteten schließlich, dass ein unter Zugabe von 5 Gew.% PE-g-MAH als Haftvermittler compoundiertes PET/PE-Blend ohne Delaminierung kalt gezogen werden konnte.

Die Haftvermittlermoleküle GMA oder MAH müssen zunächst auf die peroxidinitiierten Polymerkettenradikale des Polyolefins aufgepfropft werden. Die radikalische Pfropfung der funktionellen Monomerbausteine kann allerdings einige unerwünschte Nebenreaktionen (z. B. Vorvernetzung oder Abbau des Polymers) verursachen [32, 54, 95], welche negativen Auswirkungen auf den Schmelzspinnprozess haben [18]. Deshalb können GMA und MAH nicht als Haftvermittlermoleküle bei der Generierung von EO-Copolymer/Polyester-Blends eingesetzt werden. Ein für das Schmelzspinnen geeigneter Haftvermittler soll gewährleisten, dass sich die Viskosität des Plastifikats während der Blendgenerierung durch seinen Einsatz nicht zu stark ändert. Um dies zu erreichen, wird in den weiterführenden Studien ein spezielles Organosilan, nämlich 3-Glycidylxypropyltrimethoxysilan (GLYMO), als Haftvermittler für EO-Copolymer/Polyester-Blends eingesetzt, und bezüglich seiner Wirkung untersucht.

5.2 Reaktionen zwischen Haftvermittler und Polymerkomponenten

Wie bereits erwähnt, lassen sich die Kompatibilität zwischen disperser und kontinuierlicher Phase sowie die damit verbundenen Eigenschaften der resultierenden EO-Copolymer/Polyester-Blends durch Einsatz eines Haftvermittlers verbessern. Durch chemischen Reaktionen zwischen dem Haftvermittler GLYMO und den beiden Blendkomponenten werden die Grenzflächen der unverträglichen Polymerphasen kovalent verknüpft. Damit nehmen die Wechselwirkungskräfte zwischen den beiden Phasen signifikant zu. In den Bildern 5.1 und 5.2 sind die Reaktionsschritte zwischen GLYMO und den Polymerkomponenten (EO-Copolymer und Polyester) bei der Generierung und Vernetzung der Blends skizziert.

Der erste Reaktionsschritt umfasst die kovalente Kopplung des Organosilans (GLYMO) mit dem Polyesterkettenende. Diese chemische Verknüpfung erfolgt, wie das folgende Reaktionsschema verdeutlicht, durch die Kopplungsreaktion zwischen der Epoxidgruppe des GLYMOs und der Carboxy- (COOH) oder Hydroxy-Gruppe (-OH) des Polyesters. Im zweiten Reaktionsschritt, d.h. bei der Vernetzung des EO-Copolymers, erfolgt eine kovalente Kopplung zwischen den beiden Blendkomponenten. In Gegenwart eines Vernetzungskatalysators, z. B. Dibutylzinn-dilaurat (DBTL), findet unter Einwirkung von Was-

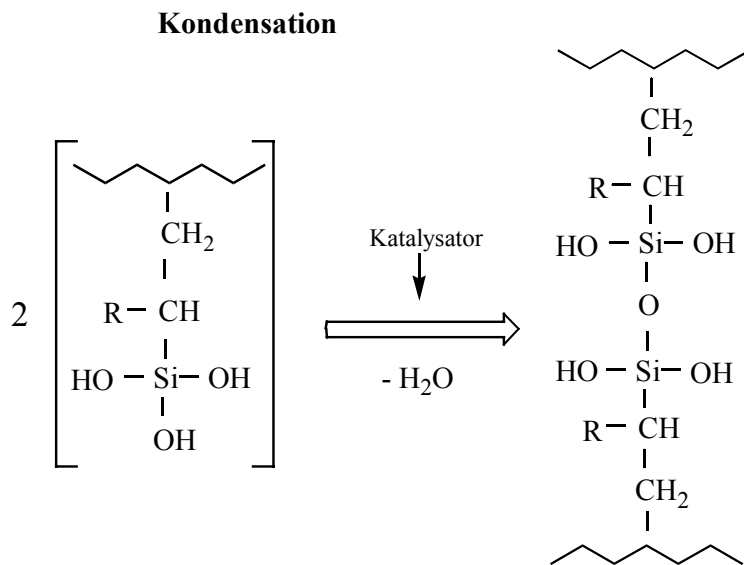
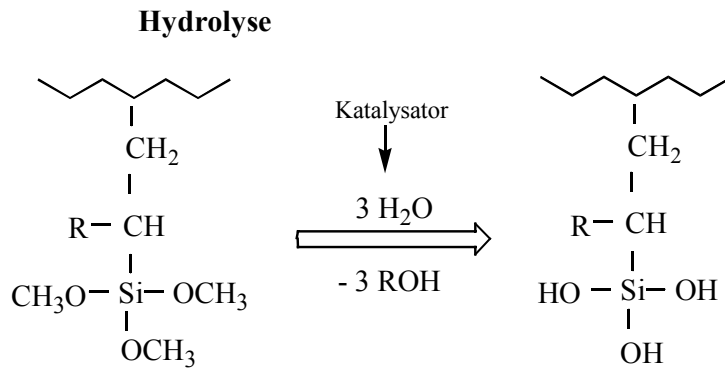
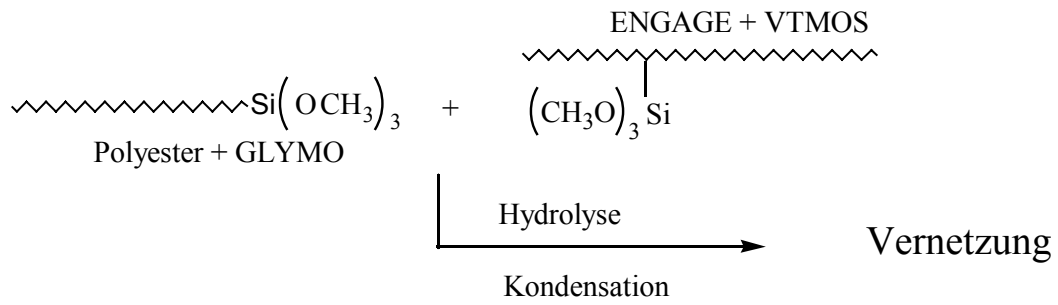


Bild 5.2: Kovalente Kopplung der beiden Polymerkomponenten bei der Vernetzungsreaktion

5.3 Prozessführung

5.3.1 Eingesetzte Polymere und Chemikalien

Bei den experimentellen Studien zur Generierung und Vernetzung eines Polyester/silangepfropften EO-Copolymer-Blends wurden die gleichen polymeren Basismaterialien und Chemikalien verwendet, wie sie bei dem obenstehend beschriebenen Silanpfropfungs- und -vernetzungsprozess zum Einsatz kamen (siehe Abs. 3.2.1). Als sekundäre Blendkomponenten fanden Polybutylterephthalat (PBT), Typ Ultradur B 2550 der Firma BASF sowie das Polyesterelastomer Hytrel G4078W der Firma DuPont Verwendung. Die Eigenschaftsprofile von Ultradur B 2550 und Hytrel G4078W sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Wie aus Bild 5.3 hervorgeht, besitzen die Polyestertypen PBT und PEE je zwei funktionelle Endgruppen, nämlich eine Carboxy-Gruppe (-COOH) und eine Hydroxy-Gruppe (-OH). Die Makromoleküle des Polyesterelastomers bestehen zum einen aus einer Folge harter Polyestersegmente, üblicherweise in einem PBT-Block, und zum anderen aus einem weichen Polyether-Block.

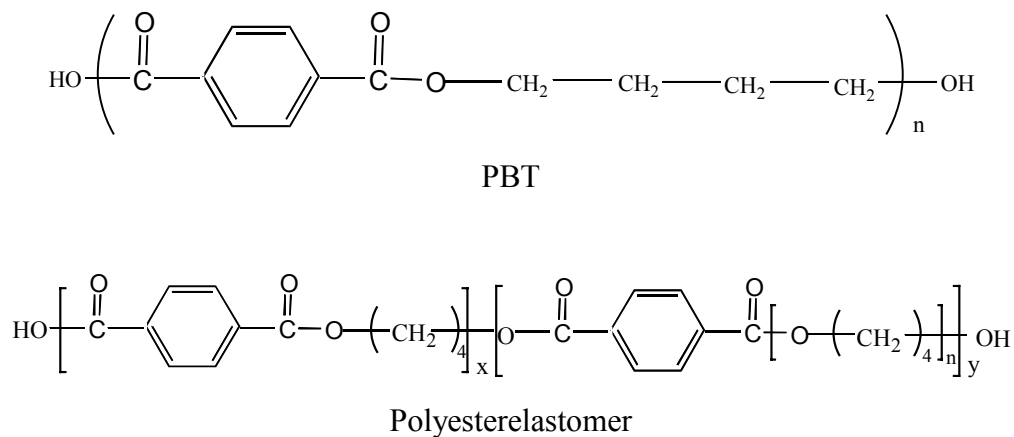


Bild 5.3: Chemische Strukturformel von PBT Ultradur und PEE Hytrel

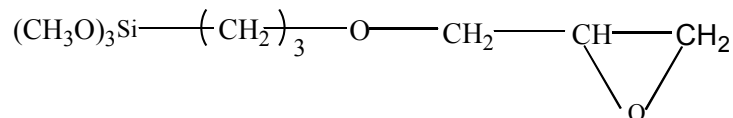


Bild 5.4: Chemische Strukturformel von 3-Glycidyloxypropyl-trimethoxysilan (GLYMO)

Als Haftvermittler wurde technisch reines 3-Glycidyloxypropyl-trimethoxysilan (GLYMO) vom Typ DYNASYLAN MTMS des Herstellers Sivento Chemie GmbH,

Düsseldorf, eingesetzt. Das Haftvermittlermolekül GLYMO weist zwei funktionelle Endgruppen auf, nämlich eine Epoxidgruppe und eine Trimethoxysilangruppe (vgl. Bild 5.4).

Kennwert		Ultradur B 2550	Hytrel G4078W
Dichte	[g/cm ³]	1,30	1,18
Schmelzindex MFI* _{190°C/2,16 kg}	[g/10 min]	52	5,3
DSC-Schmelzpunkt	[°C]	223	170
Shore-Härte	[D]	-	40
Zugfestigkeit	[N/mm ²]	60	17
Reißdehnung	[%]	25	310

* Prüftemperatur für Ultradur B 2550 ist 250°C

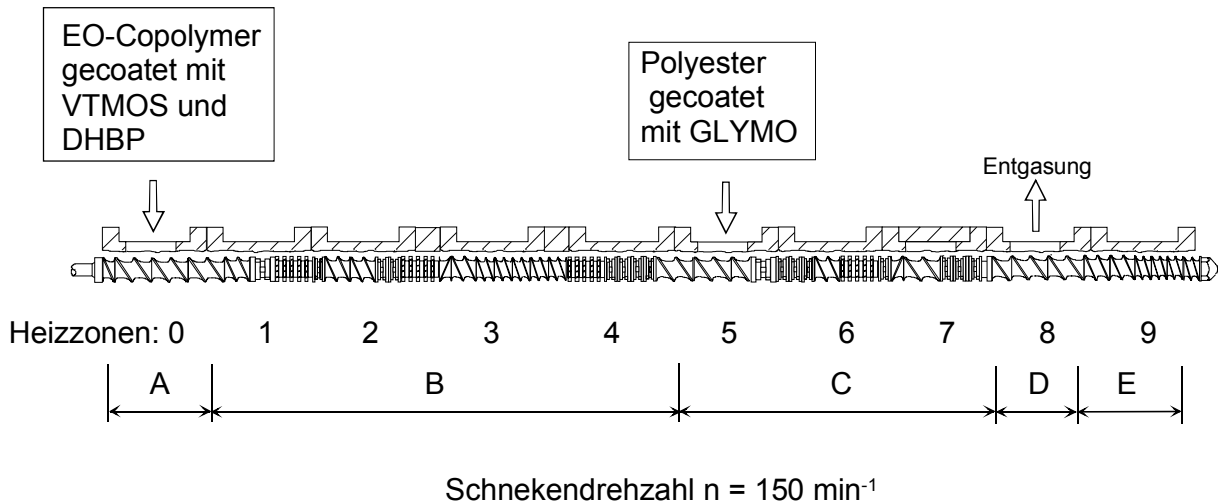
Tab. 5.1: Eigenschaftsprofile von Ultradur B 2550 und Hytrel G4078W

5.3.2 Verfahrensschema

Die Generierung der vernetzbaren EO-Copolymer/Polyester-Blends wurde mittels eines gleichsinnig drehenden, dichtkämmenden Zweisechneckenextruders realisiert. Bei dem hierbei eingesetzten Plastifizieraggregat handelt es sich um einen Zweisechneckenextruder, Typ ZSK 25 – L/D = 40 der Firma Werner & Pfleiderer. Bei dem praktizierten Verfahrenskonzept ist der Silanpfpfungsprozess mit der Blendgenerierung zu einem Einstufenprozess vereint (vgl. Bild 5.5). Die Silanpfpfung der EO-Copolymermatrix erfolgt hierbei in der bereits beschriebenen Weise. Ein wesentlicher Unterschied besteht allerdings darin, dass die Silanpfpfung beim Funktionalisierungsprozess (vgl. Kap. 3.2) auf der gesamten Länge des Extruders derart durchgeführt wird, dass die Pfpfungsreaktion erst unmittelbar vor der Entgasungszone zum Abschluss kommt, während bei der Generierung des vernetzbaren EO-Copolymer/Polyester-Blends die Silanpfpfung bis zu der Zugabestelle der sekundären Komponente (5. Gehäuseschuss) vollständig abgeschlossen sein muss, um durch Peroxidradikale verursachte Nebenreaktionen in dem anschließenden Blendprozess zu verhindern. Um die Silanpfpfungsreaktion so früh wie möglich abzuschließen, wurden in der Silanpfpfungszone Fördererlemente mit geringer Gangsteigung sowie drei räumlich getrennte, abgestaute Knetblocksätze installiert. Durch diese Maßnahme wird der Schneckenkanalfüllgrad und damit die Materialverweilzeit erhöht [96].

Der Schneckenbau zur Ausbildung der Blendmorphologie besteht aus drei abgestauten Knetblocksequenzen, durch die dem Plastifikat hohe Dehndeformationen aufgeprägt wer-

den, welche zur adäquaten Morphologieausbildung erforderlich sind. Die räumliche Trennung der drei Knetblockzonen durch jeweils ein Förderelement mit großer Gangsteigung verstärkt noch die Dehndeformationsvorgänge. Während der intensiven Durchmischung der Polymerkomponenten wird der Haftvermittler GLYMO im Zuge einer chemischen Kopplungsreaktion kovalent mit der Polyester-Sekundärkomponente verknüpft.



- A Zugabe des mit Pflöpfungslösung gecoateten EO-Copolymers
- B Aufschmelzen des Polymers, homogene Mischung von Polymer und Pflöpfungslösung, Peroxidzerfall, Polymerketten-Aktivierung und Silanpflöpfungreaktion
- C Zugabe der Polyestergranulate mittels Seitenstromextruder, intensives Mischen der Polymerkomponenten, kovalente Kopplung des Haftvermittlers GLYMO an das Polyesterkettenende
- D Entgasung zur Extraktion von Spaltprodukten
- E Druckaufbauzone

Bild 5.5: Anlagen- und Prozessparameter für die Generierung des vernetzbaren EO-Copolymer/Polyester-Blends

Ein für die Generierung dieses Blends typisches axiales Zylindertemperaturprofil ist in Tab. 5.2 aufgeführt. Um die Geschwindigkeit des Peroxidzerfalls und der Silanpflöpfung zu erhöhen, wurde die Extrudergehäusetemperatur in der Silanpflöpfungzone im Vergleich zum Silanfunktionalisierungsprozess (vgl. Kap. 3.2) um 10 K erhöht. Die Zylindertemperaturen der nachfolgenden Funktionszonen werden grundsätzlich durch die Kristallitschmelztemperatur der sekundären Komponente unter gleichzeitiger Berücksichtigung

der Rückwirkung des Viskositätsverhältnisses der Mischungskomponenten auf die Phasenmorphologie bestimmt. Ein relativ hohes Temperaturprofil erweist sich als günstig für die chemischen Reaktionen zwischen der Epoxidgruppe des Haftvermittlers GLYMO und der Carboxy- oder Hydroxy-Gruppe des Polyesters.

Gehäuse-Nr.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temperatur	25	130	190	200	210	220	220	220	210	210
von – bis [°C]						240	250	250	240	230

Tab. 5.2: Extruderzylinder-Temperaturprofil bei der Generierung der vernetzbaren EO-Copolymer/Polyester-Blends

5.4 Die rheologischen Eigenschaften von EO-Copolymer/Polyester-Blends

Wie bereits in Kap. 4 erwähnt, sind ein stabiler Schmelzspinnprozess und eine optimale Fadenbildung nur möglich, wenn das Polymermaterial bestimmte rheologische Plastifikateigenschaften besitzt. Die zu verspinnenden Thermoplaste sollen eine hinreichend niedrige Schmelzeviskosität und eine gute Verstretchbarkeit aufweisen. Die Abstimmung der rheologischen Eigenschaften der silangefropften EO-Copolymere auf den Schmelzspinnprozess wurde durch eine Pfpfungsrezepturoptimierung und einen Blendprozess unterschiedlicher EO-Copolymer Typen realisiert. Um das neu generierte EO-Copolymer-/Polyester-Blend langfristig konstant schmelzspinnen zu können, darf die Viskosität des EO-Copolymermatrixmaterials durch die Compoundierung mit Polyester nicht angehoben werden. Gleichzeitig soll die gute Ausziehbarkeit des Blends erhalten bleiben.

In Bild 5.6 sind die komplexen Viskositäten von Engage 8200, Ultradur B 2550 und deren Blends bei 240°C als Funktion der Messfrequenz dargestellt. Daraus geht hervor, dass aufgrund des relativ niedrigen Viskositätsniveaus des PBT Ultradur B 2550 die Viskositäten der Blends kleiner als die Fließfähigkeit des Engage 8200 ausfallen. Die Viskositätsfunktionen des Blends ändern sich mit der Variation der PBT-Anteile nur in geringem Umfang. Dies bedeutet, dass sich die Viskositäten der aus Ultradur B 2550 und silangefropftem EO-Copolymer generierten Blends auf einem für das Schmelzspinnen adäquaten Niveau befinden.

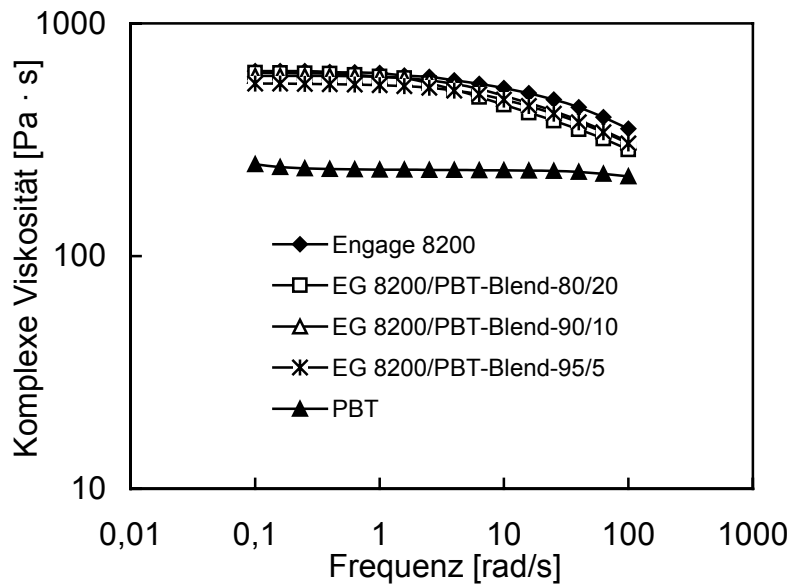


Bild 5.6: Die komplexe Viskosität als Funktion der Messfrequenz für unterschiedliche Blendrezepturen der Basisstoffe Engage 8200 und Ultradur B 2550

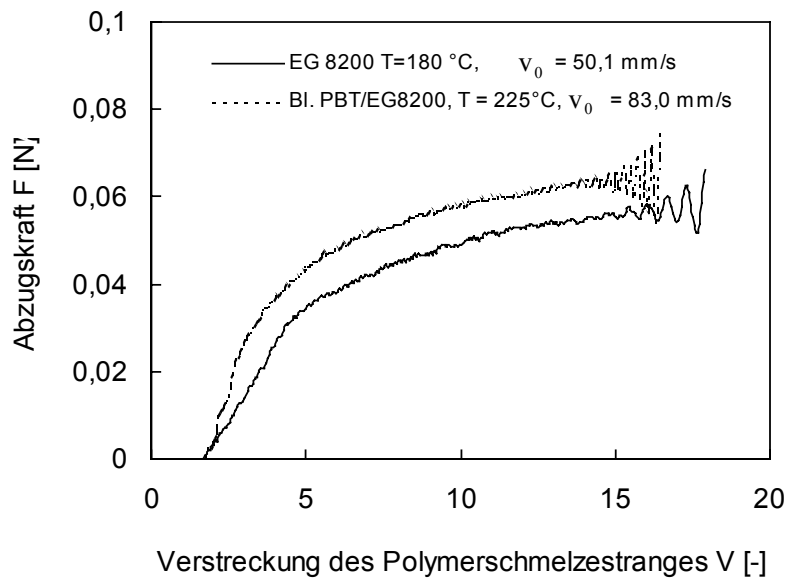


Bild 5.7: Rheotens-Masterkurven von Engage 8200 und einem Engage 8200/Ultradur B 2550-Blend-90/10 bei konstantem Extrusionsdruck $p = 90$ bar

Die Verstreckbarkeit der EO-Copolymer/PBT-Blends wurde mit Hilfe des in Kap. 4.3 vorgestellten Rheotensversuchs charakterisiert. Die Rheotens-Masterkurven von Engage 8200 und eines Engage 8200/Ultradur B 2550-Blends-90/10 wurden bei einem konstanten

Extrusionsdruck von $p = 90$ bar aufgenommen. Aus Bild 5.7 geht hervor, dass trotz der durch den Blendprozess mit der zweiten Polymerkomponente eingebrachten dispersen Partikel das Blend die gleich gute Ausziehbarkeit wie Engage 8200 zeigt. Aus diesen Untersuchungsergebnissen lässt sich folgern, dass das mit einem geringen PBT-Anteil (nicht größer als 15 Gew.%) compoundingierte PBT/silangefropftes EO-Copolymer-Blend schmelzspinnbar ist. Diese Folgerung wurde von Hoffmann et al. [101] durch die am IPF Dresden durchgeführten Schmelzspinnuntersuchungen in vollem Umfang bestätigt. PEE/silangefropftes EO-Copolymer-Blends weisen nahezu identische Verarbeitungseigenschaften auf.

5.5 Morphologieausbildung bei der Generierung von Polymermischungen

5.5.1 Grundlagen der Morphologieausbildung

Die Materialeigenschaften von Polymerwerkstoffen lassen sich durch Mischen verschiedener Polymerkomponenten in einem Zweisechneckenextruder variieren und optimieren. Allerdings sind die meisten Polymere nicht homogen mischbar und können deshalb in Blendsystemen nur Mehrphasenstrukturen ausbilden. Die Auswirkungen der Morphologie auf die Werkstoffeigenschaften sind vielfältig und gravierend. Die beim Mischen von heterogen mischbaren Polymeren entstehende Blendmorphologie wird durch Stoff- und Prozessparameter geprägt. In erster Linie hängt die sich einstellende Morphologie von dem Viskositäts- und Volumenkonzentrationsverhältnis der Komponenten sowie von der Grenzflächenspannung zwischen den Phasen ab.

Die Morphologieausbildung von Polyester/silangefropftem EO-Copolymer-Blend lässt sich anhand der nachfolgend zusammengestellten, dimensionslosen Kennzahlen charakterisieren, welche Rezeptur-, Stoff- und Prozessparameter enthalten.

Kapillarzahl Ca , Weberzahl We [97]

$$Ca = \frac{\eta_{EO}(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma} \cdot R}{\sigma_{12}} \quad (5.1)$$

Darin bedeuten:

$\eta_{EO}(\dot{\gamma})$ die Viskositätsfunktion des EO-Copolymers (kontinuierliche Phase),

$\dot{\gamma}$	die Deformationsgeschwindigkeit,
σ_{12}	die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Phasen und
R	der Partikelradius.

Viskositätsverhältnis λ_1 [98]

$$\lambda_1 = \frac{\eta_{\text{Pol}}(\dot{\gamma})}{\eta_{\text{EO}}(\dot{\gamma})} \quad (5.2)$$

Darin bedeutet:

$\eta_{\text{Pol}}(\dot{\gamma})$ die Viskositätsfunktion des Polyesters (disperse Phase).

Volumenkonzentrationsverhältnis λ_3 [99]

$$\lambda_3 = \frac{\Phi_{\text{Pol}}}{\Phi_{\text{EO}}} = \frac{m_{\text{Pol}} / \rho_{\text{Pol}}}{m_{\text{EO}} / \rho_{\text{EO}}} \quad (5.3)$$

Darin bedeuten:

Φ_{Pol}	die Volumenkonzentration des Polyesters,
Φ_{EO}	die Volumenkonzentration des EO-Copolymers,
m_{Pol}	Masseanteil des Polyesters im Blend,
m_{EO}	Masseanteil des EO-Copolymers im Blend,
ρ_{Pol}	Dichte des Polyesters bei der Verarbeitungstemperatur,
ρ_{EO}	Dichte des EO-Copolymers bei der Verarbeitungstemperatur.

Die Kapillarzahl Ca korreliert die an den Polyesterschmelzpartikeln angreifenden Verformungsspannungen mit der Grenzflächenspannung σ_{12} und dem Partikelradius R . Die Schubspannung deformiert tropfenförmige Schmelzpartikel zu zylinderförmigen Fadenstrukturen. Die Grenzflächenspannung wirkt einer Fadenbildung zunächst entgegen. Daraus folgt, dass hohe Verformungsspannungen einen positiven Einfluss auf die Dispergierung der Sekundärphase haben. Im Gegensatz dazu wirkt sich eine hohe Grenzflächenspannung nachteilig auf die Phasenfeinverteilung aus. Nach [97, 98, 100] existiert für jedes Polymergemisch eine vom Viskositätsverhältnis λ_1 und der Deformationsart abhängige kritische Kapillarzahl Ca_{crit} , welche den Bereich einer möglichen Schmelzpartikelzerlegung begrenzt. Daraus folgt, dass Schmelzpartikel der dispersen Phase in einem Blendprozess nur dann weiter zerteilt werden können, wenn die Kapillarzahl Ca des Blendsystems den kritischen Wert Ca_{crit} übersteigt:

$$Ca > Ca_{\text{crit.}} \quad (5.4)$$

Dabei ist Ca_{crit} eine Funktion von λ_1 und der realisierten Strömungsform:

$$Ca_{\text{crit}} = f(\lambda_1, \text{Strömungsform}). \quad (5.5)$$

Im Falle einer einfachen stationären Scherströmung ist eine hinreichende Dispergierung der dispersen Phase nur dann erreichbar, wenn das Viskositätsverhältnis λ_1 auf den Bereich

$$0,1 \leq \lambda_1 \leq 3,5 \quad (5.6)$$

beschränkt wird [103]. Im Vergleich dazu existiert für den Fall einer biaxialen Dehnströmung keine derartige Limitierung. Bei einer Überlagerung von Scher- und Dehnströmungen, wie sie in den Keilspalten von Knetblöcken eines Doppelschneckenextruders realisiert ist, ergeben sich optimale Dispergierprozesse.

Die entstehende Blendmorphologie wird ferner durch das Volumenkonzentrationsverhältnis λ_3 geprägt. Bei identischen rheologischen Eigenschaften der Ausgangsmaterialien ist die im volumetrischen Überschuss vorhandene Blendkomponente bestrebt, die kontinuierliche Phase zu bilden. Wenn unter der Annahme einer in etwa konstanten Grenzflächen-
spannung σ_{12} die Beziehung

$$\frac{\lambda_3}{\lambda_1} = \frac{\eta_{\text{EO}}(\dot{\gamma}) \cdot \Phi_{\text{Pol}}}{\eta_{\text{Pol}}(\dot{\gamma}) \cdot \Phi_{\text{EO}}} < 1 \quad (5.7)$$

erfüllt ist, so entsteht ein Polymerblend, das aus einer EO-Copolymermatrix und einer dispersen Polyester-Phase besteht. Wird hingegen das Kriterium

$$\frac{\eta_{\text{Pol}}(\dot{\gamma})}{\eta_{\text{EO}}(\dot{\gamma})} = \frac{\Phi_{\text{pol}}}{\Phi_{\text{EO}}} \quad (5.8)$$

erfüllt, so entsteht ein Polymerblend mit kokontinuierlicher Phasenstruktur. Bei der Generierung der EO-Copolymer/Polyester-Blends wurde ein PBT-Anteil von lediglich 5 bis 20 Gew.% gewählt. Die Viskositätsunterschiede der beiden Komponenten fallen bei der realisierten Compoundiertemperatur ($T = 220 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$) gering aus. Deshalb zeigt sich bei den generierten Blends auch keine kokontinuierliche Phasenstruktur. Das Verhältnis λ_3/λ_1

spielt aber fraglos eine wichtige Rolle für die entstehende Blendstruktur, wie dies im folgenden Kapitel gezeigt wird.

5.5.2 Einfluss des Viskositätsverhältnisses auf die Morphologieausbildung

Beim Compoundieren der Blends mittels eines gleichsinnig drehenden Doppelschneckenextruders sind die im Schneckenkanal ablaufenden Strömungsvorgänge komplexer Natur. Bei der auftretenden Strömung handelt es sich um eine Überlagerung von Schlepp- und Druckströmung. Die örtliche Deformationsgeschwindigkeit, die Massentemperaturverteilung, die lokale Viskosität des Blends und das Viskositätsverhältnis λ_1 der Komponenten lassen sich nur noch mittels numerischer Methoden quantitativ beschreiben. Exemplarisch wurden von Härtling [102] auf dieser Grundlage die rheologischen und thermodynamischen Vorgänge in einem vollständig gefüllten Schneckenkanal eines Doppelschneckenextruders analysiert. Bei einer Drehzahl von $n = 200 \text{ min}^{-1}$ und unter Zugrundelegung einer praxisüblichen Schneckengeometrie liegen die Schergeschwindigkeiten i. a. unter $\dot{\gamma} = 200 \text{ s}^{-1}$. Ruch und Fritz [103] berechneten eine repräsentative Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_{\text{rep}}$ im Schneckenkanal eines Doppelschneckenextruders mit Hilfe einer Näherungsformel [104]. Zur Ermittlung eines repräsentativen Viskositätsverhältnisses λ_1 wurde in einer anderen Studie ein Wert von $\dot{\gamma}_{\text{rep}} = 100 \text{ s}^{-1}$ als mittlere Deformationsgeschwindigkeit bei der Aufbereitung von Polymerblends mittels eines Doppelschneckenextruders gewählt [105]. Ferner stellten Burkhardt und Herrmann [115] eine Faustformel zur Berechnung einer repräsentativen Schergeschwindigkeit in Zweischnckenknetern vor, die sich vereinfachend wie folgt darstellt:

$$\dot{\gamma}_{\text{rep}} = \frac{\pi D n}{h_{\text{rep}}} \quad (5.8)$$

Wird für h_{rep} vereinfachend die maximale Gangtiefe der Schnecke eingesetzt, so ergibt sich für einen mit der Drehzahl von $n = 250 \text{ min}^{-1}$ betriebenen Zweischnckenextruder des Typs ZSK 25 eine repräsentative Schergeschwindigkeit von $\dot{\gamma}_{\text{rep}} \approx 100 \text{ s}^{-1}$ [52]. Im Folgenden soll ausschließlich der Einfluss des Viskositätsverhältnisses λ_1 im Schergeschwindigkeitsbereich $0,1 \leq \dot{\gamma} \leq 100 \text{ s}^{-1}$ auf die Morphologieausbildung diskutiert werden. Die entsprechenden Viskositätsfunktionen $\eta^*(\omega)$ wurden mittels eines dynamisch arbeitenden Rotationsrheometers ermittelt.

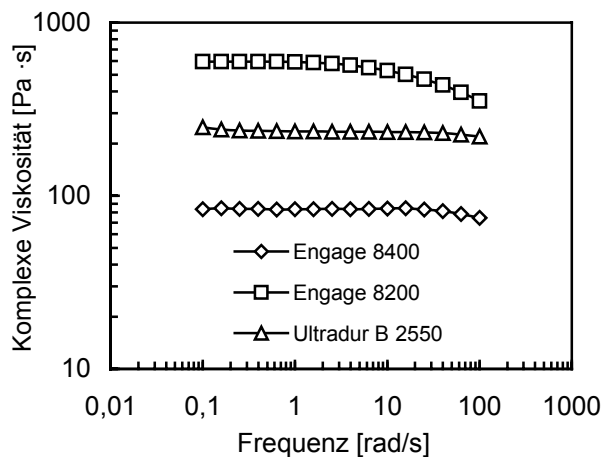


Bild 5.8: Komplexe Viskositätsfunktionen von Ultradur B 2550, Engage 8200 und Engage 8400 bei $T = 240^\circ\text{C}$

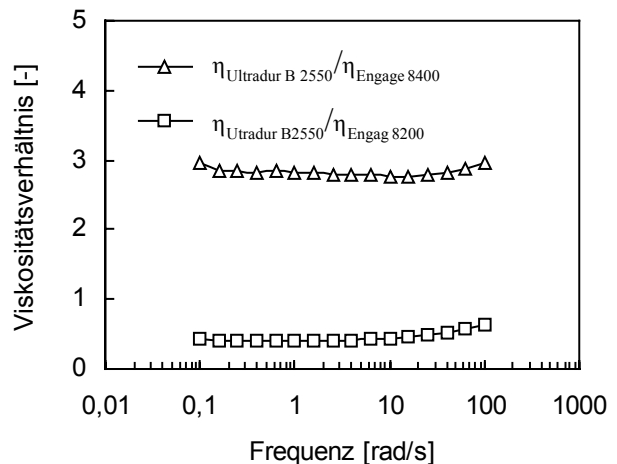
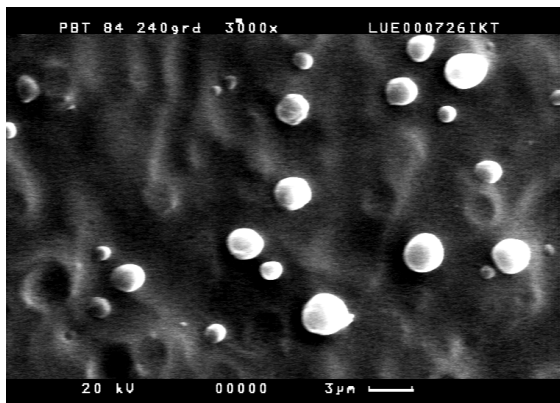


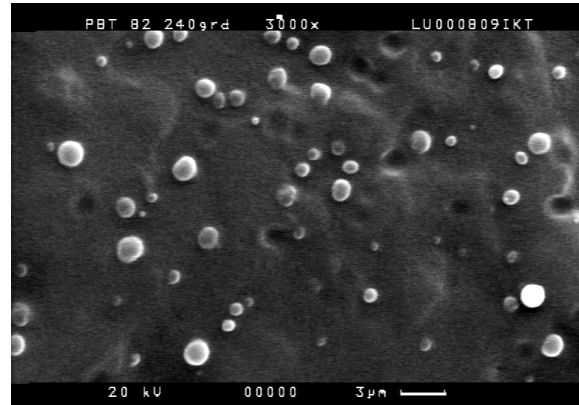
Bild 5.9: Viskositätsverhältnis λ_1 als Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ bei $T = 240^\circ\text{C}$

In Bild 5.8 sind beispielhaft die komplexen Viskositätsfunktionen der Ausgangskomponenten Ultradur B 2550, Engage 8200 und Engage 8400 für eine Prüftemperatur von $T = 240^\circ\text{C}$ dargestellt, welche die Grundlage zur Berechnung von $\lambda_1(\dot{\gamma})$ bilden. Innerhalb des Messfrequenzbereiches sind die Viskositäten der 3 Komponenten nur in geringem Maße von der Schergeschwindigkeit abhängig. Im Vergleich zum Ultradur B 2550 zeigt Engage 8200 eine höhere Viskosität, Engage 8400 hingegen eine niedrigere. Aus Bild 5.9 geht hervor, dass die berechneten $\lambda_1(\dot{\gamma})$ -Werte der Ultradur B 2550/Engage 8400-Rezeptur deutlich größer ausfallen als die der Ultradur B 2550/Engage 8200-Mischung. Im durchmessenen Frequenzbereich beträgt $\lambda_1(\dot{\gamma})_{\text{Ultradur B 2550/Engage 8400}} \approx 3,0$, während $\lambda_1(\dot{\gamma})_{\text{Ultradur B 2550/Engage 8200}}$ bei etwa 0,6 liegt. Für die Herstellung eines Polymerblends bestehend aus 10 Gew.% PBT und 90 Gew.% EO-Copolymer wurde das Volumenverhältnis λ_3 quantitativ ermittelt. Dabei wurde eine Dichte ρ_2 von $1,3 \text{ g/cm}^3$ für Ultradur B 2250 und eine Dichte ρ_1 von $0,870 \text{ g/cm}^3$ für die Engagetypen in Rechnung gesetzt. Damit errechnet sich nach Gleichung 5.3 ein λ_3 -Wert von 0,074. Für das Ultradur B 2550/Engage 8400-Blend-10/90 beträgt $\lambda_3/\lambda_1 \approx 0,025$, und für das Ultradur B 2550/Engage 8200-Blend-10/90 ergibt sich $\lambda_3/\lambda_1 \approx 0,12$. Da für die beiden Blends das Verhältnis λ_3/λ_1 wesentlich kleiner als 1 ist und auch λ_1 innerhalb des genannten Bereiches liegt, entsteht eine Polymerlegierung, welche aus einer kontinuierlichen EO-Copolymermatrix und einer mikrodispers verteilten

Ultradur-Phase besteht. Die resultierende Blendmorphologie wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) analysiert. Die aus der Granulierlochplatte austretenden Stränge wurden in flüssigem Stickstoff abgekühlt und anschließend gebrochen. Um einen glatten definierten Sprödbruch zu verifizieren, wurden die Proben an der Bruchstelle angekerbt. In Bild 5.10 sind REM-Aufnahmen der Morphologien von unter gleichen Aufbereitungsbedingungen ($T = 240^{\circ}\text{C}$, $n = 150 \text{ min}^{-1}$) hergestellten Ultradur B 2550/Engage 8400 und Ultradur B 2550/Engage 8200-Blends wiedergegeben.



Ultradur B 2550/Engage 8400-10/90



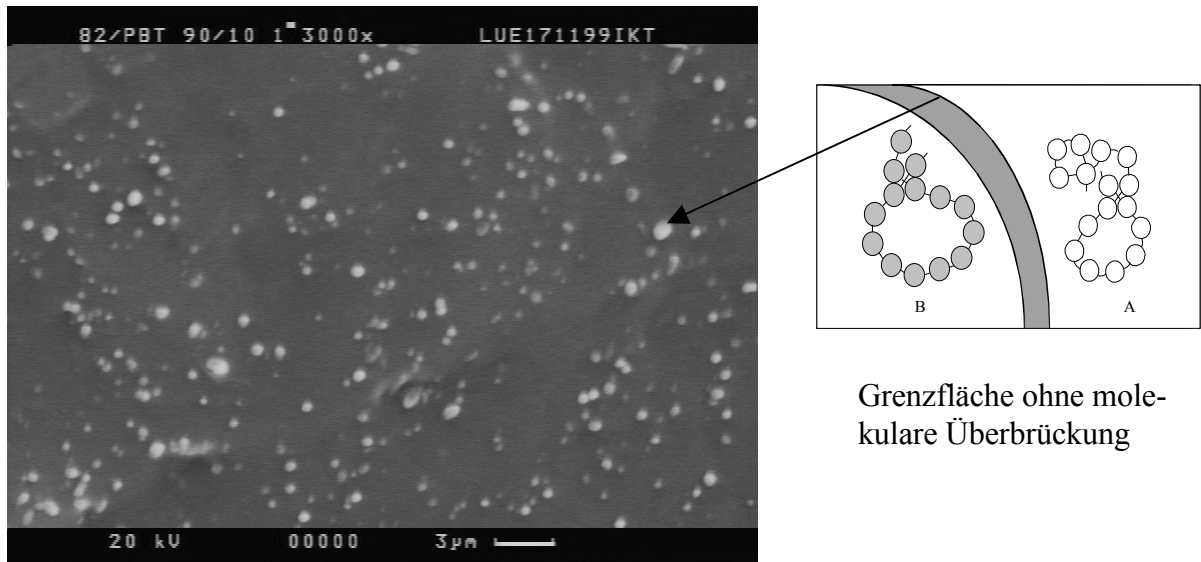
Ultradur B 2550/Engage 8200-10/90

Bild 5.10: REM-Aufnahmen von PBT/EO-Copolymer-Blends (10/90 Gew.%)

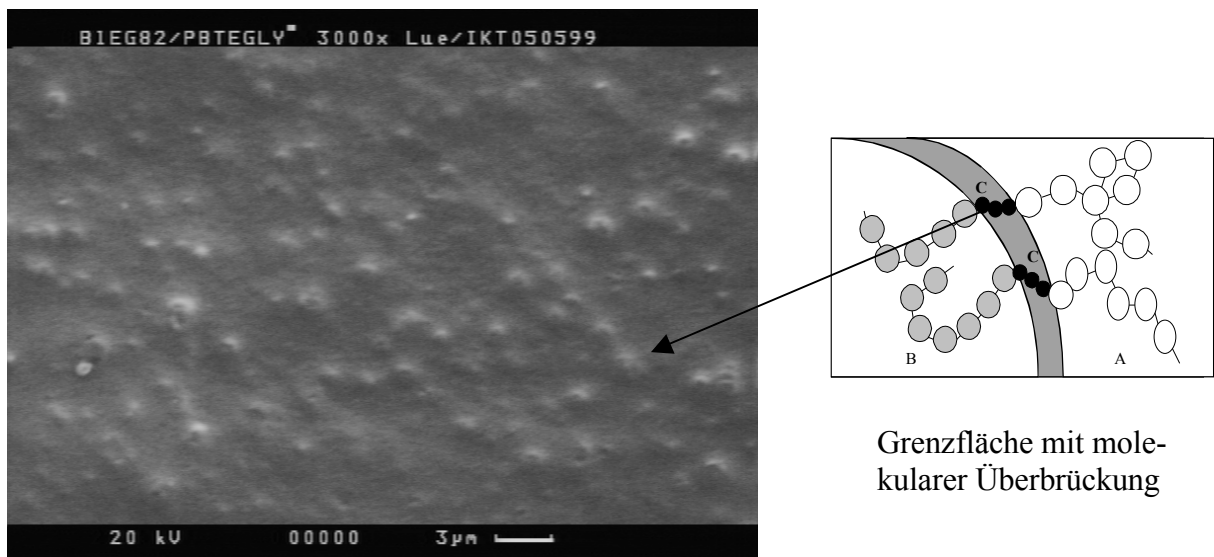
Aus Bild 5.10 erkennt man, dass die PBT-Partikel als disperse Phase homogen verteilt in der kontinuierlichen EO-Copolymermatrix vorliegen. Aufgrund der unterschiedlichen Viskositätsverhältnisse sind die Partikeldurchmesser der dispersen PBT-Phase jedoch deutlich verschieden. Der mittlere Durchmesser der Polyesterpartikel im Ultradur B 2550/Engage 8400-Blend ($\lambda_1 = 3$, $\bar{d} = 1,94 \mu\text{m}$) ist merklich größer als der im Ultradur B 2550/Engage 8200-Blend ($\lambda_1 = 0,6$, $\bar{d} = 1,18 \mu\text{m}$). Unter gleichen Compoundierbedingungen können die Partikel der dispersen Polymerschmelze mit niedrigerem Viskositätsverhältnis ($\lambda_1 < 1$) feiner als diejenigen mit einem relativ hohen Viskositätsverhältnis ($\lambda_1 > 1$) zerteilt werden. Diese Ergebnisse stimmen in vollem Umfang mit den in den Publikationen [106, 107] dargestellten Zusammenhänge überein. Pötschke et al. untersuchten die Morphologieausbildung von PE/TPU- und PP/TPU-Blends. Dabei fanden sie in Übereinstimmung mit den präsentierten Ergebnissen, dass ein wachsendes Viskositätsverhältnis λ_1 eine Zunahme des durchschnittlichen Partikeldurchmessers der dispersen Phase und eine Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung zur Folge hat.

5.5.3 Einfluss des Haftvermittlers auf die Morphologieausbildung

Wie bereits erwähnt, können die Wechselwirkungskräfte zwischen unverträglichen Blendkomponenten durch die Zugabe eines Haftvermittlers erhöht werden. In Bild 5.11 sind die Morphologien der vernetzten EO-Copolymer/PBT-Blends mit und ohne Zugabe des Haftvermittlers GLYMO wiedergegeben.



Vernetzter EO-Copolymer/PBT-Blend-10/90 ohne Haftvermittler GLYMO



Vernetzter EO-Copolymer/PBT-Blend-10/90 mit Haftvermittler GLYMO

Bild 5.11: Morphologie der EO-Copolymer/PBT-Blends ohne und mit Haftvermittler GLYMO

Die für die REM-Analyse benötigten Proben wurden in mehreren Teilschritten präpariert: Zuerst wurden die Proben mit den Abmessungen 2 x 4 x 30 mm mittels Spritzgießens hergestellt. Anschließend wurden die Proben in einem mit DBTL als Katalysator versetzten Wasserbad bei 60 °C vernetzt. Nach der Abkühlung der Proben in flüssigem Stickstoff wurden die Proben gebrochen und die Bruchflächen mittels REM untersucht.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Bruchfläche belegen eindrucksvoll die Morphologieunterschiede von EO-Copolymer/PBT-Blends, welche mit und ohne Haftvermittler generiert wurden (Bild 5.11). Da die Grenzflächen zwischen den unverträglichen Blendkomponenten PBT und EO-Copolymer nicht molekular überbrückt sind, kommt es bei dem haftvermittlerfreien Blend zu einem sogenannten Schalenbruch zwischen der dispersen und kontinuierlichen Phase. Die Grenzflächen beider Phasen verkörpern Schwachstellen dieser Materialien. Bei einer mechanischen Belastung wird die Testsubstanz zuerst an diesen Stellen verformt und anschließend gebrochen. Setzt man dieser Polymermischung jedoch eine geringe Menge eines Haftvermittlers (z. B. 0,2 phr GLYMO) zu, so werden Moleküle des PBT und des silangepfropften EO-Copolymers kovalent gekoppelt (vgl. Kap. 5.2). Dadurch bilden sich molekulare Brücken in den Grenzflächen zwischen der dispersen und kontinuierlichen Phase aus. Wechselwirkungskräfte und Festigkeitswerte steigen an.

5.6 Eigenschaften der EO-Copolymer/Polyester-Blends

5.6.1 Mechanische Eigenschaften

Wenn für ein Polymerblend die Kraftübertragung von der Matrix auf die disperse Phase gewährleistet ist, so nimmt jede Phase entsprechend ihrer Flächenanteile in Beanspruchungsrichtung einen bestimmten Spannungsanteil auf. Aufgrund der unterschiedlichen Elastizitätsmoduln von disperser und kontinuierlicher Phase ergibt sich jedoch zusätzlich eine Spannungsüberhöhung in der Phase mit dem höheren E-Modul. Aufgrund des höheren E-Moduls der Polyester-Komponente in EO-Copolymer/Polyester-Blends ist die Spannung in der dispersen Phase überhöht. Nach Anderlik und Fritz [52] kann die Festigkeit des EO-Copolymer/Polyester-Blends unter Einführung eines Spannungsüberhöhungsfaktors k für den dispers vorliegenden Polyester durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\sigma_{Bl} = \frac{\sigma_{Pol}}{k} \cdot \left(\frac{A_{Pol}}{A_{ges}}\right) + \sigma_{EO} \cdot \left(\frac{A_{EO}}{A_{ges}}\right) \quad (5.9)$$

Darin bedeuten:

σ_{Bl}	die Reißfestigkeit des Blends,
σ_{Po}	die Reißfestigkeit des Polyesters,
σ_{EO}	die Reißfestigkeit des EO-Copolymers,
A_{Pol}	Querschnittfläche des Polyesters im Blend,
A_{EO}	Querschnittfläche des EO-Copolymers im Blend,
A_{ges}	Gesamtquerschnittfläche des Blends,
k	Spannungsüberhöhungsfaktor von Polyester.

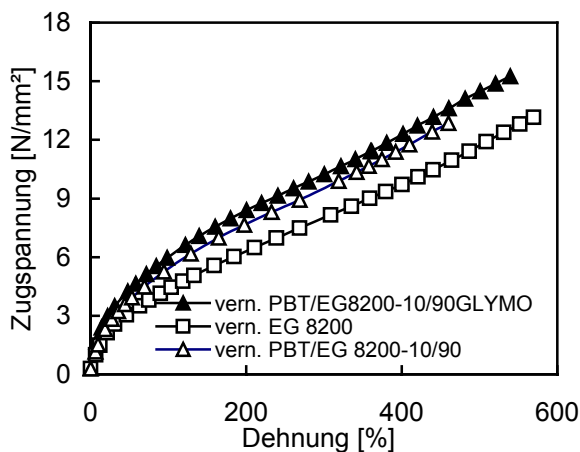


Bild 5.12: Spannungs-/Dehnungsverhalten von verschiedenen vernetzten PBT/Engage-Blends und vernetztem Engage 8200

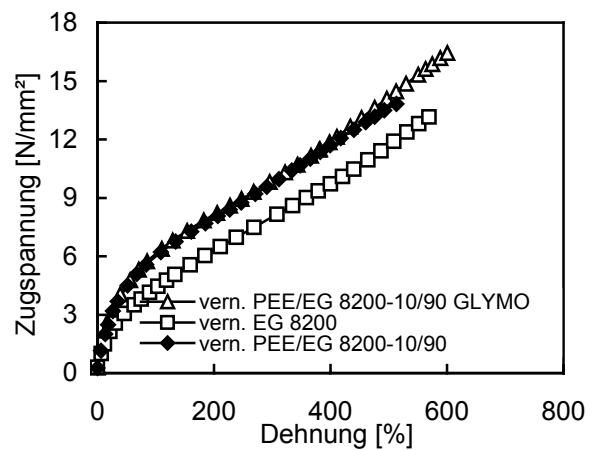


Bild 5.13: Spannungs-/Dehnungsverhalten von verschiedenen vernetzten PEE/Engage-Blends und vernetztem Engage 8200

Ist hingegen die Kraftübertragung von der Polymermatrix auf die disperse Phase nicht gegeben, so kann die disperse Phase keine Kräfte aufnehmen. Die Festigkeit des Blends ergibt sich dann ausschließlich aus dem Übertragungsflächenanteil des Matrixmaterials. In diesem Fall fällt die Festigkeit im Vergleich zum originären Matrixmaterial ab. Nach Coran [108] hat der Partikelradius einen nennenswerten Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften des Polymerblends. Um eine optimale Kraftübertragung von der Matrix auf die disperse Phase sicherzustellen, ist es deshalb notwendig, die Wechselwirkungskräfte in den

Phasengrenzflächen möglichst groß zu gestalten. Diese Wechselwirkungskräfte lassen sich durch eine kovalente Kopplung zwischen beiden Phasen unter Einsatz eines Haftvermittlers bzw. durch eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der dispersen Phase (Verkleinerung von Partikelradius) erhöhen. Die Materialfestigkeit wird dadurch weiter verbessert.

In Bild 5.12 sind die Spannungs-/Dehnungsdiagramme der vernetzten PBT/EO-Copolymer-Blends (Engage 8200 : Ultradur B 2550 = 90:10) mit und ohne Haftvermittler GLYMO sowie des vernetzten Engage 8200 einander gegenübergestellt. Zunächst erkennt man, dass das vernetzte PBT/EG 8200-Blend mit GLYMO einen steileren Spannungsanstieg zeigt und folglich einen höheren Elastizitätsmodul besitzt. Die Reißdehnung dieses Blends ist mit der des vernetzten Engage 8200 identisch, seine Reißfestigkeit ist jedoch deutlich höher. Bei dem vernetzten PBT/EG 8200-Blend ohne Haftvermittler ist der Elastizitätsmodul zwar geringfügig größer als der des vernetzten Engage 8200, aber niedriger als der des Blends mit GLYMO. Im Vergleich zum vernetzten Blend mit Haftvermittler sind die Reißfestigkeits- und Reißdehnungswerte des Blends ohne Haftvermittler deutlich reduziert. Dies belegt wiederum, dass die Eigenschaften eines Matrixmaterials durch Blenden mit einer Sekundärkomponente nur dann merklich verbessert werden können, wenn die Wechselwirkungskräfte in den Phasengrenzflächen hinreichend groß sind. Deshalb spielt der Haftvermittler GLYMO bei der Generierung von PBT/EO-Copolymer-Blends für deren Eigenschaftsverbesserung eine wichtige Rolle.

Aus Bild 5.13 geht hervor, dass die Eigenschaften der vernetzten PEE/EG 8200-Blends (Engage 8200 : Hytrel G4078W = 90:10) ein analoges Verhalten wie die vernetzten PBT/EG 8200-Blends zeigen. Da das Polyesterelastomer (PEE) nicht nur aus harten Polyestersegmenten, sondern auch aus weichen Polyethersegmenten besteht, die eine dem EO-Copolymer ähnliche Molekülstruktur besitzen, liegt schon von Hause aus eine bessere Verträglichkeit zwischen PEE und dem EO-Copolymer vor. Deshalb hat der Haftvermittler einen geringeren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des PEE/EO-Copolymer-Blends als beim PBT/EO-Copolymer-Blend. Die PEE/EO-Copolymer-Rezepturen mit und ohne Haftvermittler zeigen einen übereinstimmenden Spannungsanstieg und besitzen demnach gleiche Elastizitätsmoduln. Reißfestigkeit und Reißdehnung von PEE/EO-Copolymer-Blends mit Haftvermittler sind jedoch deutlich höher als von jenen Blends, die ohne Zugabe eines Haftvermittlers erzeugt wurden.

5.6.2 Wärmeformbeständigkeit und Ölquellung

Wie in Kapitel 4.6 beschrieben, wird die Wärmeformbeständigkeit des EO-Copolymers durch eine Silanvernetzung verbessert. Oberhalb der Kristallitschmelztemperatur T_m steigt der Schubspeichermodul G_s' vernetzter EO-Copolymere mit zunehmender Vernetzungsdichte deutlich an. Während für $T < T_m$ der Schubspeichermodul G_s' mit steigender Temperatur merklich abfällt, stellt sich für $T > T_m$ ein weitgehend konstantes Speichermodul-Niveau ein, das nur noch von der Vernetzungsdichte abhängt. Das bedeutet, dass trotz einer Silanvernetzung die elastischen Eigenschaften des EO-Copolymers bei erhöhten Temperaturen ($T > T_m$) weniger stark ausgeprägt sind, als bei dem, bei Raumtemperatur charakterisierten, unvernetzten Matrixmaterial. Dieses Ergebnis wurde durch die folgende Untersuchung bestätigt.

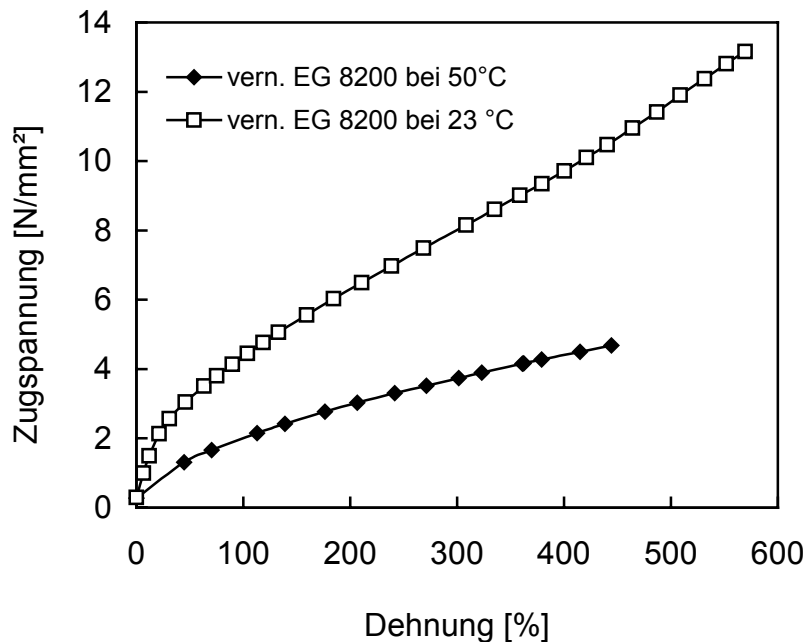


Bild 5.14: Spannungs-/Dehnungsverhalten von vernetztem Engage 8200 bei 23 und 50°C

In Bild 5.14 sind Spannungs-/Dehnungsverläufe von vernetztem Engage 8200 dargestellt, welche bei den Prüftemperaturen 23° und 50°C ermittelt wurden. Die Spannungs-/Dehnungsdiagramme bei $T_p = 50$ °C wurde mittels einer Zugprüfmaschine mit Temperierkammer aufgenommen. Die Prüflinge wurden nach einer 30minütigen Lagerung bei 50 °C vermessen. Es zeigt sich, dass die jeweils für einen bestimmten Dehnwert bestimmte Zugspannung des vernetzten EO-Copolymers EG 8200 bei 50 °C im Vergleich zu dem bei

23 °C gemessenen fast halbiert wird. Die Reißfestigkeit und die Reißdehnung bei 50 °C fallen gleichfalls deutlich niedriger aus als die bei Raumtemperatur detektierten.

Durch die Silanvernetzung des EO-Copolymers wird ein dreidimensionales Raumnetzwerk im Polymer aufgebaut. Deshalb verhartet das vernetzte EO-Copolymer bei Temperaturen $T > T_m$ trotz des Aufschmelzens der kristallinen Materialanteile in einem thermoelastischen Zustand. Die kristallinen Segmente (Fransenmycellen) im EO-Copolymer spielen als Hartsegmente eine wichtige Rolle für die mechanisch/thermischen Materialeigenschaften; sie sind insbesondere verantwortlich für die thermische Formbeständigkeit und den E-Modul. Wenn die Temperatur die Kristallitschmelztemperatur T_m des EO-Copolymers überschreitet, lösen sich die Hartsegmente auf. In diesem Fall werden die mechanisch/thermischen Eigenschaften trotz einer kovalenten Vernetzung der Makromoleküle verschlechtert. Um die Eigenschaften des vernetzten EO-Copolymers bei Temperaturen $T > T_m$ anzuheben, wurde das EO-Copolymer, wie beschrieben, mit einer Thermoplastkomponente (PBT und PEE) geblendet, deren Hartsegmente auch noch bei höheren Gebrauchstemperaturen präsent sind. Damit wird der durch das Aufschmelzen kristalliner EO-Anteile verursachte Abfall mechanisch/thermischer Eigenschaften durch die compoundingierte Hartkomponente zum Teil wettgemacht. Dieser Rückschluss lässt sich durch die nachstehend beschriebenen Untersuchungen eindeutig bestätigen.

Durch Schmelzemischen von EO-Copolymer und PBT werden die Eigenschaften des Materials bei den Temperaturen $T > T_m$ deutlich verbessert. Bild 5.15 zeigt Schubspeichermodul-Funktionenverläufe $G'_s(T)$ von verschiedenen PBT/EO-Copolymer-Blends (PBT: Ultradur B 2550, EO-Copolymer: Engage 8200), welche durch unterschiedliche Mischungsverhältnisse gekennzeichnet sind. Aus diesen Funktionenverläufen geht hervor, dass bei Raumtemperatur der Schubspeichermodul G'_s des PBT/EO-Copolymer-Blends höher als der des reinen EO-Copolymers ausfällt und nur geringfügig mit zunehmendem PBT-Anteil ansteigt. Das EO-Copolymer geht bei Überschreiten der Kristallitschmelztemperatur in einen schmelzflüssigen Zustand über. Im Gegensatz dazu verhält sich das PBT/EO-Copolymer-Blend relativ stabil. Bis zu einer Temperatur von 200 °C bleibt eine gewisse Restformbeständigkeit erhalten. Begründet werden kann dieses Werkstoffverhalten durch eine erhöhte Schmelzefestigkeit, welche durch die Zugabe der Hartkomponente PBT initiiert wird. Dadurch wird ein viskoses Fließen des Prüflings unter den gewählten Versuchsbedingungen bei gesteigerten Temperaturen verhindert bzw. erschwert. Der Einfluss des PBT-Anteils auf den Schubspeichermodul ist oberhalb der EO-Kristallitschmelztemperatur T_m deutlich größer als bei Raumtemperatur.

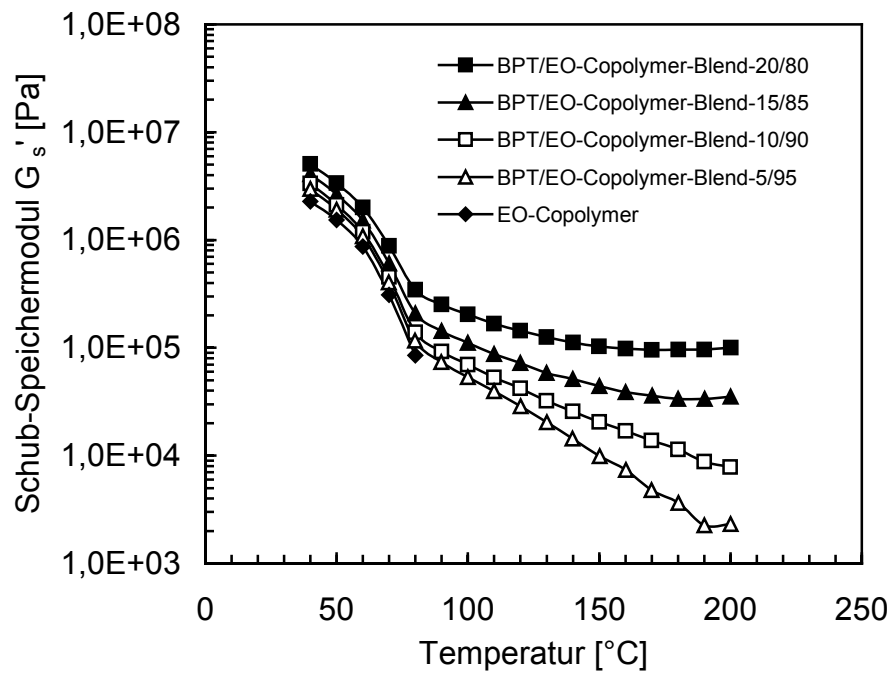


Bild 5.15: Schub-Speichermodulfunktionen $G_s'(T)$ von verschiedenen unnetzten PBT/EO-Copolymer-Blends

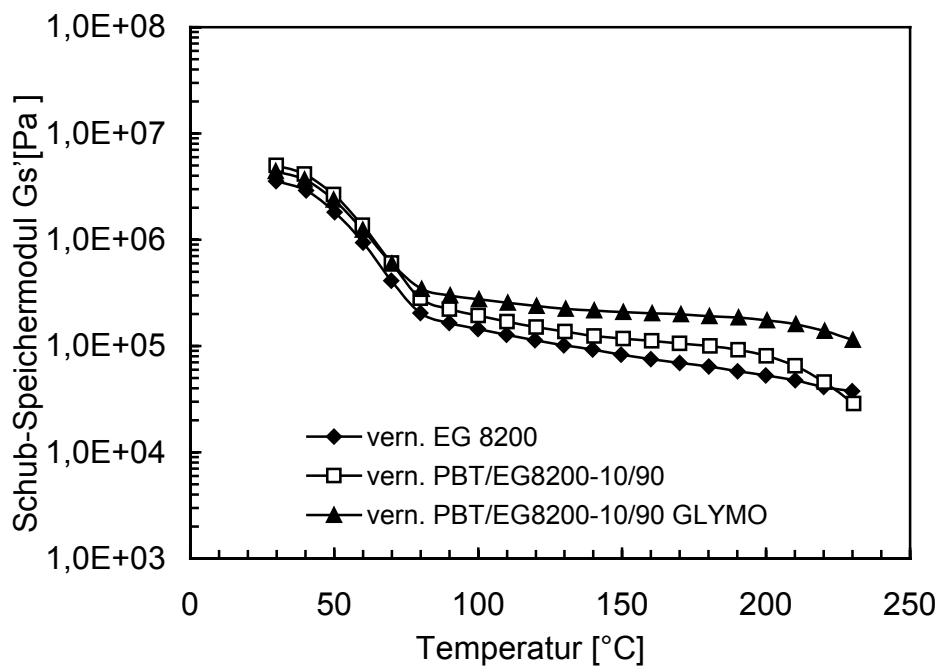


Bild 5.16: Schub-Speichermodulfunktionen $G_s'(T)$ von vernetztem EG 8200 und vernetzten PBT/EG 8200-Blends

Bild 5.16 zeigt einen Vergleich der Schubspeichermodulverläufe von Engage 8200 und PBT/EO-Copolymer-Blend-10/90, welche mit identischen Vernetzungsrezepturen und –bedingungen mit und ohne Haftvermittler (VTMOS: 2 phr, VTMOS/DHBP = 60, GLY-MO: 0,2 phr) aufbereitet wurden. Bei Temperaturen $T > T_m$ zeigen die vernetzten PBT/EO-Blends verbesserte mechanische Eigenschaften. Da durch die Zugabe des Haftvermittlers die PBT-Moleküle mit EO-Copolymer kovalent während der Silanvernetzung gekoppelt werden, weist das mit Haftvermittler vernetzte PBT/EO-Blend die höchsten Schubspeichermodul-Werte auf. Wenn sich die Prüftemperatur der Kristallitschmelztemperatur von PBT nähert (230 °C), fällt der Schubspeichermodul merklich ab.

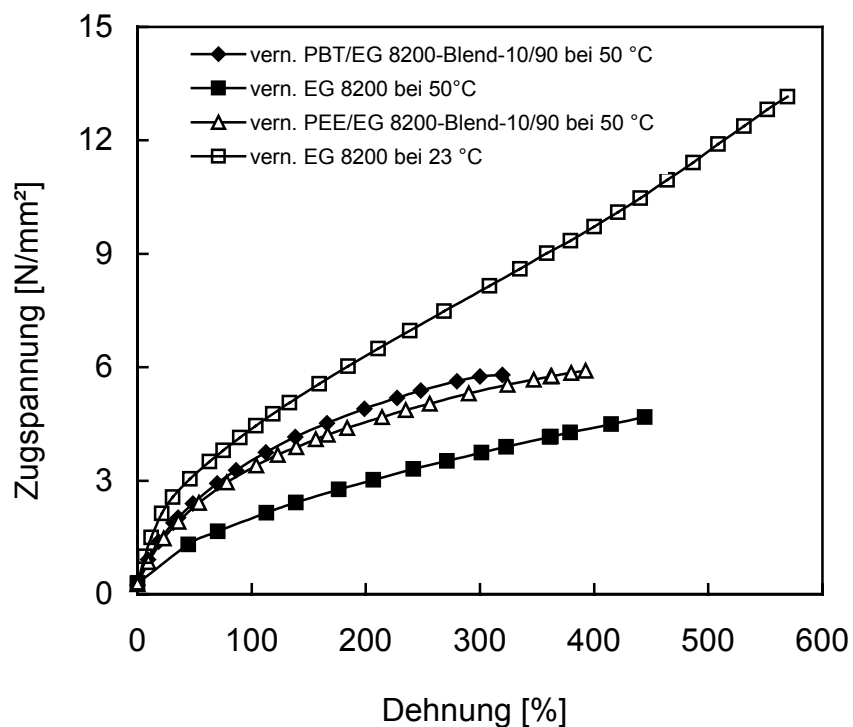


Bild 5.17: Vergleich der Spannungs-/Dehnungsverläufe von vernetztem Engage 8200 und dessen Blends

Im Bild 5.17 sind die Spannungs-/Dehnungsverläufe von vernetztem Engage 8200 und entsprechenden Blends dargestellt. Bei 50 °C wird die relativ niedrige Zugspannung und Reißdehnung des vernetzten Engage 8200 ausschließlich durch das bei der Silanvernetzung erzeugte räumliche Netzwerk bestimmt. Durch Blenden des Engage 8200 mit einer geeigneten Sekundärkomponente (PBT oder PEE) werden die Zugspannung und Reißfestigkeit der vernetzten Blends bei 50 °C im Vergleich zum vernetzten Engage 8200 deutlich angehoben. Das bedeutet, dass die Sekundärkomponente einen bedeutenden Beitrag zum verbesserten mechanisch/thermischen Verhalten des Blends bei erhöhten Einsatztemperaturen

leistet. Diese Zugprüfresultate korrespondiert qualitativ mit den Torsionsmodulmessungen.

Der Öl-Quellungstest nach DIN 53521 stellt ein häufig angewandtes Prüfverfahren zur Charakterisierung des Quellungsverhaltens vernetzter Elastomeren dar. Hierbei wird die Änderung des Volumens eines Probekörpers unter Einwirkung einer flüssigen Prüfsubstanz ermittelt. Die Ermittlung der Volumenänderung der vernetzten Polymere Engage 8200 und PBT/Engage 8200-Blend wurde unter der Einwirkung von Mineralöl vorgenommen. Die für dieses Prüfverfahren benötigten Probekörper wurden aus den durch Spritzgießen nach DIN 53504 hergestellten S2-Zugstäben herausgearbeitet. Das Volumen eines Probekörpers liegt zwischen 1 und 3 cm³. Die Proben wurden in dem Testfluid über 22 ± 0,25 Stunden bei einer Temperatur von 70 ± 1 °C derart gelagert, dass sie spannungsfrei und für das Testmedium von allen Seiten zugänglich waren, sich zudem gegenseitig nicht berührten und auch zu der Gefäßwandung keinen Kontakt hatten. Die relative Volumenänderung wurde mittels Auftriebsmethode anhand folgender Formel berechnet:

$$\Delta V/V_0 = \frac{(m - m_w) - (m_0 - m_{w,0})}{(m_0 - m_{w,0})} \quad (5.10)$$

Darin bedeuten:

- m_0 Masse des Elastomers in Luft vor der Einwirkung des Testfluids, gemessen in g,
- $m_{w,0}$ scheinbare Masse des Elastomers in Wasser vor der Einwirkung des Testmediums, gemessen in g,
- m Masse des Elastomers in Luft nach der Einwirkung des Testfluids, gemessen in g,
- m_w scheinbare Masse des Elastomers in Wasser nach der Einwirkung des Testmediums, gemessen in g,

Bild 5.18 zeigt die relativen Volumenänderungen von dem durch die gleiche Vernetzungsrezeptur und unter identischen Bedingungen vernetzten Engage 8200 und PBT/Engage 8200-Blend (Engage 8200: PBT = 90:10) unter der Einwirkung von Mineralöl. Man erkennt, dass durch Compoundieren des unpolaren EO-Copolymers mit dem polaren PBT die Ölquellung um mehr als 12% reduziert wird.

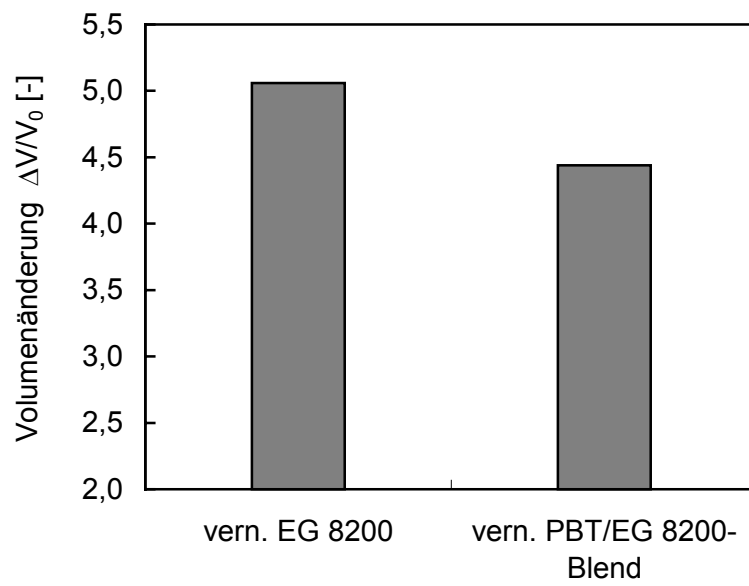


Bild 5.18: Vergleich der Ölquellung von vernetztem Engage 8200 und vernetztem PBT/EG 8200-Blend

Kapitel 6

Modifizierung der Eigenschaften von EO-Copolymeren durch den Einsatz von pyrogener Kieselsäure als Füllstoff

Eine weitere Möglichkeit der EO-Copolymermodifizierung besteht im Compoundieren des silangefropften Polymers mit aktiven Füllstoffen. Bei zahlreichen Elastomeren, -Beispiele dafür sind Silikonkautschuk, Fluorelastomere, Naturkautschuk und Styrol-Butadien-Kautschuk-, bewirkt die als Füllstoff eingesetzte pyrogene Kieselsäure Aerosil[®] eine beträchtliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften (z. B. der Zug- und Weiterreißfestigkeit) [109]. Dabei ist die resultierende Festigkeit der Elastomere eng verknüpft mit der spezifischen Oberfläche und der Beschaffenheit bzw. Reaktionsfähigkeit der Kieselsäurepartikel. Auf der Oberfläche der pyrogenen Kieselsäure befinden sich siliciumgebundene Hydroxyl- oder Methylgruppen. Die angesprochenen Verstärkungseffekte sind auf Wechselwirkungen zwischen den Elastomermolekülen und den Silanolgruppen der Kieselsäure Aerosil[®] bzw. auf die radikalische Spaltung von Si-Methylbindungen sowie auf die Einbindung der resultierenden Fragmente in das Polymer zurückzuführen. In [110, 111] ist das Reaktionsschema zwischen pyrogener Kieselsäure Aerosil[®] und Silikonkautschuk ausführlich erläutert. Um die mechanischen Eigenschaften der zu spinnenden EO-Copolymere weiter zu verbessern sowie den thermischen Schrumpf dieser Materialien weiter zu reduzieren, wurden hydrophile und hydrophobe pyrogene Kieselsäuren in silangefropfte EO-Copolymere eingearbeitet. Im Zuge der Silanvernetzung werden die Aerosil[®]-Partikel durch eine Kondensationsreaktion zwischen den Silanolgruppen des Aerosils und den auf die Polymerketten gefropften Silanmolekülen kovalent mit dem Polymer gekoppelt, wodurch ein Verstärkungseffekt zustandekommt.

6.1 Reaktionen zwischen Aerosil[®] und dem organosilangefropften EO-Copolymer

Die Aerosil[®]-Primärteilchen weisen mittlere Durchmesser von wenigen Nanometer auf. Die Gestalt und Größe dieser Partikel können mittels Elektronenmikroskopie ermittelt

werden. Bild 6.1 zeigt eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme (TEM) von Aerosil[®] 200 [109]. Aus der TEM-Aufnahme erkennt man, dass Aerosil[®] aus zahlreichen nahezu kugelförmigen Primärteilchen besteht. Die Primärteilchen bilden ein lockeres Netzwerk, sie liegen praktisch nicht diskretisiert vor. Für die

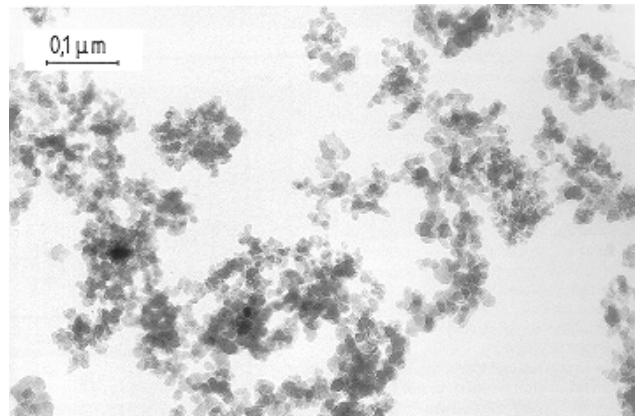


Bild 6.1: TEM-Aufnahme von Aerosil 200

Einarbeitung derartiger Füllstoffe in das silangefropften EO-Copolymer wurden zwei unterschiedliche Aerosil[®]-Typen, nämlich ein hydrophiler und ein hydrophober Typ ausgewählt. Die physikalischen und chemischen Daten dieser Füllstoffe sind in Tab. 6.1 zusammengestellt. Bezüglich ihrer chemischen Struktur lassen sich bei diesen beiden Aerosil[®]-Typen zwei differente funktionelle Molekülgruppen, nämlich die Silanolgruppen ($\equiv\text{Si-OH}$) und die Siloxangruppen ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$), unterscheiden. Die Silanolgruppen sind für das hydrophile Verhalten des unbehandelten Aerosils[®] verantwortlich. Hydrophiles Aerosil[®] wird leicht von Wasser benetzt und weist die Beschaffenheiten einer sehr schwachen Säure auf. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit der Herstellung hydrophober Aerosil[®]-Typen, bei denen die Silanolgruppen auf der Oberfläche der Aerosils[®]-Teilchen durch Siloxangruppen partiell substituiert sind. Das so modifizierte Aerosil[®] nimmt hydrophoben Charakter an. Die Zahl der Silanolgruppen reduziert sich bei der Anwendung einer derartigen Substitutionsprozedur auf ca. 30% des anfänglichen Wertes. In Bild 6.2 sind hydrophile und hydrophobe Aerosile[®] hinsichtlich ihres chemischen Aufbaus schematisch dargestellt.

Die chemische Reaktion von pyrogener Kieselsäure mit dem auf die Ketten des EO-Copolymers aufgepfropften Organosilan wird durch Zinnkatalysatoren wie z. B. Dibutylzinn-dilaurat (DBTL) oder durch Amine wie z. B. Ethylamin katalysiert. Das Vernetzungsprinzip ist in Bild 6.3 veranschaulicht. Die Silanolgruppen auf der Oberfläche der Aerosil[®]-Teilchen reagieren mit den Methoxysilylgruppen des Organosilans in Gegenwart eines Katalysator unter kondensierender Verknüpfung und Freisetzung von Methanol. Dadurch

werden die Aerosil[®]-Teilchen mit dem EO-Copolymer kovalent gekoppelt. Um eine schnelle Koppelung zu erreichen, soll diese Reaktion durch Einbringen von Wassermolekülen im Promillebereich beschleunigt werden. Während dieser Koppelungsreaktion findet die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion zwischen den Methoxysilylgruppen von dem auf die EO-Copolymerketten gepfropften VTMOs statt.

Aerosil [®] -Typ	Aerosil [®] 200	Aerosil [®] R 8200
Verhalten	hydrophil	hydrophob
Oberfläche (BET) (m ² /g)	200 ± 25	160
pH-Wert	3,7 – 4,7	≥ 5,0
Mittlere Größe der Primärteilchen (nm)	12	7
Stampfdichte (g/l)	120	140
Trocknungsverlust (%)	< 1,5	≤ 0,5

Tab. 6.1: Physikalisch-chemische Daten der eingesetzten Aerosil[®]-Typen

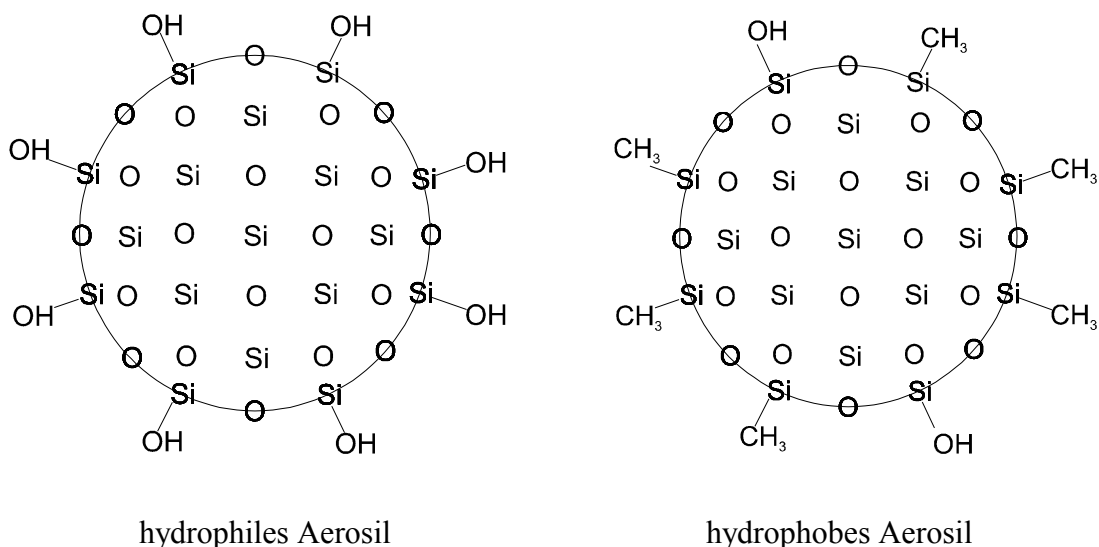


Bild 6.2: Schematische Darstellung der Strukturformeln eines hydrophilen und eines hydrophoben Aerosil[®]

Die pyrogene Kieselsäure Aerosil[®] weist im allgemeinen die Beschaffenheiten einer schwachen Säure auf und ist durch eine große spezifische Oberfläche gekennzeichnet.

Aufgrund seiner hohen spezifischen Oberfläche und Acidität verhindert Aerosil teilweise die Bildung von Peroxidradikalen bei der Silanpfropfungsreaktion, wodurch die Silanpfropfungsrate reduziert wird. Während des Compoundierschritts können die Peroxidmoleküle an die Aerosil®-Oberfläche gebunden werden, wodurch die entstehenden Peroxidradikale inhomogen in der Polymerschmelze verteilt sind. Ferner kann aufgrund der Acidität das zuaddierte Peroxid zum Teil durch eine heterolytische Reaktion zerlegt werden, wodurch keine Peroxidradikale entstehen können (vgl. Bild 6.4). Aus diesem Grund muss, wie unsere Studien zeigten, die radikalinitiierte Silanpfropfungsreaktion zuerst durchgeführt werden, ehe dann das Aerosil® in die silangepfropfte Polymerschmelze eingearbeitet wird. Zur Abrundung sei an dieser Stelle auf die Literatur [112, 113] verwiesen, in denen der Einfluss unterschiedlicher Füllstoffe auf die Peroxidvernetzung von EPDM ausführlich beschrieben ist.

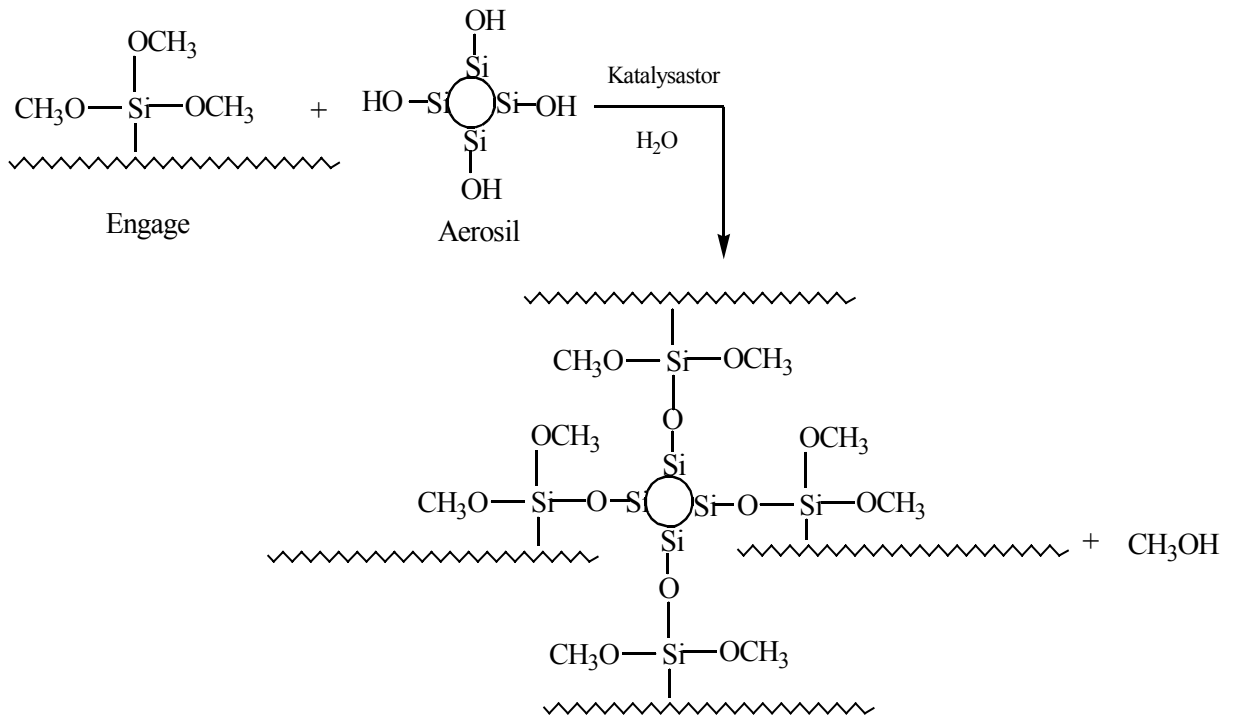


Bild 6.3: Reaktionsprinzip zwischen dem Füllstoff Aerosil® und einem silangepfropften EO-Copolymer

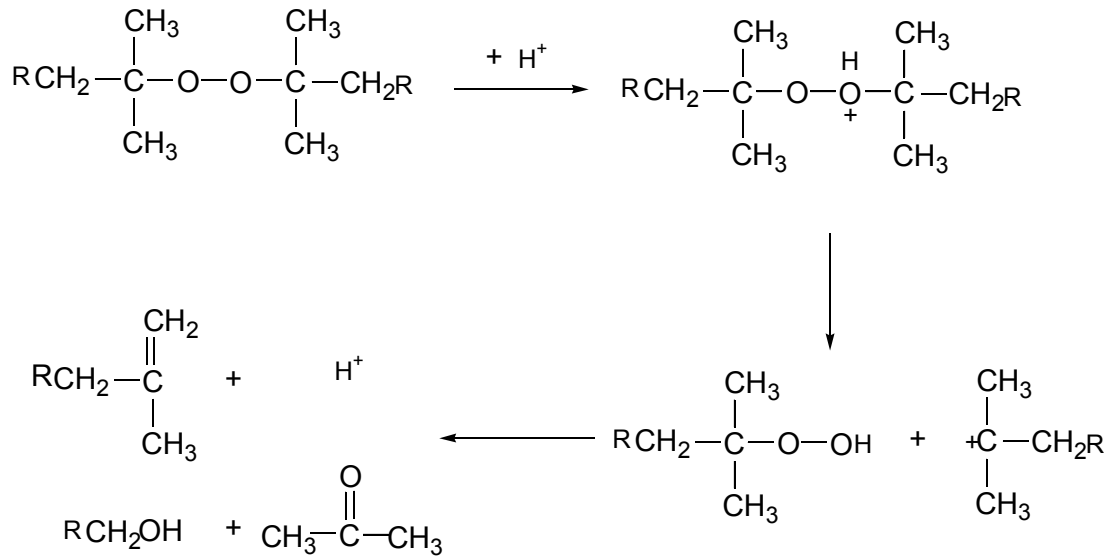


Bild 6.4: Reaktionsschema der heterolytischen Zerlegung eines organischen Peroxids

6.2 Verfahrensschema zur Herstellung von kieselsäuregefüllten, silan-gepfropften EO-Copolymeren

Die Aufbereitung derartiger gefüllter Systeme erfolgt zweckmäßigerweise, analog zur Generierung der vernetzbaren EO-Copolymer/Polyester-Blends (vgl. Kapitel 5), auf einem gleichsinnig drehenden, dichtkämmernden Zweischneckenextruder der Firma Werner & Pfleiderer mit einem Schneckendurchmesser von 25 mm und einem L/D-Verhältnis von 40, da derartige Maschinen die zu bewältigenden verfahrenstechnischen Aufgaben des distributiven und dispersiven Mischens von Matrix und Füllstoff in effizienter Weise bewerkstelligen. Die Ausgangskomponenten werden dabei mittels gravimetrisch arbeitender Differentialdosierwaagen (Fa. K-Tron-Soder und Gericke) zuaddiert. Das Anlagen- und Verfahrenskonzept zur Aufbereitung eines mit pyrogener Kieselsäure gefüllten, silan-gepfropften EO-Copolymers ist in Bild 6.5 dargestellt. Die Silanpfropfung der EO-Copolymere geschieht hierbei in der bereits in Kap. 5.3 beschriebenen Art und Weise. Bis zu der Zugabestelle der pyrogenen Kieselsäure muss die Silanpfropfungsreaktion vollständig abgeschlossen sein. Bei diesem Konzept wird die Silanpfropfungsrate nicht durch die Zugabe von Aerosil[®] reduziert, wodurch reproduzierbare Ergebnisse bezüglich Gelgehalt und Vernetzungsdichte gewährleistet sind. Um die Silanpfropfungsreaktion vor der Zugabe von Aerosil[®] abzuschließen, wurden in der Silanpfropfungszone Schneckenfördererlemente mit geringer Gangsteigung sowie drei räumlich getrennte, abgestaute Knetblocksätzen in-

stalliert. Dadurch lässt sich aufgrund eines angehobenen Füllgrads die Polymerverweilzeit in der Pfpfungszone erhöhen [96].

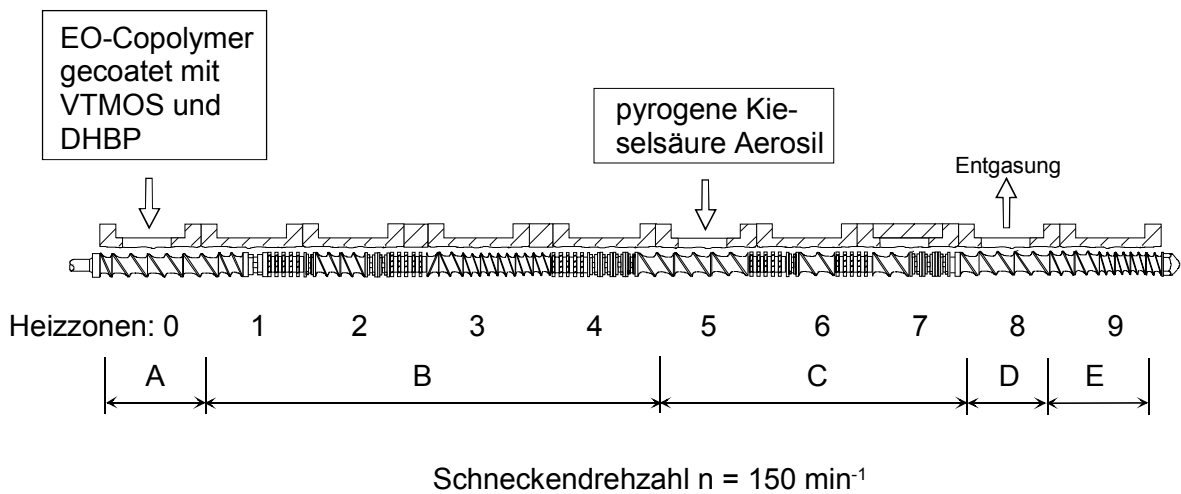


Bild 6.5: Anlagen- und Prozessparameter für die Aufbereitung eines mit Aerosil gefüllten, silangepfpften EO-Copolymers

6.3 Eigenschaften der mit Aerosil[®] gefüllten EO-Copolymere

6.3.1 Rheologische Eigenschaften

Wie bereits in Kap. 4 erwähnt, wird die Stabilität eines Schmelzspinnprozesses entscheidend von den rheologischen Eigenschaften des zu verspinnenden Materials beeinflusst. Die Polymerschmelze soll eine hinreichend niedrige Viskosität und schwächer ausgeprägte elastische Eigenschaften aufweisen. Damit lässt sich ein langzeitkonstanter Schmelzspinnprozess erreichen. Um das mit Aerosil[®] gefüllte EO-Copolymer zu spinnen, wurde das

Fließverhalten des EO-Copolymers mittels eines Rotationsrheometers (Platte/Platte-System) in Abhängigkeit von der Füllstoffart und dem Füllstoffgehalt untersucht.

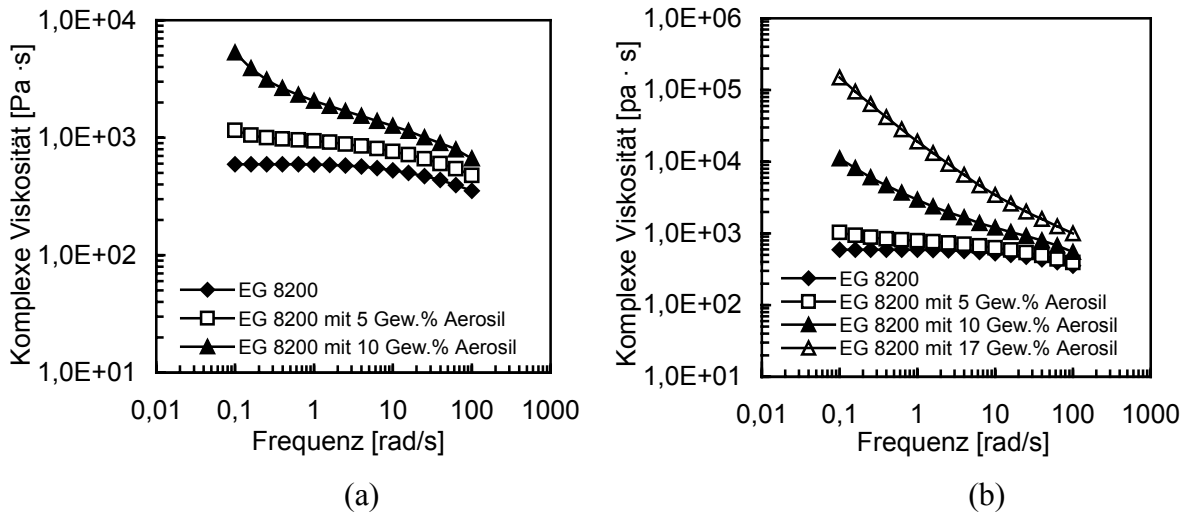


Bild 6.6: Komplexe Viskositätsfunktionen des mit Aerosil[®] gefüllten Engage 8200; a: mit hydrophilem Aerosil gefüllt, b: mit hydrophobem Aerosil gefüllt (T = 240°C)

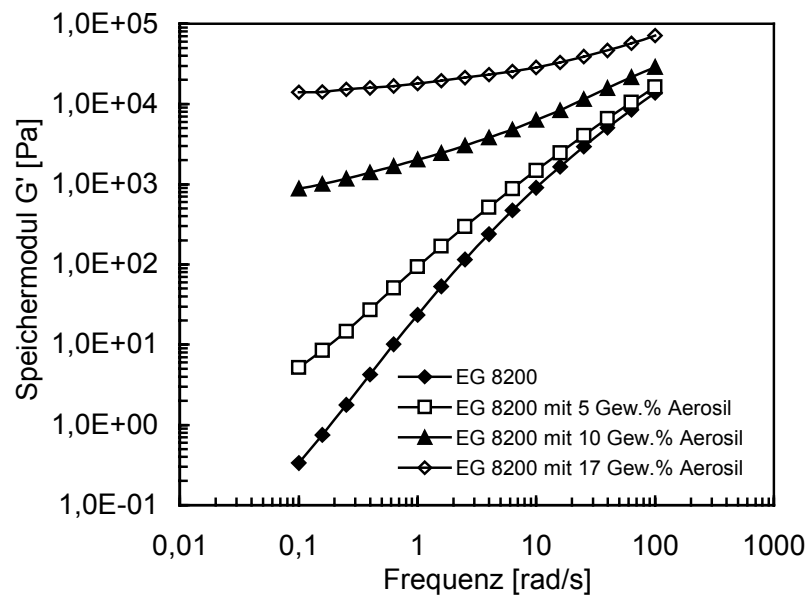


Bild 6.7: Einfluss des Aerosil-Anteils auf den Speichermodulverlauf $G'(\omega)$ von Engage 8200

In Bild 6.6 sind die mit Hilfe eines dynamisch betriebenen Platte/Platte-Systems ermittelten Viskositätsfunktionen $\eta^*(\omega)$ von Engage 8200 und dem mit einem hydrophilen, sowie

mit einem hydrophoben Aerosil[®] gefüllten Engage 8200 für T = 240 °C dargestellt. Die Viskositätswerte für $\omega = \text{konstant}$ wachsen mit zunehmendem Füllstoffgehalt deutlich an. Während sich Engage 8200 und das mit 5 Gew.% Aerosil[®] gefüllte E/O-Copolymer in ihrem Viskositätsverlauf ähneln, ergibt sich für das mit 10 bzw. 17 Gew.% Aerosil[®] gefüllte Engage 8200 ein grundlegend anderer Funktionsverlauf. Mit kleiner werdender Schergeschwindigkeit wächst die komplexe Viskosität überproportional an. Die Steigung der Viskositätsfunktion $\partial \eta^*(\omega)/\partial \omega$ wird mit zunehmendem Füllstoffgehalt immer größer. Ein Einschwingen dieser Stoffwertfunktion auf ein konstantes Nullviskositätsniveau findet nicht mehr statt. Die gezeigten Graphen deuten auf eine bemerkenswerte Anhebung der elastischen Schmelzeigenschaften des gefüllten EO-Copolymers hin. Diese Schlussfolgerung wurde durch die folgende Analyse bestätigt.

In Bild 6.7 ist der Speichermodul G' als Funktion der Messfrequenz für eine Temperatur von T = 240°C aufgetragen. Scharparameter ist der Aerosilgehalt (Aerosil[®] R 8200) in dem EO-Copolymer EG 8200. Der Speichermodul G' charakterisiert den in einem beanspruchten Material elastisch gespeicherten Energieanteil. Die Speichermodulfunktion

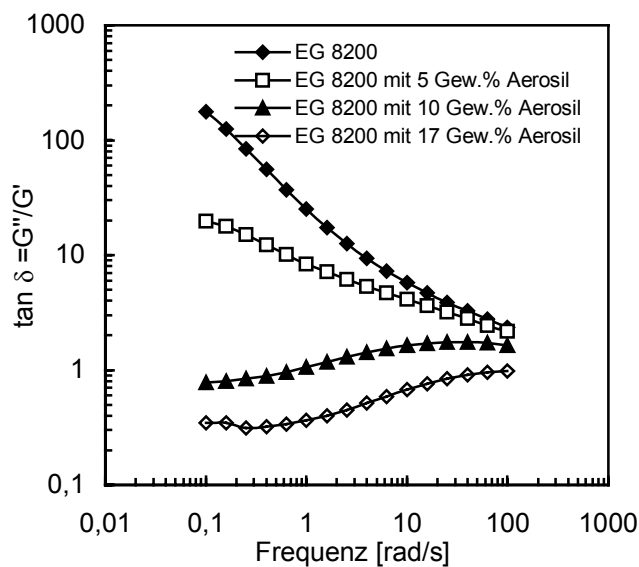


Bild 6.8: Verlustfaktor $\tan \delta$ als Funktion der Frequenz von dem mit Aerosil[®] gefüllten Engage 8200

$G'(\omega)$ des gefüllten und ungefüllten EO-Copolymers unterscheiden sich signifikant: Während der Speichermodul G' mit zunehmendem Aerosil[®]-Anteil deutlich anwächst, nimmt der Gradient $\partial G'(\omega)/\partial \omega$ der Speichermodulfunktion mit steigendem Füllstoffanteil stetig ab, d.h. durch die Steigerung des Aerosil[®]-Anteils wird die Frequenzabhängigkeit von G' erheblich reduziert. Das mit Aerosil[®] gefüllte EO-Copolymer nähert sich zunehmend den Eigenschaften eines vollvernetzten Elastomers bzw. eines elastischen Festkörpers.

In Bild 6.8 sind die Verlustfaktorfunktionen $\tan \delta(\omega) = G''(\omega)/G'(\omega)$ von ungefülltem und mit Aerosil[®] gefülltem Engage 8200 für T = 240 °C aufgetragen. G'' steht dabei für den Verlustmodul, der den durch Scherfließen dissipierten Energieanteil charakterisiert. Bei

reinem Engage 8200 ist $\tan \delta$ im gesamten durchmessenen Frequenzbereich größer als 2. Das bedeutet, dass der viskose Anteil der Polymerschmelze, repräsentiert durch den Verlustmodul G'' , den elastischen Anteil (Speichermodul G') überwiegt. Die viskosen Eigenschaften der Polymerschmelze dominieren. Die Verlustfaktorwerte nehmen mit größer werdendem Aerosil[®]-Anteil jedoch deutlich ab. Überschreitet der Aerosil[®]-Anteil in der Polymerschmelze 10 Gew.%, so nimmt $\tan \delta$ (ω) im gesamten durchmessenen Frequenzbereich Werte kleiner als 1 an. Die durch die Zugabe von Aerosil[®] initiierten niedrigen $\tan \delta$ (ω)-Werte kennzeichnen ein stark ausgeprägtes elastisches Verhalten der Polymerschmelze, was sich nachteilig auf deren Schmelzspinnbarkeit auswirkt. Deshalb kann bei einer Modifikation des EO-Copolymers mit Aerosil[®] ein Füllstoffanteil von 10 Gew. % nicht überschritten werden, da sonst ein stabiler Schmelzspinnprozess nicht mehr praktiziert werden kann. Hoffmann et al. haben sehr erfolgreich silangefropfte EO-Copolymere schmelzgesponnen, welche mit bis zu 10 Gew. % hydrophobem Aerosil[®] gefüllt waren. Die dabei generierten elastischen Fäden wiesen deutlich verbesserte Eigenschaften im Vergleich zu jenen aus ungefülltem EO-Copolymer hergestellten auf [101].

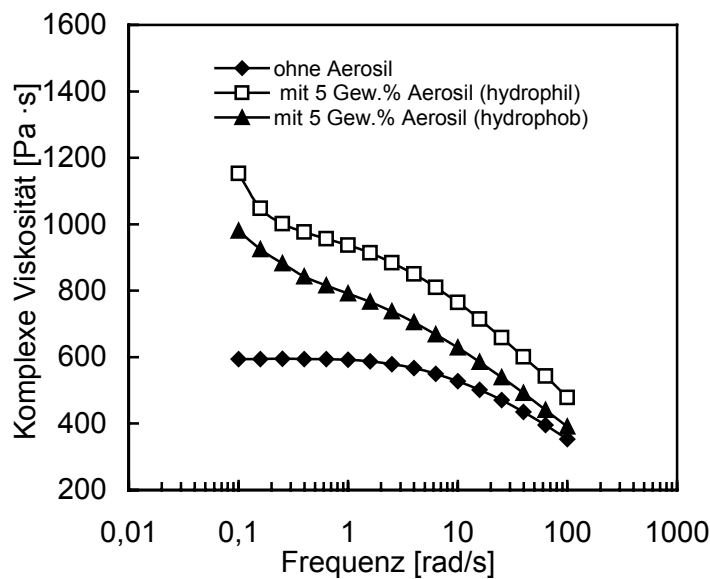


Bild 6.9: Viskositätsfunktionen von EG 8200 und dem mit hydrophilem und hydrophobem Aerosil[®] modifizierten Engage 8200 (T = 240°C)

Die Viskosität des mit Aerosil[®] gefüllten Engage 8200 steigt mit zunehmendem Aerosil[®]-Anteil für $\omega = \text{konst.}$ deutlich an, wobei die Steigerungsrate aber noch vom Aerosil[®]-Typ abhängt. In Bild 6.9 sind die ermittelten komplexen Viskositätsfunktionen $\eta^*(\omega)$ von Engage 8200 und einem mit je 5 Gew.% hydrophilem und hydrophobem Aerosil[®]-Anteil gefüllten Engage 8200 für T = 240 °C dargestellt. Die Fließbehinderung durch die diskreten

Partikel des hydrophilen Aerosils ist größer als die von dem hydrophoben Aerosil[®] herrührende. Noch deutlicher lässt sich der Einfluss des Aerosil-Typs auf die Fließeigenschaften der EO-Copolymerschmelze durch einen Vergleich des Viskositätsverhältnisses aufzeigen. In Bild 6.10 sind die auf die Viskosität von Engage 8200 normierten komplexen Viskositätswerte von dem mit hydrophilem und hydrophobem Aerosil[®] modifizierten Engage 8200 dargestellt. Die Zunahme des Viskositätsverhältnisses durch eine Zugabe von hydrophilem Aerosil[®] ist deutlich größer als bei der Zuaddierung von hydrophobem Aerosil[®].

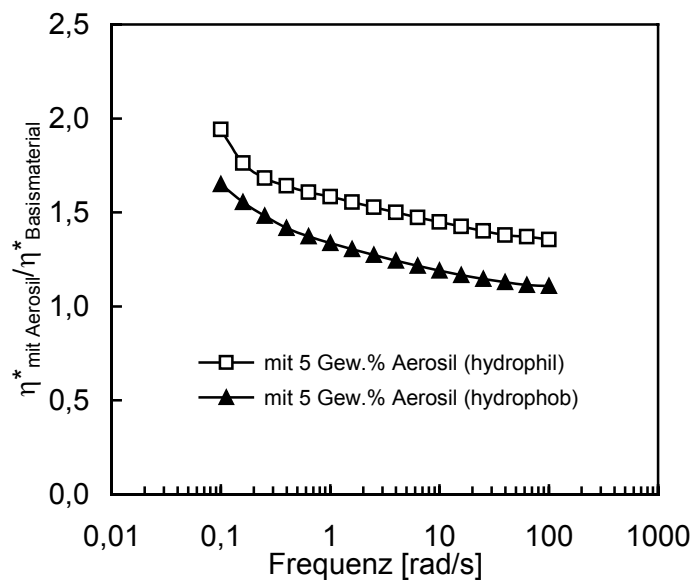


Bild 6.10: Zunahme des Viskositätsverhältnisses mit kleiner werdender Frequenz für das mit unterschiedlichen Aerosil[®]-Typen modifizierte Engage 8200

6.3.2 Mechanische Eigenschaften und Öl-Quellung

Durch die Einarbeitung von Aerosil[®] in EO-Colymere ändern sich die mechanischen Eigenschaften deutlich. Neben Füllstoff-Partikelgeometrie und -Partikelgrößenverteilung nehmen die intermolekularen Wechselwirkungen in den Phasengrenzflächen entscheidenden Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffs [114]. Im Allgemeinen kommt es durch die Inkorporierung von Füllstoffen zu einer Versteifung, d.h. zu einem E-Modul-Anstieg des Polymerwerkstoffs, verbunden mit einem Abfall der Reißdehnung. Aufgrund der nanoskaligen Partikelabmessung des Aerosils und der damit verbundenen großen spezifischen Oberfläche ergibt sich eine hohe Wechselwirkungsintensität in den Phasengrenzflächen. Durch die Silanvernetzung werden Aerosil[®]-Partikeln kovalent

mit der EO-Copolymermatrix gekoppelt. Dadurch zeigt das mit Aerosil® gefüllte Engage 8200 sowohl einen E-Modul-Anstieg als auch eine Zunahme der Reißfestigkeit und Reißdehnung.

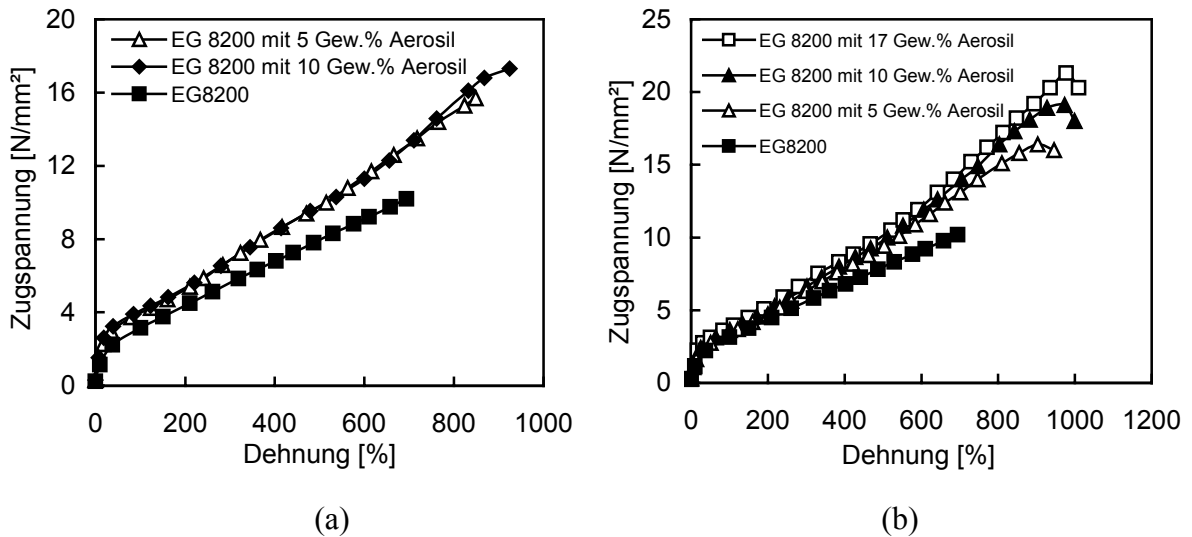


Bild 6.11: Spannungs-/Dehnungsverläufe von verschiedenen mit Aerosil® gefüllten Engage 8200-Rezepturen; a: mit hydrophilem Aerosil gefüllt, b: mit hydrophobem Aerosil gefüllt

Das Spannungs-/Dehnungsverhalten der mit Aerosil® gefüllten EO-Copolymere wurde nach DIN 53504 geprüft. Bild 6.11 zeigt exemplarisch den Spannungs-/Dehnungsverlauf des mit hydrophilem und mit hydrophobem Aerosil® gefüllten Engage 8200. Die mechanischen Eigenschaften des EO-Copolymers werden durch das Einmischen der pyrogenen Kieselsäure offensichtlich verbessert. Außer dem E-Modul steigen auch die Reißfestigkeit und Reißdehnung mit zunehmendem Aerosil®-Anteil an. Bereits durch Zugabe von nur 5 Gew. % Aerosil® werden die Reißfestigkeit und die Reißdehnung im Vergleich zum Basismaterial merklich verbessert. Eine weitere Erhöhung der Aerosil®-Konzentration bringt nur noch eine geringe Steigerung von Reißdehnung und Reißfestigkeit. In Bild 6.12 sind Spannungs-/Dehnungsverläufe von verschiedenen, mit hydrophilem und hydrophobem Aerosil® gefüllten, silanvernetzten EG 8200/EG 8400-Blends (Engage 8200 : Engage 8400 = 50:50, Vernetzungsrezeptur: 3 phr VTMOs, VTMOs/DHBP = 50) dargestellt. Die mechanischen Eigenschaften der gefüllten und silanvernetzten EO-Copolymere zeigen sich deutlich verbessert. Aufgrund der Auswirkungen der Füllstoffzugabe auf die mechanischen und rheologischen Eigenschaften der gefüllten Systeme darf die zuaddierte Aerosil®-Menge bei Schmelzspinnmaterialien 10 Gew. % nicht überschreiten. Da die durch die dis-

kreten Partikel des hydrophilen Aerosils verursachte Fließbehinderung für die EO-Copolymerschmelze größer ausfällt als im Falle der Zugabe des hydrophoben Aerosils (vgl. Bilder 6.9 und 6.10), lassen sich die rheologischen Eigenschaften des mit dem letztgenannten Aerosil[®]-Typ modifizierten EO-Copolymers relativ leicht auf den Schmelzspinnprozess abstimmen. Darüber hinaus besteht beim Einsatz des hydrophilen Aerosils die Gefahr einer EO-Vorvernetzung, da dieses durch eine erhöhte Acidität (pH-Wert: 3,7 – 4,7) und eine merkliche Hygroskopie gekennzeichnet ist. Diese Schlussfolgerungen wurden durch umfangreiche Schmelzspinnversuche umfassend bestätigt [101].

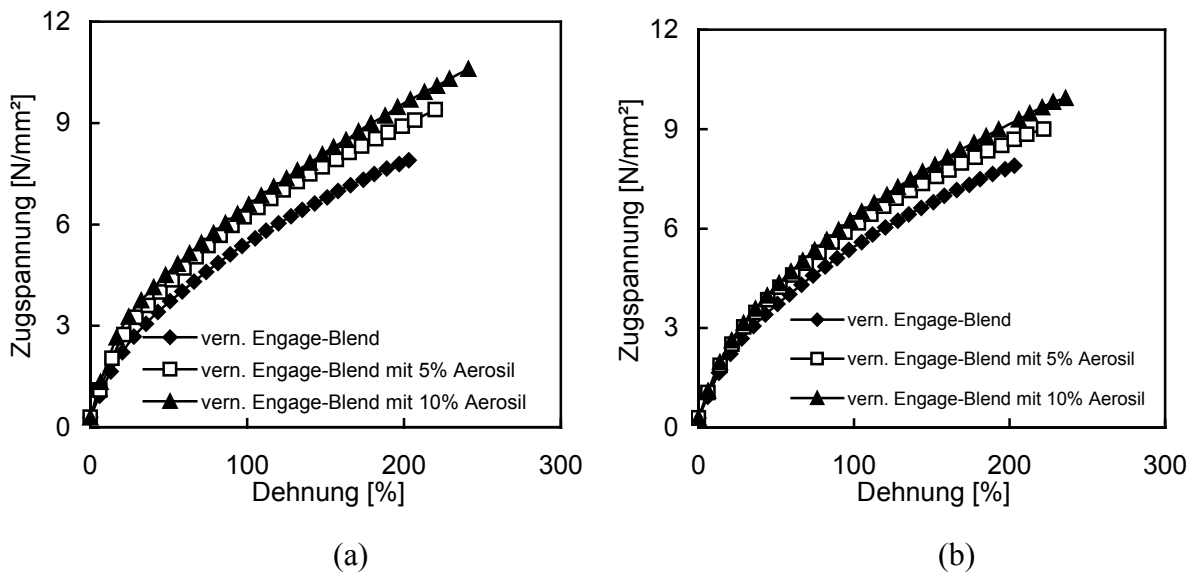


Bild 6.12: Spannungs-/Dehnungsverhalten von verschiedenen mit Aerosil[®] gefüllten und vernetzten Engage 8200-Mustern; a: mit hydrophilem Aerosil[®] gefüllt, b: mit hydrophobem Aerosil[®] gefüllt

Talkum ist ein in der Kunststoffindustrie zum Modifizieren der Polyolefineigenschaften häufig verwendeter Füllstoff. Um die Auswirkungen der Aerosil[®]-Zumischung auf die mechanischen Eigenschaften silanvernetzter EO-Copolymere vergleichend beurteilen zu können, wurde in einer weiterführenden Studie Talkum als Referenzfüllstoff zuaddiert. In Bild 6.13 sind die Spannungs-/Dehnungsverläufe von verschiedenen mit 10 Gew.% Aerosil[®] und 10 Gew.% Talkum gefüllten sowie mit identischen Vernetzungsrezepturen silanvernetzten EO-Copolymermustern dargestellt. Die Auswirkungen der beiden Füllstoffarten auf den E-Modul sind praktisch identisch. Reißfestigkeit und Reißdehnung des mit Talkum gefüllten und vernetzten Engage 8200-Musters sind jedoch deutlich reduziert. Im Vergleich zu dem, mit hydrophobem Aerosil[®] gefüllten EO-Copolymer wird die Reißfestigkeit um rund 20 % und die Reißdehnung sogar um 30% reduziert.

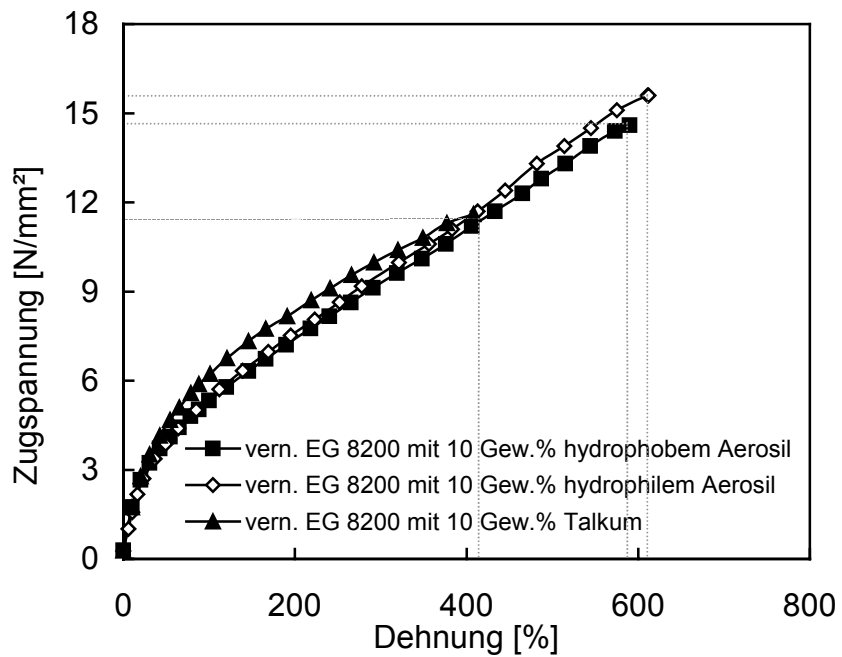


Bild 6.13: Vergleich von den mit Aerosil[®] und Talkum gefüllten vernetzten EG 8200-Mustern

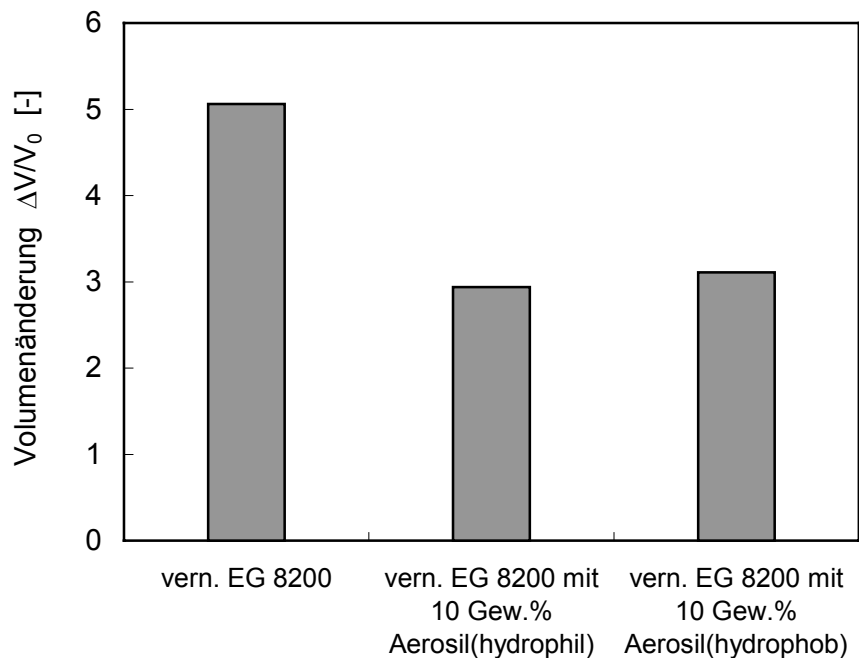


Bild 6.14: Vergleich der Ölquellung von vernetztem Engage 8200 und den mit Aerosil[®] gefüllten, vernetzten Engage 8200-Mustern

Die Bestimmung der Volumenänderung des mit Aerosil[®] gefüllten, vernetzten Engage 8200 unter der Einwirkung von Mineralöl wurde wiederum nach DIN 53521 durchgeführt. In Bild 6.14 sind die relativen Volumenänderungen für die unterschiedlich präparierten Engage 8200-Muster wiedergegeben. Die Quellneigung des vernetzten Engage 8200 wird durch die Inkorporierung des Füllstoffs Aerosil[®] und dessen kovalente Einbindung deutlich verringert. Die Reduktion der Volumenänderung kann bis zu 40 % betragen.

Kapitel 7

Die Eigenschaften der Elastomerefäden aus EO-Copolymeren und deren Blends

Wie in der Einleitung zu dieser Arbeit beschrieben, kann eine der interessantesten Anwendungsbereiche der modifizierten EO-Copolymere in der Herstellung von vernetzbaren, schmelzgesponnenen Elastomerefäden gesehen werden. Die Schmelzspinnversuche und die Charakterisierung der resultierenden Elastomerefäden aus den funktionalisierten EO-Copolymeren und deren Blends wurden von dem Projektpartner am Institut für Polymerforschung Dresden (IPF) durchgeführt. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit werden nachstehend in gestraffter Form erläutert und diskutiert.

7.1 Der Schmelzspinnprozess

Die Schmelzspinnversuche wurden sowohl als Ein- als auch als Zweistufenverfahren praktiziert. Bei dem Zweistufenprozess wurden zunächst EO-Copolymere mittels eines Zweischnellenextruders am IKT funktionalisiert und mit einer polymeren Sekundärkomponente (PBT, PEE, Füllstoff Aerosil[®]) reaktiv geblendet. Die aus der Lochleiste des Zweischnellenextruders austretenden Polymerschmelzestränge wurden im Luftstrom abgekühlt und anschließend granuliert. Die auf diese Weise modifizierten EO-Copolymere wurden anschließend am IPF Dresden in einem separaten Verfahrensschritt mittels einer konventionellen Schmelzspinnanlage versponnen (vgl. Bild 7.1). Der Zweistufenprozess hat einige Nachteile. Hierzu zählt neben erhöhten Kosten die Notwendigkeit, die silanfunktionalisierten EO-Copolymere unmittelbar nach der Aufbereitung weiterzuverarbeiten, da die Vernetzungsreaktion auch schon bei Raumtemperatur, wenn auch sehr verlangsamt, voranschreitet. Die Lagerzeitdauer zwischen Polymereaufbereitung und Spinnprozessrealisierung beeinflusst unmittelbar die Stabilität des Schmelzspinnprozesses sowie die Eigenschaften der generierten Elastomerefäden.

Als weiterer Innovationsschritt wurden vom IPF Dresden die Polymerfunktionalisierung und der Schmelzspinnprozess zu einem Einstufenverfahren verknüpft. Hierzu wurde ein Doppelschneckenextruder mit einem Schmelzspinnkopf gekoppelt (Bild 7.2) [121]. Mit diesem Konzept lassen sich zahlreiche bei dem Zweistufenprozess auftretende Nachteile vermeiden. Im Folgenden werden die Eigenschaften der mit diesem Einstufenverfahren generierten Elastomerväden diskutiert.

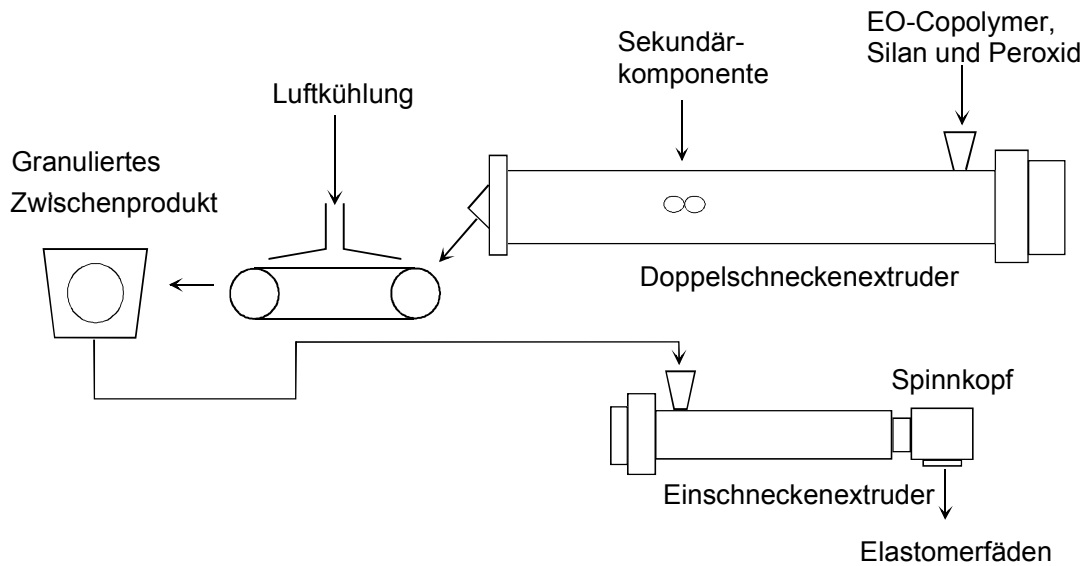


Bild 7.1: Verfahrenschema zum Schmelzspinnen der modifizierten EO-Copolymere bei Realisierung eines Zweistufenspinnprozesses

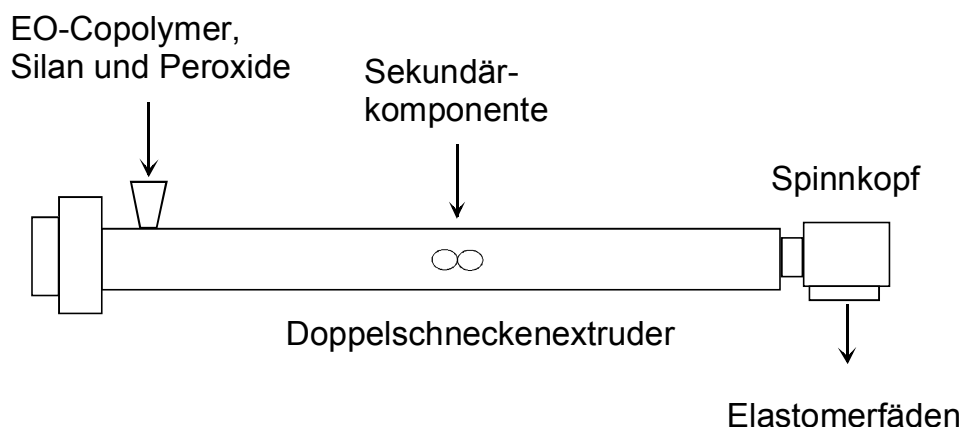


Bild 7.2: Verfahrenschema zum Schmelzspinnen der modifizierten EO-Copolymere als Einstufenspinnprozess

7.2 Im Zugversuch ermittelte Produkteigenschaften

Wie bereits in Kap. 4 dargelegt, lassen sich die mechanischen Eigenschaften und Wärmeformbeständigkeit von EO-Copolymeren durch die mit einer optimierten Vernetzungsrezeptur praktizierte Organosilanvernetzung erheblich verbessern.

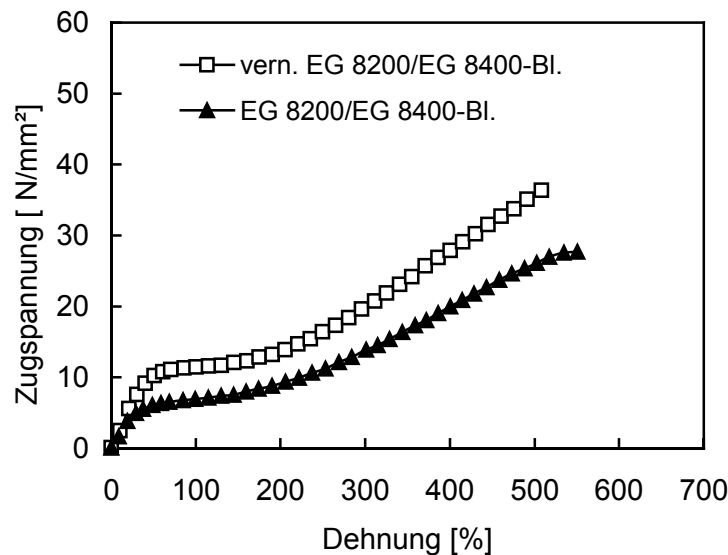


Bild 7.3: Spannungs-/Dehnungsverhalten von vernetzten und unvernetzten Engage-Fäden, hergestellt mit einer Spinnengeschwindigkeit von 500 m/min.

Auch die aus dem mit der optimierten Silanpfropfungsrezeptur funktionalisierten EO-Copolymer-Blends versponnenen und vernetzten Elastomerfäden zeigen gleichfalls verbesserte mechanische Eigenschaften und eine erhöhte Wärmeformbeständigkeit (Bild 7.3). Durch die Vernetzung werden, wie Bild 7.3 belegt, die Reißfestigkeit derartiger Filamente deutlich verbessert.

Die Eigenschaften der silanvernetzten EO-Copolymere lassen sich, wie vorstehend gezeigt wurde, auch durch reaktives Blenden mit einer Sekundärkomponente (z. B. PBT, PEE oder Aerosil®) weiter optimieren. Das Eigenschaftsprofil der aus EO-Copolymer/Polyester-Blends hergestellten Elastomerfäden hängt außer von den Polymereigenschaften noch in hohem Maße von den Schmelzspinnparametern selbst ab. Die realisierte Schmelzspinnengeschwindigkeit hat einen signifikanten Einfluss auf die molekulare Orientierung und die Blendmorphologie in den Elastomerfäden. In Bild 7.4 sind exemplarisch Spannungs-

/Dehnungsverläufe von vernetzten Filamenten dargestellt, die aus unterschiedlichen Blendrezepturen mit einer Spinnengeschwindigkeit von 500 m/min erzeugt wurden. Durch die Eincompounding der Sekundärkomponente PBT oder PEE steigt die Reißdehnung der neuartigen Elastomerväden im Vergleich zu Referenzprodukten (Faser aus EO-Copolymeren mit der gleichen Vernetzungsrezeptur) nennenswert an, während die Reißfestigkeit nahezu unverändert bleibt. Reißfestigkeit und Streckspannung derartiger Produkte lassen sich, wie Bild 7.4 zeigt, durch die Zugabe des Haftvermittlermoleküls GLYMO beträchtlich steigern.

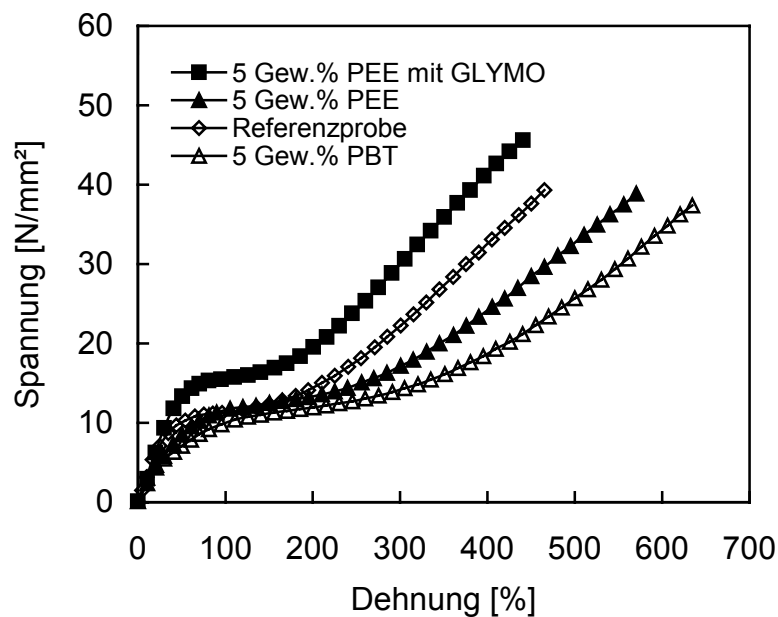


Bild 7.4: Spannungs-/Dehnungsverläufe von verschiedenen, mit polymeren Sekundärkomponenten hergestellten Elastomerväden (Spinnengeschwindigkeit 500 m/min).

In den Bildern 7.5 und 7.6 sind die Reißfestigs- und Reißdehnungswerte von aus unterschiedlichen Blends hergestellten, vernetzten Elastomerväden als Funktion der Abzugsge-
 schwindigkeit aufgetragen. Man erkennt, dass durch das Einbringen einer polymeren Sekundärkomponente (PBT oder PEE) ohne Zugabe eines Haftvermittlers die Reißdehnung für $V_{abz} = \text{konst.}$ im Vergleich zu dem vernetzten Referenzmaterial (reines EO-Copolymer-Blend) zunimmt, die Reißfestigkeit für $V_{abz} = \text{konst.}$ aber nahezu unverändert bleibt. Im Gegensatz dazu zeigen die aus PEE/EO-Copolymer-Blends mit Haftvermittler GLYMO hergestellten vernetzten Elastomerväden quasi identische Reißdehnungswerte, aber eine bemerkenswerte Zunahme der Reißfestigkeit im Vergleich zu den Referenzprodukten.

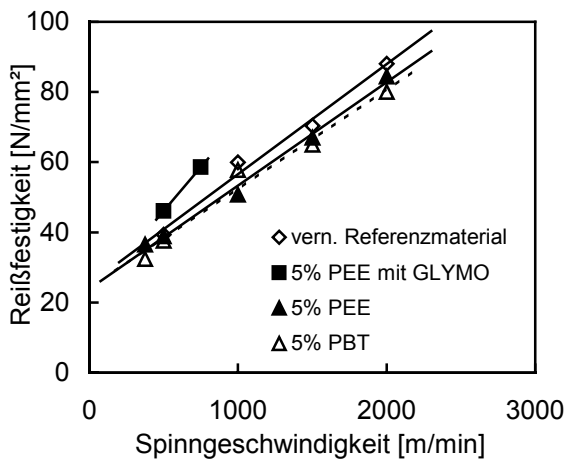


Bild 7.5: Reißfestigkeiten unterschiedlicher Elastomerfäden als Funktion der Abzugsgeschwindigkeit

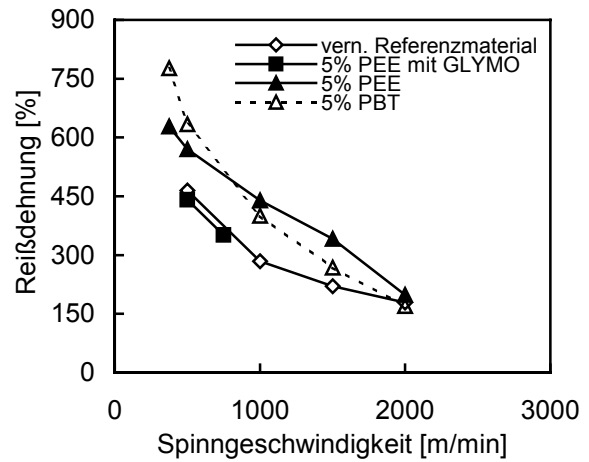


Bild 7.6: Reißdehnung unterschiedlicher Elastomerfäden als Funktion der Abzugsgeschwindigkeit

Die physikalische Bruchspannung $\sigma_{\text{phys.}}$ der aus den verschiedenen modifizierten Polymerblends hergestellten, vernetzten Elastomerfäden ist als Funktion der Spinnengeschwindigkeit in Bild 7.7 aufgetragen. Die physikalische Bruchspannung bezieht die Bruchspannung σ_B auf den Bruchquerschnitt, wie Gl. 7.1 dokumentiert. Sie stellt also ein Maß für die Werkstoffbeanspruchung im Moment des Versagens dar:

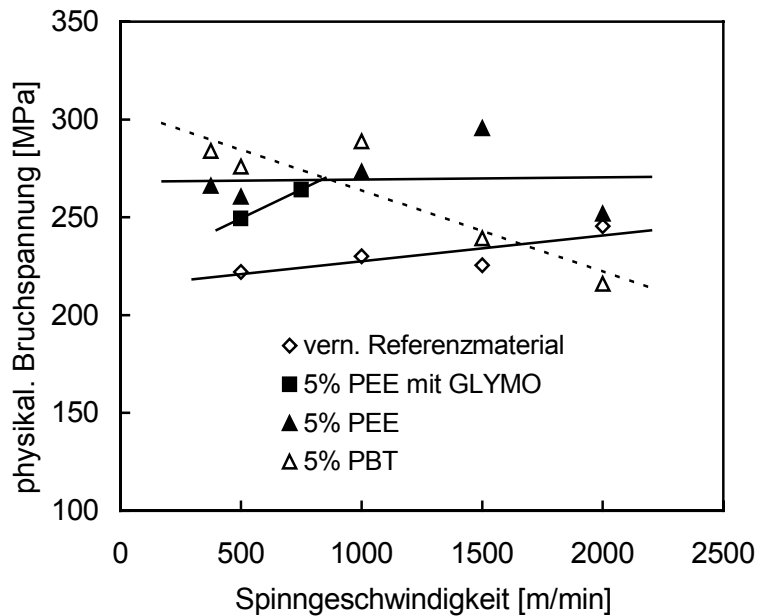


Bild 7.7: Physikalische Bruchspannung als Funktion der Spinnengeschwindigkeit

$$\sigma_{\text{phys.}} = \sigma_B \cdot \left[\frac{\varepsilon_B (\%)}{100} + 1 \right]. \quad (7.1)$$

Man erkennt, dass durch das Einbringen einer polymeren Sekundärkomponente (PBT oder PEE) die physikalische Bruchspannung der Elastomerväden im Vergleich zum Referenzmaterial angehoben wird.

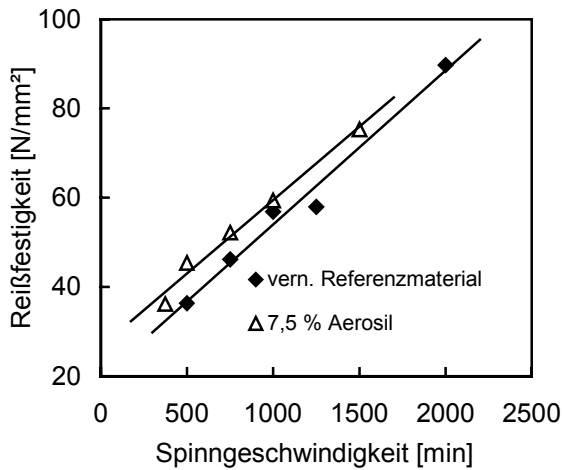


Bild 7.8: Vergleich der Reißfestigkeitswerte von gefüllten und ungefüllten, vernetzten Elastomerväden

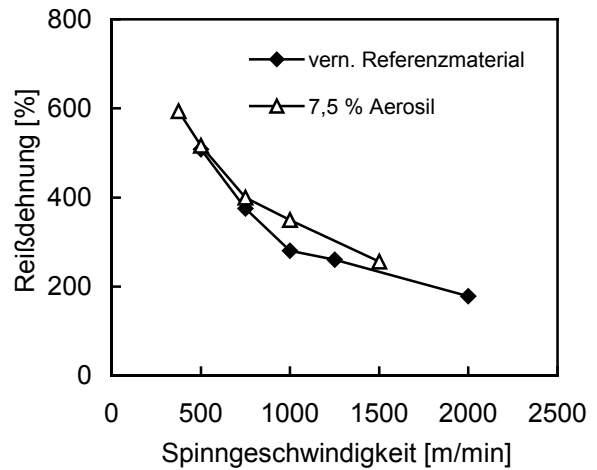


Bild 7.9: Vergleich der Reißdehnungswerte von gefüllten und ungefüllten, vernetzten Elastomerväden

In den Bildern 7.8 bis 7.10 sind die Reißfestigkeit, die Reißdehnung und die physikalische Bruchspannung von den aus EG 8200/EG 8400-Blend-50/50 generierten, mit und ohne Aerosil[®] gefüllten, vernetzten Elastomerväden als Funktion der Spinnengeschwindigkeit dargestellt. Man erkennt, dass durch die Inkorporierung des nanoskaligen Füllstoffs Aerosil[®] sowohl die Reißfestigkeit und die Reißdehnung als auch die

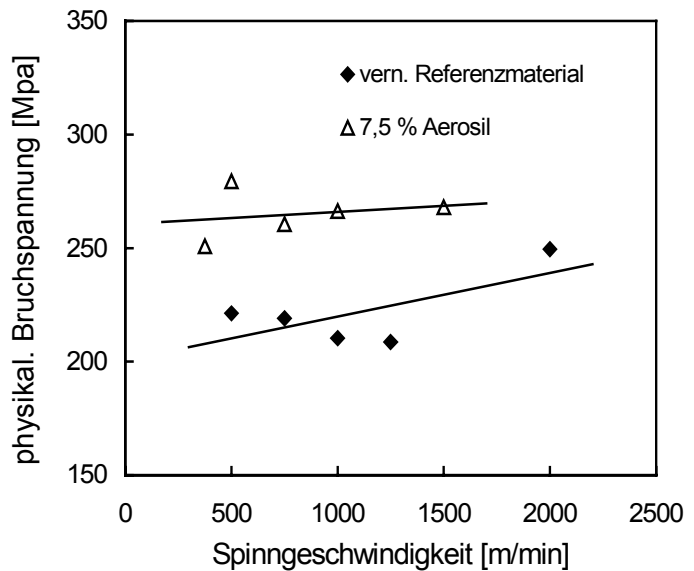


Bild 7.10: Vergleich der physikalische Bruchspannungswerte von gefüllten und ungefüllten Elastomerväden

physikalische Bruchspannung der resultierenden silanvernetzten Elastomerväden merklich angehoben werden.

7.3 Thermisches Verhalten

Durch das Blenden der EO-Copolymere mit einer polymeren Sekundärkomponente, die durch eine hohe Schmelz- bzw. Glasübergangstemperatur gekennzeichnet ist, lässt sich die Wärmeformbeständigkeit derartiger Elastomerväden gleichfalls verbessern.

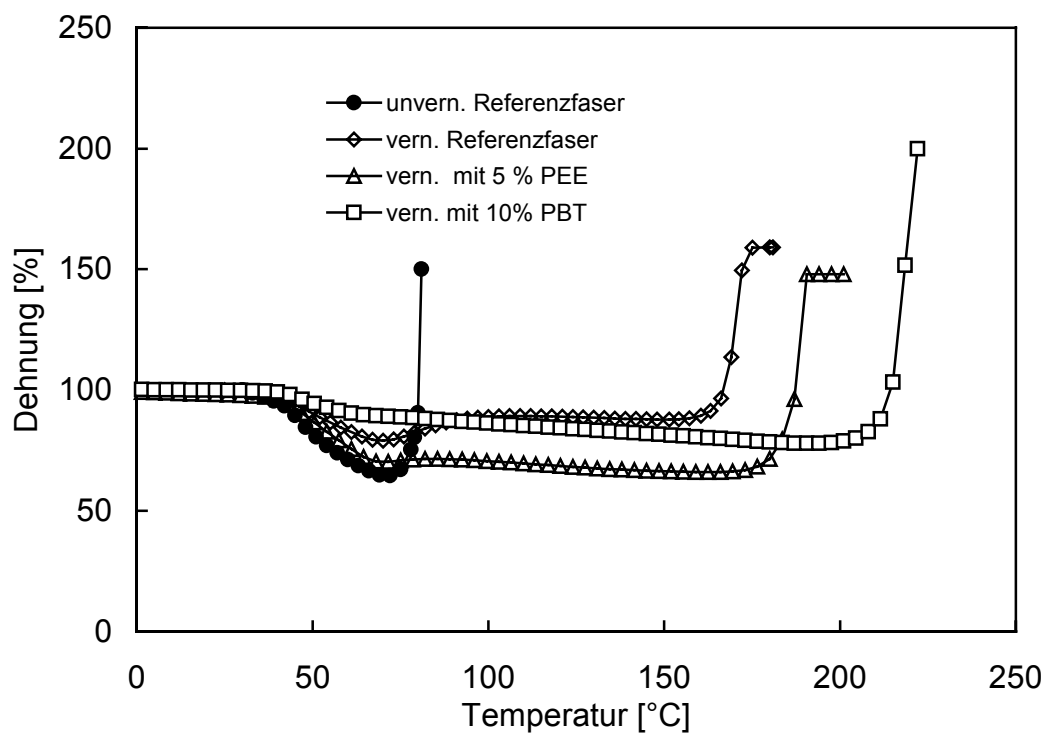


Bild 7.11: TMA-Analyse von verschiedenen Elastomerväden

Das Bild 7.11 zeigt die Ergebnisse der thermisch-mechanischen Analyse für unterschiedliche Elastomerväden. Die Vernetzung der Fäden wurde mit identischen Vernetzungsrezepturen und Vernetzungsbedingungen durchgeführt. Bei diesem Testverfahren wird der mit 0,2175 MPa vorgespannte Faden, von Raumtemperatur ausgehend, mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min erwärmt, während ein induktives Meßsystem gleichzeitig die Längenänderung des Fadens erfasst. Wird die Kristallitschmelztemperatur des EO-Copolymers ($T_m = 60\text{ °C}$) überschritten, so verliert der unvernetzte Faden sehr schnell seine Dimensionsstabilität, während bei dem vernetzten Faden die initiierten Siloxanbrü-

ckenbindungen eine Verschiebung des Fließbeginns als Grenze für die thermische Produktstabilität von ca. 70 °C auf ca.160 °C bewirken. Die aus den Zweiphasenwerkstoffen (PEE oder PBT mit EG 8200/EG 8400-Blend) hergestellten vernetzten Fäden zeigen eine weiter angehobene Wärmformbeständigkeit. So erreichen die mit 10 Gew.% PBT modifizierten Elastomorfäden eine Stabilitätsgrenztemperatur von 210 °C.

Kapitel 8

Optimierung der Spinddüsen auf numerischer Grundlage

Um eine strömungsmechanisch und verfahrenstechnisch optimale Geometrie der Spinddüsen für die Verarbeitung gepfropfter EO-Copolymerblends zu finden, sollen die Strömungsvorgänge der Polymerschmelze in der Spinddüse unter Einbeziehung ihres rheologischen und thermodynamischen Stoffverhaltens quantitativ beschrieben und auf dieser Basis eine Düsengeometrieoptimierung vorgenommen werden. Die Strömungsanalyse wurde mit Hilfe des am IKT entwickelten, FEM-basierten Softwarepakets SIMFLOW[®] durchgeführt [116 - 118], wobei insbesondere das sog. 2D-Modul zum Einsatz kam.

8.1 Strömungsmechanische Grundlagen

Zur vollständigen Beschreibung der Strömungsvorgänge von Polymerschmelzen in der Spinddüsen benötigt man die Fundamentalgleichungen für Masse, Impuls und Energie, eine rheologische Zustandsgleichung sowie die entsprechenden thermischen Stoffwertfunktionen. Diese Grundgleichungen werden auf die zu untersuchenden Fließvorgänge zugeschnitten und unter Berücksichtigung der realen Stoffeigenschaften vereinfacht. Dabei werden zur Beschreibung von Strömungsvorgängen in der Extrusionstechnik die folgenden Annahmen und Näherungen getroffen:

- Die Strömung sei laminar und stationär;
- Die Polymerschmelze verhalte sich inkompressibel und haften an der Kanalwandung;
- Trägheits- und Gravitationskraft können vernachlässigt werden;
- Die Kunststoffschmelze zeige ein strukturviskoses Fließverhalten.

8.1.1 Erhaltungssätze

Bei den für die analytische Beschreibung von Kunststoffformgebungsprozessen wichtigen Erhaltungssätzen handelt es sich um die Kontinuitäts-, Impuls- und Energiegleichung. Betrachtet man die Massenbilanz in einem raumfesten Kontrollvolumen $\Delta V = \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$, so

ergibt sich für die zeitliche Dichteänderung an einem festen Raumpunkt, die durch Variation des Massegeschwindigkeitsvektors $\rho \bar{v}$ hervorgerufen wird, die folgende Beziehung [72]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{v}) = 0. \quad (8.1)$$

Unter Zugrundelegung eines räumlich und zeitlich konstanten Dichtefeldes verbleibt aus Gl. 8.1 für ein inkompressibles Medium als Kontinuitätsgleichung allein:

$$\nabla \cdot \bar{v} = \frac{\partial g_k}{\partial x_k} = 0. \quad (8.2)$$

Die Impulsgleichung für ein mit der Strömung mitbewegtes Masseinheitselement kann in allgemeiner Form wie folgt formuliert werden:

$$\rho \left[\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + \bar{v} \cdot \nabla \bar{v} \right] = \nabla \cdot \underline{\underline{\sigma}} + \rho \bar{g}. \quad (8.3)$$

Der Gesamtspannungstensor $\underline{\underline{\sigma}}$ kann in einen Druckterm $-p\underline{\underline{E}}$ und in den Extraspannungstensor $\underline{\underline{\tau}}$ zerlegt werden. Diese Form reduziert sich für stationäre Strömungen und unter Vernachlässigung der Trägheits- und Gravitationskräfte auf die Form

$$-\text{grad } p + \nabla \cdot \underline{\underline{\tau}} = 0. \quad (8.4)$$

Die Energiegleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der lokalen zeitlichen Energieänderung, dem konvektiven Energietransport im strömenden Medium, der Wärmeübertragung durch Leitung, der Dissipation von Wärme aus viskoser Reibungsarbeit und der Volumenänderungsarbeit des Druckes. Die generalisierte Energiegleichung vereinfacht sich unter den vorstehend zitierten Annahmen auf die Form

$$\rho c_v [\bar{v} \cdot \nabla T] = -\nabla \cdot \vec{\dot{q}} + \underline{\underline{\tau}} : \nabla \bar{v}, \quad (8.5)$$

worin $\vec{\dot{q}} = -\lambda \nabla T$ für die Wärmestromdichte steht.

Die drei Erhaltungsgleichungen (8.2), (8.4) und (8.5) sind die Grundlagen für die Berechnung der Strömungsvorgänge in Spinddüsen. Zur Lösung dieser nichtlinearen, partiellen Differentialgleichungen sind noch eine rheologische Zustandsgleichung sowie die zugehörigen Randbedingungen zu formulieren.

8.1.2 Konstitutive Gleichung

Für reinviskose, nichtnewtonsche Flüssigkeiten beschreibt eine rheologische Zustandsgleichung den funktionalen Zusammenhang zwischen dem Deformationsgeschwindigkeitstensor $2\underline{D}$ und dem Gesamtspannungstensor $\underline{\sigma}$ [72]. Obwohl die meisten Kunststoffschmelzen ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes viskoelastisches Verhalten aufweisen, kann trotzdem diese Art der rheologischen Zustandsgleichung für viele praktische Modellierungsaufgaben mit hinreichender Genauigkeit verwendet werden. Bei der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Modellierung wurden die elastischen Eigenschaften der Polymerschmelzen außer Acht gelassen und lediglich das strukturviskose Fließverhalten berücksichtigt. Als rheologische Zustandsgleichung kam folgende Formulierung

$$\underline{\sigma} = -p\underline{E} + \underline{\tau} = -p\underline{E} + 2\underline{D} \eta(I_2, T) \quad (8.6)$$

zur Anwendung. Die Viskosität $\eta(I_2, T)$ ist dabei eine deformationsgeschwindigkeits- und temperaturabhängige Stoffwertfunktion. Für die meisten praxisrelevanten Strömungsformen, so auch für die in der vorliegenden Arbeit analysierten, kann die Viskosität als Funktion der zweiten Invarianten

$$I_2 = \sum_i \sum_j \dot{\gamma}_{ij} \dot{\gamma}_{ji} \quad (8.7)$$

des Deformationsgeschwindigkeitstensors $2\underline{D}$ beschrieben werden, wobei $\dot{\gamma}_{ij}$ die Komponenten des Deformationsgeschwindigkeitstensors $2\underline{D}$ darstellen.

Es existieren verschiedene mathematische Ansätze zur Beschreibung der Viskositätsfunktion $\eta(I_2, T)$. Die in der Praxis am häufigsten verwendeten Modelle sind der Potenz-Ansatz nach Ostwald und de Waele sowie der Carreau-Ansatz [71]. Die Viskositätsfunktion $\eta(I_2)$ für den isothermen Fall stellt sich nach dem Potenz- und Carreau-Ansatz wie folgt dar:

Potenz-Ansatz:
$$\eta(I_2) = K \left(\frac{1}{2} I_2 \right)^{\frac{n-1}{2}}, \quad (8.8)$$

Carreau-Ansatz:
$$\eta(I_2) = \frac{a}{\left[1 + b \left(\frac{1}{2} I_2 \right)^{\frac{1}{2}} \right]^c}. \quad (8.9)$$

Die stoffspezifischen Ansatzparameter K , n im Potenz-Ansatz und a , b und c im Carreau-Ansatz lassen sich mit Hilfe rheologischer Messungen ermitteln. Der Potenz-Ansatz gibt das reale Fließverhalten bei größeren Schergeschwindigkeiten recht gut wieder. Für gegen Null gehende Deformationsgeschwindigkeitswerte wächst die Viskosität unrealistisch über alle Grenzen an. Dies entspricht keineswegs dem realen Stoffverhalten, hier liefert dieser Ansatz physikalisch unsinnige Viskositätswerte. Im Gegensatz dazu weist der Carreau-Ansatz eine hervorragende Anpassbarkeit an den tatsächlichen Viskositätsverlauf innerhalb eines sehr breiten Deformationsgeschwindigkeitsbereichs auf.

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität kann durch die Einbeziehung eines Temperaturverschiebungsfaktors $a_T(T)$ berücksichtigt werden. Die temperaturabhängige Viskosität $\eta(T)$ wird bei den beiden Ansätzen auf eine für die Bezugstemperatur T_0 ermittelte Vergleichsviskosität bezogen, so dass der Temperaturverschiebungsfaktor $a_T(T)$ wie folgt definiert werden kann:

$$a_T(T) = \eta(T) / \eta(T_0). \quad (8.10)$$

Für teilkristalline Thermoplaste können die messtechnisch ermittelten Werte recht genau mit dem Arrhenius-Ansatz

$$a_T(T) = \exp \left[\frac{E_0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (8.11)$$

approximiert werden. E_0 steht darin für die Aktivierungsenergie des zähen Fließens, R für die universelle Gaskonstante ($R = 8,31 \text{ kJ/k mol K}$) und T_0 für die Bezugstemperatur.

Für amorphe Polymere ist der WLF-Ansatz meist besser geeignet, der sich als heuristischer Ansatz wie folgt darstellt:

$$a_T(T) = \exp\left(\frac{-c_1(T-T_0)}{c_2+(T-T_0)}\right). \quad (8.12)$$

Darin stellen c_1 , c_2 stoffspezifische Parameter und T_0 wiederum die Bezugstemperatur dar.

Kombiniert man den Potenz- bzw. Carreau-Ansatz mit dem gewählten Temperaturverschiebungsfaktor $a_T(T)$, so kann die Viskositätsfunktion einer Polymerschmelze für beliebige Temperaturen ermittelt werden. Die Viskosität $\eta(I_2, T)$ als Funktion von Deformationsgeschwindigkeit und Temperatur lässt sich somit wie folgt beschreiben:

Potenz-Ansatz:
$$\eta(I_2, T) = a_T^n K \left(\frac{1}{2} I_2\right)^{\frac{n-1}{2}}, \quad (8.13)$$

Carreau-Ansatz:
$$\eta(I_2, T) = \frac{a_T a}{\left[1 + a_T b \left(\frac{1}{2} I_2\right)^{\frac{1}{2}}\right]^c}. \quad (8.14)$$

8.2 Modellierung der Plastifikat-Strömung in konventionellen Spinn-düsen

Die ursprünglich eingesetzte Spinn-düse enthält 12 Düsenbohrungen. Die Geometrie dieser Einzelbohrungen ist in Bild 8.1 veranschaulicht. Jede Düsenbohrung besteht aus einer zylindrischen Austrittskapillare (D_D , L_D), einer Zylinderbohrung (D_v , L_v) und zwei konischen Übergangsbohrungen (L_k , L_z). Im Zug einer Optimierung der Spinn-düsengeometrie sollen zunächst die Strömungsvorgänge in einer derartigen Spinn-düse quantitativ beschrieben werden. Die dabei gewonnenen Ergebnisse dienen als Bezugs- bzw. Vergleichsbasis für nachfolgende Optimierungsschritte.

Modelliert wird im Realfall eine stationäre, zweidimensionale, isotherme Druckströmung unter Zugrundelegung eines Zylinderkoordinatensystems r, θ, z , mit z als Fließrichtung, r als Gradientenrichtung und θ als indifferente Azimutalrichtung. In Bild 8.2 ist das prinzipielle System partieller Differentialgleichungen in kartesischen Koordinaten dargestellt, welches numerisch mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode (FEM) gelöst werden muss.

$$\begin{aligned}
D_D &= 0.40 \text{ mm} \\
D_V &= 2.50 \text{ mm} \\
D_Z &= 4.80 \text{ mm} \\
L_D &= 0.80 \text{ mm} \\
L_K &= 1.81 \text{ mm} \\
L_V &= 5.39 \text{ mm} \\
L_Z &= 3.00 \text{ mm} \\
L_D/D_D &= 2.00 \\
L_V/D_V &= 2.16
\end{aligned}$$

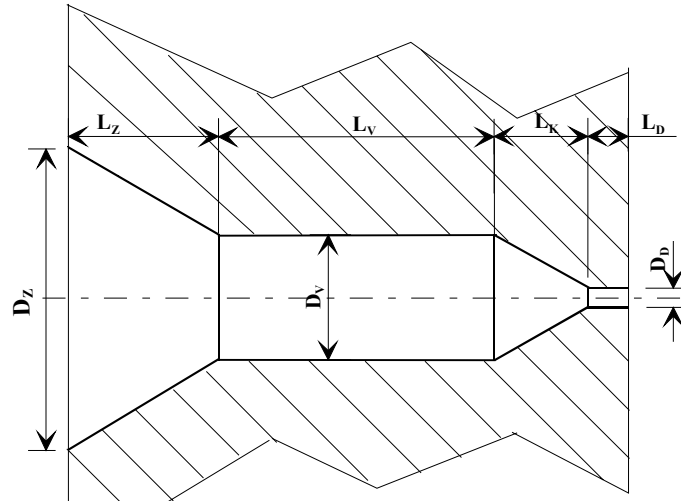


Bild 8.1: Geometrie einer einzelnen Spinddüsenbohrung der ursprünglichen Spinddüsenplatte

$$\begin{aligned}
\frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} &= 0; \\
\frac{\partial p}{\partial y} &= \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z}; \quad \frac{\partial p}{\partial z} = \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z}; \\
\rho c_p (v_y \frac{\partial T}{\partial y} + v_z \frac{\partial T}{\partial z}) &= \frac{\partial}{\partial y} (\lambda \frac{\partial T}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z} (\lambda \frac{\partial T}{\partial z}) + \eta \dot{\gamma}^2
\end{aligned}$$

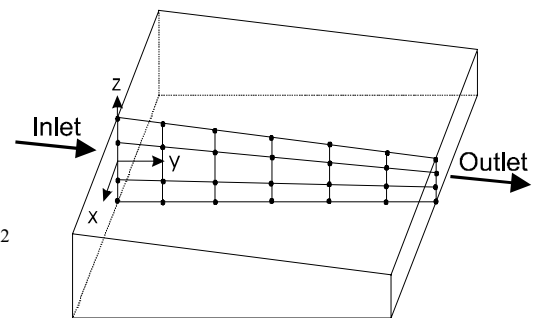


Bild 8.2: Mittels FEM zu lösendes Ausgangsgleichungssystem des 2D-Moduls

Im Falle einer isothermen Strömungsanalyse kann die Energiegleichung aus den Betrachtungen ausgeklammert werden. Aufgrund der Rotationssymmetrie der Düsenströmung müssen lediglich die Strömungsvorgänge in einer Querschnittshälfte modelliert werden. Hierzu wird diese zunächst mittels Viereck-Elementen in nicht-äquidistanter Anordnung diskretisiert (vgl. Bild 8.3). Die Kunststoffschmelzen werden als reinviskose Fluide behandelt, ihr strukturviskoses Fließverhalten wird mit dem generalisierten Carreau-Ansatz beschrieben. Die der Simulationsrechnung zugrundegelegten Stoffparameter sind in Tab. 8.1 zusammengestellt.

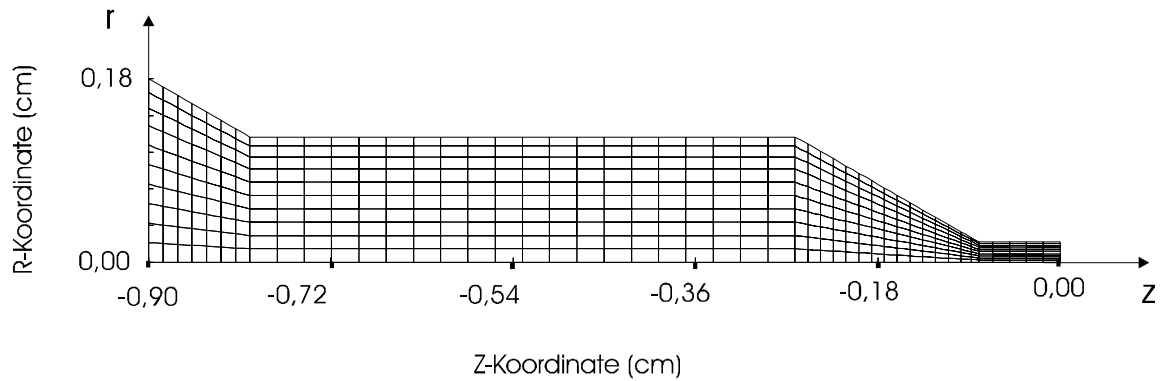


Bild 8.3: FE-Diskretisierung der Querschnittshälfte einer Spinddüsenbohrung

Als Prozessparameter wurden eine Schmelzetemperatur von $T_M = 240 \text{ °C}$ sowie Volumenströme pro Düsenbohrung von $\dot{V}_1 = 0,02 \text{ cm}^3/\text{s}$ und $\dot{V}_2 = 0,04 \text{ cm}^3/\text{s}$ vorgegeben. Die unter diesen Vorgaben ermittelten Geschwindigkeitsfelder zeigen, dass sich eine vernachlässigbare Abweichung von weniger als 0,05% zwischen dem berechneten Gesamtvolumendurchsatz und der Summe der vorgegebenen Zulaufströme ergibt, d.h. die Kontinuitätsgleichung wird in Verbindung mit dem eingesetzten Lösungsalgorithmus sehr gut eingehalten. Als erstes Rechenergebnis zeigt Bild 8.4 exemplarisch das Geschwindigkeitsfeld in der konischen Zulauf- und zylindrischen Kapillarbohrung in Vektordarstellung, wobei die Düse von EG 8200 durchströmt wird. Im Übergangsbereich zur Feinkapillare wird das Plastifikat stark beschleunigt, wobei im Kernbereich hohe Dehndeformationen auftreten. Diese können, falls bestimmte Grenzwerte überschritten werden und sich zudem noch Sekundärströmungen ausbilden, zu Fließinstabilitäten führen. Um die lochbezogenen Durchsatzraten unter sicherem Ausschluss solcher Fließinstabilitäten erhöhen zu können, soll die Spinddüsengeometrie auf rechnerischer Grundlage optimiert werden.

Stoffparameter		EG 8200	EG 8400	Blend	gepfr. Blend
Verarbeit.temperatur	°C	240	240	240	240
Parameter a	Pa.s	618,1	71,66	211,3	241,1
Parameter b	s	0,03284	0,00282	0,0123	0,0184
Parameter c	1	0,3607	0,486	0,3715	0,3508

Tab. 8.1: Stoff- und Prozessparameter für die numerische Simulation der Spinddüsenströmung

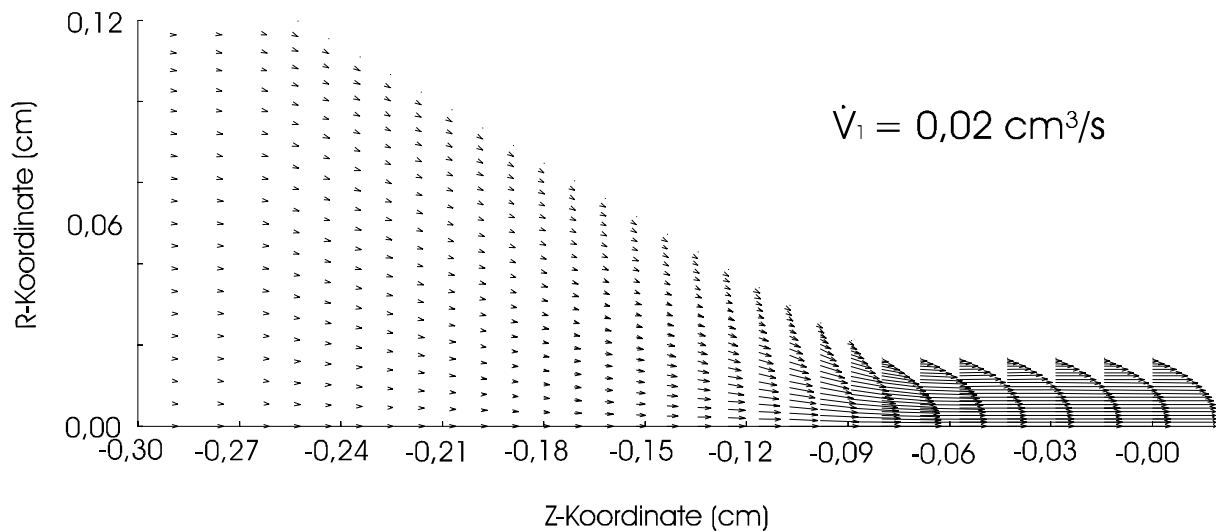


Bild 8.4: Geschwindigkeitsfeld in einer Spinndüse mit ursprünglicher Geometrie (Material: EG 8200)

In Bild 8.5 ist der Wandschubspannungsverlauf $\tau_w(z)$ entlang der Spinndüsenbohrung dargestellt. Im Übergangsbereich von der konischen Zulauf- zur zylindrischen Kapillarbohrung tritt eine stark ausgeprägte Wandschubspannungsspitze (\rightarrow “shear stress overshoot”) auf, die deutlich größer als die Wandschubspannung in der Kapillare ist. Wenn dieser Wandschubspannungspeak einen Grenzwert, der maximal von der Schmelze auf die Wand übertragen werden kann, überschreitet, so entsteht ein Stick-Slip-Effekt: Es kommt zum Gleiten der Schmelze an der Wand. Auf diese Weise wird die überhöhte Spannung abgebaut, die Schmelze zeigt danach wieder Wandhaften und die Spannung baut sich anschließend wieder bis zum erneuten Abgleiten auf. Ein solcher Vorgang läuft wiederholt ab und bildet sich deutlich auf der Fadenoberfläche ab, die dadurch schuppig wirkt.

Wenn der Wandschubspannungsverlauf im Zulaufbereich näher analysiert wird (Bild 8.6), so erkennt man, dass die Wandschubspannung am Übergang von der zylindrischen Zulauf- zur konischen Übergangsbohrung sehr stark abfällt. Damit besteht die Gefahr, dass sich eine Stagnationszone (Totwassergebiet) ausbildet, da bei wandhaftenden Fluiden im Fall geringer Wandschubspannungen keine hinreichenden Kräfte vorhanden sind, welche die Partikel in Wandnähe herauspülen. Dadurch kann es zu Ablagerungen kommen. Deshalb wurde der Wandschubspannungsverlauf $\tau_w(z)$ als ein weiteres Optimierungskriterium herangezogen.

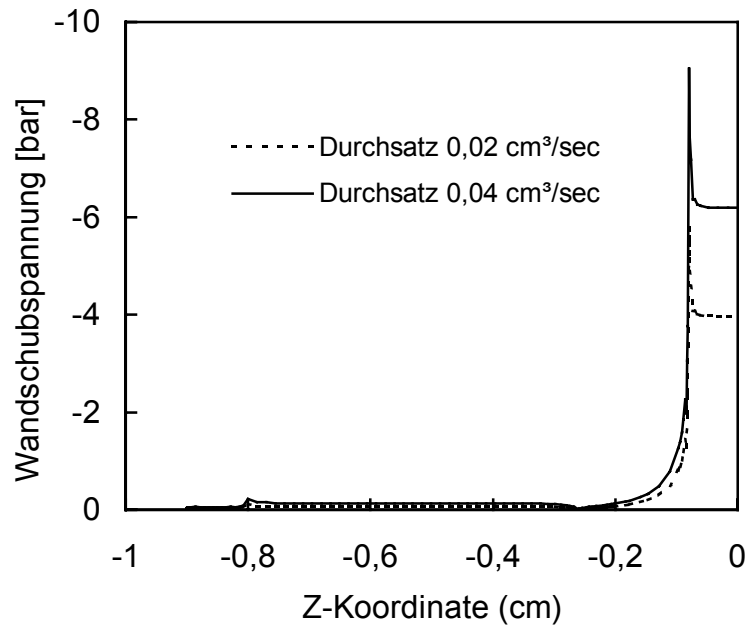


Bild 8.5: Wandschubspannungsverlauf $\tau_w(z)$ entlang der Spindüsenbohrung

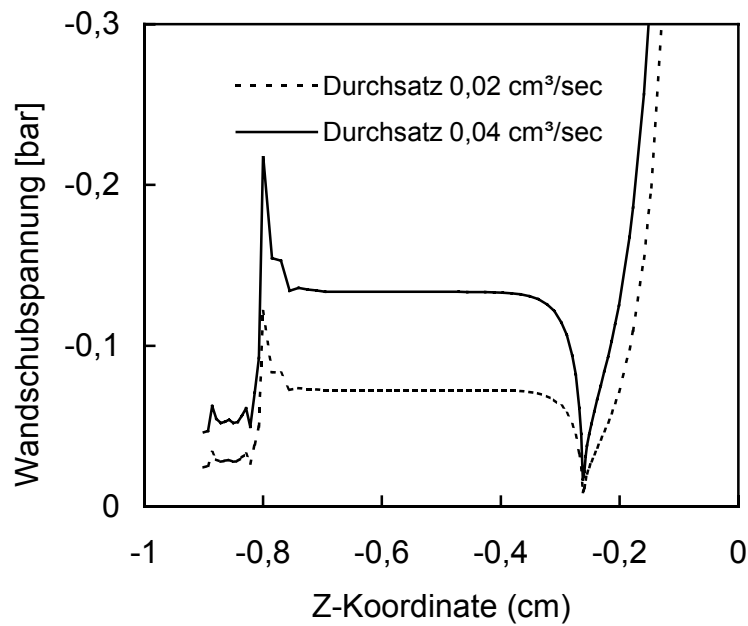


Bild 8.6: Wandschubspannungsverlauf $\tau_w(z)$ entlang der Düsenbohrung (Ausschnittsvergrößerung von Bild 8.5)

Der Druck an der Kanalwandung wurde als Funktion der z-Koordinate berechnet und in Bild 8.7 dargestellt. Man erkennt, dass der dominante Druckabfall entlang der Kapillarboh-

rung ($D_D = 0,4 \text{ mm}$) stattfindet, während die Druckgradienten in den Zulaufzonen äußerst gering ausfallen. Der unterproportionale Anstieg des Einlaufdruckes bei Verdoppelung des zeitlichen Volumenstroms resultiert aus dem strukturviskosen Fließverhalten der EO-Copolymer-Rezepturen.

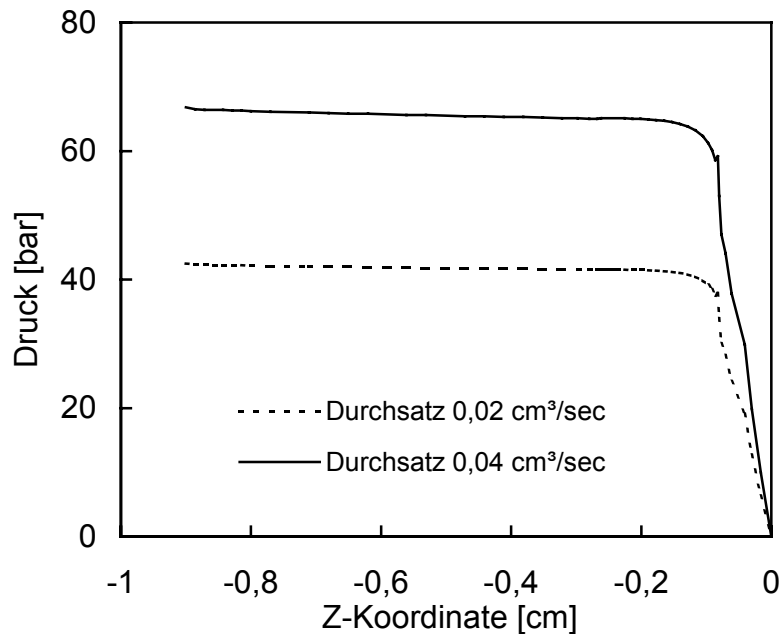


Bild 8.7: Druck auf die Wand entlang der Spinddüsenbohrung

8.3 Optimierung der Geometrie der Spinddüsenbohrung

Das Ziel der Spinddüsengeometrie-Optimierung soll sein, den “Schubspannungsovershoot” am Eingang der Kapillarbohrung möglichst klein zu halten. Zudem soll der Schubspannungsabfall im Übergangsbereich zwischen zylindrischer Zulauf- und konischer Übergangsbohrung, den aktuellen Spannungswert der herkömmlichen Spinddüsengeometrie nicht unterschreiten, um sicherzustellen, dass sich dort keine Depositionen bilden, die störend auf den Spinnprozess (→ Farbwechsel, Vercracken) zurückwirken. Wie die Simulationsergebnisse für die herkömmliche Spinddüsengeometrie belegen (vgl. Bilder 8.5, 8.6), bedeutet jede Unstetigkeitsstelle im Konturverlauf der Düse eine spontane Schubspannungsänderung: Im Bereich von “Außenecken” kommt es zu einem Schubspannungsabfall, im Bereich von “Innenecken” zu einem drastischen Schubspannungsanstieg. Die gleichfalls im Kapillareinlaufbereich auftretenden hohen Dehndeformationen sollen gleichfalls durch die Düsengeometriemodifikation reduziert werden. Schließlich darf die Düsengeo-

metrievariation den "Druckverbrauch" des Ausformsystems nicht zu stark ansteigen lassen. Als zulässiger Grenzwert kann $\Delta P_{\max} \approx + 40\%$ angenommen werden.

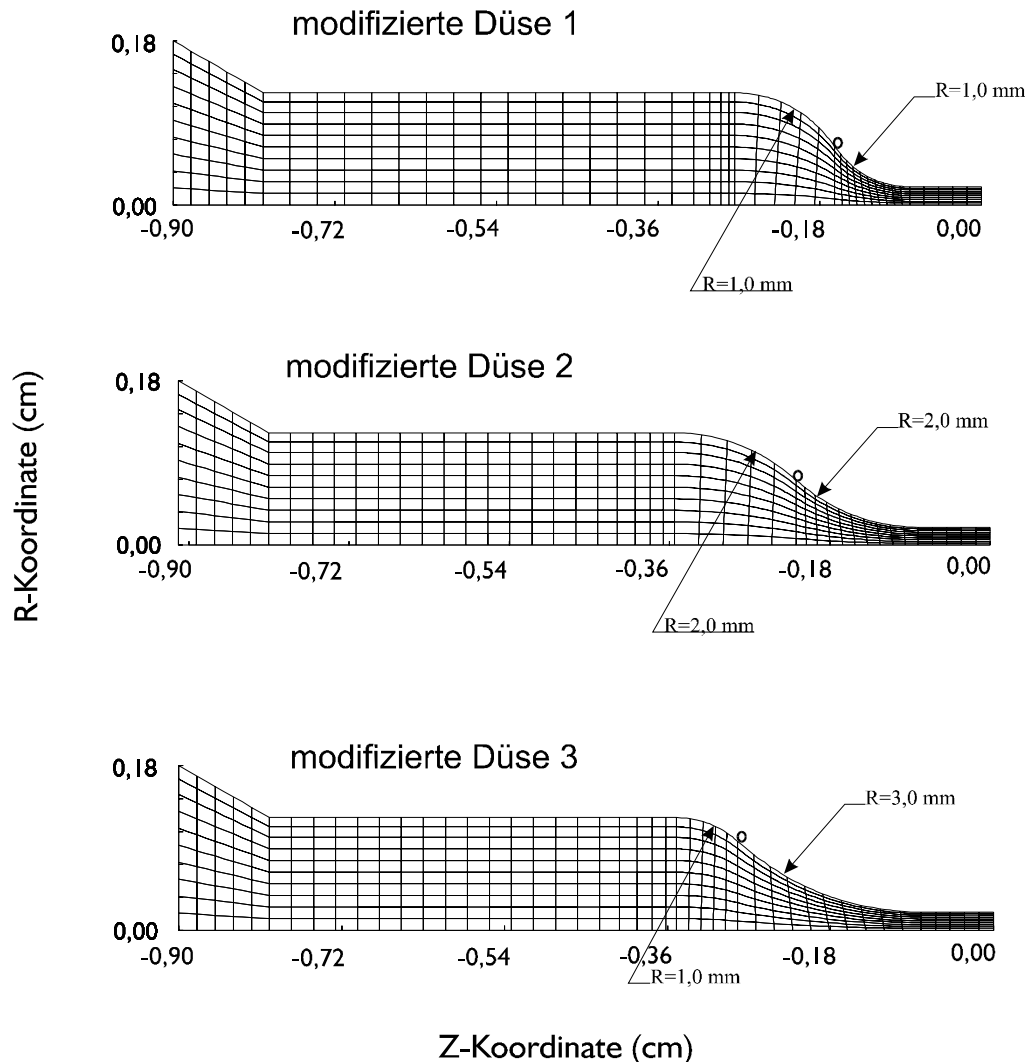


Bild 8.8: Geometrie und FE-Diskretisierung der drei untersuchten Düsenvarianten

Bild 8.8 zeigt die drei alternativen Düsengeometrien samt FE-Diskretisierung, für die Strömungssimulationen durchgeführt wurden. Die drei Düsenvarianten unterscheiden sich bezüglich der Geometrie des Übergangsbereichs von der Zulauf- zur Kapillarbohrung (vgl. Bild 8.8). Alle anderen Geometrieparameter bleiben unverändert. Die konischen Zulaufbohrungen wurden durch rotationssymmetrische Strömungskanäle mit konkav/konvexen Düsenwandkonturen ersetzt, wodurch die Unstetigkeitsstellen im Düsenwandverlauf eliminiert wurden. Die Schmelzströmung in den modifizierten Düsengeometrien (\rightarrow modifizierte Düsen 1 -3) wurden gleichfalls mit Hilfe des 2D-Moduls des Softwarepakets

SIMFLOW[®] unter Zugrundelegung identischer Stoffparameter sowie gleicher Anfangs- und Randbedingungen analysiert.

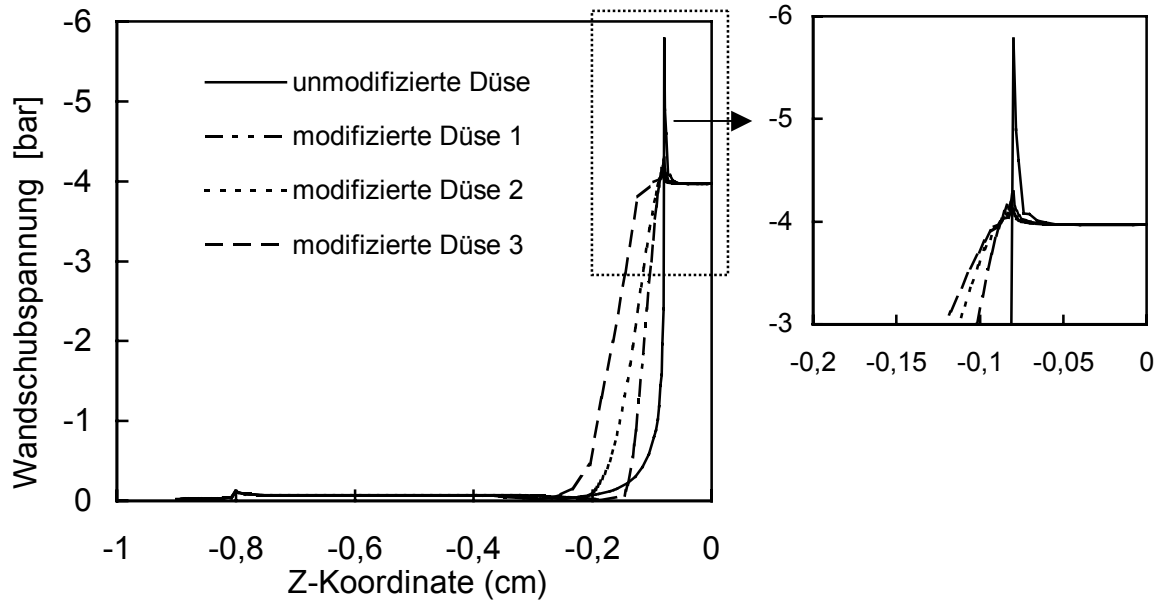


Bild 8.9: Wandschubspannungsverlauf $\tau_w(z)$ entlang der Düsenbohrung für vier unterschiedliche Spinddüsengeometrien

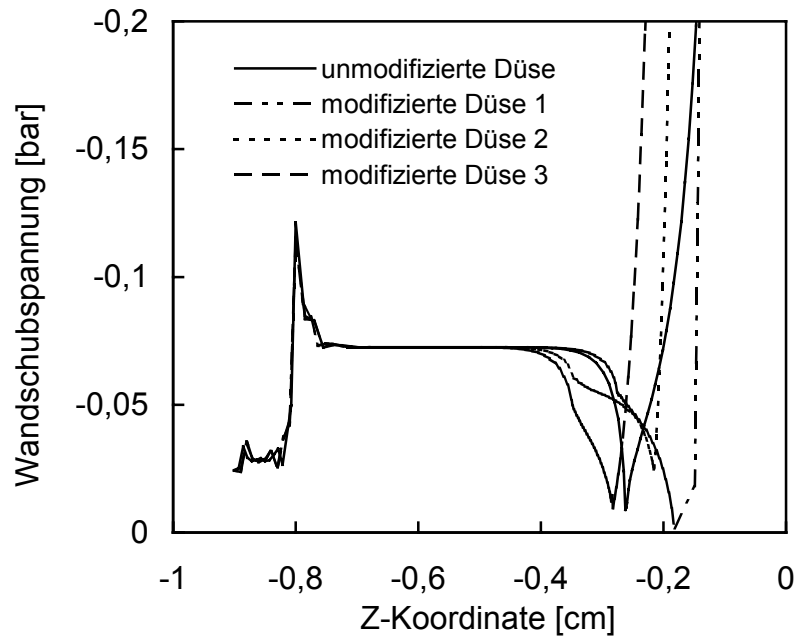


Bild 8.10: Wandschubspannungsverlauf $\tau_w(z)$ entlang der Düsenbohrung für vier unterschiedliche Spinddüsengeometrien (Ordinatenachse gespreizt).

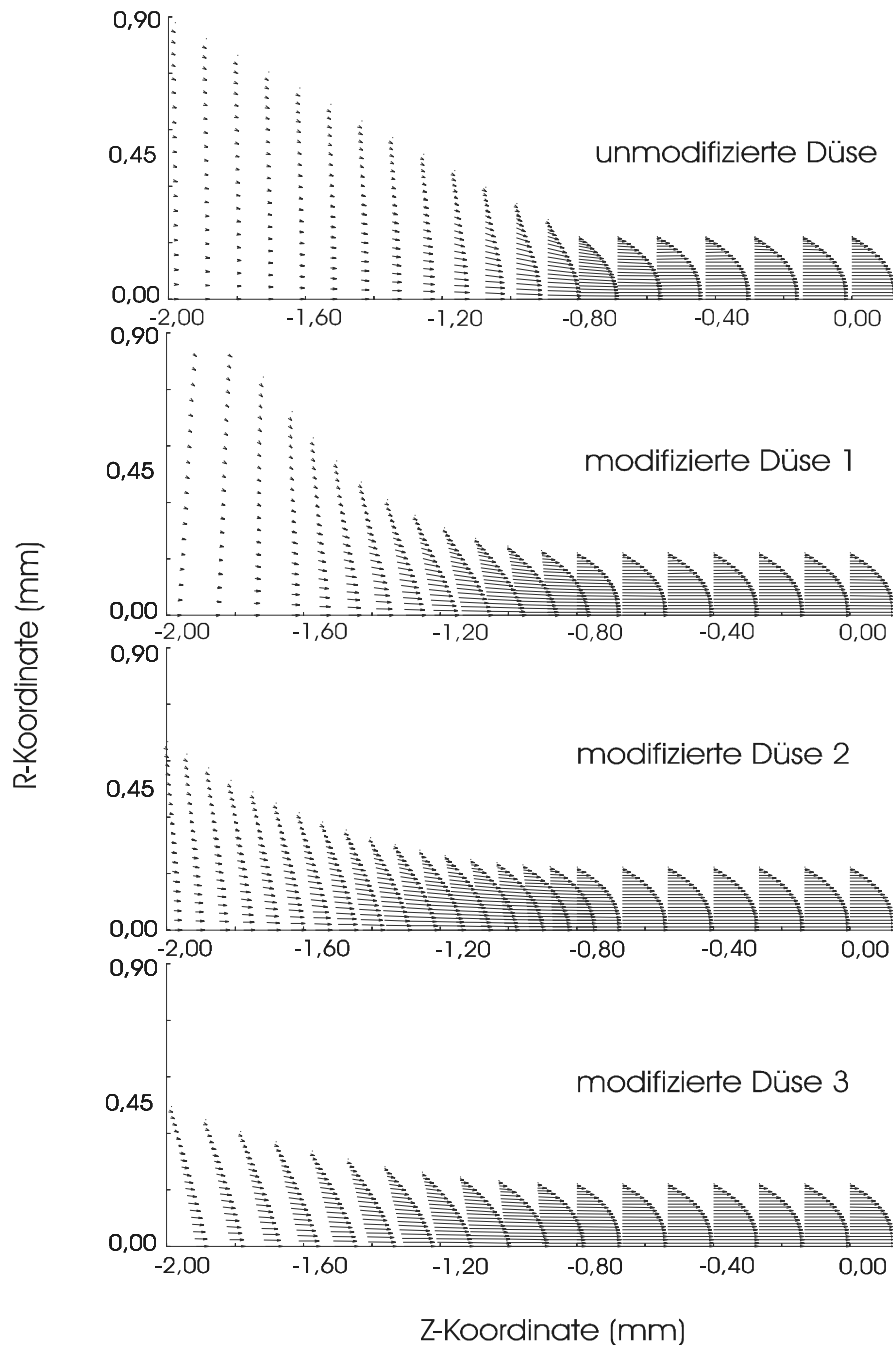


Bild 8.11: Geschwindigkeitsfelder in Spindüsen mit unterschiedlicher Geometrie (Übergangs- und Kapillarbohrungsbereich).

In Bild 8.9 sind die berechneten Wandschubspanungsverläufe $\tau_w(z)$ entlang den Düsenbohrungen für die insgesamt vier untersuchten Düsenvarianten dargestellt. Bild 8.10 zeigt eine Äquivalentdarstellung mit stark gespreizter Ordinatenachse. Man erkennt, dass die durch scharfe Konturübergänge (\rightarrow Unstetigkeitsstelle) verursachten Wandschubspanungsminima und -maxima (\rightarrow “Stress-Overshoot”) durch die Geometriemodifikation in

gezielter Weise angehoben bzw. abgesenkt werden können. Was das Schubspannungsminimum angeht, so stellt insbesondere die Düsenversion 2 eine merkliche Verbesserung gegenüber der Ausgangsgeometrie dar. Bezüglich des Stress-Overshoots zeigt hingegen die Düsengeometrie 3 die besten Eigenschaften, was auf den großen Kapillareinlaufradius zurückzuführen ist.

In Bild 8.11 sind die für die vier verschiedenen Spinndüsenvarianten numerisch berechneten Geschwindigkeitsfelder einander vergleichend gegenübergestellt. Man erkennt, dass insbesondere bei den Düsenvarianten 2 und 3 die Schmelzebeschleunigung sehr homogen erfolgt und der ‐eingefahrene Zustand‐ in der Kapillarbohrung schnell erreicht wird.

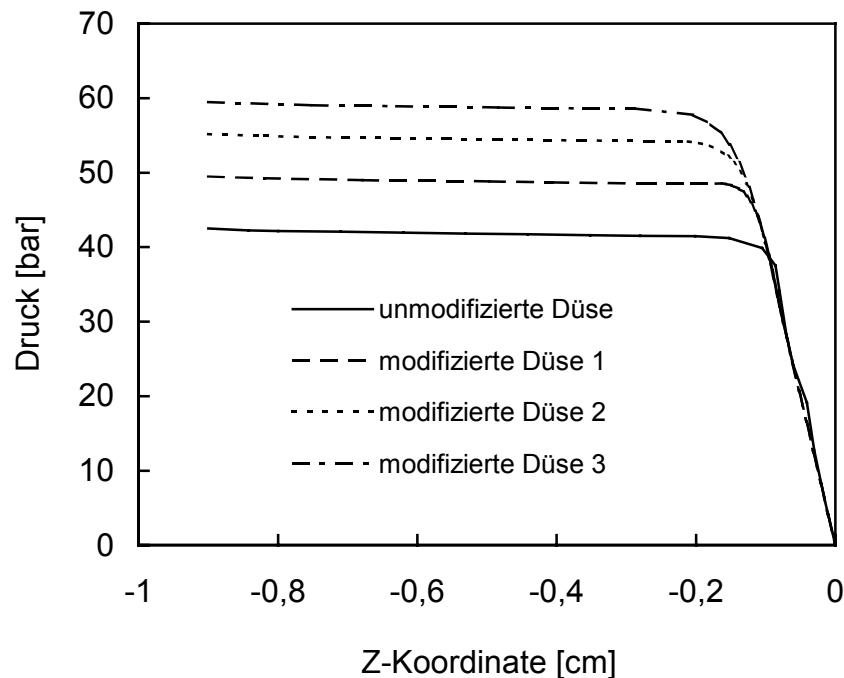


Bild 8.12: Druck auf die Wand entlang der Spinndüsenbohrungen unter Zugrundelegung unterschiedlicher Düsengeometrien

Wählt man den ‐Druckverbrauch‐ der vier Düsenvarianten als weiteres Optimierungs- bzw. Düsenqualitätskriterium, so muss festgestellt werden, dass die Düsenversionen 1 - 3 aufgrund ihrer verlängerten Übergangszone allesamt einen höheren ‐Druckverbrauch‐ bei $\dot{V}_1 = \text{konst.}$ aufweisen (Bild 8.12) als die gebräuchliche Standardgeometrie. Unter Subsummierung aller Teilaspekte stellt die modifizierte Düse 2 ein relatives Optimum dar: Das Schubspannungsminimum ist angehoben, der Stress-Overshoot auf ein Minimalmaß begrenzt und der Druckverbrauch ist lediglich um 33,6% angestiegen. Es ist zu erwarten,

dass mit einer derartigen Düsengeometrie höhere spezifische, d.h. lochbezogene Durchsatzraten fahrbar sind, ehe Fließanomalien auftreten und den Spinnprozess nachhaltig stören. Eine Verifikation der numerischen Ergebnisse wurde anschließend vorgenommen.

8.4 Experimentelle Verifikation

Bei der experimentellen Verifizierung von Simulationsergebnissen werden die berechneten Größen mit den im Rahmen experimenteller Untersuchungen ermittelten Ergebnissen verglichen. Aus messtechnischen Gründen ist es allerdings nicht möglich, sämtliche berechnete Größen aufgrund der sehr kleinen Spinndüsenabmessung direkt zu erfassen. Eine indirekte Verifikationsmethode besteht in einem Eigenschaftsvergleich der unter identischen Stoff- und Verarbeitungsbedingungen mit unterschiedlichen Spinndüsengeometrien hergestellten Elastomerefäden. Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf den Vergleich der mechanischen Eigenschaften sowie der Oberflächenqualität derartiger Filamente.

8.4.1 Versuchsdurchführung

Der Schmelzspinnprozess wurde unter Einsatz einer herkömmlichen sowie einer optimierten Spinndüse mittels einer konventionellen Schmelzspinnanlage (vgl. Bild 2.1) am IPF Dresden praktiziert. Trotz einer guten Feuchteabschirmung während der Lagerung, können silangefropfte EO-Copolymere durch eine Hydrolyse- und Kondensationsreaktion der Methoxysilylgruppen langsam anvernetzen.

Wenn andererseits die Verweilzeit der silangefropften EO-Copolymere im Extruder aufgrund des vorzunehmenden Spinndüsenwechsels zu lang wird, können gleichfalls Anvernetzungsvorgänge einsetzen. Um derartige Einflussfaktoren auf die Untersuchungsergebnisse zu eliminieren, wurden für die Verifikationsstudie ein nichtfunktionalisiertes Engage 8200 und ein Engage 8200/Engage 8100-Blend-80/20 eingesetzt, deren Viskositätsspektren mit dem des zur Elastomerefaserherstellung eingesetzten silangefropften Engage 8200/Engage 8400-Blends korrespondieren. Der Aufbau der bei den Schmelzspinnversuchen eingesetzten Düsenbohrungen ist in Bild 8.13 gezeigt. Die verwendeten Spinndüsen enthalten jeweils 12 Düsenbohrungen mit einem Austritts- bzw. Kapillardurchmesser von 0,45 mm und einem L/D-Verhältnis von 2. Die optimierte Spinndüse wurde auf der Grundlage der Simulationsrechnung konzipiert und konstruktiv gestaltet.

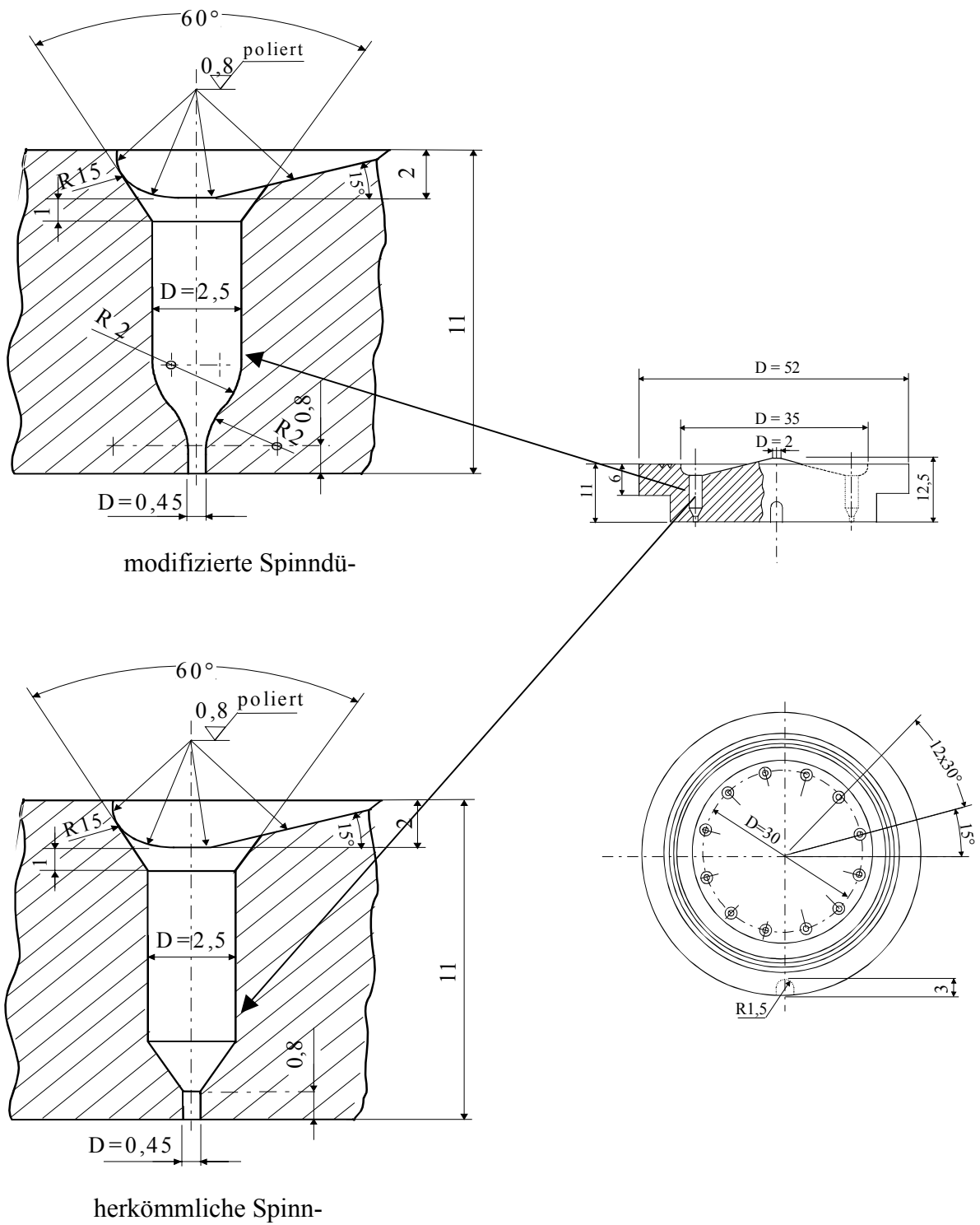


Bild 8.13: Aufbau der modifizierten und der herkömmlichen Schmelzspinndüse

Die Unterschiede zwischen den beiden Ausführungen liegen in erster Linie darin, dass bei der optimierten Version die konischen Zulaufbohrungen durch rotationssymmetrische

Strömungskanäle mit konkav/konvexen Düsenwandkonturen ersetzt wurden, während die herkömmlichen Spinn Düsen durch konische Zulaufbohrungen mit einem Öffnungswinkel von 60° charakterisiert sind. Alle anderen Abmessungen der beiden Spinn Düsen sind identisch.

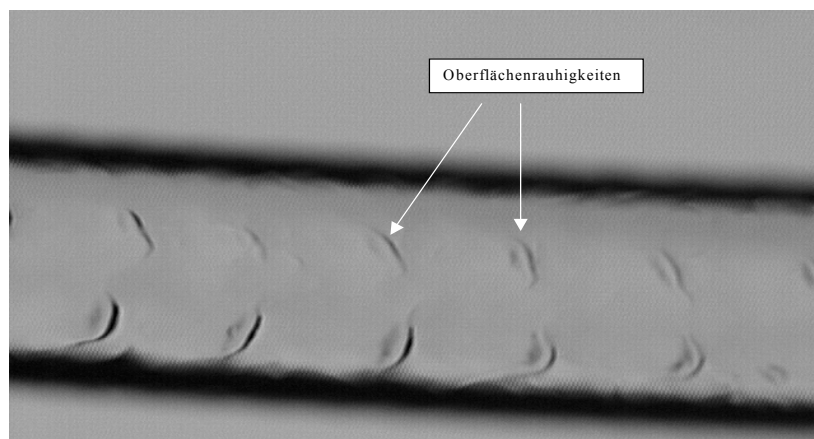
Das zu verspinnende Polymer wurde mit einem Einschneckenextruder plastifiziert und homogeniert. Die an den Extruder angeflanschte Zahnradspinnpumpe sorgte für einen zeitlich konstanten Volumenstrom der Polymerschmelze durch die Spinn Düse. Die simultan austretenden Filamente wurden über Galettenpaare als Filamentbündel abgezogen. Parallel zum Abkühlungsvorgang in einem Blasschacht erfolgte eine uniaxiale Verstreckung des Filamentbündels (vgl. Bild 2.1). Die Schmelzspinnversuche wurden mit einem konstanten Massedurchsatz von 18 g /min bei einer Spinnkopftemperatur von 240 °C durchgeführt. Die gesponnenen Fäden wurden physikalisch analysiert und hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften charakterisiert.

8.4.2 Qualitätsunterschiede der Filamente in Abhängigkeit von der Spinn Düsen- geometrie

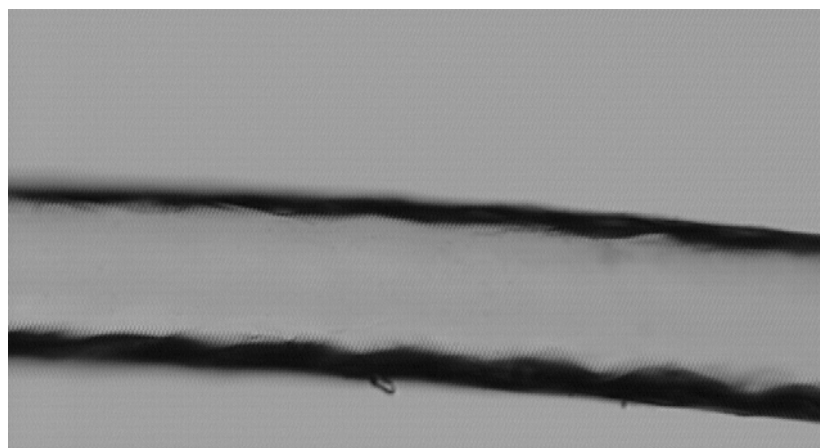
Wie bereits im Zusammenhang mit der Spinn Düsenoptimierung diskutiert, lassen sich die Unstetigkeitsstelle im Konturverlauf der Düse und die gleichfalls im Kapillareinlaufbereich auftretenden hohen Dehndeformationen durch die Düsengeometrieoptimierung reduzieren. Damit kann, wie die Experimentalstudie belegt, die Qualität der schmelzgesponnenen Filamente verbessert werden. Die Simulationsergebnisse werden durch die folgenden experimentellen Ergebnisse weitergehend bestätigt. Bild 8.14 zeigt zwei REM-Aufnahmen von Filamenten, welche zum einen mit einer konventionellen (a), zum anderen mit der optimierten Spinn Düsengeometrie unter identischen Verarbeitungsbedingungen (Extruderheizzonentemperaturen T_1 : 200 °C, $T_2 - T_3$: 235 °C, Spinnkopftemperatur T_{sp} : 245 °C, Durchsatz Q_{sp} : 18 g/min) aus Engage 8200 erzeugt wurden. Der mit der herkömmlichen Düsengeometrie extrudierte Strang zeigt deutliche Oberflächenrauigkeiten, welche aus Fließinstabilität in dem Übergangsbereich resultieren. Im Gegensatz dazu weist die mit der optimierten Düsengeometrie generierte Faser eine glatte Oberfläche auf.

Die mechanischen Eigenschaften der mit den beiden vorbeschriebenen Düsengeometrien schmelzgesponnenen Elastomorfäden unterscheiden sich im Bereich hoher Spinn geschwindigkeiten deutlich. In den Bildern 8.15 bis 8.17 sind die Reißfestigkeit, die Reiß-

dehnung und die physikalische Bruchspannung der beiden unterschiedlichen Filamentspezies einander vergleichend gegenübergestellt. Während sich bei niedrigen Spinnengeschwindigkeiten die mechanischen Eigenschaften der mit den beiden Spinn düsentypen versponnenen Elastomerväden kaum unterscheiden, zeigen die mit der optimierten Spinn düse generierten Filamente bei hohen Spinn geschwindigkeiten deutlich verbesserte mechanische Eigenschaften. Bei hoher Abzugsgeschwindigkeit werden die aus der Spinn düse austretenden Polymerstränge defektfrei extrem gedehnt, woraus eine deutliche Anhebung der mechanischen Eigenschaften bei gesteigerter Oberflächenqualität resultiert.



a) EG 8200, konventionelle Düse



b) EG 8200, modifizierte Düse

Bild 8.14: REM-Aufnahmen der aus der konventionellen a) und modifizierten b) Spinn düse extrudierten EO-Copolymerstränge (Engage 8200)

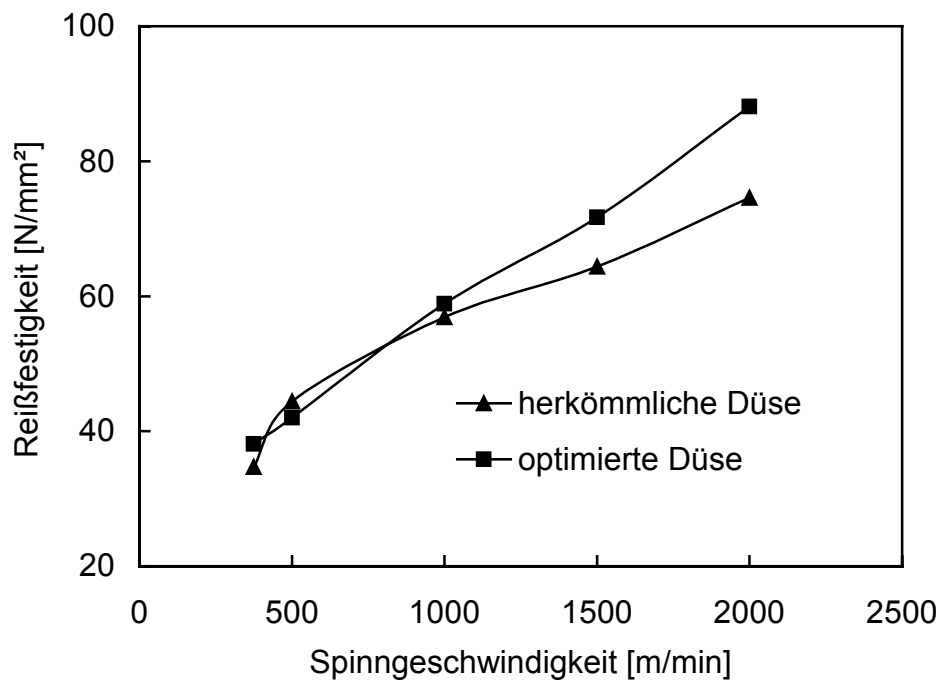


Bild 8.15: Vergleich der Reißfestigkeit von den mit unterschiedlichen Spindüsen-geometrien ersponnenen Elastomerfäden

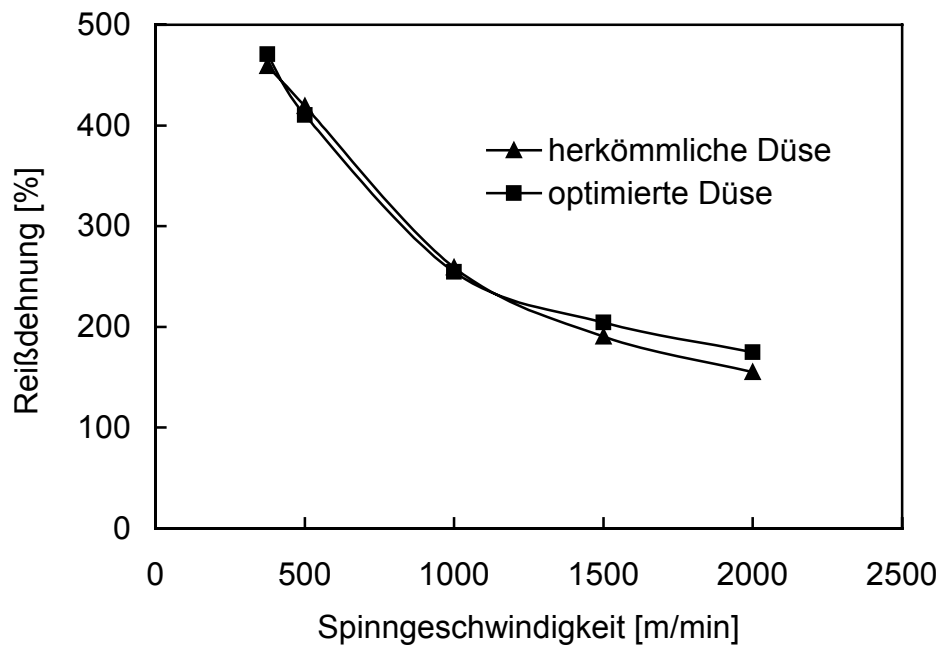


Bild 8.16: Vergleich der Reißdehnung von den mit unterschiedlichen Spindüsen-geometrien ersponnenen Elastomerfäden

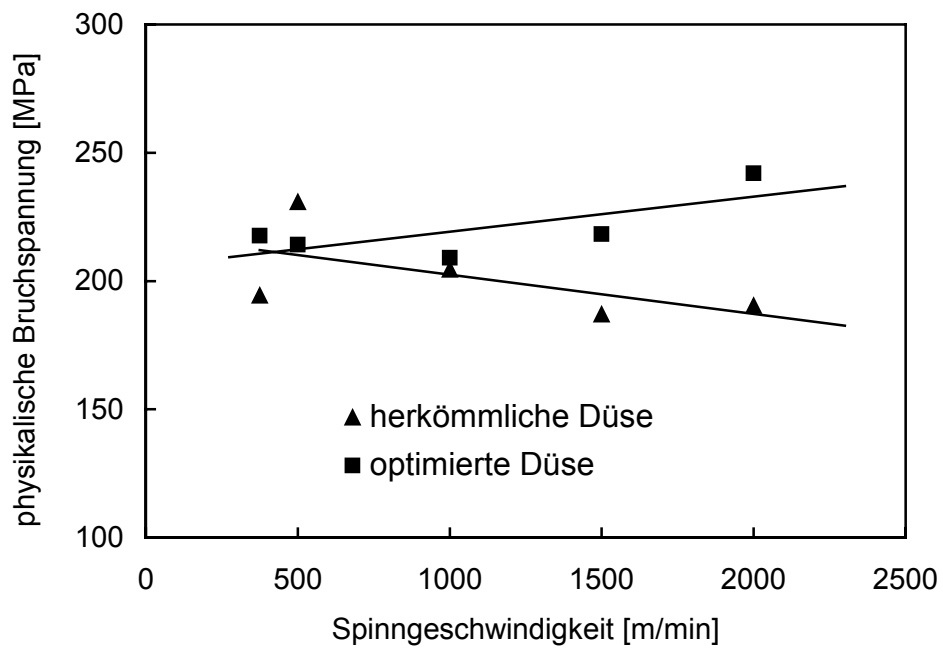


Bild 8.17: Vergleich der physikalischen Bruchspannung von den mit unterschiedlichen Spindüsengeometrien ersponnenen Elastomorfäden

Kapitel 9

Zusammenfassung

Oberziel dieser Arbeit war, grundlegende werkstoff- und verfahrenstechnische Erkenntnisse über die Generierung neuartiger hochelastischer Fasern und Fäden aus metallocenkatalysierten Ethylen/Octen-Copolymeren und deren Blends zu gewinnen. Dabei wurden zuerst die in die engere Wahl genommenen EO-Copolymere hinsichtlich ihrer mechanischen, elastischen und rheologischen Eigenschaften umfassend charakterisiert und unter Zugrundelegung dieser Eigenschaften die geeigneten EO-Copolymere prozessbezogen selektiert. Anschließend wurde eine geeignete Pfropfungs- und Vernetzungsrezeptur unter Berücksichtigung der rheologischen Eigenschaften der gepfropften EO-Copolymere sowie im Hinblick auf Elastizität, Wärmeformbeständigkeit und mechanische Eigenschaften der vernetzten Produkte entwickelt und optimiert. Im Vergleich zu marktgängigen, auf Polyurethan-Basis hergestellten Elastomerefäden sind die Elastizität und die Reißfestigkeit der Ethylen/Octen-Copolymerprodukte noch zu niedrig. Ein anderer Schwachpunkt der EO-Copolymerfäden ist ihr großer thermischer Schrumpf. Deshalb wurde erfolgreich versucht, die Eigenschaften der EO-Copolymer-Strukturen durch Blenden mit einem anderen verträglichen Polymer oder durch Zumischen eines aktiven Füllstoffs weiter zu verbessern. Ein Polyetherester-Elastomer (PEE) und ein Polybutylenterephthalat (PBT) wurden als Sekundärkomponenten zur Generierung von zweiphasigen EO-Copolymerblends eingesetzt. Damit können prinzipiell Hartsegmente in dem zu erzeugenden Elastomerblend aufgebaut werden. Um die Verträglichkeit zwischen der dispersen und kontinuierlichen Phase zu verbessern, wurde GLYMO als Haftvermittler den Ausgangskomponenten zuaddiert. Als aktive Füllstoffe kamen pyrogene Kieselsäuren (Aerosil[®]) zum Einsatz. Solche feindispersen Füllstoffpartikel können durch eine Kondensationsreaktion zwischen Si-OH-Gruppen auf der Oberfläche der Füllstoffpartikel und den auf die EO-Ketten aufgepfropften Silan-Gruppen bei der Vernetzung kovalent mit dem Matrixpolymer gekoppelt werden.

Die Engage-Typen EG 8200 und EG8400 weisen einen niedrigen Kristallinitätsgrad und eine damit verbundene hohe Elastizität auf, sie sind aber andererseits durch eine reduzierte Reißfestigkeit und Reißdehnung gegenüber den Alternativtypen EG 8401 und EG 8411

gekennzeichnet. Um eine hohe Rückstellelastizität der Elastomerfasern zu erzielen, wurde deshalb bei den Studien auf die Typen EG 8200 und EG 8400 zurückgegriffen.

Aufgrund von Nebenreaktionen zwischen Kettenradikalen im Zuge des Silanpfropfungsschrittes steigt die Viskosität der funktionalisierten EO-Copolymere im Vergleich zum Basismaterial nennenswert an, was zu Instabilitäten beim Schmelzspinnprozess führen kann. Deshalb wurde im Rahmen experimenteller Untersuchungen eine rheologische Abstimmung der gepfropften EO-Copolymere auf den Fadenbildungsprozess beim Schmelzspinnen vorgenommen. Dabei wurden zwei Arbeitsrichtungen verfolgt: Zum einen wurde die Viskosität des Ausgangsmaterials EG 8200 durch Blenden mit dem niederviskosen EG 8400 reduziert, zum anderen konnte durch eine optimale Anpassung der Pfropfungsrezeptur die partielle Vorvernetzung drastisch reduziert bzw. eliminiert werden. Beide Maßnahmen bewirkten eine erhebliche Viskositätsabsenkung der Polymerschmelze im Spinnextruder.

Die durchgeführte Optimierung der Pfropfungsrezeptur führt gleichzeitig zu hohen Gelgehalten und Vernetzungsdichten, während die Viskosität des gepfropften Polymers im Vergleich zum Basismaterial nur geringfügig ansteigt. Hohe Gelgehalte und Vernetzungsdichten wirken sich vorteilhaft auf die Wärmeformbeständigkeit und die irreversiblen Dehndeformationsanteile aus. Bei der Pfropfungsrezeptur muss das Silan/Peroxid-Verhältnis so eingestellt werden, dass die generierten Polymerkettenradikale lediglich mit dem Organosilan und nicht mit sich selbst reagieren. Das im Zuge der Untersuchungen ermittelte optimale VTMO/DHBP-Verhältnis liegt im Bereich zwischen 40 und 60.

Die Wärmeformbeständigkeit, die Elastizität und die mechanischen Eigenschaften der vernetzten EO-Copolymere sind in hohem Maße von Gelgehalt und Vernetzungsdichte abhängig. Während die Wärmeformbeständigkeit und die Elastizität mit zunehmender Vernetzungsdichte ansteigen, nehmen die Reißdehnung und die Reißfestigkeit hingegen ab. Eine kritische Grenze in Bezug auf die Vernetzungsdichte ist in einem Wert von 10×10^{-5} mol/ml zu sehen. Überschreitet die Vernetzungsdichte diesen Grenzwert, so sinkt die Reißfestigkeit signifikant ab.

Der Kristallinitätsgrad der EO-Copolymere wird durch die Vernetzung reduziert, was eine positive Wirkung auf die Beweglichkeit der Molekülsegmente im vernetzten Polymer hat. Wenn die Vernetzungsdichte einen Wert von 18×10^{-5} mol/ml nicht überschreitet, so verändert sich die Glasübergangstemperatur der vernetzten EO-Copolymere im Vergleich zum Basismaterial nicht nennenswert.

Durch die Zugabe monomeren Styrols kann bei der Pfropfungsreaktion nicht nur die Viskosität des gepfropften Blends reduziert, sondern auch die Reißfestigkeit und die Reißdehnung solcher Materialien erhöht werden. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass Gelgehalt und Vernetzungsdichte durch die Styrolzugabe deutlich abgesenkt werden.

Durch reaktives Compoundieren von EO-Copolymeren mit sekundären Polymeren, z.B. Polybutylenterephthalat (PBT) oder einem Polyesterelastomer (PEE), sowie der pyrogenen Kieselsäure (Aerosil®) als aktiver Füllstoff, lassen sich die Stoffeigenschaften von silanvernetzten EO-Copolymeren deutlich verbessern. Die Auswirkungen des Viskositätsverhältnisses der Polymerkomponenten und des Haftvermittlers (GLYMO) auf die Morphologieausbildung der Zweiphasenstoffe sowie auf die Eigenschaften des Blends wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie und mechanischer Prüfverfahren analysiert. Diese Ergebnisse belegen, dass durch die Zugabe von GLYMO die Grenzflächen zwischen den an sich unverträglichen Blendkomponenten PBT und EO-Copolymer molekular überbrückt werden. Dadurch steigen die Wechselwirkungskräfte in den Phasengrenzflächen und bewirken eine bestmögliche Kraftübertragung von der Polymermatrix auf die dispersen Phase. Die resultierenden zweiphasigen Polymerblends weisen deshalb deutlich verbesserte mechanische Eigenschaften auf.

Die numerischen Untersuchungen der Schmelzeströmung in der Spinndüse wurden mit Hilfe des FEM-basierten Softwarepakets SIMFLOW® durchgeführt. Basierend auf diesen Untersuchungsergebnissen wurde die Kanalgeometrie der Spinndüse in Bezug auf Wand Schubspannungsverlauf, Deformation der Polymerschmelze und hinsichtlich Druckabfall optimiert. Bei der optimierten Spinndüsengeometrie 2 treten deutlich geringere Wand Schubspannungsüber- und -unterschreitungen auf. Die Vergrößerung des Druckabfalls fällt mit +33% noch moderat aus. Die experimentelle Verifikation belegt, dass die mit der optimierten Spinndüsengeometrie generierten Elastomorfäden eine verbesserte Faseroberflächenqualität aufweisen. Unter Verwendung der nach den vorstehend beschriebenen Kriterien modifizierten Spinndüse lassen sich gleichzeitig die mechanischen Eigenschaften derartiger Elastomorfäden nennenswert verbessern.

Die vorliegende Arbeit belegt, dass durch eine systematische Werkstoffentwicklung, sowie durch eine Optimierung wichtiger Anlagenkomponenten, innovative Produkte kostengünstig generiert werden können, die hohen Qualitätsansprüchen genügen.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Fabricius et al.: Elastane fibers, Chem. Fibers Intern. 45 (1995), S. 400.
- [2] R.V. Meyer et al.: Elastane- Chemie, Eigenschaften, Einsatzgebiete, Melliand Textilberichte 74 (1993), S. 194.
- [3] F. Fourné: Synthetische Fasern, Carl Hanser Verlag München Wien 1995, ISBN 3-446-16058-2, S. 128.
- [4] P. A. Koch: Faserstoff-Tabelle Elastanfasern; CTI, Februar 1979, S. 95.
- [5] C. Thomas: Thermoplastische Elastomere; VDI Verlag GmbH, Düsseldorf 1997, ISBN 3-18-234207-X, S. 39.
- [6] H. Oertel: Dorlastan®-Elastomer-Filamentgarne* Ein Beispiel für Struktur und Eigenschaften segmentierter linearer Polyurethan-Elastomere, Chemiker Zeitung, 98 (1974), S. 344.
- [7] F. Fourné: Elastan-Garne: Herstellung, Eigenschaften, Einsatzgebiete, Chemiefasern/Textilind. 44/96(1994), S. 392 – 398.
- [8] WO 9 425 647: Elastic fibers, fabrics and articles fabricated therefrom, Anmelder: Dow Chemical Co., USA; Priorität: 06.04.94.
- [9] WO 9 425 648: Ethylene polymer elastic fibers, fabrics and articles fabricated there from, Anmelder: Dow Chemical Co., USA; Priorität: 06.04.94.
- [10] R. Vogel, et al.: Melt spinning of ultra-low-density polyethylene Engage to elastic fibers, Chem. Fibers Intern. 45(1995)4, S. 268.
- [11] R.Vogel, et al.: Generation of a Polyolefin Fiber with Higher Tenacity by Favourable Blending, Chemical Fibers Intern. 46 (1996) 421.

- [12] DE 19609419.4: Schmelzgesponnene vernetzte elastische Fäden aus Polyethylen und Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung; Erfinder: R Vogel et al. Anmeldetag: 12.03.1996.
- [13] DE-PS 44 04 041: Polymermaterial von medizinischen Instrumenten und Verfahren zur Herstellung des Polymermaterials; Erf.: H.-G. Fritz et al.; Anmeldetag: 10.02.94.
- [14] H.-G. Fritz: Reaktive Kunststoffaufbereitung und -verarbeitung: Beispiele industrieller Problemlösungen; Handbuch zum 14. Stuttgarter Kunststoffkolloquium, 22./23.3.1995.
- [15] R. Beyreuther, H. Brünig und R. Vogel: Melt Spinning (Polymer Formation under High Stress Conditions), Polymeric Materials Encyclopedia (1996) CRC Press Volume 6, S. 406.
- [16] Zachar A. Rogovin: Chemiefasern; Thieme Verlag Stuttgart (1982), ISBN 3-13-609501-4.
- [17] R. Houwink: Elasticity, Plasticity and Structure of Matter; 3. Aufl., University Press, Cambridge (1971), p. 265.
- [18] V. B. Gupta et al.: Spinning Speed-Throughput Rate Relationships for Polyester, Nylon, and Polypropylene Fibers; J. Appl. Polym. Sci. 65 (1997) p. 1773.
- [19] M. Hoffmann et al., Kopplung von reaktiver Extrusion und Schmelzspinnen, Tagung Polymerwerkstoffe '98, Merseburg, 23. - 25.09.1998.
- [20] J. Wolters: Polyolefin-Elastomere; Kunststoffe 84 (1994) 4, S. 446.
- [21] W. Diegritz et al.: Wirtschaftlich und leistungsfähig Polyolefinelastomere in der Fahrzeugtechnik; Kunststoffe 88(1998) 3, S. 339.
- [22] R.T. Sylvest et al.: New Elastomers from Insite Technology; KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe 50 (1997) 3, S. 186.

- [23] H.-G. Fritz: Reaktives Compoundieren schafft neue Impulse für den Kunststoffverarbeiter; Tagungshandbuch zum 15. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium (1997).
- [24] J. Minik et al.: Structure-Property Relationships of low Molecular Weight Insite Technology Polymers; ANTEC '97/26 S. 1962.
- [25] S. Ai-Mallaika et al.: Reactive Modifiers for Polymers; Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall, London 1997 S. 196.
- [26] B.A. Sultan et al.: Advances in Crosslinking Technology; Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, 21(1994), p. 65.
- [27] P. Franz: Silanvernetzbares Polyethylen vom Rohstoff direkt zum Kabel oder Rohr; Kautschuk Gummi Kunststoffe, 44(1991), S. 566.
- [28] L. Ulren et al.: Adhesion between Aluminum and Copolymers of Ethylene and Vinyltrimethoxysilane ; Journal of applied Polymer Science, 37(1989) p. 1269.
- [29] H. Fukushima et al.: Japanese Patent 71882(1994); Chemical Abstracts, 123(1995), p. 85307.
- [30] K. Kobayashi et al.: Japanese Patent 210796(1994); Chemical Abstracts, 122(1995), p. 58382.
- [31] L. Setiawan: Entwicklungsschritte zum automatisierten Spritzgießen von vernetzenden Werkstoffen Teil 4; Kautschuk Gummi Kunststoffe, 41(1988) S. 810.
- [32] H.-G. Fritz, U. Bölz and R. Lü: Generation of Partially Crosslinked Expanded PP-Films and -Sheets; Intern. Polymer Processing XIII (1998) 2, p. 129.
- [33] C. Beveridge et al.: Methods and Benefits of Crosslinking Polyolefins for Industrial Applications; Materials and Design 7 (1987) 5, S. 1.
- [34] R. Anderlik et al.: Vernetzen von EPM/EPDM-Kautschuken unter Verwendung von Organosilanen; Kautschuk Gummi Kunststoffe 44(1991), S. 550.

- [35] DE-OS 4113063: Thermoplastische Elastomere und Verfahren zu deren Herstellung, Erfinder: H.-G. Fritz et al.; Anmeldetag: 22.04.1991.
- [36] DE-PS 4402943: Polymerwerkstoff, Erfinder: H.-G. Fritz et al.; Anmeldetag: 31.01.1994.
- [37] H.-G. Fritz et al.: Elastische Eigenschaften von Thermoplastischen Elastomeren auf der Basis dynamisch vernetzter PP/EPDM-Blends; Kautschuk Gummi Kunststoffe, 46(1993) S. 374.
- [38] H.-G. Fritz et al.: Recent product developments and process monitoring in the field of reactive polymer compounding; Macromol. Symp. (1994), p. 83.
- [39] H.-G. Fritz: Neue Thermoplastische Elastomere: Rezeptierung, Aufbereitung und Werkstoffeigenschaften; Chem.-Ing.-Tech. 67(1995), S. 560.
- [40] K. Kircher: Chemische Reaktionen bei der Kunststoffverarbeitung; Carl Hanser Verlag, München (1982), S. 263.
- [41] W. Noll: Chemie und Technologie der Silicone; Verlag Chemie, Weinheim (1960).
- [42] N.N.: Applications of organofunctional Silanes DYNASYLAN[®]; Hüls Aktiengesellschaft, August 1993.
- [43] S. Ultsch: Optimierung der Vernetzung von PE durch radikalisch pfpfropfpolymersierte Organosilanverbindungen; Dissertation Universität Stuttgart (1992).
- [44] Peroxid-Chemie GmbH: Organic Peroxides Half-Life Times; Firmenprospekt Peroxid-Chemie, Pullach.
- [45] F.W. van der Weij: The Action of Tin Compounds in Condensation-typ RTV Silicone Rubbers; Makromol. Chemie 181 (1980), p. 2541.
- [46] K.A. Smith: A Study of the Hydrolysis of Methoxysilanes in a Two-Phase System; Journal of organic Chemistry, 51 (1986), p. 3827.

- [47] K. A. Smith: Polycondensation of Methyltrimethoxysilane; *Macromolecules* 20 (1987), p. 2514.
- [48] S. Ultsch and H.-G Fritz: Crosslinking of LLDPE and VLDPE via graftpolymerized vinyltrimethoxysilane; *Plastics and Rubber Processing and Applications* 13 (1990), p. 81.
- [49] H. U. Voigt: Grundlagen und Methoden der chemischen Vernetzung von Polyethylen; *Kabel und isolierte Leitungen*, VDI-Verlag Düsseldorf (1984), S. 147 – 173.
- [50] G. M. Gale: Crosslinked Polyethylene Extrusions Using Direct Silane Injection; *SPE ANTEC Tech. Papers*, (1984) p. 2.
- [51] U. Hochstrasser: A new one Step Crosslinking Process for MV-Cables; *Wire Industry* (1985) 1, p. 46.
- [52] R. Anderlik: Herstellung thermoplastischer Elastomere auf der Basis silanvernetzter Polypropylen/Ethylen-Propylen-Elastomer-Mischung; *Dissertation Universität Stuttgart* (1994).
- [53] R. Anderlik und H.-G. Fritz: Herstellung thermoplastischer Elastomere durch dynamisches Vernetzen silangefropfter EP-Elastomere; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 45 (1992) S. 527.
- [54] R. Lü und H.-G. Fritz: Funktionalisierung Ethylen/Octen-Copolymere zur Herstellung schmelzgesponnener Elastomerfasern; *Tagung Polymerwerkstoffe '98*, Merseburg, 23. – 25.09.1998.
- [55] R. Lü, H.-G. Fritz: Functionalized Ethylene/Octene-Copolymers for the Generation of Melt-Spun Fibres; *The Polymer Processing Society Sixteenth Annual Meeting*, Shanghai, June 18 – 23, 2000, p. 108 .
- [56] W. Gottwal, G. Wachter: *IR-Spektroskopie für Anwender*; Wiley VCH, Weinheim Berlin (1997).

- [57] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh: Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie; Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York (1991).
- [58] Jack L. Koenig: Spectroscopy of Polymers (2nd Edition); Elsevier Science Inc, New York (1999).
- [59] H.-G. Fritz et al.: Rheologie in der Kunststofftechnik; Tagungsband der TA Esslingen.
- [60] P. J. Flory, J.J. Rechner: Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity; J. of Chem. Phys. 11 (1943) p. 512.
- [61] P. J. Flory: Effects of Molecular Structure on Physical Properties of Butyl Rubber; Ind. Eng. Chem. 38(1946) p. 417.
- [62] H. U. Voigt: Über den Vernetzungsgrad von VPE und Problematik seiner Messung; Kautsch. Gummi, Kunststoff, 29(1976) S.17.
- [63] M. Hoffmann: Zwischenbericht zum DFG-Projekt BE 1599/2-1.
- [64] M. L. Dannis: Rubbery Behavior: Simple Basics; Rubber Age 107 (1975) 7, S. 35.
- [65] G. W. Ehrenstein et al.: Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen; Carl Hanser Verlag München Wien, (1998) S. 164.
- [66] S. Loshaek: Crosslinked Polymers. II. Glass Temperatures of Copolymers of Methyl Methacrylate and Glycol Dimethacrylates; J. Polym. Sci. 15 (1955), p. 391.
- [67] D. Braun: Durchdringung und Vernetzung von Makromolekülen; Angew. Chem. 88 (1976), S.487 – 516.
- [68] H. Batzer: Polymere Werkstoffe Band I; Georg Thieme Verlage, Stuttgart (1984), S. 655.
- [69] F. Pinaud: Effect of Molecular Parameters on the Viscoelastic Properties of Polymer Melts; J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 23 (1987) p. 137.

- [70] Z. Dobkowski: Influence of Polydispersity and Long Chain Branching on the Melt Viscosity of Polycarbonate; *European Polymer Journal*, 18 (1982) p. 1051.
- [71] P. J. Carreau: Rheological equations from molecular network theories; Dissertation Univ. Wisconsin (1968).
- [72] H.-G. Fritz, K. Geiger: Rheologische, thermodynamische und tribologische Grundlagen, Stoffgesetze, Daten für die Auslegung von Extruder, Carl-Hanser-Verlag, München, 1989, S. 14.
- [73] J. Meißner: Dehnungsverhalten von Polyäthylen-Schmelzen; *Rheol. Acta* 10, (1971) p. 230.
- [74] A. Ghijssels et al.: Melt Strength Behavior of PE and Its relation to Bubble Stability in Film Blowing; *Intern. Polym. Process.* 5 (1990) p. 284.
- [75] M. H. Wagner, B. Collignon, and J. Verbeke: Rheotens-Mastercurves and Elongational Viscosity of Polymer Melts; *Rheol. Acta* 35 (1996) p. 117.
- [76] M.H. Wagner, V. Schulze and A. Goettfert: Rheotens Mastercurves and Drawability of Polymer Melts; *Polym. Eng. Sci.* 36 (1996) p. 925.
- [77] M.H. Wagner et al: Die Beurteilung der Spinnbarkeit von Polymerschmelzen mit Hilfe von Rheotens-Masterkurven; *Tagungshandbuch zum 14. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium* (1995).
- [78] M. Hoffmann et al.: *Polymeranalytik I*; Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1977), ISBN 3135197018, S. 400.
- [79] H. Batzer: *Polymere Werkstoffe Band III*; Georg Thieme Verlag, Stuttgart(1984), S. 347.
- [80] H.-G. Fritz, Q. Cai, U. Bölz: Polypropylen-Modifikation durch reaktive Kunststoffaufbereitung; *Tagungshandbuch zum 13. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium* (1993).

- [81] Y.-J. Sun, G.-H. Hu and M. Lambla: Melt free-radical grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene; *Angew. Makromol. Chem.* 229, (1995) p. 1.
- [82] H. Cartier and G.-H. Hu: Plastification or Melting: A Critical Process for Free Radical Grafting in Screw Extruders; *Polym. Eng. and Sci.* 38(1998) p. 177.
- [83] H.-G. Fritz: *Kunststofftechnologie, Einführung und Grundlagen, Teil A*; Institut für Kunststofftechnologie der Universität Stuttgart (1996).
- [84] R. Lü und H.-G. Fritz: Funktionalisierung von Ethylen/Octen-Copolymeren zur Herstellung schmelzgesponnener Elastomernfasern; *Tagungshandbuch zum 16. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium* (1999).
- [85] DE 19823142 C1: Elastische Fäden, Folien, textile Flächengebilde und Hybridstrukturen mit hohem Schrumpfvermögen bei niedrigen Temperaturen und hoher Temperaturstabilität, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung, Erfinder: M.Hoffmann et al.; Anmeldetag: 23.05.98.
- [86] DE 10111992.5: Polymerblend und Verfahren zu seiner Herstellung, Erfinder: H.-G. Fritz und R. Lü et al.; Anmeldetag: 13.03.2001.
- [87] C. F. Pratt, S. V. Phadke and E. Oliver: Olefinic Impact Modifiers for, and Blends with, Thermoplastic Polyester Resins; U. S. Patent 4,965,111, 1990.
- [88] C. F. Pratt, S. V. Phadke and E. Oliver: Olefinic Impact Modifiers for, and Blends with, Thermoplastic Polyester Resins; U. S. Patent 5,314,948, 1994.
- [89] M. J. Modic: Low Temperature Toughening of Polyester with a Modified Block Copolymer; U. S. Patent 5,300,567, 1994.
- [90] M. F. Champagne, M. A. Huneault, C. Roux and W. Peyrel: Reactive Compatibilization of Polypropylene/Polyethylene Terephthalate Blends; *Polym. Eng. Sci.*, 39 (1999) 6 p. 976.
- [91] M. F. Champagne, M. A. Huneault, C. Roux: Compatibilization of PP/PET Blends; *The Polymer Processing Society Fourteenth Annual Meeting, Yokohama, Japan, June 8 –12 1998.*

- [92] G. H. Hu, Y. J. Sun and M. Lambla: Effects of Processing Parameters on the In Situ Compatibilization of Polypropylene and Poly(butylene terephthalate) Blends by One-step Reactive Extrusion; *J. Appl. Polym. Sci.* 61(1996) p. 1039.
- [93] I. Pesneau, M.F. Llauro, M. Gregoire, A. Michel: Morphology Control of Polyester-Polyolefin Blends by Transesterification during Processing Operations in the Presence of Dibutyltin Oxide; *J. Appl. Polym. Sci.* 65 (1997) p. 2457.
- [94] P. Sambaru and S. A. Jabarin: Properties and Morphology of Oriented Ternary Blends of PET/HDPE/Compatibilizing Agent; *SPE ANTEC Tech. Papers*, 38 (1992) p. 586.
- [95] D. C. Clark, R.A. Whitney and W.E. Baker: Use of Styrene for Controlling Crosslinking during Grafting: Effect of Polyethylene Microstructure; 15th PPS Annual Meeting, Hertogenbosch, NL, May 31 – June 4, 1999.
- [96] VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik: *Der Doppelschneckenextruder Grundlagen- und Anwendungsgebiete*, 1995; VDI-Verlage GmbH, Düsseldorf, ISBN 3-18-234189-8.
- [97] G. I. Taylor: The formation of emulsion in definable fields of flow; *Proc. R. Soc., A* 146(1934), S. 501.
- [98] H. Grace: Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems; *Chem. Eng. Commun.*, 14(1982), p. 225.
- [99] D. R. Paul and J.W. Barlow: Polymer Blends (or Alloys); *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, C 18 (1980) p. 109.
- [100] J. M. H. Janssen: Dynamics of liquid-liquid mixing; Dissertation, Technische Universiteit, Eindhoven, Nederland, 1993.
- [101] M. Hoffmann, R. Beyreuther, R. Vogel, und B. Tändler: Reactive Extrusion, Blending and Melt Spinning; The Polymer Processing Society Sixteenth Annual Meeting, Shanghai, June 18 – 23, 2000.

- [102] P. A. Härting: Modellierung isothermer und nichtisothermer Strömungsvorgänge in gleichsinnig drehenden, dichtkammenden Zweischneckenextrudern; Dissertation, Universität Stuttgart (1997).
- [103] J. Ruch und H. G. Fritz: Polymerblends unter Einbeziehung destrukturierter Stärke: Morphologieausbildung, Eigenschaftsprofile und Anwendungsfelder; Tagungshandbuch zum 16. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium (1999).
- [104] J. Anshl: Grundlagen für die Auslegung dichtkämmender Gleichdrall-Doppelschneckenextruder; Dissertation, Universität-GH Paderborn, 1993.
- [105] S. Wu: Formation of a dispersed phase in incompatible polymer blends : Interfacial and rheological effects; Polymer Engineering and Science, March (1987), Vol. 27, No. 5, p. 335.
- [106] P. Pötschke, K. Wallheinke and H. Stutz: Blends of Thermoplastic Polyurethane and Maleic-Anhydride Grafted Polyethylene. I: Morphology and Mechanical Properties; Polym. Eng. Sci. June 1999, Vol. 39, No. 6, p. 1035.
- [107] P. Pötschke, K. Wallheinke, H. Fritsche und H. Stutz: Morphology and properties of blends with different thermoplastic polyurethanes and polyolefines; J. Appl. Polym. Sci., 64, 749 (1997), p. 749.
- [108] A. Y. Coran, R. Patel: Rubber-Thermoplastic Compositions Part I, EPDM-Polypropylene Thermoplastic Vulcanizates; Rubber Chemistry and Technology 53 (1980), p. 141.
- [109] N. N., Schriftenreihe Pigmente, Grundlagen und Anwendungen von Aerosil; Degussa AG Frankfurt, 1993.
- [110] G. Koerner, M. Schulze, J. Weis: Silicone, Chemie und Technologie; Symposium 1989, Vulkan-Verlag, Essen.
- [111] J. P. Blitz, R. S. S. Murthy, and D.E. Leyden: The Role of Amine Structure on Catalytic Activity for Silylation Reactions with Cab-O-Sil; J. Coll. Interf. Sci. 126, 2 (1998) p. 387.

- [112] N. P. Cheremisinoff: *Elastomer Technology Handbook*, London CRC Press 1993, ISBN 0-8493-4401-8, p. 495.
- [113] W. Hofmann: Vernetzungsmittel in Ethylen-Propylenkautschuk; *Kautschuk + Gummi Kunststoffe* 40. Jahrgang, Nr. 4/87, S. 308.
- [114] L. E. Nielson: *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, ISBN 0-8247-6208-8 (1974), p. 379.
- [115] K. Burkhardt, H. Herrmann und S. Jakopin: Plasticating and Mixing Principles of Intermeshing Corotating and Counter-rotating Twin Screw Extruders; *ANTEC (Soc. Plast. Eng.)* 24 (1978), p. 498.
- [116] S. Fang: Anwendung der FEM auf 2-D-Strömungsprobleme in der Kunststoffverarbeitung; *Tagungshandbuch zum 13. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium* (1993).
- [117] S. Fang: Softwarepaket IKT-SIMFLOW für die Modellierung von Kunststoffverarbeitungsprozessen; *Tagungshandbuch zum 14. Stuttgarter Kunststoff-Kolloquium* (1995).
- [118] S. Fang und H.G. Fritz: Auslegung und Optimierung von Profilwerkzeugen komplexer Geometrien mittels FEM; *Extrusionswerkzeuge*, Herausgeber: VDI-Verlag Düsseldorf 1996, S. 127.
- [119] R. Beyreuther, R. Vogel, B. Tändler und M. Hoffmann: Schmelzspinnen mit Doppelschneckenextruder, Teil I: Technologische Voraussetzungen und Ziele; *KGK Kautschuk, Gummi, Kunststoffe* 53(2000)10, S.601.
- [120] M. Hoffmann, B. Tändler, R. Beyreuther und R. Vogel: Schmelzspinnen mit Doppelschneckenextruder, Teil II: Polyolefin-Elastomerfasern mittels reaktiver Extrusion; *KGK Kautschuk, Gummi, Kunststoffe* 53(2000)11, S.632.
- [121] M. Hoffmann: Schmelzspinnen vernetzbarer thermoplastischer Elastomere mittels Zweischnckenextruder; *Dissertation Technische Universität Dresden* (2002).